

UNIVERZITET U NIŠU
Prirodno-matematički fakultet

mr Dragana-Linda D. Mitić

**Uklanjanje teških metala iz vode
biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris***

doktorska disertacija

Niš, 2012.



ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални / графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Драгана-Линда Митић
Ментор, МН:	Александар Бојић
Наслов рада, НР:	Уклањање тешких метала из воде биосорбентом на бази <i>Lagenaria vulgaris</i>
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	енглески
Земља публиковања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2012
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33
Физички опис рада, ФО:	136 страна / 9 поглавља / 46 слика и графика / 10 табела / 194 цитата
Научна област, НО:	хемија
Научна дисциплина, НД:	материјали и хемијске технологије
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	кора <i>Lagenaria vulgaris</i> , целулоза, лигнин, хемијско пречишћавање, активација, гранулометријски састав, рН _{pzc} , кисеоничне функционалне групе, специфична површина, порозност, SEM микрографија, EDS анализа, FTIR спектроскопија, комплексирање, олово, кадмијум, цинк, контактено време, иницијална концентрација јона, доза биосорбента, таложење, јонска измена, регенерација биосорбента.
УДК	546.4 /.5 + 628.161.2 : 528.98
Чува се, ЧУ:	библиотека

Важна напомена, ВН:	дисертација је рађена лабораторијама Ј.П. “ВОДОВОД“ у Врању, лабораторијама Катедре за примењену и индустријску хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Нишу, лабораторијама Технолошког факултета у Лесковцу Универзитета у Нишу, лабораторијама Завода за јавно здравље у Лесковцу и лабораторијама Института за квалитет животне и радне средине „1 Мај“ у Нишу.
Извод, ИЗ:	Биосорбент на бази коре <i>Lagenaria vulgaris</i> је коришћен за уклањање Pb(II), Cd(II) и Zn(II) јона из водених раствора, у стационарним условима. Сорпциони процес је био веома брз, и равнотежа је постигнута након око 10 мин. Експериментални кинетички подаци одговарају моделима псеудо-другог реда и међучестичне дифузије. Оптимални рН сорпције за испитиване метале био у распону од 4.5 до 6.0. Ефикасност уклањања металних јона значајно расте са повећањем дозе биосорбента. Иницијална концентрација метала утиче на повећање сорпционог капацитета. Ленгмиров модел изотерме најбоље представља равнотежне податаке. Максимални сорпциони капацитет ЛВБ за Pb(II), Cd(II) и Zn(II) износи 13.75, 11.25 и 10.25 mg g ⁻¹ , респективно. Након киселог пречишћавања биосорбента дешавају се морфолошке промене површине. Главни механизам сорпционог процеса је била јонска измена. FTIR анализа је показала да карбоксилне и хидроксилне групе представљају главне активне центре везивања јона метала. Коришћење ЛВБ у шест узастопних циклуса показује минимални губитак сорпционог капацитета. Добијени резултати су показали да се биосорбент на бази коре <i>Lagenaria vulgaris</i> може користити као ефикасно и јефтино средство за уклањање токсичних метала из природних и отпадних вода
Датум прихватања теме, ДП:	22.06.2011.
Датум одбране, ДО: Чланови комисије, Председник: КО: Члан: Члан, ментор	



PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
NIŠ

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO:	
Identification number, INO:	
Document type, DT:	monograph
Type of record, TR:	textual / graphic
Contents code, CC:	Ph.D. dissertation
Author, AU:	Dragana-Linda Mitić
Mentor, MN:	Aleksandar Bojić
Title, TI:	Removal of heavy metals from water using biosorbent based on <i>Lagenaria vulgaris</i>
Language of text, LT:	serbian
Language of abstract, LA:	english
Country of publication, CP:	Serbia
Locality of publication, LP:	Serbia
Publication year, PY:	2012
Publisher, PB:	author's reprint
Publication place, PP:	Nish, Visegradska 33
Physical description, PD: <small>(chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)</small>	136 pages / 9 chapters / 46 graphics & pictures / 10 tables / 194 refs.
Scientific field, SF:	chemistry
Scientific discipline, SD:	Applied chemistry
Subject/Key words, S/KW:	Material Science and Chemical Technology
UDC	546.4 /.5 + 628.161.2 : 528.98
Holding data, HD:	library
Note, N:	Experimental part of this thesis was done in following laboratories: Public enterprise "Vodovod" Vranje, Department for Applied and Industrial Chemistry of Faculty of Sciences and Mathematics in Niš, Faculty of Technology in Leskovac, Institute for public health in Leskovac and Institute for quality of living and working environment "1 Maj" in Niš

Abstract, AB:	<p><i>Lagenaria vulgaris</i> shell was used as a biosorbent for the removal Pb(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions, under batch conditions. Sorption proces was fast, reaching equilibrium after about 10 min. The experimental kinetic data fitted the pseudo-second order model and intra-particle diffusion model. The optimal pH for investigated metals was in the range of 4.5 to 6.0. Removal efficiency of metal ions rapidly increased with increasing biosorbent dose. Initial metal concentration increases the sorption capacity. Langmuir equilibrium model best fitted the equilibrium data. Maximal sorption capacities of LVB for Pb(II), Cd(II) and Zn(II) at $25.0\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ were 13.75, 11.25 and 10.25 mg g^{-1}, respectively. Morphological changes happen after acid refinement of the biosorbent. Ion exchange mechanism was the principal sorption process. FTIR analysis has shown that carboxyl and hydroxyl groups took part in the metal ion uptake process. The LVB could be reused for six cycles with a minimum loss of the initial sorption capacity. The results obtained showed that <i>Lagenaria vulgaris</i> shell based biosorbent could be used as an effective and low-cost means for removal of toxic metals from natural water and wastewaters.</p>
Accepted by the Scientific Board on,	22.06.2011.
Defended on, DE:	
Defended Board, President:	
Member:	
Member,mentor	

Obrazac Q4.09.13 - Izdanje 1

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je rađena u laboratorijama J.P. "VODOVOD" u Vranju, laboratorijama Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, laboratorijama Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, laboratorijama Zavoda za javno zdravlje u Leskovcu i laboratorijama Instituta za kvalitet životne i radne sredine „1 Maj“ u Nišu. Zahvaljujem se svim saradnicima iz ovih institucija na pruženoj pomoći pri radu.

Zahvaljujem se mentoru dr Aleksandru Bojiću vanred. prof. Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu na ogromnoj stručnoj pomoći i saradnji tokom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se dr Aleksandri Zarubici, vanred. prof. Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu i dr Goranu Nikoliću, vanred. prof. Tehnološkog fakulteta u Leskovcu na pomoći oceni ove disertacije i učešću u Komisiji.

Posebnu zahvalnost dugujem mojoj majci, koja je moj oslonac u životu i moja snaga.

Ova doktorska disertacija je rađena uz finansijsku pomoć Projekta tehnološkog razvoja TR34008, Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije.

Sadržaj

1	Uvod	10
2	Teorijski deo	14
2.1	Hemija prirodnih i otpadnih voda	15
2.1.1	Organske i neorganske materije u vodi	16
2.1.2	Zagađenost voda teškim metalima	20
2.2	Fizičko-hemijske karakteristike Pb, Cd i Zn	23
2.2.1	Olovo	23
2.2.2	Kadmijum	24
2.2.3	Cink	25
2.2.4	Metabolizam i toksičnost Pb, Cd i Zn	26
2.3	POSTUPCI OBRADJE VODA	28
2.3.1	Tehnologija prerade pitkih voda	28
2.3.2	Tehnologija prerade otpadnih voda	29
2.4	SORPCIONI PROCESI	31
2.4.1	Sorpciona kinetika	33
2.4.2	Sorpciona termodinamika	34
2.4.3	Sorpcione izoterme	35
2.4.4	Sorbenti	37
2.4.4.1	Biosorbenti	37
	Lagenaria vulgaris	42
3	Eksperimentalni deo	44
3.1	Predmet, ciljevi i metodologija istraživanja	45
3.2	EKSPERIMENTALNI POSTUPAK	46
3.2.1	Dobijanje biosorbenta	46
3.2.2	Ispitivanje sastava i strukture biosorbenta	47
3.2.2.1	Određivanje sadržaja celuloze	47
3.2.2.2	Određivanje sadržaja lignina Klasovom metodom	48
3.2.2.3	Određivanje proteina po Kjeldahl-u	48
3.2.2.4	Određivanje sadržaja vlage	49
3.2.2.5	Određivanje sadržaja supstanci mineralnog porekla	49
3.2.2.6	Elementalna analiza	50
3.2.2.7	Određivanje pH nultog naelektrisanja (pH_{pzc})	50

3.2.2.8	Boehm-ove titracije	50
3.2.2.9	Određivanje ukupnih baznih grupa	51
3.2.2.10	Ispitivanje karakteristika površine biosorbenta	51
	Određivanje specifične površine i poroznosti	52
	Skening elektronska mikroskopija (SEM)	55
	Energetska disperzna spektroskopska metoda (EDS)	56
	Infracrvena spektroskopija	56
3.2.3	Primena biosorbenta za uklanjanje Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona iz vode	58
3.2.3.1	Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje jona metala	59
3.2.3.2	Uticaj koncentracije jona metala na njihovo uklanjanje	59
3.2.3.3	Uticaj pH na uklanjanje jona metala	59
3.2.3.4	Uticaj temperature na uklanjanje jona metala	59
3.2.3.5	Uticaj količine biosorbenta na uklanjanje jona metala	60
3.2.3.6	Uticaja veličine čestica biosorbenta na uklanjanje jona metala	60
3.2.3.7	Uticaj brzine mešanja na uklanjanje jona metala	60
3.2.3.8	Međusobni uticaj jona metala na njihovo uklanjanje	60
3.2.3.9	Regeneracija i ponovna upotreba biosorbenta	61
4	REZULTATI I DISKUSIJA	62
4.1	Karakteristike biosorbenta na bazi kore <i>Lagenaria vulgaris</i>	63
4.1.1	Rezultati ispitivanja sastava i strukture biosorbenta	63
4.1.1.1	Elementalni sastav	65
4.1.1.2	pH _{pzc}	66
4.1.1.3	Analiza kiseoničnih funkcionalnih grupa Boehm-ovom titracijom	67
4.1.2	Rezultati ispitivanja karakteristika površine biosorbenta	68
4.1.2.1	Određivanje specifične površine i poroznosti LVB	68
4.1.2.2	Skening elektronska mikroskopska analiza LVB	72
4.1.2.3	EDS analiza	77
4.1.2.4	FTIR analiza biosorbenta	79
4.2	Primena biosorbenta za uklanjanje Pb, Cd i Zn	83
4.2.1	Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona	83
4.2.2	Kinetika sorpcije jona ispitivanih metala na LVB	86
4.2.2.1	Model pseudo – prvog reda	88
4.2.2.2	Model pseudo – drugog reda	89
4.2.2.3	Model međučestične difuzije	91

4.2.2	Uticaj pH na sorpciju Pb, Cd i Zn	93
4.2.3	Uticaj temperature na biosorpciju Pb ²⁺ , Cd ²⁺ i Zn ²⁺ jona	95
4.2.4	Uticaj inicijalne koncentracije Pb ²⁺ , Cd ²⁺ i Zn ²⁺ jona na efikasnost biosorpcije	96
4.2.5	Uticaj doze biosorbenta na sorpciju Pb, Cd i Zn	100
4.2.6	Uticaj granulacije LVB na sorpciju Pb, Cd i Zn jona	101
4.2.7	Uticaj brzine mešanja	102
4.2.8	Međusobni uticaj jona Pb ²⁺ , Cd ²⁺ i Zn ²⁺ na efikasnost biosorpcije	103
4.2.9	Izoterme sdsorpcije jona metala na LVB	105
4.2.9.1	Langmuir-ova adsorpciona izoterma	106
4.2.9.2	Freundlich-ova adsorpciona izoterma	107
4.2.9.3	Temkin-ova adsorpciona izoterma	107
4.2.10	Desorpcija, regeneracija i ponovna upotreba LVB	110
5	Zaključak	113
6	Summary	117
7	Literatura	119
8	Biografija	132
9	Bibliografija	134

1 Uvod

Voda je prirodno bogatstvo i neophodan je osnovni element života čoveka, životinja i biljaka, zbog čega je neophodno da celokupno stanovništvo planete brine o njenom pravilnom korišćenju i zaštiti. Voda je u prirodi najrasprostranjenija materija, jer je 70,8% površine naše planete pod vodom, ali samo 2.5% čini slatka voda, od čega 78% čine snežni pokrivači i planinski glečeri polarnih oblasti. To znači da samo 0.8% svih slatkih voda obezbeđuje život na Zemlji. Drugi značajan deo se nalazi u podzemnim vodama, dok se u površinskim vodama (reke, jezera) nalazi zapreminski najmanja količina slatke vode. Vode u atmosferi, hidrosferi, biosferi i litosferi su međusobno zavisne i nalaze se u stalnom prirodnom kružnom kretanju (tzv. hidrološkom ciklusu), zahvaljujući čemu se vrši neprestano samoobnavljanje vode u kvalitativnom i kvantitativnom smislu, što omogućuje da vode ostaju relativno nezagađene (Bogner i Stanojević, 2006). Međutim, stalni porast broja stanovnika na planeti, ali i ubrzani razvoj društva u industrijskom i tehnološkom smislu, doveo je do prekomernog iskorišćavanja vodnih resursa, kao i sve veće zagađenosti voda (površinskih, podzemnih i atmosferskih) (Dalmacija, 1998). Zato postoji permanentna potreba za jednostavnim, efikasnim i jeftinim postupcima za prečišćavanje vode.

Otpadne vode različitih industrija opterećene su različitim hemijskim agensima, poput teških metala i zagađivača organskog porekla. Postoji veliki broj različitih postupaka za tretman otpadnih voda, počev od tradicionalnih tehnika poput: hemijske precipitacije krečom (Esalah i sar., 2000) ili procesa oksido-redukcije, koagulacije i flotacije (Zouboulis i sar., 1997) i efikasnih, ali i veoma skupih postupaka, kao što su: jonska izmena (Inglezakis i sar., 2003), reversna osmoza (Dang i sar., 2008), elektro-dijaliza (Canet i sar., 2002), ultra-filtracija, elektroliza, itd (Gardea-Torresdey i sar., 1998; Inglezakis i sar., 2003; Patterson, 1985; Zhang i sar., 1998). Ove metode su limitirane jer zahtevaju velike troškove ili stvaraju velike količine sekundarnog otpada (npr. mulj nakon precipitacije). Najčešće korišćeni postupak za uklanjanje teških metala iz vode je taloženje u vidu nerastvornih hidroksida u slabo alkalnoj sredini (Canet i sar., 2002; Patterson, 1975). Glavni problem ovog postupka je odlaganje izdvojenih hidroksida. Takođe, veoma efikasna tehnologija za uklanjanje teških metala iz domaćih i industrijskih otpadnih voda je njihov tretman pomoću aktivnog uglja (Horikoshi i sar., 1981; Hosea i sar., 1986; Ravindran i sar., 1999; Toles i Marshall, 2002; Volesky, 2000). Međutim, veliki trošak za dobijanje aktivnog uglja i gubitak tokom regeneracije ograničavaju njegovu upotrebu (Dhiraj i sar., 2008).

Adsorpcija u najširem smislu se pokazala kao efikasna metoda za uklanjanje teških metala iz vode. Poslednjih godina, sve više se ispituju različiti alternativni materijali za sorpcioni tretman zagađenih voda. Ovo podržuje korišćenje otpadnih materijala, organskog i neorganskog porekla (Volesky i Holan, 1995). Mogućnost korišćenja živih mikroorganizama privukla je veliku pažnju istraživača, i uprkos velikom broju istraživačkih radova, samo mali broj ispitanih biosorpcionih procesa je imao komercijalnu primenu. Iz tog razloga, skorija istraživanja su više usmerena ka neživim biosorpcionim materijalima, posebno onim jeftinijim, kao što je agro-industrijski otpad. Adsorbensi se koriste u prirodnom obliku, ili izmenjeni hemijskom ili termičkom obradom, u cilju

povećanja njihove sorpcione sposobnosti. Mnogobrojna istraživanja su već urađena na različitim biosorbentima za uklanjanje metalnih iona Cr, Cu, Ni, Pb, Cd, As, Hg i dr. (Sud i sar., 2008). Istraživanja su vršena upotrebom različitih sorbenata na bazi: morskih trava (Williams i Edyvean, 1997), šećerne trske, buđi, kvasca i drugih mikroba, kao i poljoprivrednih proizvoda poput vune, pirinča, slame, kore banane, kokosa, lešnika, drveta, mahovine treseta, ljuske kikirikija, listova čaja itd. (Brauckmann, 1990; Cimino i sar., 2000; Johnson i sar., 2002; Tan i sar., 1993; Volesky i Holan, 1995; Williams i sar., 1998). Upotreba ovih biomaterijala, koji su koprodukti ili otpadni materijali iz velikih industrijskih proizvodnih faza, kao i agrokulturni otpadni materijali, nalaze sve širu primenu zbog niske cene. Od velikog značaja je i mogućnost njihove primene u postojećim tehnološkim postrojenjima za prečišćavanje vode. Takođe, prednost biosorpcije nad konvencionalnim metodama je visoka efikasnost, minimalizacija hemijskog i biološkog mulja i mogućnosti regeneracije biosorbenata (Cimino i sar., 2000). Poljoprivredni otpadni materijali, agro-nusproizvodi u prirodnom stanju, kao i posle fizičke i hemijske modifikacije, zahvaljujući svom strukturnom sastavu (celuloza, hemiceluloza, lignin, proteini, lipidi) i brojnim funkcionalnim grupama (karboksilna, hidroksilna, fenolna, acetamido, karbonilna, amido, amino, sulfhidril, estarska) sposobni su da vezuju teške metale i na taj način ih uklanjaju iz vode. Razni istraživači su proučavali sorpciju jona metala na čistoj, imobilizovanoj i hemijski modifikovanoj biomasi raznih biljaka. Većina ovih radova je pokazala da imobilizovani i hemijski modifikovani biomaterijali imaju veći kapacitet sorpcije nego sirovi biomaterijal. Međutim, sirovi biomaterijali su i dalje poželjniji zbog svoje niske cene (Bailey i sar., 1999; Dhiraj i sar., 2008; Hashem i sar., 2005b).

Predmet ove disertacije je dobijanje i ispitivanje novog, specifičnog biosorbenta, na bazi kore biljke *Lagenaria vulgaris* (rod Cucurbitacea) koji bi se mogao koristiti u postupcima prečišćavanja prirodnih i otpadnih voda. Pregled literature pokazao je da do sada nisu vršena sistematska ispitivanja i mogućnost primene ove vrste biomaterijala, mada su korišćene neke vrste roda Cucurbitacea.

U teorijskom delu disertacije, date su opšte karakteristike prirodnih i otpadnih voda, sa akcentom na hemijskom sastavu i zagađenosti teškim metalima. Govoreno je o fizičko-hemijskim osobinama Pb, Cd i Zn, njihovom metabolizmu i toksičnosti. Opisani su postupci obrade voda, kroz tehnologije prerade pitkih i otpadnih voda, sorpcioni procesi kroz kinetiku, termodinamiku i izoterme. Priložene su opšte osobine sorbenata, sa akcentom na biosorbentima. Pored toga, govoreno je i o normativima kvaliteta prirodnih i otpadnih voda koji se moraju uskladiti sa direktivama Evropske unije. Glavne karakteristike biljke *L. vulgaris* date su kroz klasifikaciju, morfologiju i građu.

Na bazi osnovne pretpostavke ove doktorske disertacije, i u skladu sa predhodnim radovima, sačinjeni su program i metodika eksperimentalnog rada. Prvi deo eksperimentalnog rada je bio usmeren na dobijanje novog materijala-biosorbenta na bazi kore biljke *L. vulgaris*. Drugi deo se odnosio na njegovu karakterizaciju: određivanje

sadržaja strukturnih komponenata, elementalnu analizu, kiselinska svojstva, analizu funkcionalnih grupa i ispitivanje karakteristika i sastava površine.

U trećem delu eksperimentalnog rada izvršena je primena biosorbenta za uklanjanje Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona iz vode u stacionarnim uslovima i analiziran je uticaj: kontaktnog vremena, koncentracije jona metala, pH, temperature, količine biosorbenta, veličine čestica biosorbenta, brzine mešanja, međusobni uticaj jona metala na efikasnost njihovog uklanjanja iz vode, kao i mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe biosorbenta.

Dobijeni rezultati su predstavljeni grafički, tabelarno i fotografijama sa elektronskog mikroskopa i obrađeni statistički. Analizom dobijenih rezultata uz pomoć literaturnih podataka, sprovedena je diskusija i izvedeni su zaključci teorijskog i praktičnog karaktera, koji nedvosmisleno potvrđuju mogućnost primene biosorbenta na bazi kore *L. vulgaris* za uklanjanje teških metala iz vode i upućuju na dalji razvoj ovog materijala u cilju povećanja njegovih sorpcionih sposobnosti, kao i odgovarajućih tehnoloških postupaka za njegovu primenu.

2 Teorijski deo

2.1 HEMIJA PRIRODNIH I OTPADNIH VODA

Prema poreklu, prirodne vode se mogu podeliti na: atmosferske, površinske i podzemne vode. Iako su im različite karakteristike, međusobno su zavisne i nalaze se u procesu stalnog kruženja, tj. u hidrološkom ciklusu, koji je uslovljen dejstvom Sunčeve energije i sile gravitacije. Zahvaljujući ovom ciklusu, neprestano se vrši izmena i stvaranje slatkih voda na Zemlji, čime se i održava njihova relativna nezagađenost.

Iako je najveći deo Zemljine površine prekriven vodom, vrlo mali deo vode može da se koristi za piće. Najveći deo slatkih voda koje se mogu upotrebiti kao vode za piće nalaze se u obliku lednika i snežnih prekrivača na polovima i planinama; drugi veći deo čine podzemne vode, dok se u rečnim tokovima nalazi zapreminski najmanje slatkih voda. Značajan deo slatkih voda nalazi se u atmosferi, kao i slatkovodnim jezerima.

Ove vode su vrlo različitog kvaliteta: najčistije su atmosferske, dok površinske vode, zavisno od sastava imaju i različit stepen čistoće; kvalitet rečne vode zavisi od voda koje prima; dok su vode planinskih jezera, kao i brdski potoci i reke vrlo čisti, barske vode nisu pogodne kao pijaće vode, zbog velikog sadržaja organskih materija, a malo neorganskih soli. Podzemne vode sa malih dubina takođe nisu pogodne zbog lakog zagađenja i visokog sadržaja organskih materija, dok su one sa većih dubina najpogodnije za piće. Na osnovu navedenog vidi se da je sastav prirodnih voda veoma različit, što je posledica delovanja niza faktora, poput promena hidrometeoroloških uslova, geološkog sastava zemljišta, kao i specifičnih fizičko-hemijskih i bioloških procesa koji se u njima dešavaju (Dalmacija, 1998).

Vodeni resursi uključuju sve vrste voda koje se mogu koristiti. Ipak, primat se daje slatkim vodama kopna jer su najpristupačnije i stalno se obnavljaju. Pri racionalnom korišćenju, praktično predstavljaju neiscrpane resurse. Međutim, rast privredne aktivnosti ljudi uslovljava i sve veću potrošnju vode, koja prevazilazi mogućnost njenog prirodnog obnavljanja, što vodi poremećaju prirodne ravnoteže.

Prirodne vode podležu procesu samoprečišćavanja, ali je spontano prečišćavanje ograničeno. Količina i stepen zagađenosti otpadnih voda koje dospevaju u prirodne vode utiče na mogućnost njihovog samoprečišćavanja. Kako se rezerve čistih voda progresivno smanjuju, neophodno je vršiti prečišćavanje otpadnih industrijskih voda, kao i komunalnih voda pre ispuštanja u vodotokove.

Mnogobrojni su izvori zagađenja voda, i mogu se podeliti na dve velike grupe: koncentrisane i rasute (Dalmacija, 1998). Koncentrisani izvori zagađenja najčešće su urbane sredine (komunalne otpadne vode i industrijske otpadne vode), razne industrije (hemijska i petrohemijska, tekstilna, metalna, industrija boje i lakova itd.), energetska postrojenja (termoelektrane, hidroelektrane, nuklearne elektrane, toplane, prerađivači nafte, uglja itd.). Zagađenja iz poljoprivrede mogu biti koncentrisanog karaktera, ako se sakupljaju i ispuštaju na jednom mestu, ali su značajnija rasuta zagađenja koja potiču od hemizacije zemljišta pesticidima i mineralnim đubrivima, koja se rastvaraju i putem

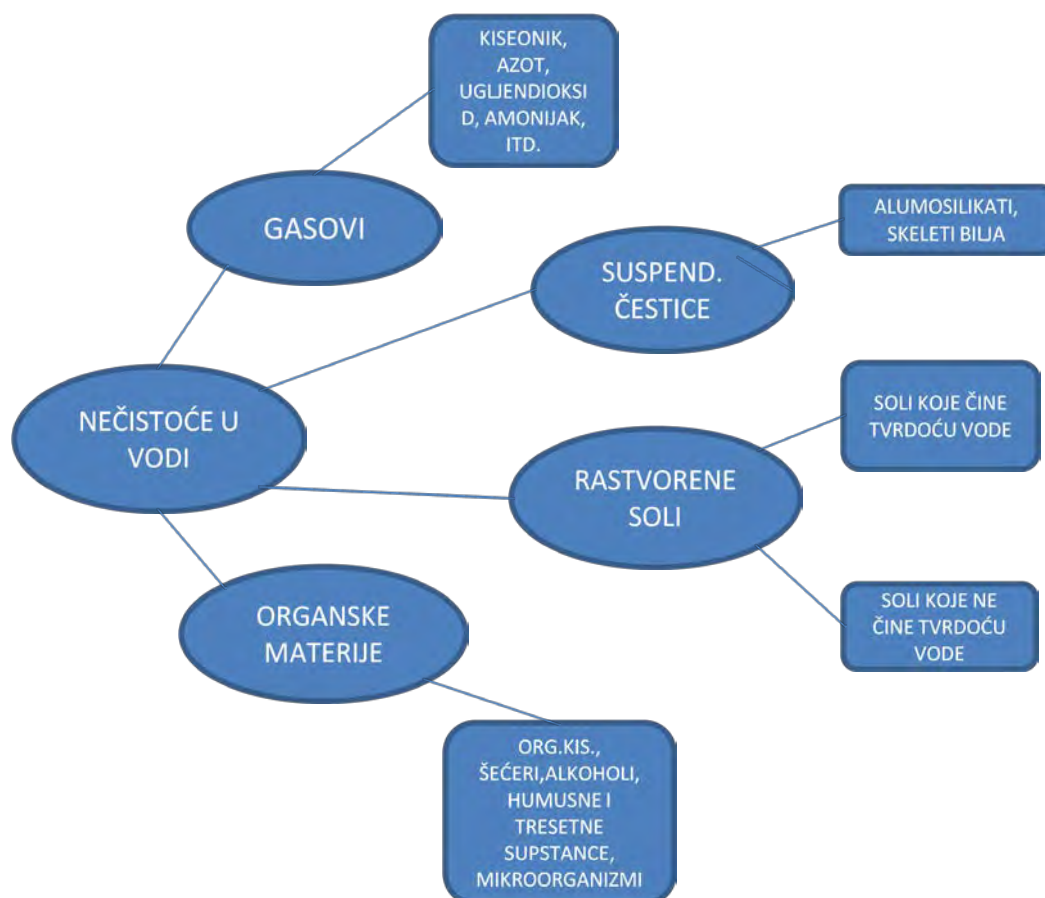
površinske ili podzemne vode ulivaju u vodotokove i druge vodene ekosisteme. Ovakav vid onečišćenja uzrokuje pojavu nutrijenata u vodi, na čiju koncentraciju znatno utiču i deterdženti, usled fosfora kao važnog sastojka. Kruženje materija u prirodi čini da se pojavljuju i drugi oblici rasutih zagađenja, sa uređenih deponija, smetlišta, od atmosferskih padavina (kisele kiše) i slično. Globalni razvoj društva, progresivna industrijalizacija i sve savremenija tehnologija proizvodnje usloveli su povećanje broja zagađivača, a time u prouzrokovali povećanje količine otpadnih voda.

Otpadnim vodama se smatraju vode koje su na bilo koji način tokom upotrebe onečišćene. Komunalne otpadne vode su otpadne vode iz domaćinstava, kao i iz javnih ustanova i zajedno sa industrijskim otpadnim vodama čine otpadne vode naseljenog mesta i odvođene se putem kanalizacionog sistema. Industrijske otpadne vode nastaju iz industrijskih proizvodnih procesa i predstavljaju ozbiljne zagađivače vodenih resursa. Koncentracija zagađivača u ovim vodama je tesno povezana sa načinom proizvodnje, sirovinama i reagensima koji se koriste u tehnološkom procesu. Gradske otpadne vode ne bi bile tako veliki zagađivači kada bi se industrijske vode pre upuštanja u gradske kolektore predhodno tretirale, i time štetne materije redukovale do dozvoljenih granica. Varijabilnosti količine i zagađenosti, naročito industrijskih otpadnih voda ukazuju na neophodnost utvrđivanja količina i karakteristika otpadnih voda, kao osnove prilikom koncipiranja tehnologije i opreme za prihvatanje, prečišćavanje i ispuštanje otpadnih voda. U cilju zaštite ekosistema u celini, potrebno je da se otpadne vode pre ispuštanja u recipijent¹ podvrgnu tretmanu prečišćavanja u postrojenjima za preradu otpadnih voda. Ispuštanjem prečišćenih otpadnih voda u reke i druge vodotokove uneto zagađenje bi se razgradilo procesima samoprečišćavanja u recipijentu. Time bi se smanjio njihov uticaj na biocenozu recipijenta, što je još uvek ređa pojava.

2.1.1 Organske i neorganske materije u vodi

Formula vode H_2O , govori samo o njenom hemijskom sastavu i molekulskoj masi, ali se u prirodi ona nikada ne javlja kao takva, već predstavlja složeni sistem koji može da sadrži brojne rastvorne i nerastvorne organske i neorganske materije, kao i žive organizme. U prirodnim vodama se sreću različite supstance, koje se uslovno mogu nazvati nečistoćama, jer njihovo prisustvo u vodi nije uvek nepoželjno (slika 2.1) (Veselinović i sar., 1995; Gaćeša i Klašnja, 1994).

¹Recipijent može da bude atmosfera, zemljište, podzemne i površinske vode (vodotokovi i slatke i slane akumulacije vode).

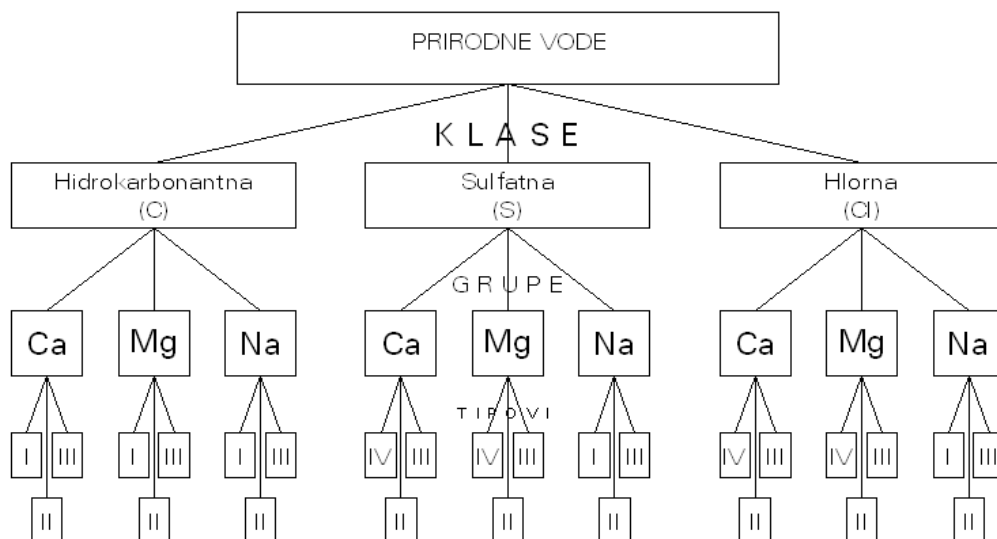


ka 2.1 Grupacija nečistoća prisutnih u prirodnim vodama

Sastav prirodnih voda nastaje kao rezultat interakcije vode sa zemljištem i atmosferom, pri čemu se odvija niz složenih procesa poput: rastvaranja jedinjenja, hemijske interakcije materija sa vodom pri čemu se vrše reakcije poput hidrolize, oksido-redukcije, karbonizacije, jonske izmene, biohemijske reakcije i koloidno-hemijske interakcije. Na ove procese utiču neki od uslova interakcije, poput, pritiska, temperature, geoloških odlika zemljišta, ali i pojačana praktična aktivnost čoveka. Materije rastvorene u vodi mogu se nalaziti u vidu jednostavnih i kompleksnih jona, molekula (gasovi, neke organske materije), koloida, suspenzija i emulzija. Joni su u vodenim rastvorima hidratirani i mogu stvarati akvakomplekse, kao i kompleksna jedinjenja katjona i anjona. Takođe, katjoni se mogu vezivati i za organske materije prisutne u vodi (Dalmacija i Agbaba, 2006).

Raznolikost prirodnih voda prema hemijskom sastavu je ogromna, i na osnovu sadržaja soli, dominirajućeg jona ili grupe jona, kao i prisustva specifičnih komponenata, izdvojeno je preko 450 vrsta voda. Alekin je prirodne vode klasifikovao prema hemijskom sastavu

na osnovu dominirajućeg anjona u tri klase: karbonatne ili hidrogen-karbonatne (C), sulfatne (S) i hloridne (Cl). Po dominantnom katjonu dele se na grupe: kalcijumovu (Ca), magnezijumovu (Mg) i natrijumovu (Na). Grupe se dalje dele na tipove na osnovu međusobnog odnosa jona (Veselinović i sar., 1995) (slika 2.2).



Slika 2.2 Klasifikacija prirodnih voda

Alekin je hemijske ingredijente prirodnih voda uslovno podelio na 5 grupa: 1) glavni joni; 2) rastvoreni gasovi; 3) biogene materije; 4) mikroelementi; 5) organske materije.

Glavni joni. U prirodnim vodama je prisutno više od 70 hemijskih elemenata. Najrasprostranjeniji katjoni su: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Fe^{2+} , a od anjona: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , HSiO_3^- . Koncentracija glavnih jona u prirodnim vodama zavisi 90-95% od ukupnog sadržaja soli, koji se limitira stvaranjem teško rastvorljivih jedinjenja.

Rastvoreni gasovi. O_2 , CO_2 i H_2S . Sadržaj kiseonika u vodama zavisi od niza faktora poput temperature, koncentracije u vazduhu, dubine vodenog basena, uslova aeracije, životne aktivnosti vodenih makro- i mikroorganizama. Maksimalni sadržaj rastvorenog kiseonika zapaža se u letnjem periodu zbog intenzivne fotosintetičke aktivnosti biljnih organizama, dok se u zimskom periodu sadržaj kiseonika u vodi naglo smanjuje zbog poteškoća aeracije. Kiseonik rastvoren u vodi utiče i na njen ukus.

Ugljen-dioksid se u vodi javlja kao rastvoren i u obliku ugljene kiseline. Neophodan je za životne aktivnosti vodenih biljnih organizama. Nastaje u površinskim vodama apsorpcijom iz vazduha i podzemnih voda, kao i biohemijским procesima razgradnje organskih materija. Na njegov sadržaj u vodi utiču mnogi faktori poput pH, temperature, sadržaja soli, koncentracije Ca^{2+} jona.

Vodonih-sulfid se javlja u vodama u kojima nema rastvorenog kiseonika, kao rezultat rastvaranja sulfidnih minerala pod dejstvom ugljene kiseline i pri biohemijskoj razgradnji organskih jedinjenja sa sumporom u odsustvu kiseonika. Neprijatnog je mirisa i toksičan, pa se u vodi ne sme naći u koncentraciji iznad 0.3 mg dm^{-3} .

Biogene materije. Neophodne su za životnu aktivnost vodenih organizama. To su mineralna i organska jedinjenja azota, fosfora, jedinjenja gvožđa, kao i jedinjenja silicijuma. Sadržaj i dominacija različitih oblika azota zavisi od uslova prispeća azotnih jedinjenja u vodu. Organski oblici azota se javljaju u belančevinama i proizvodima njihove razgradnje, dok neorganska jedinjenja azota (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) nastaju razlaganjem azotnih organskih jedinjenja, ili u reakciji površinskih voda sa atmosferskim talozima, pri ispiranju đubriva iz zemljišta (amonijačni azot, nitriti). Fosfor je takođe vrlo važan biogeni element koga ima malo u čistim vodama, ali povećanje koncentracije fosfata do nekoliko mg u dm^3 vode pogoduje masovnom razvoju mikroorganizama u cevovodima razvodne mreže i algi u vodenim bazenima. Gvožđe se u vodi javlja u više oblika. Organski oblici gvožđa u vodi su složeni kompleksi sa huminskim kiselinama. Jedinjenja gvožđa(II) javljaju se samo u podzemnim vodama, kao rezultat rastvaranja ruda gvožđa pod uticajem kiselina (ugljene, huminskih i dr.), dok koncentracija gvožđa(III) u površinskim vodama je neznatna usled potpune hidrolize soli. Pri koncentracijama jona gvožđa iznad 0.3 mg dm^{-3} u vodi se pojavljuje gvožđeviti ukus, a u cevovodima je moguć razvoj gvožđevitih bakterija.

Organske materije. Organske materije prirodnih voda u osnovi čine humusna jedinjenja, koja nastaju pri razlaganju biljnih ostataka. Vodeni humus sadrži u osnovi lignino-proteinska jedinjenja, kao i ugljene hidrate, masti i vosak. Zemljišni humus sadrži nerastvorljivi humin, humusne kiseline (huminske i fulvokiseline), kao i druge proizvode nastale razgradnjom složenih organskih materija (masne i amino kiseline, ugljene hidrate, ugljovodonike i dr). Količina prisutnih organskih materija i njeno poreklo zavisi od vrste vode i od raznih bioloških organizama (zooplaktona, fitoplaktona), mikroorganizama (bakterija i virusa), kao i niza organskih jedinjenja koja su nastala hemijskim i mikrobiološkim procesima razgradnje materija biljnog i životinjskog sveta (Suffet i MacCarthy, 1989). Količina prisutnih organskih materija u vodi karakteriše se veličinom moći oksidacije, tj. količinom kiseonika potrošenog za oksidaciju primesa sa jakim oksidansima, poput KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Mikroelementi. Prirodne vode sadrže niz mikroelemenata, koji mogu biti komponente prirodnih voda ili se javljaju kao posledica ljudske aktivnosti i nemara. U prirodnim vodama se javljaju u obliku jona, molekula, koloidnih čestica i suspenzija, kao i deo mineralnih i organskih kompleksa. Po Alekinu, mikroelementi se dele u sledeće grupe: 1) tipični katjoni (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} i dr.); 2) jone teških metala (Cu^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} idr); 3) amfoterni kompleksogeni (Cr, Mo, V i dr.); 4) tipični anjoni (J^- , F^- , Br^- i dr.) i 5) radioaktivni elementi.

2.1.2 Zagađenost voda teškim metalima

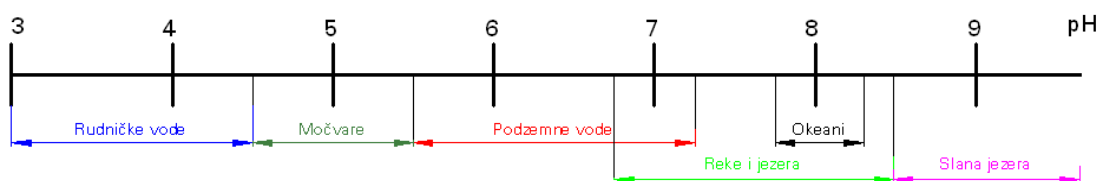
Zagađivanje voda teškim metalima nastaje kao rezultat nekontrolisanog ispuštanja, predhodno nedovoljno prečišćenih, otpadnih voda različitog porekla u recipijente. Ovakve otpadne vode imaju specifične toksične osobine i njihovim dospećem u prirodne vode dolazi do niza fizičko-hemijskih promena u vodi, poput promene boje, prozračnosti, pojava neprijatnog mirisa i ukusa, pH, tvrdoće, trovanja vodenih organizama, što se negativno odražava na biljni i životinjski svet u vodi.

Prirodne vode su izuzetno kompleksni mikro-heterogeni sistemi, pa prisustvo metala, njihova raspodela i migracija u njima zavisi od niza faktora poput: hemijske prirode metala, uslova sredine, oblika u kome se metal nalazi u njima, prisustva kompleksirajućih agenasa, itd. Takođe, raspodela i migracija metala u prirodnim vodama u značajnoj meri zavisi od kombinacije niza hemijskih procesa, poput: koagulacije, adsorpcije, koprecipitacije (koji utiču na sniženje koncentracije metala u vodi) i procesa poput desorpcije, jonske izmene, rastvaranja hidroksida, rastvaranja karbonata itd. (koji mogu da dovedu do povećanja koncentracije metala u vodi).

U prirodnim vodama, metali se mogu naći u više oblika, kao: slobodni joni (npr. $\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}}$), neorganski jonski parovi ($\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$), neorganski kompleksi (CdCl^+), organski kompleksi, visoko dispergovani koloidi, metali sorbovani na koloidima itd.

Na rastvorljivost metala u prirodnim vodama utiče veći broj faktora:

pH sredine. Prirodne vode imaju pH 3 – 9.5 (pregled karakterističnih vrednosti pH različitih prirodnih voda dat je na slika 2.3). U aerobnim uslovima – slobodni joni metala se javljaju pri nižim pH vrednostima; povećanjem pH–metali precipitiraju kao karbonati, oksidi i hidroksidi, pa čak i silikati u čvrst precipitat. Smanjenjem pH javlja se rastvaranje karbonata, sulfida, alumosilikata i hidroksida i povećava se desorpcija metalnih katjona kroz kompeticiju sa H^+ jonima.



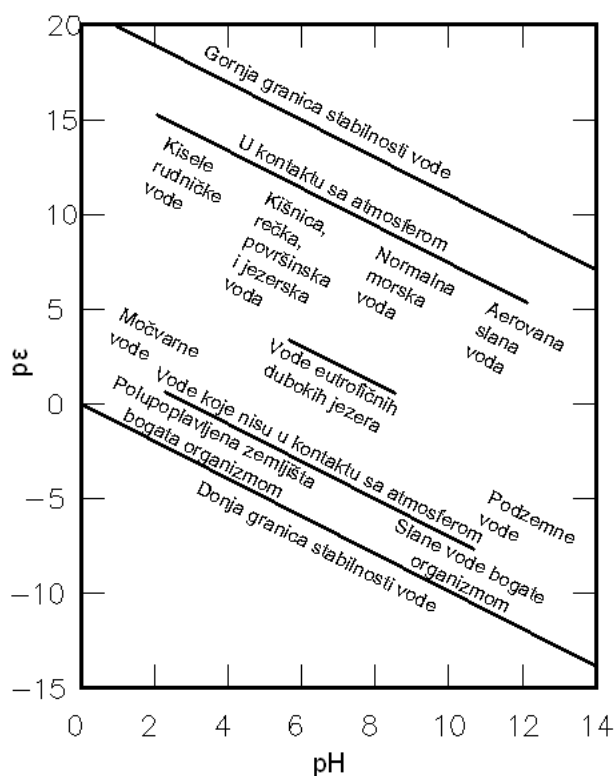
Slika 2.3 Karakteristične vrednosti pH za različite prirodne vode

Oksido-redukcione karakteristike metala. Oblici u kojima se metali javljaju u određenoj sredini modifikovani su usled promene oksido-redukcionih karakteristika metala (direktna promena oksidacionog stanja npr. Fe^{2+} u Fe^{3+} , Mn^{2+} u Mn^{4+}). Na transformaciju metala utiče i prisustvo nekih oksidanasa kao sto su O_2 , Fe(III) , Mn(III) i Mn(IV) oksidi.

Oksido-redukciona svojstva sredine. Mnoge neorganske i organske materije prisutne u vodi mogu da primaju ili da otpuštaju elektrone i tako se redukuju, tj. oksiduju. Oksido-redukciona sposobnost date sredine karakteriše se veličinom $p\epsilon$ (Veselinović i sar., 1995). Na osnovu njene vrednosti za datu supstancu može se doneti zaključak o tome, da li se ona u datoj sredini nalazi u oksidovanom ili redukovanom obliku.

Tabela 2.1 Poređenje veličina pH i $p\epsilon$

pH	$p\epsilon$
$pH = -\log [H^+]$	$p\epsilon = -\log [e]$
Visoka pH vrednost odgovara niskoj aktivnosti H^+	Visoka $p\epsilon$ vrednost odgovara niskoj aktivnosti elektrona
supstanca disosuje	supstanca se nalazi u elektronima siromašnom ili oksidovanom obliku
Niska pH vrednost odgovara visokoj aktivnosti H^+	Niska $p\epsilon$ vrednost odgovara visokoj aktivnosti elektrona
$pH = pK_a + \log [A^-]/[HA]$	$p\epsilon = p\epsilon^\circ + \log [oks.]/[red.]$
$pK_a = pH$ i $[A^-]/[HA]$	$p\epsilon^\circ = p\epsilon$ i $[oks.]/[red.]$



Slika 2.4 Oblasti stabilnosti vode $p\epsilon/pH$ karakteristike prirodnih voda

Mnogi oksido-redukциони sistemi uključuju kako premeštanje elektrona, tako i premeštanje protona. Za bolje razumevanje niza procesa u datoj sredini treba uzeti u obzir vrednosti i pH i p_e. Analogija koja postoji između pH kao pokazatelja aktivnosti protona i p_e kao pokazatelja aktivnosti elektrona data je u tabeli 2.1 i slika 2.4.

Redoks sredina u prirodnim vodama je obično kompleksna i može pokazati značajne varijacije i gradijente između vazduh-voda i voda-čvrsta materija interakcija. Na oksido-redukcione sposobnosti sredine utiču i promene u dostupnosti i kompeticiji liganda i helata.

Tip i koncentracija liganada. Između jona metala i drugih rastvorenih organskih i neorganskih materija prisutnih u vodenoj sredini mogu se javiti interakcije tipa hidrolize jona metala, kao i njihovog kompleksiranja. Joni metala stupaju u kompeticiju sa neorganskim i organskim kompleksirajućim agensima prisutnim u vodi. To su ostali katjoni, rastvoreni ligandi (monodentatni i multidentatni-helati), anjoni ili molekuli koji grade koordinacione komponente i komplekse sa metalima. Pritom mogu nastati rastvorni i nerastvorni kompleksi zavisno od koncentracije metala i liganda, kao i pH sredine.

Neki od neorganskih liganada koji grade komplekse sa metalima u prirodnim vodama su: OH⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, HS⁻, S²⁻, Si(OH)₄, Cl⁻, F⁻, NH₃.

Prirodne organske ligande čine huminske i fulvinske kiseline i veliki broj funkcionalnih grupa od kojih su za kompleksiranje najznačajnije: karboksilne, fenolne, tiolne i amino funkcionalne grupe. U prirodnom vodenom sistemu metali se mogu javiti u rastvorenom (<1 μm), koloidnom (1-100 μm) i suspendovanom obliku (>100 μm).

Olovo: Olovo se u vodi ne javlja u vidu slobodnog jona. Zavisno od sastava vode, najveći deo olova se taloži i kompleksira sa organskim i neorganskim ligandima. Do pH oko 4 dominira slobodni Pb²⁺ jon, između pH 4 i 6 Pb²⁺ i Pb(OH)⁺ joni nalaze se u vodi u približno jednakim koncentracijama, dok pri pH>7 drastično opada koncentracija Pb²⁺ jona u vodi zbog karbonatnog kompleksiranja i građenja hidroksida; pri pH između 7 i 8 dominiraju joni Pb(OH)⁺, koji se po svojim sorpcionim osobinama znatno razlikuju od Pb²⁺ jona; iznad pH 8 stvara se nerastvorni Pb(OH)₂ koji delimično postoji i u hidratisanom stanju u vodenoj fazi. Utvrđeno je da se sa porastom pH vode kompleksiranje Pb rastvorenim organskim ugljenikom (DOC) smanjuje. Sa organskim ligandima koji sadrže donorne atome S, N i O, olovo obrazuje stabilne helate. Olovo učestvuje i u različitim mikrobiološkim procesima u vodi (Wilson i Edyvean, 1993; Veselinović i sar., 1995).

U nezagađenim kontinentalnim vodama sadržaj olova je mali (do 3 μg dm⁻³); relativno visoke koncentracije se mogu javiti u vodama u blizini rudnika olova, kao i u rekama blizu velikih gradova i puteva kao posledica sagorevanja benzina. U atmosferskim padavinama, ukupni sadržaj olova se kreće od 1-50 μg dm⁻³ (Scott, 1980).

Kadmijum: U vodama za piće, kadmijum je do pH 7 prisutan u obliku rastvornog Cd²⁺ jona; kada se u vodenoj sredini nalaze anjoni poput fosfata ili sulfida, dolazi do taloženja kadmijuma. U odsustvu ovakvih anjona, Cd²⁺ jon sa organskim supstancama prisutnim u prirodnim vodama gradi umereno postojana kompleksna jedinjenja u kojima se

kadmijumov jon javlja kao slaba kiselina. Hidroliza kadmijuma započinje pri pH 8, i pri tom nastaje $\text{Cd}(\text{OH})^+$. Na višim pH vrednostima sredine gradi se nerastvorni hidroksid. Kamijum reaguje i sa huminskim materijama stvarajući humatne komplekse. Toksičnost Cd i Zn veća je u tvrdim nego u mekim vodama, zbog prisustva jona Ca koji smanjuje dejstvo huminskih materija kao antidota. Ca i Mg stupaju u kompeticiju sa jonima Cd i Zn za vezivanje na vezivna mesta huminskih materija, pa sa povećanjem tvrdoće vode usled date kompeticije raste dostupnost Cd i Zn odnosno, povećava se toksičnost datog vodenog rastvora.

U slatkim površinskim vodama nalazi se $10\text{-}50 \text{ ng dm}^{-3}$ rastvorenog kadmijuma. Dok slatke podzemne vode sadrže velike količine slobodnih jona Cd^{2+} (90 % od ukupnog sadržaja), udeo slobodnih Cd^{2+} jona u otpadnim vodama se kreće od 67 do 71 %.

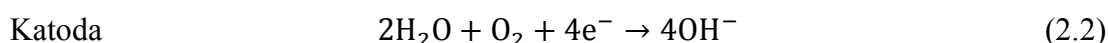
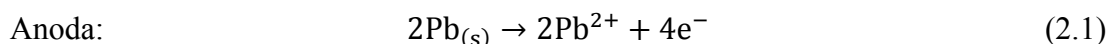
Cink: U vodenim rastvorima, pri pH 6.7 cink se nalazi u obliku $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ jona. Ovaj jon se u vodenim rastvorima ponaša kao jako kiseli metal lako dostupan za sorpciju suspendovanim mineralnim koloidima i za stvaranje kompleksa sa organskim supstancama. Pri pH 7-7.5 cink hidrolizuje uz stvaranje relativno stabilnog $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Na povećanje stabilnosti organskih kompleksa cinka utiče prisustvo donorskih atoma azota i sumpora u ligandima.

U nezagađenim slatkim vodama sadržaj rastvorenog zinka se kreće od $0.5\text{-}15 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$. Više koncentracije javljaju se u vodama industrijskih oblasti vezane za proizvodnju cinka.

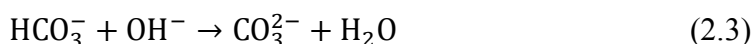
2.2 FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE Pb, Cd I Zn

2.2.1 Olovo

Čisto olovo je metal svetlo plavo-sive boje, težak, mekani metal sa niskom tačkom topljenja ($327.46 \text{ } ^\circ\text{C}$) i velikom gustinom (11.34 g cm^{-3}), slab provodnik struje (Filipović i Lipanović, 1988). Na vazduhu brzo potamni jer se prevlači slojem oksida ili karbonata, što ga štiti od dalje korozije. U svojim jedinjenjima, olovo se javlja pretežno u stanju oksidacije +2, i +4. U prisustvu kiseonika u vodi, olovo se rastvara zbog elektrohemijjskih procesa, odnosno korodira. Rastvaranje olova se može predstaviti redoks-jednačinama:



Nastali OH^- joni neutrališu u vodi uvek prisutni HCO_3^- jon:

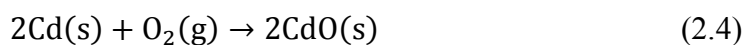


Prisustvo u vodi Ca^{2+} , SO_4^{2-} ili OH^- jona u višku sprečava rastvaranje olova, jer ovi joni sa njim grade teško rastvorne karbonate, sulfate ili hidrokside. Zbog istog razloga olovo se ne rastvara ni u slabim kiselinama (kao što je sirćetna) ako takvi rastvori sadrže kiseonik. Olovo se ne rastvara u hlorovodoničnoj kiselini, sumpornoj, kao ni u ostalim neoksidujućim kiselinama. Rastvara se u koncentrovanj azotnoj kiselini i drugim oksidujućim kiselinama. Halogenidi su obično bezvodni i u rastvorima obrazuju kompleksne čestice PbX^+ , PbX_3^- itd., isključujući fluoride, koji se u rastvorima javljaju u obliku jona PbF^+ (Kotton i Wilkinson, 1979). Olovo-acetat i druge alifatične soli, kao i tetraetil-olovo i olovo-tetrahlorid rastvaraju se u mastima. Olovo ima sposobnost da zaustavlja jonizujuća zračenja (rendgenske, alfa-, beta- i gama-zrake) pa se koristi kao zaštita od radijacije.

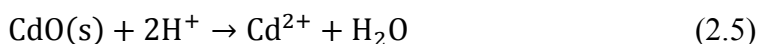
2.2.2 Kadmijum

Kadmijum je plavo-srebrnaste boje, mek metal, može se rezati nožem, gustine (8.65 g cm^{-3}), niske tačke topljenja ($321.07 \text{ }^\circ\text{C}$), koji ima heksagonalnu kristalnu strukturu. U prirodi se javlja u vidu 8 izotopa. Najčešći je pratilac cinkovih ruda, kao sulfid ili karbonat. Rastvara se lako u oksidujućim kiselinama; teže u neoksidujućim. Ne rastvara se u bazama. Visok sadržaj karbonata ili sulfida uzrokuju precipitaciju Cd^{2+} jona. Stabilan je na vazduhu pri sobnoj temperaturi, pa se koristi se kao prevlaka za druge metale, naročito gvožđe. Najčešće oksidacijsko stanje kadmijuma je +2. Kadmijum gori na vazduhu i formira braon amorfni kadmijum-oksidi (CdO), čija kristalna modifikacija je tamno crvena i menja boju pri zagrevanju. Hlorovodonična, sumporna i azotna kiselina rastvaraju kadmijum obrazujući hloride, sulfate i nitate. Kadmijum nalazi primenu u proizvodnji baterija (naročito Ni-Cd), pigmentata, prevlaka, oplata i plastike. Halogeno-kompleksi kadmijuma nisu naročito stabilni.

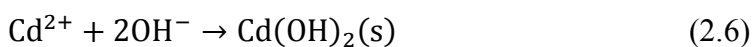
Kadmijum-oksidi, CdO , nastaje sagorevanjem metala na vazduhu:



Rastvara se u kiselinama dajući soli kadmijuma:



Dodavanjem baze rastvorima kadmijumovih soli taloži se beli kadmijum-hidroksid, Cd(OH)_2 .



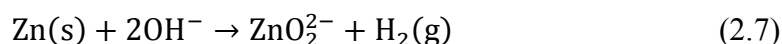
On ima isključivo bazna svojstva i lako se rastvara u kiselinama. Njegovim rastvaranjem u amonijaku i cijanidima nastaju kompleksni joni: tetraaminkadmijum(II)-jon $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ i tetracijanokadmijat(II)-jon $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Poznato jedinjenje cadmijuma je i kadmijum-sulfid, CdS, koji se koristi kao uljana boja.

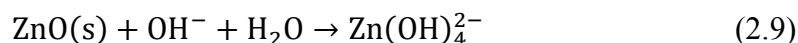
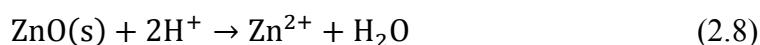
2.2.3 Cink

Cink je plavo-beli, sjajan metal, gustine (7.14 g cm^{-3}), relativno niske tačke topljenja (419.53°C), sa gustom heksagonalnom kristalnom strukturom. Dobar je provodnik elektriciteta. Od svih prelaznih metala ima najnižu tačku topljenja, osim Hg i Cd. Cink se u prirodi javlja u 5 stabilnih izotopa: ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn , i ^{70}Zn . Na vazduhu je prilično stabilan jer na njegovoj površini nastaje sloj oksida ili karbonata koji ga štiti od dalje korozije. Zbog te stabilnosti cink se koristi za cinkovanje gvožđa. Cink ima važnu primenu u pravljenju legura. Sa mnogim metalima, poput: aluminijuma, antimona, bizmuta, zlata, gvožđa, olova, žive, srebra, magnezijuma, kobalta i nikla cink formira binarne legure. Legura cinka i bakra ima poseban tehnički značaj. Mnoga jedinjenja cinka, poput ZnCl_2 , ZnO , ZnSO_4 i dr. imaju široku primenu u raznim industrijama.

Zbog negativnog redoks-potencijala (-0.762 V) cink se relativno lako oksiduje u vodenim rastvorima. Zink se rastvara u neoksidujućim kiselinama, stvarajući dvovalentni Zn^{2+} jon i nastaju odgovarajuće cink-soli. Prisustvo karbonata ili sulfida u velikoj količini uzrokuju taloženje Zn^{2+} jona. Zink se lako rastvara u jakim bazama pri čemu se obrazuju cinkat-joni, kojima se obično pripisuje formula ZnO_2^{2-} :



Cink-oksid, ZnO , kao i cink-hidroksid, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ su amfoternog karaktera, i rastvaraju u kiselinama i bazama, dajući odgovarajuća jedinjenja.

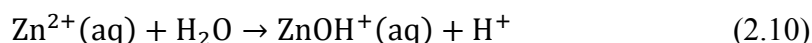


Osim tetrahidrosocinkat(II)-jona, $(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})$ rastvaranjem cink-hidroksida u odgovarajućim rastvorima nastaju i druga kompleksna jedinjenja cinka, poput tetraamincink(II)-jona $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ i tetracijanocinkat(II)-jona $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Halogenidi cinka su jako rastvorni u vodi, dok halogeni kompleksi cinka nisu naročito stabilni (ZnX_3^- , ZnX_4^{2-} , ZnX_5^{3-}).

Soli kiseoničnih kiselina, takve kao što su nitrati, sulfati, sulfiti, perhlorati i acetati, rastvaraju se u vodi.

Akva-joni imaju kiseli karakter, i vodeni rastvori soli su hidrolizovani:



2.2.4 Metabolizam i toksičnost Pb, Cd i Zn

Metali i ostale neorganske komponente mogu biti dispergovani u zemljištu, vodi, sedimentu i vazduhu (Markert i Friese, 2000). U ekosistemu, metali mogu biti prisutni u rastvorenom obliku ili kao čestični, što je posledica niza fizičko-hemijskih i bioloških procesa (hidrološkog transporta, oksido-redukcionih reakcija, rastvaranja ili precipitacije, adsorpcije ili desorpcije, organsko-neorganskog kompleksiranja itd.). U zavisnosti od njihove biodostupnosti, bioreceptori mogu da inkorporiraju teške metale prisutne u životnoj sredini, pri čemu se oni bioakumuliraju u njima. Kod živih organizama, inkorporacija metala, tj. kontaminanata odvija se direktnom sorpcijom iz spoljašnje sredine, na više načina: preko hrane, kože, respiratornog trakta, gastrointestinalnog trakta, škrge, a kod viših biljaka putem lista i korena.

Bez obzira na način na koji kontaminant uđe u organizam, on podleže biohemijskim transformacijama koje mogu uticati na njegovu sposobnost da prolazi kroz ćelijske membrane i akumulira se u organizmu, ili uticati na mogućnost eliminacije iz organizma.

Detoksikacije organizma od unetih neorganskih kontaminanata (teških metala i drugih katjona) moguće je izvršiti na više načina: biometilacijom ili biotransformacijom; biomineralizacijom; građenjem veza sa metaloidima ili drugim ligandima.

Stepen dugotrajne bioakumulacije određenog kontaminanta zavisi od vremena boravka organizma u kontaminiranoj sredini, kao i od brzine ekskrecije. Tako, vodeni organizmi su razvili specifične mehanizme regulacije visokih koncentracija metala da bi preživeli u kontaminiranoj sredini. Izvesni organizmi (ribe i ljuskari), imaju sposobnost da iz organizma izluče višak unetog metala i time regulišu njegovu koncentraciju (Cu, Zn i Fe). Neki drugi organizmi (životinje koje imaju kalcijumski skelet, egzoskelet, ili ljušturu) bioakumuliraju olovo i kadmijum više u odnosu na druge metale, a sporo ih izlučuju. Neki joni metala se eliminišu iz organizma bez transformacije tako što se vezuju za ligande koji su povezani sa plazmom. Drugi, poput Pb i radionuklida inkorporiraju se u relativno inertan oklop, egzoskelet ili kosti i time postaju nedostupni za moguće mehanizme eliminacije.

Uticaj toksičnih metala na organizam, poput: Pb, Cd i Zn, zavisi od hemijskog sastava i funkcionalne organizacije ćelije. Zbog složenosti hemijskog sastava ćelije, nemoguće je uvek tačno utvrditi efekat njihovog delovanja, mada se smatra da postoji zajednički princip delovanja teških metala na ćeliju. Metali iz spoljašnje sredine nastoje da prodru u unutrašnjost ćelije kroz ćelijsku membranu. Kako se u strukturi ćelijske membrane ili na njenoj površini nalaze mnogi različiti ligandi, teški metali stupaju u reakciju sa njima.

Ćelijska membrana time predstavlja primarno mesto njihovog delovanja i prvu odbrambenu barijeru. Time je njena uloga dvostruka: vezuje metale za ligande i smanjuje difuzioni proces, štiteći time citoplazmatsku strukturu unutrašnjosti ćelije (Kastori, 1997). Većina teških metala stvara komplekse sa bioligandima koji sadrže O, S ili N kao donore elektrona.

Svaka ćelija poseduje biološki važne molekule koji sadrže funkcionalne grupe poput: sulfhidrilne grupe (R—SH), hidroksilne (R-OH), amino grupe (R-NH₂), karboksilne grupe (R-COO⁻), i dr. Ove grupe se nalaze u aktivnim centrima enzima ili učestvuju u stvaranju veza sa metalima; pri tome dolazi do narušavanja propustljivosti ćelijske membrane usled inhibicije enzimskog sistema. Enzimska inhibicija može nastati vezivanjem olova ili kadmijuma za katalitički aktivne centre enzima (tj. odgovarajuće funkcionalne grupe), ili zamenom olova sa kalcijumom, a kadmijuma sa cinkom, čime kalcijum i cink bivaju udaljeni (istisnuti) iz metaloenzima (Jacimirskij B. K., 1980).

Cink se smatra biometalom i ulazi u sastav mnogih enzima, što ga čini korisnim katalitičkim agensom u hidroksilaciji i drugim enzimskim reakcijama. Njegova primarna uloga je u regulisanju rasta ćelija i pomoći u procesu ćelijske replikacije. Toksične doze cinka je teško precizirati, jer one ne zavise samo od količine unete soli cinka u organizam, već i od koncentracije i interakcije sa drugim miroelementima prisutnim u hrani, prvenstveno Fe, Cu, Ca i dr. Višak adsorpcije cinka ometa adsorpciju drugih biometala, poput bakra i gvožđa. Simptomi toksikoze cinkom su najčešće: neprijatan ukus, gastro intestinalne smetnje, mučnina, povraćanje, ukočenost, vrtoglavica, bolovi u mišićima, anemija, unutrašnja krvarenja, artritis, hromost, oštećenje pankreasa i slika

Unošenjem u organizam, cink se vezuje za sulfhidrilne, amino, imidazol i fosfatne grupe enzima i ima bitnu ulogu u metabolizmu aminokiselina, proteina, nukleinskih kiselina i drugih organskih molekula. Višak cinka se metabolizuje kroz pankreas.

Za razliku od Zn²⁺ jona, Pb²⁺ i Cd²⁺ joni su jaki inhibitori mnogih enzima. Hemijsko delovanje jona Pb²⁺ i Cd²⁺ u organizmu ogleda se u blokiranju osnovnih bioloških funkcionalnih grupa biomolekula, promeni aktivnih oblika biomolekula i izmeštanju jona esencijalnih metala kod biomolekula.

Joni Pb²⁺, sposobni su da prodru kroz ćelijsku membranu i akumuliraju se u ćeliji, i time prouzrokuju njena oštećenja. Olovo je sistemski otrov i može uzrokovati širok spektar bioloških učinaka, zavisno od koncentracije i trajanja izloženosti. Najvažnije negativno delovanje olova je na stvaranje crvenih krvnih zrnaca. Mehanizam toksičnog delovanja se objašnjava njegovim vezivanjem za aktivne SH- grupe enzima, što prouzrokuje "biohemijska oštećenja". Apsorbovano unutar cirkulacionog sistema prenosi se kroz čitavo telo, delujući pri tom na niz metaboličkih procesa. Nakon ingestije olova iz spoljašnje sredine, kod čoveka se resorbuje samo 5 do 10 % od unete količine. Nakon duže izloženosti organizma olovu, uspostavlja se ravnoteža između količine koja se resorbuje i količine olova koja se izlučuje iz organizma, uglavnom preko mokraće i fecesa. Kadmijum i njegova jedinjenja su otrovni čak i pri niskim koncentracijama i akumuliraju se u organizmu. Kadmijum je kancerogen; inhalacija isparenja kadmijuma je mnogo

opasnija nego ingestija i može da dovede do groznice, edema i nekroze epitela pluća i smrti. Njegovo prisustvo u organizmu utiče na pojavu bubrežne disfunkcije, hipertenzije i anemije. Gutanje i najmanje količine kadmijuma uzrokuje trenutno trovanje i trajno oštećenje jetre i bubrega. Nakon apsorpcije u organizam, kadmijum se prenosi putem krvi vezan na albumin. Glavni put ekskrecije ovog elementa je preko urina, dok se fecesom izlučuju samo male količine.

Neki metali u metalo-proteinima su redoks aktivni, što može dovesti do strukturnih i funkcionalnih oštećenja datog metalo-proteina (Zalups i Koropatnick, 2000).

2.3 POSTUPCI OBRADJE VODA

Na osnovu karakteristika polazne vode (vode za piće ili otpadne) i njene namene, moguće je sagledati tehnološki proces u celini i predložiti optimalnu tehnologiju. Veoma različite varijante procesa mogu dati iste efekte. Generalno, tehnologije prerade vode za piće i otpadnih voda se značajno razlikuju i ovde su navedeni osnovni postupci njihove obrade (Gaćeša i Klačnja, 1994; Tchobanoglous i sar., 2003; Knežić i sar., 1980; Baras i sar., 1979).

2.3.1 Tehnologija prerade pitkih voda

Prirodne vode se zbog svog sastava najčešće ne mogu neposredno primeniti za piće. Zato se pre odabira tehnologije obrade najpre vrši detaljna fizičko-hemijska i mikrobiološka analiza stanja polazne sirovine. Osnovni postupci, prisutni u gotovo svim tehnologijama su navedeni niže (Degremont, 1987).

Uklanjanje rastvorenih gasova iz vode. Prisustvo rastvorenih gasova u vodi, u višku (najčešće ugljen dioksida, kiseonika i ponekad sumporvodonika) može da izazove koroziju ili su pak nepoželjni iz nekog drugog razloga. Proces njihovog uklanjanja iz vode (degazacija) vrši se aeracijom u degazatorima različitog tipa (Bogner i Stanojević, 2006).

Bistrenje vode - je proces uklanjanja suspendovanih čestica iz vode koje uslovljavaju njenu mutnoću, i može se vršiti na više načina.

Sedimentacija, tj. prirodno taloženje je proces stvaranja taloga od čvrstih, suspendovanih delića, usled uticaja Zemljine teže. U slučaju korišćenja sirove vode iz rečnog toka, a posebno kada se radi o rekama sa velikim muljnim opterećenjem, neophodno je korišćenje bazena za predtaloženje radi kontrole opterećenja muljem narednih procesa prečišćavanja. Kada se koristi voda iz akumulacije, taj deo procesa se već odigrao u samom akumulacionom jezeru.

Koagulacija i flokulacija su vrlo bitni procesi za efikasno prečišćavanje vode i vrše se dodavanjem koagulantata i flokulantata u vodu uz brzo mešanje u odgovarajućim komorama. Kontakt između pozitivno naelektrisanih flokula koje formiraju koagulantata i negativno naelektrisanih suspendovanih čestica prisutnih u vodi dovodi do neutralizacije njihovog naelektrisanja i aglomeracije čestica, pa se uvećanjem težine one lakše talože i filtriraju. Pritom se uklanja oko 80 % nečistoća prisutnih u vodi koje izazivaju pojavu mutnoće ili obojenosti.

Filtracija se vrši nakon koagulacije i flokulacije. Ovim se postupkom uklanjaju preostale suspendovane materije u vodi, kao i mikroorganizmi (neke alge, virusi, bakterije, gljive). U ovu svrhu moguće je korišćenje različitog filtracionog materijala (peščani filtri, naplavni "dijatomejski" i membranski filtri i mikrocediljke). Najčešće se koriste brzi peščani filtri od dva sloja šljunka (različite granulacije) i sloja kvarcnog peska najfinije granulacije (1.2-1.5 mm) koji imaju ulogu sita. Nakon filtracije, nastaje efluent sa minimalnom mogućom mutnoćom.

Izdvajanje mineralnih sastojaka iz vode. Mineralni sastav vode može da uzrokuje nepoželjne efekte za određene svrhe primene vode, pa se često javlja potreba da se smanji njihov sadržaj u vodi. U praksi, najčešće se primenjuju postupci uklanjanja soli koje uzrokuju tvrdoću vode (bikarbonati i karbonati kalcijuma i magnezijuma), ili kojima se uklanjaju sve jonski rastvorene supstance iz vode. U prirodnim vodama (naročito podzemnim) se često javljaju gvožđe i mangan koji se uklanjaju iz vode procesima deferizacije i demanganizacije.

Dezinfekcija vode. Higijenski ispravna vode za piće (WHO, 1993) podrazumeva potpuno uklonjene patogene i snižen ukupan broj mikroorganizama (Đukić i Ristanović, 2005). To se može postići primenom niza hemijskih i fizičkih metoda dezinfekcije vode (hlorisanje, ozoniranje, dezinfekcija upotrebom KMnO_4 , tretman solima teških metala, dejstvu ultravioletnih zraka na mikroorganizme, ultrazvuka, jonizujućeg zračenja i visoke temperature (Gaćeša i Klašnja, 1994).

Najzastupljeniji metod dezinfekcije vode je obrada hlorom i njegovim jedinjenjima. Neke vode, zavisno od svoje kontaminacije, u toku prerade se predhlorišu, a u nekim slučajevima je potrebna i/ili tkz. superhlorinacija. Pojava visokog reziduala slobodnog hlora uklanja se iz vode nekim od postupaka dehlorisanja, npr. filtriranjem kroz sloj granulisanog aktivnog uglja (Gaćeša i Klašnja, 1994).

2.3.2 Tehnologija prerade otpadnih voda

Varijabilnost u količini i zagađenosti komunalnih i industrijskih otpadnih voda utiče na izbor tehnologije njihovog prečišćavanja. Kriterijumi zagađenosti služe za procenu štete koje bi neprečišćene otpadne vode izazvale u recipijentu, kao i za izbor načina prečišćavanja.

Prečišćavanje otpadne vode obično podrazumeva predhodnu obradu, primarno (hemijsko i fizičko), sekundarno (biološki procesi) i tercijarno prečišćavanje; dezinfekciju i obradu i odlaganje muljeva koji nastaju tokom tretmana (Gaćeša i Klašnja, 1994; Knežić i sar., 1980; Baras i sar., 1979).

Mehanički postupci prečišćavanja otpadnih voda se zasnivaju na uklanjanju grubog i inertnog materijala iz otpadne vodenjenim prolaskom kroz odgovarajuću dimenzionu rešetku i sito; preostaje uklanjanje suspendovanih čestica, daljim tretmanom otpadne vode.

Hemijski postupci prečišćavanja otpadnih voda često predstavljaju alternativu biološkim procesima prečišćavanja, u zavisnosti od sastava otpadne vode. Prednosti su mnogobrojne (jednostavnija i ne skupa oprema, jednostavnije vođenje i kontrola procesa prečišćavanja, uklanjanje teških metala i dr), dok je glavni nedostatak manja efikasnost prečišćavanja, kao i stvaranje velike količine mulja. Koagulacijom i flokulacijom kao najzastupljenijim postupcima se uklanjaju suspendovane i koloidne materije iz otpadne vode, što značajno smanjuje njihovo zagađenje. Teški metali se uklanjaju prevođenjem u nerastvorna jedinjenja (najčešće u hidrokside, sulfide i karbonate) taloženjem sa odgovarajućim sredstvom. Efikasnost prečišćavanja zavisi od sastava otpadne vode, kao i od pH sredine. Uklanjanje rastvorenih, uglavnom organskih materija iz otpadne vode vrši se adsorpcijom, najčešće primenom aktivnog uglja kao adsorbenta. Proces se izvodi šaržno ili kontinualno. Nakon procesa, regenerisanje adsorbenta je moguće.

Biološki procesi prečišćavanja otpadnih voda se zasnivaju na aktivnosti kompleksne mikroflore. Postoje aerobni i anaerobni procesi, u zavisnosti od puteva biološke oksidacije organskih materija.

Aerobni postupci sa suspendovanom mikroflorom su najčešći oblik prečišćavanja, gde se primenjuju *aktivni mulj*, ali i *aerobne aerisane lagune* i *aerobna (plitka) jezera*.

Aerobni postupak sa imobilisanim slojem (fiksiranim filtrom) mikroorganizama na inertnom nosaču (tkz. aerobna biofiltracija) se odvija uz pomoć kapajućeg filtra i tkz. biodiska.

Anaerobno prečišćavanje se zasniva na procesu metanskog vrenja organskih zagađenja otpadnih voda, pri čemu se organske materije prevode u smešu gasova (tkz. biogas), čije osnovne komponente čine metan i ugljendioksid.

Završno prečišćavanje otpadnih voda i njihova ponovna upotreba zavisi od karakteristika tih voda, koncentracije zagađenja, ekonomičnosti postupaka, načina ispuštanja ili upotrebe otpadne vode itd. Naročiti značaj pridaje se uklanjanju nutrijenata (azota i fosfora) jer najviše doprinose eutrofikaciji vodotokova. Prečišćene otpadne vode se ispuštaju u recipijent, pri čemu se otpadna voda razblažuje vodom recipijenta, a uneto zagađenje razgrađuje procesima samoprečišćavanja u recipijentu.

2.4 SORPCIONI PROCESI

Sorpcija u najširem smislu podrazumeva promenu koncentracije neke od komponenata na graničnoj površini faza heterogenog sistema (Đorđević i Dražić, 1987). Princip sorpcije se zasniva na kontaktu rastvora ili gasa sa nekom čvrstom površinom pri čemu dolazi do separacije komponenata sorbenta na površini ili unutar sorbenta. Priroda međučestičnih interakcija u čvrstom telu uslovljava postojanje energetskog polja na njegovoj površini; zato površina preferira privlačenje i vezivanje određenih komponenata, a sorpcija je limitirana veličinom dodirne površine, brojem i dimenzijama pora (Ahluwalia i Goyal, 2005; Krishna i sar., 2008; Goyal i sar., 2003).

Sorpcija je spontan proces, što znači da se na granici faza sorbuju one komponente sistema čijim prisusutvom se smanjuje specifična površinska energija sistema. Promena Gibsove energije sorpcije je uvek negativna. Promena entropije, ΔS^0 je takođe negativna jer čestice sorbata gube translacione stepene slobode koje imaju u gasnoj i tečnoj fazi. Usled toga, promena entalpije adsorpcije, ΔH^0 , koja je određena ovim dvema veličinama takođe je negativna, a sam proces egzoterman. Izuzetak od ovog pravila je moguć ako sorbat disocira pri sorpciji i ako zadržava visoku pokretljivost na površini.

Poznavanje hemijskog sastava i strukture nekog sorbenta je neophodno za razmatranje mogućih načina vezivanja različitih sorbata na njegovoj površini. Tako, teorija površinskih jedinjenja Šilova (Aleskovskij, 2000) uzima u razmatranje površinske hemijske reakcije. Prema ovoj teoriji, površinske hemijske reakcije, kao i molekulska sorpcija ne dovode do stvaranja novih supstanci (površinskih jedinjenja) koje bi bilo moguće izdvojiti kao monofazu. Brzina nastajanja površinskih jedinjenja nije velika i proces zahteva izvesnu energiju da bi se aktivirao. Adsorpcija sorbata na sorbentu moguća je putem fizisorpcije i hemisorpcije (Ahluwalia i Goyal., 2005).

Najčešće je proces adsorpcije kompleksan i mešovit, tj. rezultat zajedničkog delovanja nekoliko različitih vrsta sila. U slučaju fizičke adsorpcije može da nastane višeslojna adsorpcija sorbata po površini sorbenta. Molekuli sorbata su vezani Van der Waals-ovim silama na površini sorbenta i mogu se translaciono kretati po površini. Van der Waals-ove sile spadaju u slabe sile, tako da je energija koja se oslobađa pri fizičkoj adsorpciji mala. Zahvaljujući ovoj energiji, čestice sorbata se kreću po površini sorbenta, postepeno gube energiju da bi se na kraju adsorbovale u stepenu koji se naziva akomodacija. Promena entalpije fizičke adsorpcije se kreće između 20 i 80 KJ mol⁻¹. Ovako mala vrednost promene entalpije adsorpcije je nedovoljna da proizvede kidanje hemijskih veza, pa fizisorbovane čestice zadržavaju svoj hemijski identitet tj. početnu hemijsku strukturu i desorpcijom se mogu vratiti u svoje početno stanje u rastvoru. Fizička adsorpcija je najčešće reverzibilan proces i javlja se uglavnom na nižim temperaturama.

Kod hemisorpcije, pri interakciji sorbenta i sorbata nastaju hemijske veze i to najčešće kovalentne i gradi se monosloj adsorbovane supstance. Hemisorbovane čestice su pretrpele hemijsku promenu (reakcija ili disocijacija) čime gube svoj hemijski identitet i ne mogu se vratiti u rastvor prostom desorpcijom. Hemijski adsorbovani molekuli ne

moгу da se kreću po adsorpcionoj površini jer sorbat formira jaku lokalnu vezu sa aktivnim centrima na sorbentu, pri čemu se menja sastav i osobina površine. Ovaj vid adsorpcije karakteriše velika energija aktivacije (istog reda veličine kao i prosečna hemijska reakcija) i kreće se u rasponu od 100 do 400 KJ mol⁻¹ i visoke temperature. Na nižim temperaturama sistemu može nedostajati termalna energija da bi se dostigla termodinamička ravnoteža.

Vid hemisorpcije je jonska izmena, kao posledica elektrostatičkog privlačenja suprotnih naelektrisanja, pri čemu dolazi do koncentrisanja sorbata na površini čvrste faze-sorbenta. U slučaju postojanja dva potencijalna jonska sorbata u tečnoj fazi, pri istim koncentracijama i u odsustvu drugih sorpcionih efekata, jonska izmena zavisi od veličine i naelektrisanja jona. Kod jona sa istim naelektrisanjem, veličina hidratisanog radijusa određuje veličinu adsorpcije.

Za razlikovanje fizičke od hemijske adsorpcije postoji veliki broj eksperimentalnih kriterijuma koji nisu oštro međusobno odvojeni, i treba ih razmatrati simultano. Jedan od kriterijuma je diferencijalna toplota adsorpcije, koja je znatno veća za hemijsku, nego za fizičku adsorpciju. Drugi važan kriterijum je brzina adsorpcije. Hemisorpcija kao hemijski proces često zahteva određenu energiju aktivacije, te se odvija ograničenom brzinom koja se naglo povećava sa porastom temperature. Jedini kategoričan kriterijum, na osnovu kojeg se može zaključiti da li se radi o fizi ili hemisorpciji, jeste debljina adsorbovanog sloja. Hemijska veza između sorbenta i sorbata se može uspostaviti samo u prvom sloju. Važna pojava koja utiče na dalje vezivanje čestica iz susedne gasne, odnosno tečne faze je orijentacija čestica pri adsorpciji. Idealan sorbat je sfernog oblika jer jedino tada orijentacija pri adsorpciji gubi smisao. Međutim, za vrlo asimetrične jonske i molekulske vrste orijentacija na površini čvrste faze određuje se broj čestica koji se vezuju za jedinicu površine. Normalna orijentacija je moguća samo u slučaju jako polarnih sorbenata ili kada se molekul hemijski adsorbuje na površini.

Da li će u određenom slučaju preovladati jedan ili drugi tip adsorpcije zavisi od razvijenosti površine sorbenta, prirode sorbenta, prirode sorbata, strukture, oblika i veličine molekula sorbata, polarnosti sorbata, pH-vrednost rastvora, sposobnosti disocijacije, temperature. U slučaju da nije poznato koji se od ovih procesa odvija, ili ako se oba odvijaju u značajnoj meri, koristi se termin sorpcija.

Sa aspekta prečišćavanja voda, površinskih ili otpadnih, od najvećeg značaja je sorpcija na čvrstim sorbentima, za šta se koristi aktivni ugalj ili različiti prirodni ili veštački sorbenti. Njihovom upotrebom voda se ne zagađuje novim materijama, što je inače slučaj kod primene drugih hemijskih metoda, kada se u sistem za prečišćavanje unesu razna hemijska sredstva. Jonska izmena se može sa uspehom primeniti kako za direktno prečišćavanje niza otpadnih voda tako i za završnu obradu (uklanjanje nutrijenata).

2.4.1 Sorpciona kinetika

Sorpciona kinetika zavisi od svojstava sorbenta, sorbata, eksperimentalnih uslova: temperature, pH sredine, hidrodinamičkih uslova (Shek i sar., 2009; Dang i sar., 2009). Za određivanje reda reakcije i konstante brzine razmene čestica sorptiva između rastvora i sorbenta primenjuju se različiti kinetički modeli: pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovichev model i model međučestične difuzije.

Jednačina kinetike pseudo-prvog reda za sorpcioni sistem čvrsto telo-tečnost se može izraziti kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.11)$$

gde je q_e (mg g⁻¹) količina adsorbovanih čestica u stanju ravnoteže, q_t (mg g⁻¹) količina adsorbovanih čestica na sorbentu za dato vreme t , k_1 (g mg⁻¹ min⁻¹) je konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda.

Integrisanjem jednačine (2.11) za granične uslove kada je $t = 0$ do $t = t$ i $q_t = 0$ do $q_t = q_t$ dobija se preuređen linearni oblik:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (2.12)$$

Model pseudo-prvog reda najbolje opisuje rane faze sorpcionih procesa, tipično do stepena sorpcije 20-30% početne koncentracije adsorptiva. Za veća opterećenja površine sorbenta ovaj model se pokazao neprimenljivim.

Kinetika adsorpcije se može opisati modelom pseudo-drugog reda (Ho, 2006) koji je obično izražen sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.13)$$

gde k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) je konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda.

Integrisanjem jednačine (2.13) za granične uslove kada je $q_t = 0$ do $q_t = q_t$ i $t = 0$ do $t = t$ dobija se pojednostavljeni linearni oblik:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.14)$$

Konstante brzine adsorpcije pseudo-drugog reda su korišćene da bi se izračunala početna brzina sorpcije, korišćenjem jednačine (2.15):

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.15)$$

Vrednosti k_2 i ravnotežni adsorpcioni kapacitet q_e su izračunate na osnovu odsečka i nagiba na delovima krive t/kT od t , respektivno.

U praksi, postoji ravnoteža između maksimalne iskorišćenosti adsorbenta i vremena adsorpcije, pošto je brzina adsorpcije veoma mala kada se dostigne ravnoteža. Sistem sorpcije obično treba da se predvidi tako da se postigne nešto manje od 100% zasićenosti sorbenta, oko 90-95% saturacije (Dang i sar., 2009).

Elovich-ev model, koji je primarno korišćen za ispitivanje hemisorpcije gasova na čvrstim sorbentima, može da se izrazi na sledeći način:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.16)$$

gde su α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) početna sorpciona brzina, β (g mg^{-1}) je de-sorpciona konstanta, parametar koji izražava opseg pokrivenosti površine i aktivacione energije hemisorpcije. Jednačina (2.16) je pojednostavljena za $\alpha\beta \gg t$ i granične uslove kada je $q_t=0$ i $t=0$ do $q_t=q_t$ i $t=t$, pa jednačina (2.16) dobija oblik

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.17)$$

2.4.2 Sorpciona termodinamika

Za određivanje spontanosti procesa u hemijskoj sredini, u obzir se moraju uzeti neki termodinamički parametri kao što su: promena Gibsove energije (ΔG), promena entalpije (ΔH) i promena entropije (ΔS). Ovi parametri se mogu izračunati korišćenjem ravnotežnih konstanti koje se menjaju sa temperaturom.

Promena Gibsove slobodne energije pri reakciji sorpcije se može predstaviti jedančinom:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.18)$$

gde je K ravnotežna konstanta koja se dobija iz Langmuir-ove izoterme na različitim temperaturama.

Ovi parametri međusobno su povezani jednačinom:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.19)$$

Kada su vrednosti ΔG negativne, sorpcija je spontan proces. Za vrednosti ΔG do -20 KJ mol^{-1} , govori se o fizičkoj adsorpciji koja nastaje kao rezultat elektrostatičke interakcije između mesta vezivanja i sorbata; za ΔG manje od -40 KJ mol^{-1} , radi se o hemisorpciji,

koja uključuju transfer sorbata iz rastvora na površinu sorbenta i razmenu elektrona uz formiranja hemijske veze. Kada su vrednosti $\Delta H < 0$, adsorpcioni proces ima egzotermnu prirodu. Pozitivne vrednosti ΔS , potvrđuju da je reč o fizičkoj sorpciji, što je u skladu sa relativno niskim vrednostima ΔG (Sawalha i sar., 2007; Liu i sar., 2008).

Povećanje kapaciteta adsorpcije na višim temperaturama može se pripisati povećanju veličine pora i/ili aktivacijom površine adsorbenta.

2.4.3 Sorpcione izoterme

U heterogenom sistemu čvrsto-tečno, na granici čvrste faze i rastvora dolazi do transfera molekula, atoma ili jona; neki se odmah adsorbuju, neki dođu u kontakt sa površinom, a onda difunduju natrag u tečnu fazu, tj. desorbuju se. Ovaj dinamički proces se odvija sve dok se sorbent ne zasiti, tj. dok se ne uspostavi ravnoteža između koncentracije rastvorene supstance u rastvoru i adsorbovane na površini čvrste faze-sorbenta.

Uspostavljanje ove termodinamičke ravnoteže uslovljeno je smanjenjem površinskog napona rastvarača i delovanjem elektrostatičkih sila. Takođe, sorpcija je limitirana nizom drugih faktora, poput: koncentracije i prirode rastvorene supstance, prirode rastvarača, razvijenosti površine, njene poroznosti, kao i uslova pod kojima se sorpcija vrši: temperatura i pritisak. Kada je pritisak sistema konstantan, a dolazi do promena temperature, proces se opisuje adsorpcionim izobarama. Pri konstantnoj temperaturi sistema, ravnotežni proces se opisuje krivom koja se naziva adsorpciona izoterma. Ona predstavlja najčešće korišćeni pristup za opisivanje stanja, jer daje značajne informacije o sorbensu, sorbatu i samom sorpcionom procesu.

Postoji više tipova adsorpcionih izoterma (Liu Y. i Liu Ya-Juan, 2008). Najpoznatije izoterme koje se vrlo često koriste u adsorpciono-desorpcionim analizama su Langmuirova, Freundlichova, Redlich-Petersonova, Temkinova, BET i Dubinin-Radushkevich. Prve četiri su najčešće zastupljene u interpretaciji fizičke i hemijske sorpcije, dok se BET i Dubinin-Radushkevich izoterme uglavnom koriste pri opisivanju sorpcije gasova i para na poroznim karbonskim materijalima.

Postoji više tipova adsorpcionih izoterma (Liu Y. i Liu Ya-Juan, 2008; Das i sar., 2008). U ovom radu pri adsorpciono-desorpcionim analizama su korišćene Langmuirova, Freundlichova i BET izoterme u interpretaciji fizičke i hemijske sorpcije.

Dobijeni parametri iz različitih modela izoterma sorpcije daju važne informacije o sorpcionim mehanizmima, svojstvima površine i afinitetima sorbenta.

Langmuir-ov model izoterme se odnosi na adsorpciju na energetski uniformnoj površini bez transmigracije sorbata po površini sorbenta i interakcije među adsorbovanim molekulima (Aksu i sar., 1999; Ho i sar., 2002; Johnson i sar., 2002; Sawalha i sar., 2007; Romero-Gonzalez i sar., 2001).

Model se bazira na nekoliko osnovnih pretpostavki:

- na površini sorbenta se nalazi određeni broj aktivnih mesta koja su energetski indentična
- svaki adsorpcioni centar može da veže samo jednu česticu pa se adsorpcija završava formiranjem monosloja sorbata
- mogućnost vezivanja sorbata za aktivno mesto na sorbentu ne zavisi od stepena pokrivenosti površine
- sorbent ima konačan kapacitet za sorbat (kada se postigne ravnoteža, proces adsorpcije je završen)

Zbog toga je Langmuir-ov model izoterme izabran za procenu maksimalnog sorpcionog kapaciteta koji odgovara kompletnom monoslojnom pokrivaču na površini sorbenta.

Langmuir-ova izotermna jednačina može se predstaviti sledećim oblikom:

$$q_{eq} = q_{max} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2.20)$$

gde su:

q_{eq} - kapacitet sorpcije, tj. ravnotežna koncentracija adsorbovanih jona (mg g^{-1}) na sorbentu

q_{max} - maksimalni adsorpcioni kapacitet sorbenta pri kompletnom monosloju sorbata (mg g^{-1})

C_{eq} - ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru (mg L^{-1})

K_L - Langmuir-ova adsorpciona ravnotežna konstanta (L mg^{-1}), koja se odnosi na energiju adsorpcije

može izračunati iz linearnog oblika Langmuir-ove izoterme i glasi:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (2.21)$$

Freundlich-ova adsorpciona izoterma se primenjuje za sorpciju na energetski nehomogenim površinama sa interakcijom između adsorbovanih molekula; toplota adsorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine sorbenta sorbatom. Primena Freundlich-ove jednačine takođe pokazuje da se sorpciona energija smanjuje prilikom kompletiranja sorpcionih centara sorbenta.

Freundlich-ova adsorpciona izoterma se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n_F} \quad (2.22)$$

gde su:

K_F (mg g^{-1}) i n_F (mg L^{-1}) specifične Freundlich-ove konstante zavisne od ispitivanog sistema, koje se odnose na kapacitet adsorpcije i intenzitet adsorpcije, respektivno; $1/n_F$ - je faktor heterogenosti

Brunauer, Emmet i Teller su dali model adsorpcione izoterme za slučaj kad se predpostavlja da dolazi do višeslojne adsorpcije, tkz. **BET – model adsorpcione izoterme** (Đorđević i Dražić, 1987; Ho i Mckay, 1998; Liu Y. i Liu Ya-Juan, 2008).

Ovaj tip adsorpcije je karakterističan za fizičku adsorpciju molekula sorbata na površini sorbenta, pri čemu jedan monomolekularan sloj ne mora da bude potpuno popunjen pre nego što počne formiranje narednih slojeva.

BET – model adsorpcione izoterme se može predstaviti jednačinom:

$$q_e = a_{max}bC/(C_s - C)[1 + (b - 1)(C/C_s)] \quad (2.23)$$

gde su:

a_{max} i b - parametri BET izoterme

C_s - ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru (mg L^{-1})

C - koncentracija sorbata u rastvoru (mg L^{-1})

2.4.4 Sorbenti

Sorbenti su materijali koji imaju veliku površinu po jedinici mase, što je posledica velike poroznosti ili usitnjavanja. Najčešće korišćeni sorbenti su: aktivni ugalj, koštani ugalj, aktivne gline, silikagel, molekularna sita, razni oksidi, alumosilikati, među njima prirodni i sintetički zeoliti i druge materije. Sorbenti mogu biti vrlo selektivni ili neselektivni, različite strukture i mehaničkih karakteristika; kao zajedničku osobinu imaju jako vezivanje fizičkim ili hemijskim silama najrazličitijih supstanci. Stalni razvoj novih tehnologija dovodi do sve veće zagađenosti voda, pa se nameće potreba za traženjem novih materijala koji bi se mogli upotrebiti u procesima njihovog prečišćavanja. Zbog toga se u poslednje vreme sve više govori o različitim biomaterijalima kao potencijalnim sorbentima.

2.4.4.1 Biosorbenti

Biosorbenti imaju sposobnost da selektivno koncentrišu ciljni sorbat (molekule, atome, jone ili čestice) na svojoj površini (Kuyucak i Volesky, 1988). Postojanje ovog fenomena je zabeleženo kod mnogih biljnih materijala.

Neke od bitnih karakteristika koje data biomasa treba da ima da bi se upotrebila kao biosorbent su:

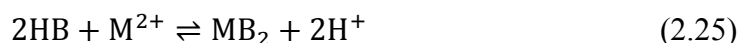
- Biosorbent mora da bude dovoljno porozan za određenu vrstu jona metala kao sorbata i da ima visoku i brzu sorpciju, čak i nakon ponovljenih ciklusa regeneracije.

- Postizanje odgovarajuće granulacije biomase je bitan korak za uspešnu primenu nekog biosorpcionog procesa.
- Dostupnost je glavni faktor koji treba uzeti u obzir pri odabiru biomase. Remedijacija životne sredine nameće da biomasa mora da dolazi iz prirode ili da je otpadni material.
- Isplativost je jedan od glavnih faktora koje treba razmatrati za primenu datog biosorbenta.

U istraživanjima biosorpcije se koriste lako dostupne vrste biomasa, kao i ređe vrste koje pokazuju dobre sorpcione karakteristike. Na osnovu literaturnih podataka može se zaključiti da među lako dostupnim tipovima biomasa postoje snažni biosorbenti, kao što su izvesni prirodni materijali, kojih ima u izobilju: delovi biljaka, naročito oni koji sadrže celulozu: npr. kora drveta, ljuska pirinča, ljuska pšenice, kora kokosa, banane, narandže, lišće čaja, klip kukuruza, kora lešnika, oraha, itd. (Sud i sar., 2008; Annadurai i sar., 2002; Bailey i sar., 1999; Mohan i sar., 2002; Montanher i sar., 2005), morske alge, mikroorganizmi (bakterije, gljive, kvasci), aktivni mulj i dr. Ovi tipovi biomasa služe kao osnova za razvijanje novih procesa biosorpcije metala, koji se smatraju veoma konkurentnim sredstvima za detoksikaciju industrijskih efluenata. Naročito neke otpadne micelarne materije dostupne u velikim količinama pokazuju interesantan potencijal za vezivanje i uklanjanje teških metala; micidele iz industrijski uzgajanih gljiva roda *Rhizopus* (*R. oryzae*, *R. oligosporus* i *R. arrhizus*) i roda *Absidia*, (*A. oryzae*) i su odlični biosorbenti za Pb, Cd, Cu, Zn i U i takođe vezuju druge teške metale (Say i sar., 2001; Guangyu i Viraraghavan, 2000; El-Sayed i El-Morsy, 2004). Drugi ekonomičan izvor biomase predstavljaju mnoge vrste morskih makroalgi (Kuyucak i Volesky, 1988; Kuyucak i Volesky, 1989; Hosea i sar., 1986; Yin i sar., 1999). Npr. sušene biomase nekih vrsta mrkih algi, kao što su *Ascophyllum* i *Sargassum* efikasno uklanjaju iz veoma razblaženih rastvora Pb i Cd.

Lignin i celuloza su glavni konstituenti biomase. Druge komponente su hemiceluloza, lipidi, proteini, šećeri, tj. jedinjenja koja sadrže različite funkcionalne grupe, poput acetamido grupe, karbonilne, fenolne, hidroksilne, amido, amino, sulfhidrilne, karboksilne grupe (Ahluwalia i Goyal, 2005; Garg i sar., 2007; Tarley i Arruda, 2004) koje pokazuju različiti afinitet prema kompleksiranju metala (Sud i sar., 2008; Demirbas, 2000 a, b). Učešće ovih grupa u hemijskim reakcijama je odgovorno za kapacitet razmene katjona kod upotrebe biomase agrootpadnog materijala (Garg i sar., 2007). Međutim, neophodno je da se istakne da prisustvo neke funkcionalne grupe nije garancija za moguću sorpciju, zbog njihove konformacije u sistemu. Kada postoji smeša jona metala, teško je predvideti redosled njihove sorpcije na biomaterijalu; veličina jona metala je jedan od glavnih, odlučujućih faktora. Reakcije biomase sa jonima metala mogu da se predstave na dva načina:

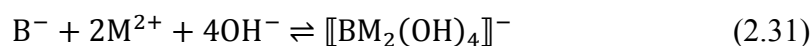
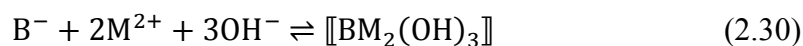
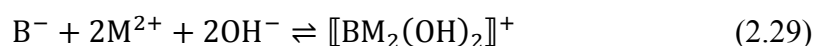




gde su B⁻ i HB polarna mesta vezivanja na površini biomase (slika 2.4).

Površine neorganskih sorbenata su polarne i privlače polarne supstance, naročito molekule vode, koji formiraju vodonične veze; da bi došlo do adsorpcije nekih jona ili organskih molekula, moraju se ukloniti molekuli vode. Sa energetskog stanovišta ovo je vrlo nepovoljno, jer je potrebna velika energija za raskidanje nagrađenih vodoničnih veza. Proučavanje jona metala u vodenim sistemima su ukazali na moguće prisustvo jona M²⁺, MOH⁺, M(OH)₂, M(OH)₃⁻ i M(OH)₄²⁻ u rastvoru tokom solvatacije (rastvaranja) (Volesky i Holan, 1995).

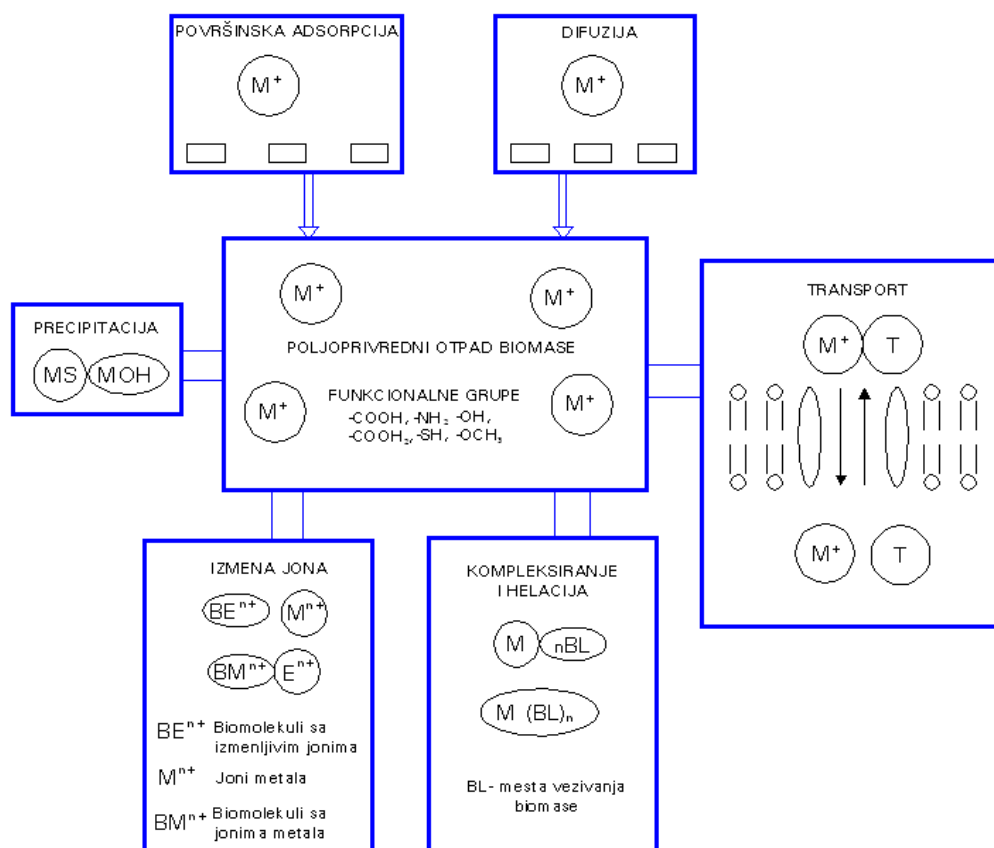
Ravnotežne reakcije dvovalentnih jona metala sa biomasom u rastvoru bi se mogle predstaviti sledećim jednačinama:



Biosorpcija je specifičan primer adsorpcije koji se odnosi na fizičko-hemijsko vezivanje sorbata za biomasu. Biosorpcija metala se ne bazira samo na jednom mehanizmu. Izdvajanje metala je složen proces koji se sastoji od nekoliko mehanizama koji se kvantitativno i kvalitativno razlikuju prema vrstama biomase koje se koriste, njihovom poreklu i načinu njihove obrade (Goyal i sar., 2008).

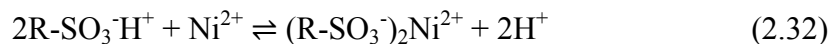
Do biosorpcije dolazi zahvaljujući raznovrsnim složenim procesima koji uključuju mehanizme vezivanja poput jonske izmene, kompleksiranja, helacije, adsorpcije fizičkim silama, mikroprecipitacije, oksido-redukcije, adsorpcije na površini i u porama, zatvaranje jona u unutrašnjim i intrafilirnim kapilarama i prostorima strukturne polisaharidne mreže. Zbog složenosti biomaterijala koji se koristi, moguće je istovremeno delovanje više mehanizama u različitom stepenu.

Mogući mehanizmi biosorpcije dati su na slici 2.5.



Slika 2.5 Mehanizmi biosorpcije

Jonska izmena je reverzibilna hemijska reakcija u kojoj joni iz rastvora bivaju zamenjeni odgovarajućim jonima vezanim za nepokretnu čvrstu površinu. Npr. u slučaju izmene katjona, izmenjivači imaju kisele funkcionalne grupe, kao što je npr. sulfonska grupa $-\text{SO}_3\text{H}^+$, a rastvor npr. Ni^{2+} jone, pa reakcija jonske izmene se može predstaviti jednačinom



gde joni nikla iz rastvora difundiraju u molekule jonoizmenjivača i izmenjuju se sa jonima vodonika iz molekula, gde je R-deo molekula jonoizmenjivača. Na isti način se mogu izmenjivati i drugi katjoni iz rastvora, a razmena se vrši na ekvivalentnoj osnovi. Reakcija izmene je reverzibilna, tako da se dostiže stanje dinamičke ravnoteže, u kome su različite vrste prisutnih pozitivnih jona raspodeljene između izmenjivača i rastvora.

Kompleksiranje je proces nastajanja kompleksa (koordinacionog jedinjenja) gde se katjoni vezuju sa molekulima ili anjonima koji na nekom od svojih atoma sadrže slobodan

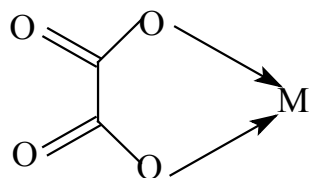
elektronski par. Nastala veza može biti elektrostatička, kovalentna ili kombinacija obe. Primeri formiranja koordinacionog jedinjenja su:



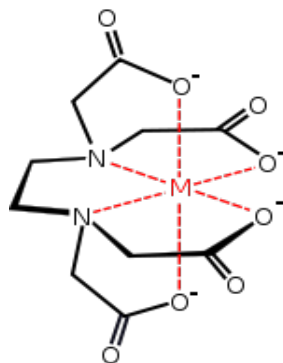
gde se koordinaciono-kovalente veze formiraju donacijom para elektrona iz H_2O i Cl^- (Lewis-ova baza) na Cu^{2+} (Lewis-ova kiselina).

U ovoj disertaciji je kao biosorbent korišćena kora biljke *Lagenaria vulgaris*.

Helacija je definisana kao proces vezivanja jona metala sa ligandima (obično organskim molekulima ili jonima) koji u jednom istom molekulu u pogodnom položaju sadrže dva ili više donorska atoma, pri čemu formiraju komplekse prostorne strukture, koji su vrlo stabilni (tkz. "helatni efekat"). Primer predstavlja oksalatni ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) jon, kao i jon EDTA^{4-} koji predstavlja heksadentatni ligand, helatni agens:



oksalatni kompleks



metal-EDTA helat

Lagenaria vulgaris

Lagenaria vulgaris je vrsta nadzemne jednogodišnje biljke. Pripada porodici bundeva (*Cucurbitaceae*). Porodica *Cucurbitaceae* se sastoji od oko 120 rodova i više od 735 vrsta koje su kosmopolitske. Najpoznatiji kultivisani predstavnici porodice bundeva su: bundeva (*Cucurbita pepo* L.), nejestiva bundeva (*Lagenaria vulgaris*), krastavac (*Cucumis sativus*), dinja (*Cucumis melo*), lubenica (*Citrullus vulgaris*). Od ekonomske su važnosti jer su hranjive i lekovite.

Lagenaria vulgaris je puzajuća biljka, ima do 5 m dugačke stabljike koje se uvijaju, padaju ili penju i koje su prekrivene mekim dlačicama. Listovi su veliki, do 40 cm dugi, široki, sa plitko nazubljenim marginama. Najčešće ima jednopolne, pravilne petoročlane cvetove s podraslom plodnicom. Cvetovi su bledo-žute ili bele boje, do 45 mm dugi i brzo venu (slika 2.6).

Plod je veliki, u obliku boce, veličine do 50 x 20 cm, koji sirov dostiže težinu i do 1.2 kg. Plod je mesnat, zelene boje, a kako zri postaje žut ili svetlo braon. Spoljašnja kora ploda je tvrda i lignozna i okružuje sunderasto belo meso koje je veoma gorko (slika 2.7). Plod (slika 2.8) se kompletno suši pri sazrevanju, ostavljajući debelu, tvrdu, šuplju opnu, skoro praznu unutra, osim semenja.



Slika 2.6 Plod i cvet biljke *L. vulgaris*

Semenki ima puno, utisnutih u sunderastu pulpu 7-20 mm dužine, okružene ivicom koja je zaobljena na stranama i zasečene su na vrhu. Ova biljka zahteva puno svetlosti i toplote za rast; uglavnom raste na peščanim zemljištima i crvenoj ilovači, na ravnim površinama i umerenim padinama. Nakon berbe, plod *Lagenaria vulgaris* se suši prirodnim putem, na vazduhu. Unutrašnji sadržaj i semenje se odstranjuju, a plod se koristi za zahvatanje vode, pa se u narodu ova biljka često naziva i sudovnjača (narod. lejka). Biljka nalazi svoju vrednost kao lek u tradicionalnoj medicini u lečenju žutice, dijabetesa, čireva, hemoroida, kolitisa, hipertenzije, srčane insuficijencije, žučnih tegoba i kožnih bolesti. Pulpa se koristi kao sedativ i emetični purgativ, diuretik i kod pektoralinih tegoba. Takođe, ekstrakti biljke su pokazali antibiotsku aktivnost.

Ova biljka vodi poreklo iz Afrike. Afričke i Američke kopnene vrste su morfološki različite od Azijskih kopnenih vrsta. Interesanta je činjenica da je tikva u obliku boce jedna od najstarijih kulturnih biljaka.



Slika 2.7 Suvi plod biljke *L.vulgaris*



Slika 2.8 Osušeni unutrašnji sadržaj

3 Eksperimentalni deo

3.1 PREDMET, CILJEVI I METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Razvoj novih, efikasnih i jeftinih tehnologija za uklanjanje teških metala iz prirodnih i otpadnih voda je opšti trend u želji da se prevaziđu nedostaci tradicionalnih postupaka. Biosorpcionim procesima se danas poklanja sve veća pažnja imajući u vidu da su bazirani na primeni jeftinih, otpadnih i ujedno potpuno netoksičnih materijala.

Imajući u vidu navedeno, **predmet istraživanja** ove doktorske disertacije je razvoj jednog novog biosorbenta na bazi kore *Lagenaria vulgaris* koji bi mogao da se koristi za uklanjanje teških metala iz otpadnih i prirodnih voda. Pregled literature je pokazao da do sada nisu vršena sistematska ispitivanja primene ove vrste biomaterijala. Takođe, biljka *Lagenaria vulgaris* je karakteristična za naše podneblje, jednostavna je za gajenje (ne zahteva primenu agrotehničkih mera) i dobija se u visokom prinosu.

Ciljevi doktorske disertacije su:

- razvoj postupka za dobijanje efikasnog i jeftinog biosorbenta fizičko-hemijskom preradom kore *Lagenaria vulgaris*,
- hemijska, fizičko-hemijska i spektroskopska karakterizacija dobijenog biosorbenta i
- definisanje i optimizacija ključnih parametara procesa biosorpcionog uklanjanja Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona iz vodenih rastvora.

Na bazi definisanih predmeta i ciljeva disertacije, predviđeni su sledeći **program i metodologija istraživanja**:

- prerada kore *Lagenaria vulgaris* mehaničkim čišćenjem, grubim sitnjenjem, ispiranjem, hemijskim prečišćavanjem i aktivacijom, sušenjem, finim mlevenjem i granulacionim frakcionisanjem standardnim sitima,
- određivanje sadržaja strukturnih komponenata: celuloze, lignina, proteina, vlage, pepela; elementalna analiza; određivanje pH nultog naelektrisanja; određivanje sadržaja kiseoničnih funkcionalnih grupa; određivanje ukupnih baznih grupa; ispitivanje karakteristika površine biosorbenta: određivanje specifične površine i poroznosti, analiza morfologije i sastava površine SEM mikrofografijom i EDS analizom i analiza funkcionalnih grupa FTIR spektroskopijom,
- primena biosorbenta za uklanjanje Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona iz vode i analiza uticaja sledećih faktora: kontaktnog vremena, koncentracije jona metala, pH, temperature, količine biosorbenta, veličine čestica biosorbenta, brzine mešanja, međusobnog uticaja jona metala na efikasnost uklanjanja jona metala iz vode i
- ispitivanje mogućnosti regeneracije i ponovne upotrebe biosorbenta.

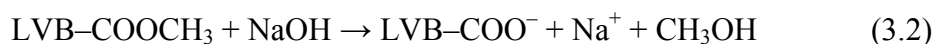
3.2 EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

3.2.1 Dobijanje biosorbenta

U ovoj disertaciji je kao biosorbent za uklanjanje jona teških metala iz vode korišćena kora ploda biljke *Lagenaria vulgaris* (divlji tip). Plodovi biljke su prikupljeni u jugoistočnom delu Srbije, sa različitih mesta, na nadmorskoj visini između 400 i 700 m, gde su rasli u prirodnim uslovima (bez navodnjavanja i primene agrrotehničkih mera). Ubrani plodovi biljke *Lagenaria vulgaris* su mehanički očišćeni od unutrašnjeg sadržaja, usitnjeni na komade veličine od 2 do 3 cm i isprani više puta dejonizovanom vodom da bi se uklonila prašina i gruba onečišćenja sa spoljašnje površine. Kora je nakon ispiranja samlevena čeličnim laboratorijskim blenderom (Waring, Nemačka), a zatim je izvršeno prečišćavanje biomase radi uklanjanja metala bioakumuliranih tokom rasta biljke i njena aktivacija.

Biomasa je tretirana rastvorom 0.3 M HNO₃ tokom 24 h uz povremeno mešanje. Nakon toga je isprana dejonizovanom vodom, potom ocedena i osušena na vazduhu, a zatim je tretirana rastvorom 0.1 M NaOH radi neutralizacije i hidrolize estarskih funkcionalnih grupa. Radi neutralizacije i uklanjanja zaostalih rastvorljivih materija, biomasa je više puta ispirana malim porcijama dejonizovane vode do postizanja neutralne reakcije. Prečišćena i aktivirana biomasa je centrifugirana na 3000 o min⁻¹ tokom 5 min; vodena faza je odbačena, a biomasa osušena na 55 ± 5°C u sušnici. Dobijeni biosorbent je prosejan kroz standardna čelična sita (OCT-DIDGITAL 4527-01, Nemačka) radi dobijanja frakcija odgovarajućih dimenzija čestica: 0.63 - 1.00; 1.00 - 1.25; 1.25 - 1.60 i 1.60 - 2.50 mm. Pripremljeni materijal je čuvan u polietilenskim posudama, zaštićen od vlage.

Proces prečišćavanja i aktivacije se može predstaviti na sledeći način:





Slika 3.1 Nativni biosorbent na bazi *L. vulgaris*



Slika 3.2 Biosorbent posle prečišćavanja i aktivacije

3.2.2 Ispitivanje sastava i strukture biosorbenta

3.2.2.1 Određivanje sadržaja celuloze

Sadržaj celuloze u biomasi je određivan Kušner-Hoferovom metodom. Suština ove metode je u uklanjanju lignina iz biomase, tretiranjem smešom azotne kiseline i etanola, nakon čega zaostaje celuloza čija se masa meri. U kiselj sredini lignin podleže reakciji nitrovanja (vezivanjem NO_3 grupe za aromatična jezgra) i procesu depolimerizovanja, čime se prevodi u oblik koji je rastvoran u etanolu i uklanja iz reakcione smeše.

Postupak je izveden na sledeći način: u balonu sa šlifom mase (m_1) izmerena je masa vazdušno suve biljne sirovine (m_2) sa tačnošću od ± 0.1 mg i tretirana sa 25 cm^3 sveže napravljene smeše od 20% HNO_3 i 80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ na vodenom kupatilu sa refluks kondenzatorom u toku 1 časa. Lignin nije uklonjen, ali smeša je zasićena proizvodima nitrovanja lignina. Reakcija je prekinuta, a smeša iz balona dekantovana kroz predhodno osušeni guč, čija je masa (m_3). Delimično delignificiranoj smeši je dodato ponovo 25 cm^3 smeše azotne kiseline i etil-alkohola, u balonu, i postupak je ponovljen još 1 h. Nakon tretmana dobijena smeša je prebačena na guč i isprana smešom kiseline i alkohola da se ukloni zaostali lignin, a zatim toplom destilovanom vodom do neutralne reakcije filtrata. Guč sa celulozom je zatim sušen u sušnici na temperaturi od 105°C do konstantne mase; potom je ohlađen u eksikatoru i izmerena je masa (m_4). Udeo celuloze određen je na osnovu razlike početne mase uzorka i ostatka na guču:

$$\text{Sadržaj celuloze, \%} = \frac{m_4 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.3)$$

gde je: m_1 – masa praznog suvog balona, m_2 – masa balona sa uzorkom, m_3 – masa praznog guča, m_4 – masa guča sa celulozom.

3.2.2.2 *Određivanje sadržaja lignina Klasovom metodom*

Metoda se zasniva na uklanjanju ekstrahujućih materija rastvornih u vodi: neorganskih jedinjenja, oligosaharida, tanina, proteina, alkaloida i sastojaka podložnih hidrolizi (polisaharida), nakon čega zaostaje lignin kao nerastvorni ostatak koji se filtrira, ispira, suši i meri.

Uzorak biomase je ekstrahovan destilovanom vodom na temperaturi ključanja uz refluktovanje, u periodu od tri sata. Postupak je još jednom ponovljen u istim uslovima. Ostatak je ispran i osušen u sušnici. U vegeglasu čija je masa (m_1) izmeren je 1 g (± 0.1 mg) ekstrahovane biljne sirovine. Suva materija je prebačena u erlenmajer i tretirana sa 15 cm³ 72% H₂SO₄ na sobnoj temperaturi da bi započela hidroliza. Nakon toga je u smešu dodavana destilovana voda, u cilju snižavanja koncentracije kiseline do 3%. Reakcija hidrolize je nastavljena još 1 h na temperaturi ključanja. Po završetku procesa vršeno je taloženje lignina i filtriranje kroz guč destilovanom vodom do postizanja neutralne reakcije. Guč mase (m_3) sa ligninom je sušen u sušnici na 105°C do apsolutno suvog stanja i meren (m_4). Sadržaj lignina određen je na osnovu razlike početne mase uzorka i ostatka na guču:

$$\text{Sadržaj lignina, \%} = \frac{m_4 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.4)$$

gde je: m_1 – masa praznog suvog vegeglasa, m_2 – masa vegeglasa sa uzorkom, m_3 – masa praznog guča, m_4 – masa guča sa ligninom.

3.2.2.3 *Određivanje proteina po Kjeldahl-u*

Ovom metodom se određuje sadržaj proteinskog azota u uzorku. Metoda se bazira na mineralizaciji biomase jakim mineralnim kiselinama i prevođenju azota u amonijum-sulfat. Dodavanjem jake baze, iz nagrađenog amonijum-sulfata se oslobađa amonijak koji se određuje acido-baznom titracijom (APHA, 1992).

U balon po Kjeldahl-u je pažljivo unesen tačno odmereni uzorak biomase od 2.0 g \pm 0.1 mg; potom je dodato 10 g pripremljenog katalizatora (smeša 15 g kristalnog K₂SO₄ i 1 g kristalnog CuSO₄), a zatim pažljivo 30 cm³ koncentrovane sumporne kiseline. Dodaci su pažljivim okretanjem balona izmešani, dok se nije dobila jednolična kaša. Balon sa uzorkom je zagrevan, u početku slabim plamenom sve do prestanka penušanja, a kada je ključanje postalo ravnomerno, plamen je pojačan. Razgradnja je završena nakon 1.5-2 h, kada je rastvor postao potpuno bistar, plavkasto-zelene boje. Posle hlađenja, smeša u balonu je razblažena dodavanjem 100-150 cm³ destilovane vode i pažljivo neutralisana

razblaženim rastvorom NaOH. Izdvojeni amonijak je predestilovan pomoću vodene pare, kondenzovan i neutralisan rastvorom H_2SO_4 ($c = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$) u erlenmajeru. Prevođenje amonijaka je potpuno završeno prelaskom $150\text{-}200 \text{ cm}^3$ destilata. Višak kiseline, koji nije utrošen za neutralizaciju amonijaka, titrisan je standardnim rastvorom NaOH ($c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$).

3.2.2.4 *Određivanje sadržaja vlage*

Sadržaj vlage u biosorbentu određen je gravimetrijskom metodom. Izmeren je najpre prazan, suvi vegeglas sa poklopcem (m_1) koji je prethodno sušen do konstantne mase, a onda je u njega dodata određena masa (oko 1 g) vazdušno suve biljne sirovine pripremljene za ispitivanje hemijskog sastava i izmerena je masa zatvorenog vegeglasa sa uzorkom (m_2) sa tačnošću od 0.1 mg ($m_2 = m_1 + 1.0 \pm 0.1 \text{ mg}$).

Vegeglas sa uzorkom je sušen u sušnici na temperaturi od 105°C u trajanju od 3 h i hlađen u eksikatoru do sobne temperature. Postupak sušenja je ponavljan do konstantne mase apsolutno suve biljne sirovine (m_3). Procentualni udeo vlage određen deljenjem mase datog uzorka pre i posle sušenja i množenjem dobijenog rezultata sa 100, prema jednačini (3.3):

$$\text{Sadržaj vlage, \%} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.5)$$

gde je: m_1 – masa praznog suvog vegeglasa, m_2 – masa vegeglasa sa uzorkom, m_3 – masa vegeglasa nakon sušenja.

3.2.2.5 *Određivanje sadržaja supstanci mineralnog porekla*

Sadržaj neorganskih materija određen je gravimetrijskom metodom, žarenjem biomase na visokoj temperaturi u peći za žarenje. Na ovaj način su sve organske materije sagorevanjem prešle u CO_2 i vodenu paru, a supstance mineralnog porekla zaostale u vidu nesagorivog ostatka – pepela.

Postupak je bio sledeći: u predhodno odžareni keramički tigl (m_1) odmeren je oko 1 g uzorka biljne sirovine predhodno sušene do konstantne mase na 105°C u trajanju od 3 h ($m_2 = m_1 + 1.0 \pm 0.1 \text{ mg}$). Biomasa je lagano žarena, najpre na rešou preko azbestne mrežice, a zatim direktno na plamenu Bunzenovog plamenika, pažljivo da ne dođe do pojave plamena. Kada je ostatak u tigliu postao jednolično sive boje, tigl je prebačen u zagrejanu laboratorijsku peć i žaren na temperaturi od $700 \pm 20^\circ\text{C}$, do konstantne mase. Udeo pepela je određen prema jednačini (3.4):

$$\text{Sadržaj pepela, \%} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.6)$$

gde je: m_1 – masa praznog izarenog keramičkog tigla, m_2 – masa tigla sa uzorkom biomase pre žarenja, m_3 – masa tigla sa uzorkom biomase posle žarenja.

3.2.2.6 *Elementalna analiza*

Elementalnom analizom LVB određen je procentualni sadržaj hemijskih elemenata ugljenika, vodonika, azota i sumpora u strukturi uzorka. Sadržaj kiseonika je dobijen oduzimanjem zbira ovih vrednosti od 100%.

Ispitivanje je izvršeno na elementalnom analizeru model 2400 Series II CHNS/O System (Perkin Elmer, SAD). Postupak rada je bio sledeći: mala količina tačno odmerenog uzorka (± 0.01 mg) je spaljena na visokoj temperaturi (1200°C) u struji kiseonika, pri čemu se sav ugljenik konvertovao u ugljen-dioksid, vodonik u vodenu paru, sumpor u sumpor-dioksid, a organski azot se redukovao do gasovitog N_2 .

Biosorbent je ispitan i na sadržaj teških metala u nativnom obliku, i posle prečišćavanja i aktivacije. Uzorci biosorbenta su razloženi kiselom mikrotalasnom digestijom ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) pomoću mikrotalasne peći (Ethos, Milestone, Italija) i analizirani na sadržaj metala primenom atomskog emisionog spektrometra sa induktivno kuplovanom plazmom, model 6500 Duo sa CID86 čip detektorom (Thermo Scientific, Velika Britanija).

3.2.2.7 *Određivanje pH nultog naelektrisanja (pH_{pzc})*

pH vrednost tačke nultog naelektrisanja (*zero point charge*) predstavlja stanje površine materijala kada je suma negativnog naelektrisanja jednaka sumi pozitivnog naelektrisanja. Ova veličina se određuje na osnovu promene pH rastvora odgovarajućeg elektrolita pod uticajem biosorbenta.

Kao osnovni elektrolit korišćen je NaNO_3 koncentracije 0.1 M. Napravljena je serija rastvora ovog elektrolita u opsegu inicijalnog pH od 2 do 10, koji je podešavan razblaženim rastvorima HNO_3 ili NaOH (0.01/0.1 M). Zapremina od po 50 cm^3 pripremljenih rastvora je prebačena u polietilenske bočice sa zatvaračem. Izmeren je ponovo pH rastvora i obeležen kao pH_i . U bočice je dodato po 0.2 g biosorbenta i suspenzija je ostavljena u periodu od 24 časa uz povremeno mućkanje. Nakon 24h izmeren je ponovo pH rastvora i obeležen kao pH_f . Na osnovu izmerenih vrednosti se crta grafik $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$. Vrednost pH koja se nije promenila tokom 24 h je pH tačke nultog naelektrisanja.

3.2.2.8 *Boehm-ove titracije*

Boehm-ova metoda služi za određivanje sadržaja kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini sorbenata (Boehm, 1966; Boehm, 1994; Goertzen i sar., 2010; Oickle i sar.,

2010). Ova tehnika se bazira na selektivnoj neutralizaciji kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa titracijom bazama različite jačine. Metoda je brza, jednostavna i ima dobru reproduktivnost. Zasniva se na pretpostavci da se svaka kiselina funkcionalna grupa date konstante pKa može neutralizovati bazom koja ima veću vrednost ove konstante. U metodi se koriste baze: natrijum-hidrogenkarbonat ($pK_a = 6.37$), natrijum-karbonat ($pK_a = 10.25$) i natrijum hidroksid ($pK_a = 15.74$), koje neutralizacijom ne daju taloge, niti stupaju u druge specifične reakcije sa sorbentom. Pretpostavlja se da natrijum-hidrogenkarbonat neutralizuje samo karboksilne grupe, natrijum-karbonat karboksilne i fenolne grupe, a natrijum-hidroksid sve prisutne kisele grupe na površini sorbenta. Pretpostavka da se vrši neutralizacija samo kiseoničnih funkcionalnih grupa, a pritom se zanemaruju azotne, fosforne, sumporne i druge kisele funkcionalne grupe, čini ovu metodu nepotpunom. Pri malom udelu ovih heteroatoma u uzorku, rezultati dobijeni Boehmovim titracijama su uporedivi sa rezultatima drugih tehnika strukturne analize.

Kiseonične kisele funkcionalne grupe u LVB su određene potenciometrijskom titracijom Boehm-ovom metodom upotrebom baznih rastvora NaOH, Na_2CO_3 i $NaHCO_3$. Rastvori baza su sveže pripremani i čuvani u atmosferi azota. Uzorci LVB su protonovani rastvorom 0.01 M HCl u toku 2 h. Nakon toga su ispirani i sušeni u sušnici na $40^\circ C$ da bi se uklonio višak kiseline. Titracije su rađene u zatvorenoj staklenoj ćeliji na $25.0 \pm 0.5^\circ C$, upotrebom digitalne birete Solarus (Hirschman, SAD), u atmosferi azota. Izmereno je tačno 0.5 g (± 0.1 mg) protonovanog LVB i suspendovano u 100 cm^3 0.1 M $NaNO_3$ da bi se održala konstantna jonska jačina tokom titracije. Jedan sat pre i u toku titracije, azotom je barbotiran rastvor, da bi se izbeglo rastvaranje ugljen dioksida iz vazduha. Kontrolni eksperiment je rađen u istim uslovima, bez upotrebe biosorbenta.

3.2.2.9 *Određivanje ukupnih baznih grupa*

Po analogiji sa titracijom kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa bazama različite jačine, postoji metoda za određivanja baznih funkcionalnih grupa na površini sorbenata. Pomoću kiselina različite jačine neutralizacijom se može odrediti udeo različitih baznih grupa. Metod koji je najčešće korišćen u literaturi je titracija rastvorom HCl na osnovu koje se određuju samo ukupne bazne funkcionalne grupe sorbenata.

Za određivanje ukupne koncentracije baznih funkcionalnih grupa, 0.2 g (± 0.1 mg) LVB suspendovano je u 50 cm^3 0.1 mol dm^{-3} rastvora HCl i nakon mešanja u trajanju od 24 h, suspenzija je profiltrirana. Filtrati zapremine 20 cm^3 su titrovani sa 0.1 mol dm^{-3} NaOH uz pretpostavku da HCl prethodno neutralizuje sve bazne funkcionalne grupe na površini.

3.2.2.10 *Ispitivanje karakteristika površine biosorbenta*

Za ispitivanje karakteristika površine biosorbenta korišćene su sledeće metode:

- Određivanje specifične površine i poroznosti,

- Skening elektronska mikroskopija (SEM),
- Energetska disperziona spektroskopska analiza (EDS) i
- Fourijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR).

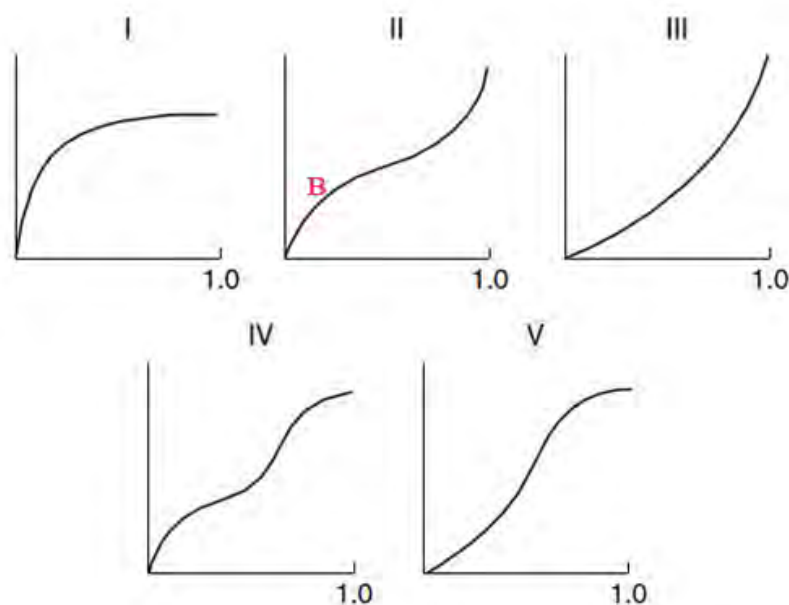
Određivanje specifične površine i poroznosti

Određivanje specifične površine i dimenzija pora praškastih i poroznih materijala bazira se na adsorpciji gasa na njihovoj površini. Postupak se izvodi u specijalnim instrumentima za merenje poroznosti, gde se osušeni uzorak poznate mase dovodi u kontakt sa gasom na različitim pritiscima i pritom se određuje korelacija odnosa pritiska i zapremine adsorbovanog gasa. Zasićenje koje pritom nastaje na površini ispitivanog materijala odgovara formiranju monomolekulskog adsorpcionog sloja. Najčešći gasovi koji se koriste su azot i argon, pri čemu je azot pogodniji jer ima permanentni kvadrupolni momenat odgovoran za dobro definisani monosloj na većini ispitivanih praškastih površina. Za određivanje specifične površine materijala i raspodele pora, primenjuju se brojni teorijski modeli, koji se najčešće baziraju na različitim oblicima grafičkih zavisnosti (Rouquerol i sar., 1999).

U ovoj disertaciji za određivanje specifične površine i poroznosti biosorbenta na bazi kore biljke *Lagenaria vulgaris* korišćena je metoda Brunauer-a, Emmett-a i Teller-a (BET metoda). Ona predstavlja najpoznatiji i najčešće korišćen model za interpretaciju monoslojne adsorpcije gasa pri određivanju površine adsorbensa i uopšteno mnogih poroznih materijala. BET jednačina se u linearnoj formi može predstaviti kao:

$$\frac{1}{n\left(\frac{p^0}{p} - 1\right)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{p}{p^0} \quad (3.7)$$

gde su: p i p^0 ravnotežni pritisak i pritisak gasa pri zasićenju na temperaturi adsorpcije, n je ukupna masa adsorbovanog gasa, dok se veličina n_m odnosi na količinu jednog adsorbovanog sloja (monoslojni kapacitet). Konstanta BET je c , mera intenziteta interakcije adsorbent-adsorbat. Na slici 3.4 je prikazano pet osnovnih tipova izoterma.



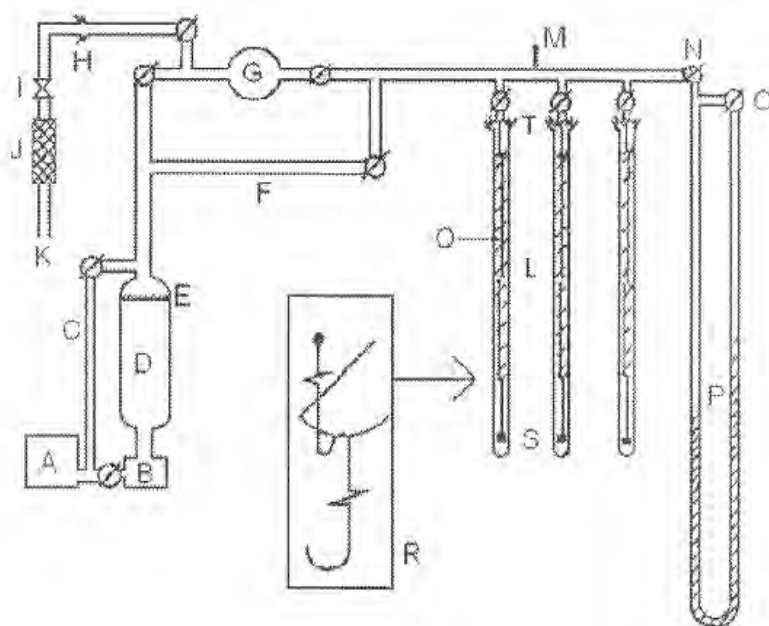
Slika 3.3 Osnovni tipovi izoterma

Tip I se sreće kod čvrstih materijala sa dimenzijama pora reda veličine nekoliko molekulskih prečnika. Kako su pore nedovoljno široke da bi omogućile formiranje više od jednog sloja, tip I je svojstven hemisorpciji. Za ovaj tip izoterme je karakterističan skoro horizontalni plato kao posledica postizanja granične vrednosti adsorpcije. Tip II predstavlja višeslojnu adsorpciju. Na ovom tipu krivih se zapaža jedan izrazito linearni deo, tzv. B-tačka. Smatra se da je na ovoj tački monosloj potpuno formiran što se i koristi za određivanje monoslojnog kapaciteta. Izoterme tipa III pokazuju konveksnost celom dužinom prema x-osi, što se tumači interakcijom između čestica adsorbata; čestice koje su se već adsorbovale, teže da poboljšaju adsorpciju drugih čestica iz unutrašnjosti faze. Tip IV je karakterističan za mezoporozne adsorbense i pri nižim pritiscima ima oblik izoterme II, dok na višim pritiscima dolazi do pada nagiba. Na pritisku zasićenja, izoterma zalazi u deo gde je kontinualna adsorpcija. Ovaj deo izoterme, paralelan x-osi, se pripisuje ispuni velikih pora kapilarnom kondenzacijom. Kod tipa V, izoterma postiže plato pri dosta visokim relativnim pritiscima i to u polju kome odgovara višeslojna adsorpcija. Tip V se javlja pri adsorpciji adsorbata na mezoporoznim ili mikroporoznim adsorbensima (Fraissard i Conner, 1997).

Za dobijanje količine adsorbovanog azota potrebna je linearna zavisnost između $1/[n(p^0/p)-1]$ i p/p^0 . Ovaj linearni deo krive ograničen je na jedan deo izoterme, uglavnom između 0.05 - 0.30. Nagib i odsečak krive se koriste za određivanje količine azota adsorbovanog u monosloju i za izračunavanje specifične površine. Kod metode sa jednom tačkom, koja predstavlja uprošćeni vid BET metode, bira se tačka na krivoj čiji odsečak ima vrednost nula ili malu pozitivnu vrednost, a nagib BET krive se koristi za

izračunavanje specifične površine. Izračunata površina će zavisiti od metode koja se koristi, kao i parcijalnih pritisaka na kojima se vrše merenja.

Kod materijala sa relativno malom specifičnom površinom, kao što je LVB, koristi se takozvana metoda t-grafika za određivanje površine pora i spoljašnje površine sorbenta. Ova metoda, koju su razvili Lippens i Deboer (1965), bazira se na činjenici da je ukupna količina adsorbovanog azota aditivna suma adsorbovanog gasa u porama i na spoljašnjoj površini. Oni su zaključili da su krive višeslojne adsorpcije azota, na različitim pritisacima pri konstantnoj temperaturi, identične za širok spektar sorbenata, u odsustvu kapilarne kondenzacije.



Slika 3.4 Šematski prikaz McBain-ove vage

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| A - mehanička pumpa | K - veza sa uvodnim gasom |
| B - difuziona pumpa | L - cevi za smeštanje uzorka |
| C - linija za premošćavanje | M - Pirani merač vakuumu |
| D - trap za tečni azot | N - priključak za manometar |
| E - prigušni ventil | O - krak za evakuaciju |
| F - linija za premošćavanje | P - živin manometar |
| G - balon zapremine 1 dm ³ | Q - kvarcna spirala |
| H - veza sa ulaznom strujom gasa | R - mesto kačenja uzorka za spiralu |
| I - igličasti ventil | S - uzorak |
| J - kolona sa sušačem | T - veza preko vakuum slavina |

Pojava višeslojne sorpcije je matematički modelovana radi izračunavanja statističke debljine sloja (thickness, t) u funkciji povećanja relativnog pritiska (p/p^0). Eksperimentalna adsorpciona izoterma se transformiše u t-grafik tako što se adsorbovana količina gasa, n , predstavlja u zavisnosti od t . Odavde je eksperimentalna adsorbovana

zapremina predstavljena u funkciji statističke debljine za svaku vrednost p/p^0 . Linearna oblast leži između monosloja i kapilarne kondenzacije. Nagib krive t-grafika je jednak spoljašnjoj površini, odnosno površini onih pora koje nisu mikropore, imajući u vidu da su mezopore, makropore i spoljašnja površina u mogućnosti da formiraju višesloj, dok mikropore koje su već popunjene ne mogu više učestvovati u sorpcionom procesu.

U ovoj disertaciji određivanje specifične površine i poroznosti materijala vršeno je generisanjem adsorpcionih i desorpcionih izoterma azota, u statičkim uslovima, na temperaturi tečnog azota (-196°C) (Babić i sar., 2004). Za ova merenja korišćena je Mak Benova (McBain) vaga čiji je šematski prikaz dat na slici 3.5. Promena mase uzorka usled adsorpcije ili desorpcije gasa određivana je iz promene dužine kvarcne spirale na koju je okačen uzorak. Pre početka merenja uzorak je degaziran na 120°C i vakuumiran u toku 24 h. Postignuti vakuum meren je pomoću Piranijevog vakuometra. U opsegu veličina reda mbar merenje pritiska vršeno je živinim manometrom.

Skening elektronska mikroskopija (SEM)

Skening elektronska mikroskopija predstavlja metodu na osnovu koje se stiču informacije o morfologiji, sastavu i drugim svojstvima površine ispitivanog uzorka. Upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM – scanning electron microscopy) dobijaju se mikrofotografije površine uzorka uz pomoć snopa elektrona visoke energije koji intereaguju sa površinom uzorka dajući signal. Zbog vrlo uskog elektronskog snopa, SEM mikrofotografije imaju vrlo veliku dubinu u polju što daje karakterističan trodimenzionalni prikaz koristan za razumevanje strukture površine. Na skenirajućem elektronskom mikroskopu je moguć širok opseg uvećanja, tačnije, od 10 pa čak do 500000 puta. Rezolucija posmatrane površine je reda veličine 1 nm.

Da bi se uzorak mogao posmatrati SEM-om, njegova površina mora biti električno provodna i ne sme akumulirati elektrostatičko naelektrisanje. Uzorci koji ne provode struju se prevlače ultratankim slojem elektroprovodnog materijala, obično zlata. Na ovaj način se osim povećanja provodljivosti površine, pojačavaju signal i rezolucija, a naročito kod elemenata koji imaju niske atomske brojeve.

U ovom radu primenjen je skening elektronski mikroskop model SEM Joel JSM-6460 LV (Joel, Japan). Ispitana je morfologija površine, kao i dimenzije pora i zidova (filamenata) u uzorcima nativne i aktivirane biomase i nakon adsorpcije teških metala. Uzorci su pre SEM analize sušeni 4 h na temperaturi od 110°C , a zatim su pripremani napanjanjem tankim provodnim slojem zlata, pri jačini struje od 30 mA na rastojanju od 50 mm tokom 180 s (BAL-TEC SCD 005, Balzers, Nemačka). Radni napon akceleracije je bio 25 keV. Upotrebljeni napon obezbeđuje snop primarnih elektrona prečnika 10 nm na radnom rastojanju od 10 mm, koji se fokusiraju prema površini uzoraka elektromagnetnim sočivima i pomeraju se od tačke do tačke. Prečnik tačkica se kreće od 25 do 40 nm zavisno od stepena uvećanja. Pri snimanju su korišćene brzine snimanja: 3, i super-fina brzina, 4. Ispitivani uzorci su snimani pri različitim uvećanjima koja su navedena na samim fotografijama.

Energetska disperzna spektroskopska metoda (EDS)

Energetska disperzna spektroskopska metoda služi za ispitivanje kvalitativnog i semi-kvantitativnog elementarnog sastava površine čvrstih uzoraka. Ova tehnika osim elementarnog sastava može dati podatke i o tome gde se dati elementi nalaze na površini. Metoda se zasniva na emitovanju karakterističnih x-zraka pod uticajem snopa elektrona elektronskog mikroskopa, koji se registruju specijalnim detektorom. U detektoru se nalazi kristal koji apsorbuje energiju x-zraka generišući elektrone koji stvaraju električni impuls. Dobijeni signal je proporcionalan energiji karakterističnih x-zraka određenog elementa. EDS sistem je tipično povezan sa SEM mikroskopom, tako da se analize vrše istovremeno.

Infracrvena spektroskopija

Za kvalitativnu analizu funkcionalnih grupa i strukture različitih molekula i materijala organskog i neorganskog porekla koristi se infracrvena spektroskopija (IR). Infracrvena oblast elektromagnetnog spektra u kojoj se primenjuje ova tehnika obuhvata talasne dužine zračenja između 2.5 i 400 μm , odnosno talasne brojeve između 4000 i 400 cm^{-1} . Molekule karakterišu specifične frekvencije infracrvene oblasti, koje su direktno povezane sa njihovim vibracionim oscilacijama. Apsorpcija elektromagnetnog zračenja, koja je posledica vibracija molekula, registruje se u vidu pikova koji čine infracrveni spektar nekog jedinjenja. Dobijeni pikovi u spektru odgovaraju određenim funkcionalnim grupama čije se prisustvo može potvrditi na osnovu tabličnih podataka i neophodnog iskustva u tumačenju IR spektara. Savremeni instrumenti imaju mogućnost primene Furijeove analize (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) što obezbeđuje smanjenje šuma, upotrebu viših energija i bolju rezoluciju spektara. FTIR spektrometri su zamenili disperzione instrumente za većinu aplikacija zbog svoje superiorne brzine i osetljivosti i mogućnosti da simultano registruju i softverski obrađuju čitav spektar.

Infracrvena analiza uzoraka native, aktivirane i biomase nakon tretmana model rastvora ispitivanih metala, vršena je snimanjem spektara metodom KBr pastile. Uzorci biosorbenta su prvo osušeni na 80°C, usitnjeni u ahatnom avanu i prosejani kroz polipropilensko sito dimenzija 8 μm . Zatim su pomešani sa kalijum-bromidom u masenom odnosu 1:150 (1.0 mg uzorka i 150 mg KBr), a zatim sušeni 6 h na 80°C i presovani u prozirnu pastilu pod pritiskom od 200 MPa. Kao referentni uzorak je korišćen čist kalijum-bromid. Uzorci su snimani transmissionom tehnikom. Snimanje je vršeno na FTIR spektrometru BOMEM MB-100 (Hartmann i Braun, Kanada) u spektralnom opsegu 4000-400 cm^{-1} sa rezolucijom od 2 cm^{-1} .

Tabela 3.1 Karakteristične IR trake funkcionalnih grupa

Funkcionalna grupa	Područje (cm⁻¹)		
Etri	1310-1000		2850-2800
Ciklični etri	840-800	1025-1141	3050-3000
Alkoholi (Ar-OH i R-OH)	1260-970	1450-1200	3650-3200
Amini	1650-1400	3000-2000	3500-3300
Aldehidi		1765-1645	2900-2680
Ketoni		1775-1650	
Estri	1330-1050	1790-1650	
Aromatična jedinjenja	900-650	1625-1570	3080-3030
Hinoni		1680-1550	
Karboksilne kiseline	1610-1550	1800-1650	3550-2500
Laktoni	1300-1100	1840-1730	
Anhidridi	1050-900	1870-1725	
Alifatične grupe	1395-1365	1470-1430	3000-2840

3.2.3 Primena biosorbenta za uklanjanje Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona iz vode

Uklanjanje Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona biosorbentom na bazi kore *Lagenaria vulgaris* je ispitivano u stacionarnim uslovima. Eksperimentalni uslovi su predviđeni na osnovu preliminarnih ispitivanja. Tipičan eksperiment je podrazumevao tretman 250 cm³ radnog rastvora ispitivanog metala, koncentracije 50 mg dm⁻³ sa 1.0 g prethodno pripremljenog biosorbenta (koncentracija LVB 4.0 g dm⁻³), granulacije 1.00 – 1.25 mm, u Erlenmajerovom sudu. Radni rastvori jona metala su pripremani od osnovnih rastvora metala koncentracije 1000 mg dm⁻³. Tokom tretmana rastvor je neprekidno mešan magnetnom mešalicom, i održavan na konstantnoj temperaturi, termostatiranjem pomoću cirkulacionog vodenog kupatila. Inicijalni pH rastvora je podešavan na odgovarajuću vrednost pomoću rastvora HNO₃ ili NaOH, koncentracija 0.1 ili 0.01 mol dm⁻³, uz pH-metar sa staklenom elektrodom (SensIon 3, Hach, SAD). Rastvori nisu puferisani zbog mogućeg kompleksirajućeg delovanja sastojaka pufera, što bi uticalo na efikasnost sorpcije metala biosorbentom. Pre dodavanja biosorbenta, rastvor jona metala je intenzivno mešan, kako bi se obezbedilo što efikasnije suspendovanje biomase. Momenat dodavanja LVB u rastvor je predstavljao početak tretmana. U određenim vremenskim intervalima uzimani su alikvoti (5.0 cm³) rastvora i čestice biosorbenta su odmah uklonjene filtracijom kroz 0.45 μm membranski filter od regenerisane celuloze (Agilent Technologies, Namačka). Uzorci su konzervirani dodavanjem 0.10 cm³ koncentrovane HNO₃ i analizirani su na rezidualne koncentracije jona metala korišćenjem plamenog atomskog apsorpcionog spektrofotometra FAAS (model Avanta, GBC, Australija). Tokom čitavog tretmana praćena je promena pH rastvora.

Kontrolni eksperimenti su izvedeni u identičnim uslovima bez biosorbenta, kako bi se proverilo da li postoji gubitak jona metala zbog adsorpcije na zidovima Erlenmajer-ovih sudova i drugom priboru.

Svi eksperimenti su rađeni u triplikatu, a rezultati su izraženi kao srednja vrednost ±SD. Statistička analiza, proračun i obrada podataka su sprovedeni upotrebom softvera OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, SAD).

Sorpcioni kapacitet je izračunat iz razlike inicijalne i rezidualne koncentracije jona metala u momentu uzorkovanja, prema sledećoj jednačini:

$$q_t = \frac{(c_i - c_t) \cdot V}{m_{LVB}} \quad (3.8)$$

gde je q_t sorpcioni kapacitet jona metala (mg g⁻¹) u vremenu t , c_i i c_t su inicijalna koncentracija jona metala i koncentracija u određenom vremenu t (mg dm⁻³), V je zapremina rastvora jona metala (dm³) i m_{LVB} je masa biosorbenta (g).

Efikasnost uklanjanja metalnih jona je izračunata na osnovu sledeće jednačine:

$$RE(\%) = \frac{(c_i - c_t)}{c_i} \times 100 \quad (3.9)$$

3.2.3.1 Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje jona metala

Kinetički eksperimenti su rađeni sa 250 cm³ radnog rastvora jona metala početne koncentracije od 50.0 mg dm⁻³, inicijalnog pH 5.0, tretiranog sa 1.0 g biosorbenta, granulacije 1.00 – 1.25 mm. Rastvori su tokom tretmana mešani na magnetnoj mešalici brzinom od 200 omin⁻¹ i termostatirani na 25.0±0.5°C. Uzorci su uzimani u sledećim vremenskim intervalima: 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 40, 60, 90, 120 i 180 min i analizirani na sadržaj metalnih jona.

3.2.3.2 Uticaj koncentracije jona metala na njihovo uklanjanje

Uticaj koncentracije jona metala na efikasnost uklanjanja pomoću LVB je ispitivan pri inicijalnim koncentracijama od: 20, 50, 100, 200, 300 i 400 mg dm⁻³ u periodu od 120 min, na pH 5.0 i temperaturi 25.0±0.5°C. Eksperimentalni rezultati su upoređeni sa odgovarajućim izotermnim teorijskim modelima: Langmuir-ovim, Freundlich-ovim i Temkin-ovim, koji se uobičajeno koriste za opisivanje sorpcije.

3.2.3.3 Uticaj pH na uklanjanje jona metala

Uticaj pH rastvora na efikasnost uklanjanja metala pomoću LVB ispitivan je sa radnim rastvorima metala koncentracije 50.0 mg dm⁻³ kojima su podešavane početne pH vrednosti na: 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 i 7.0 pomoću rastvora HNO₃ ili NaOH. Koncentracija LVB je bila 4.0 g dm⁻³. Uzorci za analizu sadržaja metala su uzimani u periodu od 120 minuta.

3.2.3.4 Uticaj temperature na uklanjanje jona metala

Tretmani su rađeni na temperaturama od: 10, 20, 25, 30, 40 i 50°C, koje su održavane pomoću cirkulacionog vodenog kupatila. Tretmani rastvora na 40 i 50°C rađeni su primenom refluxa kondenzatora, da bi se sprečio gubitak vodene faze tokom tretmana, zbog isparavanja. Koncentracija metala je bila 50.0 mg dm⁻³, inicijalni pH 5.0, a uzorci su uzimani u periodu od 120 min tretmana.

3.2.3.5 Uticaj količine biosorbenta na uklanjanje jona metala

Uticaj količine biosorbenta na efikasnost uklanjanja jona metala ispitivan je tretmanom 250.0 cm³ rastvora metala, inicijalne koncentracije 50 mg dm⁻³, pri sledećim koncentracijama LVB: 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 i 8.0 g dm⁻³ u periodu od 120 min.

3.2.3.6 Uticaja veličine čestica biosorbenta na uklanjanje jona metala

Ispitivanje uticaja dimenzija čestica biosorbenta vršeno je korišćenjem LVB sledećih opsega granulacije: <0.63; 0.63 - 1.00; 1.00 - 1.25; 1.25 - 1.60 i 1.60 - 2.50 mm. Serije rastvora jona metala zapremine 250.0 cm³, koncentracije 50 mg dm⁻³, tretirane su sa 4.0 g dm⁻³ LVB različitih dimenzija čestica, tokom 120 min. Po završetku tretmana, uzorci biomase su odvojeni od vodene faze, osušeni na 55.0±0.5°C u sušnici i sačuvani za ispitivanje sadržaja metala.

3.2.3.7 Uticaj brzine mešanja na uklanjanje jona metala

Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja jona metala ispitivan je pri brzinama magnetne mešalice od: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 i 500 omin⁻¹, u periodu od 120 minuta. Ostali parametri su bili kao kod prethodnih tretmana. Brzina mešanja, odnosno rotacije magneta, merena je pomoću laserskog tahometra, model DT6234C (Sinometer, Kina).

3.2.3.8 Međusobni uticaj jona metala na njihovo uklanjanje

Međusobni uticaj jona ispitivanih metala na efikasnost njihovog uklanjanja pomoću LVB ispitivan je u rastvorima binarnih i ternernih smeša metala. Tretirani su sledeći rastvori metalnih jona: Pb i Cd, Pb i Zn, Zn i Cd (koncentracija svakog metala je bila 50 mg dm⁻³; ukupna koncentracija smeše rastvora dva metala 100 mg dm⁻³), kao i ternerni rastvor: Pb, Cd i Zn (koncentracija svakog metala je bila 50 mg dm⁻³; ukupna koncentracija smeše rastvora tri metala 150 mg dm⁻³). Zapremine rastvora su bile 500 cm³ i uzimani su uzorci za analizu, zapremine 10 cm³, u sledećim vremenskim periodima: 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 40, 60, 90, 120 i 180 min. Svi ostali uslovi su bili kao u prethodnim eksperimentima. Po završetku tretmana, uzorci biomase su odvojeni od vodene faze, osušeni na 55.0±0.5°C u sušnici i sačuvani za ispitivanje sadržaja metala.

3.2.3.9 *Regeneracija i ponovna upotreba biosorbenta*

Mogućnost ponovnog korišćenja biosorbenta u direktnoj je korelaciji sa sorpcionim potencijalom materijala (Wankasi i sar., 2006; Ho i sar., 2000; Goyal i sar., 2008). Eksperimenti ispitivanja regeneracije i ponovne upotrebe LVB vršeni su tako što je nakon tretmana rastvora jona metala, pod standardnim uslovima, biomasa kvantitativno odvojena od vodene faze i dobro isprana demineralizovanom vodom. Regeneracija biomase je izvršena tretiranjem sa 100 cm³ rastvora HNO₃ koncentracije 0.3 mol dm⁻³ kao desorpcionim agensom u Erlenmajerovom sudu u periodu od 60 min. Proces desorpcije je vršen uz mešanje na magnetnoj mešalici sa brojem obrtaja od 200 min⁻¹, na temperaturi od 25.0±0.5°C. Alikivot od 10 cm³ je ostavljen za analizu jona metala. Nakon desorpcije metala, biomasa je tretirana rastvorom NaOH i isprana demineralizovanom vodom do neutralne reakcije. Ovako dobijena biomasa je korišćena u identičnom tretmanu vodenog rastvora metalnih jona. Sorpcija i desorpcija su ponovljene u 6 istovetnih ciklusa, kako bi se odredio potencijal ponovnog korišćenja adsorbenta.

Uzorak biomase 4.0 g dm⁻³ je bio izložen dejstvu rastvora pojedinačnih metala Pb(II), Cd(II) i Zn(II), koncentracije 400 mg dm⁻³ na temperaturi od 25±0.5°C u toku 180 min. Po isteku vremena kontakta, biomasa je odvojena filtracijom, dobro isprana demineralizovanom vodom i radi desorpcije metala prelivena sa 100.0 cm³ 0.1 M HNO₃ te stavljena na magnetnu mešalicu 60 min. Tokom mešanja, uzimani su uzorci filtrata u vremenu. Alikivot od 10 cm³ je ostavljen za analizu jona metala. Biomasa je odvojena iz vodene faze i isprana dejonizovanom vodom. Regeneracija biomase je izvršena sledećim postupkom: biomasa je rekondicionirana (deprotonovana) tretiranjem sa 0.1 M rastvorom NaOH u periodu od 60 min na magnetnoj mešalici sa brojem obrtaja od 200 rpm. Dalje, ona je temeljno ispirana sve dok pH vode nije pokazao neutralnu vrednost i potom sušena na 55±0.5°C do konstantne mase. Metal-desorbovana LVB je korišćena kao regenerisani sorbent u pet ponovljenih sorpciono-desorpcionih ciklusa, kako bi se odredio potencijal ponovnog korišćenja adsorbenta.

4 REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 KARAKTERISTIKE BIOSORBENTA NA BAZI KORE *LAGENARIA VULGARIS*

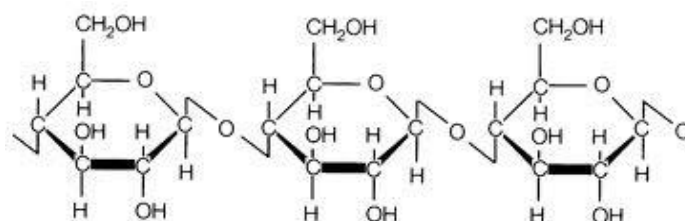
4.1.1 Rezultati ispitivanja sastava i strukture biosorbenta

Analiza strukturnih komponenata biosorbenta na bazi kore *Lagenaria vulgaris* pokazuje da se ovaj materijal pretežno sastoji od celuloze i lignina (tabela 4.1). Ovo su tipični strukturni sastojci drvenastih biljaka i kore mnogih drugih sličnih plodova (bundeve, klip kukuruza, kesten, lešnik, kikiriki, i dr.). Celuloza je najrasprostranjeniji ugljeni hidrat, sastavljen od linearno povezanih jedinica D-glukoze (slika 4.1). Glavni je sastojak svih biljnih ćelija. Ne rastvara se u vodi, ni u razblaženim kiselinama i bazama. Formula celuloze je $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Tabela 4.1 Strukturni i granulometrijski sastav LVB

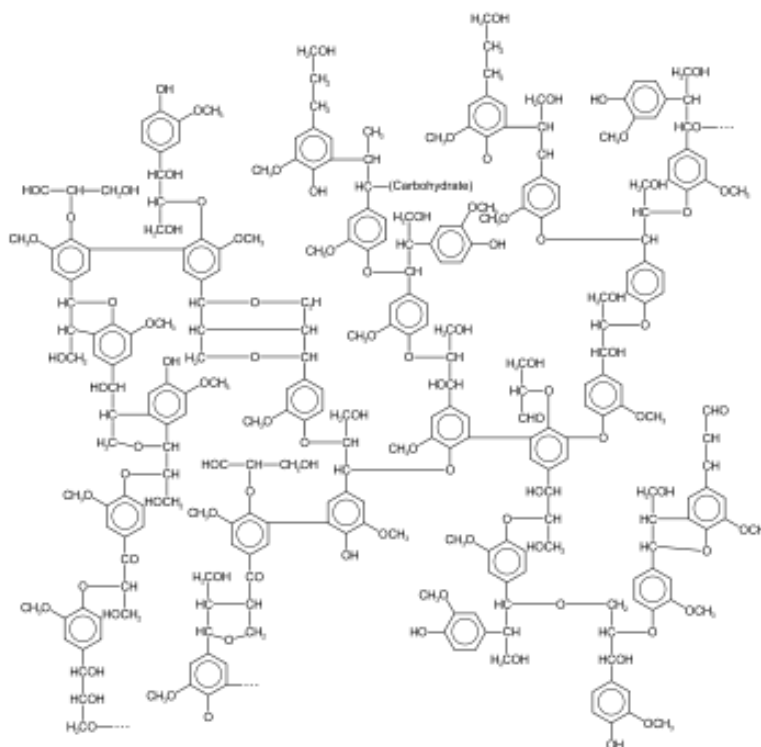
Parametar	Vrednost
Celuloza	54.80 ±0.90%
Lignin	40.30±0.50%
Proteini	< 0.10%
Pepeo	0.28±0.04%
Vlaga	3.80±0.14%
Gustina	0.45 g cm ⁻³
Nasipna težina	103.0 kg m ⁻³

Potpunom hidrolizom daje D-glukozu. Ove karakteristike celuloze su od velikog značaja za upotrebu LVB, jer čine materijal hemijski i mehanički stabilnim i otpornim na vodene rastvore.



Slika 4.1 Struktura celuloze

Lignin podrazumeva grupu makromolekulskih jedinjenja izgrađenih od fenilpropanskih jedinica. U sastav molekula ulaze metoksil, acetil i formil grupe (slika 4.2).



Slika 4.2 Struktura lignina

Lignin različitih biljnih vrsta se dosta razlikuje. Prirodni lignin podleže hemijskim promenama pod uticajem povišene temperature. Lignin je kao prostorni polimer stabilan u kontaktu sa vodom i na delovanje slabih kiselina i baza. Njegova trodimenzionalna struktura, protkana molekulima celuloze, daje biosorbentu izrazitu tvrdoću i mehaničku stabilnost, što je od presudnog značaja za primenu LVB. Iz ovih razloga LVB u kontaktu sa vodom ne bubri i ne menja svoj makroskopski i mikroskopski oblik. Takođe, nakon odvajanja od vodene faze LVB se lako ispire, cedi i suši, što je važno za njegovu ponovnu upotrebu. Obe strukturne komponente biosorbenta u svom sastavu sadrže veliki broj različitih kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje su odgovorne za vezivanje jona teških metala. Rezultati vrste, udela i karakteristika pojedinih funkcionalnih grupa biće predstavljeni u daljem tekstu.

Mineralne materije biosorbenta predstavljaju alkalne i zemnoalkalne metale koje biljka akumulira tokom svog rasta. Ova neorganska frakcija je uglavnom inkorporirana u jako razvijenu poroznu strukturu biomase i nalazi se u sprezi sa površinskim funkcionalnim grupama. Sadržaj pepela u LVB je prilično mali (tabela 4.1), što se smatra dobrom karakteristikom imajući u vidu da drugi slični materijali imaju znatno veći sadržaj pepela (Johnson i sar., 2002).

Sadržaj vlage u LVB od 3.8% se može smatrati relativno malim (tabela 4.1). Biosorbent očigledno ne zadržava veliku količinu vode u svojoj strukturi, zbog čega se može čuvati na vazduhu, a da ne dođe do slepljivanja čestica i promene granulacije. Ova karakteristika je od posebnog značaja za jednostavno rukovanje biosorbentom kod primene u velikim sistemima za prečišćavanje vode.

Kada su u pitanju čvrsti, usitnjeni materijali, kao što je LVB na osnovu vrednosti gustine može se govoriti o unutrašnjoj strukturi materijala, tj. o njegovoj poroznosti i načinu na koji su čestice upakovane u prostoru. Materijali sa manjom gustinom pokazuju veću makroskopsku poroznost i imaju više zarobljenog vazduha u strukturi. Osim ove tzv. realne gustine, važan parametar je i nasipna težina. Oba parametra u slučaju LVB imaju relativno male vrednosti koje su inače karakteristične za sirove biosorbente (tabela 4.1). Gustina je posebno važna karakteristika kada se biosorbenti primenjuju u protočnim uslovima. Materijali sa manjom gustinom i nasipnom težinom obezbeđuju bolji protok tečnosti kroz kolone, što omogućava veću efikasnost procesa.

4.1.1.1 *Elementalni sastav*

Rezultati elementalne analize pokazuju da se biosorbent na bazi *L. vulgaris* uglavnom sastoji od ugljenika, kiseonika i vodonika. Udeo azota je zanemarljiv, što je karakteristika ligno-celuloznih materijala. U ispitivanim uzorcima, takođe, nema sumpora. Sadržaj kiseonika je dobijen tako što je zbir udela ostalih elemenata sabran i oduzet od sto, jer se korišćenom metodom sadržaj kiseonika jedino tako može odrediti.

Tabela 4.2 Elementalni sastav LVB

Uzorak	Udeo hemijskog elementa u strukturi uzorka (%)			
	C	O	H	N
nativni LVB	52.45	41.43	6.12	< 0.01
aktivirani LVB	52.12	41.84	6.04	< 0.01

Razlika u elementalnom sastavu biosorbenta pre i posle aktivacije je relativno mala. Imajući u vidu da se aktivacijom, odnosno tretmanom nitratnom kiselinom uglavnom postiže hidroliza estarskih funkcionalnih grupa, pri čemu zaostaju slobodne funkcionalne grupe karbonskih kiselina i alkohola, dolazi do blagog povećanja udela kiseonika, na račun delimičnog smanjenja ugljenika i vodonika. Pri određivanju elementalnog sastava zanemaren je udeo mineralnih materija, koji je u slučaju LVB prilično mali (oko 0.28%).

Sadržaj metala pre i posle aktivacije biosorbenta, analiziran nakon mikrotalasne digestije biomase, predstavljen je u tabeli 4.3. Rezultati pokazuju da je prirodni sadržaj kalcijuma i magnezijuma kao esencijalnih metala i teških metala: Pb, Zn, Cd, Cu i Mn značajno veći

nego posle prečišćavanja i aktivacije. Sadržaj Cr, Ni i As je ispod granice detekcije u oba slučaja.

Tabela 4.3 Koncentracija metala u nativnom i aktiviranom LVB

Metal	Koncentracija (mg kg^{-1}) \pm SD	
	Nativni LVB	Aktivirani LVB
Ca	325 \pm 40	55 \pm 5
Mg	78 \pm 8	8 \pm 1
Pb	0.11 \pm 0.01	0.03 \pm 0.006
Zn	11.50 \pm 0.8	3.10 \pm 0.3
Cd	0.22 \pm 0.04	0.07 \pm 0.01
Cu	5.5 \pm 1.23	0.76 \pm 0.09
Cr	<0.05 \pm 0.006	<0.05 \pm 0.006
Ni	<0.04 \pm 0.008	<0.04 \pm 0.008
Mn	1.10 \pm 0.2	0.15 \pm 0.01

Do uklanjanja metala prirodno vezanih tokom rasta biljke, došlo je zbog kiselog tretmana nitratnom kiselinom u procesu dobijanja biosorbenta. Ovi metali su na sličan način, kao i u slučaju tretmana rastvora metalnih jona, bili vezani za biosorbent preko kiseoničnih funkcionalnih grupa. Desorpcija prirodno vezanih metala je oslobodila dodatnu količinu kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini LVB, što se smatra aktivacijom biosorbenta, pored bazne hidrolize estarskih grupa.

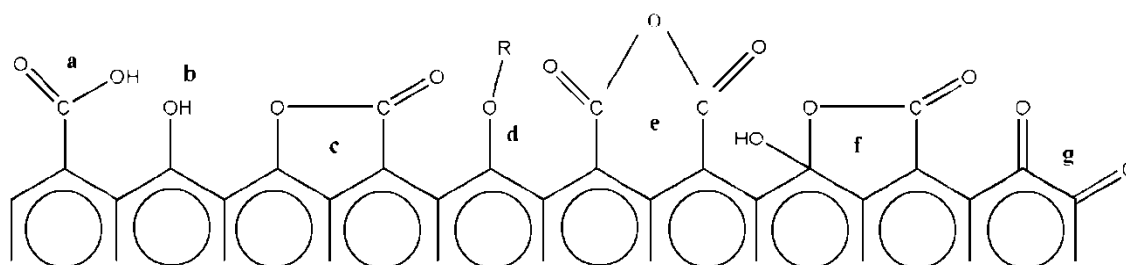
4.1.1.2 pH_{pzc}

pH vrednost potencijala nultog neelektrisanja biosorbenta na bazi *L. vulgaris* iznosi 6.46. Ovo podrazumeva da će ispod pH vrednosti rastvora 6.46 biosorbent biti pozitivno naelektrisan, dok će iznad ove vrednosti njegovo naelektrisanje biti negativno. Iako je ova vrednost relativno visoka, LVB pokazuje značajnu sorpcionu aktivnost prema katjonima metala i na nižim vrednostima pH, gde se očekuje njegovo ukupno pozitivno naelektrisanje. Pretpostavlja se da je razlog ovoj pojavi značajan udeo jonske izmene u mehanizmu sorpcije jona metala, pri čemu se na pH vrednostima ispod PZC vrši deprotonizacija funkcionalnih grupa LVB.

4.1.1.3 Analiza kiseoničnih funkcionalnih grupa Boehm-ovom titracijom

Na osnovu Boehm-ove metode, količina kiselih kiseoničnih grupa je izračunata pod pretpostavkom da NaOH neutrališe karboksilne, laktonske i fenolne grupe; Na₂CO₃ neutrališe i karboksilne i laktonske grupe, dok NaHCO₃ neutrališe samo karboksilne grupe (slika 4.3) (Boehm, 1966; Boehm, 1994). Ukupan sadržaj kiselih funkcionalnih grupa na površini LVB određen je titracijom sa NaOH kao reagensom i iznosi 0.735 mmol g⁻¹. Sadržaj karboksilnih grupa, kao jako kiselih funkcionalnih grupa je 0.275 mmol g⁻¹. Koncentracije laktonskih i fenolnih grupa, određenih za LVB iznose 0.160 i 0.295 mmol g⁻¹, respektivno. Nativni oblik biosorbenta pokazuje nižu koncentraciju jako kiselih grupa, 0.138 mmol g⁻¹, kao i veoma slabo kiselih, 0.104 mmol g⁻¹, dok je koncentracija slabo kiselih grupa je nešto veća i iznosi 0.218 mmol g⁻¹. Pretpostavlja se da je posledica povećanja koncentracije jako i veoma slabo kiselih funkcionalnih grupa, hidroliza estara karboksilnih kiselina i estara alkohola, odnosno fenola, koji u slučaju nativnog materijala smanjuju sorpcionu aktivnost.

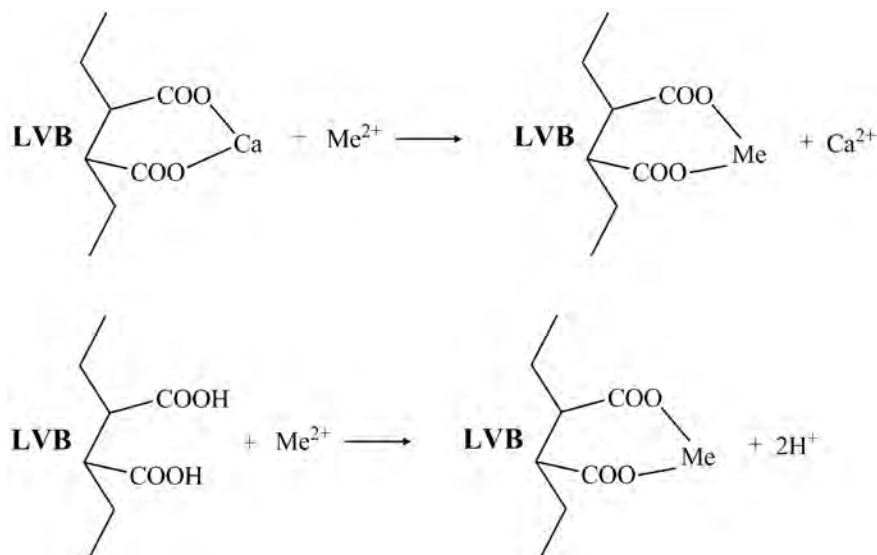
Visoke koncentracije kiselih funkcionalnih grupa na površini aktiviranog LVB, posebno karboksilnih i fenolnih, odgovorne su za relativno visok sorpcioni kapacitet ovog biosorbenta za jone Pb(II), Cd(II) i Zn(II). U neutralnoj i slabo kiseljoj sredini karboksilne funkcionalne grupe su disosovane i negativno naelektrisane, pa je sorpcioni mehanizam na njima u najvećoj meri baziran na jonskoj izmeni. Fenolne i alkoholne grupe odgovorne su za građenje kompleksa i helata (Arunachalam i sar., 1989; Helfferich, 1993).



Slika 4.3 Kiseonične funkcionalne grupe na površini biosorbentata:
a) karboksilne, b) hidroksilne, c) i f) laktonske, d) alkoksidne, e)
anhidridne, g) hinonske

Eksperimenti sa uzorcima biosorbentata na bazi *L. vulgaris* dobijenim alkanim tretmanom, bez predtretmana nitratnom kiselinom, pokazuju pojavu Ca(II) jona u rastvoru tokom tretmana rastvora teških metala. Ovde se prirodno vezani kalcijum u kori biljke oslobađa zbog većeg sorpcionog afiniteta LVB prema Pb(II), Cd(II) ili Zn(II), što potvrđuje prisustvo mehanizma jonske izmene. Autori Iqbal i sar., (2009) su pokazali da je u slučaju kore manga, koja je sličnog strukturnog sastava kao kora *L. vulgaris*, mehanizam jonske

izmene je osnovni, ili dominantan. Jonska izmena u slučaju prisustva kalcijuma na površini biosorbenta može se predstaviti sledećom šemom:



Slika 4.4 Mehanizam biosorpcije jonskom izmenim

Analizom baznih funkcionalnih grupa u biosorbentu pokazalao se da je njihov ukupni sardžaj kod aktiviranog materijala 0.09 mmol g^{-1} . Udeo baznih funkcionalnih grupa je značajno manji od ukupne količine kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa, što je u skladu sa strukturnim sastavom biosorbenta koji pretežno čine celuloza i lignin, kao i odsustvom azota odnosno proteina.

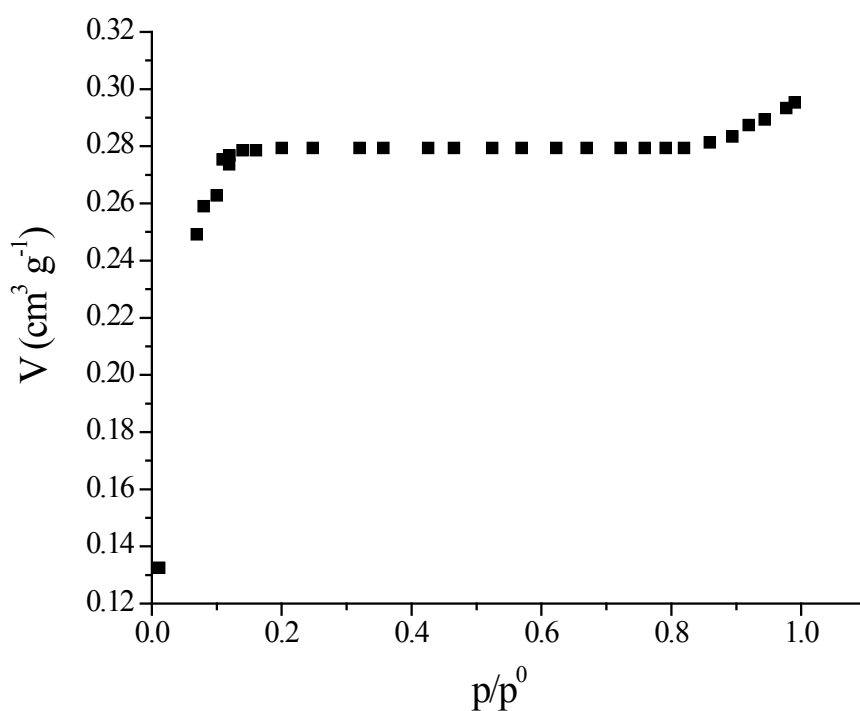
4.1.2 Rezultati ispitivanja karakteristika površine biosorbenta

4.1.2.1 Određivanje specifične površine i poroznosti LVB

Adsorpciono-desorpciona eksperimentalna izoterma za biosorbent na bazi *Lagenaria vulgaris* dobijena je ispitivanjem sorpcije/desorpcije azota pri sledećim uslovima:

Tabela 4.4 Eksperimentalni uslovi snimanja adsorpciono-desorpcione izoterme

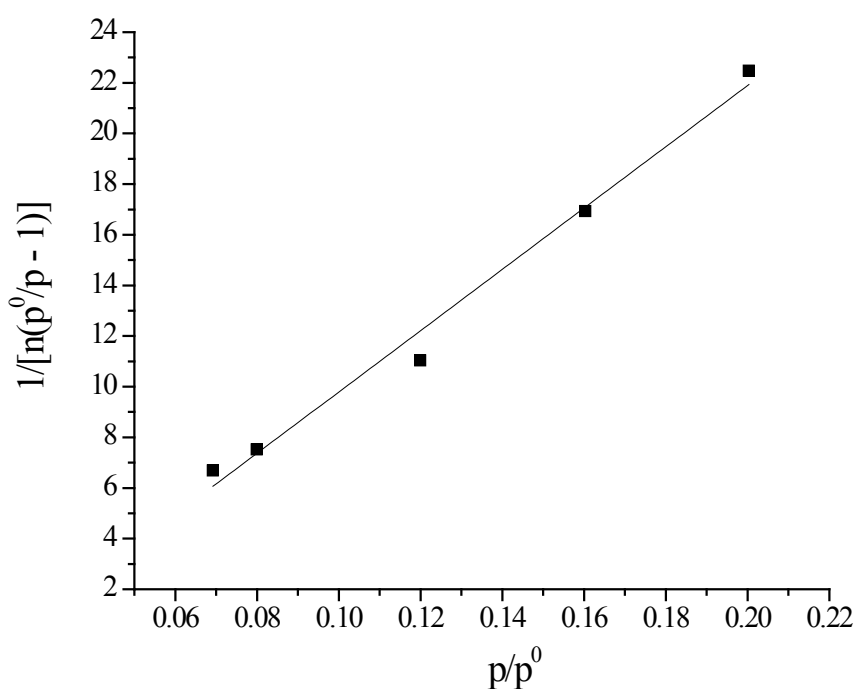
Parametar	Vrednost
Masa uzorka	0.0698 g
Adsorbat	N ₂
Radna temperatura	-195.93°C
Zagrejana slobodna površina	27.6865 cm ³
Hladna slobodna površina	83.9820 cm ³
Vreme ravnoteže	5 s
minimalno ravnotežno kašnjenje (P/Po >= 0.995):	600 s
Maksimalni adsorpcioni pritisak	925.00 mmHg
Minimalni pritisak zasićenja	750.00 mmHg

**Slika 4.5** Eksperimentalna adsorpciono-desorpciona izoterma azota na LVB

Eksperimentalna sorpciona kriva na slici 4.5 pokazuje da se zasićenje sorbenta LVB azotom postiže pri relativno niskim vrednostima pritiska gasa, tj. odnosa p/p^0 . Takođe je mala i vrednost zapremine sorbovanog gasa u momentu ravnoteže, koja iznosi oko 0.28 cm³ po gramu biosorbenta. Ovo, pre svega, ukazuje na nisku specifičnu površinu LVB.

Krive sorpcije i desorpcije gasa se skoro potpuno poklapaju i praktično nema histerezisa, koji je inače posledica razlike u kinetici sorpcije i desorpcije. Odsustvo histerezisa ukazuje da se sorpcija odvija na površini koja nema previše izraženu poroznost.

Zavisnost $1/[n(p^0/p)-1]$ od p/p^0 , što predstavlja primenu BET modela za fitovanje rezultata sorpcije azota na LVB predstavljena je na slici 4.6. BET metoda je primenjena za određivanje ukupne specifične površine biosorbenta.

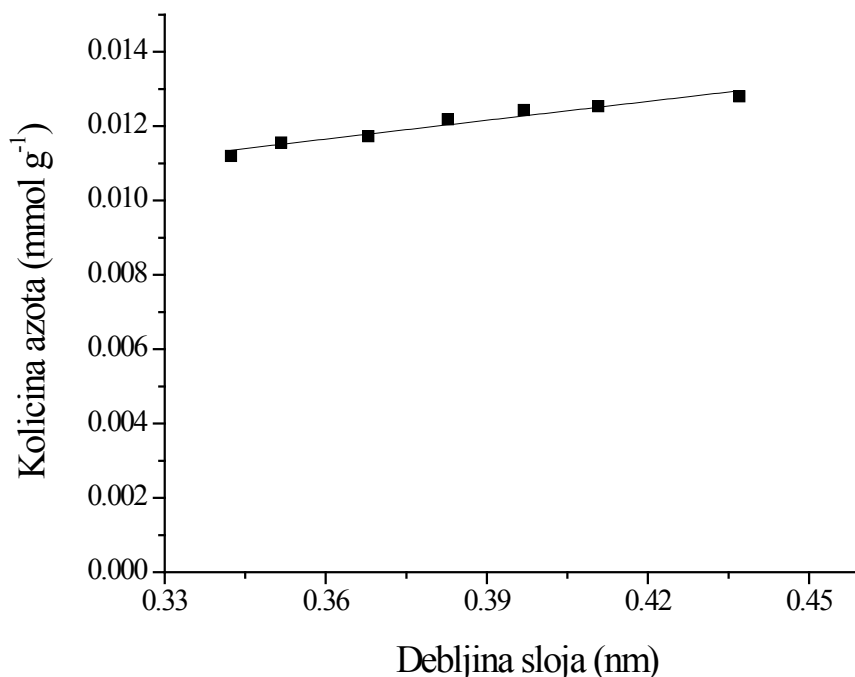


Slika 4.6 Izoterma adsorpcije azota na LVB dobijena primenom BET modela

Tabela 4.5 Određivanje specifične površine LVB BET metodom

Parametar	Vrednost
Specifična površina u jednoj tački ($p/p^0 = 0.200294078$)	0.8693 m ² /g
BET specifična površina	1.0751 ± 0.0532 m ² /g
Nagib	121.087155 ± 7.627341 g/mmol
Odsečak	2.318807 ± 1.031209 g/mmol
Količina monosloja	0.00842 mmol/g
r^2	0.9941009

Fitovanje rezultata sorpcije azota u ispitivanoj linearnoj oblasti p/p^0 pokazuje dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima, što potvrđuje visoka vrednost korelacionog koeficijenta (tabela 4.5). Dobijena vrednost za specifičnu površinu od 1.0751 m²/g, pokazuje da LVB spada u sorbente bez izrazito razvijene površine.



Slika 4.7 t-grafik sorpcije azota na LVB

Tabela 4.6 Određivanje specifične površine LVB t-grafik metodom

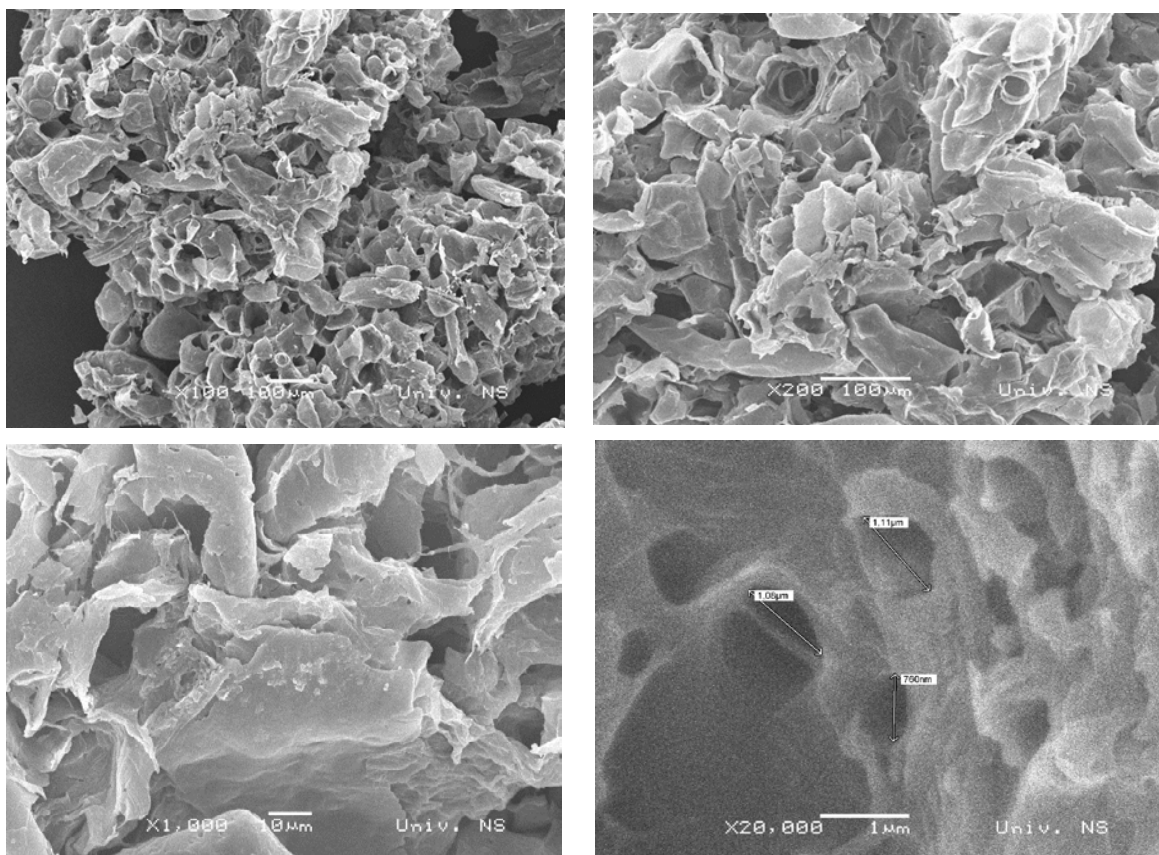
Parametar	Vrednost
Površina mikropora	1.0477 ± 0.082 m ² /g
Spoljašnja površina	0.2262 ± 0.0011 m ² /g
Zapremina mikropora	0.000496 ± 0.000016 cm ³ /g
Nagib	0.006523 ± 0.000822 mmol/g·nm
Odsečak	0.014300 ± 0.003225 mmol/g
r ²	0.96902

Određivanje mikropora i spoljašnje površine LVB t-grafik metodom pokazuje da je vrednost površine mikropora materijala slična sa vrednoću specifične površine koja je dobijena BET metodom. Preostala, spoljašnja površina ima znatno manji udeo u ukupnoj površini. Očigledno je da LVB ima na svojoj površini pretežno mikropore, dok je preostala specifična površina predstavljena makroporama i elementima površine znatno većih dimenzija od standardnih pora (šupljine, kanali i dr.).

Niska specifična površina i malo izražena poroznost biosorbenta na bazi *L. vulgaris* su tipične osobine jednog sirovog materijala. Ovakvi rezultati se mogu sresti i kod drugih sličnih, jeftinih agro-otpadnih materijala, koji su dobijeni bez posebne hemijske, odnosno fizičke, prerade. Ovi materijali zadržavaju prirodnu strukturu, izgrađenu od celuloze i lignina, čiji je osnovni zadatak mehanička otpornost i kompaktnost, koja je karakteristika kora i ljuski ploda biljaka iz kojih potiču (Qaiser i sar., 2007; Sud i sar., 2008).

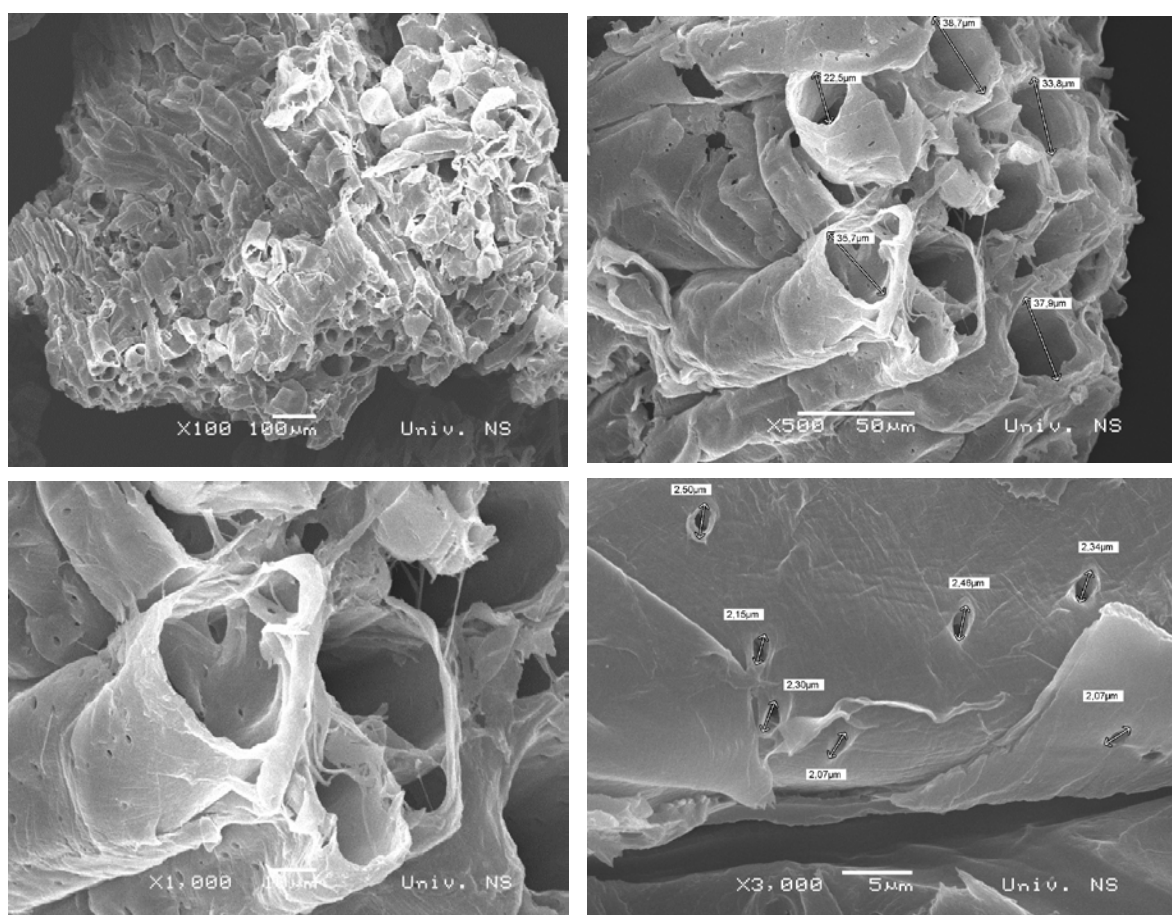
4.1.2.2 *Skening elektronska mikroskopska analiza LVB*

Na osnovu rezultata velikog broja naučnih radova u kojima je vršena SEM analiza različitih biosorbenata, urađena je SEM mikrografija sorbenta na bazi kore *Lagenaria vulgaris* u nativnom obliku, nakon aktivacije i posle tretmana vodenih rastvora Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona. Na osnovu urađenih SEM analiza, na kojima je vizuelno sagledana struktura površine ispitivanih uzoraka, uočene su izvesne razlike u strukturi nativnog i aktiviranog LVB koje nastaju nakon prečišćavanja i aktivacije, kao i nakon adsorpcije jona ispitivanih metala.



Slika 4.8 SEM mikrografije površine nativnog biosorbenta

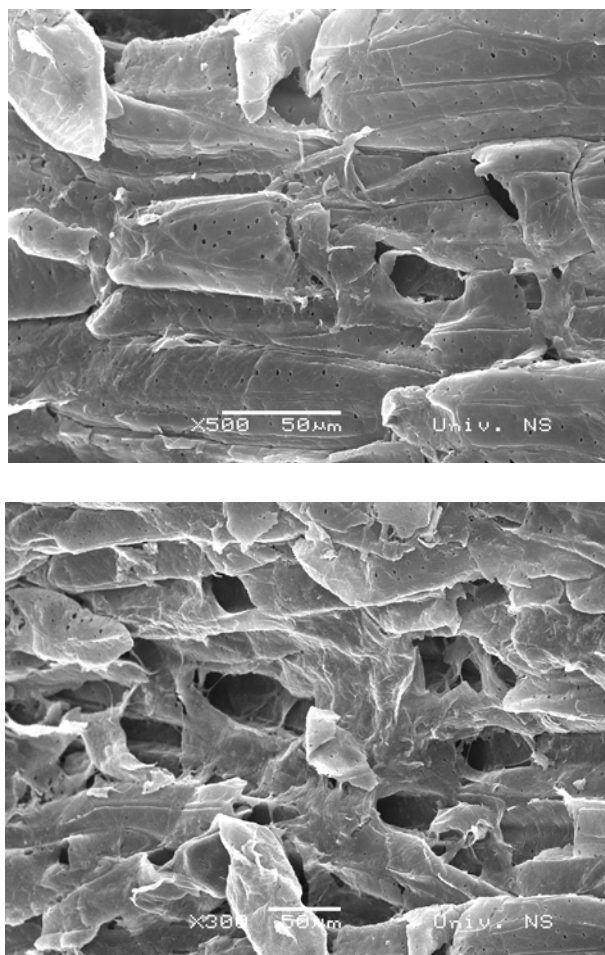
SEM mikrografije na slici 4.8 pokazuju da nativni LVB ima malu poroznost i u većini slučajeva se zapažaju makro-pore i kanali većih dimenzija, odnosno može se reći da su glavni elementi spoljašnje površine biljni sudovi horizontalne i vertikalne orijentacije i šupljine različitih dimenzija. Zbog odsustva pora biosorbent ima relativno malu specifičnu površinu, što su pokazali i prethodni rezultati. Međutim, prisustvo makro-pora i većih šupljina olakšava kretanje vodene faze kroz strukturu materijala i pospešuje unutrašnju difuziju. Ovo je veoma važno kod primene većih inicijalnih koncentracija jona metala, imajući u vidu da je molekulska difuzija u porama spora i ne podleže delovanju mešanja i konvekcije. Šupljine i karakteristični biljni sudovi native biomase imaju haotičnu i nepravilnu orijentaciju, pri čemu su i njihovi otvori nepravilnog oblika, što se može videti na slici 4.8.



Slika 4.9 SEM mikrografije površine aktiviranog biosorbenta

Nakon prečišćavanja i aktivacije biomaterijala (tretman nitratnom kiselinom), pojavljuje se izmenjena morfologija površine u smislu reproduktivnosti strukture, pravilnije prostorne orijentacije biljnih sudova, oblika i otvora pora i većih šupljina. Uzorci aktivirane biomase pokazuju visoko organizovanu strukturu prizmatičnog tipa nalik na aktivni ugalj, koju karakteriše reljefna struktura i elementi cevastog oblika, slika 4.9.

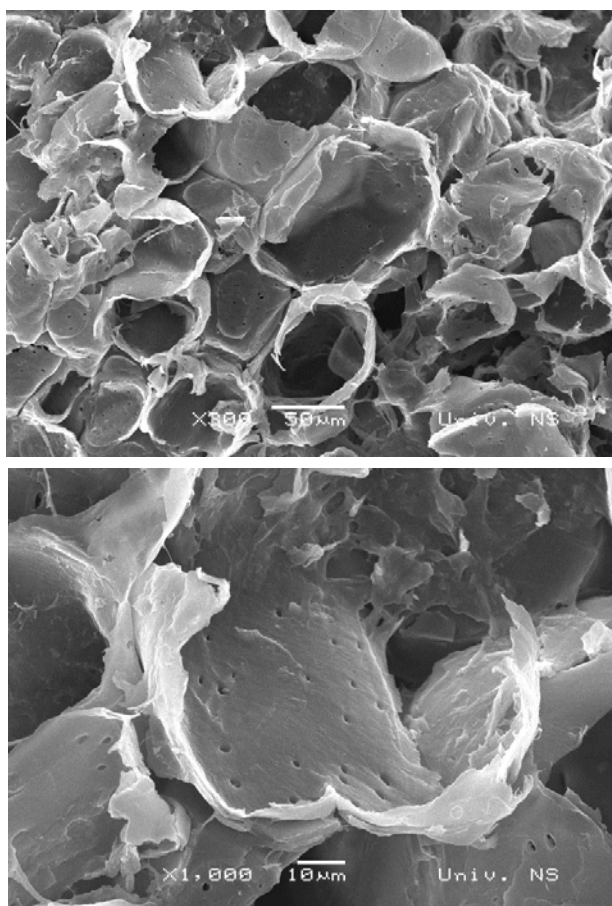
Pretpostavlja se da metalni joni lako prodiru u unutrašnjost biomase kroz ove pore i kanale gde se adsorbuju na brojnim unutrašnjim aktivnim centrima (Murphi i sar., 2009). Porozna struktura površine biomase olakšava difuziju metalnih jona u unutrašnjost pora, što je zapaženo i u drugim studijama. Jedan od razloga ovim promenama može biti uklanjanje alkalnih i zemnoalkalnih metala iz nativnog materijala tokom prečišćavanja i protonizovanje karakterističnih kiseoničnih funkcionalnih grupa. Dimenzije najmanjih pora su uporedive kod uzoraka pre i posle aktivacije, što ukazuje da postupak prečišćavanja ima glavni uticaj na uniformnost strukture biomase i morfoloških elemenata većih dimenzija. Slično zapažanje u smislu promena morfoloških karakteristika površine biosorbenta, dato je u studijama koje se bave hemijskim modifikacijama materijala, kao što su: maslinove koščiće, maslinova komina i koščica trešnje (Demirbas i sar., 2004; Cimino i sar., 2005;. Aziz i sar, 2009).



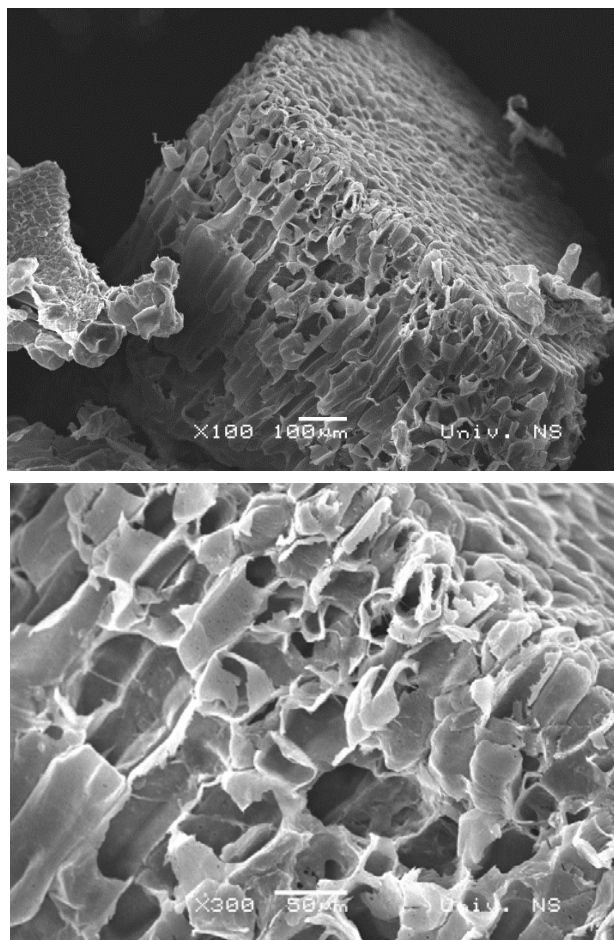
Slika 4.10 SEM mikrografije površine LVB iz tretmana Pb(II) jona

Pri tretmanima rastvora Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona u ovoj disertaciji, vezivanje metalnih jona za aktivne centre aktiviranog biosorbenta izazvalo je nove morfološke promene površine (slike 4.10, 4.11 i 4.12). Ivice elemenata mikrostrukture površine dobile su

nepравilniji oblik, a prečnici pora postaju veći i deformisaniji nego pre biosorpcije. Slične morfološke promene biomase su pomoću SEM analize registrovali autori Chen i sar. (2002) i Demirbas i sar. (2004) u svojim studijama, pre i posle opterećenja biosorbenata teškim metalima. Ove promene u strukturi navode na zaključak da je sorpcija metala povezana sa hemijskim promenama na površini biosorbenta, što je dodatno potvrđeno FTIR analizom u sledećem poglavlju.



Slika 4.11 SEM mikrografije površine LVB iz tretmana Cd(II) jona



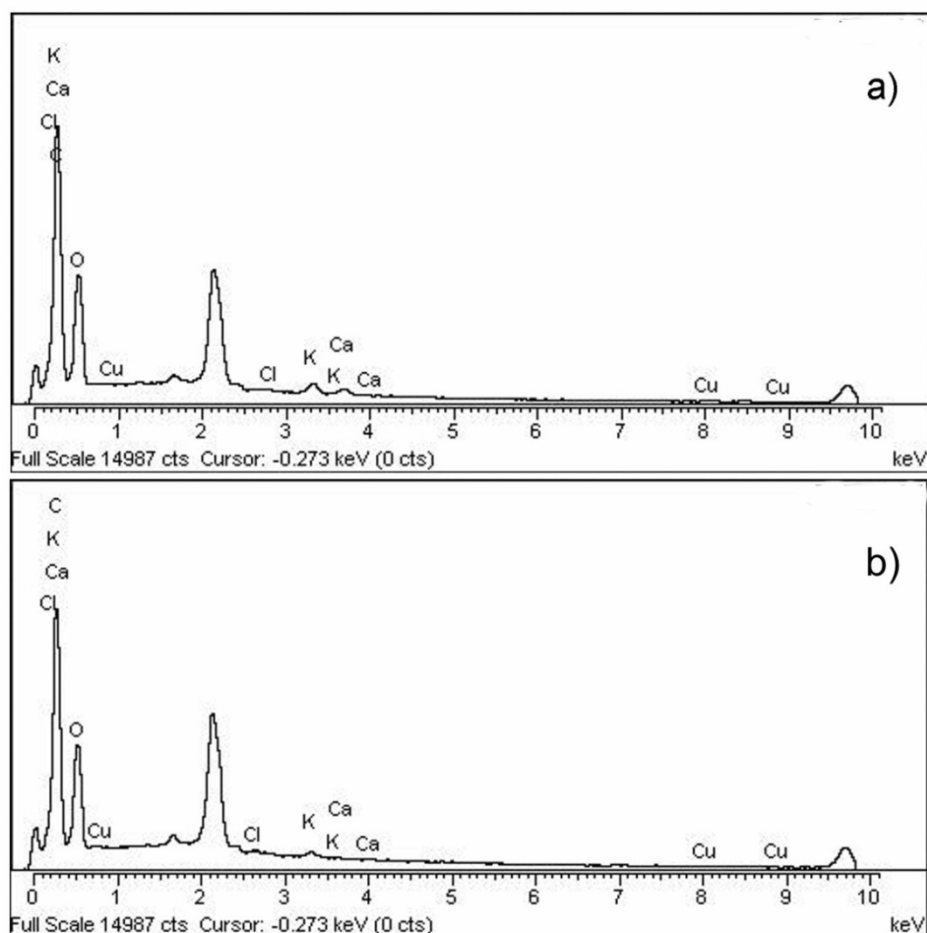
Slika 4.12 SEM mikrografije površine LVB iz tretmana Zn(II) jona

SEM mikrografije takođe pokazuju da morfološke promene površine biomase nakon sorpcije jona teških metala ne zavise od prirode sorbovanog metala, odnosno od radijusa jona, zbog čega su nastale površinske promene LVB nakon sorpcije Pb(II), Cd(II), odnosno Zn(II) jona međusobno slične.

Razmatrane promene u strukturi i morfologiji površine biomase nakon vezivanja metala na aktivne centre LVB, verovatno su posledice smanjenja mogućnosti građenja vodoničnih veza između karboksilnih, hidroksilnih i drugih kiseoničnih grupa, za koje se pretpostavlja da daju uređeniju strukturu i izgled površine biomase. Očigledno je pojava neuređenosti strukture površine LVB prisutna onda kada ima vezanih metalnih katjona za aktivne centre površine, što je slučaj kod nativnog biosorbenta, koji sadrži prirodno vezane alkalne i zemnoalkalne metale, i kod LVB posle tretmana rastvora teških metala, odnosno njihove sorpcije. Desorpcijom metala, kiselim tretmanom, oslobađaju se sa aktivnih centara metalni joni i protonizuju kiseonične funkcionalne grupe, što omogućava građenje vodoničnih mostova i regenerisanje uređene strukture.

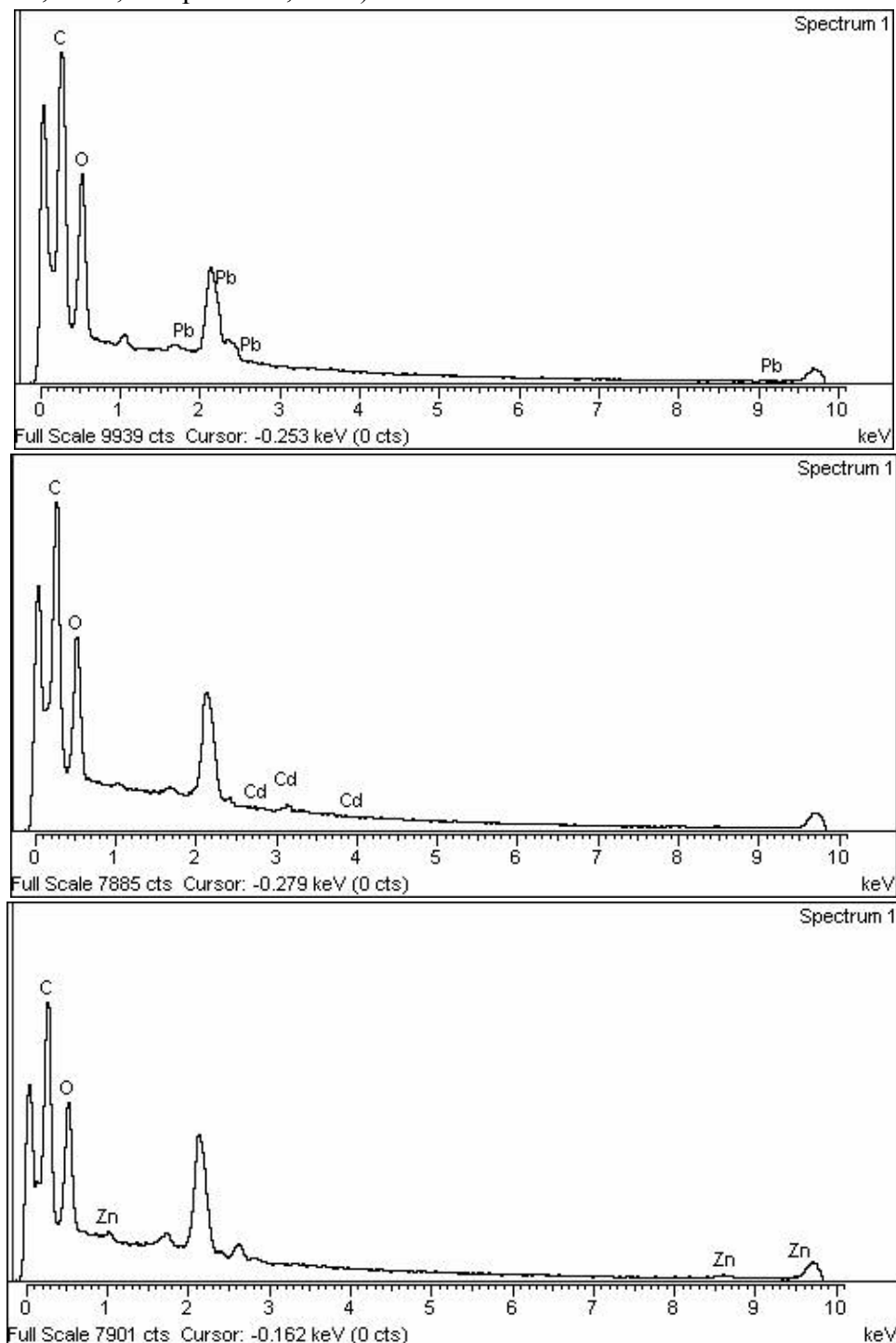
4.1.2.3 EDS analiza

EDS analiza (slika 4.13) pokazuje da su ugljenik i kiseonik dva glavna elementa u sastavu površine biosorbenta, uz brojne druge ingredijente prisutne u tragovima (vodonik se ne može određivati ovom metodom) (Mitić-Stojanović i sar., 2011). Ovo je u saglasnosti sa hemijskim sastavom biomase (tabela 3.1), gde celuloza i lignin predstavljaju osnovne sastojke, dok prisustvo proteina nije dokazano, što potvrđuje i odsustvo N atoma u EDS spektru. Registrovani pikovi alkalnih (K) i zemnoalkalnih (Ca) metala potiču od sirovog biosorbenta, koji prirodno sadrži ove metale (slika 4.13). Jang i sar. (2008) pretpostavljaju da se kalcijum, pored Ca(II) jona vezanog za kiseonične funkcionalne grupe, nalazi i u formi CaCO_3 , CaO ili Ca(OH)_2 . Takođe, pretpostavlja se da se prisustvo Cl atoma može pripisati prirodno prisutnim hloridnim solima metala u sastavu biljke. Prisustvo zanemarljive količine bakra u sirovom uzorku biomase (slika 4.13 a), verovatno je antropogenog porekla (primena agrotehničkih mera). Nakon prečišćavanja gotovo da više nema ovog metala u biomasi (slika 4.13 b).



Slika 4.13 EDS spektri: a) sirove i b) prečišćene biomase LV

Smanjeni intenzitet pika za kiseonik (slika 4.9 b), kod uzorka aktivirane biomase u odnosu na nativni uzorak, može biti posledica nekih hemijskih transformacija u lancima celuloze i lignina pod uticajem jako kisele sredine. Takođe, promene u elementarnom sastavu mogu biti posledica hidrolize estarskih grupa i povećanja količine karboksilnih grupa. Ove promene povećavaju biosorbentu sposobnost jonske izmene u procesu sorpcije metala (Aziz i sar., 2009; Murphi i sar., 2008).



Slika 4.14 EDS spektri LVB nakon tretmana rastvora Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona

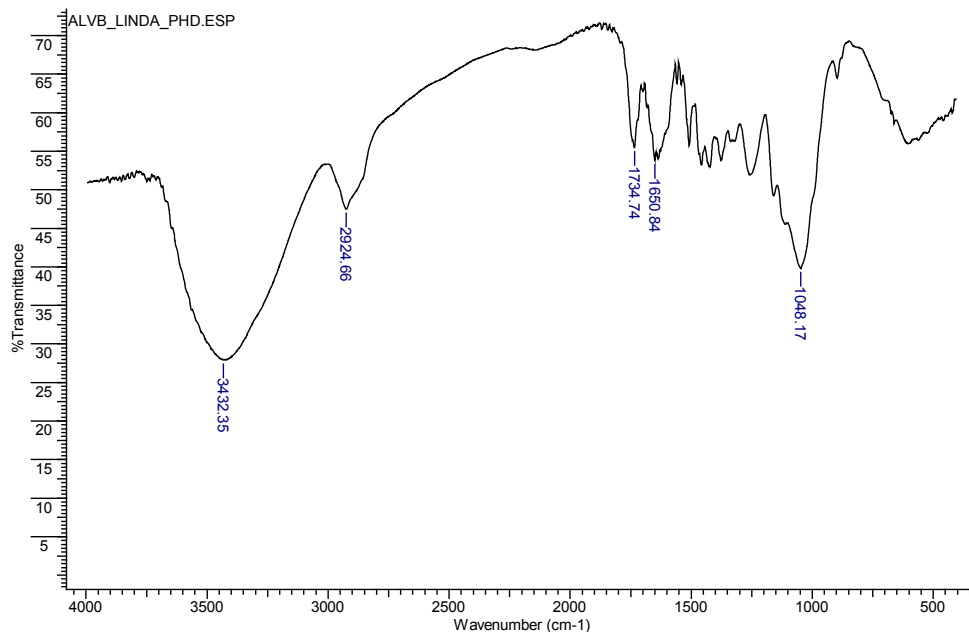
Spektri EDS analiza uzoraka LVB iz tretmana rastvora Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona pokazuju tipične promene koje se dešavaju nakon sorpcije metalnih jona (slika 4.14). Na spektru nativnog i aktiviranog LVB (slika 4.13) nema pikova ispitivanih metala, dok se karakteristični pikovi za Pb, Cd i Zn pojavljuju u spektrima uzoraka LVB nakon tretmana (slika 4.14). U skladu sa ovim rezultatima, autori Jang i Čen (2008) su pokazali da delovi površine biosorbenta koji vezuju veću količinu metalnih jona imaju veći sadržaj karboksilnih grupa, koje najintenzivnije vezuju jone metala.

EDS spektri na slici 4.14, takođe, pokazuju totalni izostanak pikova za K i Ca, koji postoje kod uzoraka aktiviranog LVB, pre tretmana rastvora metalnih jona. Očigledno je tokom tretmana došlo do potpunog istiskivanja ovih jona u procesu vezivanja Pb(II), Cd(II), odnosno Zn(II) jona. Sa druge strane, sorpcioni eksperimenti sa nativnom biomasom su pokazali povećanje koncentracije Ca(II) jona u vodenoj fazi tokom tretmana rastvora jona teških metala. Ovi rezultati potvrđuju pretpostavku da je jonska izmena jedan od najznačajnijih procesa sorpcije teških metala (Chen i sar., 2002.; Iqbal i sar., 2009). EDS rezultati, takođe, pokazuju da je količina olova sorbovanog na površini LVB najveća u odnosu na ispitivane teške metale, što je u skladu sa rezultatima efikasnosti uklanjanja ispitivanih metalnih jona (slika 4.17) i uticaja kontaktnog vremena (slika 4.18).

4.1.2.4 FTIR analiza biosorbenta

Kako je već objašnjeno, FTIR spektroskopija služi za analizu strukture i vrste funkcionalnih grupa na površini ispitivanog uzorka. U slučaju biosorbenta na bazi kore *Lagenaria vulgaris*, FTIR karakterizacija je urađena kako bi se indentifikovale funkcionalne grupe biosomase i njihovo stanje pre i posle sorpcije teških metala, koje bi mogle učestvovati u vezivanju metalnih jona (Krishnani i sar., 2008; Panda i sar., 2008). Dobijeni FTIR spektri su analizirani pomoću softvera ACD/Labs verzija 10.08 (Advanced Chemistry Development, Kanada).

Pikovi koji postoje u FTIR spektru biosorbenta na bazi kore *Lagenaria vulgaris* pripadaju brojnim grupama i hemijskim vezama, u skladu sa njihovim talasnim brojevima, prema literaturnim podacima (Krishnani i sar., 2008; Panda i sar., 2008; Yao i sar., 2009; Iqbal i sar., 2009) (slika 4.15). Široka intenzivna traka na 3432 cm^{-1} (koja se karakteristično javlja u rasponu od 3200 do 3600 cm^{-1}) pripada valencionoj vibraciji O–H grupe, koja u slučaju LVB ima specifičan položaj u spektru zbog građenja intra- i inter-molekulske vodonične veze u polimernoj strukturi, između alkoholnih, fenolnih i karboksilnih funkcionalnih grupa prisutnih u sastavu celuloze i lignina (Gnanasambandam i Protor, 2000; Iqbal i sar., 2009).



Slika 4.15 FTIR spektar biosorbenta na bazi kore *Lagenaria vulgaris*

Pik na 1650 cm^{-1} može se pripisati karbonilnoj grupi (C=O), ali se on u određenoj meri preklapa i sa valencionim vibracijama C=C veze aromatičnog prstena koji postoji u sastavu lignina. Takođe i N–H valencione vibracije karakterišu slični talasni brojevi. Međutim, pretpostavka o postojanju amino grupe nije osnovana, imajući u vidu da elementarna analiza, kao i EDS analiza, nisu pokazale porisustvo azota u biosorbentu, što ukazuje da ove trake pripadaju nekoj drugoj grupi.

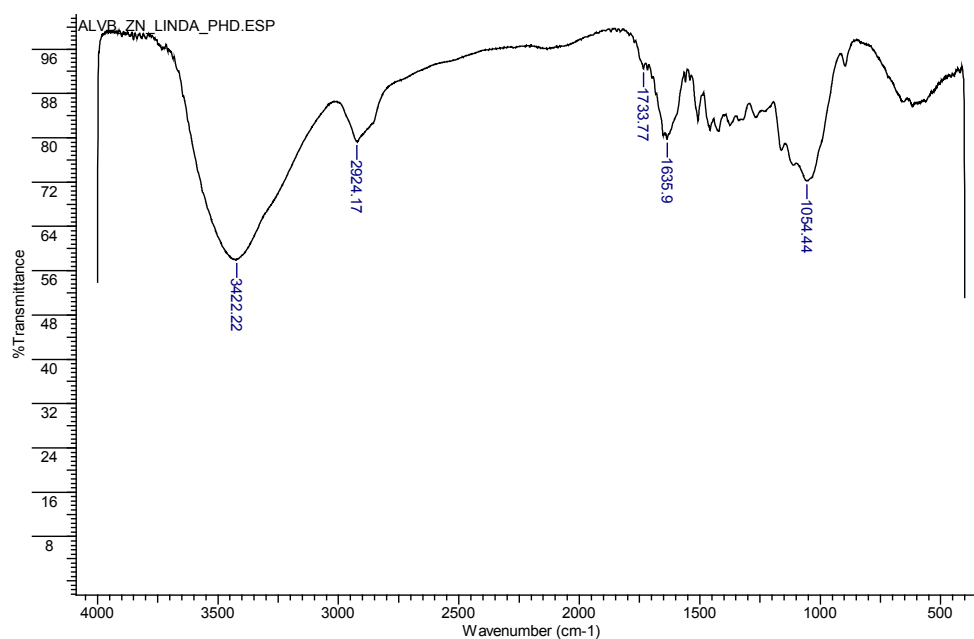
Izraženi pik na 2924 cm^{-1} ukazuje na simetričnu ili asimetričnu –C–H valencionu vibraciju alifatičnih kiselina, dok pik registrovan na talasnom broju 1734 cm^{-1} dodatno ukazuje na valencionu vibraciju –C=O veze, koja potiče od nejonizovanih karboksilnih grupa i može odgovarati protonovanom obliku ili odgovarajućem estru (–COOH, –COOCH₃) (Li i sar., 2007). Takođe, traka na 1048 cm^{-1} se može povezati sa postojanjem valencione vibracije –C–O iz alkohola ili karbonskih kiselina (Guibaud i sar., 2003). FTIR spektar biosorbenta na bazi *Lagenaria vulgaris* pokazuje značajno prisustvo karboksilnih i hidroksilnih grupa za koje se predpostavlja da u biomasi mogu u protonovanom i deprotonovanom obliku predstavljati ključna mesta vezivanja teških metala.

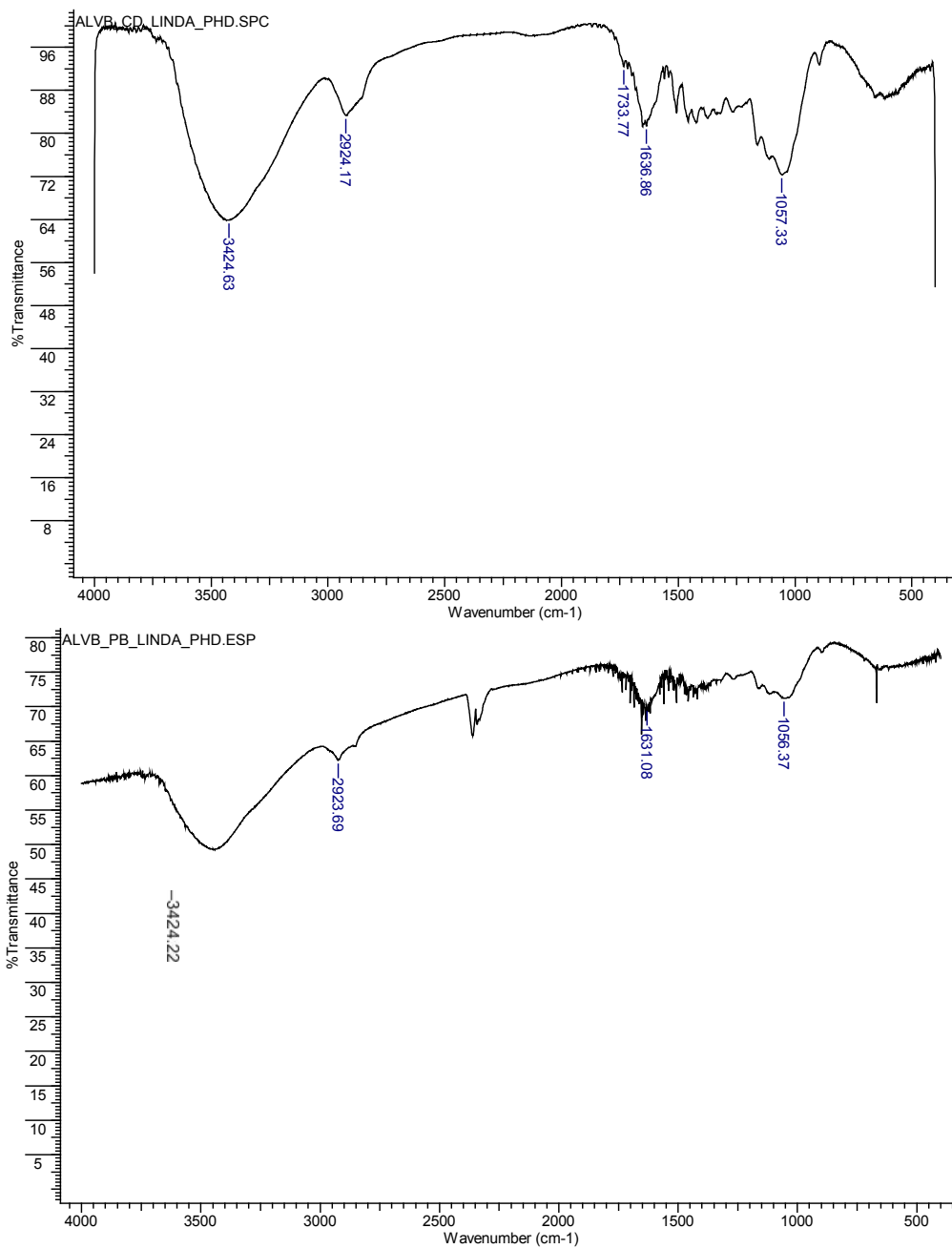
FTIR spektri LVB nakon tretmana vodenih rastvora Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona su manje ili više slični spektru nativnog materijala (slike 4.15 i 4.16), uz postojanje promena u intenzitetu i položaju pojedinih traka. Očigledno je da vezivanje metala nije izazvalo drastične promene u strukturi biosorbenta zbog građenja veze sa jonima metala. Najupadljivija promena u FTIR spektrima je smanjenje intenziteta i blago pomeranje pikova u oblastima $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ i $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, što ukazuje na smanjenje udela slobodnih hidroksilnih grupa biosorbenta. Jako slabljenje intenziteta trake na 1733 cm^{-1} i

nešto manje smanjenje intenziteta i pomeranje traka koje se kod osnovnog materijala javljaju na talasnim brojevima 1650 i 1048 cm^{-1} , takođe ukazuje na učešće $\text{C}=\text{O}$ grupe u vezivanju teških metala.

Zapažene promene u FTIR spektrima uzoraka LVB opterećenih ispitivanim metalima mogu se objasniti građenjem veza između metalnih jona i delimično jonizovanih karboksilnih i fenolnih grupa, imajući u vidu da su ove grupe najodgovornije za sorpciju metala (Ashkenazy i sar., 1997, Iqbal i sar., 2009). Pretpostavlja se da pri vezivanju metalnih katjona za pomenute funkcionalne grupe dolazi do oslobađanja protona, zbog njihovog visokog afiniteta prema Pb(II) , Cd(II) i Zn(II) jonima. Otpuštanjem protona raskidaju se vodonične veze između kiseoničnih funkcionalnih grupa u složenoj strukturi biosorbenta. Ovaj rezultat je u skladu i sa promenama koje su registrovane SEM mikrografskom analizom, pri čemu nakon sorpcije metala dolazi do remećenja pravilne morfologije površine LVB. Promene u FTIR spektrima su najintenzivnije u slučaju olova (slika 4.16). FTIR spektar LVB opterećenog Pb(II) jonima pokazuje gubitak trake na 1734 cm^{-1} i vrlo intenzivno slabljenje traka na 3432 , 2924 , 1650 i 1048 cm^{-1} . Takođe, sorpcija olova dovodi do pomeranja položaja poslednje dve trake na 1631 cm^{-1} , odnosno 1054 cm^{-1} , respektivno. Ovo je posledica visokog sorpcionog afiniteta LVB prema olovu, koji je, kako pokazuju kinetički i termodinamički rezultati znatno veći u odnosu na kadmijum i cink.

Mehanizam interakcije jona metala sa funkcionalnim grupama biosorbenta, na osnovu promena u FTIR spektru, ukazuje na moguću sorpciju jona metala putem elektrostatičke interakcije, jonske izmene, građenja kompleksa ili kombinacije ovih procesa (Aziz i sar., 2009; Iqbal i sar., 2009).





Slika 4.16 FTIR spektri biosorbenta LVB nakon tretmana vodenih rastvora Zn(II), Cd(II) i Pb(II) jona

Tabela 4.5 Talasni brojevi i funkcionalne grupe glavnih FTIR traka LVB pre i nakon tretmana vodenih rastvora metalnih jona

Talasni broj (cm ⁻¹)		Funkcionalne grupe
aktivirani LVB	Metalima opterećen LVB	
3432	3422(4)	valenciona vibracije O–H grupe koja učestvuju u građenju vodonične veze
2924	2924	simetrična i asimetrična valenciona vibracija C–H veze
1734	1733	valenciona vibracija C=O veze kod karboksilnih kiselina ili odgovarajućih estara
1650	1636(5,1)	valenciona vibracija C=O grupe (kiseline, estri, laktoni) i valenciona vibracija C=C veze aromatičnog prstena
1048	1057(6,4)	valenciona vibracije C–O veze

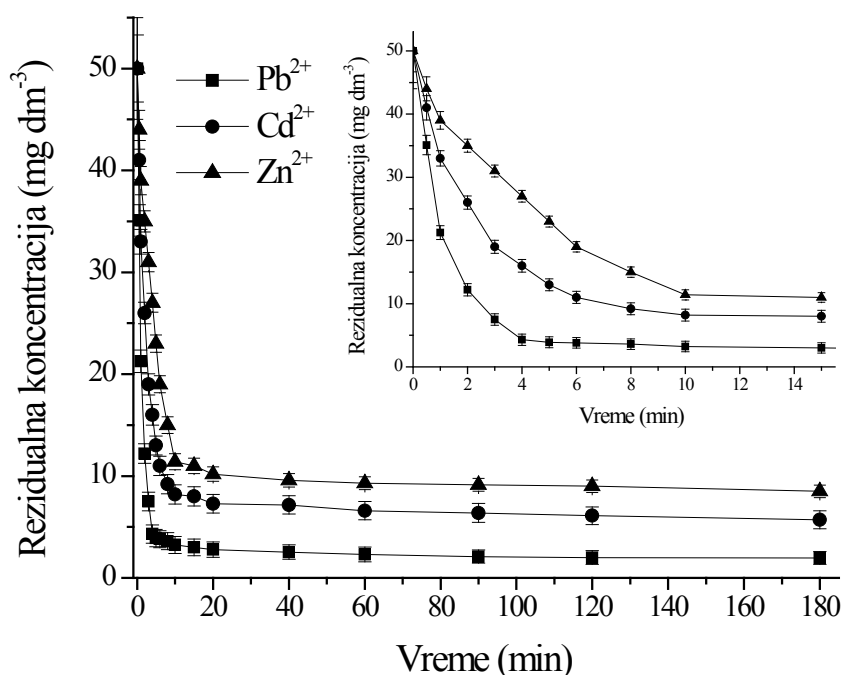
4.2 PRIMENA BIOSORBENTA ZA UKLANJANJE Pb, Cd I Zn

4.2.1 Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona

Rezultati ispitivanja uticaja kontaktnog vremena na uklanjanje Pb²⁺, Cd²⁺ i Zn²⁺ jona iz vodenih rastvora predstavljeni su na slici 4.17. Efekat kontaktnog vremena je ispitivan sa inicijalnom koncentracijom metala od 50.0 mg dm⁻³, pH 5.0±0.1, na temperaturi 25±0.5°C, sa dozom biosorbenta 4.0 g dm⁻³, granulacije 1.00-1.25 mm, u periodu od 180 minuta. U određenim vremenskim intervalima tokom vremena kontakta od 0.5 do 180 min, uzimani su alikvoti (5.0 cm³) iz rastvora i suspenzije su profiltrirane kroz 0.45 µm membranski filter od regenerisane celuloze (Agilent Technologies, Germany). Rezidualna koncentracija jona metala u dobijenim filtratima je određena korišćenjem plamenog atomskog apsorpcionog spektrofotometra (model Avanta, GBC, Australia).

Promene koncentracije jona metala sa vremenom u toku tretmana, pokazuju visoku efikasnost delovanja biosorbenta na bazi kore *Lagenaria vulgaris*, što je u skladu sa rezultatima drugih istraživanja (Bailey i sar., 1999; Basso i sar., 2002; Goyal i sar., 2008; Ahluwalia i Goyal, 2005). Slika 4.17 prikazuje varijacije u brzini uklanjanja Pb²⁺, Cd²⁺ i Zn²⁺ jona po jedinici vremena. Očigledno je da se proces uklanjanja metala, u funkciji

vremena, odvija u dve faze. Prva faza je ekstremno brza u slučaju sva tri ispitivana metala, što je, najverovatnije, posledica visoke inicijalne aktivnosti biosorbenta. Uočava se da je najveća efikasnost tretmana u prvih 10 minuta kontakta između sorbenta i sorbata. U ovom periodu se koncentracija olova smanji za preko 13 puta, kadmijuma za oko 10 puta, a cinka nešto preko 7 puta (slika 4.16). 98% totalne sorpcije jona se postiže posle oko 10 min kontaktnog vremena, kada je uklonjeno 92.5, 81.6 i 77.2% početne koncentracije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona, respektivno. Nakon toga sledi spora faza uklanjanja metala, i do kraja tretmana (180 min) nema merljive promene rezidualne koncentracije metala u rastvoru (Mitić-Stojanović i sar., 2011).

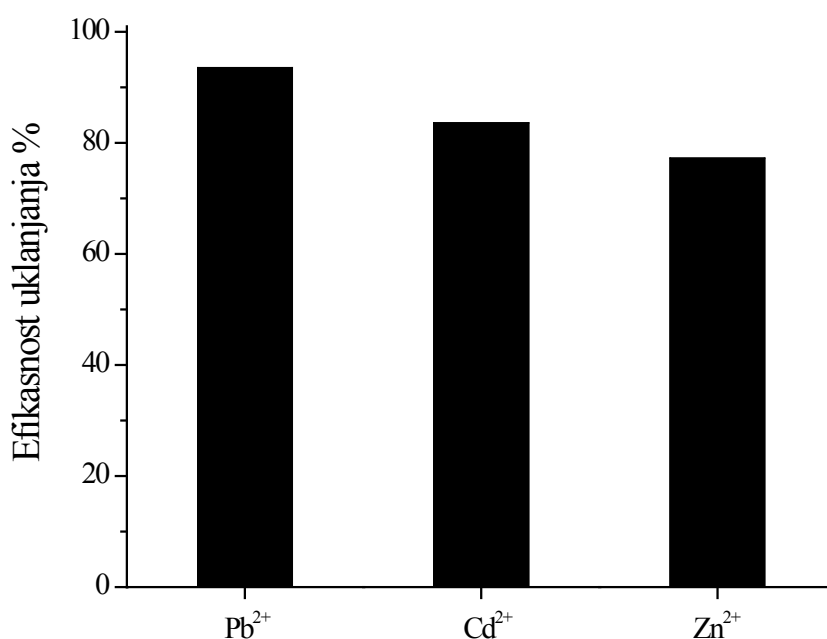


Slika 4.17 Uticaj vremena kontaktiranja na promenu koncentracije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona u vodenim model-rastvorima u toku tretmana biosorbentom. Inicijalna koncentracija metala je bila 50.0 mg dm^{-3} , temperatura $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, inicijalni pH 5.0 ± 0.1 , količina LVB 4.0 g dm^{-3} , granulacija LVB 1.00-1.25 mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja \pm SD.

Odgovarajući koeficijenti brzine uklanjanja metala izračunati su za period tretmana od 10 min, imajući u vidu da se u ovom periodu postiže sorpciona ravnoteža kod sva tri metala. Koeficijent brzine uklanjanja olova iz vodenog model-rastvora je najveći i iznosi 0.73 min^{-1} ($r^2 = 0.97$). Brzina uklanjanja kadmijuma je srazmerno manja i odgovarajući koeficijent ima vrednost 0.29 min^{-1} ($r^2 = 0.98$), dok je kod cinka iznosi 0.17 min^{-1} ($r^2 =$

0.97). Nakon 180 minuta kontaktnog vremena, stepen uklanjanja metala je nešto veći i iznosi: 96.0, 88.6 i 83.0%, za Pb, Cd i Zn, respektivno (slika 4.16).

Uzrok ovakvom kinetičkom odvijanju procesa leži u činjenici da u početku tretmana postoji visoka koncentracija metala u rastvoru i velika slobodna površina sorbenta, što povoljno utiče na brzinu procesa, koji se pretežno odvija pod difuzionom kontrolom. Sa smanjenjem koncentracije metala, opada pokretačka sila heterogenog sorpcionog procesa, čija brzina, pored ostalog, zavisi od difuzije jona kroz pore sorbenta. Takođe, zasićivanjem aktivnih centara na površini biosorbenta sa vremenom, smanjuje se verovatnoća vezivanja metalnih jona, a samim tim i ukupna brzina procesa. Brzina sorpcije metala na LVB, odnosno efikasnost uklanjanja iz vodene faze, zavise i od prirode metala. Ovo se pre svega odnosi na tendenciju građenja kompleksa sa funkcionalnim grupama na površini LVB, kao i na stabilnost jona metala u vodenom sistemu. Olovo(II) ima veću tendenciju vezivanja za kiseonične funkcionalne grupe LVB (pretežno karboksilne, laktanske i hidroksilne grupe) (Lurie, 1978), zbog čega se i najefikasnije uklanja iz vodene faze (Sawalha i sar., 2007; Cotton i Wilkinson, 1972).



Slika 4.18 Efikasnost uklanjanja metalnih jona iz vode pomoću LVB nakon 180 minuta tretmana

U ovom smislu, cink i kadmijum su međusobno relativno slični, što potvrđuju rezultati promene koncentracije u vremenu (slika 4.17) i efikasnost uklanjanja nakon 180 minuta, koje prate redosled Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) (slika 4.18). To se generalno može pripisati tendenciji vezivanja ovih jona za funkcionalne grupe na površini LVB. Prema autorima

Ekop i Eddy (2009), sorpcija jona metala iz rastvora zavisi od faktora kao što su pH sredine, veličina kontaktne površine, hemijski sastav površine sorbenta, temperatura, jonske karakteristike metala i dr. Kada su svi drugi faktori konstantni, razlike u efikasnosti sorpcije jona metala mogu biti posledica razlika u jonskim radijusima, tj. odnosu naelektrisanja i mase, jonizacionom potencijalu ovih jona, elektronegativnosti, konstanti hidrolize. Što je manji jonski radijus, to je veća tendencija jona da hidrolizuje u vodi, što dovodi do smanjenja sorpcije, zbog niže koncentracije slobodnog jona (Horsfall i Spiff, 2005a; Ekop i Eddy, 2009).

Odnos naelektrisanje/radijus za ispitivane jone je približno isti, a vrednosti konstanti hidrolize ($1.6 \cdot 10^{-8}$ za Pb(II), $6.75 \cdot 10^{-10}$ za Cd(II) i $3.2 \cdot 10^{-10}$ za Zn(II)), kao i koeficijenta elektronegativnosti, dobro objašnjavaju dobijenu zavisnost kapaciteta sorpcije LVB prema navedenim jonima (Lurie, 1978; Lazarević i sar., 2006).

Horsfall i Spiff (2005b i 2005c) su vršili slična istraživanja primenivši biomasu na bazi otpadnog materijala iz prerade bundeve (*T. occidentalis*) u prehrambenoj industriji. Ovaj biosorbent, takođe, sadrži različite kiseonične funkcionalne grupe većeg ili manjeg afiniteta prema jonima ispitivanih metala (Pt, Hg, Rh, Pd), imajući u vidu da se radi o lignoceluloznom materijalu. Autori su zapazili da su jonski radijusi metala jedan od značajnijih faktora koji utiče na efikasnost sorpcije, jer je sorpcioni kapacitet rastao sa povećanjem radijusa jona, pri istom naelektrisanju čestica. Za tumačenje rezultata autorima je dobro poslužio princip teorije tvrdih i mekih kiselina i baza (HSAB). Ovaj princip podrazumeva da se meke kiseline bolje vezuju za meke baze, dok se tvrde kiseline vezuju za tvrde baze, što je posledica odnosa naelektrisanja i radijusa jona. Prema HSAB konceptu joni većeg naelektrisanja i manjeg radijusa, koji su slabo polarizabilni pripadaju tvrdim kiselinama, dok su metalni joni većeg radijusa polarizabilniji i pripadaju mekim kiselinama. U slučaju ispitivanja u ovoj doktorskoj disertaciji, Pb(II) jon pripada mekim kiselinama, dok su Cd(II) i Zn(II) joni između prelaznih i tvrdih kiselina.

4.2.2 Kinetika sorpcije jona ispitivanih metala na LVB

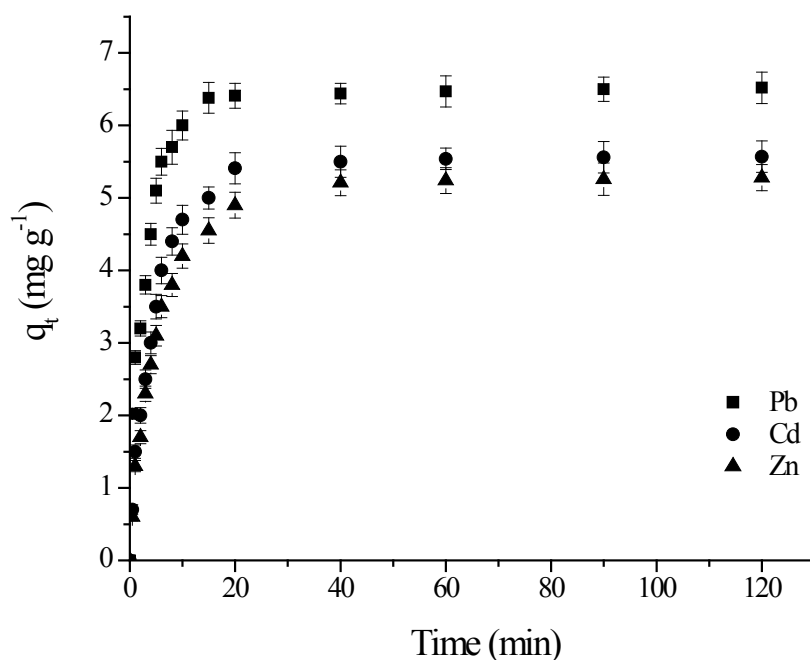
Sorpciona kinetika je ispitivana u cilju boljeg razumevanje dinamike sorpcije jona metala na LVB i procene stepena sorpcije u vremenu, kao i definisanja prirode sorpcionog procesa (Febrianto i sar., 2009; Iftikhar i sar., 2009; Dang i sar., 2009; Areco i dos Santos Afonso, 2010).

Na osnovu određenih rezidualnih koncentracija Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona, preračunate su veličine: q_t (mg g^{-1}), $\ln(q_e - q_t)$, τ/q_t ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Njihova zavisnost od vremena prikazana je na graficima odgovarajućih kinetičkih modela. Sve tačke na konstruisanim graficima su linearno „fitovane“, s obzirom na činjenicu da je svaki od korišćenih modela dat u formi linearne jednačine ($y = A + Bx$). Pri ovome je korišćen kompjuterski program OriginPro 8.0. Na osnovu parametara fitovanja dobijaju se vrednosti nagiba krive i odsečka na ordinati, odnosno, vrednosti A i B u linearnoj jednačini. Iz ovih vrednosti izračunate su i

odgovarajuće konstante za jednačine korišćenih modela. Dobijene konstante za svaki od primenjenih modela su date u tabeli 4.6., kao i vrednosti koeficijenta korelacije, r^2 , koji predstavljaju slaganje eksperimentalnih rezultata sa matematičkim modelom. Što je vrednost ovog koeficijenta veća, tj. teži jedinici, to je slaganje bolje, odnosno, može se reći da se adsorpcija u datom slučaju pokorava teorijskom modelu sa najvišem koeficijentom korelacije.

Rezultati promene sorpcionog kapaciteta q_t u vremenu t za jone Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na LVB su prikazani na slici 4.19. Očigledno je da se za relativno kratko vreme postiže sorpcioni kapacitet LVB koji odgovara ravnotežnom kapacitetu za sva tri ispitivana metala. Rezultati pokazuju da se stepen sorpcije metalnih jona odvija vremenski u dve faze, slično promeni rezidualne koncentracije metalnih jona tokom tretmana (slika 4.19).

Najveći stepen sorpcije jona metala dešava se tokom prvog perioda kontakta i čini više od 90% ravnotežnog sorpcionog kapaciteta. Optimalno vreme potrebno za postizanje ravnotežne sorpcije za ispitivane jone metala iznosi oko 20 min. Ovakvo odvijanje sorpcionog procesa, karakteristično za veliki broj biosorbenata (Liang i sar., 2010; Witek-Krowiak A., 2011; Iftikhar i sar., 2009; Ho i McKay, 1998; Wu i sar., 2011; Abia i sar., 2006).



Slika 4.19 Promena sorpcionog kapaciteta LVB za jone Pb(II), Cd(II) i Zn(II). $c_{Me} = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH } 5.0 \pm 0.1$, $c_{LVB} = 4.0 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja \pm SD.).

Kinetika sorpcije u sistemu tečno-čvrsto može biti pod kontrolom nekoliko nezavisnih procesa, odnosno stupnjeva, kao što su spoljašnja difuzija, unutarčestična difuzija, hemijska reakcija i dr. U ovoj disertaciji, dobijeni eksperimentalni rezultati su upoređeni sa tri reakciono/difuzna kinetička modela: model pseudo - prvog reda, model pseudo - drugog reda i model međučestične difuzije.

4.2.2.1 *Model pseudo – prvog reda*

Kinetički model pseudo - prvog reda opisuje brzinu sorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mesta vezivanja na površini sorbenta. Ovaj model može se izraziti na osnovu Lagergren-ove jednačine (Ho, 2004):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.1)$$

gde su: q_e i q_t (mg g^{-1}) su mase jona metala adsorbovanih u ravnoteži i u datom vremenu t , respektivno; k_1 (min^{-1}) je konstanta brzine pseudo – prvog reda.

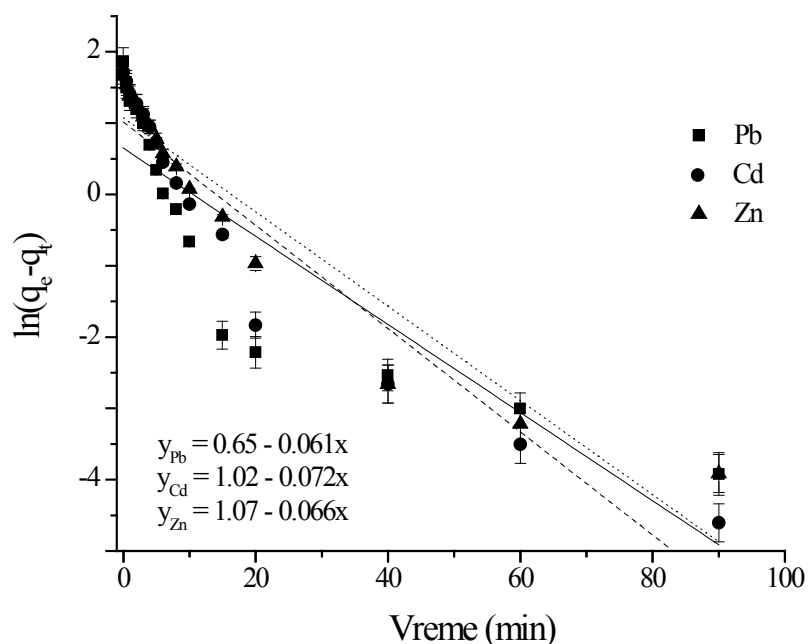
Integracijom jednačine (4.1) i njenim preuređivanjem dobija se jednačina kinetike pseudo – prvog reda u linearnom obliku:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.2)$$

Konstanta brzine k_1 u min^{-1} je izračunata iz nagiba krive $\ln(q_e - q_t)$ u funkciji od t , a q_e je određeno iz odsečka dobijene prave (slika 4.20).

Rezultati su dati u tabeli 4.6. Koeficijenti korelacije dobijeni korišćenjem modela pseudo - prvog reda imaju niske vrednosti za sve ispitivane metale ($R^2 < 0.8$). Izračunate q_e vrednosti prvog reda nisu dale razumne vrednosti i one su suviše niske u poređenju sa eksperimentalnim rezultatima. Takođe, ove izračunate q_e vrednosti imaju suprotni, neočekivani redosled efikasnosti sorpcije ispitivanih jona: $\text{Pb} < \text{Cd} < \text{Zn}$ u poređenju sa eksperimentalnim rezultatima (tab. 4.6). Očigledno je da se kinetika sorpcije jona Pb(II) , Cd(II) i Zn(II) na LVB ne podudara sa modelom pseudo - prvog reda, verovatno zbog difuzionih ograničenja koja postoje u graničnom sloju, što utiče na brzinu procesa sorpcije (Febrianto, 2009).

Dobijeni rezultati su u skladu sa studijama autora Witek-Krowiak (2011) i Iftikhar i sar. (2009) gde se, u slučaju sličnih biosorbenata, pokazalo da sorpciona kinetika ne odgovara modelu pseudo-prvog reda.



Slika 4.20 Kinetika sorpcije pseudo – prvog reda za Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na LVB. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja \pm SD

4.2.2.2 Model pseudo – drugog reda

Imajući u vidu da se kinetički model pseudo-prvog reda može primeniti samo u slučaju kada se sorpcioni proces odvija velikom brzinom, odnosno samo za prvu fazu procesa, Ho i McKay su razvili model pseudo-drugog reda, koji može da opiše čitav period sorpcionog procesa, i može da se primeni na većinu biosorbenata (Ho i McKay, 1999; Ho, 2006).

Model pseudo-drugog reda podrazumeva da je stepen zauzetosti sorpcionih centara proporcionalan kvadratu broja slobodnih i zauzetih mesta koji su proporcionalni delu adsorbovanih jona metala.

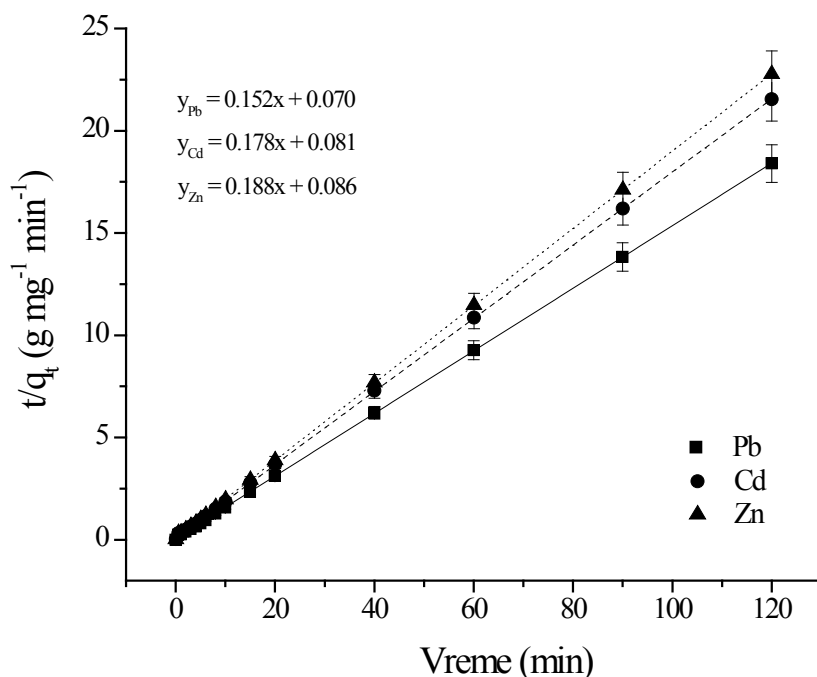
Kinetika pseudo - drugog reda se može izraziti kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.3)$$

Integracijom i preuređivanjem se dobija sledeća jednačina:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.4)$$

U ovoj jednačini odnos t/q_t i t je linearan, sa nagibom od $1/q_e$ i odsečkom $1/(k_2q_e^2)$ (slika 4.21). Rezultati sorpcije Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona na LVB fitovani modelom pseudo-drugog reda su dati u tabeli 4.6.



Slika 4.21 Kinetika sorpcije pseudo – drugog reda za Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na LVB (Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja \pm SD).

Rezultati pokazuju da se za sva tri ispitivana metala eksperimentalni podaci veoma dobro slažu sa kinetičkim modelom pseudo - drugog reda (slika 4.21 i tab. 4.6). Odgovarajući korelacioni koeficijenti linearne zavisnosti t/q_t od t za jednačinu pseudo - drugog reda su vrlo visoki ($R^2 = 0.999$) u slučaju sva tri ispitivana metala za kontaktno vreme od 120 min. Vrednosti R^2 su mnogo veće nego kod kinetičkog modela pseudo-prvog reda (tab. 4.6). Teorijske vrednosti q_e koje se dobijaju iz modela pseudo - drugog reda su bliske eksperimentalnim podacima, sa razlikom od svega 0.3 do 0.4% (Tab. 4.6). Ova zapažanja ukazuju na to da se sorpcija Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona na LVB odvija prema mehanizmu reakcije drugog reda, odnosno da je proces vezivanja metalnih katjona u značajnoj meri pod kinetičkom kontrolom i po karakteru pripada hemisorpciji. Model pseudo – drugog reda karakterističan je za opisivanje kinetike sorpcije jona teških metala na mnogim biosorbentima. U studijama autora Liang i sar. (2010), Areco i Afonso, (2010) i Iqbal i sar. (2009) korelacioni koeficijenti (R^2) za linearne zavisnosti t/q_t od t za jednačinu pseudo - drugog reda su vrlo blizu vrednosti 1.0. Pomenuti autori ukazuju na to da hemijska reakcija u značajnoj meri kontroliše brzinu reakcije biosorpcije. Ove studije, takođe,

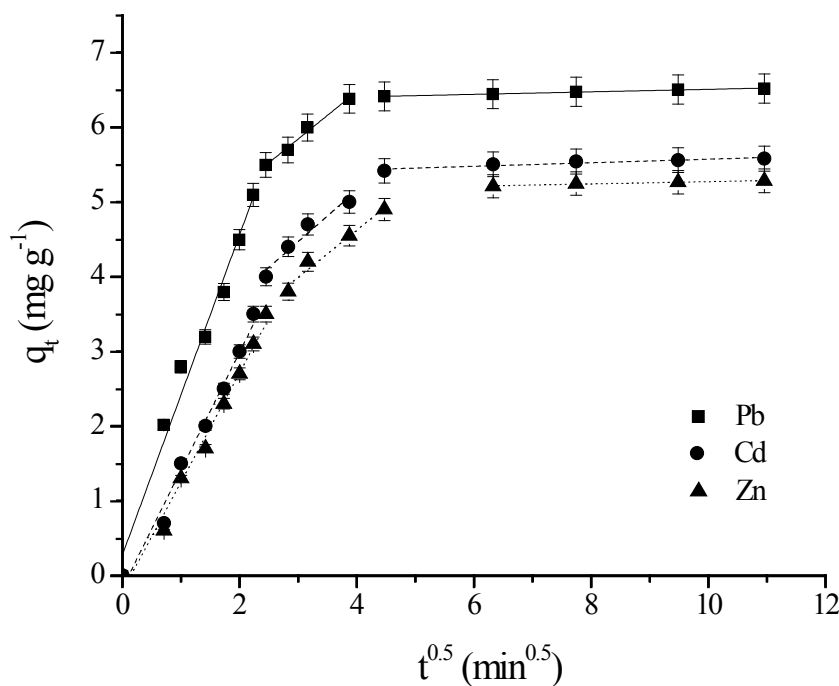
ukazuju na činjenicu da se model pseudo - prvog reda u slučaju biosorpcije teških metala može primeniti samo za početni period procesa, kada je sorpcija najintenzivnija.

4.2.2.3 Model međučestične difuzije

Model unutrašnje difuzije u porama biosorbenta, odnosno model međučestične difuzije, se može izraziti sledećom jednačinom:

$$q_t = k_{id}t^{0.5} \quad (4.5)$$

Gde je: k_{id} - konstanta brzine unutrašnje difuzije čestica ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0.5}$) i q_t - je količina jona metala sorbovanih u vremenu t (mg g^{-1}).



Slika 4.22 Kinetički model međučestične difuzije za sorpciju Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na LVB. (Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja \pm SD.)

Rezultati primene kinetičkog modela međučestične difuzije prikazani su na slika 4.22. U slučaju sorpcije Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona na LVB linearno fitovanje je vršeno sa tri prave. Prikazana multilinearost ukazuje da su tri stupnja difuzije od značaja za proces sorpcije jona Pb(II), Cd(II) i Zn(II). Prvi segment grafika, sa najvećim nagibom, predstavlja difuziju jona metala kroz rastvor ka spoljašnjoj površini biosorbenta, odnosno kretanje sorbata kroz granični difuzioni sloj. Druga linija opisuje postepenu sorpciju

metalnih jona, pri čemu unutrašnja, međučestična difuzija limitirana brzinu procesa. Treća prava, sa najmanjim nagibom, odgovara konačnom uspostavljanju ravnoteže, kada se brzina sorpcionog procesa značajno smanjuje, zbog sve niže rezidualne koncentracije metalnih jona (Waranusantigul i sar., 2003; Ofomaja, 2010; Cheung i sar., 2007).

Rezultati pokazuju da prave koje odgovaraju početnom periodu sorpcionog procesa, ne prolaze kroz koordinatni početak, već imaju sledeće vrednosti odsečaka na y osi: 0.276, -0.165 i -0.183 za Pb(II), Cd(II) i Zn(II), respektivno. Korelacioni koeficijenti su, takođe, relativno niski (tabela 4.6), što sve zajedno ukazuje na činjenicu da difuzija u porama nije jedini faktor koji određuje brzinu procesa. Ovo odstupanje može biti posledica razlike u brzini prenosa mase u početnoj i finalnoj fazi sorpcionog procesa, zbog smanjenja koncentracije metalnih jona. Očigledno je da difuzija kroz granični sloj i pored relativno velike brzine mešanja, predstavlja ograničavajući faktor brzine procesa, pa stoga međučestična difuzija nije jedini ograničavajući faktor.

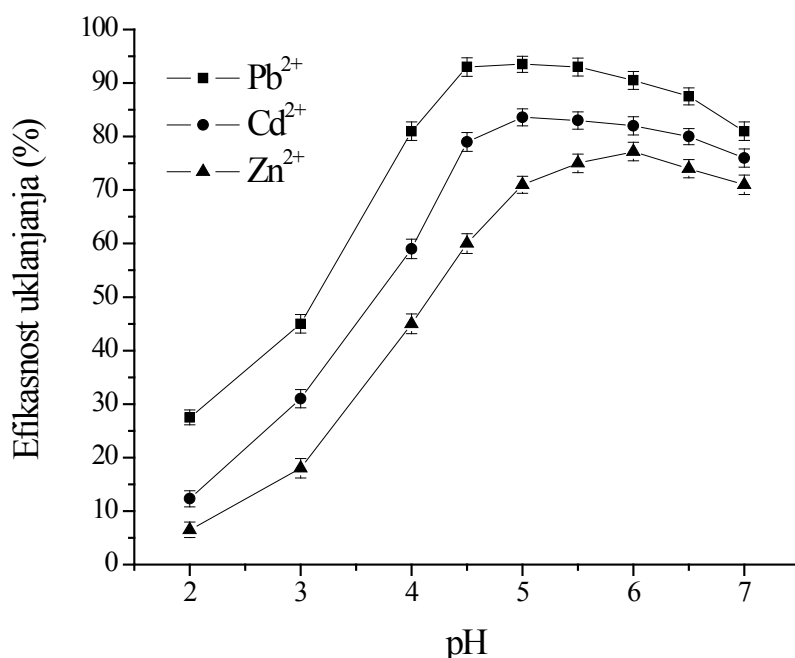
Koeficijenti korelacije kinetičkog modela pseudo-drugog reda su veći od onih za model međučestične difuzije (Tabela 4.7), što ukazuje da je mehanizam sorpcije baziran na hemijskoj reakciji. Očigledno je sorpcija metalnih jona na LVB složena kombinacija površinske hemisorpcije koja se odvija kroz granični sloj čestica biosorbenta i međučestične difuzije, odnosno da je kinetika procesa pod mešovitom kontrolom.

Tabela 4.7 Kinetički parametri za sorpciju jona Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na LVB za modele pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i međučestičnu difuziju.

Metal		Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)
$q_{e \text{ exp}} \pm \text{SD}$ (mg g ⁻¹)		6.523±0.200	5.575±0.250	5.274±0.220
Pseudo-prvog reda	$q_e \pm \text{SD}$ (mg g ⁻¹)	1.927±0.150	2.745±0.150	2.915±0.120
	k_1 (min ⁻¹)	0.061	0.072	0.066
	R^2	0.744	0.796	0.790
Pseudo-drugog reda	$q_e \pm \text{SD}$ (mg g ⁻¹)	6.541±0.250	5.593±0.200	5.290±0.220
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0022	0.0026	0.003
	R^2	0.999	0.999	0.999
Međučestična dif.	$q_e \pm \text{SD}$ (mg g ⁻¹)	6.344±0.240	5.334±0.180	5.121±0.200
	k_{i1}	2.143	1.579	1.437
	R^2	0.977	0.983	0.987
	k_{i2}	0.634	0.687	0.533
	R^2	0.985	0.918	0.995
	k_{i3}	0.016	0.023	0.015
	R^2	0.983	0.872	0.941

4.2.2 Uticaj pH na sorpciju Pb, Cd i Zn

Mnoga istraživanja su pokazala da pH sredine predstavlja jedan od najznačajnijih parametara u procesu biosorpcije jona metala iz vodenih rastvora (Cimino i sar., 2000; Saygideger i sar., 2005; Goyal i sar., 2008; Iftikhar i sar., 2009). Inicijalni pH rastvora je parametar koji utiče kako na hemiju metalnih jona u vodenom sistemu, tako i na stanje funkcionalnih grupa prisutnih na površini biosorbenta i koncentraciju H^+ jona koji se takmiče sa jonima metala za mesta vezivanja na površini biomase. Za ispitivanje uticaja pH na efikasnost sorpcije metala na LVB vršeni su eksperimenti na sledećim pH vrednostima: 2.0, 3.0, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 i 7.0 (slika 4.23). Rastvori metala, inicijalnih koncentracija 50.0 mg dm^{-3} , bili su u kontaktu sa biosorbentom (4.0 g dm^{-3}) u periodu od 10 min na temperaturi od $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.



Slika 4.23 Uticaj pH na uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih model rastvora pomoću LVB. $c_{Me} = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, pH 5.0 ± 0.1 , $c_{LVB} = 4.0 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, granulacija LVB 1.00-1.25 mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja \pm SD.

Dobijeni rezultati pokazuju da efikasnost uklanjanja ispitivanih metala pomoću LVB raste sa povećanjem pH sredine. Sorpcioni kapacitet biosorbenta pri inicijalnoj pH vrednosti 2.0 je prilično mali, zbog čega je u ovim uslovima bilo uklonjeno svega 27.5%, 12.3% i 6.5% jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} , respektivno. Efikasnost uklanjanja jona metala naglo raste na pH vrednostima iznad 3.0. Maksimalna sorpcija ispitivanih metala je postignuta pri pH 4.5 za

Pb^{2+} , pH 5.0 za Cd^{2+} i pH 6.0 za Zn^{2+} , kada je uklonjeno 93.5, 83.6 i 77.2%, ovih jona. Pri pH vrednostima između 6 i 7, efikasnost sorpcije se delimično smanjuje (slika 4.23), jer dolazi do precipitacije metala. Kako bi se izbeglo značajnije taloženje jona metala, eksperimenti nisu rađeni na pH vrednostima iznad 7.0, što je u skladu sa studijama mnogih drugih autora, koji su takođe zapazili smanjenje efikasnosti sorpcije zbog građenja hidroksida (Zhao i sar., 1999; Goyal i sar., 2008; Panda i sar., 2008; Iqbal i sar., 2009).

Rastvorljivost jona metala, odnosno njihov oblik u vodenom rastvoru, utiče na sposobnost jona da prođu u poroznu strukturu biomase, odnosno da se vežu za aktivne centre na površini sorbenta. Olovo, kadmijum i cink u vodenim sistemima mogu da se nađu u vidu različitih jonskih vrsta Me^{2+} , $MeOH^+$, $Me(OH)_2$, $Me(OH)_3^-$ i $Me(OH)_4^{2-}$, u zavisnosti od pH rastvora i vrednosti konstante hidrolize metalnih jona (Lurie, 1978). Međutim, metalni joni prisutni u rastvoru mogu se efikasno vezivati za biosorbente jedino u obliku jonske vrste Me^{2+} i eventualno $MeOH^+$, pri čemu je već kod ove jonske vrste proces značajno usporen zbog potrebe oslobađanja OH^- jona (Fan i sar., 2008; Ansari i sar., 2011; Zulkali i sar., 2006). Pri optimalnim pH vrednostima dobijenim u ovom radu (pH 4.5 za Pb^{2+} , pH 5.0 za Cd^{2+} i pH 6.0 za Zn^{2+}) (slika 4.23) i na nižim pH vrednostima rastvora, koncentracije prisutnih jonskih vrsta $MeOH^+$, $Me(OH)_2$, $Me(OH)_3^-$ i $Me(OH)_4^{2-}$ su male u odnosu na koncentraciju Me^{2+} jona, što pogoduje sorpcionom procesu.

Uticaj pH na vezivanje metalnih jona je u velikoj meri povezan sa različitim funkcionalnim grupama na površini LVB. Moguća mesta vezivanja zavise i od hemijskog sastava biosorbenta (Shin i Rowell 2005). Zbog prirode svog hemijskog i strukturnog sastava (celuloza i lignin), biosorbent na bazi LV ima različite površinske funkcionalne grupe, kao što su karboksilne, laktonske, hidroksilne, aldehidne, fenil. Ove funkcionalne grupe imaju veliki afinitet prema jonima teških metala, zbog čega ih mogu vezati u vidu kompleksa, jon-dipol ili elektrostatičkim privlačenjem (Ucun i sar., 2008; Fan i sar., 2008; Horsfall i Spiff, 2005a; Dhiraj, 2008; Iftikhar i sar., 2009). Karboksilne grupe u biosorbentu smatraju se najznačajnijim za sorpciju teških metala na LVB (Fourest i Volesky, 1996; Romero-Gonzalez i sar., 2001; Yun i sar., 2001; Min i sar., 2004; Shin i Rowell 2005). Alkalna hidroliza estarskih funkcionalnih grupa prisutnih u strukturi LVB, kao proces aktivacije biosorbenta pri njegovom dobijanju, povećava sorpcioni kapacitet, (Tiemann i sar, 1999; Min i sar, 2004). Smatra se da su fenolne frupe odgovorne za formiranje kompleksa s teškim metalima (Gaballah i Kibertus, 1998; Bailey i sar., 1999).

Međutim, katjoni teških metala su uglavnom neadsorbovani pri izrazito niskim vrednostima pH, odnosno LVB pokazuje nizak sorpcioni kapacitet za ispitivane metale. Minimalna sorpcija pri visokoj kiselosti rastvora bi se mogla objasniti visokom koncentracijom i velikom pokretljivošću H^+ jona, pa su joni vodonika prvenstveno adsorbovani na položajima sorpcije u poređenju sa jonima metala olova, kadmijuma i zinka, što ukazuje da proces, pored ostalog karakteriše jonska izmena (Sag i sar, 1998; Cimino i sar, 2000; Inglezakis i sar, 2003). Sa smanjenjem kiselosti sredine, joni metala u rastvoru ulaze u konkurenciju sa H^+ jonima za položaje sorpcije, pa se adsorpcioni procesi vrše ne samo prema zakonu o dejstvu mase, već i prema njihovim hemijskim i fizičkim

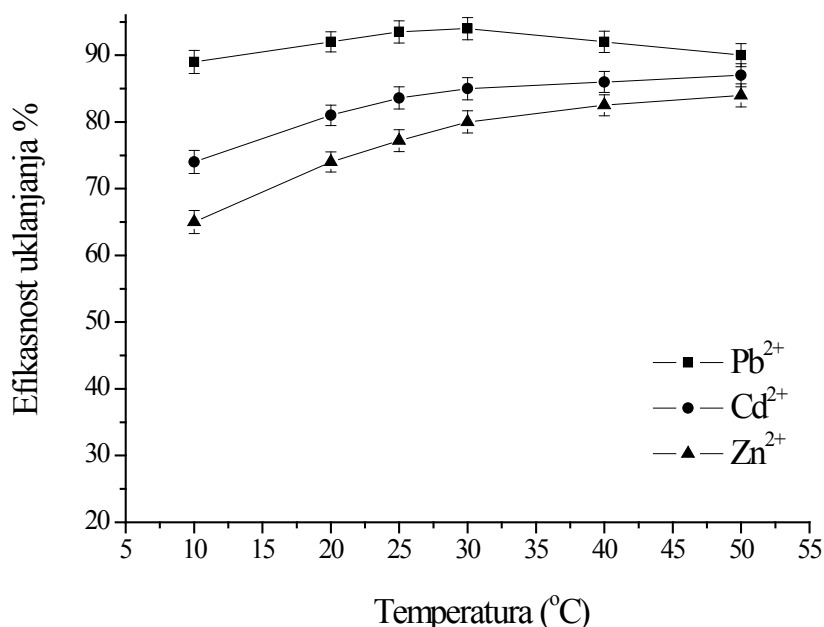
svojstvima. Kapacitet adsorpcije ispitivanih jona metala raste sa povećanjem pH u rasponu od 2.0 do 5.0 - 6.0, jer se povećava negativno naelektrisanje na LVB.

Povećanje sorpcionog kapaciteta LVB sa porastom pH ukazuje, pored ostalog, da se sorpcioni proces u značajnoj meri vrši mehanizmom jonske izmene. Sa smanjenjem kiselosti rastvora metalni joni počinju da konkurišu H^+ jonima za mesta vezivanja, u skladu ne samo sa zakonom o dejstvu masa, već i sa fizičkim i hemijskim karakteristikama ispitivanih metalnih jona.

Na približno neutralnom pH, manja je količina protona koji konkurišu metalnim jonima liganada i time se intenzivira interakcija jona metala sa aktivnim centrima biosorbenta (Sag i sar, 1998; Cimino i sar, 2000; Inglezakis i sar, 2003). Imajući u vidu uticaj pH na sva tri ispitivana metala, svi ostali sorpcioni eksperimenti su vršeni na pH 5.0.

4.2.3 Uticaj temperature na biosorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona

Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja metala je ispitivan na 10, 20, 25, 30, 40 i $50^{\circ}C$, pri pH 5.0 ± 0.1 i početnoj koncentraciji metala 50 mg dm^{-3} i količini od 4.0 g dm^{-3} LVB, pri kontaktnom vremenu od 10 minuta.



Slika 4.24 Uticaj temperature na uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih model rastvora primenom LVB. Inicijalna koncentracija metala je bila 50.0 mg dm^{-3} , pH 5 ± 0.1 , količina LVB 4.0 g dm^{-3} , kontaktno vreme 10 min, granulacija LVB 1.00-1.25 mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost \pm SD

Rezultati su predstavljeni grafički (slika 4.24). Porast temperature od 10 do 30°C pokazuje izvesni uticaj na efikasnost uklanjanja svih ispitivanih metala. Daljim povećanjem temperature od 30 do 50°C efikasnost uklanjanja Pb^{2+} se smanjuje, dok u slučaju Cd^{2+} i Zn^{2+} kontinuirano raste, ali sa nižim stepenom.

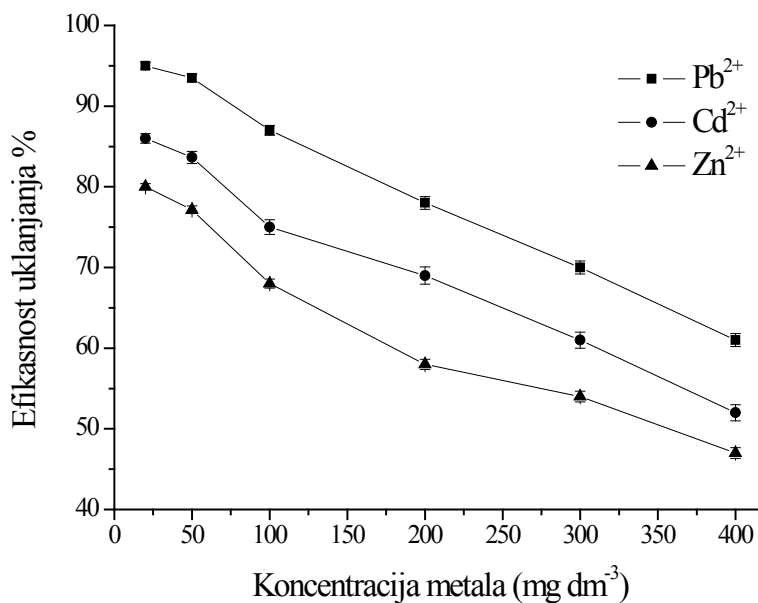
Ovo ukazuje da povećanje temperature ima relativno mali uticaj na sorpciju olova, što potvrđuje zanemarljiva vrednost koeficijenta pravca krive (—■—), koja iznosi svega 0.26 C^{-1} . U slučaju kadmijuma postoji izvesno povećanje efikasnosti tretmana sa temperaturom i odgovarajuća vrednost koeficijenta pravca krive (—●—) iznosi 0.56 C^{-1} . Kod cinka je zapažena najveća promena efikasnosti tretmana sa temperaturom, pri čemu se u ispitivanom opsegu od 20 – 60°C, efikasnost poveća za oko 5%, sa odgovarajućim koeficijentom od 0.75 C^{-1} (—▲—). Pretpostavlja da je najveći efekat prisutan kod zinka upravo zato što zink ima najmanju brzinu uklanjanja pomoću LVB. Smanjenje efikasnosti uklanjanja na temperaturama iznad 30°C ukazuje na to da je biosorpcija olova egzoterman, a Cd^{2+} i Zn^{2+} jona endoterman proces (Sawalha i sar., 2007).

4.2.4 Uticaj inicijalne koncentracije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona na efikasnost biosorpcije

Inicijalna koncentracija jona metala predstavlja pokretačku silu procesa prenosa mase između vodene i čvrste faze, kao difuzionog parametra, kao i procesa hemijskog vezivanja jona za sorpcione centre, kao kinetičkog parametra. Uticaj inicijalne koncentracije jona metala je ispitivan pri sledećim koncentracijama: 20, 50, 100, 200 i 400 $mg\text{ dm}^{-3}$, na $25\pm 0.5^\circ\text{C}$ pri pH 5.0 i optimalnom vremenu.

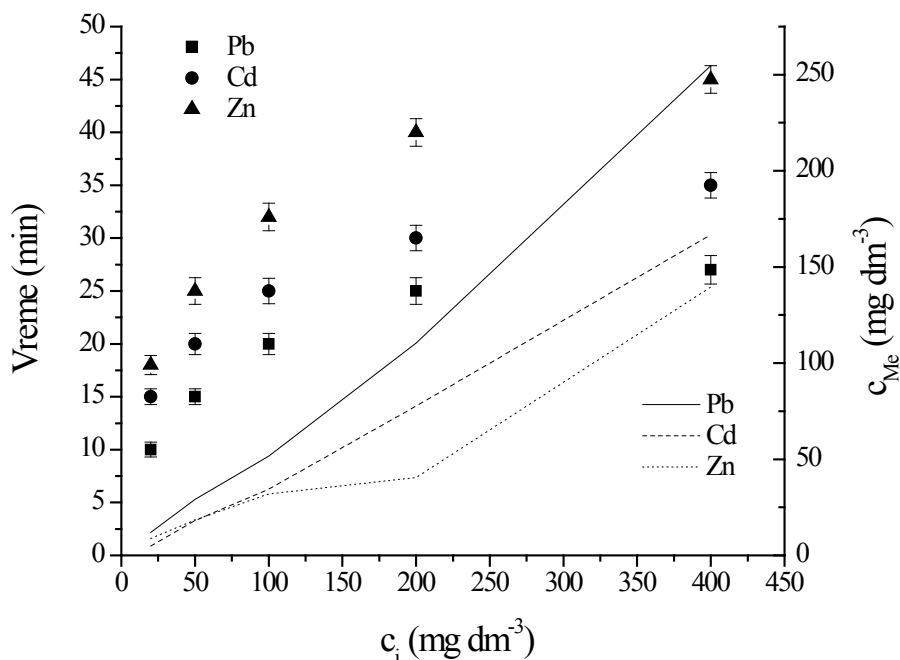
Sa povećanjem inicijalne koncentracije metala u model rastvorima smanjuje se efikasnost uklanjanja sva tri ispitivana metala (slika 4.25). Krive pokazuju da je najveća efikasnost uklanjanja pri koncentraciji $Pb(II)$, $Cd(II)$ i $Zn(II)$ jona od 20 $mg\text{ dm}^{-3}$, a najmanja pri koncentraciji od 400 $mg\text{ dm}^{-3}$ (Mitić-Stojanović i sar., 2012).

Poređenjem krivih na slici 4.25 se uočava da je stepen smanjenja efikasnosti uklanjanja skoro isti za sva tri metala, sa odgovarajućim koeficijentima pravaca čije se vrednosti kreću oko $-0.09\text{ dm}^3\text{ mg}^{-1}$. Iako se sa porastom koncentracije jona metala u rastvoru povećava apsolutna količina uklonjenog metala brzina procesa sorpcije se smanjuje (slika 4.26). Rastvori koji sadrže nižu koncentraciju $Pb(II)$, $Cd(II)$ i $Zn(II)$ jona su u stanju da brže postignu ravnotežu, jer se joni metala sorbuju na slobodnim mestima vezivanja, koja su pri niskim koncentracijama značajno brojnija od jona prisutnih u rastvoru.



Slika 4.25 Uticaj inicijalne koncentracije metalana efikasnost uklanjanja Pb²⁺, Cd²⁺ i Zn²⁺ jona iz vodenih model rastvora primenom LVB. Temperatura 25±0.5°C, pH 5±0.1, količina LVB 4.0 g dm⁻³, granulacija LVB 1.00-1.25 mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost ± SD

Pretpostavlja se da je heterogeni proces uklanjanja metala pomoću LVB u značajnoj meri pod difuzionom kontrolom i da je ograničavajući faktor difuzija jona kroz pore sorbenta, na šta ukazuju kinetička istraživanja (slika 4.21, tabela 4.6). Iz ovog razloga u početku tretmana brzina uklanjanja metalnih jona raste sa povećanjem inicijalne koncentracije, zbog velike koncentracije slobodnih mesta vezivanja na površini LVB. Sa druge strane, sa povećanjem inicijalne koncentracije metala dolazi do zasićenja aktivnih mesta vezivanja na površini LVB, pa se zasićenje pojavljuje kao drugi važan faktor (Dundar i sar., 2008).



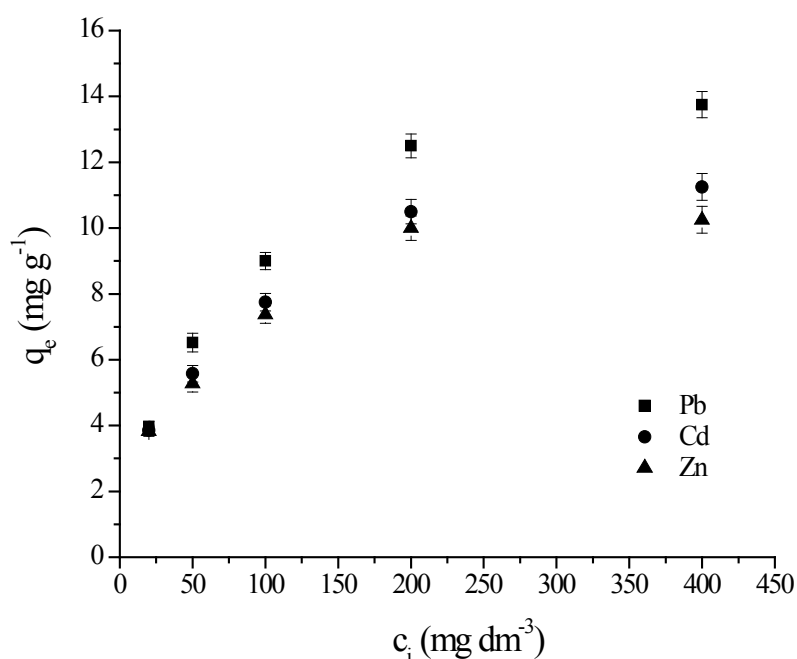
Slika 4.26 Uticaj inicijalne koncentracije metala na ravnotežno vreme sorpcije i apsolutno smanjenje koncentracije uklonjenog metala u rastvoru. Temperatura $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, pH 5.0 ± 0.1 , količina LVB 4.0 g dm^{-3} , kontaktno vreme 10 min, granulacija LVB 1.00-1.25 mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost \pm SD

Povećana inicijalna koncentracija jona metala dovodi do konkurentske sorpcije na konstantnom broju dostupnih aktivnih mesta vezivanja na površini sorbenta (Sag i sar., 1998). Takođe, zbog zauzetosti površinskih centara vezivanja, potrebno je da joni metala difunduju unutar pora biomase međučestičnom difuzijom. To potvrđuje činjenica da se vreme potrebno za postizanje optimalne sorpcije povećava sa povećanjem inicijalne koncentracije jona za sve ispitivane metale (slika 4.26).

Na slici 4.26 se može videti da kapacitet sorpcije LVB za Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jone raste sa povećanjem početne koncentracije metala do postizanja ravnoteže, tj. zasićenosti. Pri inicijalnoj koncentraciji od 200 mg dm^{-3} dostiže se sorpcioni maksimum od 13.75, 11.25 i 10.25 mg g^{-1} , za Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jone, respektivno.

Značajan uticaj na proces uklanjanja metalnih jona iz vode sorpcijom ima i njihova priroda. Rezultati pokazuju da sorpcioni afinitet LVB prema jonima ispitivanih metala prati sled: Pd(II) > Cd(II) > Zn(II). Ova činjenica se može objasniti razlikom u jonskoj veličini metalnih jona, kao primenom teorije tvrdih i mekih kiselina i baza (HSAB) (Pearson, 1988; Horsfall i Spiff, 2005d). HSAB koncept opisuje kvantitativni empirijski odnos metalnih jona i liganada, prema kome se tvrde kiseline vezuju za tvrde baze, dok se meke kiseline lakše vezuju za meke baze. Biosorbent se u najvećoj meri sastoji od

celuloze i lignina, zbog čega sadrži funkcionalne grupe na bazi O-atoma, koje pripadaju mekim bazama i po pravilu nemaju jake interakcije s tvrdim kiselinama. Joni Cd(II) i Zn(II) pripadaju tvrdim/prelaznim kiselinama, pa podležu tvrdo - mekoj interakciji s LVB, dok je meko – meka interakcija značajna za polarizabilne Pb(II) jone, svrstane po HSAB teoriji u meke kiseline. Tvrdo – tvrda interakcija karakteristična ja za elektrostatičku interakciju između sorbenta i sorbata, čija je posledica fizisorpcija. Meko – tvrda interakcija je prelazni oblik između dva ekstrema i ovde karakteristična za Cd(II) i Zn(II) jone. Meko – meka interakcija rezultat je kovalentne veze, pa se može pretpostaviti da je hemisorpcija dominantni sorpcioni mehanizam za Pb(II) jone.



Slika 4.27 Uticaj inicijalne koncentracije metala Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na sorpciju na LVB. pH 5.0 ± 0.1 , $c_{LVB} = 4.0 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, granulacija LVB 1.00-1.25 mm, vreme kontakta 20 min. Rezultati predstavljaju srednju vrednost \pm SD.

Imajući u vidu razlike u sorpcionim afinitetima LVB prema za Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jone, pretpostavlja se da priroda veze sorbent – sorbat i sorpcioni kapacitet zavise jednako od jonskih radijusa, kao i od “mekoće”, odnosno “tvrdoće” funkcionalnih grupa na adsorbentu i metalnih jona.

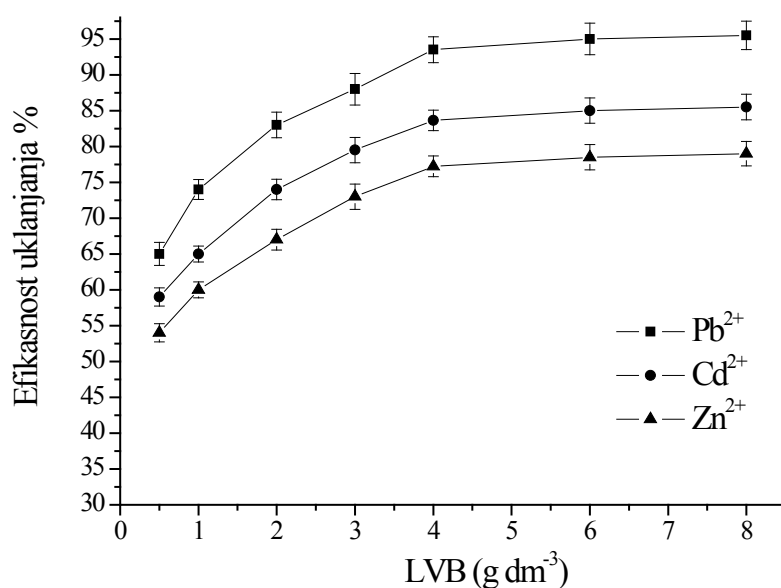
4.2.5 Uticaj doze biosorbenta na sorpciju Pb, Cd i Zn

Uticaj doze biosorbenta ispitivan je pri inicijalnim koncentracijama ispitivanih metala od 50.0 mg dm^{-3} na $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ i pH 5.0 variranjem koncentracije LVB od 0.5 do 8.0 g dm^{-3} . Povećanje koncentracije LVB od 0.5 do 4.0 g dm^{-3} značajno utiče na povećanje efikasnosti uklanjanja jona Pb(II), Cd(II) i Zn(II) iz vode (slika 4.28). Dalje povećanje koncentracije LVB do 8.0 g dm^{-3} nije rezultovalo приметnim povećanjem efikasnosti u slučaju sva tri ispitivana metala. Rezultati pokazuju da krive za sva tri metala imaju isti trend, tj. početni relativno nagli uspon nakon konačnog zasićenja sa povećanjem doze biomase. Koeficijenti pravaca krivih na slici 4.28, u delu opsega koncentracije do 4.0 g dm^{-3} su skoro jednaki i imaju prosečnu vrednost oko $7 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Povećanje efikasnosti uklanjanja metala pri nižim dozama LVB se može, pre svega, pripisati povećanju površine biosorbenta, odnosno povećanju broja dostupnih mesta vezivanja jona. Rezultati pokazuju da je prosečno povećanje efikasnosti uklanjanja metala oko 20% sa povećanjem koncentracije LVB od 0.5 do 4.0 g dm^{-3} .

Zanemarljiva promena u efikasnosti uklanjanja LVB dozom većom od 4.0 dm^{-3} se može pripisati prisustvu viška aktivnih centara na površini LVB za vezivanje jona metala u odnosu na konstantnu koncentraciju jona metala (slika 4.28) (Fan i sar., 2008; Xuan i sar., 2006; Dundar i sar., 2008). Nadeem i sar., (2008) smatraju da se efikasnost uklanjanja metalnih jona ne povećava pri visokim dozama biosorbenta zbog međusobnog preklapanja i elektrostatičkog odbijanja čestica biosorbenta, kao i pojave agregacije, što utiče na smanjenje efektivne površine LVB i broja dostupnih centara vezivanja jona. Velika doza sorbenta, takođe, dovodi i do smanjenja efikasnosti mešanja suspenzije, čime se usporava razmena mase.

Iz ovih razloga je za dalja sorpciona ispitivanja izabrana koncentracija LVB od 4.0 dm^{-3} kao optimalna. Ova zapažanja su u skladu sa ranije prezentovanim rezultatima u literaturi za sorpciju jona metala na različitim biološkim materijalima (Xuan i sar., 2006).

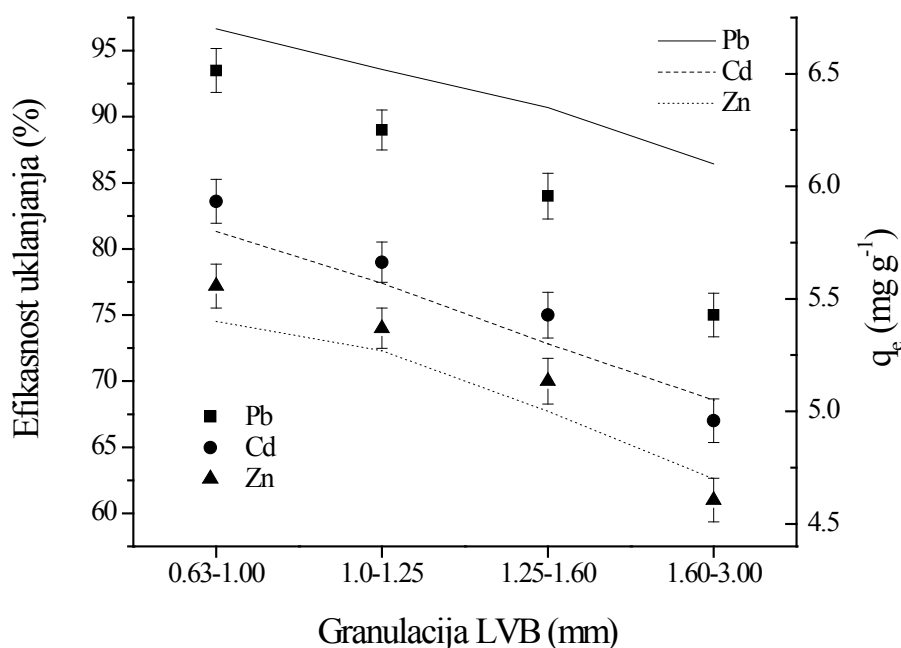


Slika 4.28 Uticaj doze biosorbenta na uklanjanje Pb²⁺, Cd²⁺ i Zn²⁺ jona iz vodenih model rastvora primenom LVB. Inicijalna koncentracija metala je bila 50.0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 10 min, pH 5.0±0.1, temperatura 25±0.5°C, granulacija LVB 1.00-1.25 mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost ± SD.

4.2.6 Uticaj granulacije LVB na sorpciju Pb, Cd i Zn jona

Rezultati ispitivanja uticaja granulacije biosorbenta na stepen uklanjanja jona metala Pb, Cd i Zn su dati na slici 4.29. Promena efikasnosti uklanjanja metalnih jona je, očigledno, pod značajnim uticajem dimenzija čestica LVB, pri čemu se sa smanjenjem granulacije povećava sorpciona efikasnost biosorbenta. Grafici na slici 4.29 pokazuju da finije samlevena biomasa brže uklanja metalne jone i za kraće vreme postiže ravnotežu u odnosu na krupnije čestice. Smanjenje dimenzija čestica, takođe, povećava i sorpcioni kapacitet LVB. Pretpostavlja se da sa smanjivanjem dimenzija čestica pre svega dolazi do povećanja ukupne površine biosorbenta, a samim tim i do povećanja broja centara vezivanja metalnih jona (Dundar i sar., 2008; Nadeem i sar., 2008; Iqbal i sar., 2009). Takođe, sa smanjenjem radijusa čestica u sistemu čvrsto – tečno intenzivira se prenos mase zbog efikasnije difuzije i veće dostupnosti pora granulovanog materijala.

Kao optimalna granulacija LVB za sve eksperimente u ovom radu izabran je opseg od 1.00 do 1.25 mm, jer pokazuje visoku efikasnost, pri čemu se sa česticama ovog raspona dimenzija jednostavnije manipuliše nego sa finijim česticama koje previše flotiraju u vodenoj fazi i teže se odvajaju ceđenjem i filtracijom.

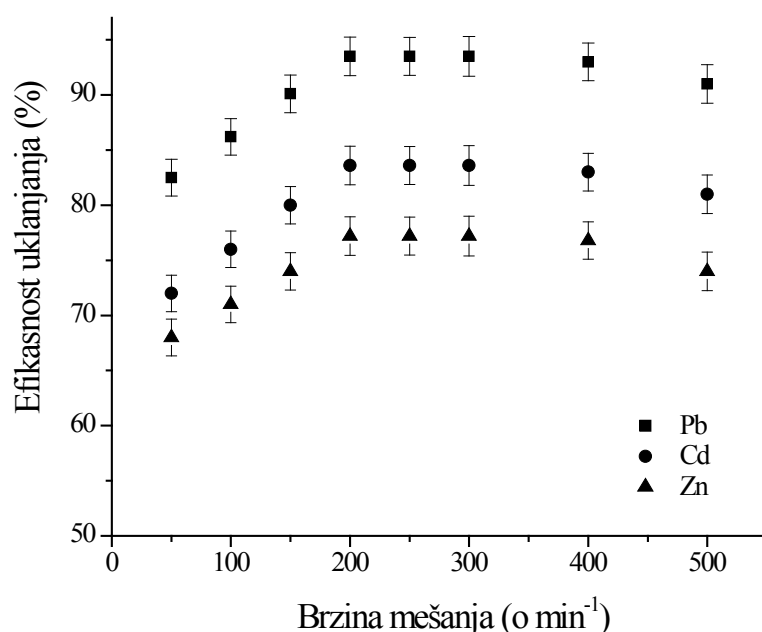


Slika 4.29 Uticaj granulacije biosorbenta na sorpcioni kapacitet LVB i efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih model rastvora. Inicijalna koncentracija metala je bila 50.0 mg dm^{-3} , doza biomase 4.0 g dm^{-3} , kontaktno vreme 10 min, pH 5.0 ± 0.1 , temperatura $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Rezultati predstavljaju srednju vrednost \pm SD.

4.2.7 Uticaj brzine mešanja

Mešanje predstavlja značajnu operaciju kod postupaka biosorpcionog uklanjanja zagađivača iz vodenih rastvora, jer obezbeđuje dobar kontakt između faza u heterogenom sistemu. Sa druge strane, biosorbent na bazi kore biljke *Lagenaria vulgaris*, kao i većina drugih biosorbenata, ima relativno nisku specifičnu težinu. Zbog toga LVB delimično flotira po površini u dodiru sa rastvorom, pa se mešanjem postiže optimalan kontakt između sorbenta i vodene faze. Uticaj brzine mešanja na stepen uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona je analiziran pri brzinama od 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 min^{-1} , na temperaturi od $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, pri pH 5 ± 0.1 , inicijalnoj koncentraciji metala 50 mg dm^{-3} i količini biomase LVB 4.0 g dm^{-3} . Rezultati pokazuju da se efikasnost uklanjanja metalnih jona povećava s povećanjem brzine mešanja u slučaju sva tri ispitivana metala (slika 4.30). Maksimalna efikasnost uklanjanja je ostvarena na 200-250 min^{-1} . Nakon povećavanja brzine preko 400 min^{-1} , efikasnost sorpcije sva tri metala delimično opada.

Pretpostavlja se da sa povećanjem brzine mešanja, pored gore navedenog, raste i efikasnost difuzije jona kroz granični difuzioni sloj na površini biosorbenta, smanjivanjem njegove debljine. Kako je stepen sorpcije u rasponu od 200 do 400 omin^{-1} više ili manje isti za svaki metal, brzina od 200 omin^{-1} je odabrana kao optimalna za sve eksperimente. Predpostavlja se da je smanjenje efikasnosti uklanjanja metala sa daljim povećanjem brzine do 500 omin^{-1} verovatno posledica pojave vrtloga u čaši, koji smanjuje površinu kontakta između faza.



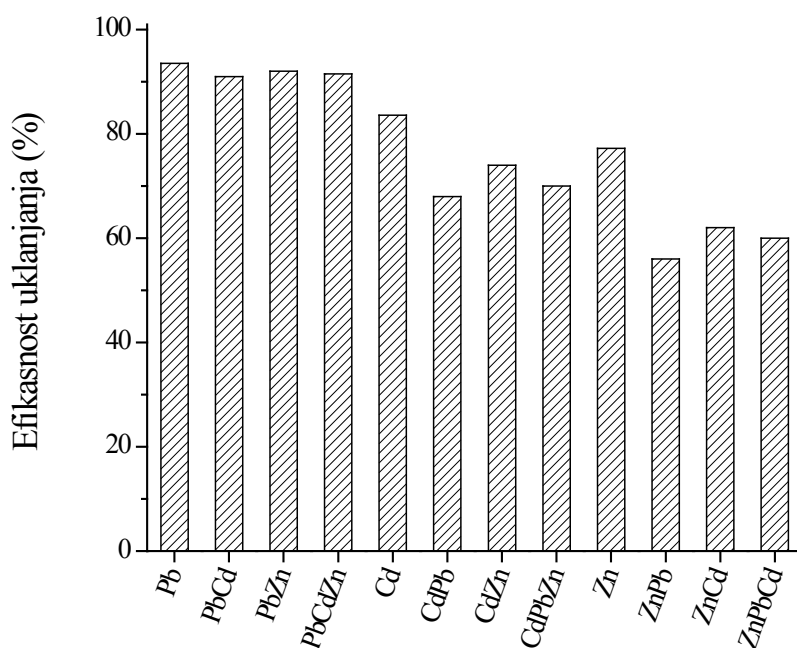
Slika 4.30 Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih model rastvora primenom LVB. Inicijalna koncentracija metala je bila 50.0 mg dm^{-3} , kontaktno vreme 10 min, pH 5.0 ± 0.1 , temperatura $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, granulacija LVB 1.00-1.25 mm, količina biomase 4.0 g dm^{-3} . Rezultati predstavljaju srednju vrednost \pm SD

4.2.8 Međusobni uticaj jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} na efikasnost biosorpcije

U cilju ispitivanja sorpcije metala u složenijim sistemima, čiji sastav odgovara realnim uzorcima, vršeni su eksperimenti sa smešom jona metala. Generalno, smeša teških metala u rastvoru može dovesti do tri moguće interakcije: sinergizma koji bi kao rezultat imao povećanje efikasnosti sorpcije, antagonizma, odnosno smanjenja sorpcije pojedinih jona u

prisustvu konkurentskih jona i nedelovanja, kada joni ne pokazuju bilo kakvu interakciju (Ting i sar., 1991a; Ting i Teo, 1994).

Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona na efikasnost biosorpcije pomoću LVB, ispitan je u binarnim, odnosno ternarnim rastvorima sledećeg sastava: Pb-Cd, Pb-Zn, Cd-Zn i Pb-Cd-Zn. Tretmani su rađeni u sledećim uslovima: ukupna inicijalna koncentracija metala, pojedinačnog ili u smeši, bila je 50.0 mg dm^{-3} (u binarnom sistemu 25.0 mg dm^{-3} , a u ternarnom 16.6 mg dm^{-3} svakog metala), inicijalni pH 5.0 ± 0.1 , temperatura $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, količina biomase 4.0 g dm^{-3} i vreme tretmana 10 min.



Slika 4.31 Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona na efikasnost njihovog uklanjanja iz vodenih model rastvora primenom LVB. Inicijalna koncentracija metala (pojedinačnog ili smeše) je bila 50.0 mg dm^{-3} , kontaktno vreme 10 min, pH 5.0 ± 0.1 , temperatura $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, granulacija LVB 1.00-1.25 mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost \pm SD

Rezultati na slici 4.31 pokazuju su biosorpcioni kapaciteti LVB za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} u rastvorima binarnih i ternarnih smeša generalno bili niži nego u uslovima kada su u rastvoru bili prisutni pojedinačni metali. Inhibicija sorpcije drugim jonima najmanje je izražena kod Pb^{2+} jona. U prisustvu Cd^{2+} , Zn^{2+} jona ili njihove smeše u rastvoru u kome se nalaze Pb^{2+} joni, efikasnost biosorpcije olova se smanji za svega nekoliko procenata. Efikasnost uklanjanja Cd^{2+} jona se u prisustvu Pb^{2+} smanji oko 15%, a u prisustvu Zn^{2+} za oko 9% (slika 4.31). Najizraženija je inhibicija biosorpcije cinka. U binarnom sistemu

Zn(II) + Pb(II), prisustvo jona Pb(II) je rezultovalo smanjenjem efikasnosti sorpcije Zn(II) za oko 20%, dok je prisustvo kadmijuma snizilo sorpciju cinka za 15%. Neznatan inhibitorni uticaj kadmijuma i cinka na sorpciju olova može se objasniti većim atomskim radijusom i elektronegativnošću Pb(II), koje se efikasnije vezuje za kiseonične funkcionalne grupe aktivnih centara LVB (poglavlje 4.2.5).

Rezultati jasno pokazuju da je u kombinaciji više jona, delovanje antagonističko. Najverovatniji razlog za to je konkurencija jona metala za mesta sorpcije na površini LVB. Rezultati su pokazali da Pb(II) ima najveći inhibitorni efekat na biosorpciju drugih metala, nakon čega slede Cd(II) i Zn(II) (Fan i sar., 2008; Tanyol, 2006). Izmereno smanjenje efikasnosti sorpcije Cd²⁺ i Zn²⁺ jona u odnosu na jone Pb²⁺ može se pripisati razlikama u njihovoj polarizabilnosti odnosno pripadnosti odgovarajućoj grupi kiselina prema HSAB principu. Pb²⁺ jon pripada mekim kiselinama koje se efikasno vezuju za kiseonične funkcionalne grupe LVB, dok su Cd²⁺ i Zn²⁺ granični joni. Na bazi ove karakterizacije jona, moguće je objasniti konkurentski efekat u procesu biosorpcije. Pošto je olovo(II) meka kiselina, Cd²⁺ i Zn²⁺ joni ne pokazuju gotovo nikakav efekat na njegovu sorpciju. Sa druge strane, Cd²⁺ i Zn²⁺ joni imaju međusobni negativan uticaj na efikasnost sorpcije, jer pripadaju istoj grupi.

Al-Haj Ali i sar. (1987) su pokazali da je sorpcija metala koji imaju veće jonske radijuse bila veća od jona sa manjim jonskim radijusima. To je objašnjeno činjenicom da, za razliku od jona olova i cinka, joni kadmijuma pri neutralnom i slabo kiselom pH ne grade hidroksi komplekse. U isto vreme, polimerni kadmijum akva-kompleksi takođe su manji od polimernih akva-hidroksi kompleksa cinka. Na primer, kada su koncentracije cinka i kadmijuma u vodi jednake, kadmijumovi joni se bolje adsorbuju od jona cinka (Cimino i sar., 2000; Mehrasb i sar., 2011). Očigledno je da postoji više od jednog faktora koji igra važnu ulogu u procesu adsorpcije, zbog čega rezultati eksperimenata sa realnim otpadnim vodama važe samo za određene konkretne uslove i ne predstavljaju opšte pravilo (Šćiban i sar., 2007).

4.2.9 Izoterme sdsorpcije jona metala na LVB

Adsorpciona izoterma je važan kriterijum za optimalno korišćenje sorbenata jer predstavlja vezu između ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru i količine adsorbata na biosorbentu, kao i prirodu interakcije između adsorbata i sorbenta (Khaled i sar., 2008; Liu Y. i Liu Ya-Juan, 2008; Febrianto i sar., 2009; Liang i sar., 2010). Postoji veliki broj teorijskih modela koji opisuju sorpcione izoterme. U ovom radu su za modeliranje eksperimentalnih rezultata sorpcije Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na LVB korišćene tri najpoznatija izotermska modela: Langmuir-ov, Freundlich-ov i Temkin-ov.

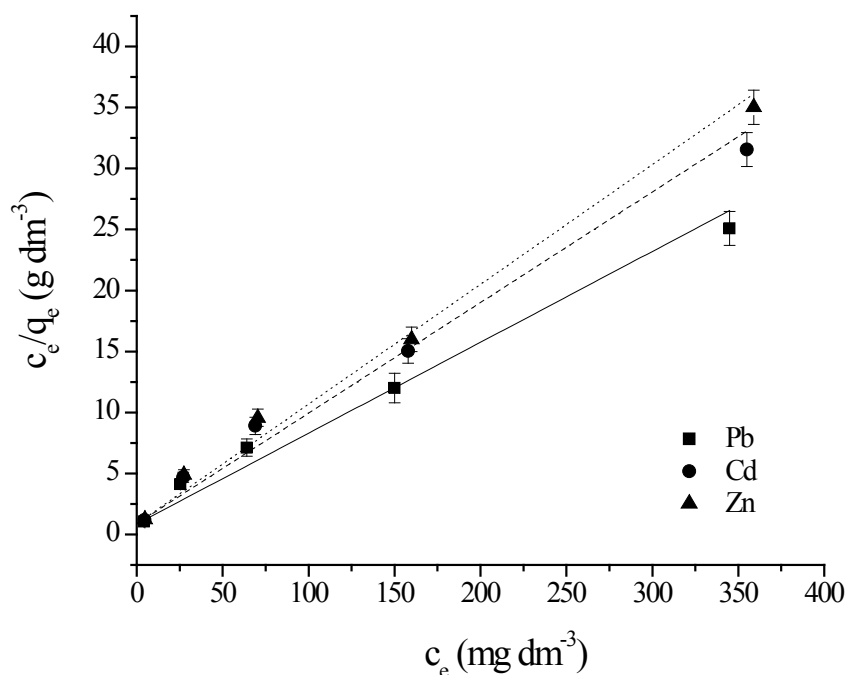
4.2.9.1 Langmuir-ova adsorpciona izoterma

Langmuir-ova izoterma predstavlja monoslojnu adsorpciju na energetski homogenoj površini sorbenta, gde nema interakcije između sorbovanih čestica.

U ovom radu je korišćen Langmuir-ov model izražen u obliku linearne jednačine:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad (4.6)$$

gde je q_e (mg g^{-1}) ravnotežna masa sorbovanih jona metala po jedinici mase LVB; c_e (mg dm^{-3}) ravnotežna koncentracija jona metala u rastvoru (mg dm^{-3}) i K_L ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) je Langmuir-ova konstanta izoterme povezana sa slobodnom energijom reakcije. Parametri adsorpcije Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona na LVB su dobijeni iz grafika Langmuir-ove izoterme c_e/q_e u funkciji c_e . Vrednosti q_{\max} (mg g^{-1}), teorijskog monoslojnog kapaciteta zasićenja na LVB, izračunate su iz nagiba i vrednosti K_L za odsečak na grafiku (slika 4.32). Langmuir-ovi parametri c_e i koeficijenti korelacije su dati za sva tri metala u tabeli 4.8.



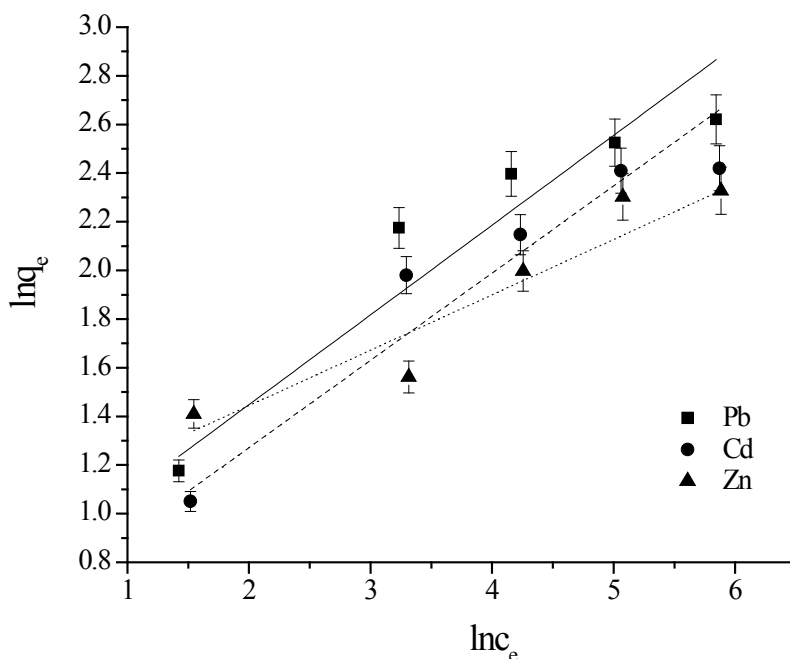
Slika 4.32 Langmuir-ova adsorpciona izoterma za sorpciju Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na LVB, na $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ i $\text{pH } 5.0 \pm 0.1$. Rezultati predstavljaju srednju vrednost \pm SD

4.2.9.2 Freundlich-ova adsorpciona izoterma

Freundlich-ov model opisuje adsorpciju na energetski heterogenoj površini na kojoj su adsorbovani molekuli u interakciji. Linearni oblik Freundlich-ove izoterme dat je sledećom jednačinom:

$$\ln q_e = \ln K_F + b_F \ln c_e \quad (4.7)$$

gde je q_e (mg g^{-1}) ravnotežna adsorpciona masa jona metala po jedinici mase LVB, c_e (mg dm^{-3}) ravnotežna koncentracija jona metala u rastvoru. K_F je Freundlich-ova konstanta proporcionalna sorpcionom kapacitetu i b_F konstanta koja odgovara intenzitetu adsorpcije. Ove konstante se određuju iz zavisnosti $\ln q_e$ od $\ln c_e$, kao nagib i odsečak, respektivno (slika 4.33). Vrednosti Freundlich-ove konstante R^2 su date u tabeli 4.8.



Slika 4.33 Freundlich-ova adsorpciona izoterma za sorpciju Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na LVB, na $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ i $\text{pH } 5.0 \pm 0.1$. Rezultati predstavljaju srednju vrednost \pm SD

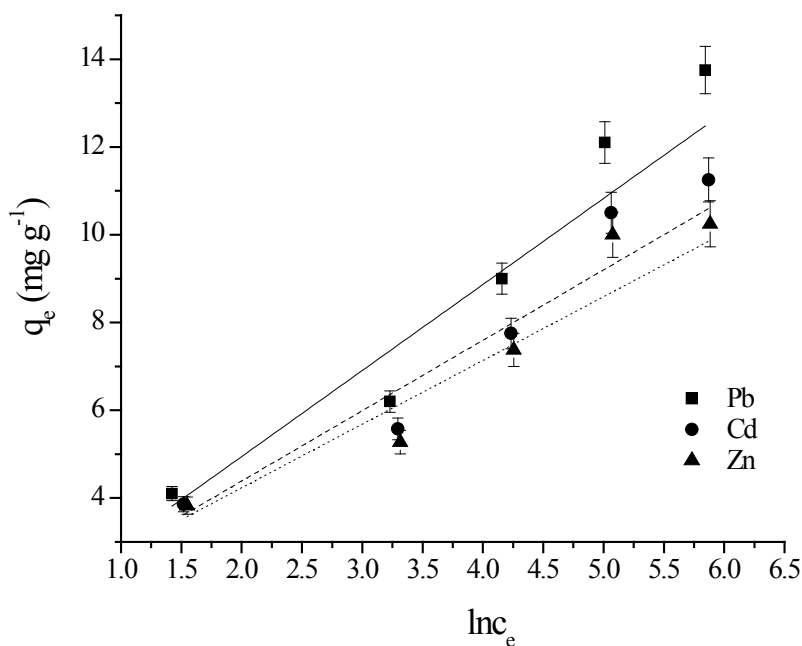
4.2.9.3 Temkin-ova adsorpciona izoterma

Temkin-ova izoterma podrazumeva da toplota adsorpcije svih sorbovanih molekula u sloju na biosorbentu opada linearno sa pokrivenošću površine zbog interkacija adsorbens -

adsorbat, i da adsorpciju karakteriše uniformna raspodela energije vezivanja, do neke maksimalne energije. Ova se izoterma može izraziti u linearnom obliku kao:

$$q_e = B \ln k_t + B \ln c_e \quad (4.8)$$

gde se konstanta $B = \frac{RT}{b}$ odnosi na toplotu adsorpcije, R je univerzalna gasna konstanta ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T je temperatura (K), b je promenljiva energija adsorpcije ($J \text{ mol}^{-1}$) i k_T je ravnotežna konstanta vezivanja ($\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) koja odgovara maksimalnoj energiji vezivanja (Febrianto i sar., 2009; Kiran i Kaushik, 2008). Konstante B i k_T su određene za adsorpciju Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na LVB iz zavisnosti q_e od $\ln c_e$, kao nagib i odsečak (slika 4.34). Temkin-ovi izotermni parametri za ispitivane metale su dati u tabeli 4.8.



Slika 4.34 Temkin-ova adsorpciona izoterma za sorpciju Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na LVB, na $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ i $\text{pH } 5.0 \pm 0.1$. Rezultati predstavljaju srednju vrednost \pm SD

Vrednosti linearnih koeficijenata korelacije za tri primenjena modela izoterme (tabela 4.8) sugerišu da Langmuir-ova izoterma, sa R^2 većim od 0.99 ima najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima i predstavlja odgovarajući model za opisivanje ravnoteže sorpcije Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na *Lagenaria vulgaris* biosorbentu u posmatranom opsegu koncentracija. Takođe se može zapaziti da su eksperimentalne vrednosti sorpcionih

kapaciteta (q_{exp}) LVB za ispitivane metale i maksimalnih kapaciteta (q_{max}) izračunate za Langmuir-ov model veoma bliske sa razlikom ispod 5% (tabela 4.8).

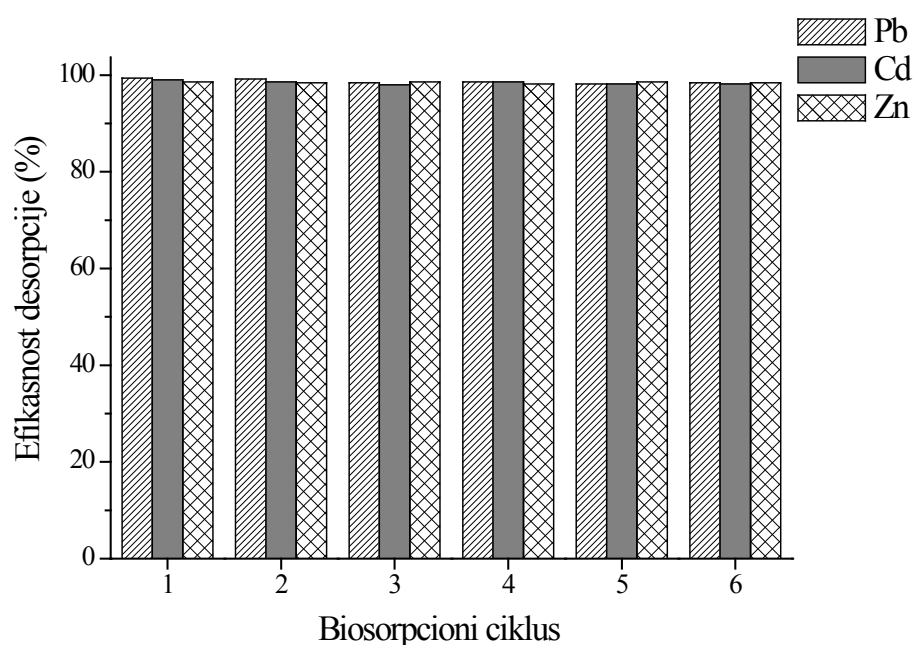
Tabela 4.8 Parametri Langmuir-ove, Freundlich- ove i Temkin- ove izoterme za sorpciju Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na LVB, na $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ i pH 5.0.

Metal	$q_{\text{exp}} \pm \text{SD}$	Langmuir			Freundlich			Temkin		
		$q_{\text{max}} \pm \text{SD}$	K_L	R^2	K_F	b_F	R^2	B	k_T	R^2
Pb	13.75 ± 0.40	14.78 ± 0.35	0.035	0.994	2.45	0.325	0.865	2.289	1.01	0.932
Cd	11.25 ± 0.25	11.95 ± 0.30	0.041	0.997	2.05	0.319	0.885	1.822	1.32	0.931
Zn	10.25 ± 0.30	10.83 ± 0.35	0.045	0.998	2.61	0.239	0.884	1.634	1.61	0.911

Mnoge druge studije koje se bave sličnim lignoceluloznim biosorbentima, pokazuju da je Langmuir-ova izoterma u dobroj saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima (Dang et al., 2009; Guangqun et al., 2010; Miretzky i Cirelli, 2010). Ove studije pokazuju da je prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini biosorbenta (posebno karboksilnih i fenolnih) od presudnog značaja za sorpciju teških metala, jer imaju sposobnost da vežu teške metale davanjem jednog elektronskog para kiseonika jonima metala u rastvoru. U skladu sa Langmuir-ovim modelom, sorpcija podrazumeva monoslojnu pokrivenost površine LVB ispitivanim jonima metala i interakcija između susednih jona je zanemarljiva (Lu i Gibb, 2008; Yu et al., 2007; Miretzky i Cirelli, 2010; Farooq et al., 2010). Langmuir-ov izotermni model ukazuje na hemijsku prirodu sorpcije i pojavu zasićenosti biosorbenta, što je upravo karakteristično za LVB. Prema Langmuir-ovom modelu maksimalni sorpcioni kapaciteti LVB za Pb(II), Cd(II) i Zn(II) iznose: 14.78, 11.95 i 10.83 mg g^{-1} , respektivno. Dobijene vrednosti za LVB pokazuju sličnost sa mnogim materijalima koji se koriste kao biosorbenti za teške metale, kao što je klip kukuruza q_{max} 16.2 mg g^{-1} za Pb(II) (Guangqun et al., 2010), 13.5 mg Pb(II) i 2.4 mg Cd(II) po g biomase kod otpatka plute (López-Mesas et al., 2011), 17.86 mg Zn(II) po g aktivnog mulja (Yang et al., 2010), 7.4 mg Zn(II) po g kore četinarara (Kathrine i Hansen, 2007). Adsorpcioni koeficijenti LVB, K_L , koji se odnose na energiju adsorpcije iznose 0.035, 0.041 i 0.045 $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ za Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jone, respektivno. Date K_L vrednosti su relativno niske u poređenju sa mnogim drugim biosorbentima (Febrianto et al., 2009) što pokazuje visok afinitet LVB za ispitivane metale. To je verovatno posledica relativno visoke koncentracije kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini LVB koje su odgovorne za vezivanje metala, uključujući pritom različite mehanizme vezivanja, poput jonske izmene, kompleksiranja, fizisorpcije itd. (Lu i Gibb, 2008; Yu et al., 2007; Miretzky i Cirelli, 2010; Farooq et al., 2010).

4.2.10 Desorpcija, regeneracija i ponovna upotreba LVB

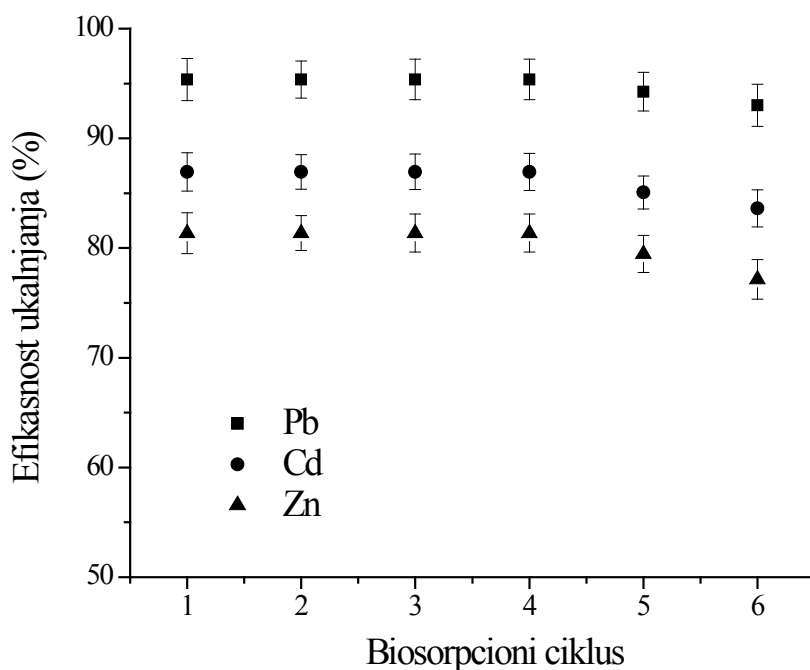
Desorpcioni eksperimenti su vršeni u cilju ispitivanja mogućnosti ponovne upotrebe LVB i rekuperacije metala. Mogućnost regeneracije LVB je od velikog značaja za komercijalnu primenu biosorbenta i za sprečavanje potencijalnog zagađenja životne sredine biomasom opterećenom teškim metalima (Min i sar., 2004; Shin i Rowell, 2005; Pandey i sar., 2008; Krishnani i sar., 2008; Opeolu i sar., 2011). Potencijal ponovnog korišćenja LVB se može proceniti na osnovu stepena desorpcije jona metala nakon tretmana i efikasnosti regenerisane biomase. Uzorak biomase (4.0 g dm^{-3}) je bio izložen dejstvu rastvora pojedinačnih metala Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} , koncentracije 400 mg dm^{-3} na temperaturi od $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, u toku 60 min. Nakon tretmana, izvršena je desorpcija razblaženom HNO_3 i biomasa je korišćena kao regenerisani sorbent u još pet ponovljenih sorpciono-desorpcionih ciklusa.



Slika 4.35 Efikasnost desorpcije jona metala Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} u 6 uzastopnih sorpcionih ciklusa. Inicijalna koncentracija metala je bila 50.0 mg dm^{-3} , kontaktno vreme 60 min, pH 5.0 ± 0.1 , temperatura $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, granulacija LVB 1.00-1.25 mm, količina biomase 4.0 g dm^{-3} .

Kao desorpcioni agens izabrana je razblažena HNO_3 , zbog mogućeg taloženja Pb^{2+} u slučaju korišćenja HCl ili H_2SO_4 , imajući u vidu relativno visoke koncentracije metala (Pandey i sar., 2008). Rezultati na slika 4.35 pokazuju da je nakon šest sorpciono-desorpcionih ciklusa efikasnost desorpcije iznad 98% u slučaju sva tri ispitivana metala, bez značajnih razlika između ciklusa. Ovi rezultati ukazuju na potpunu reverzibilnost

biosorpcije, a takođe potvrđuju pretpostavku da jonska izmena ima važan udeo u mehanizmu biosorpcionog procesa. Efikasnost sorpcije metala na regenerisanom biosorbentu se gotovo uopšte ne menja tokom prvih četiri ciklusa (slika 4.36). Nakon toga, u petom ciklusu, dolazi do delimičnog smanjenja efikasnosti sorpcije. Ukupno smanjenje sorpcionog kapaciteta LVB za jone Pb(II), Cd(II) i Zn(II) nakon šest ciklusa je iznosilo svega 2.57%, 2.98% i 3.21%, respektivno (slika 4.36). Ove razlike u padu sorpcionog kapaciteta su u skladu sa razlikama u afinitetu LVB prema ispitivanim metalima: Pb(II) > Cd(II) > Zn(II).



Slika 4.36 Efikasnost sorpcije jona metala Pb²⁺, Cd²⁺ i Zn²⁺ pomoću LVB u 6 uzastopnih sorpcionih ciklusa. Inicijalna koncentracija metala je bila 50.0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 60 min, pH 5.0±0.1, temperatura 25±0.5°C, granulacija LVB 1.00-1.25 mm, količina biomase 4.0 g dm⁻³. Rezultati predstavljaju srednju vrednost ± SD.

Imajući u vidu da su svi bioakumulirani joni metala (Ca²⁺, Mg²⁺) uklonjeni iz LVB tokom prečišćavanja i aktivacije biomase, moguće je izvršiti efikasnu rekuperaciju ispitivanih metala desorpcionim rastvorom (0.1 M HNO₃). Desorbovani metali se mogu odvojiti iz kiselog rastvora u čistom obliku elektrolizom, ili ako izdvajanje čistih metala nije od značaja, mogu se izdvojiti hemijskom precipitacijom. Dobijeni rezultati su u skladu sa predhodnim studijama (Silva i Brunner, 2006; Barrow, 1993; KlimiukiKuczajowska-Zadrozna, 2002).

Očigledno je da LVB ima značajan desorpcioni i regeneracioni potencijal, što ga čini ekonomičnim i ekološki prihvatljivim sredstvom za prečišćavanje vode

5 Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije razvijen je postupak za dobijanje novog, efikasnog i ekonomičnog biosorbenta za uklanjanje teških metala iz vode, baziranog na kori biljke *Lagenaria vulgaris*, koja dobro uspeva u našim krajevima. Izvršena je detaljna karakterizacija dobijenog materijala i ispitan uticaj faktora ključnih za primenu biosorbenta za uklanjanje Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona iz vodenih rastvora.

Na osnovu analize dobijenih rezultata izvedeni su sledeći zaključci:

- prečišćavanjem biomase na bazi kore *Lagenaria vulgaris* kiselim tretmanom izvršeno je uklanjanje jona alkalnih i zemnoalkalnih metala, kao i jona teških metala prisutnih u tragovima, akumuliranih tokom rasta biljke,
- alkalnim tretmanom biomase izvršena je hidroliza estarskih funkcionalnih grupa biosorbenta i povećan udeo karboksilnih i hidroksilnih grupa, najvažnih aktivnih centara za vezivanje metalnih jona,
- analiza strukturnog sastava LVB pokazala je da se biosorbent pretežno sastoji od celuloze i lignina, koji mu obezbeđuju veliki broj kiseoničnih funkcionalnih grupa i svojom trodimenzionalnom strukturom pružaju mehaničku i zapreminsku stabilnost,
- promene u elementalnom sastavu biosorbenta, izazvane hemijskom obradom, pokazuju smanjenje udela kiseonika i ugljenika uz porast udela vodonika, što potvrđuje pretpostavku o alkalnoj hidrolizi estarskih funkcionalnih grupa,
- sorpcioni afinitet LVB prema metalnim jonima je relativno visok na pH između 4 i 6, iako je pH vrednost potencijala nultog naelektrisanja LVB skoro neutralna, što ukazuje da je mehanizam sorpcije baziran na jonskoj izmeni,
- količina kiselih funkcionalnih grupa LVB je znatno veća od ukupnih baznih grupa, pri čemu karboksilne i fenolne grupe dominiraju u sastavu LVB, što je osnova visokog sorpcionog afiniteta prema jonima metala,
- biosorbent na bazi kore *L. vulgaris* ima relativno malu specifičnu površinu i nisku poroznost, što je tipična karakteristika kompaktnih sirovih materijala, međutim izražena makroporoznost u vidu šupljina, kanala i biljnih sudova obezbeđuje efikasnu difuziju jona u unutrašnju strukturu materijala,
- morfologija površine je pod jakim uticajem čestica vezanih za aktivne centre, pri čemu prisustvo metalnih jona povećava neuređenost površine, u odnosu na protonovani oblik LVB kod koga građenje vodoničnih mostova daje pravilniju strukturu,
- FTIR analizom je potvrđeno prisustvo karboksilnih i hidroksilnih funkcionalnih grupa na površini biosorbenta, kao glavnih centara za vezivanje metalnih jona. Sniženje intenziteta trake valencione vibracije hidroksilne grupe i njeno pomeranje ka nižim talasnim brojevima, ukazuje na slabljenje O–H veze zbog elektrostatičkog privlačenja kiseonika sa metalnim jonima, odnosno potpunog oslobađanja protona. FTIR tehnikom je takođe ustanovljeno da najveće promene

kod funkcionalnih grupa izaziva sorpcija Pb(II) jona, koji se snažnije vezuju i efikasnije uklanjaju iz vode u odnosu na Cd(II) i Zn(II) jone,

- rezultati uticaja kontaktnog vremena pokazuju da je proces uklanjanja jona Pb(II), Cd(II) i Zn(II) pomoću LVB je izuzetno brz. Kinetički rezultati su analizirani reakcionim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i difuzionim modelom međučestične difuzije. U slučaju sva tri metala kinetika se pokorava pseudo – drugom redu, što ukazuje na hemisorpcioni mehanizam vezivanja metala. Dobro poklapanje sa modelom međučestične difuzije podrazumeva da difuzija, takođe, predstavlja faktor kinetike sorpcionog procesa,
- pH sredine snažno utiče na sorpciju jona ispitivanih metala, pri čemu efikasnost sorpcije raste sa povećanjem pH. Maksimalna efikasnost se postiže pri pH 4.5, 5.0 i 6.0, za Pb(II), Cd(II) i Zn(II), respektivno. Na nižim pH vrednostima biosorbent je protonizovan i otežano je vezivanje jona metala zbog visoke koncentracije konkurentskog jona - protona. Iznad pH 6 dolazi do hidrolize i taloženja metala, što smanjuje efikasnost sorpcije, pa je za optimalnu vrednost izabran pH 5.0,
- uticaj temperature je relativno mali kod sva tri ispitivana metala i ukazuje na hemijski mehanizam sorpcije, pri čemu je sorpcija Pb(II) egzoterman proces, dok se kod Cd(II) i Zn(II) može govoriti o endotermnom procesu,
- povećanje doze LVB rezultuje značajnim povećanjem efikasnosti uklanjanja Pb(II), Cd(II) i Zn(II) jona, zbog povećanja površine biosorbenta i dostupnosti većeg broja aktivnih centara. Kao optimalna koncentracija LVB izabrana je vrednost 4.0 g dm^{-3} , imajući u vidu da pri višim dozama nema značajnog povećanja efikasnosti,
- sa smanjenjem dimenzija čestica LVB povećava se efikasnost sorpcije metala. Za optimalnu granulaciju izabran je opseg od 1.00-1.25 mm, koje daju zadovoljavajuću efikasnost, pri čemu se sa njima lako manipuliše,
- sa povećanjem brzine mešanja dolazi do srazmernog povećanja efikasnosti uklanjanja metala iz vodenih rastvora zbog poboljšanja kontakta između faza heterogenog sistema sorbent - vodeni rastvor i smanjivanja debljine graničnog difuzionog sloja na površini sorbenta,
- u binarnim i ternernim sistemima ispitivanih metala javlja se antagonističko delovanje, tj. dolazi do inhibicije sorpcionog procesa, što je najizraženije kod Pb(II) jona,
- biosorbent na bazi *L. vulgaris* ima visoku moć regeneracije, odnosno mogućnost ponovne upotrebe, pri čemu se u šest ciklusa nije smanjio stepen desorpcije metala. Mogućnost ponovne upotrebe je od velikog značaja za zaštitu životne sredine. U istim uslovima se takođe zanemarljivo smanjila sorpciona sposobnost LVB,
- ravnotežni podaci sorpcije metalnih jona su fitovani sa tri izotemska modela Langmuir, Freundlich i Temkin. Langmuirov sorpcioni model je pokazao najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima ($R^2 > 0.99$), odakle se može zaključiti da

se sorpcioni proces odvija u monosloju, na energetski homogenoj površini, pri čemu nema međusobnog uticaja jona metala, što potvrđuje značaj hemisorpcionog mehanizma,

- sorpcioni afinitet LVB prema jonima ispitivanih metala prati sled: Pd(II) > Cd(II) > Zn(II), što je posledica hemijske prirode ispitivanih metala, gde je Pb(II) jon “meko” kiselina i efikasnije se vezuje za “meko” baze - kiseonične funkcionalne grupa, u odnosu na jone kadmijuma i cinka.

Rezultati ove doktorske disertacije pokazuju da se biosorbent na bazi kore biljke *Lagenaria vulgaris*, agro-otpadnog materijala, može preporučiti kao efikasno i ekonomično sredstvo za uklanjanje teških metala iz prirodnih i otpadnih voda, koje predstavlja alternativu skupim sorbentima na bazi aktivnih ugljeva i drugim sofisticiranim tehnologijama.

6 Summary

Lagenaria vulgaris shell was used as a biosorbent for the removal of heavy metal ions, Pb(II), Cd(II) and Zn(II), from aqueous solutions. Experiments were carried out under batch conditions. The effects of contact time, initial pH, biosorbent dosage, initial metal ions concentration, temperature, particle dimension and stirring speed on removal efficiency were evaluated. Sorption of the investigated metals was fast, reaching equilibrium after about 10 min. The pseudo first, pseudo-second order and intra-particle diffusion models were used to describe the kinetic data. The experimental data fitted the pseudo-second order kinetic model and intra-particle diffusion model. Biosorption was highly pH-dependent, and the optimal pH for investigated metals was in the range of 4.5 to 6.0. Removal efficiency of lead(II), cadmium(II) and zinc(II) ions rapidly increased with increasing biosorbent dose from 0.5 to 8.0 g dm⁻³. Optimal biosorbent dose was set to 4.0 g dm⁻³. An increase in the initial metal concentration increases the sorption capacity. The effect of temperature demonstrated that biosorption of the metals is a chemical process. The sorption data of investigated metal ions are fitted to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. Langmuir model best fitted the equilibrium data ($r^2 > 0.99$). Maximal sorption capacities of LVB for Pb(II), Cd(II) and Zn(II) at 25.0±0.5°C were 13.75, 11.25 and 10.25 mg g⁻¹, respectively. SEM analysis revealed interesting morphological changes after acid refinement of the raw biosorbent and metal uptake that is related to the chemical nature of the biosorption process. EDX analysis of *Lagenaria vulgaris* biosorbent before and after metal sorption revealed that the ion exchange mechanism was the principal sorption process. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis has shown that major functional groups (carboxyl and hydroxyl) on the biosorbent surface took part in the metal ion uptake process as active sites. The desorption experiments showed that the LVB could be reused for six cycles with a minimum loss of the initial sorption capacity. The results obtained showed that *Lagenaria vulgaris* shell based biosorbent could be used as an effective and low-cost means for removal of toxic metals from natural water and wastewaters.

7 Literatura

1. Abia A.A., Didi O.B., Asuquo E.D. (2006) Modeling of Cd²⁺ sorption kinetics from aqueous solutions onto some shiolated sgricultural waste adsorbents, *Journal of Applied Science*, 6(12), 2549-2556.
2. Aderhold D., Williams J.C., Edyvean J.G.R. (1996) The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivates, *Bioresource Technology*, 58, 1-6.
3. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR Toxicological Profile Information Sheets (2005). URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>
4. Ahluwalia S.S., Goyal D. (2005) Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solution, *Engineering in Life Sciences*, 5, 158–162.
5. Aksu Z., Acikel, U., Kutsal T. (1999) Investigation of simultaneous biosorption of copper (II) and chromium (VI) on dried chlorella vulgaris from binary metal mixtures: application of multicomponent adsorption isotherms, *Separation Science and Technology*, 34, 501–524.
6. Al-Haj Ali A., Cooper D.G., Neufeld R.J. (1987) Uptake of metal ions by sulfonated pulp, *Research journal of the Water Pollution Control Federation*, 59(2), 109–114.
7. Amarasinghe B.M.W.P.K., Williams R.A. (2007) Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 132, 299-309.
8. Andres T.C. (2004) Web site for the plant family Cucurbitaceae & home of The Cucurbit Network (<http://www.cucurbit.org/family.html>).
9. Annadurai G., Juang R.S., Lee D.L. (2002) Adsorption of heavy metals fromwater using banana and orange peels, *Water Science and Technology*, 47, 185–190.
10. Ansari T.M., Hanif M.A., Mahmood A., Ijaz U., Khan M.A., Nadeem R., Ali M. (2011) Immobilization of Rose Waste Biomass for Uptake of Pb(II) from Aqueous Solutions, *Biotechnology Research International*, 2011, 1-9.
11. APHA, AWWA and WEF (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
12. Areco M.M., dos Santos Afonso M. (2010) Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81(2), 620–628.
13. Arulanantham A., Balasubramanian N., Ramakrishna T.V. (1989) Coconut shell carbon for treatment of cadmium and lead containing wastewater, *Metal Finishing*, 87, 51-55.
14. Ashkenazy R., Gottlieb L., Yannai S. (1997) Characterization of acetone-washed yeast biomass functional involved in lead biosorption, *Biotechnology and Bioengineering*, 55, 1-10.
15. Aziz A., Ouali M.S., Elandaloussi E.H., DE Menorval L.C., Lindheimer M. (2009) Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal fromaqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 441-447.
16. Babić B., Kaluđerović B., Vračar Lj., Krstajić N. (2004) Characterization of carbon cryogel synthesized by sol-gel polycondensation and freeze-drying, *Carbon*, 42, 2617-2624.

17. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, 33, 2469–2479.
18. Baras J., Brković-Popović I., Knežić L., Popović M., Blagojević N. (1979) *Obrada otpadnih voda, II deo, Biološka obrada, Savez hemičara i tehnologa Srbije, Beograd.*
19. Barrow N.J. (1993) Mechanisms of reaction of zinc with soil and soil components. In: Robson, A.D., (ed.), *Zinc in soils and plants*. Kluwer, Academic Publisher, 15–31.
20. Basso M.C., Cerrella E.G., Cukierman A.L. (2002) Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater, *Chemical Research in Toxicology*, 41, 3580–3585.
21. Boehm H.P. (1966) Chemical Identification of Surface Groups, *Advances in Catalysis* 16, 179–274.
22. Boehm H.P. (1994) Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 32(5) 759–769.
23. Bogner M., Stanojević M. (2006) *O vodama, ETA, Beograd.*
24. Brauckmann B.M. (1990) Industrial solution amenable to biosorption. In *Biosorption* (Edited by Volesky B.), CRC Press, Boca Raton, FL.
25. Canet L., Ilpide M., Seta P. (2002) Efficient facilitated transport of lead, cadmium, zinc and silver across a flat sheet-supported liquid membrane mediated by lasalocid A, *Separation Science and Technology*, 37(8), 1851–1860.
26. Celik A., Demirbas A. (2005) Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes, *Energy Sources*, 27, 1167–1177.
27. Chen G.Q., Zeng G.M., Tu X., Huang G.H., Chen Y.N. (2005) A novel biosorbent: characterization of the spent mushroom compost and its application for removal of heavy metals, *Journal of Environmental Sciences*, 17, 756–760.
28. Cheung W.H., Szeto Y.S., McKay G. (2007) Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresource Technology*, 98(15), 2897–2904.
29. Cimino G., Cappello R.M., Caristi C., Toscano G. (2005) Characterization of carbons from olive cake by sorption of wastewater pollutants, *Chemosphere*, 61, 947–955.
30. Cimino G., Passerini A., Toscano G. (2000) Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell, *Water Research*, 34, 2955–2962.
31. Cotton A.F., Wilkinson G. (1972) *Advanced inorganic chemistry*, John Wiley and Sons, New York.
32. Culp G.L., Culp R.L. (1974) *New Concepts in Water Purification*, Van Nostrand Reinhold, New York.
33. Da Silva J.J.R.F., Williams R.J.P. (1993) *The biological chemistry of the elements*, Calarendon Press, Oxford.
34. Dalmacija B. (1998) *Kvalitet vode za piće, PMF, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.*

35. Dalmacija B., Agbaba J. (2006) Kontrola kvaliteta vode za piće, PMF, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
36. Dalmacija B., Ivančev-Tumbas I. (2004) Analiza vode-Kontrola kvaliteta, tumačenje rezultata, PMF, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
37. Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A. (2009) Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, *Bioresource Technology*, 100(1), 211–219.
38. De Escalada Pla M.F., Ponce N.M., Stortz C.A., Gerschenson L.N., Rojas A.M. (2007) Composition and functional properties of enriched fiber products obtained from pumpkin (*Cucurbita moschata* Duchesne ex Poiret), *LWT - Food Science and Technology*, 40(7), 1176-1185.
39. Degremont G. (1987) Tehnika prečišćavanja voda, Građevinska knjiga, Beograd.
40. Demirbas E., Kobya M., Sentirk E., Ozkan T (2004) Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA* 30(4), 533-539.
41. Đorđević Đ.S., Dražić J.V. (1987) Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
42. Đukić A.D., Ristanović M.V. (2005) Hemija i mikrobiologija voda, Stylos, Novi Sad.
43. Dundar M., Nuhoglu C., Nuhoglu Y. (2008) Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 86-95.
44. Eckenfelder Jr. W. (2000) *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill, Singapore,
45. Ekop A.S., Eddy N.O. (2009) Adsorption of Pb^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} from Aqueous Solution by *Helix aspera* Shell, *E-Journal of Chemistry*, 6(4), 1029-1034.
46. El-Sayed M., El-Morsy (2004) *Cunninghamella echinulata* a new biosorbent of metal ions from polluted water in Egypt, *Mycologia*, 96(6), 1183-1189.
47. Esalah O.J., Weber M.E., Vera J.H. (2000) Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78, 948–954.
48. Fan T., Liu Y., Feng B., Zeng G., Yang Ch., Zhou M., Zhou H., Tan Zh., Wang X. (2008) Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 655–661.
49. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. (2010) Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature, *Bioresource Technology*, 101, 5043-5053.
50. Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y., 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, 616–645.

51. Fourest E., Volesky B. (1996) Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*, *Environmental Science & Technology*, 30, 277–282.
52. Fraissard J., Conner C.W. (1997) *Physical adsorption: Experiment, Theory and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
53. Friberg L., Elinder C.G. (1985) *Encyclopedia of Occupational Health* (third ed.), International Labor Organization, Geneva.
54. Friedman M., Waiss A.C. (1972) Mercury uptake by selected agricultural products and by-products, *Environmental Science & Technology*, 6, 457–458.
55. Gaballah I., Kibertus G. (1998) Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 241–286.
56. Gaćeša S., Klačnja M. (1994) *Tehnologija vode i otpadnih voda*, Jugoslovensko udruženje pivara, Beograd.
57. Gardea-Torresdey J.L., Gonzalez J.H., Tiemann K.J., Rodriguez O., Gamez G. (1998) Phytofiltration of hazardous cadmium, chromium, lead, and zinc ions by biomass of *Medicago sativa* (alfalfa), *Journal of Hazardous Materials*, 57, 29–39.
58. Garg U.K., Kaur M.P., Garg V.K., Sud D. (2007) Removal of hexavalent Cr from aqueous solutions by agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 140, 60–68.
59. Gnanasambandam R., Protor A. (2000) Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, *Food Chemistry*, 68, 327–332.
60. Goyal P., Sharma P., Srivastava S., Srivastava M.M. (2008) *Saraca indica* leaf powder for decontamination of Pb: removal, recovery, adsorbent characterization and equilibrium modeling, *Environmental Science & Technology*, 5(1), 27–34.
61. Goyer R.A., Cherian M.G. (1995) *Toxicology of Metals. Biochemical Aspects*, Handbook of Experimental Toxicology, Springer, Berlin.
62. Guangqun T., Hongyan Y., Yong L., Dan X. (2010) Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 740–745.
63. Guangyu Y., Viraraghavan T. (2000) Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii*, *Water SA*, 26, 119–123.
64. Guibaud G., Tixier N., Bouju A., Baudu M. (2003) Relation between extracellular polymer's composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb, *Chemosphere*, 52, 1701–1710.
65. Hanif M.A., Nadeem R., Bhatti H.N., Ahmad N.R., Ansari T.M. (2007) *Journal of Hazardous Materials B*, 139, 345–355.
66. Hanif M.A., Nadeem R., Zafara M.N., Akhtarb K., Bhatti H.N. (2007) Kinetic studies for Ni(II) biosorption from industrial wastewater by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 145(3), 501–505.

67. Hashem A., Akasha R.A., Ghith A., Hussein D.A. (2005) Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: A review, *Energy Education Science and Technology*, 19, 69–86.
68. Helfferich F. (1993) *Ion Exchange*, Dover Publications inc. New York.
69. Ho Y.S, Huang C.T., Haung H.W. (2002) Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochemistry*, 37, 1421–1430.
70. Ho Y.S. (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59(1), 171- 177.
71. Ho Y.S. (2006) Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681-689.
72. Ho Y.S., McKay G. (1998) The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(4), 822-827.
73. Ho Y.S., McKay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451–465.
74. Ho Y.S., McKay G., Wase D.A.J., Forster C.F. (2000) Study of the sorption of divalent metal ions on to peat, *Adsorption Science and Technology*, 18(7), 639-650.
75. Horikoshi T., Nakajima A., Sakaguchi T. (1981) Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems, XIX: accumulation of uranium by microorganisms, *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, 12, 90–96.
76. Horsfall Jr M., Spiff A.I. (2005b) Equilibrium Sorption Study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^+ in Aqueous solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f) Waste Biomass, *Acta Chimica Slovenica*, 52, 174-181.+
77. Horsfall Jr. M., Spiff A.I. (2005a) Effect of metal ion concentration on the biosorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} by *Caladium bicolor* (wild cocoyam), *African Journal of Biotechnology*, 4(2), 191-196.+
78. Horsfall Jr. M., Spiff A.I. (2005c) Sorption of lead, cadmium, and zinc on sulfur-containing chemically modified wastes of fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* Hook f.), *Chemistry and Biodiversity*, 2(3), 373-385.+
79. Horsfall Jr. M., Spiff I.A. (2005d) Adsorption of Transition Metals in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia occidentalis* Hooke f) Waste, *Chemistry & Biodiversity*, 2, 1266-1276.
80. Hosea M., Greene B., McPherson R., Henzl M., Alexander M.D., Darnall D.W. (1986) Accumulation of elemental gold on alga *Chlorella vulgaris*, *Inorganica Chimica Acta*, 123, 161–165.
81. Iftikhar A.R., Bhatti H.N., Hanif M.A, Nadeem R. (2009) Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 941-947.
82. Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P. (2003) Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 261(1), 49-54.

83. Iqbal M., Saeed A., Akhtar N. (2002) Petiolar felt sheath of palm: a new biosorbent for the removal of heavy metals from contaminated water, *Bioresource Technology*, 81(2), 151–153.
84. Iqbal M., Saeed A., Zafar S.I. (2009) FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd(2+) and Pb²⁺ removal by mango peel waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 161-171.
85. Jacimirskij B.K. (1980) Uvod u bioneorgansku hemiju, Privredni pregled, Beograd.
86. Johnson P.D., Watson M.A., Brown J., Jefcoat I.A. (2002) Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater, *Waste Management*, 22, 471–480.
87. Karlson P. (1988) Biokemija, Školska knjiga, Zagreb.
88. Kastori R., (ed) (1997) Teški metali u životnoj sredini, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.
89. Kastori R., Petrović N., Arsenijević-Maksimović I. (1997) Teški metali i biljke. U: Teški metali u životnoj sredini, Kastori R. (ed). Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.
90. Kathrine C., Hansen H.C.B. (2007) Sorption of zinc and lead on coir, *Bioresource Technology*, 98(1), 89–97.
91. Kaur S., Walia T.P.S., Mahajan R.K. (2008) Comparative studies of zinc, cadmium, lead and copper on economically viable adsorbents, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 7(1), 83-90.
92. Khaled A., Nemr E.A., El-Sikaily A., Abdelwahab O. (2008) Removal of Direct Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 100-110.
93. Kiran B., Kaushik A. (2008) Chromium binding capacity of *Lyngbya putealis* exopoly-saccharides, *Biochemical Engineering Journal*, 38, 47-54.
94. Klimiuk E., Kuczajowska-Zadrozna M. (2002) The effect of poly(vinyl Alcohol) on Cadmium adsorption and desorption from alginate adsorbents, *Polish Journal of environmental studies*, 4, 375-384.
95. Knežić L., Baras J., Blagojević N., Mitrović M. (1980) Obrada otpadnih voda, I deo, Mehanički i fizičko-hemijski postupci, Savez hemičara i tehnologa Srbije, Beograd.
96. Kotton F., Uilkinson Dž. (1979) Osnovi neorganske hemije, Mir, Moskva.
97. Krishnani K.K., Xiaoguang M.X., Christodoulatos C., Boddu V.M. (2008) Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk, *Journal of Hazardous Materials* 153, 1222–1234.
98. Kuyucak N., Volesky B. (1988) Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotechnology Letters*, 10(2), 137-142.
99. Kuyucak N., Volesky B. (1989) Accumulation of cobalt by marine alga, *Biotechnology and Bioengineering*, 33(7), 809-14.

100. Lazarević S.S., Janković-Častvan M.I., Ilić M.M., Jovanović M.D., Janačković T.Đ., Petrović D.R. (2006) Sorpcija jona olova, kadmijuma i stroncijuma iz vodenih rastvora na sepiolitu, *Hemijska industrija*, 60(1-2), 15-22.
101. Ledovskikh A., Danilov D., Notten P.H.L. (2008) Equilibrium Kinetics of Chemisorption Processes, *Chem Phys Chem*, 9(7), 1040–1045.
102. Li F.T., Yang H., Zhao Y., Xu R. (2007) Novel modified pectin for heavy metal adsorption, *Chinese Chemical Letters*, 18, 325-328.
103. Liang S., Guo X., Feng N., Tian Q. (2010) Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 756-762.
104. Liang S., Guo X.Y., Tian Q.H. (2011) Adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by sulfured orange peel, *Desalination*, 275(1-3), 212-216.
105. Lippens B.C., Deboer J.H. (1965) Studies on Pore Systems in Catalysis V. The t-plot method, *Journal of Catalysis*, 4, 319-323.
106. Liu Y., Liu Ya-Juan (2008) Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Separation and Purification Technology*, 61, 229–242.
107. Liu Y., Xu H. (2007) Equilibrium, thermodynamics and mechanisms of Ni^{2+} biosorption by aerobic granules, *Biochemical Engineering Journal*, 35, 174-182.
108. López-Mesas M., Navarrete E.R., Carrillo F., Palet C. (2011) Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step., *Journal of Chemical Engineering*, 174, 9-17.
109. Lu S., Gibb S.W. (2008) Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent, *Bioresource Technology*, 99, 1509-1517.
110. Lurie J. (1978) *Handbook of Analytical Chemistry*, MIR Publishers, Moscow.
111. Markert B., Friese K. (2000), *Trace Elements-Their Distribution and Effects in the Environment*, Elsevier Science, Amsterdam, 4, 187-213.
112. Mc Bridge M.B. (1994) Chemisorption and precipitation of inorganic ions, *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 121- 168.
113. Megat Hanafiah M.A.K., Wan Ngah W.S., Zakaria H., Ibrahim S.C. (2007) Batch Study of Liquid-Phase Adsorption of Lead Ions Using Lalang (*Imperata cylindrica*) Leaf Powder, *Journal of Biological Sciences*, 7, 222-230.
114. Mehrasb R.M., Farahmandkia Z., Taghibeigloo B., Taromi A. (2011) Adsorption of Lead and Cadmium from Aqueous Solution by Using Almond Shells, *Water, Air, & Soil Pollution*, 199(1-4), 343-351.
115. Min S.H., Han J.S., Shin E.W., Park J.K. (2004) Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber, *Water Resources Research*, 38, 1289-1295.
116. Miretzky P., Cirelli A.F. (2010) Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review., *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 1-19.

117. Mitić-Stojanović D.-L., Bojić D., Mitrović J., Andjelković T., Radović M., Bojić A. (2012) Equilibrium and kinetic studies of Pb(II), Cd(II) AND Zn(II) sorption by *Lagenaria vulgaris* shell, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, DOI:10.2298/CICEQ111117032M
118. Mitić-Stojanović D.-L., Zarubica A., Purenović M., Bojić D., Andjelković T., Bojić A. Lj. (2011) Biosorptive removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions from water by *Lagenaria vulgaris* shell, *Water SA*, 37(3), 303-312.
119. Mohan D., Singh K.P. (2002) Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, *Water Research*, 36, 2304–2318.
120. Mokranjac M. (1990) Toksikološka hemija, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
121. Montanher S.F., Oliveira E.A., Rollemberg M.C. (2005) Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran, *Journal of Hazardous Materials*, B117, 207-211.
122. Murphy V., Hughes H., McLoughlin P. (2008) Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass, *Chemosphere* 70, 1128-1134.
123. Murphy V., Tofail S.A.M., Hughes H., McLoughlin P. (2009) A novel study of hexavalent chromium detoxification by selected seaweed species using SEM-EDX and XPS analysis, *Chemical Engineering Journal*, 148, 425-433.
124. Nadeem R., Hanif M.A., Shaheen F., Perveen Sh., Zafar M.N., Iqbal T. (2008) Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 335-342.
125. Ofomaja A.E. (2010) Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto *mansonia* wood sawdust, *Bioresource Technology*, 101(15), 5868-5876.
126. Oickle A.M., Goertzen S.L., Hopper K.R., Abdalla Y.O., Andreas H.A. (2010) Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant, *Carbon*, 48(12), 3313-3322.
127. Okoli E.B., Nyanayo L.B. (1998) Polynology of *Telfairia* L. (Cucurbitaceae), *Folia geobotanica et phytotaxonomica*, 23, 281-286.
128. Opeolu B.O., Bamgbose O., Arowolo T.A., Adetunji M.T. (2010) Utilization of biomaterials as adsorbents for heavy metals' removal from aqueous matrices, *Scientific Research and Essays*, 5(14), 1780-1787.
129. Opeolu B.O., Bamgbose O., Fatoki S.O. (2011) Zinc abatement from simulated and industrial wastewaters using sugarcane biomass, *Water SA*, 37(3), 313-320.
130. Panda C.G., Das K.S., Guha K.A. (2008) Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativus*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 62, 173-179.
131. Pandey P.K., Verma Y., Choubey S., Pandey M., Chandrasekhar K. (2008) Biosorptive removal of cadmium from contaminated groundwater and industrial effluents, *Bioresource Technology*, 99, 4420-4427.
132. Pastircakova K. (2004) Determination of trace metal concentrations in ashes from various biomass materials, *Energy Education Science and Technology*, 13, 97-104.

133. Patterson J.W. (1975) *Wastewater Treatment Technology*, Ann Arbor Science, Michigan.
134. Patterson J.W. (1985) *Industrial Wastewater Treatment Technology*, second ed. Butterorth Publisher, Stoneham, MA.
135. Pearson R.G. (1988) Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry, *Inorganic Chemistry*, 27, 734-740.
136. Prajapati R.P., Kalariya M., Parmar S.K., Sheth N.R. (2010) Phytochemical and pharmacological review of *Lagenaria siceraria*, *Journal of Ayurveda and Integrative Medicine*, 1(4), 266-272.
137. Qaiser S., Saleemi A.R., Ahmad M.M. (2007) Heavy metal uptake by agro based waste materials, *Environmental Biotechnology Resource*, 10, 409-416.
138. Ravindran V., Stevens M.R., Badriyha B.N., Pirbazari M. (1999) Modeling the sorption of toxic metals on chelant-impregnated adsorbent, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 45(5), 1135-1146.
139. Rich G., Cherry K. (1987) *Hazardous Waste Treatment Technologies*, Pudvan Publishers, New York.
140. Romera E., Gonzalez F., Ballester A., Blazquez M.L., Munoz J.A. (2007) Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae, *Bioresource Technology*, 98(17), 3344-3353.
141. Romero-Gonzalez M.E., Williams C.J., Gardiner P.H.E. (2001) Study of the mechanisms of cadmium biosorption by dealginated seaweed waste, *Environmental Science & Technology*, 35, 3025-3030.
142. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. (1999) *Adsorption of powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London.
143. Sag Y., Kaya A., Kutsal T. (1998) The simultaneous biosorption of Cu(II)/and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models, *Hydrometallurgy* 50, 297-314.
144. Sawalha M.F., Peralta-Videa J.R., Romero-Gonzalez J., Duarte-Gardea M., Gardea-Torresdey J.L. (2007) Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, 488-492.
145. Say R., Denizli A., Arica M.Y. (2001) Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Bioresource Technology*, 76(1), 67-70.
146. Saygideger S., Gulnaz, O., Istifli E.S., Yucel N. (2005) Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: effect of physicochemical environment, *Journal of Hazardous Materials*, 126B, 96-104.
147. Schiewer S., Patil S.B. (2008) Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels, *Journal of Hazardous Materials*, 157(1), 8-17.
148. Schiewer S., Volesky B. (1995) Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption, *Environmental Science & Technology*, 29, 3049-3058.

149. Šćiban M., Radetić B., Kevrešan Ž., Klačnja M. (2007) Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust, *Bioresource Technology*, 98, 402-409.
150. Scott W.S. (1980) Occurance of Salt and Lead in Snow Dump Sites, *Water, Air and Soil Pollution*, 13, 187-195.
151. Seader J.D., Henley E.J. (2006) *Separation Process Principles* (second ed.), John Wiley & Sons Inc., New Jersey.
152. Shah B.N., Seth A.K., Desai R.V. (2010) Phytopharmacological Profile of *Lagenaria siceraria*: A Review., *Asian Journal of Plant Sciences*, 9, 152-157.
153. Shek T-H., Ma A., Lee V.K.C., McKay G. (2009) Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin, *Chemical Engineering Journal* 146, 63-70.
154. Shin W.E., Rowell M.R. (2005) Enhancement of cadmium ion sorption capacity of lignocellulosic biosorbent by sulfonation, *Chemosphere* 60, 1054-1061.
155. Silva D.L., Brunner G. (2006) Desorption of heavy metals from ion exchange resin with water and carbon dioxide, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23(2), 213-218.
156. Singh C.K., Sahu J.N., Mahalik K.K., Mohanty C.R., Raj Mohan B., Meikap B.C. (2008) Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 221-228.
157. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review, *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027.
158. Suffet H.I., MacCarthy P.(Ed.) (1989) *Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, Advance in Chemistry Series 219, American Chemical Society, Washington D.C.
159. Tan W.T., Ooi S.T., Lee C.K. (1993) Removal of Cr (VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibres, *Environmental Technology*, 14, 277-282.
160. Tanyol M. (2006) Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonasputida*: effect of temperature, *Journal of Hazardous Materials*, 135B, 87-93.
161. Tarley C.R.T., Arruda M.A.Z. (2004) Biosorption of heavy metals using rice milling byproducts. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents, *Chemosphere* 54, 987-995.
162. Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2003) *Wastewater Engineering (Treatment Disposal Reuse)* / Metcalf & Eddy, Inc., 4th, McGraw-Hill Book Company, New York.
163. Tiemann K.J., Gardea-Torresdey J.L., Gamez G., Dokken K., Sias S., Renner M.W., Furenlid L.R. (1999) Use of X-ray absorption spectroscopy and esterification to investigate Cr(III) and Ni(II) ligands in alfalfa biomass, *Environmental Science & Technology*, 33, 150-154.

164. Ting Y.E, Lawson E., Prince I.G. (1991a) Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: multi-ion situation, *Biotechnology and Bioengineering*, 37, 445-455.
165. Ting Y.E., Teo K.W. (1994) Uptake of cadmium and zinc by yeast: effects of co-metal ion and physical/chemical treatments, *Bioresource Technology*, 50, 113-117.
166. Toles C.A., Marshall W.E. (2002) Copper ion removal by almond shell carbons and commercial carbons: batch and column studies, *Separation Science and Technology*, 37 (10), 2369-2383.
167. Uzun H., Aksakal O., Yildiz E. (2009) Copper(II) and zinc(II) biosorption on *Pinus sylvestris* L, *Journal of Hazardous Materials* 161, 1040-1045.
168. Vapa Lj., Kastori R., Radović D. (1995) *Zbornik Matice srpske za prirodne nauke* 89, 37-43.
169. Veselinović S.D., Gržetić A.I., Čarmati A.Š., Marković A.D. (1995) *Fizičko-hemijski osnovi zaštite životne knjiga I, Stanja i procesi u životnoj sredini*, Beograd.
170. Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M. (2006) Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles, *Bioresource Technology*, 97 (12), 1411-1419.
171. Volesky B. (2000) *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Boca Raton, FL.
172. Volesky B., Holan Z. R. (1995) Biosorption of heavy metals, *Biotechnology progress*, 11, 235-250.
173. Wankasi D., Horsfall Jnr M., Spiff I.A. (2006) Sorption kinetics of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solution by Nipah palm (*Nypa fruticans* Wurmb) shoot biomass, *Electronic Journal of Biotechnology*, 9(5), 587-592.
174. Waranusantigul P., Pokethitiyook P., Kruatrachue M., Upatham E.S. (2003) Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giny duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environmental Pollution*, 125, 385-392.
175. WHO (1993) *Guidelines for drinking-water quality (Second ed.)*, WHO, Geneva.
176. Williams C.J., Aderhold D., Edyvean R.G.J. (1997) Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions, *Water Research*, 32, 216-224.
177. Williams C.J., Edyvean R.G.J. (1997) Optimisation of metal adsorption by seaweeds and seaweed derivatives, *Process Safety and Environmental Protection-Transaction of the Institute of Chemical Engineers*, 75(B), 19-26.
178. Wilson A.L. (1976) Concentration of trace metals in river waters, a review, technical Report 16, Water Research Centre, Medmenhan laboratory and Stevenage laboratory.
179. Wilson M.W., Edyvean R.G.J. (1993) Biosorption for the removal of heavy metals from industrial wastewater, *ICHEME Symposium Series* 132, 185-196.
180. Witek-Krowiak A. (2011) Analysis of influence of process conditions on kinetics of malachite green biosorption onto beech sawdust, *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 976-985.

181. World Health Organization (2002), Environmental Health Criteria Series, EHC 228. Principles and Methods for the Assessment of Risk from Essential Trace Elements. WHO Geneva, (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc228.htm>)
182. Wu Y.H., Mi X.M., Jiang L., Li B., Feng S.X. (2011) Equilibrium, kinetics and thermodynamics study on biosorption of Cr(VI) by fresh biomass of *Saccharomyces cerevisiae*, Korean Journal of Chemical Engineering, 28(3), 895-901.
183. Xuan Z.X., Tang Y.R, Li X.M., Liu Y.H., Luo F., (2006) Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel, Biochemical Engineering Journal, 31, 160-164.
184. Yang C., Wang J., Lei M., Xie G., Zeng G., Luo S. (2010) Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by dried activated sludge, Journal of Environmental Sciences, 22(5) 675-680.
185. Yang L., Chen J.P. (2008) Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum* sp., Bioresource Technology, 99(2), 297-307.
186. Yao L., Ye Z.F., Tong M.P., Lai P., Ni J.R. (2009) Removal of Cr³⁺ from aqueous solution by biosorption with aerobic granules., Journal of Hazardous Materials, 165, 250-255.
187. Yin P., Yua Q., Jin B., Ling Z. (1999) Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater, Water Research, 33(8), 1960-1963.
188. Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S.Sh., Dorris L.K. (2000) The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper, Journal of Hazardous Materials, B80, 33-42.
189. Yu J., Tong M.S. Li X.B. (2007) A simple method to prepare poly(amic acid)-modified biomass for enhancement of lead and cadmium adsorption, Biochemical Engineering Journal, 33, 126-133.
190. Yun Y.-S., Park D., Park J.M., Volesky B. (2001) Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass, Environmental Science & Technology, 35, 4353-4358.
191. Zalups R.K, Koropatnick J. (Eds.) (2000) Molecular Biology and Toxicology of Metals, Taylor and Francis, London.
192. Zhang L., Zhao L., Yu Y., Chen C. (1998) Removal of lead from aqueous solution by non-living *Rhizopus nigricans*, Water Research 32, 1437-1444.
193. Zouboulis A.I., Matis K.A., Lanara B.G., Loos-Neskovic C. (1997) Removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite. II. Floatation studies, Separation Science and Technology 32(10), 1755-1767.
194. Zulkali M.M.D., Ahmad A.L., Norulakmal N.H. (2006) *Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution, Bioresource Technology, 97 (1), 21-25.

8 Biografija

Dragana-Linda Mitić je rođena 01. jula 1971. godine u Vranju, gde je završila osnovnu školu. Srednju školu je završila u Nišu. Na Studijsku grupu za hemiju, Filozofskog fakulteta u Nišu, se upisala školske 1990/91 godine gde je diplomirala marta 1995. godine na Katedri za Primenjenu i industrijsku hemiju, odbranivši diplomski rad pod nazivom: *"Katalitičko razlaganje redukcionih boja u alkalnoj sredini uz pomoć čvrstog katalizatora na bazi aluminijuma"*, čime je stekla zvanje diplomiranog hemičara opšte hemije.

Školske 1995/96. je upisala poslediplomske studije na Filozofskom fakultetu u Nišu, na Katedri za Primenjenu i industrijsku hemiju. Magistarsku tezu pod nazivom: *"Doprinos modifikaciji fizičko-hemijskih osobina kvarcnog peska kao filtracionog sredstva u tehnologiji prečišćavanja vode"* je odbranila juna 2000. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu i time stekla akademski naziv magistra hemijskih nauka.

Radni odnos kao diplomirani hemičar u J.P."Vodovod" Vranje u Vranju, u Jedinici za proizvodnju i distribuciju vode, zasnovala je maja 1997. Od novembra 2005. do danas radi na poslovima šefa laboratorije za kontrolu kvaliteta u Jedinici za proizvodnju i distribuciju vode J.P."Vodovod" u Vranju.

Dodatna angažovanja je imala od: decembra 2001. do juna 2003. kao predavač na Višoj Tehničko Tehnološkoj školi u Vranju (danas Visoka Škola Primenjenih Strukovnih Studija). Bila je angažovana kao član stručnog tima na sledećim projektima:

- Izrada LEAP-a (Lokalni Ekološki Akcioni Plan) (2006)
- Izrada plana lokalne ekološke bezbednosti grada Vranja u saradnji sa nevladinom organizacijom „Ambasadori životne sredine“ (2009)
- Izrada plana za zaštitu životne sredine za izradu strategije razvoja grada Vranja (2010-2019)
- „ECO-FAIR“, prezentacija vodovodnog i komunalnog programa grada Vranja, 4. (2007) 5. (2008) i 6. Međunarodni sajam zaštite životne sredine, Beograd, septembar 2009.

Član je u profesionalnim i stručnim udruženjima:

- Član Srpskog društva za zaštitu voda
- Član Udruženja za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo
- Član Srpsko-hemijskog društva

Majka je dvoje dece. Danas živi i radi u Vranju.

9 Bibliografija

Rad u međunarodnom časopisu (M₂₃)

Dragana-Linda Mitić-Stojanović, Aleksandra Zarubica, Milovan Purenović, Danijela Bojić, Tatjana Anđelković, Aleksandar Lj. Bojić (2011) Biosorption removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions from water by *Lagenaria vulgaris* shell, *Water SA*, 37(3), 303-312.

Dragana-Linda Mitić-Stojanović, Danijela Bojić, Jelena Mitrović, Tatjana Anđelković, Miljana Radović, Aleksandar Lj. Bojić (2012) Equilibrium and kinetic studies of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) sorption by *Lagenaria vulgaris* shell, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, DOI:10.2298/CICEQ111117032M.

Rad u časopisu nacionalnog značaja (M₅₂)

Bojić A., Mitić-Stojanović D.-L. (2009) Primena biosorbenta na bazi *Lagenarie vulgaris* za uklanjanje toksičnih metala iz vodenih rastvora, *Bilten Srpskog društva za zaštitu voda*, 155-156, 3-12.

Bojić A., Mitić-Stojanović D.-L., Zarubica A., Bojić D. (2009) Primena biosorbenta na bazi *Lagenaria vulgaris* u tretmanu vode, *Kvalitet voda*, 7, 72-75.

Rad u naučnom časopisu (M₅₃)

Radomir B. Ljupković, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Dragana-Linda Mitić-Stojanović, Aleksandar Lj. Bojić (2011) Removal Cu(II) ions from water using sulphuric acid treated *Lagenaria vulgaris* Shell (Cucurbitaceae), *Biologica Nyssana* 2 (2), 85-89.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M₃₃)

D. Bojić, D.-L. Mitić-Stojanović, T. Anđelković, B. Kocić and A. Bojić (2011) Biosorptive removal of zinc from aqueous solution, *12th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2011)*, 8 - 10 September, Rhodes island, Greece, Proceedings, 214-221.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M₆₃)

Mitić-Stojanović D., Bojić A. (2008) Uklanjanje teških metala iz vode primenom biosorbenta na bazi *Lagenarie vulgaris*, "VODA 2008" 37. godišnja konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Mataruška Banja, 3-6. jun, Zbornik radova, 405-410.

Bojić A., Mitić-Stojanović D.-L., Bojić D., Anđelković T. (2009) Uklanjanje Cu²⁺ jona iz vodenih rastvora biosorbentom na bazi kore *Lagenaria Vulgaris*, "VODA 2009", 38. godišnja konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Zlatibor, 8-10. jun, Zbornik radova, 449-456.

Mitić-Stojanović D.-L., Cibulić V. (2011) *Karakteristike otpadnih voda grada Vranja, problemi i moguća rešenja*. 41. Međunarodna konferencija otpadnih voda, komunalnog čvrstog otpada i opasan otpad, Niška Banja, Serbia, 5-8. April, Zbornik radova, 137-142.

Cibulić V., Mitić-Stojanović D. L., (2011) Kvalitet vode akumulacije "PRVONEK", *The 40th Annual Conference of the Serbian Water Pollution Control Society „Water 2011“*, Zlatibor, Serbia, 7-10 Jun, Book of Abstract, 169-178.

Cibulić V., Mitić-Stojanović D. L., (2011) Karakteristike gradskih otpadnih voda Vranja i njihovo preciscavanje, *The 40th Annual Conference of the Serbian Water Pollution Control Society „Water 2011“*, Zlatibor, Serbia, 7-10 Jun, Book of Abstract, 335-340.

Mitić-Stojanović D. L., Cibulić V., (2011) Vodosnabdevanje Vranja, nekad i sad, *The 40th Annual Conference of the Serbian Water Pollution Control Society „Water 2011“*, Zlatibor, Serbia, 7-10 Jun, Book of Abstract, 425-430.

M. Kostic, M. Radovic, D-L. Mitic-Stojanovic, M. Purenovic, D. Bojic, A. Bojic, (2011) The application of *Lagenaria vulgaris* biomass xanthate for the adsorption of copper(II) from aqueous solutions, *9th Symposium “Novel technologies and economic development”* (with international participation), 21–22 October, Leskovac, Serbia, Book of Papers, 20, 95–100.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M₆₄)

Mitić-Stojanović D. L., Bojić A., Zarubica A., Bojić D., Anđelković T. (2009) *Prečišćavanje ispirne vode procesa kiselog cinkovanja biosorbentom na bazi Lagenaria Vulgaris*. 30. Stručno-naučni skup sa međunarodnim učešćem “Vodovod i Kanalizacija 09“, Drvengrad, Srbija, 7-10 oktobar, Knjiga apstrakata, 227.

Odbranjen magistarski rad (M₇₂)

Mitić-Stojanović D. (2000) Doprinos modifikaciji fizičko-hemijskih osobina kvarcnog peska kao filtracionog sredstva u tehnologiji prečišćavanja vode. Magistarska teza, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.