

UNIVERZITET U NIŠU



PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



DEPARTMAN ZA HEMIJU

**Sinteza i karakterizacija ksantovanih  
biosorbenata i njihova primena za  
uklanjanje katjonskih polutanata  
iz vodenih rastvora**

**Miloš M. Kostić**

**Doktorska disertacija**

**Niš, 2014.**



UNIVERZITET U NIŠU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA HEMIJU



**Miloš M. Kostić**

**Sinteza i karakterizacija ksantovanih  
biosorbenata i njihova primena za uklanjanje  
katjonskih polutanata iz vodenih rastvora**

Doktorska disertacija

Niš, 2014.



UNIVERSITY OF NIŠ

FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS



DEPARTMENT OF CHEMISTRY

**Miloš M. Kostić**

**Synthesis and characterization of xanthated  
biosorbents and their application for removal of  
cationic pollutants from aqueous solutions**

Doctoral Dissertation

Niš, 2014.



## 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:	Милош М. Костић
Ментор, МН:	Александар Бојић
Наслов рада, НР:	Синтеза и карактеризација ксантованих биосорбената и њихова примена за уклањање катјонских полутаната из водених растворова
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	српски и енглески
Земља публиковања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2014.
Издавач, ИЗ:	авторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, ФО:	10 поглавља, 213 страна, 216 цитата, 33 табела, 97 слика
Научна област, НО:	Хемија
Научна дисциплина, НД:	Примењена хемија
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	<i>Lagenaria vulgaris</i> , <i>Zea mays</i> , ксантовани биосорбент, тешки метали, метиленско плаво, сорпција, изотерма, кинетика, [542.913 : 547.815 +544.354-128.4] : 54-145.2
УДК	
Чува се, ЧУ:	библиотека
Важна напомена, ВН:	

У раду је извршена синтеза ксантованих биосорбената на бази коре *Lagenaria vulgaris* и клипа *Zea mays*, карактеризација добијених материјала и испитано је уклањања Cu(II), Pb(II), Cr(III) и метиленског плавог из водених растворова у шаржним условима и колони са пакованим слојем и рециркулацијом водене фазе.

Сорпција Cu(II), Pb(II), Cr(III) и метиленског плавог на xLVB и xZM се најбоље описује кинетичким моделима псевдо-другог реда и дифузије унутар честица. Утврђено је да Лангмиров изотермски модел показује најбоље слагање са равнотежним резултатима на 10, 20, 30 и 40 °C. Утицај температуре је релативно мали, али показује да са порастом температуре расте ефикасност сорпције. Вредности за промену слободне енталпије су позитивне, па је сорпција Cu(II), Pb(II), Cr(III) и метиленског плавог на xLVB и xZM ендотермни процес. Сорпција Cu(II), Pb(II), Cr(III) на xLVB и xZM је најефикаснија у опсегу pH од 5 до 6, док је сорпција метиленског плавог најповољнија у области pH од 7 до 9.

Хемијски модификовани, ксантовани материјали примењени су за испитивање сорпције Cu(II), Pb(II), Cr(III) и метиленског плавог у колони са пакованим слојем и рециркулацијом водене фазе уз варирање висине пакованог слоја и протока. Смањењем висине насыпног слоја, при константној количини xLVB и xZM, долази до пада ефикасности сорпције. Оптимална висина насыпног слоја колоне за уклањање метала на xLVB и xZM је 165 mm и 121 mm, респективно. За уклањање боје на xLVB и xZM, оптимална висина пакованог слоја колоне је 42 mm и 30 mm, респективно. Оптимални проток код свих испитиваних металних јона и боје метиленско плаво износи  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

Извод, ИЗ:

Датум прихватања теме, ДП:

01.07.2013.

Датум одбране, ДО:

Чланови комисије, КО:

Председник: \_\_\_\_\_

Члан: \_\_\_\_\_

Члан, ментор: \_\_\_\_\_



## ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

НИШ

## KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO:							
Identification number, INO:							
Document type, DT:	monograph						
Type of record, TR:	textual / graphic						
Contents code, CC:	doctoral dissertation						
Author, AU:	Miloš M. Kostić						
Mentor, MN:	Aleksandar Bojić						
Title, TI:	Synthesis and characterization of xanthated biosorbents and their application for removal of cationic pollutants from aqueous solutions						
Language of text, LT:	Serbian						
Language of abstract, LA:	English						
Country of publication, CP:	Serbia						
Locality of publication, LP:	Serbia						
Publication year, PY:	2014						
Publisher, PB:	author's reprint						
Publication place, PP:	Niš, Višegradska 33.						
Physical description, PD:	10 chapters, 213 pages, 216 references, 33 tables, 97 figures						
Scientific field, SF:	Chemistry						
Scientific discipline, SD:	Applied chemistry						
Subject/Key words, S/KW:	<i>Lagenaria vulgaris</i> , <i>Zea mays</i> , xanthated biosorbent, heavy metals,						
UC	[542.913 : 547.815 +544.354-128.4] : 54-145.2						
Holding data, HD:	library						
Note, N:							
Abstract, AB:	<p>The synthesis of the xanthated biosorbents based on <i>Lagenaria vulgaris</i> shell and <i>Zea mays</i> cobs, characterization of the obtained materials and testing of Cu(II), Pb(II), Cr(III) and methylene blue removing from the water in batch conditions and packed-bed column and recirculation of the aqueous phase were performed in this dissertation.</p> <p>The sorption of Cu(II), Pb(II), Cr(III) and methylene blue on xLVB and xZM is best described on the model of the pseudo-second order and intraparticle diffusion. It was found that Langmuir's model showed the best agreement with the equilibrium results at 10, 20, 30 and 40 °C. The temperature influence is not big but it still shows that the efficiency of the sorption increases with the temperature increasing. ΔH values are positive, so that the sorption of Cu(II), Pb(II), Cr(III) and methylene blue on the xLVB and xZM is an endothermic process. The sorption of Cu(II), Pb(II), and Cr(III) on the xLVB and xZM is the most efficient in the pH range from 5 to 6, while the sorption of methylene blue on xLVB and xZM is best at pH values of 7 to 9.</p> <p>Chemically modified xanthated materials are applied to test the sorption of Cu(II), Pb(II), Cr(III) and methylene blue in a packed-bed column and recirculation of the aqueous phase, with a variation of the packed-bed height and flow rate. By decreasing packed bed height, at constant amount of xLVB and xZM, the efficiency of sorption declines. The optimal height of packed bed column for xLVB and xZM metal removing is 165 mm and 121 mm, respectively. For colour removing on xLVB and xZM, the optimal height of packed bed column is 42 mm and 30mm, respectively. Optimal flow in at all tested metal ions and colour of methylene blue is 1,0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.</p>						
Accepted by the Scientific Board on, ASB:	01.07.2013.						
Defended on, DE:							
Defended Board, DB:	<table border="0"> <tr> <td>President:</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Member:</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Member, Mentor:</td> <td></td> </tr> </table>	President:		Member:		Member, Mentor:	
President:							
Member:							
Member, Mentor:							

**MENTOR:**

dr Aleksandar Bojić, redovni profesor Prirodno- matematičkog fakulteta u Nišu

**ČLANOVI KOMISIJE:**

dr Vlada Veljković, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Leskovcu,

---

dr Aleksandar Bojić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu,

---

dr Aleksandra Zarubica, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu,

---

dr Tatjana Andelković, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu.

---

Datum odrbrane \_\_\_\_\_

## **Zahvalnica**

*Doktorska disertacija je rađena u istraživačkoj laboratoriji Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju Departmana za hemiju na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu. Pojedine analize rađene su na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu (FTIR), Fakultetu za tehničke i prirodne nauke Univerziteta u Griniču, Velika Britanija (Faculty of Engineering and Science, University of Greenwich, UK) (SEM, EDX).*

*Zahvaljujem se Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja koje je finansiralo istraživački projekat TR34008 „Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda“ iz koga je disertacija i proistekla.*

*Svoju duboku zahvalnost dugujem svom mentoru dr Aleksandru Bojiću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu, na ukazanom poverenju, nesobičnoj podršci i velikom angažovanju tokom planiranja i izrade ove disertacije.*

*Zahvaljujem se članovima Komisije: dr Vladi Veljkoviću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Nišu, dr Tatjani Andđelković i dr Aleksandri Zarubici, vanrednim profesorima Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu, na korisnim savetima i sugestijama tokom finalizacije doktorske disertacije.*

*Zahvaljujem se svojim kolegama i priateljima na podršci prilikom izrade doktorske disertacije.*

*Veliku zahvalnost dugujem svojim roditeljima i braći na pomoći i razumevanju tokom školovanja.*

*Na kraju, posebno se zahvaljujem svojoj suprudi Ireni i sinu Lazaru, čija su mi ljubav, podrška, strpljenje i razumevanje, umnogome, olakšali studije.*

# Sadržaj:

<b>1. Uvod .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Teorijski deo .....</b>	<b>4</b>
2.1. Podela i sastav prirodnih voda .....	5
2.2. Zagađivanje prirodnih voda, zaštita i klasifikacija .....	8
2.3. Teški metali i boje u vodama .....	10
2.3.1. Karakteristike otpadnih voda .....	11
2.4. Fizičko-hemijske osobine i toksičnost bakra, olova, hroma i metilenskog plavog.....	13
2.4.1. Bakar .....	13
2.4.2. Oovo.....	15
2.4.3. Hrom.....	18
2.4.4. Metilensko plavo (MP).....	19
2.5. Konvencionalne metode za uklanjanje teških metala i boja iz voda.....	21
2.6. Sorpcioni procesi na čvrstoj fazi .....	23
2.7. Tipovi sorpcije .....	25
2.8. Kinetika sorpcije .....	27
2.8.1. Lagergrenov model pseudo-prvog reda.....	27
2.8.2. Hoov model pseudo drugog reda .....	28
2.8.3. Elovičev model.....	28
2.8.4. Model difuzije unutar čestice .....	29
2.9. Sorpcione izoterme.....	31
2.9.1. Langmirova sorpciona izoterma.....	32
2.9.2. Frojndlihova sorpciona izoterma.....	33
2.9.3. Temkinova sorpciona izoterma .....	34
2.9.4. Dubinin-Raduškevičeva sorpciona izoterma.....	34
2.10. Termodinamika sorpcije .....	36
2.11. Biosorpcija .....	37
2.11.1. Celuloza.....	40
2.11.2. Ligin .....	41
2.11.3. <i>Lagenaria vulgaris</i> .....	42
2.11.4. <i>Zea mays</i> .....	44

<b>3. Eksperimentalni deo .....</b>	<b>46</b>
3.1. Dobijanje biosorbenata.....	49
3.1.1. Dobijanje ksantovanog biosorbenta iz kore <i>Lagenaria vulgaris</i> i klipa <i>Zea mays</i> .....	49
3.2. Karakterizacija biosorbenata.....	53
3.2.1. Određivanje sadržaja vlage .....	53
3.2.2. Određivanje sadržaja pepela.....	53
3.2.3. Elementalna analiza.....	54
3.2.4. Katjonski izmenjivački kapacitet .....	54
3.2.5. Određivanje pH nultog nanelektrisanja (pH <sub>PZC</sub> ) .....	55
3.2.6. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR).....	55
3.2.7. Skening elektronska mikroskopija (SEM) i energetska disperziona spektroskopija (EDX) analiza .....	55
3.3. Uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(II), MB pomoću xLVB i xZM .....	57
3.3.1. Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje ispitivanih katjona .....	58
3.3.2. Uticaj koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP i temperature na efikasnost uklanjanja .....	59
3.3.3. Uticaj pH .....	59
3.3.4. Uticaj doze biosorbenta .....	59
3.3.5. Uticaj veličine čestica biosorbenta .....	60
3.3.6. Uticaj brzine mešanja .....	60
3.3.7. Međusobni uticaj jona metala na njihovo uklanjanje.....	60
3.4. Uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(II) i MB primenom xLVB i xZM u koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze.....	61
<b>4. Rezultati i diskusija.....</b>	<b>62</b>
4.1. Optimizacija uslova sinteze ksantovanih biosorbenata.....	63
4.1.1. Uticaj koncentracije NaOH u alkalizacionoj fazi sinteze biosorbenata .....	63
4.1.2. Uticaj vremena alkalizacije .....	64
4.1.3. Uticaj koncentracije NaOH u ksantacionoj fazi sinteze biosorbenata .....	66
4.1.4. Uticaj količine ugljen-disulfida .....	67
4.1.5. Uticaj vremena ksantovanja .....	69
4.2. Opšte fizičko-hemijske osobine xLVB i xZM .....	72
4.2.1. Katjonski izmenjivački kapacitet (CEC).....	73
4.2.2. pH <sub>PZC</sub> .....	74

4.3. Rezultati ispitivanja površine biosorbenata .....	76
4.3.1. FTIR analiza xLVB .....	76
4.3.2. FTIR analiza xZM .....	80
4.3.3. SEM i EDX .....	84
4.4. Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP pomoću xLVB i xZM.....	94
4.5. Uticaj inicijalne koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na njihovo uklanjanje iz vodenih rastvora .....	98
4.6. Uticaj pH na sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP .....	102
4.7. Uticaj doze biosorbenta.....	107
4.8. Uticaj veličine čestica biosorbenta.....	110
4.9. Uticaj brzine mešanja.....	113
4.10. Međusobni uticaj jona metala na njihovo uklanjanje .....	115
4.11. Kinetika biosorpcije .....	119
4.11.1. Kinetika sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB.....	119
4.11.2. Kinetika sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM.....	130
4.12. Izoterme sorpcije jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM.....	140
4.12.1. Sorpcione izoterme Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB .....	140
4.12.2. Sorpcione izoterme Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM .....	150
4.13. Poređenje sorpcionih karakteristika xLVB i xZM sa drugim biosobentima .....	160
4.14. Termodinamika sorpcije na xLVB i xZM .....	163
4.15. Primena sorbenata xLVB i xZM za uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP u koloni sa pakovanim slojem .....	168
4.15.1. Uticaj protoka .....	168
4.15.2. Uticaj visine pakovanog sloja kolone.....	170
4.16. Biosorpcioni mehanizam .....	174
<b>5. Zaključak .....</b>	<b>177</b>
<b>6. Literatura.....</b>	<b>180</b>
<b>7. Rezime .....</b>	<b>199</b>
<b>8. Summary .....</b>	<b>202</b>
<b>9. Biografija sa bibliografijom .....</b>	<b>205</b>
<b>10. Izjave autora.....</b>	<b>210</b>

# **1. Uvod**

Industrijski razvoj u svetu, kao i neprekidni porast broja stanovnika, ima za posledicu sve veće zagađenje životne sredine kao posledicu direktnog ili indirektnog antropogenog faktora. Najčešći antropogeni polutanti su teški metali, tekstilne boje, pesticidi, površinski aktivne materije i dr. Za razliku od nekih drugih toksičnih materija, metali nisu biorazgradivi, zbog čega se akumuliraju u živim bićima, biljkama i životinjama i tako dovode u opasnost čitav lanac ishrane. Prisustvo teških metala u životnoj sredini, a najviše u otpadnim i površinskim vodama, veliki je problem za javno zdravlje, što zahteva njihovu kontrolu i uklanjanje iz industrijskih i komunalnih efluenata.

Poseban izazov za tretmane zagađenih voda predstavljaju sve strožiji propisi o maksimalno dozvoljenim koncentracijama teških metala u prirodnim i otpadnim vodama, jer smanjivanje njihovih vrednosti dovodi nekad do toga da tehnologija kojom se određeni polutant uklanjao postane zastarela i neprimenljiva. Naučna javnost je sve više usmerena ka poboljšanju postojećih i pronalaženju novih tehnologija za prečišćavanje voda. Konvencionalne metode koje se koriste za uklanjanje teških metala iz vode, kao što su: hemijska precipitacija, flokulacija, hemijska redukcija, elektroflotacija, elektrokoagulacija, jonska izmena, reversna osmoza i membranski procesi, nedovoljno su efikasni ili veoma skupi, posebno kada se radi o niskim koncentracijama polutanata [Feng i sar., 2000; Ozaki i sar., 2002; Sud i sar. 2008; Trivunac i Stevanovic, 2006]. Navedene nedostatke, a naročito visoku cenu tretmana efluenata, mogu prevazići sorpcioni procesi, koji spadaju u veoma efikasne tehnike, jer mogu smanjiti nivo teških metala do ekološki prihvatljivih granica. U sorpcione procese spadaju i biosorpcioni procesi, koji su bazirani na upotrebi jeftinih, otpadnih sirovina pretežno biljnog porekla [Gadd 2009; Rao i Parwate, 2002].

Najrazličitiji materijali se mogu koristiti kao biosorbenti. Brojni istraživači su ispitivali mogućnosti uklanjanja organskih i neorganskih polutanata pomoću živih mikroorganizama, algi, koji bi u svom metabolizmu usvajali polutante ili bi ih hemijski menjali. Međutim, ovi postupci su ili skupi ili ih je teško primeniti u komercijalnom prečišćavanju voda. Od neživih biosorbenata, korišćeni su najraznovrsniji biljni materijali i njihovi nusprodukti koji se razlikuju po mehanizmu vezivanja polutanata, afinitetu prema pojedinim polutanatima i ceni koštanja samog materijala [Nasim i sar., 2004]. Poslednjih godina se sve više, kao biosorbenti za uklanjanje teških metala i organskih zagađujućih materija, koriste materijali koji su na različite načine aktivirani ili modifikovani, hemijskim, fizičko-hemijskim ili termičkim postupcima, što ima za cilj hemijske, strukturne i morfolške promene materijala, odnosno povećanu efikasnost sorpcije.

Predmet rada ove doktorske disertacije predstavlja razvoj postupka sinteze novih biosorbenata, karakterizacija dobijenih materijala i ispitivanje biosorpcije jona bakra(II), olova(II), hroma(III) i metilenskog plavog (MP).

Pregledom literaturе utvrđeno je da su, kao polazne sirovine za dobijanje biosorbenata lignoceluloznog tipa, korišćene brojne biljke, odnosno njihovi delovi, kao što su: koren, stablo, list, plod i koščice, na osnovu čega se došlo na ideju da se u ovoj disertaciji kao polazna osnova za sintezu novih biomaterijala iskoriste dve biljke, i to: nejestiva bundeva *Lagenaria vulgaris* iz familije *Cucurbitaceae* i klip kukuruza *Zea mays* iz familije *Poaceae*, koje su karakteristične za naše podneblje. U ovoj disertaciji, navedeni biljni materijali su hemijski modifikovani uvođenjem potpuno nove ksantatske funkcionalne grupe. Standardnim metodama je izvršena detaljna karakterizacija dobijenih materijala. Prisustvo funkcionalnih grupa ispitano je metodom Furijeove transformacione infracrvene spektroskopije (FTIR), dok su sastav i karakteristike površine analizirane metodom skening elektronske mikroskopije (SEM) i energetske disperzionale spektroskopije (EDX). Primena ovih biosorbenata ispitana je na sorpciju jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i metilensko plavog (MP) u šaržnom sistemu. Ispitan je uticaj raznih parametara sorpcije uz variranje eksperimentalnih uslova, kao što su: početna koncentracija jona, kontaktno vreme, pH, dimenzija čestica i doza biosorbenta, temperatura, brzina mešanja i međusobni uticaj ispitivanih jona. Eksperimentalni rezultati su upoređeni sa odgovarajućim ravnotežnim i kinetičkim teorijskim modelima i definisane termodinamičke karakteristike sorpcionog procesa. Dobijeni materijali ispitani su u koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze uz variranje protoka i visine pakovanog sloja. U skladu sa usvojenim nazivima sintetisanih materijala koji su korišćeni u radovima objavljenim u međunarodnim časopisima, u disertaciji su korišćene sledeće oznake navedenih materijala: xLVB - xanthated *Lagenaria vulgaris* biosorbent - ksantovani materijal, dobijen iz bundeve *Lagenaria vulgaris* i xZM - xanthated *Zea mays* - ksantovani materijal, dobijen iz kukuruznog klipa.

## **2. Teorijski deo**

## **2.1. Podela i sastav prirodnih voda**

Oko 70 % površine Zemlje čini voda, pa je samim tim voda najzastupljenija supstanca na Zemlji. Za opstanak celokupnog živog sveta potrebna je voda. Može se reći da vode ima u izobilju. Međutim, svega 2,4 % predstavlja slatka voda koja je pogodna za upotrebu. Od tih 2,4 %, 78 % se nalazi na polovima u obliku leda, kao podzemne vode oko 21 %, u rekama oko 0,005 % i u jezerima oko 0,38 %. Ovi podaci pokazuju da vode ima veoma malo i da sa tim skromnim resursom treba raspolagati obazrivo [Dalmacija, 2001].

Uopšteno podela voda se može izvršiti na više načina [Gržetić i Brčeski, 1999]:

### 1. Prema mestu pojave u prirodi

- atmosferska voda (kiša, sneg, magla, mraz itd.),
- podzemna i izvorska voda,
- površinska voda (reke, potoci, jezera, vodoakumulacije),
- hemijski vezana kristalna voda u mineralima,
- hidratacionala voda (nalazi se u supstancama, nije hemijski vezana i može se ukloniti uparavanjem).

### 2. Prema stepenu čistoće

- sirova (neprečišćena voda),
- čista (mehanički prečišćena voda),
- omekšana (delimično ili potpuno demineralizovana),
- destilovana,
- otpadna, zagađena voda.

Prema mestu pojave ili porekla vode, najčistije su atmosferske vode (kiša i sneg), zatim podzemne vode i na kraju vode koje potiču iz reka i jezera. Atmosferska voda jeste najčistija, ali može apsorbovati gasove iz vazduha i različite organske i neorganske materije, čestice prašine i bakterije, ukoliko se nađe u zagađenim zonama. Podzemne vode se uglavnom javljaju kao izvorske vode i bogate su mineralnim materijama, jer prilikom nastajanja prolaze kroz stene i minerale, pa može doći do njihovog rastvaranja. Prilikom prolaska kroz različite slojeve zemljišta one se hemijski i bakteriološki samoprečišćavaju. Za najčistije površinske

vode, generalno, mogu se smatrati vode brdskih potoka i reka, dok se kvalitet reka kreće od uslovno čistih do izrazito zagađenih. Kakav će kvalitet voda reka biti, zavisi od zagađenosti voda koje se u njih ulivaju. Kod jezera je sličan slučaj kao i kod reka. Vode planinskih jezera mogu biti veoma čiste i mogu se direktno upotrebljavati. Starost akumulacije, sastav zemljišta, okruženja, kao i kvalitet voda kojima se akumulacija puni, utiče na kvalitet voda u vodoakumulacijama [Dalmacija, 2001].

Količina voda koje mogu da se eksplorati su velike. Međutim, ukoliko se ne bi prirodnim putem obnavljale, one bi se vrlo brzo potrošile. Kruženje vode čini pet procesa: kondenzacija, padavine, infiltracija, oticanje i evapotranspiracija, koji čine hidrološki ciklus. Voda u ogromnim količinama isparava pod uticajem sunčeve energije, a zatim se ponovo kondenuje i vraća na površinu zemlje. Ova voda opet delimično isparava i vraća se u atmosferu, deo biva upijen u površinske slojeve zemlje koju koriste biljke i zatim isparava pomoću metabolizma biljaka (evapotranspiracija), deo dospeva u površinske vode (oticanje), a deo prodire u dubinu zemlje (infiltracija), obrazujući podzemne vodene akumulacije. Teoretski, čovek može da uzme vodu iz bilo kog dela hidrološkog ciklusa. Međutim, na nivou sadašnjeg tehnološko-tehničkog razvoja i finansijske isplativosti, čovek ne može da koristi vodu sa bilo kog mesta u hidrološkom ciklusu. Čovek najlakše može uzimati podzemnu vodu i vodu iz površinskih izvorišta. Uslov za eksploraciju i korišćenje neke vode je njen kvalitet koji odgovara standardima kvaliteta za određenu namenu. Vodu je moguće odgovarajućim tehnološkim procesima dovesti do željenog kvaliteta, ali je tada potrebno ispuniti uslov ekonomске isplativosti. U najvećem broju slučajeva, voda koja se nalazi u prirodi ne može se primeniti za željenu svrhu, jer ne ispunjava fizičko-hemijske i mikrobiološke standarde. Sastojci koji se sreću u takvoj vodi ili potiču iz prirode ili su direktno povezani sa zagađivanjem prirode usled antropogenog faktora. Kruženjem u prirodi voda dolazi u kontakt sa brojnim supstancama. Nerastvorne supstance se mogu naći u suspendovanom, koloidnom ili plivajućem obliku. Voda sa različitim terenima dolazi u kontakt pa samim tim i sastav vode se može veoma razlikovati. Usled zagađenja vazduha i zemljišta, prirodni sastav voda može se znatno pogoršati zbog hidrološkog ciklusa. Prema poreklu pojedinih sastojaka, vode se mogu podeliti u četiri grupe: rastvoreni gasovi, organske supstance, suspendovane čestice i rastvorene soli. Oovo i drugi teški metali, sumpor-dioksid, oksidi azota, mogu se naći u vodi usled zagađenja vazduha. Amonijak dospeva u vodu prilikom kontakta vode sa organskim supstancama u fazi raspadanja. Organske supstance se javljaju kao posledica mikrobiološkog raspadanja biljnih i životinjskih organizama ili metaboličkih aktivnosti. Suspendovane čestice

se najčešće javljaju u površinskim vodama i dospevaju prilikom ispiranja zemljišta ili erozionim delovanjem vode u vodotokovima [Le Roux, 2005]. Prilikom prolaska vode kroz zemljinu koru, mineraloški sastav vode se znatno menja usled rastvaranja rastvornih soli. Na ovaj način se u vodi javljaju sulfati i hloridi kalcijuma i magnezijuma, kao i većina soli alkalnih metala. Soli kalcijuma i magnezijuma određuju tvrdoću vode, dok njihovi bikarbonati daju karbonatnu tvrdoću vode. Nitrati se mogu javiti kao posledica metaboličke aktivnosti mikroorganizama, biljaka i životinja.

## **2.2. Zagađivanje prirodnih voda, zaštita i klasifikacija**

Unošenje organskih i neorganskih supstanci u vodu, a koje nisu karakteristična za prirodne procese, kao posledica direktnog ili indirektnog uticaja antropogenog faktora, predstavlja zagađenje prirodnih voda. Razvojem industrije i sve većom urbanizacijom povećava se potrošnja vode, a samim tim i količina otpadnih voda. Direktni zagađivači su: industrija (industrijske odpadne vode), domaćinstva (komunalne odpadne vode), vodenih saobraćaj, havarije i nesreće. U indirektne zagađivače spadaju poljoprivreda i stočarstvo. Veoma je bitna vrsta i količina zagađenja koje se unese u vodu. Zagađenje može biti biorazgradivo i biorezistentno. Biorazgradivo zagađenje u prirodnim vodama može biti razgrađeno pod uticajem biološke razgradnje, gde učestvuju sve biološke vrste, među kojima su najznačajniji mikroorganizmi koji svojom raznovrsnošću i enzimskom aktivnošću prevazilaze sve ostale biološke vrste - samoprečišćavanje vode. U bionerazgradivo zagađenje spada inertan neorganski materijal koji je biološki neaktivni, a stvara naslage ili mulj. Najštetnija vrsta bionerazgradivog zagađenja je toksično zagađenje organske ili neorganske prirode. Tu spadaju teški metali i njihova jedinjenja, a od organskih tenzidi, boje, pesticidi itd.

Brojni zagađivači mogu se svrstati u dve grupe: koncentrisani i rasuti [Dalmacija, 1998]. U koncentrisane zagađivače spadaju industrijski objekti, urbana naselja, energetski objekti i deponije smeća. Najbitniji rasuti zagađivači su: hemizacija zemljišta, saobraćaj, divlje deponije, zagađene atmosferske padavine, itd. Razlike između ove dve vrste zagađivača ogledaju se u tome što je kod prvih moguća reakcija zakonodavstva, u cilju kontrole i sprečavanja negativnog uticaja zagađivača, dok je kod rasutih zagađivača problem i utvrditi ih, a kamoli kontrolisati ih. Hemijska i petrohemijska industrija predstavljaju najvažnije zagađivače zbog nemogućnosti klasičnih postrojenja za prečišćavanje voda da uklone specifična zagađenja. Zbog toga se javljaju potrebe za specijalnim postupcima obrade otpadnih voda, kako bi u što manjoj meri došlo do zagađivanja prirodnih vodenih resursa. Za zaštitu voda od zagađenja postoje dva načina. Prvi, da se u prirodne vode ne ispuštaju otpadne vode i drugi, prečišćavanje otpadnih voda, uklanjanje zagađenja iz atmosferskog vazduha i pravilno skladištenje otpadnog materijala [Dalmacija, 2001]. Na taj način bi se sprečilo zagađenje voda koje su u kontaktu sa atmosferom i zemljištem. Iako je zakonskim propisima određeno da se otpadne vode ne smeju ispuštati u recepient bez prečišćavanja,

većina naselja ispušta komunalnu i industrijsku otpadnu vodu bez ikakvog prečišćavanja. Samo mali broj industrijskih zagađivača vrši delimično prečišćavanje.

Voda se može podeliti u četiri klase na osnovu parametara o klasifikaciji površinskih voda (Sl. list SRS, br. 5/68). Vode I klase se u prirodnom stanju ili posle dezinfekcije može koristiti za piće i prehrambenoj industriji, dok se površinske vode koje pripadaju ovoj klasi mogu koristiti za gajenje plemenitih vrsta riba. Vode II klase mogu se koristiti za kupanje i rekreaciju, za gajenje drugih vrsta riba i voda ove klase se pomoću uobičajnih metoda obrade može koristiti za piće. Voda III klase može se koristiti za navodnjavanje, a posle primene uobičajnih metoda prečišćavanja i u industriji, osim u prehrambenoj. Voda IV klase koristi se za druge namene, ali tek nakon odgovarajuće obrade.

## 2.3. Teški metali i boje u vodama

Teški metali su česti polutanti prisutni u industrijskim otpadnim vodama. Za razliku od organskih polutanata, teški metali su bionerazgradivi, pa putem otpadnih voda, ukoliko ne postoji njihovo uklanjanje, dospevaju u životnu sredinu [Argun i sar., 2007]. Đubrenje zemljišta [Nicholson i sar., 2003] i komunalne otpadne vode su još jedan izvor teških metala u prirodi. Međutim primarni izvor teških metala su industrijske otpadne vode [Ahuja i sar., 1999]. Koncentracija teških metala u industrijskim otpadnim vodama mora biti ispod zakonom definisanih graničnih vrednosti pre ispuštanja u prirodne vodotokove. Izvori teških metala su industrijske otpadne vode iz rudnika, obrade metala, kože, lekova, pesticida, organskih hemikalija, gume i plastike, građa i proizvodi od drveta itd.

Najčešći teški metali koji se sreću u vodama su: soli arsena, žive, hroma, olova, bakra, nikla, barijuma i cinka. Dospevanjem teških metala putem otpadnih voda u recipient dolazi do brojnih promena vode koji se ogledaju u promeni boje, prozračnosti, pojavi neprijatnog mirisa i ukusa, pH, tvrdoće, trovanja vodenih organizama, što se negativno odražava na biljni i životinjski svet u vodi. U prirodnim vodama, metali se mogu naći u više oblika, i to kao: slobodni joni, jonski parovi, visoko dispergovani koloidi, metali sorbovani na koloidima, organski kompleksi, neorganski kompleksi, itd. U kojim će se oblicima teški metali naći u prirodi zavisi pre svega od pH prirodne vode, oksido-redukcionih karakteristika metala i sredine, kao i tipa i koncentracije dostupnih liganada [Cornelis i sar., 2005]. Promene ovih parametara mogu dovesti do transformacije metala, tj. njegovog hemijskog oblika, a samim tim može doći i do promene u dostupnosti i toksičnosti metala. Oblik ili specijacija nekog metala u prirodi uticaće na sorpciju/desorpciju, kompleksiranje, kiselo/baznu ravnotežu, rastvorljivost, koprecipitaciju, polimerizaciju, mikrobiološku transformaciju, atmosfersku depoziciju i difuziju metala u akvatičnim sistemima. Ukupna koncentracija metala u vodi jednak je sumi koncentracija svih specijacija u vodenoj sredini. Tako, na primer, koncentracija bakra u prirodnim vodama je jednak:

$$\sum C_{Cu} = C_{Cu^{2+}} + C_{CuOH^+} + C_{CuCO_3} + C_{CuHCO_3^+} + C_{CuSO_4} + C_{Cu(suspendovani)}$$

Koncentracija slobodnog bakra je manja od sume koncentracija njegovih kompleksa kod većine prirodnih voda. Prikazana jednačina obuhvata neke od najčešćih formi bakra u vodi. Prisustvo slobodne forme metala u prirodnoj vodi usko je vezano za toksičnost metala prema

vodenim organizmima, pa faktori koji utiču na pojavu slobodne forme, kao što su pH i količina organskih i neorganskih liganda, ključni su uslovi koji određuju stepen toksičnosti metala. Kompleksiranje metala sa organskim i neorganskim ligandima je reverzibilna reakcija ukoliko dođe do promena uslova sredine (smanjenje pH vrednosti). Može se zaključiti da je različita specijacija teških metala u prirodnim vodama posledica različite jonske jačine rastvora, različite koncentracije prisutnih katjona i anjona i veće koncentracije organske materije u slatkim vodama.

Kada se posmatra neko zagađenje, potrebno je napraviti razliku između prirodnih izvora metala i izvora metala kao posledica ljudskog delovanja. Metali koji se nalaze u mineralima i stenama su u većini slučajeva bezopasni i postaju toksični samo ukoliko dođe do njihovog rastvaranja. Čovek, s druge strane, doprinosi povećanju metala u životnoj sredini na više načina, pre svega rudarskom aktivnošću, sagorevanjem fosilnih goriva i odlaganjem industrijskog otpada [Bradl, 2005].

Industrijske otadne vode su uglavnom obojene, što može biti posledica brojnih sastojaka. Posebna pažnja se poklanja prisustvu boja i produkata njihovog razlaganja. Među najznačajnijim zagadivačima voda bojama ističu se industrije koje proizvode boje ili koriste boje u svom tehnološkom procesu. Tu spadaju tekstilna industrija, kožarska industrija, industrija papira, prehrambena industrija, hemijske čistionice, proizvodnja plastike, farmaceutska i kozmetička industrija. Industrije u kojima karakteristično nastaju obojene otpadne vode jesu tekstilna industrija i industrija proizvodnje boja. Prilikom bojenja tekstila, boju je nemoguće u potpunosti vezati za materijal, pa su otpadne vode tekstilne industrije obojene: 30 % do 70 % upotrebljene boje hidrolizuje i odlazi u otpadnu vodu. Prilikom proizvodnje boje ta količina iznosi 10 % do 15 %. Prisustvo boja u vodi može izazvati brojne probleme. Ako dospeju u lanac ishrane, mogu izazvati kancerogene i genotoksične efekte, alergijske reakcije kod čoveka. Prisustvo boje u vodi smanjuje fotosintezu biljaka i rastvorljivost gasova, što ima za posledicu trovanje i izumiranje flore i faune čime se remeti lanac ishrane [Özer i Dursun, 2007; Robinson i sar., 2002].

### **2.3.1. Karakteristike otpadnih voda**

U otpadnim vodama mogu se naći brojne toksične materije koje predstavljaju kompleksnu mešavinu organskih i neorganskih jedinjenja. Nepraktično je i nemoguće dobiti kompletну hemijsku analizu većine otpadnih voda. U zavisnosti od tipa industrije, u otpadnim vodama

može se naći širok spektar zagađujućih materija, koje mogu biti rastvorene, suspendovane ili sorbovane na suspendovanim česticama. Teški metali u otpadnim vodama se, uglavnom, nalaze u neorganskom obliku. Međutim, teški metali se u otpadnim vodama mogu naći i u organskom obliku, na primer, u otpadnim vodama tekstilne industrije. Ako nije potrebno poznavanje hemijskog sastava specifične otpadne vode, postoje metode za procenu koncentracija zagađujućih materija. Najčešće metode za procenu organskih polutanata su: biološka potrošnja kiseonika (BPK) i hemijska potrošnja kiseonika (HPK). Biološka potrošnja kiseonika predstavlja količinu kiseonika potrebnu za oksidaciju biorazgradive organske materije u uzorku vode, dok hemijska potrošnja kiseonika predstavlja količinu kiseonika potrebnog da se oksiduje organski deo uzorka koji je osetljiv na permanganat i dihromat. Za razliku od organske materije, koja je u većini slučajeva biorazgradiva, teški metali su bionerazgradivi, ne mogu se spaljivati ili prevesti u bezopasne proizvode. Postupcima uklanjanja treba težiti da se određeni teški metal koji je izdvojen iz otpadne vode reciklira za dalju industrijsku upotrebu ili odlaže na bezbedan način gde neće predstavljati pretnju za ljude ili životnu sredinu.

## **2.4. Fizičko-hemijske osobine i toksičnost bakra, olova, hroma i metilenskog plavog**

Za biosorpcione eksperimente u ovoj doktorskoj disertaciji su izabrana tri metala: Cu(II), Pb(II), Cr(III). Cu(II) je izabran zato što je veoma rasprostranjen kao polutant i njegova biosorpcija je izučavana na mnogim biomaterijalima, zbog čega je pogadan za poređenje. Pb(II) i Cr(III) su izabrani jer spadaju u visoko toksične metale, koji se mogu naći u životnoj sredini. Ovi metali predstavljaju veliki izazov za konvencionalne metode prečišćavanja vode.

### **2.4.1. Bakar**

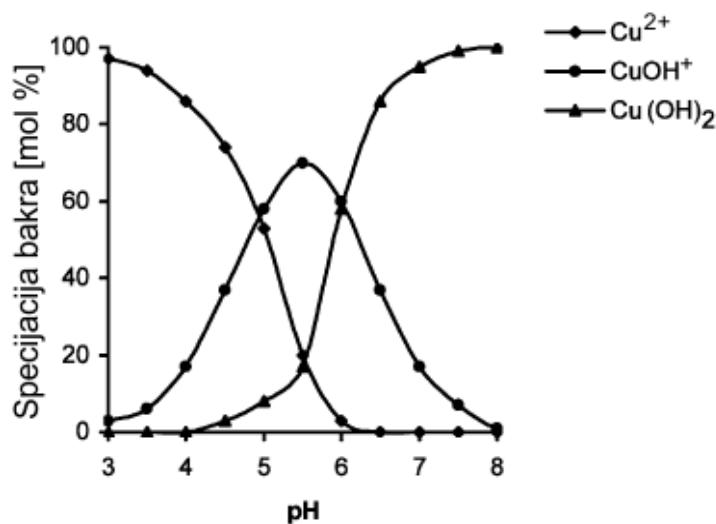
Bakar spada u metale VIIIb grupe. Čist bakar je mek metal, crvenkastobraon boje, velike topotne i električne provodljivosti. Ne podleže koroziji na vazduhu, ali se dugim stajanjem na vazduhu prevlači zelenom prevlakom koja potiče od hidroksikarbonata, hidroksisulfata ili hidroksihlorida. Ako je vazduh bogat sumpor dioksidom, stvara se crna prevlaka koja potiče od bakar sulfida. U prirodi se može naći u elementarnom obliku, ali se najčešće može naći i u obliku sulfidnih minerala i to: halkopirita ( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}_2$ ), halkozina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) i kovelina ( $\text{CuS}$ ). Može se naći i u obliku oksida, a najznačajniji je kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) [Filipović i Lipanović, 1991]. Bakar se izdvaja iz ruda razlicitim postupcima. Postupak prozvodnje bakra je veoma složen i odvija se u nekoliko faza, da bi se u poslednjoj fazi dobio čist bakar (elektrolizom).

Zbog pozitivnog standardnog redoks potencijala, bakar se ne rastvara u kiselinama koje nemaju oksidaciono delovanje. Rastvara se u vreloj sulfatnoj kiselini, a u prisustvu vazduha rastvara se i u razblaženoj. Pored sulfatne, rastvara se i u hloridnoj kiselini. U vodenim rastvorima stabilna su samo bakar(II) jedinjenja. Sa organskim kiselinama stvara veoma otrovna jedinjenja, pa bakarni sudovi koji se koriste u domaćinstvu, moraju prevući slojem kalaja (kalajisati). Bakar vrlo brzo oksidiše, što otežava zavarivanje i zahteva čišćenje kod lemljenja. Osnovna svojstva bakra mogu se videti i u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Neka osnovna svojstva bakra

Parametar, veličina	Vrednost, oznaka
Hemijski simbol	Cu
Atomski broj	29
Standardna atomska masa ( $A_R$ ) / g mol <sup>-1</sup>	63,55
Izotopi	$^{63}\text{Cu}$ , $^{65}\text{Cu}$
Elektronska konfiguracija	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Gustina / kg m <sup>-3</sup>	8920
Tačka topljenja / °C	1084,4
Tačka ključanja / °C	2567
Oksidaciona stanja	+1, +2, +3, +4
Elektronegativnost (Paulingova skala)	1,90
Energije jonizacije / kJ mol <sup>-1</sup>	I: 745,5 II: 1957,9 III: 3555,0
Atomski radijus / pm	135
Kovalentni radijus / pm	138
Van der Valsov radijus / pm	140
Kristalna orijentacija	Regуларно зидно централна
Magnetne osobine	Dijamagnetičan
Tvrdoća (Mosova skala)	3

Jonska vrsta bakra koja je dominantna u opsegu pH do 6,0 su  $\text{Cu}^{2+}$  joni. Daljim povećanjem pH u opsegu 6,0 do 8,0 prisutne jonske vrste su  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  i  $\text{CuOH}^+$ . Kada je pH vrednost veća od 8,0 prisutne su sledeće jonske vrste  $\text{Cu}(\text{OH})_2^{4-}$  i  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ , kao i talog  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [Elliott i Huang, 1981].



Slika 2.1. Jonske vrste bakra u zavisnosti od pH sredine

U vodenoj sredini bakar se nalazi u tri osnovna oblika: suspendovanom, koloidnom i rastvornom obliku. Rastvorni oblik podrazumeva slobodne jone bakra i komplekse s organskim i neorganskim ligandima. U slatkim vodama 90 % prisutnog bakra vezano je u vidu kompleksa sa organskom materijom, odnosno huminskim supstancama, dok u morskoj vodi iznosi svega oko 10 %, kao posledica zamene kalcijumom i magnezijumom. Sa porastom koncentracije hlorida smanjuje se sorpcija bakra zbog formiranja kompleksa sa hloridima što dovodi do povećane rastvorljivosti i mobilnosti bakra. Koncentracija bakra i biodostupnost u akvatičnim sistemima zavise od mnogih faktora, kao što su: tvrdoća vode, alkalitet, jonska jačina, pH, redoks potencijal, količina prisutnih liganda, prisustvo suspendovanih materija i interakcije voda-sediment.

Upotreba bakra zasniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplotnoj provodljivosti, otpornosti na koroziju i dobrom mehaničkim karakteristikama. Koristi se u elektronskoj industriji, za izradu grejača, hladnjaka, kotlova, itd. Dosta se koristi u metalurgiji za izradu raznih legura. Koristi se u građevinskoj industriji kao krovni pokrivač i za izradu oluka, koristi se za štavljenje, za proizvodnju fungicida, insekticida, itd. [Huang i sar., 2007].

Bakar nije kumulativni otrov. Oko 1/3 ukupne količine bakra u organizmu nalazi se u skeletnim mišićima, 1/3 se nalazi u mozgu i jetri. Ostatak bakra nalazi se, pre svega, u kostima, vezivnom tkivu i drugim tkivima. Doze do 100 mg unete oralno daju simptome gastroenteritisa sa mučninom [Al-Rub i sar., 2006]. Trovanje bakrom iz vode se izbegava, jer je granica ukusa od 1 do 2 mg dm<sup>-3</sup>, nivo od 5 do 8 mg dm<sup>-3</sup> čini vodu takvog ukusa da se ne može pitи, a trovanje se dešava pri višim koncentracijama. Ograničenje za bakar u vodi od 1,0 mg dm<sup>-3</sup> je uslovljeno promenom ukusa, a ne toksičnošću bakra. Prema preporuci EU (Directive 98/83/EC) i po našem Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. List SRJ, 42/98) granična vrednost za bakar je 2,0 mg dm<sup>-3</sup>.

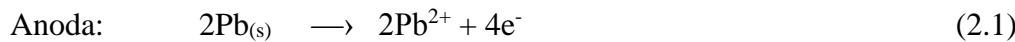
## **2.4.2. Olovo**

Olovo spada u metale IVa grupe. Čisto olovo je težak i relativno mekan metal koji ima srebrnometalni sjaj koji na vazduhu oksiduje i potamni. U prirodi se veoma retko nalazi u elementarnom obliku. Najčešće se javlja u vidu sulfidnih minerala, i to kao galenit (PbS) i anglezit (PbSO<sub>4</sub>) koji prelazi u ceruzit (PbCO<sub>3</sub>) [Filipović i Lipanović, 1991]. Osnovna svojstva olova mogu se videti i tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Neka osnovna svojstva olova

Parametar, veličina	Vrednost, oznaka
Hemijski simbol	Pb
Atomski broj	82
Standardna atomska masa ( $A_R$ ) / g mol <sup>-1</sup>	207,2
Izotopi	$^{204}\text{Pb}$ , $^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}$
Elektronska konfiguracija	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Gustina / kg m <sup>-3</sup>	11340
Tačka topljenja / °C	327,46
Tačka ključanja / °C	1749
Oksidaciona stanja	+2, +4
Elektronegativnost (Paulingova skala)	2,33
Energije jonizacije / kJ mol <sup>-1</sup>	I: 715,6 II: 1450,5 III: 3081,5
Atomski radijus / pm	175
Kovalentni radijus / pm	146 ± 5
Van der Valsov radijus / pm	202
Kristalna orijentacija	Kubična
Magnetne osobine	Dijamagnetičan
Tvrdoća (Mosova skala)	1,5

U vodi je olovo nerastvorno. Međutim, ukoliko je prisutan kiseonik dolazi do rastvaranja (korozija).



Stvoreni OH<sup>-</sup> joni neutrališu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> koji je u vodi uvek prisutan:

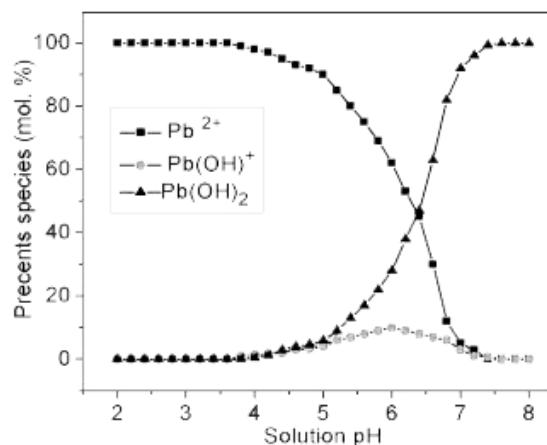


koji zatim reaguje sa Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ili OH<sup>-</sup> ionima, stvarajući karbonate, sulfate ili hidrokside olova. Olovo se ne rastvara u hloridoj kiselini, sulfatnoj, kao ni u ostalim neoksidujućim kiselinama, ali se zato rastvara se u koncentrovanoj nitratnoj kiselini i drugim oksidujućim kiselinama.

U vodi se olovo najčešće kompleksira sa organskim i neorganskim ligandima ili se taloži.

Sa slike 2.2 se može videti da je do pH 4 zastupljena jonska vrsta Pb<sup>2+</sup>. Povećanjem pH u rasponu između 4 i 6 u vodi se nalaze približno jednake koncentracije Pb<sup>2+</sup> i Pb(OH)<sup>+</sup> joni. S daljim povećanjem pH koncentracija Pb<sup>2+</sup> jona opada. Na pH vrednostima iznad 7

dominantno je taloženje olova u vidu hidroksida  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  koji delimično postoji i u hidratisanom stanju [Bashyal i sar., 2010].



Slika 2.2. Jonske vrste olova u zavisnosti od pH sredine

Oovo danas ima veoma široku upotrebu. Koristi se za izradu cevi i limova koji se primenjuju u kanalizacionim sistemima u domaćinstvu. Koristi se za oblaganje kablova, kao i za prevlačenje reakcionih posuda (otporno na koroziju), za izradu olovnih akumulatora, proizvodnju boja, naoružanja, u industriji stakla, kao dodatak benzinskim gorivima i kao zaštita od rendgenskog i radioaktivnog zračenja.

Trovanje olovom je uglavnom profesionalnog tipa. Deca, odojčad, fetusi u materici i trudne žene su veoma osetljiva na izloženost olovu. Deca apsorbuju 4 - 5 puta više olova od odraslih, a biološki poluživot može biti značajno duži kod dece nego kod odraslih. Oovo učestvuje u metabolizmu kalcijuma i direktno utiče na metabolizam D-vitamina. Oovo je otrov koji se akumulira u skeletu, a izrazito je štetan za centralni i periferni nervni sistem, izazivajući subencefalopatske, neurološke i efekte u ponašanju. Akutno trovanje je ekstremno retko, tipični simptomi povećanog trovanja olovom su zatvor, anemija, gastrointestinalne smetnje, osetljivost i postepena paraliza mišića, posebno ruku sa mogućim slučajevima letargije i mrzovoljnosti. Glavni efekat kod ljudi je smanjenje sinteze hemoglobina i porfirina [Goel i sar., 2005; Lo i sar., 1999].

Prema preporuci EU (Directive 98/83/EC) i po našem Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. list SRJ, 42/98) granična vrednost za saržaj olova je  $0,01 \text{ mg dm}^{-3}$ .

### 2.4.3. Hrom

Hrom spada u metale VIb grupe. Metalni hrom je sjajno beo, izuzetno otporan na koroziju i vrlo tvrd metal. U prirodi ga ima veoma malo i najzastupljenija ruda je hromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) [Filipović i Lipanović, 1991]. Osnovna svojstva olova mogu se videti i tabeli 2.3.

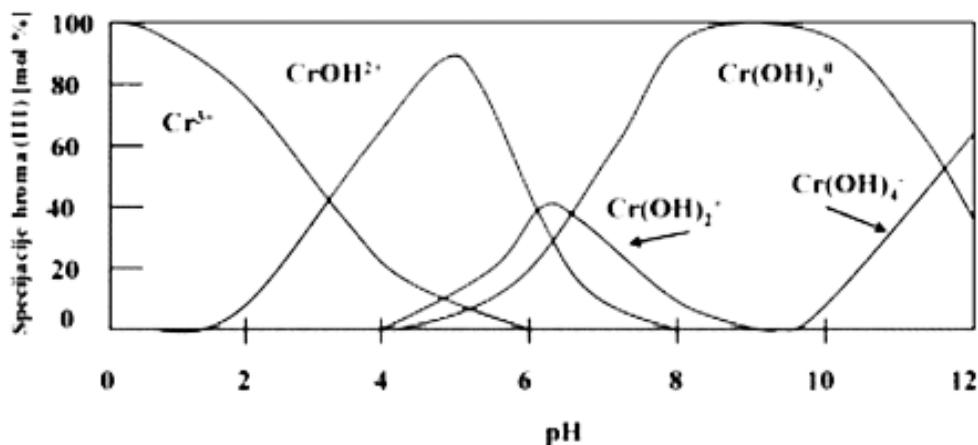
Tabela 2.3. Neka osnovna svojstva olova

Parametar, veličina	Vrednost, oznaka
<b>Hemijski simbol</b>	Cr
<b>Atomski broj</b>	24
<b>Standardna atomska masa (Ar) / g mol<sup>-1</sup></b>	51,99
<b>Izotopi</b>	$^{50}\text{Cr}$ , $^{52}\text{Cr}$ , $^{53}\text{Cr}$ , $^{54}\text{Cr}$
<b>Elektronska konfiguracija</b>	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
<b>Gustina / kg m<sup>-3</sup></b>	7140
<b>Tačka topljenja / °C</b>	1857
<b>Tačka ključanja / °C</b>	2672
<b>Oksidaciona stanja</b>	2, 3, 6
<b>Elektronegativnost (Paulingova skala)</b>	1,66
<b>Energije jonizacije / kJ mol<sup>-1</sup></b>	I: 652,9 II: 1590,6 III: 2987,0 IV: 4743
<b>Atomski radijus / pm</b>	140
<b>Kovalentni radijus / pm</b>	127
<b>Kristalna orientacija</b>	Regularna prostorno centrirana
<b>Magnetne osobine</b>	Antiferomagnetičan
<b>Tvrdoća (Mosova skala)</b>	8,5

Hrom se ne rastvara u vodi i ta osobina je ključna za njegovu primenu u industriji. Ne rastvara se ni u nitratnoj, ni u carskoj vodi. Polako se rastvara u hloridnoj kiselini, dok se brzo rastvara u vrućoj hloridoj i sulfatnoj kiselini. Hrom je otporan na rastvaranje zbog pasivnog stanja koje se stvara na površini.

$\text{Cr}^{3+}$  se u prirodi nalazi u hidrolizovanom obliku  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}_2^+$ , kompleksima, a može biti i sorbovan na koloidnim materijama.  $\text{Cr}^{3+}$  vrste su stabilne na  $\text{pH} \leq 6$ , dok na  $\text{pH} \geq 7$   $\text{CrO}_4^{2-}$  ion. Na srednjim pH vrednostima,  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  odnos zavisi od koncentracije  $\text{O}_2$ .  $\text{Cr}^{3+}$  se lako oksiduje do  $\text{Cr}^{6+}$  u prisustvu oksida mangana, pod uslovima koji preovlađuju u prirodnim vodama. Trovalentni hrom je uglavnom stabilan izuzev u hlorisanoj vodi, dok se šestovalentni hrom lako redukuje organskim materijama. Sa slike 2.3 se može videti da je do

pH 3 zastupljena jonska vrsta Cr(III). Povećanjem pH u rasponu između 4 i 6 u vodi se kao dominantna jonska vrsta nalazi  $\text{Cr(OH)}^{2+}$ .



Slika 2.3. Jonske vrste hroma (III) u zavisnosti od pH sredine

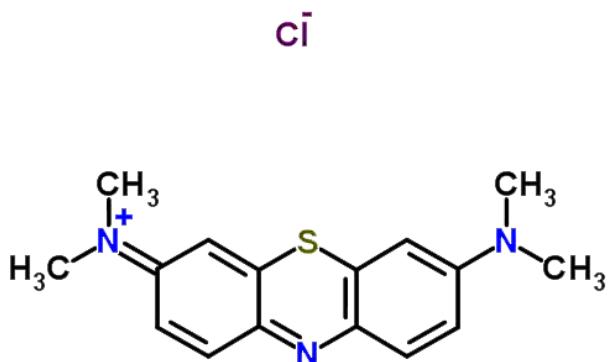
Hrom se koristi za hromiranje, u legurama čelika, nikla, bakra, mangana i drugim metalima. Koristi se kao korozioni inhibitor i to uglavnom u fotografskoj, tekstilnoj i industriji stakla. Koristi se u proizvodnji boja, eksploziva, papira, kože itd.

Eksperimentalna istraživanja na životinjama su pokazala da je hrom (VI) kancerogen, ukoliko se u organizam unosi inhalacijom, dok Cr(III) nije. U epidemiološkoj studiji, nađena je veza između inhalacije Cr(VI) i raka pluća. Jedinjenje Cr(VI) su aktivna u širokom rangu *in vitro* i *in vivo* genotoksičnih testova, dok Cr(III) nisu. Šestovalentni hrom ima štetan uticaj na jetru, bubrege i respiratorne organe uz krvarenje, dermatitis i rane kože pri hroničnoj i subhroničnoj izloženosti.

Prema preporuci EU (Directive 98/83/EC) i po našem Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. list SRJ, 42/98) granična vrednost za ukupan hrom je  $0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ .

#### 2.4.4. Metilensko plavo (MP)

Metilensko plavo (MP) slika 2.4. je heterociklično aromatično jedinjenje sa molekulskom formulom  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ . Na sobnoj temperaturi je čvrst, zeleni prah sa svetlucavim odsjajem, koji kada se rastvori u vodi daje intenzivno plavo obojenje [Miclescu i Wiklund, 2010]. Osnovna svojstva metilenskog plavog (MP) mogu se videti i tabeli 2.4.



Slika 2.4. Strukturna formula boje MP

Tabela 2.4. Neka osnovna svojstva MP

Parametar, veličina	Vrednost, oznaka
Molekulska masa/ g mol <sup>-1</sup>	319,85
Temperatura topljenja/ °C	180
Tačka ključanja / °C	Razlaže se
Rastvorljivost u vodi/ g dm <sup>-3</sup>	35,5
pH	3 (10 g dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> O)
λ <sub>max</sub> / nm	668
Prečnik molekula / nm	0,8
Dužina molekula / nm	1,69
Visina molekula / nm	0,74
Debljina molekula / nm	0,38

MP se koristi u medicini kao vodeni ili alkoholni rastvor. MP koristi se za bojenje papira, platna i svile ili u slikarstvu.

Akutna izloženost MP može da izazove hipertenziju, znojenje, bol u grudima, konfuziju, mučnina, povraćanje, vrtoglavicu, i cijanozu, kao i promene boje urina i stolice. U kontaktu sa kožom nema neželjenih dejstava. MP se koristi za karakterizaciju materijala ispitivanjem sorpcije i poroznosti i upoređivanjem dobijenih rezultata sorpcionih karakteristika materijala.

## **2.5. Konvencionalne metode za uklanjanje teških metala i boja iz voda**

Teški metali su veliki rizik za životnu sredinu u zavisnosti od njihove količine kao i oblika u kojima se nalaze, pa ih je potrebno ukloniti pre nego dospu u životnu sredinu. Za uklanjanje metalnih jona iz vodenih tokova koriste se brojne metode, a među njima su najvažnije: koagulacija i flokulacija, reversna osmoza, elektrodijaliza, jonska izmena i fitoremedijacija.

Nekoliko faktora određuju tehničku i ekonomsku opravdanost svake pojedinačne tehnike za uklanjanje teških metala i boja:

- tip polutanta,
- sastav otpadnih voda,
- troškovi i doziranje potrebnih hemikalija,
- troškovi poslovanja (energija i materijal),
- sudbina po okolinu i troškovi rukovanja generisanim otpadom proizvoda.

U principu, svaka tehnika ima svoja ograničenja. Upotreba jednog pojedinačnog procesa često ne može biti dovoljna da bi se postiglo potpuno uklanjanje teških metala i potpuna dekolorizacija. Strategija uklanjanja teških metala i boja sastoji se uglavnom od kombinacije različitih tehnika.

**Koagulacija i flokulacija** zasniva se na dodatku hemikalija, kao što su: kreč, soli gvožđa i aluminijuma i organski polimeri kao što su akrilamid i epihlorhidrin, a sve u cilju stvaranja flokula i njihovog izdvajanja taloženjem, filtracijom ili flotacijom [Masters 1998]. Nedostaci ovakvog načina tretiranja vode su velika hemijska potrošnja taložnih reagenasa, i stvaranje velike količine mulja, koji sadrži toksične sastojke i zahteva bezbedno odlaganje na deponijama. Taloženje se mora odvijati pri optimalnoj i specifičnoj pH vrednosti.

**Reversna osmoza** se zasniva na primeni polupropustljivih membrana koje imaju sposobnost razdvajanja jona i molekula manjih od  $0,001 \mu\text{m}$ . Pod uticajem pritiska, kroz membranu prolazi čista voda, kao produkt, a koncentrovani rastvor komponenata smeše ostaje. Stepen prečišćavanja vode, ekonomičnost, kapacitet i namena postrojenja zavise od kvaliteta membrane i radnog pritiska. Problem kod ove metode predstavlja konstrukcija postrojenja i membrana koja može da izdržati visoke razlike pritisaka, a da se pritom zadrži

permeabilnost. Efekti uklanjanja reversnom osmozom su 94 - 98 %. Reversna osmoza je skup postupak uklanjanja teških metala.

**Elektrodijaliza** se obično primenjuje kao prva faza demineralizacije vode, kojom se ona preprema za kasniju jonsku izmenu. Princip ove metode zasniva se na izdvajanju teških metala iz vode (jonske komponente) uz pomoć polupropustljivih jon-selektivnih membrana [Rorrer 1998]. Migracija katjona i anjona prema odgovarajućim elektrodama odvija se kada se dovede jednosmerna struja na dvema elektrodama i zatvori električno kolo. Glavni nedostatak ove metode je začepljenje membrana zbog stvaranja hidroksida metala, kao i stvaranje velike količine koncentrata.

**Jonska izmena** je reverzibilni proces između jona u čvrstoj fazi i jona u tečnoj fazi. Kod jonske izmene ne dolazi do permanentne promene strukture čvrste faze već dolazi do uklanjanja nepoželjnih jona metala rastvorenih u vodenoj struji njihovom izmenom sa drugim jonima vezanim za čvrsti nosač, kao što je sintetička smola [Neagu i sar., 2003]. Joni teških metala imaju jak afinitet ka vezivanju za sintetičku smolu, pa dolazi do zamene ovih jona sa jonima koji imaju slab afinitet i vezani su za sintetičku smolu. Međutim, ovaj proces ima neke nedostatke s obzirom na činjenicu da ima visoku cenu i zahteva delimično uklanjanje pojedinih iona.

Ako su tlo, sediment ili voda zagađeni teškim metalima ili bojama, moguće je, uz pomoć biljaka i biljnih sistema, izvršiti precišćavanje postupkom koji se naziva **fitoremedijacija** [Khan i sar., 2000]. Ovaj proces precišćavanja je veoma spor i uklanjanje polutanata je veoma dugo.

**Sorpcija** se široko primenjuje za uklanjanje tragova zagađujućih materija iz pitkih, prirodnih i industrijskih otpadnih voda. Primenuju se različiti sorbenti, na primer: zeoliti, aktivni ugalj i gline. U poslednje vreme se sve češće za uklanjanje teških metala i organskih supstanci koriste biološki materijali - biosorbenti koji imaju sposobnost sorpcije polutanata iz vode [Volesky, 2003]. O njima će posebno biti reči u poglavljju 2.12.

## 2.6. Sorpcioni procesi na čvrstoj fazi

Privlačne sile molekula, atoma ili jona koji se nalaze na površini čvrste faze nisu uravnotežene, zbog čega čestice na površini čvrste faze, kada dođu u kontakt sa gasom ili rastvorom, teže da vezuju molekule ili jone iz te druge faze. Na ovaj način dolazi do povećanja koncentracije stranih molekula, atoma ili jona na čvrstoj fazi. Ovaj proces se naziva sorpcija. Supstanca koja se sorbuje iz rastvora ili gasova na čvrstu površinu zove se sorbat, a supstanca na čiju površinu je vezan sorbat naziva se sorbent. Pojava adsorpcije se razlikuje od apsorpcije. Pod adsorpcijom se podrazumeva povećanje koncentracija neke supstance samo na površini tečne ili čvrste faze, dok apsorpcija predstavlja povećanje koncentracije u čitavoj zapremini, dakle i na površini i u unutrašnjosti tečne ili čvrste faze. Kada se ne zna da li se radi o adsorpciji ili apsorpciji ili istovremeno teku oba procesa, onda se koristi termin sorpcija.

Osnova sorpcije predstavlja razliku u energiji između atoma i molekula na površini i u unutrašnjosti. Kod skoro svih materijala svi atomi i molekuli imaju neku vrstu veze sa drugim atomima i molekulima. Međutim, atomi koji se nalaze na površini materijala nisu u potpunosti okruženi drugim atomima, pa zbog toga ti atomi imaju veći ili manji afinitet za formiranje veza sa atomom koji se nađe u njegovoj blizini. Sorpcija je spontan proces, a to znači da je promena Gibsove slobodne energije uvek negativna. Čestice sorbata gube translacione stepene slobode pa je i promena entropije negativna. Pošto je  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ , onda će i promena entalpije  $\Delta H$  procesa biti negativna, pa je proces egzoterman. Izuzetak od ovog pravila je moguće ako sorbat disosuje pri sorpciji i ako zadržava visoku pokretljivost na površini.

Sorbat će se vezati na sorbentu ukoliko postoje odgovarajuća aktivna mesta, čiji je broj ograničen. Broj mesta na sorbentu koja su pokrivena sorbatom u odnosu na ukupan broj mesta koja mogu da vežu sorbat naziva se **stepen pokrivenosti** i obeležava se sa  $\theta$  (jednačina 2.4) [Gojković, 2012]:

$$\theta = \frac{\text{broj zauzetih mesta na sorbentu}}{\text{ukupan broj aktivnih mesta na sorbentu}} \quad (2.4)$$

Ako se sorpcija vrši samo do trenutka formiranja monomolekulskog sloja sorbata, onda će maksimalna količina sorbovane supstance odgovarati broju aktivnih mesta. Tada se stepen pokrivenosti može izraziti jednačinom 2.5:

$$\theta = \frac{\text{količina sorbovane supstance}}{\text{maksimalno moguća količina sorbovane supstance}} \quad (2.5)$$

Parametri koji mogu uticati na sorpciju su: priroda strukture i površine sorbenta, masa sorbenta, veličina pora sorbenta, početna koncentracija sorbata, brzina mešanja, pH rastvora u kome se nalazi sorbat i temperatura.

## 2.7. Tipovi sorpcije

Razlikuju se dva tipa sorpcije u zavisnosti od tipa veze koji se ostvaruje između sorbenta i sorbata: fizička ili fizisorpcija i hemijska ili hemisorpcija.

Fizičku sorpciju karakterišu Van der Valsove (*van der Waals*) sile, kao što su Londonove sile (*London*), sile dipol-dipol, ili vodonične veze, koje su dugog dometa ali slabe i koje deluju između sorbata i površine sorbenta. Kod fizisorpcije nema značajne raspodele elektrona ni kod sorbata ni kod sorbenta, pa energija koja se oslobodi pri sorpciji je mala (reda veličine entalpije kondenzacije). Energija koja se oslobodi pri fizičkoj sorpciji je veoma mala i biva sorbovana kroz vibracije rešetke sorbenta i rasuta kao toplota koju prihvataju čestice sorbata. Neke od čestica sorbata se desorbuju, a neke ukoliko dođu do pogodnog mesta, bivaju sorbowane (akomodacija). Zbog prirode sila koje karakterišu fizičku sorpciju može doći do višeslojne sorpcije, odnosno stvaranja višemolekulskog sloja sorbata na površini sorbenta. Entalpija fizičke sorpcije kreće se u opsegu od 10 do 20  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Ova energija nije dovoljna za kidanje hemijskih veza, pa molekul koji je sorbovan zadržava svoj identitet. Molekul može ponekad biti deformisan usled vezivanja za aktivna mesta na površini sorbenta. Fizička sorpcija je najčešće reverzibilan i brz proces (ne zahteva energiju aktivacije), koji se odvija se na niskim temperaturama [Gojković, 2012].

Kod hemisorpcije čestice sorbata prilikom vezivanja na sorbent formiraju veze i dolazi do preraspodele nanelektrisanja. Hemijske veze koje se formiraju uglavnom su kovalentnog karaktera, ali mogu da budu i druge vrste. Ove veze uslovjavaju da se hemisorpcija odvija samo do formiranja monosloja. Promena entalpije hemisorpcije se kreće u rasponu od 40 do 400  $\text{kJ mol}^{-1}$  i uglavnom zavisi od prirode sorbenta.. Brzina hemisorpcije se može povećati povišenjem temperature, što je karakteristično za proces koji zahteva energiju aktivacije. Hemisorpcija je sporija od fizisorpcije i ireverzibilnog je karaktera.

Da bismo razlikovili fizičku sorpciju od hemisorpcije, uvedeni su univerzalni kriterijumi koji su prikazani u tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Kriterijumi za razlikovanje fizičke i hemijske sorpcije

Kriterijum	Fizička sorpcija	Hemisorpcija
<b>Toplota sorpcije</b>	Niska, tipične vrednosti oko 20 kJ/mol	Visoka; tipične vrednosti oko 200 kJ/mol
<b>Temperatura</b>	Značajna je samo na niskim temperaturama (nižim od temperature ključanja sorbata)	Odigrava se u širokom opsegu temperatura (i na temperaturama znatno većim od temperature ključanja sorbata)
<b>Debljina sloja</b>	Moguće je formiranje monomolekulskog i višemolekulskog sloja	Dolazi do formiranja isključivo monomolekulskog sloja
<b>Disocijacija sorbovanih molekula</b>	Nema disocijacije	Može doći do disocijacije
<b>Brzina uspostavljanja ravnoteže i reverzibilnost</b>	Reakcija je brza i povratna	Brzina je manja od fizičke i reakcija je nepovratna
<b>Energija aktivacije</b>	Mala energija aktivacije	Velika energija aktivacije, zavisi od stepena pokrivenosti
<b>Veza</b>	Van der Valsove sile	Hemijska veza
<b>Učešće elektrona</b>	Nema prenošenja elektrona, mada može doći do polarizacije sorbata	Prenošenje elektrona dovodi do formiranja veza između sorbata i površine

## 2.8. Kinetika sorpcije

Kinetički modeli sorpcije daju uvid u brzinu procesa, mehanizam sorpcije koji uključuje prenos mase, difuziju i reakciju na površini sorbenta tokom sorpcije. Proces sorpcije teških metala i boje iz vodenih rastvora na sorbentu, bilo fizički ili hemijski, uključuje sledeće korake [Wang i sar., 2008]:

- transport molekula sorbata iz rastvora do graničnog sloja (difuzija u masi),
- spoljni prenos mase između spoljne površine sorbenta i okolne tečne faze,
- difuzija unutar čestica, kada rastvor sorbata ulazi u pore sorbenta i
- hemijska reakcija sorbata sa aktivnim mestima u porama.

Kinetički modeli koji su primenjeni u ovoj disertaciji za opisivanje sorpcije su: Lagergrenov (*Lagergren*) model pseudo-prvog reda, Hoov (*Ho*) model pseudo-drugog reda, Elovičev (*Elovich*) model i model difuzije unutar čestice. Svi korišćeni kinetički modeli sumarno su prikazani u tabeli 2.6.

Tabela 2.6. Kinetički modeli

Model	Jednačina	Linearni oblik	Parametri
<b>Lagergrenov model pseudo prvog reda</b>	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$k_1, q_e$
<b>Hoov model pseudo drugog reda</b>	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$k_2, q_e$
<b>Elovičev model</b>	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\alpha, \beta$
<b>Model difuzije unutar čestice</b>		$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$	$k_{id}, C$

### 2.8.1. Lagergrenov model pseudo-prvog reda

Lagergrenov model pseudo-prvog reda [Ho i McKay, 1998] opisuje se jednačinom 2.6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.6)$$

gde je:  $k_1$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) - konstanta brzine sorpcije pseudo-prvog reda,  $t$  (min) - vreme kontaktiranja rastvora i sorbenta. Nakon integracije za granične uslove  $t = 0, q_t = 0$  i  $t = t, q_t = q_e$ , jednačina 2.6. dobija sledeći oblik:

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \quad (2.7)$$

Linearni oblik jednačine 2.7. može se predstaviti na sledeći način:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.8)$$

Konstanta  $k_1$  se izračunava iz nagiba zavisnosti  $\ln(q_e - q_t)$  od  $t$ , a  $q_e$  iz odsečka.

### 2.8.2. Hoov model pseudo drugog reda

Hoov model pseudo drugog reda [Ho i McKay, 1999; Hoa i Ofomaja, 2006] prikazan je jednačinom 2.9. koja ima sledeći oblik:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

Integriranjem jednačine (2.9) za granične uslove kada je  $t = 0$ ,  $q_t = 0$  i  $t = t$ ,  $q_t = q_e$ , dobija se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.10)$$

odnosno preuređenjem:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.11)$$

Veličina  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) je konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda. Grafički prikaz  $t/q_t$  u funkciji  $t$  je prava linija iz čijeg nagiba i odsečka se izračunavaju vrednosti  $q_e$  i  $k_2$ , redom. Model pseudo-drugog reda naročito dobro opisuje hemisorpciju na čvrstim materijalima.

### 2.8.3. Elovichev model

Elovichev model [Cheung i sar., 2000; Chien i Clayton, 1980] se može koristi za opisivanje kinetike reakcija drugog reda pod pretpostavkom da je površina sorbenta energetski heterogena. Ovaj model se prvobitno koristio za opisivanje hemisorpcije gasova na čvrstim površinama, a danas se sve više primenjuje i za proces hemisorpcije tečnosti na čvrstim površinama.

Elovičeva jednačina 2.12. je prvobitno data u obliku:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.12)$$

gde je  $\alpha$  - početna brzina sorpcije ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$ ), jer  $dq_t/dt$  teži  $\alpha$  kada  $q_t$  teži nuli, a  $\beta$  parametar povezan sa stepenom pokrivenosti površine sorbenta i energijom hemisorpcije ( $\text{g mg}^{-1}$ ). Posle uprošćavanja, uz pretpostavku da je  $\alpha\beta > t$ , i integraljenja uz primenu graničnih uslova:  $t = 0, q_t = 0$  i  $t = t, q_t = q_e$ , jednačina postaje:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.13)$$

Ako datoj sorpciji odgovara Elovičev model, dijagram zavisnosti  $q_t$  sa  $\ln t$  je prava linija iz čijeg se nagiba i odsečka određuju parametri  $\beta$  i  $\alpha$ , redom.

#### 2.8.4. Model difuzije unutar čestice

Model difuzije unutar čestice (*Weber-Morrisson*) predstavlja sorpciju na poroznim sorbentima i podrazumeva četiri faze [Altenor i sar., 2009; Weber i Morris, 1963]:

- transport molekula sorbata iz rastvora do graničnog sloja (difuzija u masi),
- difuziju sorbata kroz granični sloj do spoljašnje površine sorbenta,
- difuziju unutar čestice (površinska ili difuzija putem pora) i
- sorpciju sorbata na aktivnim mestima na unutrašnjoj površini sorbenta.

Difuzija unutar čestica sorbenta ne može postojati ukoliko je sorbent neporozan i mogu postojati nekoliko faza: difuzija u makro-, mikro- i mezopore. Prilikom sorpcije sorbata na sorbent, prvo se javlja masovna difuzija, zatim otpor spoljnog prenosu mase i na kraju unutarčestični otpor prenosu mase. Prva i poslednja faza se smatraju brzim procesima, dok difuzija kroz granični sloj ili pore sorbenta, ili njihova kombinacija, najčešće određuje ukupnu brzinu sorpcije. Veber-Morisonova jednačina izvedena je iz Fikovog (*Fick*) zakona i može se opisati jednačinom 2.14:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (2.14)$$

gde je:  $k_{id}$  - konstanta brzine difuzije unutar čestice ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ ), a  $C$  - odsečak linearne zavisnosti  $q_t$  sa  $t^{1/2}$ .

Ako je zavisnost  $q_t$  od  $t^{1/2}$  linearna i ukoliko prolazi kroz koordinatni početak, debљina graničnog sloja je zanemarljiva, onda difuzija unutar čestice kontroliše brzinu sorpcije, a ako ne prolazi kroz koordinatni početak onda se radi o unutar čestičnoj difuziji, ali ga ona u potpunosti ne kontroliše, već najverovatnije difuzija kroz film ili hemijska reakcija: što je odsečak veći, veći je doprinos površinske sorpcije u koraku koji kontroliše ukupnu brzinu procesa.

## 2.9. Sorpcione izoterme

U slučaju kada je pritisak konstantan, a temperatura sistema se menja, onda se proces opisuje sorpcionim izobarama. Ako je temperatura sistema konstantna, pritisak se menja, onda se ravnoteža opisuje sorpcionim izotermama. Opisivanje sistema sorpcionim izotermama mogu se dobiti značajni podaci o sorbatu, sorbentu kao i o samom mehanizmu procesa. Na ovaj način se mogu odrediti zapremine pora i njihova raspodela, specifične površine materijala, entalpija kao i relativna moć sorpcije određene gasovite ili tečne materije na datom sorbentu. Količina sorbovane supstance po jedinici mase sorbenta iz rastvora izračunava se po jednačini 2.15:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{ads}} \quad (2.15)$$

gde je  $q_e$  - ravnotežni sorpcioni kapacitet jona metala ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  i  $C_e$  - inicijalna koncentracija jona metala ili boje i koncentracija jona metala i boje u ravnoteži ( $\text{mg dm}^{-3}$ ),  $V$  - zapremina rastvora jona metala i boje ( $\text{dm}^3$ ) i  $m_{ads}$  - masa biosorbenta (g).

Količina sorbovanih čestica je u funkciji temperature i pritiska. Najpoznatije sorpcione izotereme koje se vrlo često koriste u sorpciono-desorpcionim analizama su: Langmirova (*Langmuir*), Frojndlihova (*Freundlich*), Temkinova (*Temkin*), i Dubinin-Raduškevičeva (*Dubinin-Radushkevich*) (tabela 2.7.).

Tabela 2.7. Sorpcioni modeli

Model	Jednačina	Linearni oblik	Parametri
<b>Langmir</b>	$q_e = \frac{K_L c_e}{1 + \alpha_L c_e}$	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} c_e$	$K_L, q_{max}$
<b>Frojndlih</b>	$q_e = K_F c_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \log c_e$	$K_F, n$
<b>Temkin</b>	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T c_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln c_e$	$K_T, b$
<b>Dubinin - Raduškevič</b>	$q_e = q_{DR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2$	$q_{DR}, E, k_{DR}$

### 2.9.1. Langmirova sorpciona izoterma

Langmirova sorpciona izoterma [Giles i sar., 1974; Langmuir, 1918] je prvo bitno izvedena za opisivanje sorpcije gasova na čvrstim površinama, a kasnije je našla veliku primenu i za sorpciju tečnih rastvora na čvrstim površinama. Ovaj model se bazira na sledećim pretpostavkama:

- na površini sorbenta molekuli se vezuju na određenim mestima, takozvanim sorpcionim centrima, pri čemu su svi sorpcioni centri identični, jednako dostupni i energetski ekvivalentni,
- svaki sorpcioni centar može da veže samo jednu česticu, tj. sorpcija je monoslojna,
- sorpcija je povratan proces,
- mogućnost vezivanja sorbata za sorpcioni centar na sorbentu ne zavisi od stepena pokrivenosti,
- brzina sorpcije je jednaka brzini desorpcije, što znači da sorbent ima konačni sorpcioni kapacitet.

Langmirov sorpcioni model je predstavljen jednačinom 2.16:

$$q_e = \frac{K_L c_e}{1 + \alpha_L c_e} \quad (2.16)$$

Linearizacijom prethodne jednačine, dobija se njen linearni oblik:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} c_e \text{ ili } \frac{c_e}{q_{eq}} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (2.17)$$

gde je:  $c_e$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) - ravnotežna koncentracija sorbata u fazi iz koje se sorbuje,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) - ravnotežni sorpcioni kapacitet za dati sorbat,  $K_L$  ( $\text{dm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) - Langmirova ravnotežna konstanta,  $\alpha_L$  ( $\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$ ) - Langmirova konstanta koja se odnosi na energiju sorpcije, a  $K_L \alpha_L$  - takozvani teorijski monoslojni saturacioni kapacitet ( $q_0$  ili  $q_{\max}$ ). Stoga, grafički prikaz  $c_e/q_e$  u funkciji  $c_e$  daje pravolinijsku zavisnost sa nagibom  $\alpha_L/K_L$  i presekom ordinate  $1/K_L$ . Jednu od najznačajnijih karakteristika Langmirove izoterme predstavlja bezdimenziona konstanta zvana separacioni faktor ( $R_L$ , poznat i kao ravnotežni parametar) koji se izražava jednačinom 2.18:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (2.18)$$

Vrednost konstante  $R_L$  određuje oblik izoterme. Na osnovu njene vrednosti izoterma može biti nefavorizovana ( $R_L > 1$ ), linearna ( $R_L = 1$ ), favorizovana ( $0 < R_L < 1$ ) ili ireverzibilna ( $R_L = 0$ ).

Zbog veoma uprošćenog pristupa na kome se zasniva ovaj model ne mogu se svi rezultati modelovati. Odstupanja se javljaju kada čvrste površine sadrže defekte, pa takva mesta sadrže višak energije i na njima je olakšana sorpcija. Takođe je idealizovano da između sorbovanih čestica nema nikakvih interakcija. Kada su interakcije između sorbovanih čestica znatne, Langmirova sorpciona izoterma važi samo pri malim stepenima pokrivenosti kada su sorbowane čestice dovoljno daleko jedna od druge da se njihove međusobne interakcije mogu zanemariti. Zbog ovih nedostataka drugi sorpcioni modeli težili su da otklone nedostatke u neslaganju očekivanih i dobijanih eksperimentalnih rezultata.

### 2.9.2. Frojndlihova sorpciona izoterma

Ova izoterma opisuje multislojnu sorpciju na energetski sorpcionim centrima koji se nalaze na heterogenoj površini [Freundlich, 1906; Özer i sar., 1999]. Frojndlihova izoterma je data jednačinom 2.19:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (2.19)$$

Linearni oblik jednačine 2.19 može se predstaviti na sledeći način:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2.20)$$

gde je:  $K_F$  ((mg g<sup>-1</sup>) (dm<sup>3</sup> mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>) - Frojndlihova konstanta, a  $n$  (g/dm<sup>3</sup>) - Frojndlihov eksponent koji pokazuje koliko je sorpcija favorizovana. Linearizovani grafički prikaz log  $q_e$  prema log  $c_e$  daje vrednosti konstante  $K_F$  i eksponenta  $n$ .

Konstanta  $n$  je uvek veća od 1, pa je eksponent  $1/n$ , koji predstavlja meru intenziteta sorpcije i heterogenosti površine, u opsegu između 0 i 1. Kada je  $1/n$  blizu 0 onda se očekuje da je površina sorbenta heterogenija, dok u slučaju kada je  $1/n=1$  onda je sorpcija linearna i sorbent karakterišu sorpcioni centri čija je energija jednaka. Slučaj kada je  $1/n<1$  implicira na Langmirov sorpcioni model, a kada je  $1/n>1$  onda se radi o kooperativnoj sorpciji [Caliska i

sar., 2011]. Kada su vrednosti  $1/n > 1$  i imaju visoke vrednosti onda sorbent čine sorpcioni centri sa visokom energijom i sorpcija je veća pri nižim koncentracijama.

Nedostatak Frojndlihovog sorpcionog modela je što jednačina ne predviđa postojanje maksimuma. Eksperimentalno je dokazano da sorbovana količina sorbata ne raste neograničeno sa porastom koncentracije sorbata u rastvoru.

### 2.9.3. Temkinova sorpciona izoterma

Temkin je, suprotno Langmirovoj pretpostavci (da energija kojom se čestica sorbuje na površinu u svakoj tački jednaka), pretpostavio da toplota sorpcije svih molekula na površinu sorbenta opada linearno sa pokrivenošću površine [Dash i Murthy, 2010; Temkin i Pyzhev, 1940]. Temkinova sorpciona izoterma se predstavlja jednačinom 2.21:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T c_e) \quad (2.21)$$

gde je:  $R$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) univerzalna gasna konstanta,  $T$  (K) - temperatura, a  $b$  i  $K_T$  - konstante. Linearizacijom prethodne jednačine, dobija se linearni oblik Temkinove jednačine:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln c_e \quad (2.22)$$

Konstanta  $K_T$  i izraz  $RT/b$  se mogu odrediti sa grafika koji prikazuje zavisnost  $q_e$  od  $\ln c_e$ .

### 2.9.4. Dubinin-Raduškevičeva sorpciona izoterma

Ovom sorpcionom izotermom može se predviđati mehanizam i priroda sorpcionog procesa, na poroznim sorbentima [Dubinin i Radushkevich, 1947]. Dubinin Raduškevičeva izoterma data je jednačinom 2.23:

$$q_e = q_{DR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (2.23)$$

gde je:  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) - sorpcioni kapacitet,  $q_{DR}$  (mg g<sup>-1</sup>) - maksimalni sorpcioni kapacitet,  $c_e$  (mol dm<sup>-3</sup>) - koncentracija sorbata u rastvoru, u stanju ravnoteže, a  $K_{DR}$  (mol<sup>2</sup> J<sup>-2</sup>) - koeficijent aktivnosti, koji je u vezi sa srednjom slobodnom energijom sorpcije  $E$  (J mol<sup>-1</sup>) prema jednačini 2.24:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2K_{DR}}} \quad (2.24)$$

$\varepsilon$  je Polanyi potencijal koji se izračunava:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (2.25)$$

gde je:  $R$  - univerzalna gasna konstanta ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  - apsolutna temperatura (K) i  $c_e$  - ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru ( $\text{mg dm}^{-3}$ ).

Nakon linearizacije jednačine 2.23, Dubinin Raduškevičeva jednačina dobija sledeći oblik

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (2.26)$$

Dijagram zavisnosti  $\ln(q_e)$  sa  $\varepsilon^2$  predstavlja pravu liniju, pa se iz nagiba određuje parametar  $K_{DR}$ , a iz odsečka  $q_m$ .

## 2.10. Termodinamika sorpcije

Za određivanje spontanosti nekog procesa, prirode reakcije i tip sorpcije moraju se poznavati osnovne termodinamičke veličine, a to su: promena Gibsove slobodne energije ( $\Delta G$ ), promena entalpije ( $\Delta H$ ) i promena entropije ( $\Delta S$ ).

Promena Gibsove slobodne energije može se izraziti jednačinom 2.27:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.27)$$

gde je:  $\Delta G$  (J) - promena Gibsove slobodne energije,  $R$  ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) - univerzalna gasna konstanta,  $T$  (K) - apsolutna temperatura,  $K$  - je ravnotežna konstanta i izračunava se iz Langmirove sorpcione izoterme na različitim temperaturama.

Promena Gibsove slobodne energije pokazuje stepen spontanosti sorpcije, pri čemu veća negativna vrednost pokazuje da je sorpcija povoljnija [Aksu, 2002].

Konstanta ravnoteže može se izraziti kao promena entalpije sorpcije u funkciji temperature:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.28)$$

Po ovoj jednačini, uticaj temperature na konstantu ravnoteže  $K$  određuje znak  $\Delta H$ . Kada je  $\Delta H$  pozitivna, odnosno kada je sorpcija endotermna, povećanje  $T$  rezultiraće povećanjem ravnotežne konstante  $K$ . Suprotno tome, kada je  $\Delta H$  negativna, reakcija je egzotermna i povećanje temperature dovešće do smanjenja ravnotežne konstante  $K$ . To podrazumeva pomeranje sorpcione ravnoteže na levu stranu i nepovoljnu sorpciju.

Promena Gibsove slobodne energije ( $\Delta G$ ), promena entalpije ( $\Delta H$ ) i promena entropije ( $\Delta S$ ) se može povezati u jednu jednačinu 2.29:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.29)$$

Promena entalpije i entropije određuje se sa grafika  $\ln K$  sa  $1/T$ .

## **2.11. Biosorpcija**

Biosorpcija se može definisati kao uklanjanje polutanta iz rastvora, određenom vrstom biomase koja ima sposobnost da veže i koncentriše metalne jone i organske polutante svojim aktivnim centrima na površini [Pillai i sar., 2013]. Vezivanje polutanata na materijalu koji se koristi kao sorbent podrazumeva nekoliko mehanizma, kao što su: fizička sorpcija, hemisorpcija, jonska izmena, kompleksiranje i taloženje [Brady i Tobin, 1995; Özer i sar., 2004]. Mehanizmi biosorpcije mogu se podeliti u dve grupe: matabolizam zavisne (proces se odvija u živoj biomasi) i metabolizam nezavisne (proces se odvija u mrtvoj biomasi) [Vegliò i Beolchini, 1997]. Metabolizam zavisna sorpcija je spor proces i uključuje transport kroz ćelijske membrane i taloženje, dok metabolizam nezavisna je brz proces i uključuje mehanizme vezivanja, kao što su: fizisorpcija, jonska izmena, kompleksiranje i taloženje. Korišćenje živih mikroorganizama za uklanjanje organskih i neorganskih polutanata nije moguće u svim slučajevima, jer otpadne vode nekad sadrže velike koncentracije toksičnih metala ili organskih polutanata u najrazličitijem opsegu pH. Ovi uslovi nisu pogodni za rast i održavanje mikrobne populacije.

Prilikom biosorpcije polutanata iz vode biosorbentima često je uključeno više mehanizama [Davis i sar., 2000].

Fizička sorpcija predstavlja elektrostatičke interakcije, kao što su Van der Valsove sile i ovde se javljaju interakcije između polutanta u rastvoru i površine sorbenta [Sparks, 2002]. Fizička sorpcija spada u nespecifični i reverzibilni mehanizam vezivanja.

Jonska izmena je proces gde dolazi do zamene jona polutanata iz rastvora sa jonima iz površinskih funkcionalnih grupa na sorbentu. Uglavnom dolazi do zamene  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ , koji su povezani sa ostatkom funkcionalne grupe elektrostatičkim silama, sa katjonskim polutantima koji imaju veći afinitet za vezivanje. Elektrostatičko privlačenje događa se kada su polutanti i biosorbent suprotno nanelektrisani. Površinsko nanelektrisanje biosorbenta veoma zavisi od pH rastvora. Kada pH raste, povećava se gustina nanelektrisanja i zeta potencijal postaje negativan, pa samim tim biosorbent postaje pogodan za vezivanje pozitivno nanelektrisanih polutanata (metali, boje).

Kompleksiranje se odvija formiranjem kompleksa između funkcionalne grupe koja je na površini biosorbenta i polutanta u vodi [Varma i sar., 2004]. Katjoni iz rastvora se vezuju sa

molekulima ili anjonima koji na nekom od svojih atoma sadrže slobodan elektronski par. Veza koja se javlja formiranjem kompleksa je, uglavnom, kovalentnog karaktera.

Taloženje se kao mehanizam može naći kod matabolizam zavisnih i metabolizam nezavisnih sorbenata. Ovaj proces se odvija na ćelijskoj površini kada mikroorganizam dođe u kontakt sa toksičnim polutantima iz vode. Mikroorganizmi mogu stvarati supstance koje mogu izvršiti precipitaciju određenih polutanata iz vode. Taloženje metala na površini čvrstog biosorbenta je, uglavnom, lakše nego u rastvoru ako je pH vrednost rastvora u kome se vrši taloženje optimalno. Taloženje i fizičku sorpciju veoma je teško razlikovati [Sposito, 1989].

Prednosti biosorpcije u odnosu na druge tehnike i principe uklanjanja organskih i neorganskih polutanata iz vode je višestruk, a neke od tih prednosti su [Wang i Chen, 2006]:

- Većina materijala (biomasa) koja se koristi za proizvodnju najrazličitijih biosorbenata je izuzetno jeftina; ili je ima dosta dosta u prirodi ili se koristi biomasa koja predstavlja agroindustrijski otpad.
- Biosorbenti mogu biti jon selektivni. To znači da će sorpcioni afinitet nekog biosorbenta biti veći prema određenom polutantu ili grupi polutanata, a da će ostale jone, molekule koji se nalaze u vodi sorbovati malo ili ih uopšte neće sorbovati. Selektivnost sorpcije se postiže izborom odgovarajuće biomase, preradom i modifikacijom biosorbenta kao i prisustvom odgovarajuće matrice prisutnih polutanata u vodenim sistemima.
- Većinu biosorbenata je moguće ponovo koristiti nakon zasićenja. To se postiže odgovarajućim metodama regeneracije i obnavljanja aktivnih centara na samom biosorbentu. Neke biosorbente je moguće koristiti odmah nakon regeneracije, a neki se moraju podvrgnuti ponovnoj aktivaciji.
- Po završetku ukanjanjanja metala iz vodenih rastvora, moguće je izvršiti ekstrakciju metala iz biosorbenta, odnosno rekuperaciju. Što je posebno bitno kod plemenitih metala.
- Prilikom prečišćavanja vode biosorpcionim tehnikama nema otpadnog mulja, koji predstavlja problem mnogim tehnikama uklanjanja organskih i neorganskih zagađujućih materija iz vode.
- Biosorpcione tehnike prečišćavanja vode su vrlo efikasne čak i pri veoma niskim koncentracijama najrazličitijih polutanata u vodenim sistemima.

- Efikasnost biomase i biosorbenata se može povećati modifikacijom fizičkim, hemijskim, termičkim ili kombinovanim tretmanima.
- Operativni troškovi i različita tehnička ograničenja su dosta mala u odnosu na konvencionalne metode precišćavanja voda, pogotovo ako se radi o niskim koncentracijama polutanata koji se treba ukloniti iz vodene sredine.

Sorpcija se može izvoditi šaržno (kontaktom sorbenta sa vodom iz koje se vrši uklanjanje nekog kontaminanta i naknadnom separacijom sorbenta) ili kontinualno (propuštanjem vode kroz sloj sorbenta).

Kod šaržnog postupka, određena količina sorbenta se meša, uz pomoć mešača, sa vodom iz koje vršimo uklanjanje nekog kontaminanta u posebnom sudu. Šaržni princip uklanjanja se uglavnom primenjuje kod malih koncentracija kontaminanta i kada je potrebna mala količina sorbenta. Šaržni princip karakteriše nepotpuno iskorišćenje sorbenta.

Kod kontinualne sorpcije uklanjanje zagađenja se postiže propuštanjem vode kroz kolonu sa nepokretnim slojem čestica sorbenta. Prilikom propuštanja vode kroz kolonu odozdo naviše, formira se zona sorpcije i zona prenosa mase. Donji slojevi sorbenta u koloni se zasićuju kontaminentom, a zona sorpcije se pomera na gore. Kada zona sorpcije dođe do vrha sloja sorbenta, dolazi do naglog povećanja kontaminanta u efluentu (tačka probaja).

Prednosti kontinualne sorpcije u odnosu na šaržnu su sledeće:

- veće iskorišćenje kapaciteta sorbenta,
- svaki deo sorbenta je pod uticajem rastuće koncentracije kontaminanta koji se uklanja iz rastvora vode, čime se ostvaruje mnogo efikasniji prenos mase,
- zona sorpcije nailazi stalno na sveži sorbent, pa promene u koncentraciji kontaminanta u rastvoru ne izazivaju promene koncentracije u efluentu.

Većina jonoizmenjivačkih procesa koji su vezani za preradu vode zasnivaju se na upotrebi kolona.

Zbog gore navedenih prednosti, biosorpcija se može koristiti kao alternativni način za uklanjanje teških metala i boja iz vode [Pamukoglu i Kargi, 2006]. Pregledom relevantne literature može se zaključiti da se kao biomasa i biosorbenti koriste najrazličitiji prirodni materijali. Generalno, biosorbenti se mogu podeliti u četiri velike grupe [Das i sar., 2008]: bakterije [Iyer i sar., 2005.; Srinath i sar., 2002; Tunali i sar., 2006], alge [Chojnacka i sar., 2005; Lodeiro i sar., 2005; Sari i Tuzen, 2008], gljive i kvasci [Akar i Tunali, 2005; Akar i

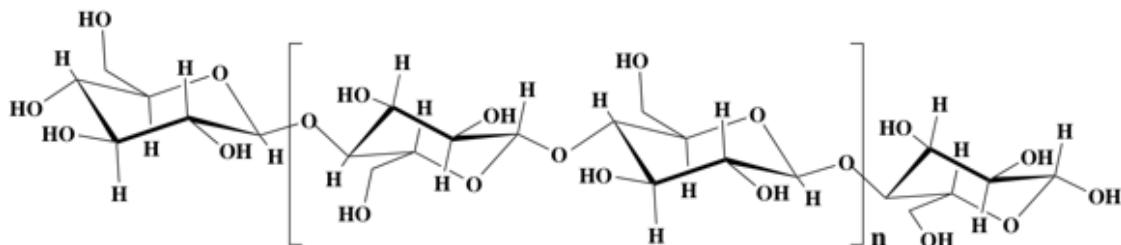
Tunali, 2006; Yan i Viraraghavan, 2003] i poljoprevredni ili agrootpad [Pagnanelli i sar., 2003; Tunali i sar., 2007]. Poljoprivredni ili agro otpad predstavlja biomasu koja se sastoji od delova biljaka koja nema industrijsku namenu i kao takva predstavlja otpad (ljuska pšenice [Basci i sar., 2004], kora kokosa [Pino i sar., 2006], slama [Kumar i sar., 2000], banane [Annadurai i sar., 2003], narandže [Feng i sar., 2011], kora drveta [Saeed i sar., 2005], otpad od jabuke [Lee i Yang, 1997], lišće čaja [Singh i sar., 1993], klip kukuruza [Shen i Duvnjak, 2005], kora lešnika [Milenković i sar., 2009] i oraha [Pehlivan i Altun, 2008]). To su materijali koji u svojoj osnovi imaju kao konstitucioni materijal celulozu i lignin. Poljoprivredni proizvodi i ostali delovi biljke zahtevaju pravilno odlaganje. Kada se oni uništavaju spaljivanjem dolazi do izdvajanja ugljen-dioksida i drugih atmosferskih zagađujućih materija. Međutim, ako se ovaj agrootpad konvertuje u korisne materijale, onda može doći do povećanja dobiti cele obrade, smanjenja atmosferskih zagađujućih materija i do većeg iskorišćenja biljke.

Prilikom izbora materijala kojim će se vršiti ispitivanje biosorpcije u ovoj doktorskoj disertaciji bilo je potrebno zadovoljiti niz uslova, kao što su: afinitet prema ispitivanim polutantima, visok kapacitet sorpcije, dostupnost, lako uzgajanje i niska cena biomase, odgovarajući sastav i nepromenjivost konzistencije i dimenzije čestica tokom tretmana. Pored toga, od značaja je i činjenica da ovi materijali nisu u velikoj meri korišćeni kao biosorbenti. Kora nejestive bundeve *Lagenaria vulgaris* i klip kukuruza *Zea mays* su ligno-celulozni materijali, koji se mogu relativno lako hemijski modifikovati. *Lagenaria vulgaris* i *Zea mays* su biljke koje uspevaju primenom minimalnih agrotehničkih mera sa visokim prinosom i karakteristične su za naše podneblje. Klip kukuruza *Zea mays* nema primenu i predstavlja agrootpad i kao takav predstavlja jeftinu biomasu koja se posle modifikacije može primeniti kao efikasni biosorbent.

### **2.11.1. Celuloza**

Celuloza je polisaharid opšte formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Vrednost  $n$  se naziva stepen polimerizacije kreće se u širokom opsegu od nekoliko stotina do preko 10.000 glukozidnih jedinica, u zavisnosti od tipa i dobijanja celuloze [Klemm i sar., 2005]. Celuloza je prisutna u svim biljkama i čini njihovu strukturu. Oko 50 % celokupne suve biljne materije na svetu, sastoji se od celuloze i pošto je tako puno rasprostranjena našla je i široku industrijsku primenu. Hidrolizom celuloze pomoću koncentrovanih mineralnih kiselina dobija se monosaharid

D -(+) glukoza. Monosaharidne jedinice su vezane 1,4 - $\beta$ -D glukozidnim vezama (slika 2.5). Svaki osnovni deo celuloze izuzev krajnjih delova sadrži tri hidroksilne grupe koje se ponašaju kao alkoholne grupe i to jedna kao primarna i dve kao sekundarne. To su funkcionalne grupe u celulozi koje se mogu esterifikovati, eterifikovati ili oksidovati. Sekundarne hidroksilne grupe ispoljavaju kiseli karakter. Veliki broj ovih hidrokilnih grupa nije slobodan zbog formiranja velikog broja intermolekulske i intramolekulske vodoničnih veza i dovode do različitih uređenja kristalne strukture celuloze.



Slika 2.5. Struktura dela makromolekula celuloze

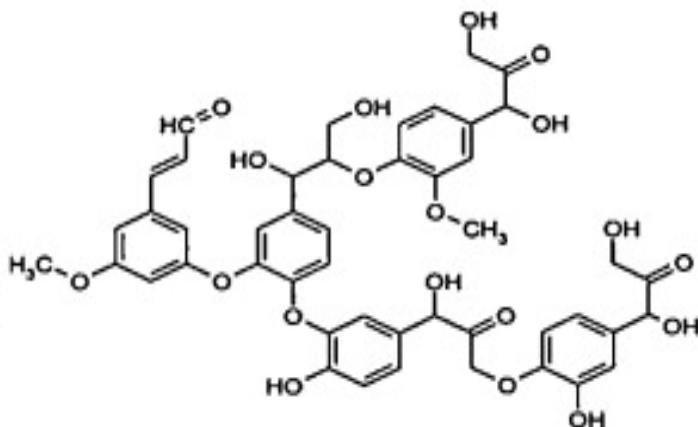
Molekuli celuloze su linearne pri čemu se više takvih linearnih molekula međusobno povezuju Van der Valsovim silama, a ako se nalaze na međusobnom odstojanju manjem od 0,27 nm povezuju se međusobno vodoničnim vezama (vodoničnim mostovima), koji su znatno jače od Van der Valsovih sila. Smatralo se da je celuloza amorfna materija. Međutim, danas se zna da, pored amorfnih oblasti, u strukturi celuloze ima i kristalnih oblasti [O'Sullivan, 1997]. Glukopiranjeni prsten može da zauzme osam energetski povoljnijih konformacionih oblika stolice i kade, koji utiču na reakcionu sposobnost hidroksilnih grupa i na polikristalnu strukturu celuloze.

Celuloza se ne rastvara u vodi, kao ni u organskim jedinjenjima. Stabilna je i u razblaženim kiselinama. Celuloza spada u prirodne materijale koje u laboratorijskim uslovima nije moguće dobiti. U alkalnim uslovima dolazi do bubrenja celuloze i do delimičnog rastvaranja tada je moguće uvesti ksantatsku grupu. Sinteza ksantatske grupe odvija se na hidroksilnoj grupi celuloze ili lignina [Bailey i sar., 1999], kao što je prikazano na slici 3.1.

## 2.11.2. Lignin

Lignin spada u grupu aromatičnih jedinjenja kompleksnog sastava i predstavlja smešu makromolekulske jedinjenja. Lignin je prirodni aromatski polimer fenilpropanske strukture

izvedenih iz koniferil, sinapil i *p*-kumaril alkohola kao monomera, koji u sebi sadrži aromatične i alifatične konstituente. Vrednost relativne molekulske mase lignina je visoka i iznosi oko 11000. Celuloza i hemiceluloza su povezane vodoničnim vezama, dok je lignin i hemiceluloza vezana kovalentnim vezama. U strukturi biljke ima mehaničku funkciju, jer daje čvrstoću biljci ali smanjuje elastičnost [Anterola i sar., 2002]. Predstavlja fizičku prepreku napadu mikroba i može se posmatrati kao fizička barijera prođoru enzima mikroorganizama u zidove ćelija, pa je zaslužan je za dugovečnost biljaka [Lairez i sar., 2005]. Lignin je veoma reaktivan zbog prisustva različitih funkcionalnih grupa i često je upakovani između mikrofibrila celuloze. Reaktivnost lignina se najčešće karakteriše reakcijama sa vodom, jedinjenjima hlora, vodonikperoksidom i toplim alkalnim rastvorima. Lignin je prvo posmatran kao amorfni polimer sa razgranatom strukturom, ali su novija istraživanja su pokazala da lignin može da poseduje i uređenu kristalnu strukturu (slika 2.6).



Slika 2.6. Struktura dela makromolekula lignina

### 2.11.3. *Lagenaria vulgaris*

*Lagenaria vulgaris* je jednogodišnja biljka iz familije *Cucurbitaceae* (bundeva). Familija *Cucurbitaceae* se sastoji od oko 120 rodova i vise od 735 vrsta. Najpoznatiji kultivirani predstavnici porodice bundeva su: bundeva (*Cucurbita pepo L.*), nejestiva bundeva (*Lagenaria vulgaris*), krastavac (*Cucumis sativus*), dinja (*Cucumis melo*) i lubenica (*Citrullus vulgaris*).

*Lagenaria vulgaris* se dosta uzgaja u tropskim i subtropskim predelima od nivoa mora do 2500 m nadmorske visine, a raste posebno duž reka i obala jezera. Za rast je potrebno od 600 do 1500 mm kiše, a prilagođena je uzgajanju i u polusušnjim uslovima. Pogoduje joj

sunce i zaklonjenost od vетra. Optimalna temperatura za klijanje je 20–25 °C dok klijanje prestaje kada se temperatura spusti ispod 15 °C ili iznad 35 °C. *Lagenaria vulgaris* podnosi niske temperature, ali ako temperatura padne ispod 10 °C, cvetanje se smanjuje i ne trpi mraz. Niske temperature i suše dovode do opadanja cveta i ploda. *Lagenaria vulgaris* raste u širokom spektru tipova zemljišta, ali voli rastresito zemljište bogato vazduhom, pH 6 - 7. *Lagenaria vulgaris* ima dobru sposobnost da suzbije travu [Decker-Walters i sar., 2004; Okoli i Nyanayo, 1998].

*Lagenaria vulgaris* ima veliki, ali plitki korenov sistem, pa se obrada zemljišta treba svesti na minimum tokom faze zrenja. Razmnožava se semenom. Listovi su veliki, dugački do 40 cm i široki. Cvetovi su bledožute ili bele boje i brzo uvenu. Plodovi su zreli kad se ljuska stvrdne i spoljašnji i unutrašnji slojevi počnu da žute. Plodovi su veliki i veoma teški kada su sveži, kada se osuše su laki (oko 93 % ploda čini voda) i plod je šuplje opne sa semenkama utisnutim u sunđerastu masu. Plodovi su u obliku boce, oblik ploda se može menjati u zavisnosti od načina rasta. Plod je mesnat, zelene boje sa belim pegama, a kako zri postaje žut ili svetlo braon (slika 2.7). Unutrašnjost je bele boje i ispunjena je velikim brojem semenki. Kada se plod osuši na vazduhu, unutrašnja bela masa zajedno sa semenkama se otstranjuje pa se plod *Lagenaria vulgaris* može koristiti kao posuda za zahvatanje tečnosti i otuda narodni naziv za ovu biljku lejka ili sudovnjača.



Slika 2.7. *Lagenaria vulgaris*

*Lagenaria vulgaris* se uzgaja radi širokog raspona primene, uključujući hranu, kao boce za skladištenje, posuđe, u medicini i vezana je za mnoge običaje. U Srbiji se ova biljka ne koristi za ishranu, dok u zapadnoj i južnoj Africi, Bocvani i Zimbabveu prave ekstrakti jestivih ulja

iz semena. Listovi se koristi kao lek za osip na koži i otekline zbog zmijskog otrova. Pulpa se koristi kao sedativ i emetični purgativ, diuretik i kod pektoralinih tegoba. Sok od ploda koristi se u lečenju želuca, loše varenje i čira. *Lagenaria vulgaris* vodi poreklo iz Afrike. Najraniji dokazi upotrebe ove biljke potiču iz Perua i datiraju iz 13000 - 8000 pre nove ere.

#### 2.11.4. *Zea mays*

Kukuruz ili *Zea mays* je jednogodišnja biljka žitarica iz porodice trava i pripada familiji *Gramineae (Poaceae)*. Od kultivisanih sorti kukuruza najviše se gaje Zuban (*Zea mays indentata Sturt.*) i Tvrđunac (*Zea mays L. indurata Sturt.*)

Uzgoj i prinos kukuruza zavisi od više faktora pre svega od klimatskih prilika, plodnosti zemljišta, izabranog hibrida kao i od primenjene agrotehnike. Kukuruz se seje na nadmorskim visinama iznad 4000 m (Andi) i na zemljištu koje je ispod nivoa mora (Kaspijska ravnica). Uspeva u područjima gde padavine ne prelaze 250 mm do 5000 mm godišnje. Kukuruz je biljka toplog podneblja i najpogodniji klimatski uslovi su kada se temperature kreću u junu, julu i avgustu 20–22 °C, a padavine 75–150 mm mesečno. Najniža ili minimalna temperatura pri kojoj se može odvijati kljanje je oko 10 °C, a iznad te temperature kljanje se ubrzava. Donja temperatura za rast kukuruza je od 10 do 12 °C, ali pravog rasta nema ako temperatura nije viša od 13 °C. Kukuruz je kultura osetljiva na mraz.

Koren kukuruza je kao i kod trava žiličast. Stablo je sastavljeno od članaka i kolenaca, cilindrično, ispunjena parenhimom (koji joj daje čvrstoću), visoko do 3 m i relativno debelo (slika 2.8). Na svakom kolencu nalazi se po jedan list. Ženski i muški cvetovi razdvojeni u posebne cvati. Muški cvetovi nalaze se na vrhu, a ženski se nalaze na stablu i nazivaju se klip. Plod predstavlja zrno koje se počinje formirati nakon oplodnje na klipu.

Najčešće je žute i bele boje, a može biti crven, išaran prugama, različitih nijansi crvene, narančaste, smeđe, pa čak i bezbojan. Uz pšenicu i pirinač, kukuruz je najvažniji usev u svetu prema površinama koje zaposeda, biološkom potencijalu i mogućnosti raznovrsnog korištenja. Primarni proizvodi kukuruza su griz i kukuzno brašno. Kukuruz se u farmaceutskoj industriji koristi za proizvodnju mlečne, limunske kiseline, kozmetici, proizvodnju lekova, itd. U industriji materijala se koristi za dobijanje termoplastičnih samorazgradivih folija, veštačkih vlakana. Koristi se za izradu boja, nitroceluloze, kao sirovina za papir i plastiku. Koristi se za proizvodnju biogoriva, stočne hrane.



Slika 2.8. Kukuruz (*Zea mays*)

Kukuruz je poreklom iz Centralne Amerike, a nakon otkrića američkog kontinenta prenesen i proširen u Europu i druge kontinente, na Balkan je došao u drugoj polovini 16. veka [Matsuoka, i sar., 2002]. Kukuružu do danas nije pronađen divlji predak. Prepostavlja se da je postojao i izumro.

### **3. Eksperimentalni deo**

**Predmet rada** doktorske disertacije obuhvata sledeće:

- razvoj i optimizacija postupka za sintezu biosorbenata hemijskom modifikacijom kore *Lagenaira vulgaris* i klipa *Zea mays* odvojenog od semena, primenom procesa ksantovanja,
- fizička i hemijska karakterizacija ksantovanih materijala radi utvrđivanja morfoloških osobina površine materijala, elementnog i strukturnog sastava, vrste i udela funkcionalnih grupa aktivnih centara, acido-baznih karakteristika aktivnih centara sorbenata, kao i promena koje nastaju nakon sorpcije jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP,
- ispitivanje uticaja parametara procesa na uklanjanje jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP u šaržnim uslovima i koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze, i to: kontaktnog vremena, inicijalne koncentracije jona, doze i granulacije sorbenta, temperature, inicijalnog pH rastvora, brzine mešanja, visine pakovanog sloja i protoka i
- primena kinetičkih, izoternskih i termodinamičkih matematičkih modela na dobijene eksperimentalne rezultate sorpcionih procesa.

**Ciljevi** doktorske disertacije su:

- dobijanje novih, hemijski modifikovanih biosorbenata unapređenih sorpcionih karakteristika, ksantovanjem biomase na bazi kore nejestive bundeve *Lagenaira vulgaris* i klipa kukuruza *Zea mays*,
- definisanje fizičkih i hemijskih karakteristika ksantovanih materijala i promena koje se dešavaju nakon sorpcije katjonskih polutanata,
- definisanje optimalnih vrednosti fizičko-hemijskih eksperimentalnih parametara za primenu ksantovanih materijala za uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih rastvora u šaržnom sistemu i koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze,
- definisanje mehanizma interakcije katjonskih polutanata sa ksantovanim biosorbentima.

Imajući u vidu predmet i ciljeve doktorske disertacije, predviđen je sledeći **program i metodologija istraživanja:**

- priprema sirove biomase radi uklanjanja prašine i grubih onečišćenja, mlevenje i frakcionisanje do odgovarajuće granulacije i hemijsko tretiranje materijala u cilju desorpcije metala koji su akumulirani tokom rasta biljaka,
- proces ksantovanja materijala u dve faze: alkalizacija, tj. aktivacija pripremljenog materijala, i uvođenje ksantatske grupe reakcijom sa  $\text{CS}_2$ ,
- optimizacija faza sinteze materijala (alkalizacije i ksantovanja) radi dobijanja biosorbenata maksimalne efikasnosti,
- karakterizacija materijala ispitivanjem morfologije i sastava površine biosorbenata SEM mikrografijom i EDS analizom, analizom funkcionalnih grupa FTIR spektroskopijom, analizom elementarnog sastava, kao i određivanjem pH nultog nanelektrisanja i sadržaja pepela i vlage,
- primena dobijenih ksantovanih materijala za uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih rastvora i ispitivanje uticaja parametara procesa, kao što su: inicijalna koncentracija jona, kontaktno vreme, pH, doze biosorbenta, temperatura, veličina čestica biosorbenta, brzina mešanja, međusobni uticaj ispitivanih jona i dr.
- fitovanje dobijenih eksperimentalnih rezultata odgovarajućim ravnotežnim i kinetičkim teorijskim modelima i definisanje termodinamičkih karakteristika sorpcionog procesa i statistička obrada dobijenih rezultata,
- ispitivanje sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP u koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze uz variranje visine pakovanog sloja kolone (unutrašnjeg dijametra kolone) i protoka.

### **3.1. Dobijanje biosorbenata**

Biljka *Lagenaria vulgaris* je uzgajana u blizini grada Niša na oko 200 m nadmorske visine, u prirodnim uslovima, bez navodnjavanja i primene agrotehničkih mera. Seme je sađeno sredinom aprila, a zreli plodovi su brani sredinom oktobra. Kukuruz *Zea mays*, odnosno klipovi odvojeni od semena, nabavljeni su od individualnih poljoprivrednih proizvođača, sa područja grada Niša.

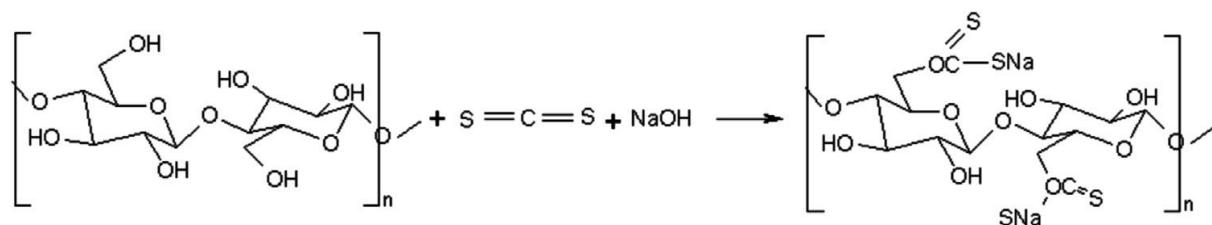
Plodovi *Lagenaria vulgaris* su isprani vodom sa česme, da bi se uklonila prašina i gruba onečišćenja sa spoljašnje površine, a zatim demineralizovanom vodom  $18 \text{ M}\Omega$  (Smart2Pure, Thermo Scientific, USA). Nakon toga je njihova unutrašnjost očišćena od nepotrebnog sadržaja. Plodovi su usitnjeni na komade veličine oko  $1,0 \text{ cm}^2$ . Biomasa je opet isprana demineralizovanom vodom i samlevena na laboratorijskom blenderu (Waring, Germany). Nakon ove pripreme, usledilo je prečišćavanje biomase od metala koji su akumulirani tokom rasta. Na sličan način je izvršena priprema klipa kukuruza (*Zea mays*). Dalji postupak pripreme je isti za obe biljke.

Pripremljena biomasa je tretirana pomoću rastvora  $\text{HNO}_3$  koncentracije  $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$  tokom 24 h uz stalno mešenje, da bi se uklonili metali koji su akumulirani tokom rasta biljaka. Posle stajanja od 24 h, materijal je temeljno ispran demineralizovanom vodom na Bihnerovom levku, sve dok pH vrednost filtrata nije veća od 6. Ovako prečišćena biomasa je sušena u sušnici na  $55 \pm 5^\circ\text{C}$  u trajanju od 24 h.

Dobijeni biosorbenti su frakcionisani sejanjem kroz standardna sita (Endecotts, Engleska), radi dobijanja materijala odgovarajućih dimenzija čestica: 0,1–0,4; 0,4–0,8; 0,8–1,25; 1,25–2,5 i 2,5–4,0 mm. Ovako pripremljena biomasa kore *Lagenaria vulgaris* (LVB) i klipa *Zea mays* (ZM) predstavlja osnovni prekursor za uvođenje ksantatske grupe.

#### **3.1.1. Dobijanje ksantovanog biosorbenta iz kore *Lagenaria vulgaris* i klipa *Zea mays***

Postupak ksantovanja je potpuno identičan za biomasu LVB i ZM. Postupak se može podeliti u dve faze: alkalizaciona i ksantaciona faza. Mehanizam ksantovanja prikazan je na slici 3.1.



Slika 3.1. Ksantovanje -OH grupe ligno-celulozne biomase

**Alkalizaciona faza:** 10,0 g dobijene osnovne biomase (LVB i ZM) je stavljeno u staklenu čašu od 200 cm<sup>3</sup> i dodato 100 cm<sup>3</sup> NaOH koncentracije 5 mol dm<sup>-3</sup>. Suspenzija je mešana 90 min magnetnom mešalicom. Po isteku 90 min, materijal je ispran na Bihnerovom levku demineralizovanom vodom da bi odstranili produkte razlaganja biomase i izvršili hidrolizu estarskih funkcionalnih grupa biomase, povećali ideo karboksilnih i hidroksilnih grupa. U alkalnoj sredini dolazi do bubreњa celuloze i delimičnog rastvaranja, pa je efikasnost sinteze ksantatske grupe uvećana.

**Ksantaciona faza:** pripremljena biomasa je preneta u čašu od 200 cm<sup>3</sup>, i dodato je 100 cm<sup>3</sup> rastvora NaOH koncentracije 2,5 mol dm<sup>-3</sup>, a nakon 5 min dodato je 1,0 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> na dno čaše. Čaša je poklopljena sahatnim stakлом i ostavljena da se meša 180 min magnetnom mešalicom. Ksantovani materijal je po isteku 180 min, dekantovan i filtriran na Bihnerovom levku. Sintetisani ksantovani materijal je ispran nekoliko puta demineralizovanom vodom, da bi uklonili višak alkalija, odnosno do pH filtrata od oko 7. Nakon toga, ksantovani materijal je ispran 3 puta sa 50,0 cm<sup>3</sup> acetona. Dobijeni ksantovani materijali su čuvani u hermetički zatvorenim PVC bočicicama za dalja istraživanja.

U cilju dobijanja maksimalno efikasnog biosorbenta navedenim postupkom potrebno je definisati optimalne parametre procesa u obe faze. Kod alkalizacione faze kritični parametri su: koncentracija NaOH i alkalizaciono vreme, a kod ksantacione faze: koncentracija NaOH, količina CS<sub>2</sub> i vreme ksantovanja.

Prilikom optimizacije uslova sinteze menjan je jedan uslov/parametar, dok su ostali parametri bili konstantni.

Promena uslova/parametara sinteze je vršena na sledeći način:

- U prvom setu eksperimenata varirana je koncentracija NaOH od 1,0 do 7,0 mol dm<sup>-3</sup>. Vreme reakcije je bilo 90 min. Po isteku predviđenog vremena, materijal je ispran demineralizovanom vodom i pristupljeno je ksantaciji. U cilju ksantacije dodato je

100 cm<sup>3</sup> rastvora NaOH koncentracije 2,5 mol dm<sup>-3</sup>, a nakon 5 min dodat je 1,0 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> na dno čaše. Suspenzija se meša 180 min.

- U drugom setu eksperimenata varirano je vreme kontakta biosorbenta sa rastvorom NaOH koncentracije 5,0 mol dm<sup>-3</sup>. Ostali uslovi sinteze su ostali konstantni (ksantaciona faza: 100 cm<sup>3</sup> rastvora NaOH koncentracije 2,5 mol dm<sup>-3</sup>, 1,0 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> i vreme reakcije 180 min).
- U trećem setu eksperimenata varirana je koncentracija NaOH u ksantacionoj fazi od 1,0 do 7,0 mol dm<sup>-3</sup>, dok je količina CS<sub>2</sub> bila konstantna (1,0 cm<sup>3</sup>), kao i uslovi u alkalizacionoj fazi. Tretman je vršen 180 min.
- U sledećem setu eksperimenata varirana je količina CS<sub>2</sub> od 0,3 do 50,0 cm<sup>3</sup>. Ostali parametri u alkalizacionoj i ksantacionoj fazi su bili konstantni, kao i u prethodnim slučajevima.
- U poslednjem setu eksperimenata varirano je vreme ksantovanja u ksantacionoj fazi, pri svim drugim nepromenjenim uslovima.

Prilikom promene bilo kog parametra sinteze, testirana je sorpciona efikasnost dobijenog materijala za uklanjanje Cu(II) jona iz vodenog rastvora koncentracije 50,0 mg dm<sup>-3</sup>.

Dobijeni biosorbenti xLVB i xZM su bili u vidu čvrstih poroznih granula, uniformnog oblika, koje ne bubre, odnosno ne menjaju volumen u kontaktu sa vodom (slika 3.2.).



Slika 3.2. Izgled ksantovanih materijala: a) xLVB i b) xZM

xLVB i xZM po svom izgledu podsećaju na komercijalne sorbente. U toku tretmana vodenih rastvora, ovi biosorbenti se lako odvajaju od vodene faze dekantovanjem i filtracijom. Dobijeni ksantovani biosorbenti ne menjaju konzistenciju i dimenzije čestica usled mešanja tokom tretmana, za razliku od biosorbenata na bazi drugih prirodnih materijala (kora pomorandže, slama pirinča, šećerna trska itd.) [Sud i sar., 2008], što je takođe veoma važna karakteristika za efikasnu primenu materijala.

## 3.2. Karakterizacija biosorbenata

Karakterizacija sintetisanih ksantovanih materijala izvršena je primenom odgovarajućih tehnika i metoda.

### 3.2.1. Određivanje sadržaja vlage

Sadržaj vlage u sorbentima određen je gravimetrijskom metodom [Official Methods of Analysis, 1995]. Najpre se izmeri prazan vegeglas koji je sušen do konstantne mase  $m_1$ , onda se u njega doda 1 g biosorbenta i izmeri masa vegeglasa  $m_2$  sa tačnošću od 0,1 mg. Vegeglas je zagrevan u sušnici sa vertikalno postavljenim poklopcom 3 h na temperaturi od 105 °C. Po isteku 3 h vegeglas sa poklopcom se hlađi u eksikatoru do sobne temperature. Uzorak u vegeglasu se meri na analitičkoj vagi  $m_3$ . Procentualni sadržaj vlage u uzorku izračunava se pomoću sledeće jednačine:

$$\text{sadržaj vlage, \%} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.1)$$

### 3.2.2. Određivanje sadržaja pepela

Sadržaj pepela u ispitivanim uzorcima određen je gravimetrijskom metodom [Official Methods of Analysis, 1995]. Postupak se sastoji u tome da se keramički lončići za žarenje dovedu do konstantne mase žarenjem na 650 °C, zatim su lončići za žerenje ohlađeni u eksikatoru do sobne temperature, a nakon toga se izmeri masa keramičkog lončića na analitičkoj vagi sa tačnošću od 0,1 mg ( $m_1$ ). U ožareni keramički lončić odmeri se masa uzorka biosorbenta 1 g sa tačnošću od 0,1 mg ( $m_2$ ). Uzorak biosorbenta je zagrevan direktno na plamenu Bunzenovog plamenika. Kada je uzorak postao u obliku pepela, prenešen je u peć za žarenje i žaren je na temperaturi od 650 °C do konstantne mase ( $m_3$ ). Udeo pepela je izračunat pomoću jednačine 3.2:

$$\text{sadržaj pepela, \%} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.2.3. Elementalna analiza

Elementalni sastav kore biljke *Lagenaria vulgaris*, klipa *Zea mays*, kao i pripremljenih ksantovanih materijala je određivan radi dobijanja podataka o sadržaju ugljenika, vodonika, azota i sumpora. Analiza je izvršena na elementalnom analizatoru model 2400 Series II CHNS/O System (Perkin Elmer, SAD). Tačno odmerena masa uzorka spaljuje se na temperaturi od 1200 °C u struji kiseonika. Ugljenik prelazi u ugljen-dioksid, vodonik u vodenu paru, sumpor u sumpor-dioksid, organski azot do N<sub>2</sub>, a sadržaj kiseonika je dobijen oduzimanjem zbiru ovih vrednosti, kao i količine pepela, od 100 %.

### 3.2.4. Katjonski izmenjivački kapacitet

Katjonski izmenjivački kapacitet ili kapacitet katjonske izmene (Cation-exchange capacity- CEC) definiše se kao ukupan broj izmenjivih katjona koji se mogu sorbovati na određenom pH. Kapacitet katjonske izmene određen je sledećim postupkom.

Izmeri se prazna polietilenska kiveta sa presečenim dnom na čijem vrhu je postavljeno polipropilensko sito ( $m_1$ ). U izmerenu kivetu se doda 1 g biosorbenta i izmeri masa kivete sa sorbentom ( $m_2$ ). Biosorbent se kvantitativno prebaci u čašu i doda rastvor NH<sub>4</sub>Cl koncentracije 1,0 mol dm<sup>-3</sup>. Suspenzija se meša 24 h, a nakon toga se rastvor dekantuje kroz modifikovanu kivetu. Sorbent u kiveti se prebaci u čašu i doda 100 cm<sup>3</sup> rastvora NH<sub>4</sub>Cl koncentracije 0,5 mol dm<sup>-3</sup>, uz mešanje narednih 4 h. Sorbent se tretira na isti način rastvorom NH<sub>4</sub>Cl koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup> u periodu od 60 minuta i sav sorbent iz čaše se prebaci u kivetu. Sorbent se ocedi u kiveti, a nakon toga se izmeri kiveta sa vlažnim sorbentom ( $m_3$ ).

Vezani NH<sub>4</sub><sup>+</sup> joni su izmenjeni tretiranjem biosorbenta rastvorom NaNO<sub>3</sub> koncentracije 1,0 mol dm<sup>-3</sup> u trajanju od 24 h. Rastvor se prebaci dekantovanjem u normalni sud od 250 cm<sup>3</sup> i ponovi tretman novom porcijom istog rastvora u periodu od 3 h. Rastvori iz tretmana Na<sup>+</sup> jonom se spoje i normalni sud dopuni do 250 cm<sup>3</sup>. Pri obračunavanju CEC ima se u vidu količina NH<sub>4</sub><sup>+</sup> jona koji su se nalazili u rastvoru zaostalom na sorbentu nakon cedenja ( $m_3 - m_2$ ). Koncentracija NH<sub>4</sub><sup>+</sup> jona je određena na UV-vis spektrofotometru, Neslerovom metodom [Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, 1990]. Rezultati su prikazani u tabeli 4.1.

### **3.2.5. Određivanje pH nultog naelektrisanja (pH<sub>PZC</sub>)**

Određivanje pH<sub>PZC</sub> drift metodom se vrši u rastvoru inertnog elektrolita. Princip metode je da se materijal čiji se pH<sub>PZC</sub> određuje doda u određenu zapreminu serije rastvora inertnog elektrolita, kojima je podešen pH u opsegu od 2 do 10. Podešavanje pH se vrši kiselinom i bazom koje sadrže jone inertnog elektrolita. Kao elektrolit je korišćen NaNO<sub>3</sub>, a za podešavanje pH korišćena je HNO<sub>3</sub> i NaOH (0,01/0,1 mol dm<sup>-3</sup>). Vrednost pre dodavanja materijala se zabeleži i ona predstavlja vrednost pH<sub>i</sub>. Materijal (0,5 g) se suspenduje u 100 cm<sup>3</sup> rastvora elektrolita kome je podešena pH vrednost i suspenzija se meša u dobro zatvorenoj boci tokom 24 h. Nakon 24 h se izmeri pH vrednost suspenzije i dobijena vrednost predstavlja pH<sub>f</sub>. Na osnovu izmerenih vrednosti, crta se grafik pH<sub>f</sub> = f(pH<sub>i</sub>). pH<sub>PZC</sub> se dobija u preseku dobijenih linija pH<sub>f</sub> = pH<sub>i</sub>.

### **3.2.6. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR)**

U ovom radu urađena je FTIR analiza sintetisanih ksantovanih materijala, kao i posle sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP. Snimanja su izvršena na BOMEM MB-100 (Hartmann and Braun, Kanada) u spektralnom opsegu 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> sa rezolucijom od 2 cm<sup>-1</sup>. Uzorci su najpre osušeni na 80 °C i usitnjeni u ahatnom avanu, a nakon toga su prosejani kroz polipropilensko sito dimenzija 8 µm. Sprašeni i prosejani uzorci su pomešani s kalijum bromidom (KBr) u odnosu 1:150, sušeni 6 h na 80 °C, a zatim komprimovani pod pritiskom od 200 MPa da bi se dobile KBr pločice (pastile), potrebne za snimanje spektara. Kao referentni uzorak, korišćen je čist kalijum-bromid. Uzorci su snimani transmisionom metodom. Dobijeni FTIR spektri su analizirani pomoću softvera ACD/Labs verzija 10,08 (Advanced Chemistry Development, Kanada).

### **3.2.7. Skening elektronska mikroskopija (SEM) i energetska disperziona spektroskopija (EDX) analiza**

Ispitivanje površine elektronskom mikroskopijim meterijala xLVB i xZM je izvršeno na Fakultetu za tehničke i prirodne nauke, Univerziteta u Griniču, Velika Britanija (Faculty of Engineering and Science, University of Greenwich, UK). Morfologija površine xLVB i xZM je analizirana skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) sa uvećanjima od 100 do 5000 puta. Uzorci su pričvršćeni za aluminijumske nosače pomoću ugljeničnog cementa

Leit-C i potom prekriveni ugljenikom u vakuumskim naparavanjem u sistemu Edwards 306, da bi se obezbedila provodljivost površine za EDX analizu. Sekundarni elektronski snimci su napravljeni upotrebom nižeg detektora SEM sa elektronskim topom sa hladno-katodnim emisionim poljem (FEG-SEM) modela Hitachi SU8030.

Mikroanaliza energetskom disperzionom spektroskopijom X-zraka (EDX) je izvršena pomoću sistema Thermo-Noran NSS 7 sa ultra suvim detektorom sa 2 proreza od 30 mm. Radno rastojanje je bilo fiksirano na 15 mm, a napon ubrzanja od 10 kV je izabran da bi se ostvarilo odgovarajuće pobuđivanje K linija lakših elemenata, L linija Cu, Cd i Ni i M linija Bi i Pb, uz ograničavanje oštećenja uzorka zrakom. Analiza je tri puta ponovljena unutar istog vidnog polja.

### 3.3. Uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(II), MB pomoću xLVB i xZM

Pripremljeni su osnovni rastvori metala i boje koncentracije  $1000 \text{ mg dm}^{-3}$  od kojih su pravljeni radni rastvori odgovarajućih koncentracija. Osnovni rastvori su čuvani u frižideru na  $+4^\circ\text{C}$ , dok su radni rastvori pripremani neposredno pre eksperimenata. Osnovni rastvori su pravljeni rastvaranjem soli odgovarajućeg metala, i to: standardni rastvor Cu(II) jona od bakar-nitrata  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ , standardni rastvor Pb(II) jona od olovo-nitrata  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i standardni rastvor Cr(III) jona od hrom-nitrata  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ . Korišćene soli odgovarajućih metala su od proizvođača Merck (Nemačka). Osnovni rastvor MP pravljen je sušenjem boje MP, proizvođača Riedel de Haen (Nemačka), 2 h na temperaturi od  $95^\circ\text{C}$ . Svi osnovni i radni rastvori pravljeni su demineralizovanom vodom ( $18 \text{ M}\Omega$ ).

Tipičan eksperiment u šaržnim uslovima se sastojao iz tretmana  $250 \text{ cm}^3$  radnog rastvora odgovarajućeg metala koncentracije  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , odnosno boje MP koncentracije  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ . Doza biosorbenta za svaku probu za tretmane metala je iznosila  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ , dok je za tretmane u kojima je korišćena boja MP, doza biosorbenta iznosila  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ . Eksperimenti su izvođeni u čaši od  $400 \text{ cm}^3$ . Tokom eksperimenta, rastvor je mešan stubnom mešalicom sa  $200 \text{ min}^{-1}$  u termostatu Julabo F12-ED (Refrigerated/Heating Circulator, Nemačka), gde je temperatura održavana konstantnim sa tačnošću od  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . pH rastvora je kontrolisan tokom celog eksperimenta održavan konstantnim dodavanjem veoma malih zapremina rastvora  $\text{HNO}_3$  ili  $\text{NaOH}$ , koncentracija  $0,1$  ili  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Za merenje pH korišćen je pH-metar sa staklenom elektrodom (SensIon 3, Hach, SAD). Izbegnuto je korišćenje puferskih rastvora zbog mogućeg kompleksirajućeg delovanja sastojaka pufera, što bi moglo da dovede do pogrešnih rezultata. Pre početka eksperimenta rastvor je mešan odgovarajućom brzinom i trenutak kada se stavi biosorbent u radni rastvor sa odgovarajućim metalom ili bojom, predstavlja početak tretmana. Eksperimenti su trajali 180 min za metale i 120 min za MP, u unapred definisanim vremenskim intervalima (0, 1, 5, 10, 20, 40, 90, 120, 180 min za metale i 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 90, 120 za MP) su uzimani alikvoti od  $4,0 \text{ cm}^3$  rastvora i filtrirani na filter papiru Whatman 44, a zatim na membranskim filtrima od regenerisane celuloze  $0,45 \mu\text{m}$  (Agilent Technologies, Germany). Filtrati su sakupljani u plastičnim kivetama sa zatvaračima i konzervisani dodatkom  $0,10 \text{ cm}^3$  koncentrovane  $\text{HNO}_3$ . Konzervacija rastvora MP nije vršena, jer je rezidualna koncentracija određivana odmah po uzimanju alikvota. Tako spremljeni filtrati su analizirani na jone metala

korišćenjem plamenog atomskog apsorpcionog spektrometra AAnalyst 300 (Perkin Elmer, USA). Rezidualna koncentracija MP u filtratima je određena na UV-vis spektrofotometru Shimadzu UV-vis 1650 PC (Shimadzu, Japan).

Eksperimenti provere potencijalne sorpcije jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na zidovima čaše i drugog posuđa i pribora, rađeni su na već opisani način, bez korišenja biosorbenta.

Svi eksperimenti su rađeni u triplikatu, a prikazani rezultati predstavljaju srednju vrednost. Statistička analiza, proračun i obrada podataka su sprovedeni upotrebom softvera OriginPro 9,0 (OriginLab Corporation, SAD).

Sorpcioni kapacitet, jednačina 3.3, izračunat je iz razlike inicijalne i rezidualne koncentracije jona metala, odnosno boje u momentu uzorkovanja, podeljen sa masom korišćenog biosorbenta.

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)}{m_{ads}} \times V \quad (3.3)$$

gde je:  $q_t$  - sorpcioni kapacitet jona metala ili boje ( $\text{mg g}^{-1}$ ) u vremenu  $t$ ,  $c_0$  - inicijalna ili početna koncentracija jona metala ili boje ( $\text{mg dm}^{-3}$ ),  $c_t$  - koncentracija u određenom vremenu  $t$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ),  $V$  - zapremina rastvora jona metala ( $\text{dm}^3$ ) i  $m_{ads}$  - masa biosorbenta (g).

Efikasnost uklanjanja (EU %) metalnih jona ili boje može se izraziti jednačinom 3.4:

$$\text{EU \%} = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100 \quad (3.4)$$

### 3.3.1. Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje ispitivanih katjona

Za dobijanje kinetičkih parametara vršena su ispitivanja uticaja kontaktnog vremena na uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih rastvora pomoću xLVB i xZM. Eksperimenti su rađeni sa inicijalnom koncentracijom jona Cu(II), Pb(II) i Cr(III) od 10, 20, 50, 100, 200 i 400  $\text{mg dm}^{-3}$  i MP od 100, 150, 200, 250 i 400  $\text{mg dm}^{-3}$  u  $250 \text{ cm}^{-3}$ , pH rastvora je 5. Temperatura izvođenja eksperimenata je  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , a brzina mešanja  $200 \text{ min}^{-1}$ . Uzorci ili alikvoti za metale su uzimani u intervalima od 0, 1, 5, 10, 20, 40, 90, 120 i 180 min, a za MP 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 90 i 120 min. Korišćeni su sledeći kinetički modeli: model pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovičev model i model difuzije unutar čestice. Sve jednačine kinetičkih modela korišćene su u linearном obliku. Na osnovu

parametara fitovanja dobijaju se vrednosti odsečka i nagiba, a iz njih se dobijaju konstante koje su karakteristične za primenjeni model.

### **3.3.2. Uticaj koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP i temperature na efikasnost uklanjanja**

Uticaj koncentracije jona metala i MP na njihovo uklanjanje iz vodenih rastvora pomoću xLVB i xZM, ispitivan je pri inicijalnim koncentracijama jona Cu(II), Pb(II) i Cr(III) od 10, 20, 50, 100, 200 i  $400 \text{ mg dm}^{-3}$  i MP od 100, 150, 200, 250 i  $400 \text{ mg dm}^{-3}$  na temperaturama 10, 20, 30 i  $40^\circ\text{C}$ . Inicijalni pH je bio 5, brzina mešanja  $200 \text{ min}^{-1}$ , doza xLVB i xZM je  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za tretmane sa metalnim jonima, dok je za tretmane sa MP bila  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  xLVB i xZM. Tretmani su trajali 180 min za jone metala i 120 min za MP. Eksperimentalni podaci fitovani su sledećim sorpcionim izotermama: Langmiovom, Frojndlihovom, Temkinovom i Dubinin-Raduškevičovom izotermom.

### **3.3.3. Uticaj pH**

Uticaj pH na uklanjanje Cu(II), Pb(II) i Cr(III) na xLVB i xZM ispitivan je na sledećim pH vrednostima: 2, 3, 4, 5 i 6, a sorpcija MP vršena je na 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 i 9. pH vrednosti su podešavane pomoću rastvora  $\text{HNO}_3$  ili  $\text{NaOH}$ . Početna koncentracija Cu(II), Pb(II), Cr(III) je  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , a MP  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , brzina mešanja  $200 \text{ min}^{-1}$  i temperatura  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Doza xLVB i xZM iznosila je  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  pri ispitivanju sorpcije Cu(II), Pb(II) i Cr(III), a pri ispitivanju sorpcije MP bila je  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ . Rezidualne koncentracije su određivane u periodu od 180 min.

### **3.3.4. Uticaj doze biosorbenta**

Uticaj doze biosorbenta xLVB i xZM na uklanjanje jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP ispitana je pri dozama biosorbenta: 0,5, 1, 2, 4, 6 i  $8 \text{ g dm}^{-3}$ . Inicijalna koncentracija jona Cu(II), Pb(II) i Cr(III) je  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , odnosno  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$  za MP, pH je bio 5, brzina mešanja  $200 \text{ min}^{-1}$  i temperatura  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

### **3.3.5. Uticaj veličine čestica biosorbenta**

Sintetisani biosorbenti xLVB i xZM su frakcionisani odgovarajućim sitima i dobijen je sledeći granulometrijski sastav čestica: 0,1–0,4, 0,4–0,8, 0,8–1,25, 1,25–2,5 i 2,5–4,0 mm. Svaka frakcija je ispitana na efikasnost uklanjanja jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP. Inicijalna koncentracija metala bila je  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , a MP  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , pH 5, brzina mešanja  $200 \text{ min}^{-1}$  i temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Doza xLVB i xZM je  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za sorpciju jona metala i  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  za sorpciju MP.

### **3.3.6. Uticaj brzine mešanja**

Uticaj brzine mešanja xLVB i xZM na efikasnost uklanjanja jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP ispitana je na sledećim brzinama: 100, 200, 300, 400 i  $600 \text{ min}^{-1}$ . Brzina mešanja određivana je meranjem brzine okretanja osovine stubne mešalice pomoću laserskog tahometra, model DT6234C (Sinometer, Kina). Inicijalna koncentracija metala je  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , a MP  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , pH 5, temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a doza xLVB i xZM je  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za jone metala i  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  za MP.

### **3.3.7. Međusobni uticaj jona metala na njihovo uklanjanje**

Međusobni uticaj jona metala na njihovo uklanjanje biosorbentima xLVB i xZM ispitano je u binarnim i ternernim smešama. Ispitane binarne smeše su bile: Cu-Pb, Pb-Cr i Cu-Cr, gde je koncentracija svakog pojedinačnog metala bila  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ . Ternerna smeša sadržala je sve tri vrste metalnih jona i koncentracija svakog pojedinačnog metala bila  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ , odnosno ukupna koncentracija metala  $150 \text{ mg dm}^{-3}$ . Zapremine binarnih i ternernih smeša su bile  $500 \text{ cm}^3$ , pH 5, brzina mešanja  $200 \text{ min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a doza xLVB i xZM je 4,0 g. Zapremine alikvota koje su uzimane u zadatim vremenskim intervalima su iznosile  $8,0 \text{ cm}^3$ .

### **3.4. Uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(II) i MB primenom xLVB i xZM u koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze**

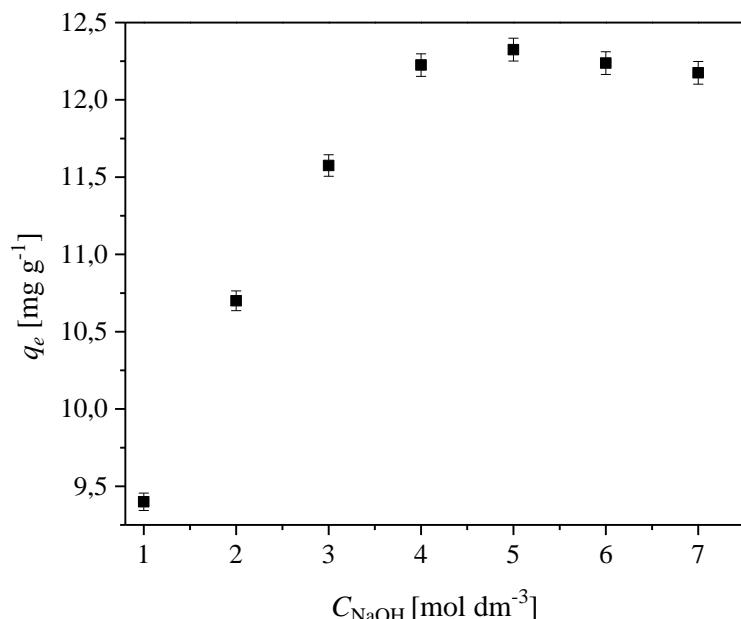
Sistem sa kolonom sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze, za sorpciju jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP, sastojao se od: kolone sa biosorbentom, peristaltičke pumpe i rezervoara za tretirani rastvor. U ovim eksperimentima su varijabilni parametri procesa bili unutrašnji prečnik kolone, koji je određivao visinu sorpcionog sloja i protok. Eksperimenti su rađeni pomoću polietilenskih kolona sa unutrašnjim dijametrom od 9, 11, 13 i 19 mm, odnosno visinom pakovanog sloja u opsegu od 85 do 190 mm za xLVB i od 66 do 140 mm za xZM kada je količina sorbenta bila 4 g, odnosno od 21 do 48 mm za 1,0 g xLVB i od 16 do 35 mm za 1,0 g xZM, pri protocima od 0,5 do 5  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Rastvori Cu(II), Pb(II) i Cr(III) jona koncentracije 50,0  $\text{mg dm}^{-3}$  i MP koncentracije 100,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , uvođeni su sa donje strane kolone, pomoću peristaltičke pumpe (model SP 311, VELP Scientifica, Italija). Na početku i kraju kolone bio je postavljen čep od sinterovane porozne keramike. U koloni se nalazilo 4,0  $\text{g dm}^{-3}$  sorbenta za uklanjanje metala i 1,0  $\text{g dm}^{-3}$  za uklanjanje MP. Sva ispitivanja su vršena na pH  $5,0 \pm 0,1$  i temperaturi  $20,0 \pm 0,1$ . Vodena faza je recirkulacijom u zatvorenom sistemu višestruko prolazila kroz kolonu u periodu od 120 minuta i po isteku ovog vremena uzimani su alikvoti od 8,0  $\text{cm}^3$  i analizirani na rezidualne koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP.

## **4. Rezultati i diskusija**

## 4.1. Optimizacija uslova sinteze ksantovanih biosorbenata

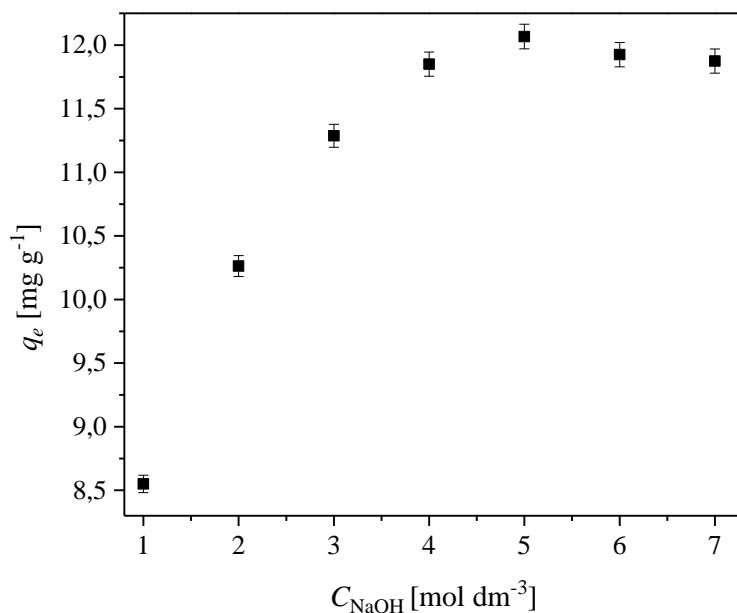
### 4.1.1. Uticaj koncentracije NaOH u alkalizacionoj fazi sinteze biosorbenata

U ovoj fazi sinteze varirana je koncentracija NaOH od 1,0 do 7,0 mol dm<sup>-3</sup>, dok su ostali parametri sinteze bili konstantni. Uticaj koncentracije NaOH na efikasnost biosorbenta ispitivan je na primeru sorpcionog kapaciteta biosorbenta za Cu(II) ion. Rezultati su prikazani na slici 4.1. i 4.2.



Slika 4.1. Uticaj koncentracije NaOH u alkalizacionoj fazi sinteze xLVB na sorpcioni kapacitet materijala. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

Sa porastom koncentracije NaOH od 1,0 do 5,0 mol dm<sup>-3</sup> sorpcioni kapacitet za xLVB raste od 9,40 do 12,33 mg g<sup>-1</sup>. Daljim povećanjem koncentracije NaOH sorpcioni kapacitet se delimično smanjuje i pri koncentraciji NaOH od 7,0 mol dm<sup>-3</sup> iznosi 12,18 mg g<sup>-1</sup>.

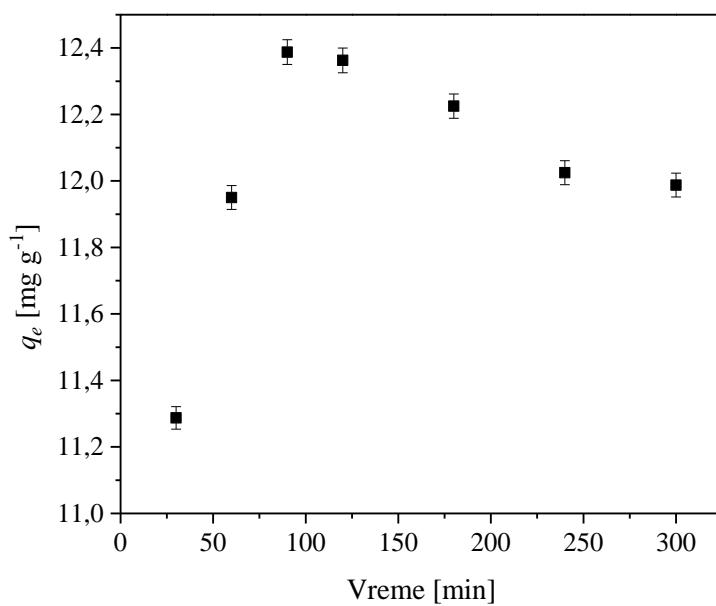


Slika 4.2. Uticaj koncentracije NaOH u alkalizacionoj fazi sinteze xZM na sorpcioni kapacitet materijala. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

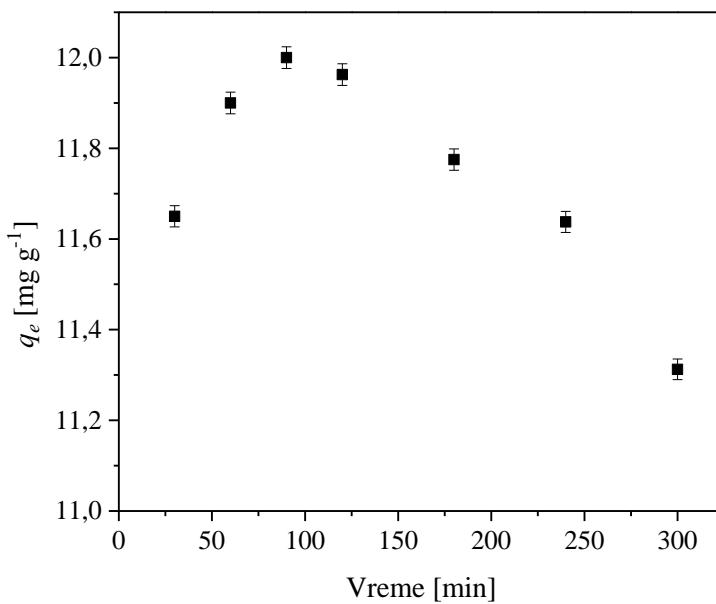
Kod biosorbenta xZM sorpcioni kapacitet raste od 8,55 do 12,07 mg g<sup>-1</sup> sa porastom koncentracije NaOH od 1,0 do 5,0 mol dm<sup>-3</sup>, a povećanjem koncentracije do 7,0 mol dm<sup>-3</sup> sorpcioni kapacitet opada do 11,88 mg g<sup>-1</sup>. Maksimalni sorpcioni kapacitet za Cu(II) jone se postiže kada se u fazi alkalizacije koristi rastvor NaOH koncentracije 5,0 mol dm<sup>-3</sup> i iznosi 12,33 i 12,07 mg g<sup>-1</sup> kod sinteze xLVB i xZM, respektivno.

#### 4.1.2. Uticaj vremena alkalizacije

U ovom eksperimenatu varirano je vreme kontakta biosorbenta sa rastvorom NaOH, dok su ostali parametri bili nepromenjeni. Uticaj vremena alkalizacije na efikasnost biosorbenta ispitivan je na primeru promene sorpcionog kapaciteta za Cu(II) ion. Rezultati su prikazani na slikama 4.3 i 4.4.



Slika 4.3. Uticaj vremena alkalizacije u alkalizacionoj fazi sinteze xLVB na sorpcioni kapacitet materijala. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

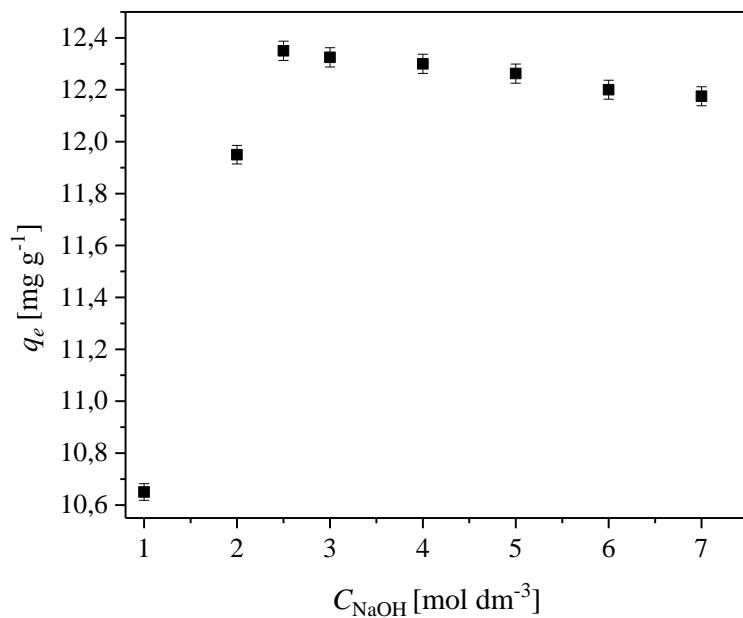


Slika 4.4. Uticaj vremena alkalizacije u alkalizacionoj fazi sinteze xZM na sorpcioni kapacitet materijala. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

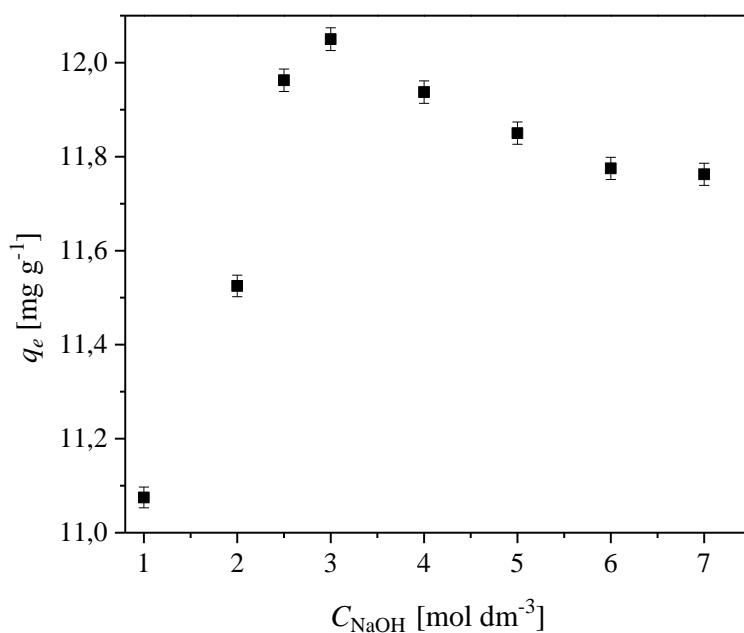
Alkalizaciono vreme u alkalizacionoj fazi varirano je od 30 do 300 min i rezultati su prikazani na slici 4.3. i 4.4. za biosorbente xLVB i xZM, respektivno. Rezultati pokazuju da sorpcioni kapacitet xLVB pri uklanjanju Cu(II) jona raste od 11,29 do 12,39 mg g<sup>-1</sup> sa povećanjem vremena alkalizacije od 30 do 90 minuta. Daljim povećanjem vremena alkalizacije dolazi do smanjenja sorpcionog kapaciteta do 11,99 mg g<sup>-1</sup>. Rezultati na slici 4.4. pokazuju da sorpcioni kapacitet za Cu(II) jone raste od 11,65 do 12,00 mg g<sup>-1</sup> sa povećanjem alkalizacionog vremena od 30 do 90 min. Daljim povećanjem vremena alkalizacije kod xZM dolazi do smanjenja uklanjanja Cu(II) jona i sorpcioni kapacitet opada do 11,31 mg g<sup>-1</sup>.

#### 4.1.3. Uticaj koncentracije NaOH u ksantacionoj fazi sinteze biosorbenata

U ovoj fazi varirana je koncentracija NaOH u opsegu od 1,0 do 7,0 mol dm<sup>-3</sup>, dok su ostali parametri sinteze bili konstantni. Uticaj koncentracije NaOH na efikasnost biosorbenata xLVB i xZM predstavljen je na slikama 4.5. i 4.6.



Slika 4.5. Uticaj koncentracije NaOH u ksantacionoj fazi sinteze xLVB na sorpcioni kapacitet materijala. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

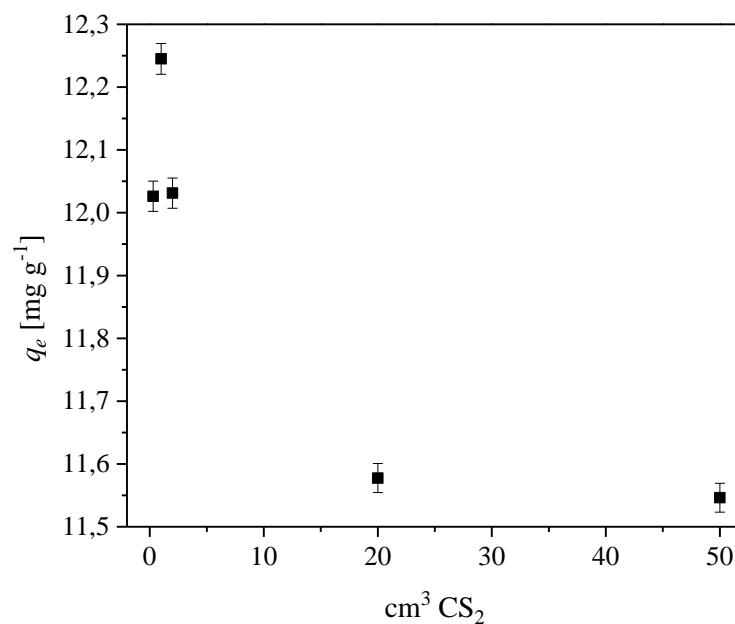


Slika 4.6. Uticaj koncentracije NaOH u ksantacionoj fazi sinteze xZM na sorpcioni kapacitet materijala. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

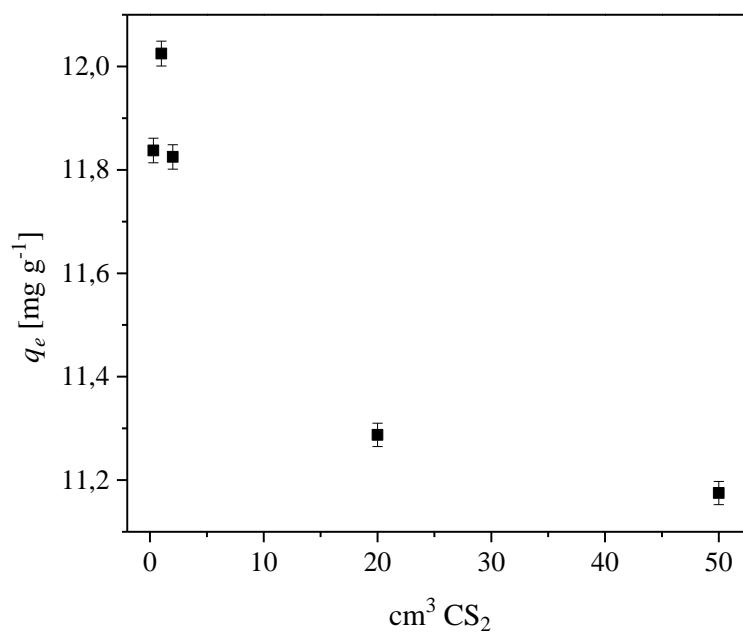
Sorpcioni kapacitet xLVB za Cu(II) jone raste od 10,65 do 12,35 mg g<sup>-1</sup> sa porastom koncentracije NaOH od 1,0 do 2,5 mol dm<sup>-3</sup>, nakon čega dolazi do pada sorpcionog kapaciteta i za rastvor NaOH koncentracije 7,0 mol dm<sup>-3</sup> iznosi 12,17 mg g<sup>-1</sup>. Na sličan način se ponaša xZM koji pokazuje maksimalni sorpcioni kapacitet pri koncentraciji NaOH od 3,0 mol dm<sup>-3</sup> i iznosi 12,05 mg g<sup>-1</sup> (slika 4.6), sa daljim porastom koncentracije dolazi do pada sorpcionog kapaciteta za Cu(II) jone i pri koncentraciji od 7,0 mol dm<sup>-3</sup> iznosi 11,76 mg g<sup>-1</sup>.

#### 4.1.4. Uticaj količine ugljen-disulfida

Uticaj količine ugljen-disulfida u ksantacionoj fazi sinteze biosorbenta xLVB i xZM ispitivan je variranjem u opsegu od 0,3 do 50,0 cm<sup>3</sup> na 10 g biomase. Ostali parametri u alkalizacionoj i ksantacionoj fazi nisu menjani. Rezultati za biosorbente xLVB i xZM su prikazani na slikama 4.7. i 4.8.



Slika 4.7. Uticaj količine CS<sub>2</sub> u ksantacionoj fazi sinteze xLVB na sorpcioni kapacitet materijala. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja ± SD.

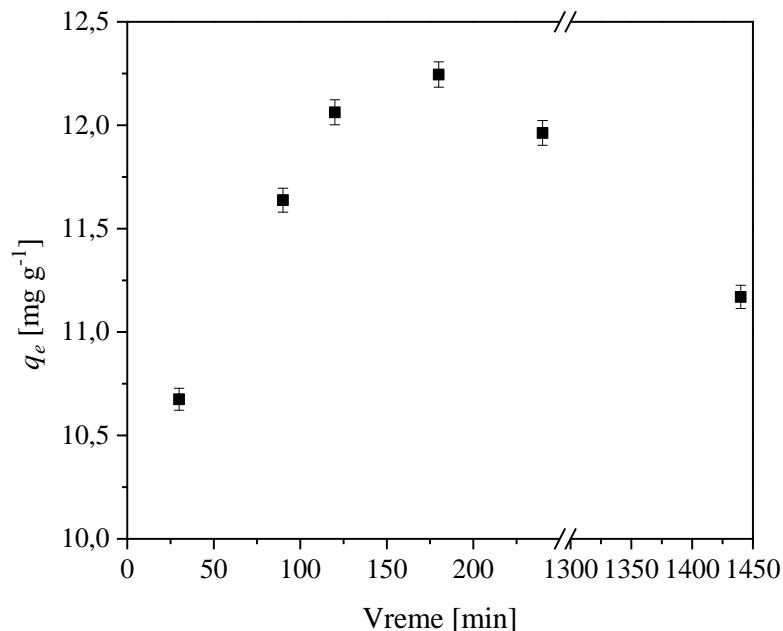


Slika 4.8. Uticaj količine CS<sub>2</sub> u ksantacionoj fazi sinteze xZM na sorpcioni kapacitet materijala. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja ± SD.

Uticaj količine korišćenog ugljen-disulfida prilikom sinteze xLVB i xZM može se videti na slikama 4.7. i 4.8. Maksimalni sorpcioni kapacitet se dobija kada se prilikom postupka ksantovanja koristi  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ CS}_2$  i iznosi  $12,25$  i  $12,03 \text{ mg g}^{-1}$  kod sinteze xLVB i xZM, respektivno. Dodatkom veće ili manje količine  $\text{CS}_2$  dovodi do opadanja efikasnosti uklanjanja  $\text{Cu(II)}$  jona.

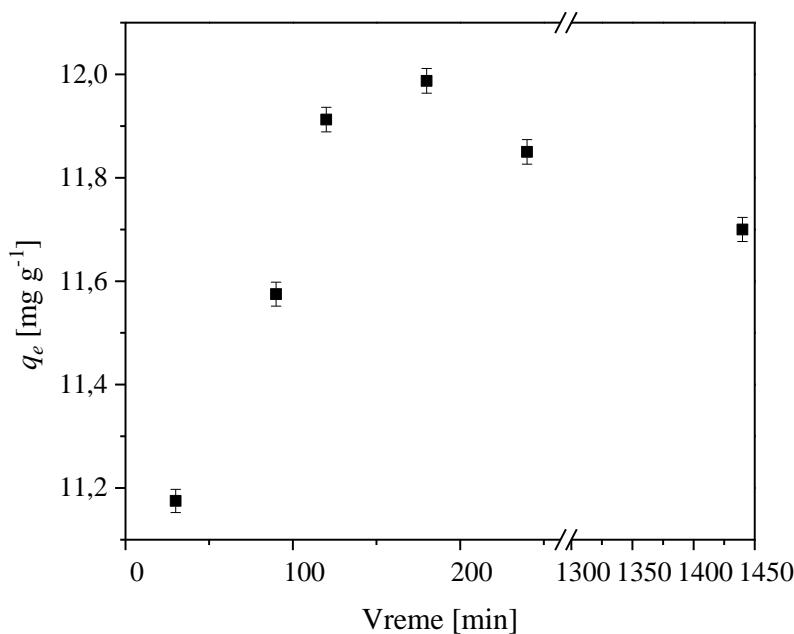
#### 4.1.5. Uticaj vremena ksantovanja

Uticaj vremena trajanja ksantovanja praćen je promenom sorpcionog kapaciteta za  $\text{Cu(II)}$  ion. Rezultati su prikazani na slikama 4.9 i 4.10.



Slika 4.9. Uticaj vremena ksantovanja kod sinteze xLVB na sorpcioni kapacitet materijala. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

Maksimalni sorpcioni kapacitet se dobija kada faza ksantovanja traje 180 min i iznosi  $12,24$  i  $11,99 \text{ mg g}^{-1}$  kod sinteze xLVB i xZM, respektivno. Duže i kraće vreme procesa dovodi do pada sorpcionog kapaciteta oba biosorbenta, xLVB i xZM, za  $\text{Cu(II)}$  jone. Optimalno vreme trajanja ksantacione faze kod oba materijala je 180 min.



Slika 4.10. Uticaj vremena ksantovanja kod sinteze xZM na sorpcioni kapacitet materijala. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

Optimizacija vremena ksantovanja, kao i količina upotrebljenih reagenasa, NaOH i CS<sub>2</sub>, za dobijanje hemijski modifikovanih biosorbenata ima za cilj dobijanje što efikasnijih materijala, uz maksimalnu racionalizaciju procesa sinteze. Duže vreme trajanja sinteze, kao i veće količine upotrebljenih hemikalija od optimalnih, nisu dali sorbente sa boljim sorpcionim karakteristikama, a pored toga evidentno je povećan utrošak hemikalija i vremena. Upotreba optimalne količine NaOH u alkalizacionoj fazi ima dva cilja: prvi je potpuna hidroliza estarskih funkcionalnih grupa, uklanjanje pigmenata i molekula malih molekulskih masa sa površine čestica biosorbenata, uz minimalno rastvaranje celuloze i lignina [Bashyal i sar., 2010], dok je drugi generisanje što manje količine otpadne vode koja bi se stvarala prilikom sinteze industrijskih količina ksantovanih materijala.

Sam proces ksantovanja bazira se na sledećim pojavama. Pri visokim koncentracijama NaOH dolazi do intenzivnog bubrenja i delimičnog rastvaranja niskomolekulske frakcije celuloze i gradi se Na-celuloza (alkaliceluloza) [Mishra, 2005]. Pri bubrenju celuloze dolazi do izmene torzionih uglova na glikozidnim vezama, povećavaju se rastojanja između pojedinih makromolekulske lanaca celuloze i na taj način je omogućena lakša penetracija molekula agenasa i sam postupak ksantovanja [Jovanović, 1989]. Alkaliceluloza je izuzetno važan

intermedijer, jer pokazuje povećanu reaktivnost u odnosu na nativnu celulozu pa je postupak ksantovanja efikasniji. Na primer, sorpcija joda je znatno povećana na vlaknima lana koja su prethodno modifikovana sa NaOH u odnosu na polazna vlakna [Fakin i sar., 2006], što u slučaju sineteze xLVB i xZM u ovoj disertaciji implicira i veću sorpcionu moć biosorbenata. Celuloza se sastoji od celobioze (glukozo-glukozo disaharid) jedinica povezanih preko 1,4-glikozidnih veza u polimeru celuloze. NaOH izaziva hemijsku promenu -CH<sub>2</sub>OH grupa i dolazi do formiranja natrijum alkoxsidnih grupa koje u reakciji sa CS<sub>2</sub> daju ksantatsku grupu.

Takođe, celuloza se sastoji od kristalnih i amorfnih oblasti. S padom kristalnog udela u celulozi (celuloza I prelazi u celulozu II) dolazi do povećanja sorpcione efikasnosti, jer metalni joni lakše prodiru u strukturu sa manjom kristalnošću zbog slabijih međumoleksulskih sila [Zhou i sar., 2005]. Jake baze kao što je NaOH frakcionisu celulozu odnosno smanjuju duzinu lanaca-smanjujući stepen polimerizacije [Johansson i Samuelson, 1975].

NaOH, pored uticaja na celulozu, ima veliki uticaj i na lignin. Lignin je delimično rastvoran u rastvoru NaOH i na taj način se parcijalno uklanja iz lignoceluloznih materijala. Uklanjanjem lignina iz ligno-celuloznih materijala postiže se veća dostupnost hidroksilnim grupama celuloze i hidroksilnim grupama nerastvorenog lignina. Prednost delimičnog uklanjanja lignina ogleda se i u povećanju udela celuloze, što povećava sposobnost uklanjanja metalnih jona biosorbentom. Ovo je u skladu sa činjenicom da je sorpcija Cu(II) jona na ligninu manje izražena u odnosu na celulozu [Agnieszka, 2005].

Dodatkom CS<sub>2</sub> u ksantacionoj fazi dolazi do reakcije sa alkalicelulozom, ligninom i produktima alkalne razgradnje materijala (molekuli malih masa). Veoma je važno odrediti optimalnu količinu CS<sub>2</sub> kako bi ksantovanje bilo efikasno. Dodatkom manjih količina od optimalnih postupak ksantovanja neće biti potpun, jer pored reakcije CS<sub>2</sub> sa alkalicelulozom, on se troši i na reakcije sa produktima rastvaranja i razgradnje sastavnih komponenata biomase, a dodatkom većih količina od optimalnih dolazi do neracionalnog trošenja CS<sub>2</sub> i stvaranja otpadnih voda koje sadrže zaostali CS<sub>2</sub>, koji je veoma toksičan [Ruxian i Jinzhan, 2001]. Da bi se smanjilo generisanje otpadnih voda i utrošak hemikalija, rastvor iz faze ksantovanja, koji sadrži NaOH i eventualno zaostali CS<sub>2</sub>, može se koristiti u fazi alkalizacije uz dodatak NaOH [Chakraborty i Tare, 2006].

## 4.2. Opšte fizičko-hemijske osobine xLVB i xZM

Na osnovu metoda objašnjenih u eksperimentalnom delu (3.2.1 do 3.2.5) dobijeni su rezultati prikazani u tabeli 4.1, koji predstavljaju opšte karakteristike biosorbenata.

Tabela 4.1. Opšte fizičko-hemijske osobine biosorbenata

Parametar	xLVB	xZM
Sadržaj vlage	3,48 %	5,36 %
Sadržaj pepela	0,48 %	0,95 %
Nasipna masa	206,27 kg m <sup>-3</sup>	275,75 kg m <sup>-3</sup>
pH <sub>PZC</sub>	7,82	7,19
CEC	27,3 cmol(+) kg <sup>-1</sup>	20,2 cmol(+) kg <sup>-1</sup>

Sadržaj vlage u sintetisanim materijalima je mali i iznosi 3,48 % za xLVB, odnosno 5,36 % za xZM. Kao što je objašnjeno kod sinteze sorbenata, sintetisani ksantovani materijali se ne suše na povišenoj temperaturi, već ispranjem acetonom, pa se može pretpostaviti da vлага potiče i zbog nedovoljno osušenog ksantovanog materijala. Čestice sorbenta se ne slepljuju što je veoma važno prilikom manipulacije.

Rezultati sadržaja pepela (tabela 4.1) pokazuju da xZM ima veći sadržaj pepela od xLVB. Sadržaj pepela kod xLVB iznosi 0,48 %, dok kod xZM 0,95 %. Sadržaj pepela potiče od mineralnih materija (alkalnih i zemnoalkalnih metala) koju biljke akumuliraju tokom rasta ili usled modifikacije sorbenta mineralnim materijama. Sadržaj pepela je veoma mali i kreće se do 1 % za razliku od drugih prirodnih i hemijski modifikovanih sorbenata gde se udeo pepela može kretati i preko 25 % [Khalir i sar., 2011].

Nasipna masa xLVB iznosi 206,27 kg m<sup>-3</sup>, a xZM 275,75 kg m<sup>-3</sup>. Nasipna masa je veoma važna karakteristika kada se sorbenti primenjuju u protočnim uslovima (karakteristika materijala koja je neophodna za projektovanje sistema za prečišćavanje voda).

Rezultati elementalne analize pokazuju da se nativni i hemijski modifikovani ksantovani materijali sastoje od ugljenika, vodonika i kiseonika (tabela 4.2). Udeo azota je zanemarljiv dok je dobijeni udeo sumpora u skladu sa očekivanim kod modifikovanih sorbenta zbog uvođenja ksantsatske grupe [Kim i sar., 1999].

Tabela 4.2. Elementalni sastav nativnih i ksantovanih biosorbenata

<b>Uzorak</b>	<b>Udeo hemijskog elementa u strukturi uzorka (%)</b>				
	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
<b>LVB</b>	52,12	41,83	6,04	< 0,01	0
<b>xLVB</b>	47,79	44,35	5,85	< 0,01	2,01
<b>ZM</b>	50,05	42,52	7,23	0,2	0,01
<b>xZM</b>	47,17	44,09	6,18	0,01	2,55

Metodom kojom je određivan elementalni sastav nije moguće odrediti udeo mineralnih frakcija, pa je ova metoda uslovno primenljiva za materijale sa velikim sadržajem mineralne frakcije (alkalni i zemnoalkalni metali, silicijum dioksid itd.). U slučaju materijala korišćenih u ovoj disertaciji zbog niskog sadržaja pepela može se smatrati da je greška zanemarljiva.

Kod xLVB i xZM dolazi do blagog povećanja udela kiseonika, a smanjenja udela ugljenika i vodonika. Povećanje udela kiseonika može se objasniti hidrolizom estarskih funkcionalnih grupa i nastajanja karboksilnih i hidroksilnih grupa prilikom prečišćavanja sorbenta nitratnom kiselinom i alkalizacijom NaOH. Do velike promene dolazi kod hemijski modifikovanih ksantovanih materijala xLVB i xZM jer se javlja sumpor, što je razlika od nativnih sorbenata gde ga nema ili ima u zanemarljivo malom udelu.

#### 4.2.1. Katjonski izmenjivački kapacitet (CEC)

Katjonski izmenjivački kapacitet je određen na pH 6 i za xLVB i xZM iznosi 27,3 i 20,2 cmol(+) kg<sup>-1</sup>. Funkcionalne grupe ksantovanih biosorbenata xLVB i xZM na kojima se zasniva sorpciona sposobnost su ksantatske i karboksilne funkcionalne grupe, koje, pored ostalih mehanizma vezivanja metalnih katjona i boje, mogu vršiti i jonsku izmenu.

Na osnovu vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta (izračunatog iz Langmirovog modela) za ispitivane metalne jone i MP na xLVB i xZM, koji su prikazani u tabeli 4.3, može se teorijski izračunati koliki udeo u sorpciji jona metala i MP ima jonsku izmenu.

Sorpcioni kapacitet za Cu(II) jone je 0,397 mmol g<sup>-1</sup> (tabela 4.3). Ako se prepostavi da se svi Cu(II) joni uklanjaju mehanizmom jonske izmene, onda bi CEC vrednost iznosila 0,794 mmol(+) g<sup>-1</sup> (0,397 x 2) ili više, kako bi se potpuno uklonila čitava količina Cu(II) jona iz rastvora. Ova teorijska analiza ukazuje da se 34,39 % sorbovanih Cu(II) jona na xLVB

uklanja mehanizmom jonske izmene [Al-Degs i sar., 2006]. Za Pb(II) jone sorpcioni kapacitet iznosi  $0,160 \text{ mmol g}^{-1}$ . Ako se primeni isti proračun kao i za Cu(II), onda CEC vrednost iznosi  $0,320 \text{ mmol(+)} \text{ g}^{-1}$  ( $0,160 \times 2$ ). Eksperimentalno dobijena CEC vrednost predstavlja 85,34 % od teorijske vrednosti potrebne za 100 % uklanjanje Pb(II) jona jonskom izmenom. Istim proračunom dobijaju se i ostale teorijske vrednosti udela jonske izmene u sorpcionim procesima na xLVB i xZM.

Tabela 4.3. Izračunti udeo jonske izmene u mehanizmu biosorpcije na xLVB i xZM

	xLVB				xZM			
$q_e [\text{mg g}^{-1}]$ na $20,0^\circ\text{C}$	Cu(II)	Pb(II)	Cr(III)	MB	Cu(II)	Pb(II)	Cr(III)	MB
25,23	33,22	20,29	122,55	19,20	26,05	17,07	90,25	
$q_e [\text{mmol g}^{-1}]$	0,397	0,160	0,390	0,383	0,302	0,126	0,328	0,282
CEC [ $\text{mmol(+)} \text{ g}^{-1}$ ]	0,273				0,202			
Sorpција jonskom izmenom [%]	34,39	85,34	25,33	71,27	33,44	80,15	20,52	71,63

Na osnovu izračunatog katjonskog izmenjivačkog kapaciteta može se zaključiti da jonska izmena učestvuje u velikom udelu u procesu vezivanja ispitivanih jona, kao i da postoje drugi mehanizmi koji vrše uklanjanje metala i boje pomoću xLVB i xZM.

#### 4.2.2. pH<sub>PZC</sub>

Potencijal nultog nanelektrisanja (pH<sub>PZC</sub>) predstavlja pH vrednost na kojoj je površina biosorbenta elektroneutralna, tj. koncentracija negativnog i pozitivnog nanelektrisanja na površini sorbenta jednaka nuli. Kada su vrednosti pH suspenzije sorbata iznad vrednosti pH<sub>PZC</sub>, onda se smatra da je površina biosorbenta negativno nanelektrisana i da može reagovati sa pozitivno nanelektrisanim hemijskim vrstama, odnosno metalnim jonima koji se nalaze u okruženju. Kada je pH vrednost ispod pH<sub>PZC</sub>, onda je površina sorbenta pozitivno nanelektrisana i može reagovati sa anjonima [Yu i sar., 2003].

pH<sub>PZC</sub> ksantovanih materijala xLVB i xZM iznosi 7,82 i 7,19, pa se očekuje da površina ovih materijala bude negativno nanelektrisana iznad navedenih vrednosti za pH<sub>PZC</sub>, dok na pH vrednostima rastvora sorbata ispod pH<sub>PZC</sub> površina xLVB i xZM treba da bude pozitivno nanelektrisana. Ograničenje drift metode za određivanje pH<sub>PZC</sub> leži u činjenici da se ksantska grupa, koja je jako kisela, ne protonizuje u primenjenim uslovima, odnosno da se protonizuju samo slabo kisele karboksilne, fenolne i druge grupe. Zbog toga su na površini biosorbenata

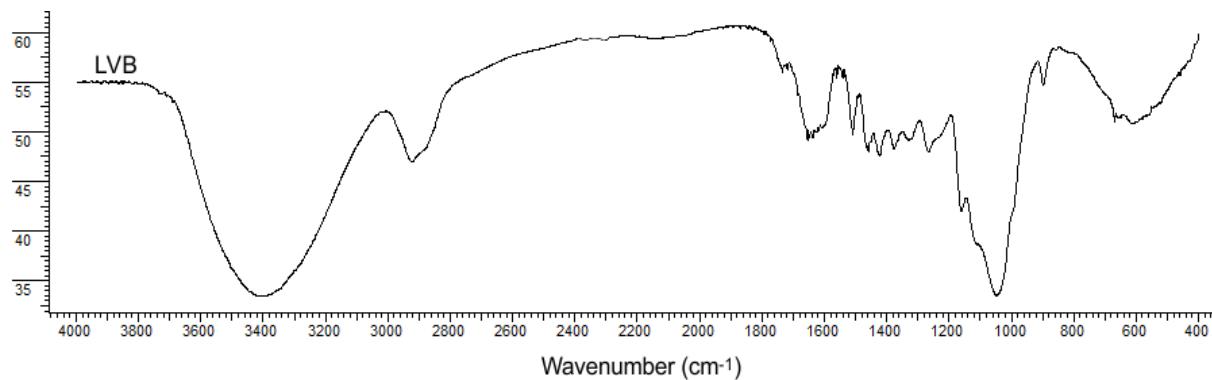
ksantaske funkcionalne grupe uvek negativno nanelektrisane, na vrednostima pH ispod pH<sub>PZC</sub> i pokazuju visoku efikasnost uklanjanja ispitivanih katjona. Na nižim pH vrednostima od pH<sub>PZC</sub> xLVB i xZM pokazuju veoma izraženu sorpcionu sposobnost, iako su aktivni centri predstavljeni kiseoničnom funkcionalnim grupama pozitivno nanelektrisani. U poglavlju 4.6 dati su rezultati uticaja pH na sorpciju ispitivanih katjona. Rezultati pokazuju da je sorpcioni kapacitet ksantovanih matetrijala na nižim pH vrednostima značajno veći nego kod nemodifikovanih materijala [Kostić i sar., 2014], što potvrđuje aktivnost ksantatskih grupa. Generalno, ksantovani materijali imaju veće vrednosti pH<sub>PZC</sub> u odnosu na nativne biomase [Khalir i sar., 2011].

## 4.3. Rezultati ispitivanja površine biosorbenata

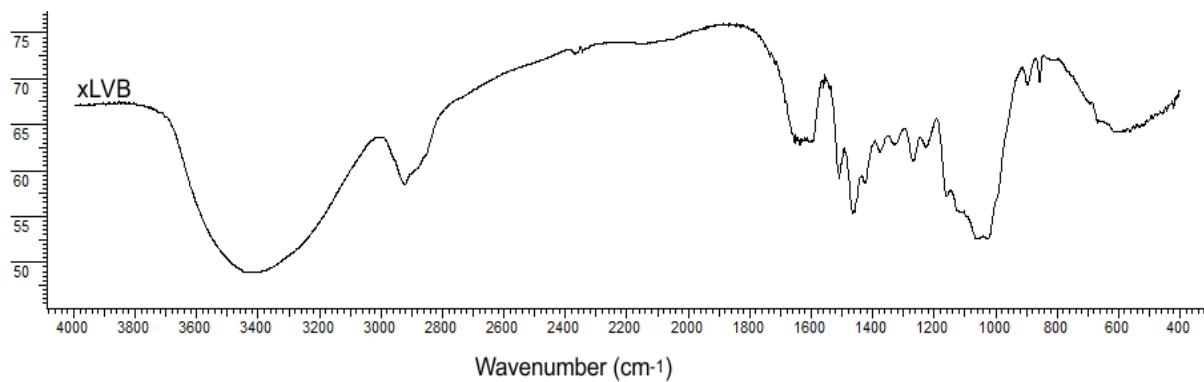
Analiza vrsta funkcionalnih grupa na površini osnovne biomase i ksantovanih materijala xLVB i xZM, izvršena je metodom infracrvene spektroskopije (FTIR) [Liang i sar., 2010].

### 4.3.1. FTIR analiza xLVB

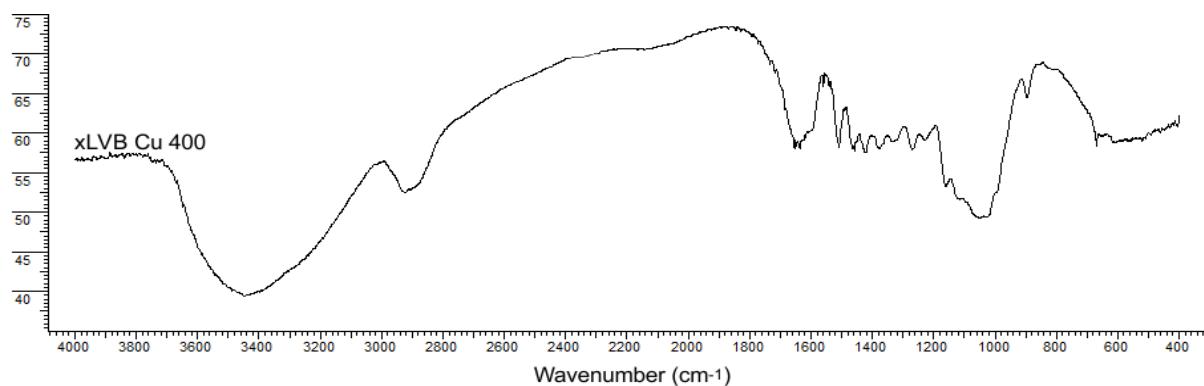
FTIR spektri osnovne biomase i ksantovanog materijala xLVB, pre i posle sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP, prikazani su na slikama 4.11 do 4.16.



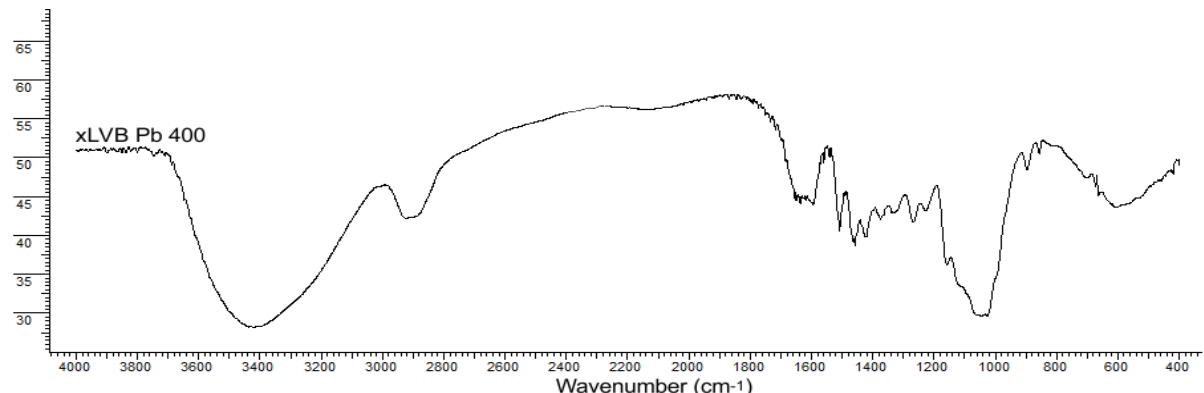
Slika 4.11. FTIR spektar osnovne biomase LVB



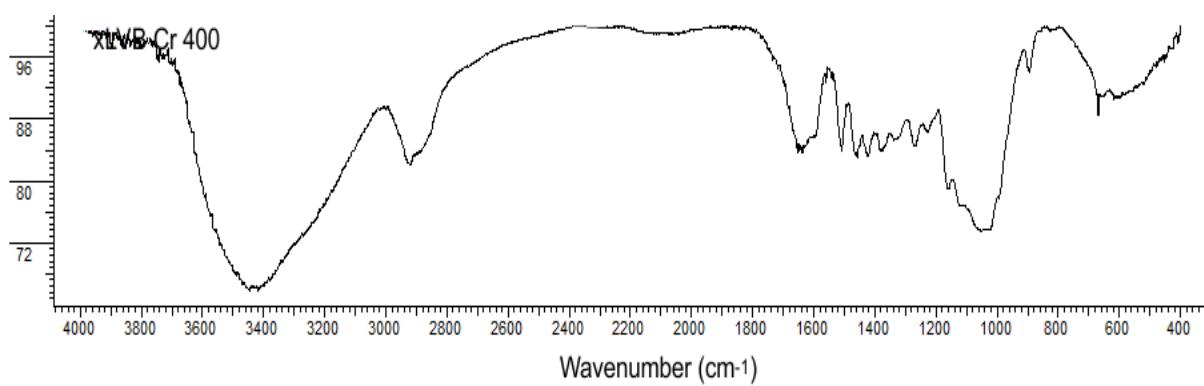
Slika 4.12. FTIR spektar xLVB



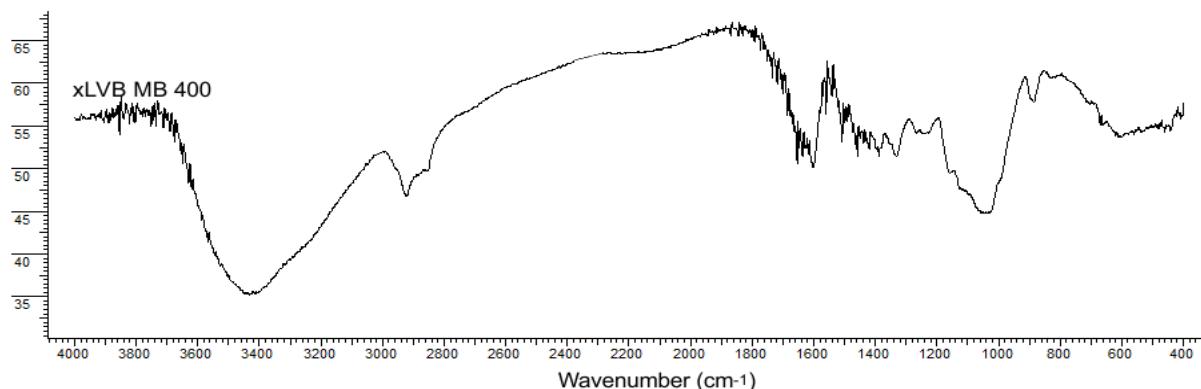
Slika 4.13. FTIR spektar xLVB nakon tretmana rastvora Cu(II) jona



Slika 4.14. FTIR spektar xLVB nakon tretmana rastvora Pb(II) jona



Slika 4.15. FTIR spektar xLVB nakon tretmana rastvora Cr(III) jona



Slika 4.16. FTIR spektar xLVB nakon tretmana rastvora MP

Na slici 4.11 prikazan je FTIR spektar osnovne biomase LVB. Široka i intenzivna apsorpciona traka koja se javlja na  $3421\text{ cm}^{-1}$  odgovara valencionoj vibraciji O-H veze. Ova veza je posledica intra- i inter- molekulske vodonične veze kod polimernih struktura karakterističnih za celulozu i lignin. Ove veze se ostvaruju između alkoholnih, karboksilnih i fenolnih funkcionalnih grupa [Bashyal i sar., 2010]. Intenzivni pik na  $2920\text{ cm}^{-1}$  se pripisuje simetričnim i asimetričnim valencijalnim vibracijama koje potiču od -C-H veze alifatičnih metil i metilen grupa [Iqbal i sar. 2009]. Pik na  $1735\text{ cm}^{-1}$  odgovara valencionoj vibraciji -C=O veze koja potiče od nejonizovanih karboksilnih grupa i može odgovarati karboksilnim kiselinama i njihovim estrima. Pik na  $1637\text{ cm}^{-1}$  odgovara karbonilnoj grupi (C=O) koji se preklapa sa valencijalnim vibracijama C=C veze aromatičnog prstena. Pik na  $1508\text{ cm}^{-1}$  odgovara valencijalnim vibracijama aromatičnog prstena. Intenzivna traka koja se javlja na  $1047\text{ cm}^{-1}$  odgovara valencijalnim vibracijama -C-O iz alkohola ili karbonskih kiselina [Guibaud i sar., 2003].

Na slici 4.12 prikazan je FTIR spektar xLVB. Široka i intenzivna apsorpciona traka koja odgovara valencionoj vibraciji O-H veze javlja se na  $3415\text{ cm}^{-1}$ , smanjenje intenziteta u odnosu na osnovnu biomasu LVB potvrđuje da je veliki deo OH grupa supstituisan ksantatskim [Pillai i sar., 2013]. Pik koji odgovara simetričnim i asimetričnim valencijalnim vibracijama koje potiču od -C-H veze alifatičnih metil i metilen grupa nalazi se na  $2922\text{ cm}^{-1}$ . Pik na  $1735\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara valencionoj vibraciji -C=O veze koja potiče od nejonizovanih karboksilnih grupa i može odgovarati karboksilnim kiselinama i njihovim estrima: -COOH, -COOCH<sub>3</sub>, gubi se u spektru xLVB. Pik koji se u spektru osnovne biomase LVB nalazi na  $1637\text{ cm}^{-1}$  i koji odgovara karbonilnoj grupi (C=O) koji se preklapa sa valencijalnim vibracijama C=C veze aromatičnog prstena u spektru xLVB nalazi se na

1636 cm<sup>-1</sup>. Valencionim vibracijama aromatičnog prstena odgovara pik koji nalazi se na 1508 cm<sup>-1</sup>. Valenciona vibracija -C-O iz alkohola ili karbonskih kiselina javlja se na 1061 cm<sup>-1</sup>. Prisustvo ksantanske grupe u xLVB se prepoznaje po pojavi novih pikova na 534, 1026 i 1159 cm<sup>-1</sup> koji odgovaraju grupama C-S, C=S, S-C-S, respektivno [Bashyal i sar., 2010].

Analizom FTIR spektra osnovne biomase LVB dokazano je prisustvo hidroksilnih grupa, na koje se u procesu hemijske modifikacije sorbenata vezuju ksantatske grupe. Detaljnom analizom FTIR spektra xLVB potvrđeno je prisustvo ksantatske grupe, kao i karboksilnih i hidroksilnih funkcionalnih grupa koje uobičajeno postoje na površini ovog materijala.

Kod FTIR spektra xLVB nakon tretmana vodenog rastvora Cu(II) jona koncentracije 400 mg dm<sup>-3</sup> (slika 4.13) dolazi do malih promena u odnosu na spektar xLVB. Promene se ogledaju u batochromnom pomeranju (ka višim talasnim dužinama) talasne dužine odgovorne za valencionu vibraciju O-H veze koja se javlja na 3444 cm<sup>-1</sup>, kao i hipsochromnog pomeranja (ka nižim talasnim dužinama) valencione vibracije za -C-O grupu iz alkohola ili karbonskih kiselina i javlja se na 1051 cm<sup>-1</sup>. Malo batochromno pomeranje uočeno je kod valencione vibracije za S-C-S i javlja se na 1161 cm<sup>-1</sup>. Ove promene ukazuju na učešće ovih grupa u vezivanju Cu(II) jona.

Kod FTIR spektra xLVB nakon tretmana vodenog rastvora Pb(II) jona koncentracije 400 mg dm<sup>-3</sup> (slika 4.14) dolazi do batochromnog pomeranja valencione vibracije O-H veze, valencione vibracije za -C-O vezu i valencione vibracije za C=S vezu i pikovi se javljaju na 3421, 1065 i 1027 cm<sup>-1</sup>, respektivno, što ukazuje na učešće ovih grupa u vezivanju Pb(II) jona.

FTIR spektar xLVB posle tretmana vodenog rastvora Cr(III) jona koncentracije 400 mg dm<sup>-3</sup> (slika 4.15) pokazuje da dolazi do batochromnog pomeranja valencionih vibracija za O-H i S-C-S vezu, pa se pikovi nalaze na talasnim dužinama 3446 i 1160 cm<sup>-1</sup>, respektivno. Hipsochromno pomeranje u odnosu na spektar xLVB javlja se kod valencionih vibracija za C=S i pik se javlja na talasnoj dužini od 1024 cm<sup>-1</sup>. Ove promene sugerisu na učešće navedenih grupa u vezivanju Cr(III) jona.

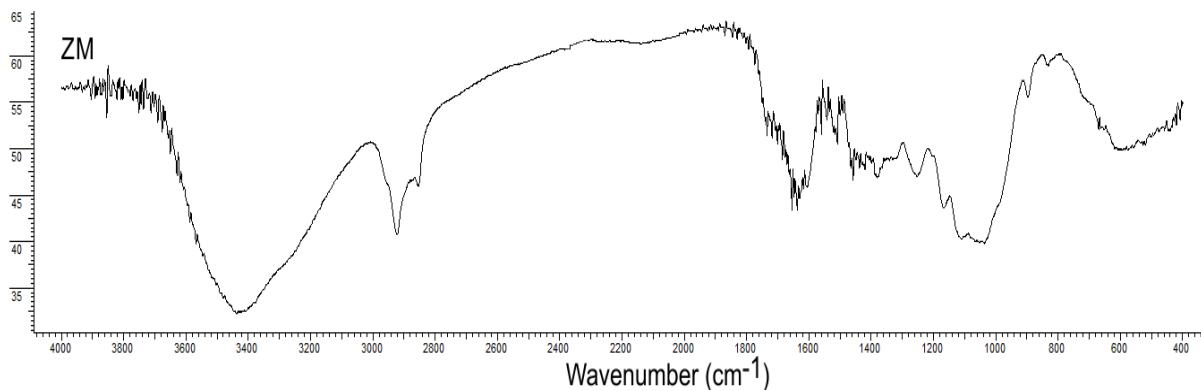
Promene u FTIR spektru zapažaju se i posle tretmana vodenog rastvora MP koncentracije 400 mg dm<sup>-3</sup> (slika 4.16). Do batochromnog pomeranja trake odgovorne za valencionu vibraciju O-H veze koja se javlja na 3431 cm<sup>-1</sup> u odnosu na istu vibraciju u spektru xLVB kao i hipsochromnog pomeranja valencione vibracije za -C-O grupu iz alkohola ili karbonskih

kiselina i javlja se na  $1055\text{ cm}^{-1}$ . Batochromno pomeranje u FTIR spektru u odnosu na spektar xLVB javlja se kod valencione vibracije za C=S i pik se nalazi na talasnoj dužini od  $1036\text{ cm}^{-1}$ .

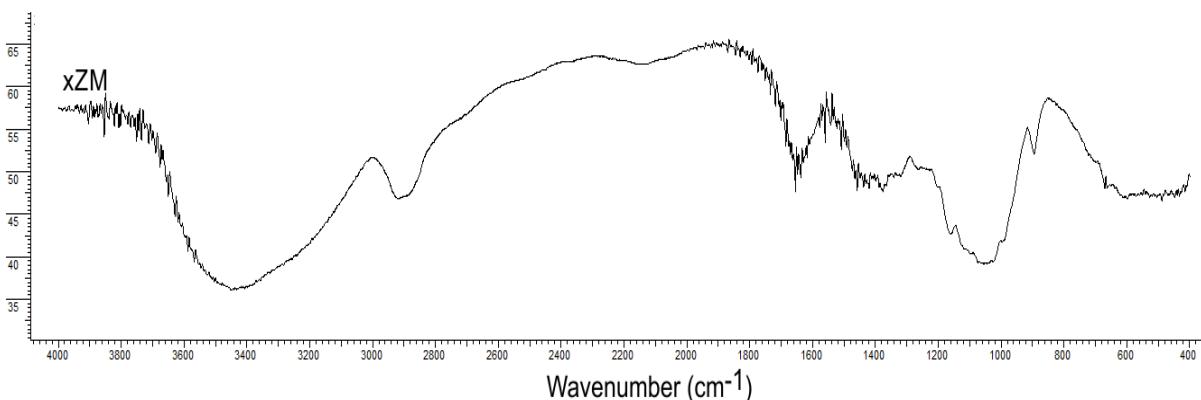
FTIR spektri xLVB nakon tretmana vodenih rastvora Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP koncentracije  $400\text{ mg dm}^{-3}$ , pokazuju relativno male promene u intenzitetu i položaju traka valencionih vibracija, koje se dešava zbog učešća ovih funkcionalnih grupa u vezivanju navedenih jona metala i boje.

#### 4.3.2. FTIR analiza xZM

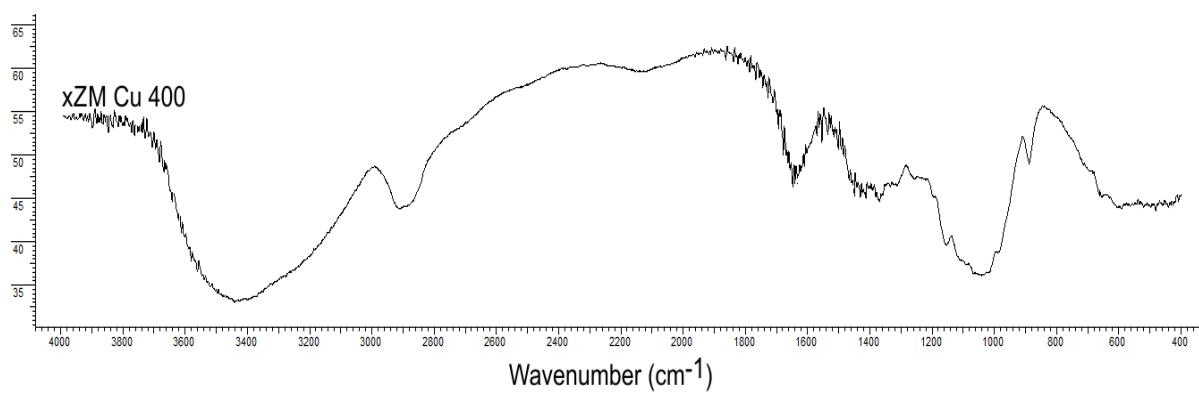
FTIR spektri osnovne biomase ZM i ksantovanog materijala xZM, pre i posle sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP, prikazani su na slikama od 4.17 do 4.22.



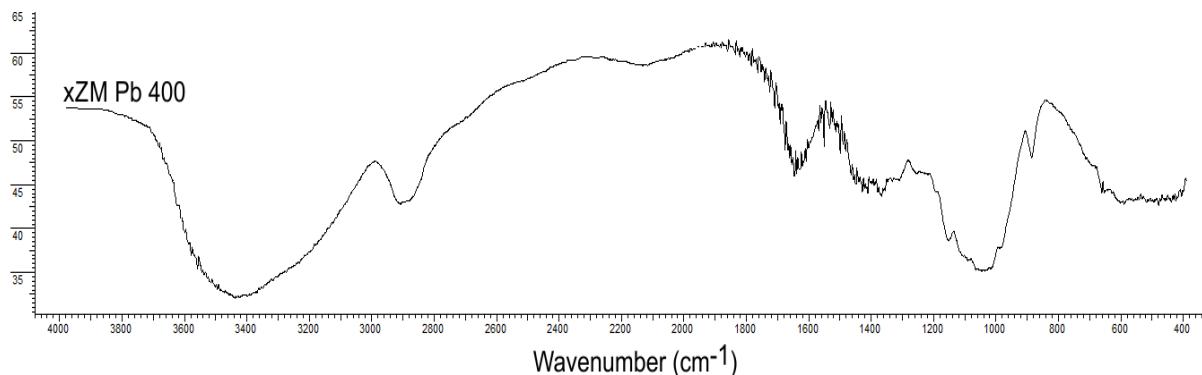
Slika 4.17. FTIR spektar osnovne biomase ZM



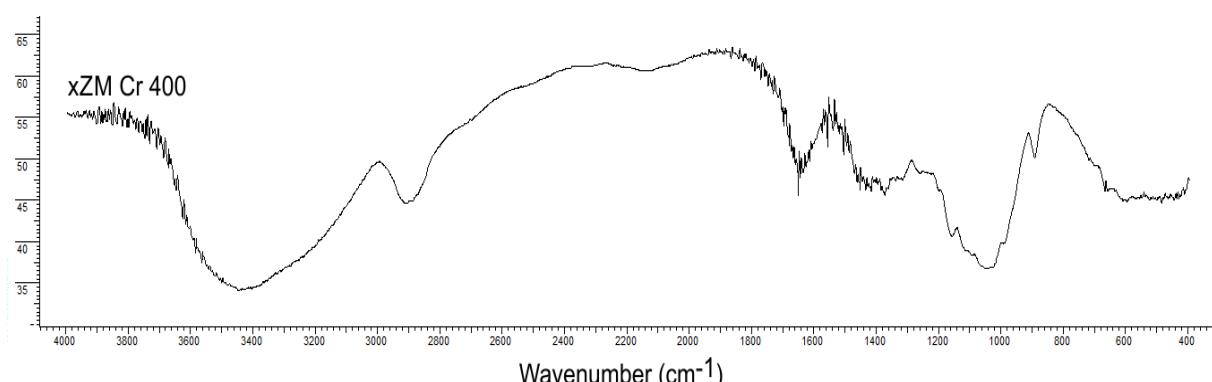
Slika 4.18. FTIR spektar xZM



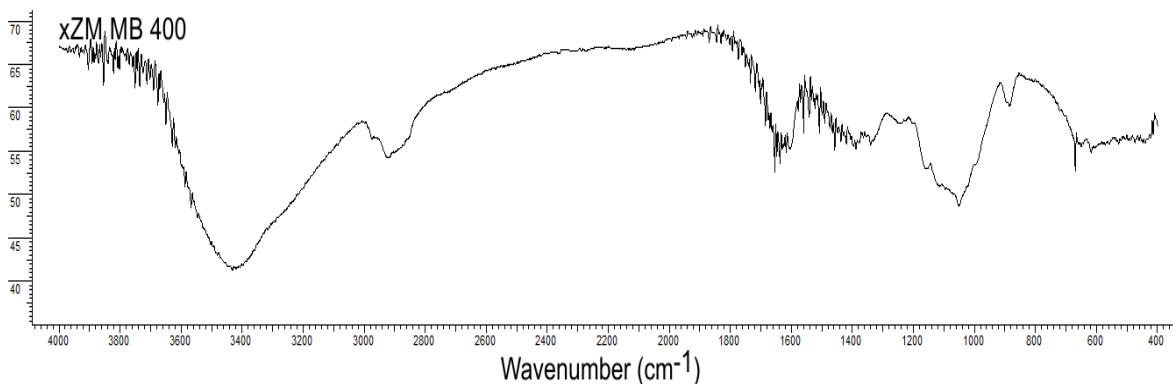
Slika 4.19. FTIR spektar xZM nakon tretmana rastvora Cu(II) jona



Slika 4.20. FTIR spektar xZM nakon tretmana rastvora Pb(II) jona



Slika 4.21. FTIR spektar xZM nakon tretmana rastvora Cr(III) jona



Slika 4.22. FTIR spektar xZM nakon tretmana rastvora MP

Na slici 4.17 prikazan je FTIR spektar osnovne biomase ZM. Široka i intenzivna apsorpciona traka koja odgovara vibraciji O-H veze javlja se na  $3438\text{ cm}^{-1}$ . Ova veza je posledica intra- i inter- molekulske vodonične veze kod polimernih struktura karakterističnih za celulozu i lignin. Ove veze se ostvaruju između alkoholnih, karboksilnih i fenolnih funkcionalnih grupa [Khan i Wahab, 2007]. Intenzivni pik na  $2922\text{ cm}^{-1}$  pripisuje se simetričnim i asimetričnim valencijonim vibracijama koje potiču od -C-H veze alifatičnih metil i metilen grupa [Raj i sar., 2013]. Pik koji odgovara valencijonoj vibraciji -C=O veze koja potiče od nejonizovanih karboksilnih grupa i može odgovarati karboksilnim kiselinama i njihovim estrima: -COOH, -COOCH<sub>3</sub>, javlja se na  $1717\text{ cm}^{-1}$  [Khan i Wahab, 2007]. Pik na  $1636\text{ cm}^{-1}$  odgovara karbonilnoj grupi (C=O) koji se preklapa sa valencijonim vibracijama C=C veze aromatičnog prstena i može odgovarati jonizovanoj karboksilnoj grupi COO<sup>-</sup>. Intenzivna traka koja se javlja na  $1038\text{ cm}^{-1}$  odgovara valencijonim vibracijama -C-O iz alkohola ili karbonskih kiselina [García-Rosales i Colín-Cruz, 2010].

Na slici 4.18 prikazan je FTIR spektar xZM. Široka i intenzivna apsorpciona traka koja odgovara valencijonoj vibraciji O-H veze javlja se na  $3441\text{ cm}^{-1}$ , dolazi do pomeranja ka višim talasnim dužinama u odnosu na osnovnu biomasu ZM, što potvrđuje da je veliki deo OH grupa supstituisan ksantatskim [Pillai i sar., 2013]. Pik koji odgovara simetričnim i asimetričnim valencijonim vibracijama koje potiču od -C-H veze alifatičnih metil i metilen grupa nalazi se na  $2916\text{ cm}^{-1}$ . Pik na  $1717\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara valencijonoj vibraciji -C=O veze koja potiče od nejonizovanih karboksilnih grupa i može odgovarati karboksilnim kiselinama i njihovim estrima: -COOH, -COOCH<sub>3</sub>, gubi se u spektru xZM. Pik koji odgovara karbonilnoj grupi (C=O) u spektru xZM nalazi se na  $1654\text{ cm}^{-1}$ , a u spektru osnovne biomase

ZM nalazi se na  $1636\text{ cm}^{-1}$ . Valenciona vibracija -C-O iz alkohola ili karbonskih kiselina javlja se na  $1054\text{ cm}^{-1}$ . Prisustvo ksantatske grupe u xZM se prepoznaje po pojavi novih pikova na 593, 1020 i  $1201\text{ cm}^{-1}$  i odgovara C-S, C=S i S-C-S grupama [Liang i sar., 2009].

Analizom FTIR spektra osnovne biomase ZM dokazano je prisustvo hidroksilnih grupa, na koje se u procesu hemijske modifikacije sorbenata vezuju ksantatske grupe. Detaljnom analizom FTIR spektra xZM dokazano je prisustvo ksantatske grupe, kao i karboksilnih i hidroksilnih funkcionalnih grupa koje uobičajeno postoje na površini ovog materijala.

FTIR spektar xZM posle tretmana vodenog rastvora Cu(II) jona koncentracije  $400\text{ mg dm}^{-3}$  (slika 4.19), xZM Cu 400, pokazuju promene u FTIR spektru u odnosu na FTIR spektor xZM. Valenciona vibracija O-H veze koja se u spektru xZM javlja na  $3441\text{ cm}^{-1}$  u spektru xZM Cu 400 dolazi do hipsohromnog pomeranja i ova valenciona vibracija se sada javlja na  $3434\text{ cm}^{-1}$ . Pik koji odgovara karbonilnoj grupi (C=O) u spektru xZM nalazi se na  $1654\text{ cm}^{-1}$  dok u spektru posle sorpcije Cu(II) jona nalazi na  $1644\text{ cm}^{-1}$ . Takođe, dolazi do pomeranja kod S-C-S valencione vibracije i u spektru xZM Cu 400 javlja se na  $1189\text{ cm}^{-1}$  što predstavlja vezivanje Cu(II) jona za ksantatsku grupu.

FTIR spektar xZM nakon tretmana vodenog rastvora Pb(II) jona koncentracije  $400\text{ mg dm}^{-3}$ , xZM Pb 400, prikazan je na slici 4.20. Valenciona vibracija O-H veze koja se u spektru xZM javlja na  $3441\text{ cm}^{-1}$  pomera se ka nižim talasnim dužinama u spektru xZM Pb 400 i ova valenciona vibracija se sada javlja na  $3432\text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje na učešće ove grupe u vezivanju Pb(II) jona. Pik koji odgovara karbonilnoj grupi (C=O) u spektru xZM nalazi se na  $1654\text{ cm}^{-1}$  dok u spektru posle sorpcije Pb(II) jona nalazi na  $1637\text{ cm}^{-1}$ . Do pomeranja ka nižim talasnim dužinama dolazi i kod pika koji odgovara valencionoj vibraciji za S-C-S, pa se u spektru xZM Pb 400 ova traka javlja na  $1185\text{ cm}^{-1}$ .

FTIR spektar xZM nakon tretmana vodenog rastvora Cr(III) jona koncentracije  $400\text{ mg dm}^{-3}$ , xZM Cr 400, prikazan je na slici 4.20. Hipsohromno pomeranje kod FTIR spektra xZM Cr 400 u odnosu na spektor xLVB javlja se kod valencionih vibracija za -O-H, C=O i S-C-S veze, pa se pikovi u nalaze na talasnim dužinama  $3437$ ,  $1649$  i  $1193\text{ cm}^{-1}$ , respektivno.

Promene u FTIR spektru zapažaju se i posle tretmana vodenih rastvora MP koncentracije  $400\text{ mg dm}^{-3}$  (slika 4.21), xZM MB 400. Valenciona vibracija O-H veze koja se u spektru xZM javlja na  $3441\text{ cm}^{-1}$ , pomera se ka nižim talasnim dužinama u spektru xZM MB 400 i ova valenciona vibracija se sada javlja na  $3425\text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje na učešće ove grupe u vezivanju MP. Pik koji odgovara valencionoj vibraciji karbonilne grupe (C=O) u spektru

xZM nalazi se na istoj talasnoj dužini u spektru posle sorpcije MP. Do hipsohromnog pomeranja dolazi u FTIR spektru xZM MB 400 u odnosu na FTIR spektar xZM, za valenciju vibraciju S-C-S i pik se javlja na talasnoj dužini od  $1198\text{ cm}^{-1}$ .

Promene koje se javljaju u FTIR spektrima posle sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP u odnosu na FTIR spektar xZM ogledaju se u promeni položaja i intenziteta valencijalnih vibracija i te promene sugerisu na učešće ovih grupa u vezivanju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP.

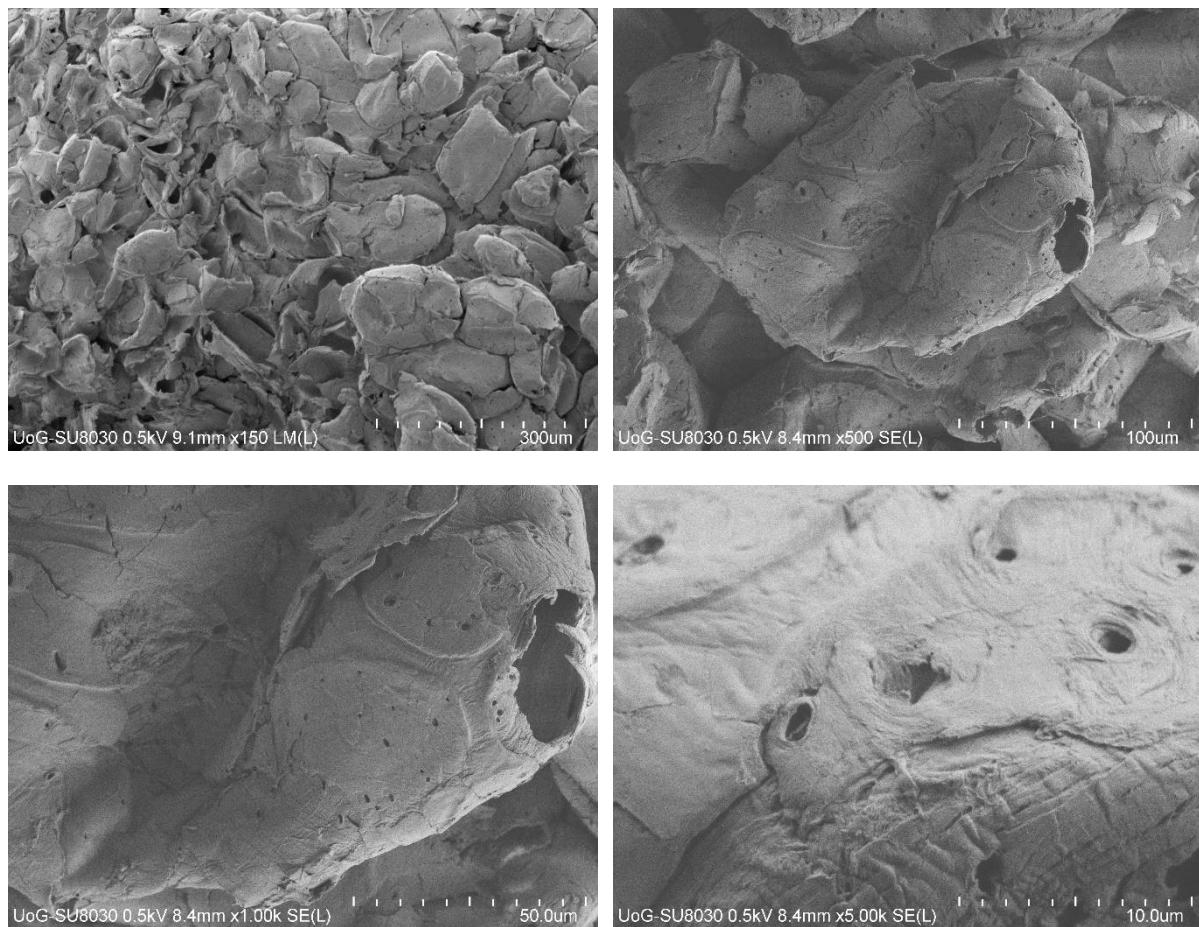
Na osnovu pomeranja traka valencijalnih vibracija za odgovarajuće veze u funkcionalnim grupama biosorbenata xLVB i xZM, koje se dešava zbog učešća ovih funkcionalnih grupa u vezivanju katjonskih polutanata, može se prepostaviti da mehanizam vezivanja čine elektrostatička interakcija, jonska izmena, kompleksiranje, hemijsko vezivanje, odnosno kombinacija ovih procesa [Khalir i sar., 2011].

#### **4.3.3. SEM i EDX**

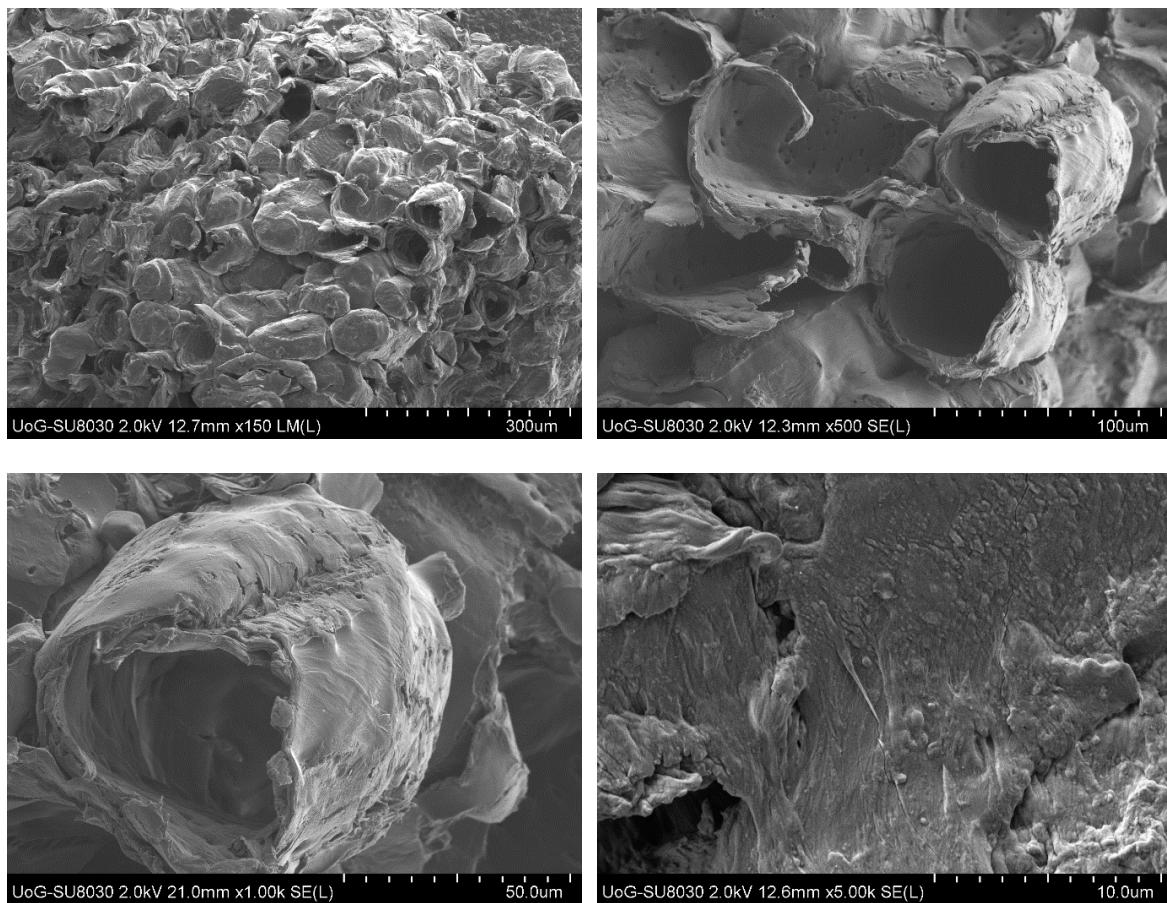
SEM analiza biosorbenata xLVB i xZM izvršena je radi ispitivanja morfoloških karakteristika površine. SEM mikrografije su prikazane za svaki uzorak pre i posle sorpcije metalnih jona i metilenskog plavog na različitim uvećanjima.

Sa slika 4.23 i 4.24 može se videti da površina xLVB i xZM nije glatka, već vrlo nepravilna, reljefna i porozna, sa brojnim šupljinama i kanalima koji potiču od očuvane ćelijske građe i strukture biljaka. Makro-pore, šupljine i sudovi imaju haotičnu, nepravilnu strukturu i orijentaciju. Ovakva nepravilna i razvijena površina materijala važan je preduslov za visoku sposobnost sorpcije ispitivanih polutanata.

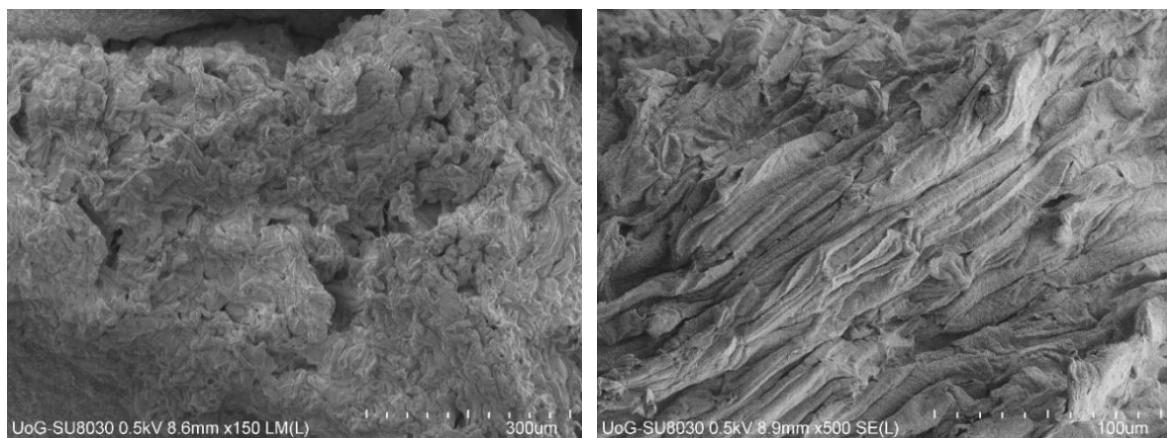
Sa slika 4.23 i 4.24 može se uočiti da xZM ima porozniju, razvijeniju strukturu, ali se uglavnom zapažaju makro-pore i kanali uz mali udeo mikro-pora. Prisustvo makro-pora, šupljina i sudova omogućava prolaz vodene faze konvekcijom u unutrašnjost sorbenata xLVB i xZM, što dovodi do efiksanije difuzije jona.



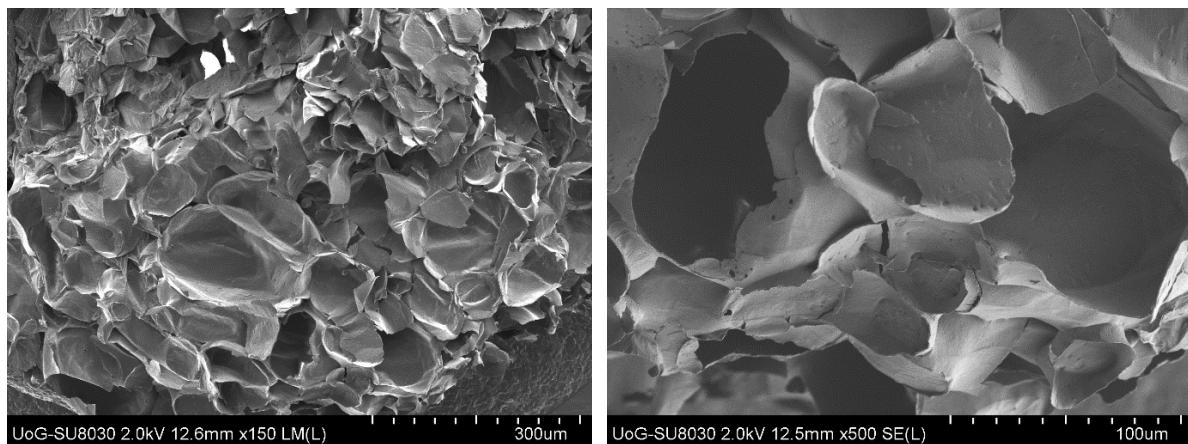
Slika 4.23. SEM mikrografije površine xLVB s uvećanjem 150, 500, 1000 i 5000 puta



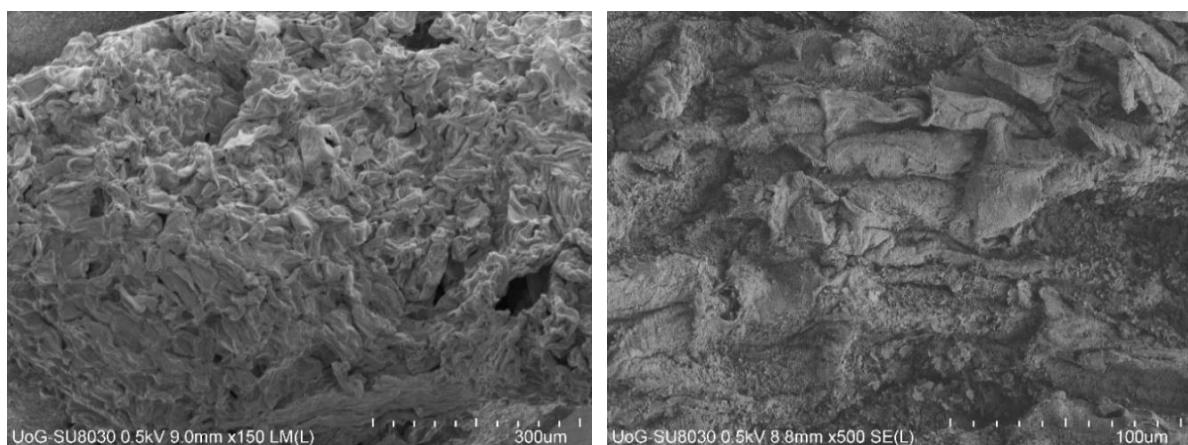
Slika 4.24. SEM mikrografije površine xZM s uvećanjem 150, 500, 1000 i 5000 puta



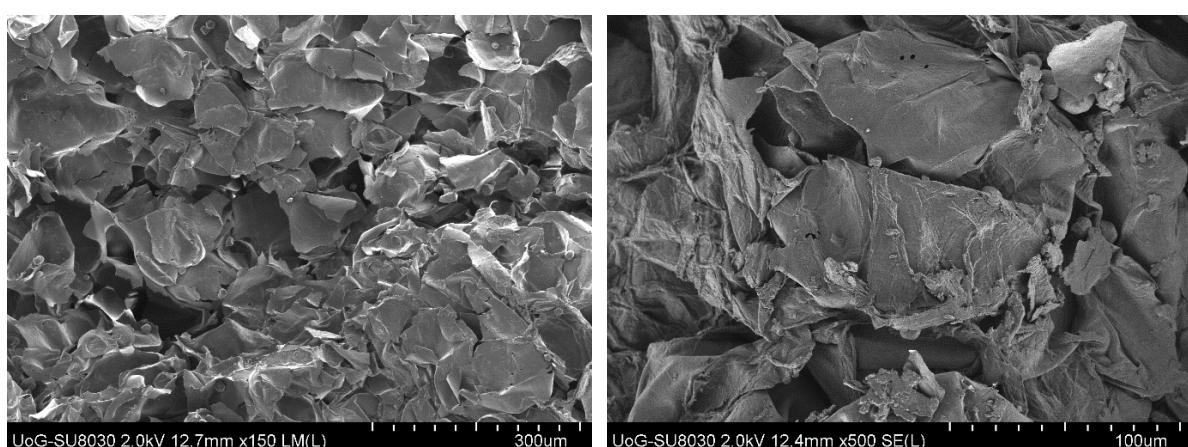
Slika 4.25. SEM mikrografije površine xLVB iz tretmana Cu(II) jona s uvećanjem 150 i 500 puta



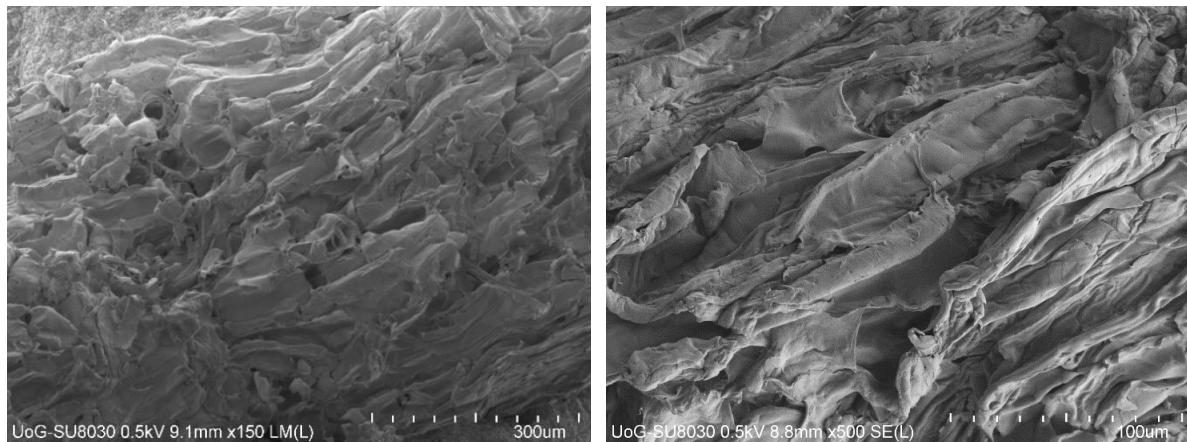
Slika 4.26. SEM mikrografije površine xZM iz tretmana Cu(II) jona s uvećanjem 150 i 500 puta



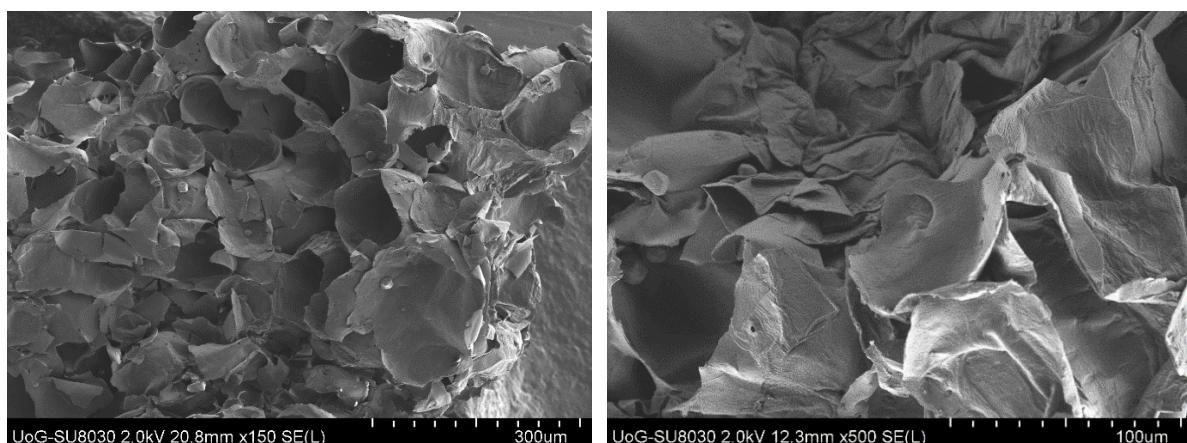
Slika 4.27. SEM mikrografije površine xLVB iz tretmana Pb(II) jona s uvećanjem 150 i 500 puta



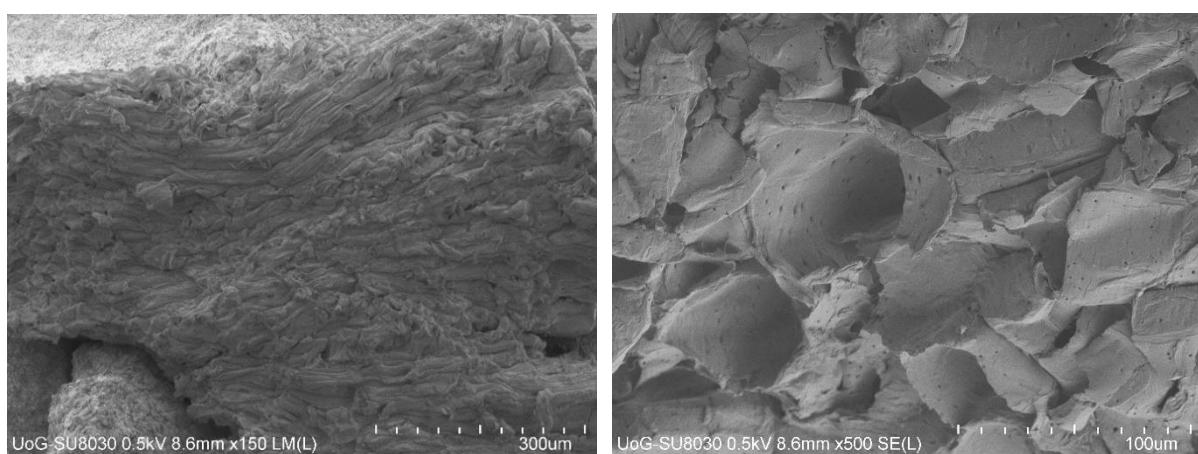
Slika 4.28. SEM mikrografije površine xZM iz tretmana Pb(II) jona s uvećanjem 150 i 500 puta



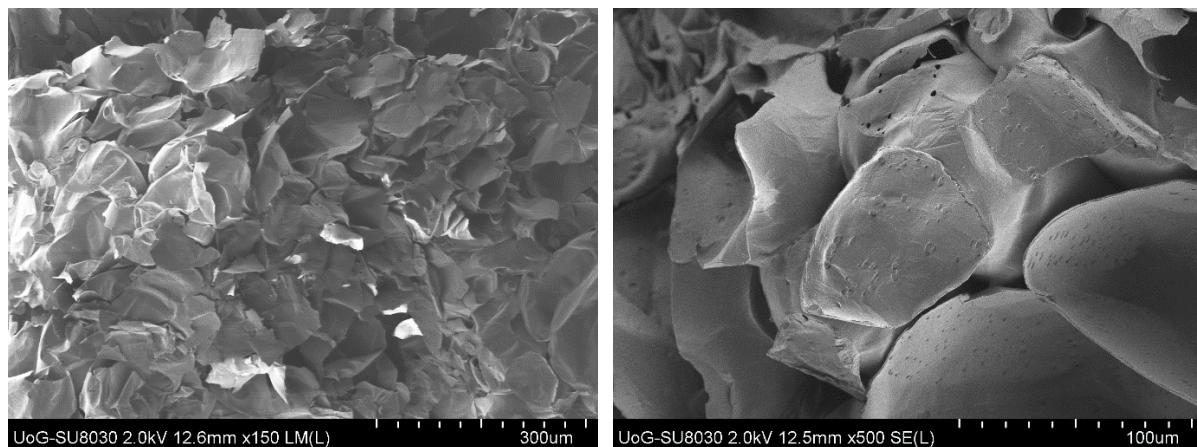
Slika 4.29. SEM mikrografije površine xLVB iz tretmana Cr(III) jona s uvećanjem 150 i 500 puta



Slika 4.30. SEM mikrografije površine xZM iz tretmana Cr(III) jona s uvećanjem 150 i 500 puta



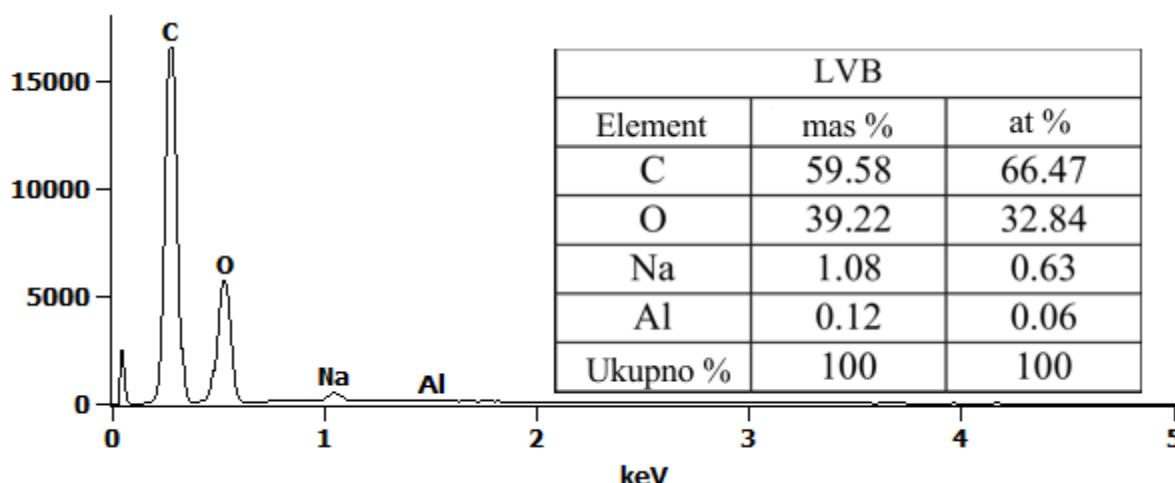
Slika 4.31. SEM mikrografije površine xLVB iz tretmana MP s uvećanjem 150 i 500 puta



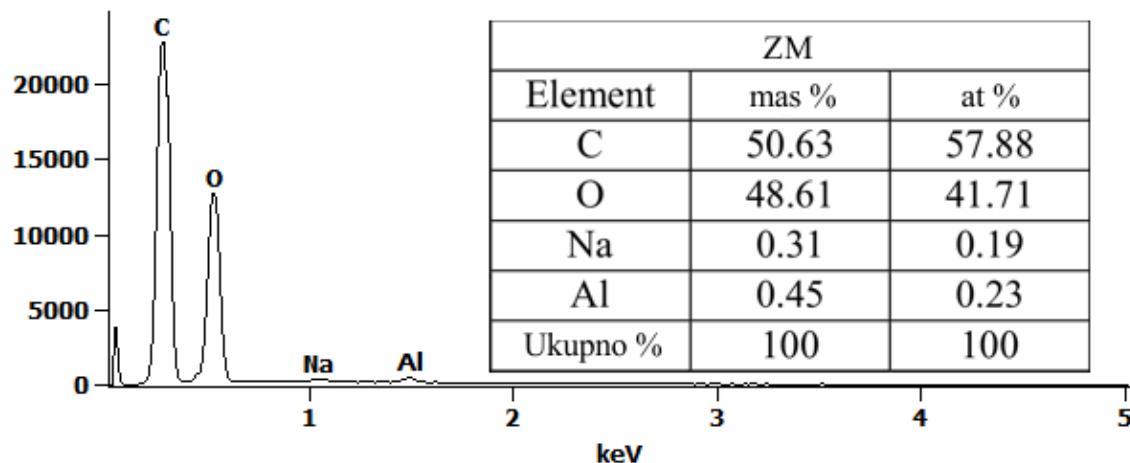
Slika 4.32. SEM mikrografije površine xZM iz tretmana MP s uvećanjem 150 i 500 puta

Sa slike 4.23 do 4.32 može se videti da sorpcijom Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih rastvora pomoću xLVB i xZM dolazi do morfoloških promena površine koji se ogleda u delimičnom narušavanju oblika makro-pora, kanala i šupljina. Prečnici pora postaju veći i deformisaniji nego pre biosorpcije. Promene u morfologiji površine su izraženije kod materijala xLVB. Prepostavlja se da vezivanje metala za funkcionalne grupe aktivnih centara ispitivanih sorbenata dovodi do kidanja intramolekulskih veza (vodonične veze), što kao posledicu ima delimično narušavanje morfologije površine.

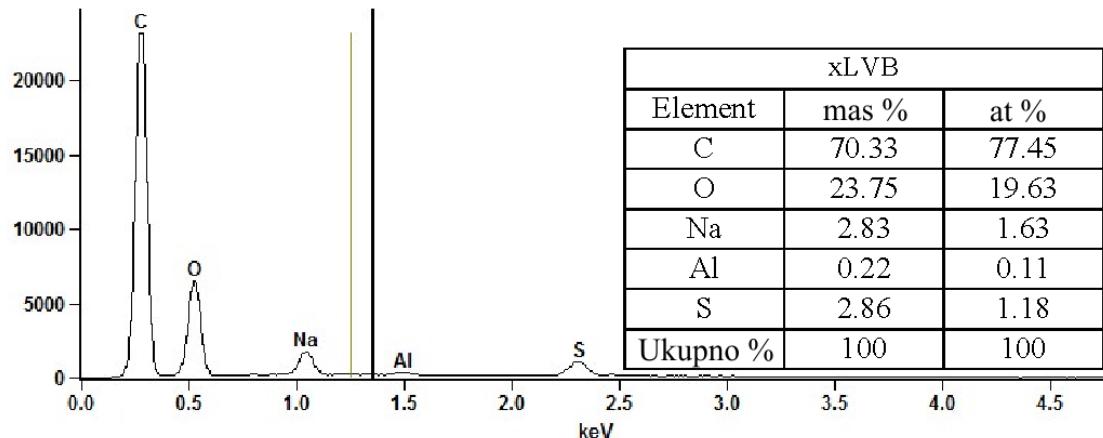
Rezultati EDX analiza osnovne biomase LVB i ZM, kao i ksantovanih materijala xLVB i xZM, pre i posle biosorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP prikazani su na slikama 4.33 do 4.42.



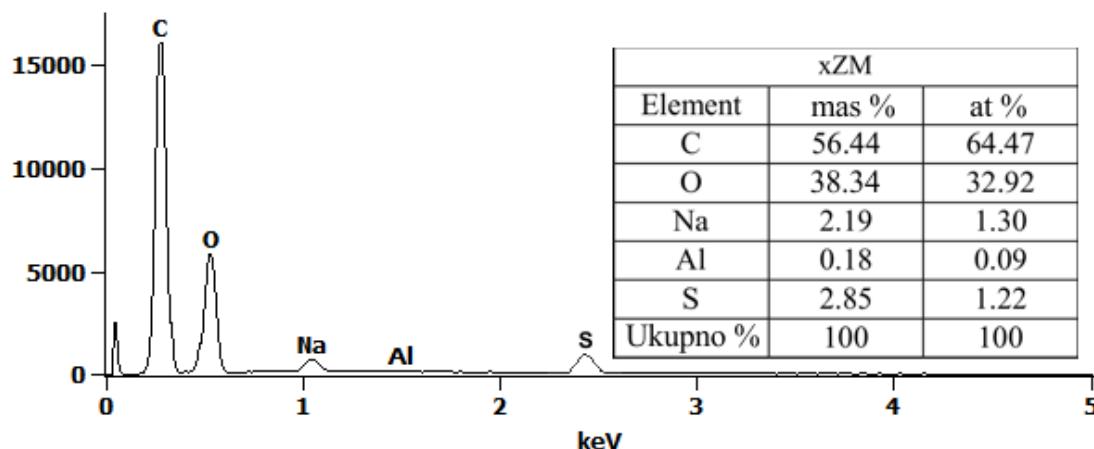
Slika 4.33. EDX spektar osnovne biomase LVB



Slika 4.34. EDX spektar osnovne biomase ZM

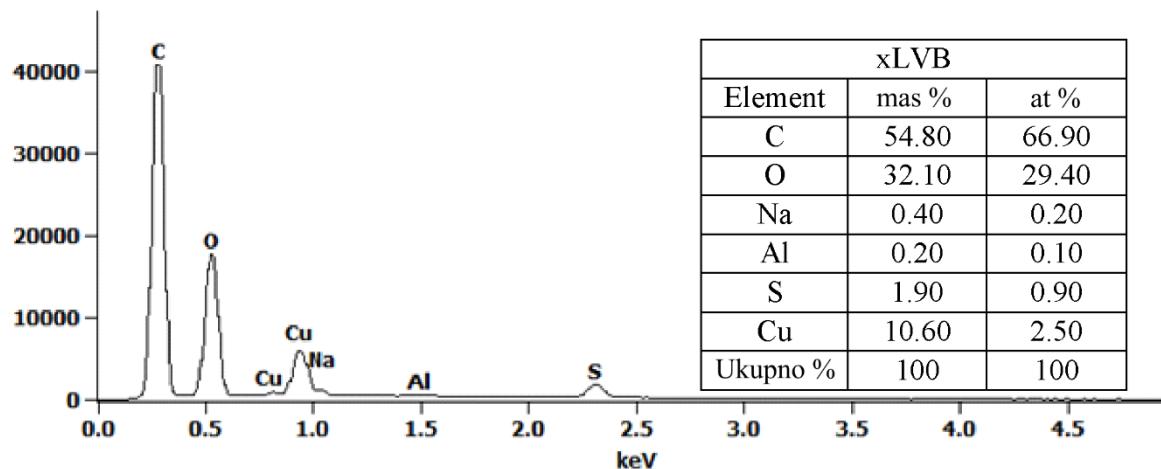


Slika 4.35. EDX spektar xLVB pre biosorpcije jona metala

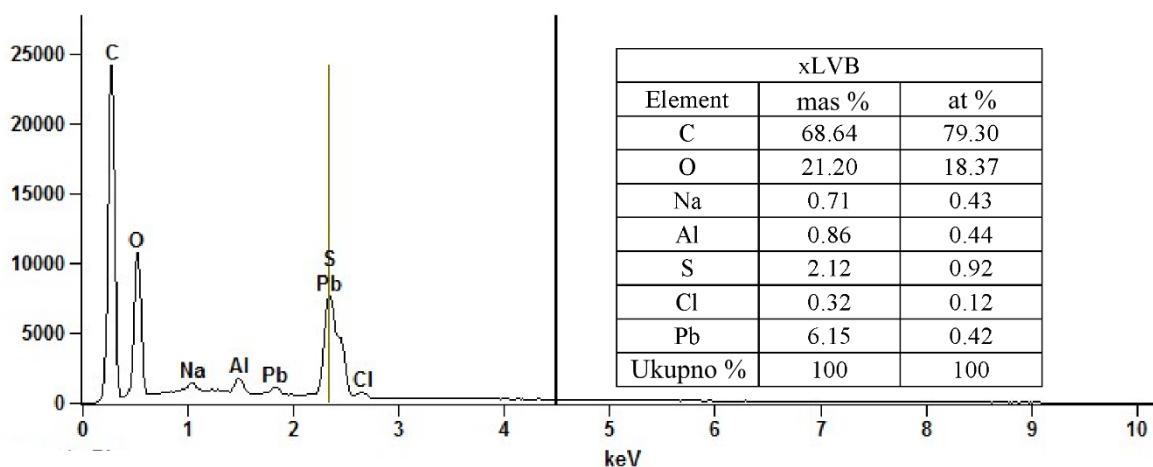


Slika 4.36. EDX spektar xZM pre biosorpcije jona metala

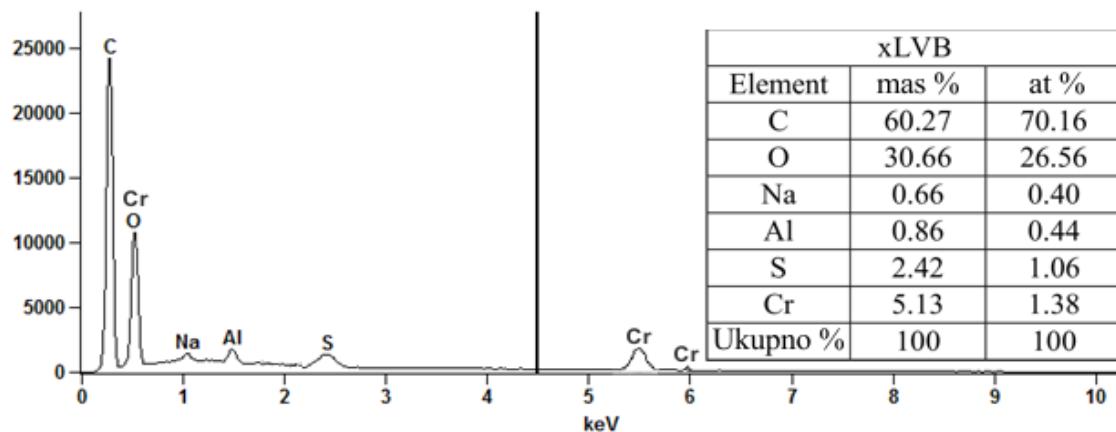
Ako se uporede EDX spektri osnovne biomase i ksantovanih sorbenata može se uočiti niz razlika koje se ogledaju u pojavi pika koji odgovara prisustvu sumpora kod xLVB i xZM, a koga nema u EDX spektru osnovne biomase LVB i ZM i povećanje udela natrijuma (slike 4.33 do 4.36). EDX analiza pokazuje da sastav površine biosorbenta čine u najvećem udelu C i O, što je karakteristično za ligno-celulozne materijale. Prisustvo pika u EDX spektrima koji odgovara sumporu, povećanje koncentracije natrijuma i smanjenje udela kiseonika kod ksantovanih sorbenata potvrđuje sintezu ksantatske grupe na površini biosorbenata xLVB i xZM.



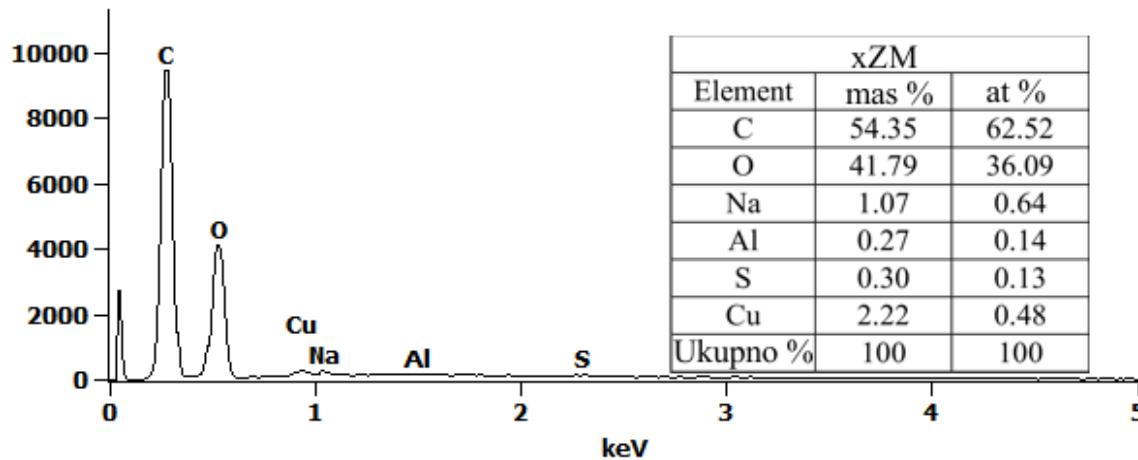
Slika 4.37. EDX spektar xLVB posle biosorpcije Cu(II) jona



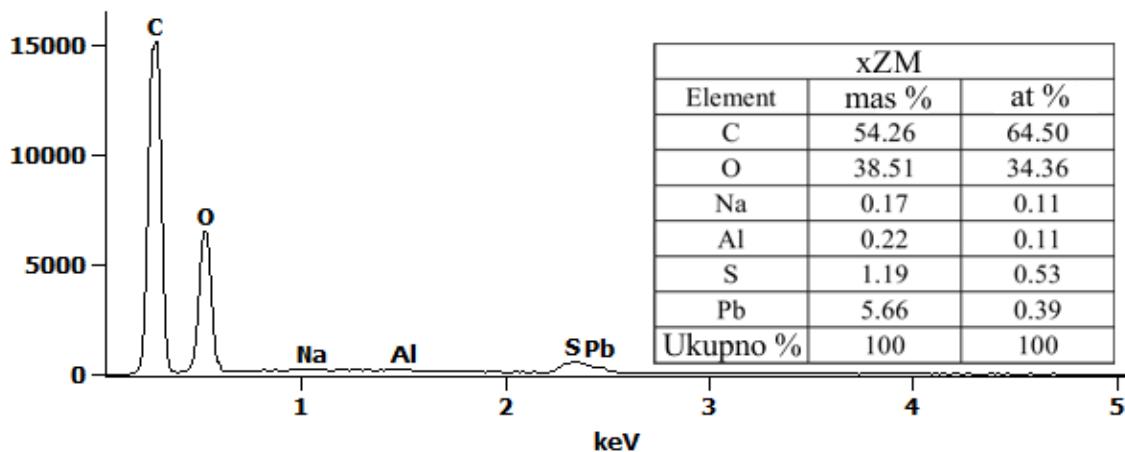
Slika 4.38. EDX spektar xLVB posle biosorpcije Pb(II) jona



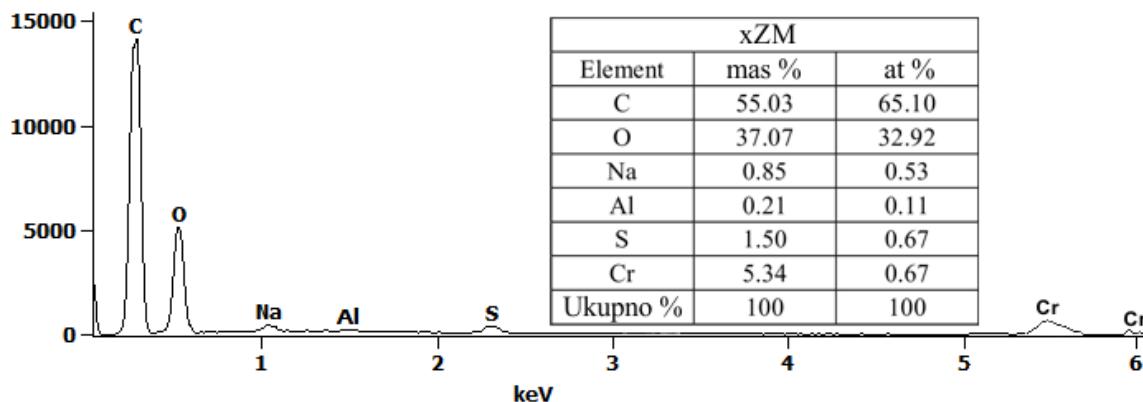
Slika 4.39. EDX spektar xLVB posle biosorpcije Cr(III) jona



Slika 4.40. EDX spektar xZM posle biosorpcije Cu(II) jona



Slika 4.41. EDX spektar xZM posle biosorpcije Pb(II) jona



Slika 4.42. EDX spektar xZM posle biosorpcije Cr(III) jona

Kod EDX spektara za xLVB i xZM nakon sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) (slike 4.37 do 4.42) pokazuju pojavu novih pikova koji odgovaraju sorbovanim jonima Cu(II), Pb(II), Cr(III), a kojih nema u EDX spektrima xLVB i xZM, što predstavlja direktni dokaz da dolazi do sorpcije ispitivanih jona. Udeo natrijuma u EDX spektrima xLVB i xZM je visok. U EDX spektrima nakon sorpcije jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) na xLVB i xZM udeo natrijuma drastično opada. Smanjenje udela natrijuma je posledica sorpcije jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) na xLVB i xZM jonskom izmenom koja ima važan udeo u mehanizmu biosorpcionog procesa [Khalir i sar., 2011; Panda i sar., 2008].

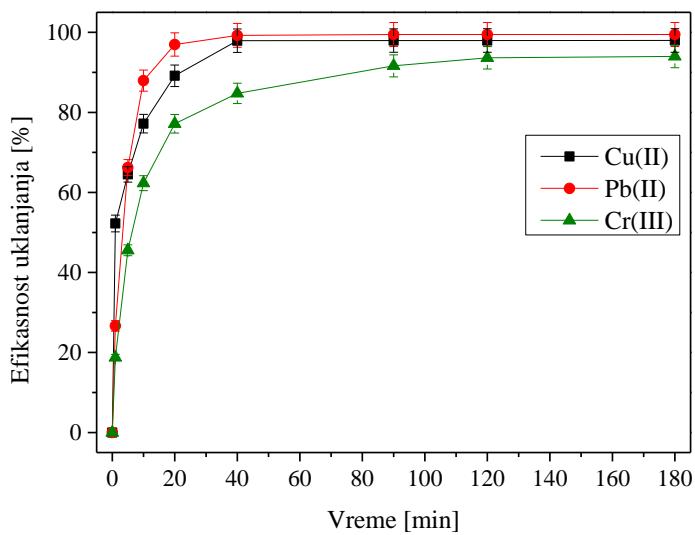
#### **4.4. Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP pomoću xLVB i xZM**

Rezultati ispitivanja uticaja kontaktnog vremena na biosorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih rastvora pomoću xLVB i xZM predstavljeni su na slikama 4.43 do 4.46. Rezultati pokazuju da oba materijala imaju veliku efikasnost u uklanjanju navedenih metala i boje u relativno kratkom periodu, što je u skladu sa rezultatima drugih studija koje su istraživale sorpciju jona na hemijski modifikovanim biosorbentima [Feng i sar., 2009; Feng i sar., 2011; Lal Homagai i sar., 2010].

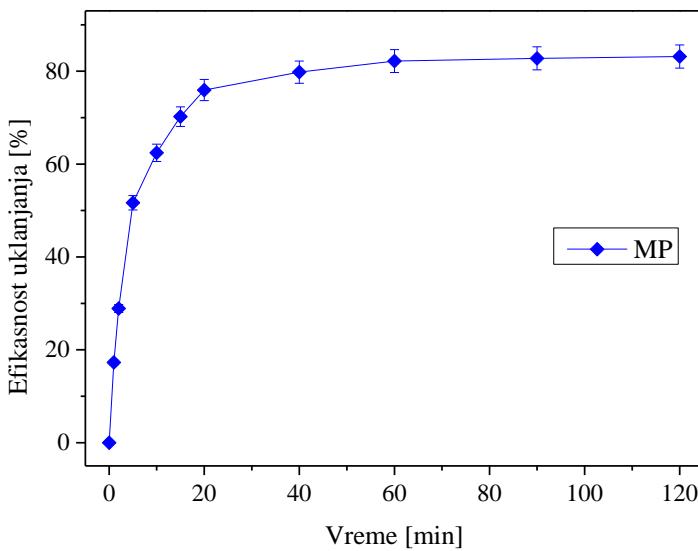
Na osnovu dobijenih rezultata zapaža se da se sorpcija metalnih jona odvija u dve faze [Gong i sar., 2005]. Početna faza je brza zbog velike koncentracije slobodnih aktivnih mesta na površini xLVB i xZM i zbog velike pokretačke sile procesa, koja je u početku najveća zbog visoke inicijalne koncentracije metala i boje. U drugoj fazi dolazi do smanjenja broja slobodnih aktivnih centara, a takođe je niža i rezidualna koncentracija ispitivanih polutanata, zbog čega se značajno smanjuje brzina sorpcije. Takođe, postoji mogućnost i pojave elektrostatickog odbijanja, usled vezivanja velike količine katjona [Hossain i sar., 2012].

U prvih 20 minuta postiže se najveća efikasnost uklanjanja (slika 4.43) i EU % za Cu(II), Pb(II), Cr(III) jone iznosi 89,15, 96,96 i 77,17 % respektivno. Nakon 20 min nastupa sporija faza i ravnoteža se postiže posle 40 min za Cu(II) i Pb(II) jone, kada efikasnost uklanjanja EU % iznosi 97,95 i 99,46 %, dok se za Cr(III) jone ravnoteža postiže posle 90 min i efikasnost uklanjanja iznosi 93,63 %.

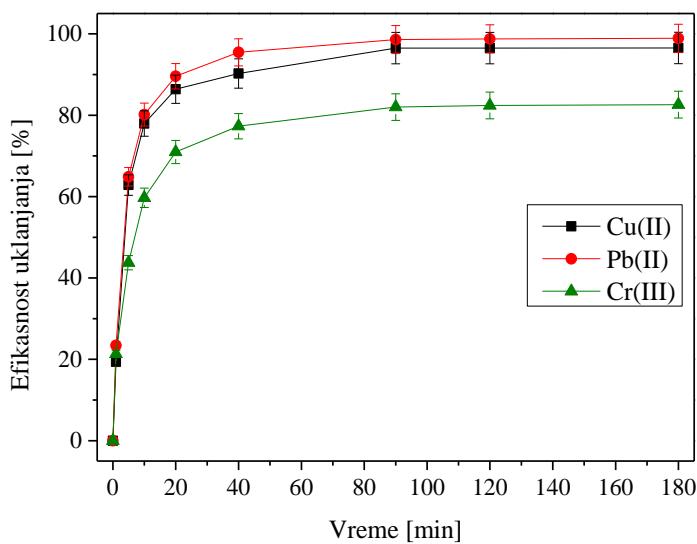
Slika 4.44 pokazuje da je najveća efikasnost tretmana rastvora MP u prvih 20 min, a nakon toga sledi sporija faza. Efikasnost uklanjanja MP na xLVB u prvih 20 min iznosi 75,94 %. Ravnoteža se postiže posle oko 40 min kada efikasnost uklanjanja iznosi približno 80 % za MP. Nakon toga promene u koncentraciji su zanemarljive i EU % za 120 min iznosi 83,15 %.



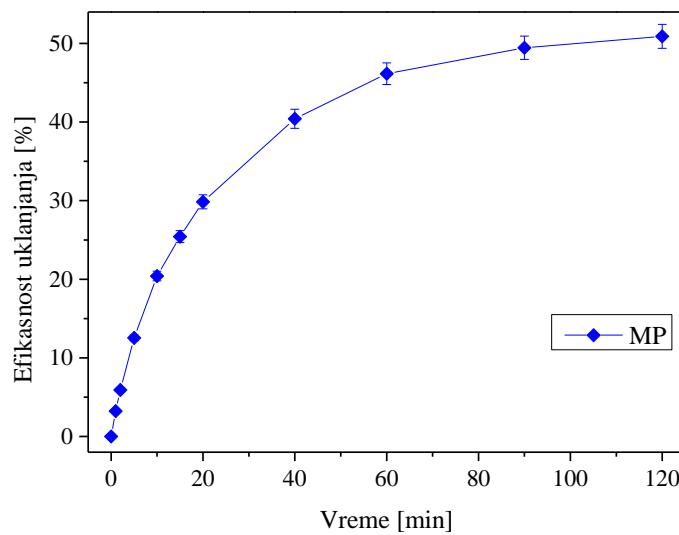
Slika 4.43. Uticaj kontaktnog vremena na biosorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona biosorbentom xLVB. Inicijalna koncentracija metala je bila  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xLVB  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ , granulacija xLVB  $0,8\text{--}1,25 \text{ mm}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .



Slika 4.44. Uticaj kontaktnog vremena na biosorpciju MP biosorbentom xLVB. Inicijalna koncentracija boje je bila  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xLVB  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ , granulacija xLVB  $0,8\text{--}1,25 \text{ mm}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .



Slika 4.45. Uticaj kontaktnog vremena na biosorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona biosorbentom xZM. Inicijalna koncentracija metala je bila  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xZM  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ , granulacija xZM  $0,8\text{--}1,25 \text{ mm}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .



Slika 4.46. Uticaj kontaktnog vremena na biosorpciju MP biosorbentom xZM. Inicijalna koncentracija boje je bila  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xZM  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ , granulacija xZM  $0,8\text{--}1,25 \text{ mm}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .

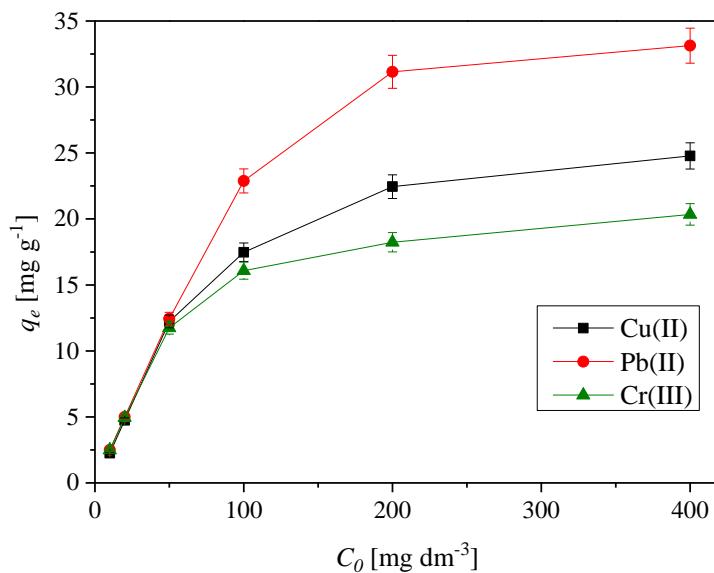
Na slici 4.45 prikazan je uticaj vremena kontakta xZM na sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona. U prvih 40 min postiže se najveća efikasnost uklanjanja za Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona i iznosi 90,26, 95,46 i 77,30 %, respektivno. Sorpciona ravnoteža za Pb(II) jone se postiže za 40 min, a efikasnost uklanjanja se malo menja do kraja tretmana (180 min) i iznosi 98,90 %. Sorpciona ravnoteža za Cu(II) i Cr(III) jone se postiže za 90 min kada efikasnost uklanjanja iznosi 96,50 i 82,00 %, respektivno.

Slika 4.46 pokazuje da se u prvih 40 min postiže najveća efikasnost uklanjanja MP kada efikasnost uklanjanja iznosi 40,41 %, nakon toga sledi sporija faza. Ravnoteža se postiže oko 60 min kada efikasnost uklanjanja iznosi 46,15 % za MP. Posle 60 min promene u koncentraciji su male i efikasnost uklanjanja za 120 min kontaktnog vremena iznosi 50,90 %.

Rezultati uticaja vremena kontakta ispitivanih metala i boje i ksantovanih biosorbenta xLVB i xZM pokazuju da dolazi do efikasnijeg i bržeg uklanjanja ispitivanih metala i boje na materijalu xLVB u odnosu na xZM.

## 4.5. Uticaj inicijalne koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na njihovo uklanjanje iz vodenih rastvora

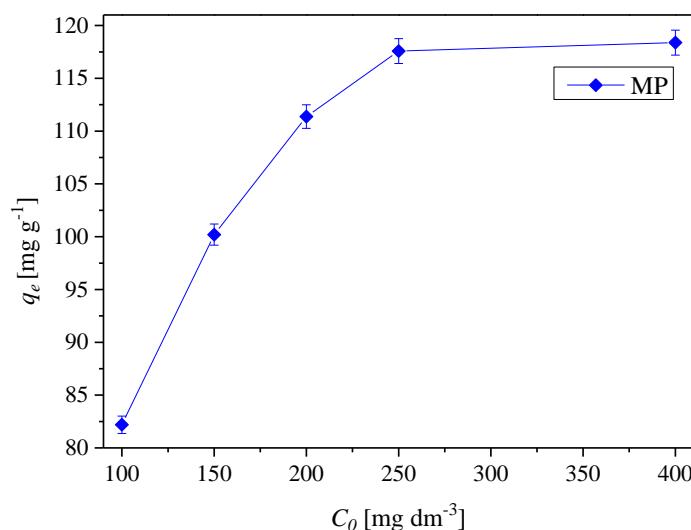
Efikasnost uklanjanja metalnih jona i boje značajno zavisi od njihove početne koncentracije. Uticaj inicijalne koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona je ispitivan pri sledećim koncentracijama: 10, 20, 50, 100, 200 i 400 mg dm<sup>-3</sup>, a MP pri koncentracijama: 100, 150, 200, 250 i 400 mg dm<sup>-3</sup>. Svi ostali parametri su bili konstantni.



Slika 4.47. Uticaj inicijalne koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona na sorpciju pomoću xLVB. Temperatura  $20,0 \pm 0,1$  °C, inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xLVB 4,0 g dm<sup>-3</sup>, granulacija xLVB 0,8–1,25 mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

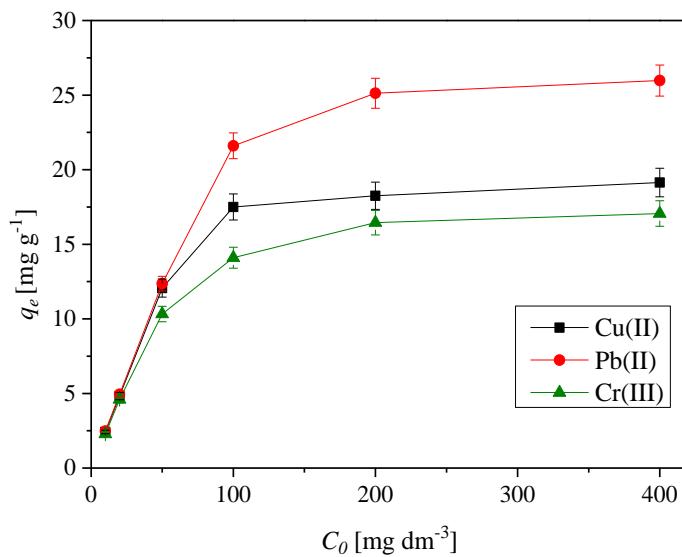
Rezultati pokazuju da sa povećanjem koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP sorpcioni kapacitet raste. Na slici 4.47 se vidi da sa povećanjem početne koncentracije od 10 do 400 mg dm<sup>-3</sup> sorpcioni kapacitet za Cu(II) jone raste od 2,25 do 24,78 mg g<sup>-1</sup> xLVB. Sorpcioni kapacitet za Pb(II) i Cr(III) jone raste i to od 2,50 do 33,13 mg g<sup>-1</sup> za Pb(II) jone i od 2,49 do 20,35 mg g<sup>-1</sup> za Cr(III) jone. Sa povećanjem početne koncentracije MP od 100 do 400 mg dm<sup>-3</sup> sorpcioni kapacitet za MP raste od 82,19 do 118,38 mg g<sup>-1</sup> (slika 4.48). Kod niskih početnih koncentracija dolazi do potpunog uklanjanja određene jonske vrste, dok kod koncentrovanih vodenih rastvora efikasnost uklanjanja se smanjuje. Tako na primer, za početne koncentracije Cu(II) od 10 do 50 mg dm<sup>-3</sup> efikasnost uklanjanja je oko 97,00 %. Dok

za koncentracije 100, 200 i 400 mg dm<sup>-3</sup> efikasnost uklanjanja iznosi 69,92, 44,90 i 24,78 %, respektivno. Kod niskih početnih koncentracija Pb(II) jona od 10 do 50 mg dm<sup>-3</sup> postiže se potpuno uklanjanje, dok za početne koncentracije od 100, 200 i 400 mg dm<sup>-3</sup> efikasnost uklanjanja iznosi 91,53, 62,30 i 33,13, respektivno. Pri inicijalnim koncentracijama Cr(III) jona do 50 mg dm<sup>-3</sup> efikasnost uklanjanja je oko 94 %, dok pri koncentracijama 100, 200 i 400 mg dm<sup>-3</sup> efikasnost uklanjanja opada i iznosi 64,33, 36,47 i 20,35 %, respektivno. Efikasnost uklanjanja MP za početne koncentracije 100, 150, 200, 250 i 400 mg dm<sup>-3</sup> iznosi 82,19, 66,80, 55,69, 47,03 i 29,59 %, respektivno.

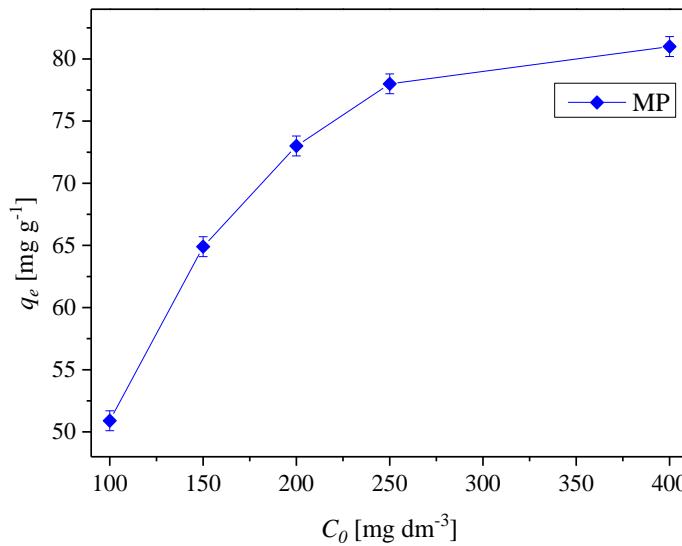


Slika 4.48. Uticaj inicijalne koncentracije MP na sorpciju pomoću xLVB. Temperatura  $20,0 \pm 0,1$  °C, inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xLVB  $1,0$  g dm<sup>-3</sup>, granulacija xLVB  $0,8\text{--}1,25$  mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

Povećanjem inicijalne koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP sorpcioni kapacitet raste kod biosorbenta xZM. Na slici 4.49 se vidi da sa povećanjem početne koncentracije od 10 do 400 mg dm<sup>-3</sup> sorpcioni kapacitet za Cu(II) jone raste od 2,42 do 19,14 mg g<sup>-1</sup> xZM. Sorpcioni kapaciteti Pb(II) i Cr(III) jona, takođe, rastu i to od 2,47 do 25,97 mg g<sup>-1</sup> za Pb(II) jone i od 2,28 do 17,06 mg g<sup>-1</sup> za Cr(III) jone. Sa povećanjem početne koncentracije MP od 100 do 400 mg dm<sup>-3</sup> sorpcioni kapacitet raste od 50,90 do 81,00 mg g<sup>-1</sup> (slika 4.50).



Slika 4.49. Uticaj početne koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona na sorpciju pomoću xZM. Temperatura  $20,0 \pm 0,1$  °C, inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xZM  $4,0$  g dm $^{-3}$ , granulacija xZM  $0,8\text{--}1,25$  mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.



Slika 4.50. Uticaj početne koncentracije MP na sorpciju pomoću xZM. Temperatura  $20,0 \pm 0,1$  °C, inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xZM  $1,0$  g dm $^{-3}$ , granulacija xZM  $0,8\text{--}1,25$  mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

Kod niskih početnih koncentracija dolazi do potpunog uklanjanja određene jonske vrste, dok kod koncentrovanijih vodenih rastvora efikasnost uklanjanja se smanjuje. U slučaju početnih koncentracija Cu(II) jona do 50 mg dm<sup>-3</sup> efikasnost uklanjanja je oko 97 % dok za početne koncentracije od 100, 200, 400 EU % iznosi 70,00, 36,50 i 19,13 %, respektivno. Kod nižih početnih koncentracija za Pb(II) jone od 10 do 50 mg dm<sup>-3</sup> efikasnost uklanjanja je 100 %, kao i kod xLVB, ali za veće koncentracije (100, 200 i 400 mg dm<sup>-3</sup>) dolazi do zasićenja i EU % se srazmerno smanjuje (86,40, 50,25 i 25,97 %, respektivno). U slučaju Cr(III) jona efikasnost uklanjanja je oko 90 % za koncentracije do 50 mg dm<sup>-3</sup>, dok za koncentracije 100, 200 i 400 mg dm<sup>-3</sup> EU % opada i iznosi 56,40, 32,90 i 17,06 %, respektivno. Efikasnost uklanjanja MP za početne koncentracije 100, 150, 200, 250 i 400 mg dm<sup>-3</sup> iznosi 50,90, 43,27, 36,50, 31,20 i 20,25 %, respektivno.

Kod sorpcije, početna koncentracije metalnih jona ima ključnu ulogu kao pokretačka sila koja ima za cilj prevazilaženje otpora u prenosu mase između vodene i čvrste faze [Bayramoglu i sar., 2009]. Stoga, očekuje se da količina sorbovanih metalnih jona bude veća pri većim početnim koncentracijama, što se zaista i dešava. Na početku sorpcionog procesa prisutna je veća koncentracija metala, aktivni centri sorpcije ili grupe koje su sposobne za vezivanje metalnih jona i boje su slobodne, pa je brzina sorpcije veća. Kod niže početne koncentracije sorpciona moć sorbenta je velika, aktivni centri vezivanja ostaju slobodni i neiskorišćeni i tada dolazi do potpunog uklanjanja metalnog jona ili boje iz vodenog rastvora. Brzina sorpcije i sorpcioni kapacitet raste sa povećanjem inicijalne koncentracije jona metala i boje, zbog povećane verovatnoće sudara teških metala ili boje sa aktivnim centrima, odnosno funkcionalnom grupama biosorbenata. Kod rastvora viših inicijalnih koncentracija polutanata dolazi do zasićenja aktivnih centara, odnosno funkcionalnih grupa na površini sorbenata. Ispitivanje uticaja inicijalne koncentracije jona metala i boje je veoma važno, jer prirodne i otpadne vode različitog porekla mogu sadržati ispitivane polutante u veoma širokom opsegu koncentracija. Na osnovu hemijskog sastava vode, odnosno koncentracije metalnog jona ili boje, mogu se predvideti optimalni uslovi pri kojima će se ispitivani polutant ukloniti, povećanjem ili smanjenjem doze biosorbenta i na taj način može se postići veća iskorišćenost primjenjenog biosorbenta u šaržnom režimu rada.

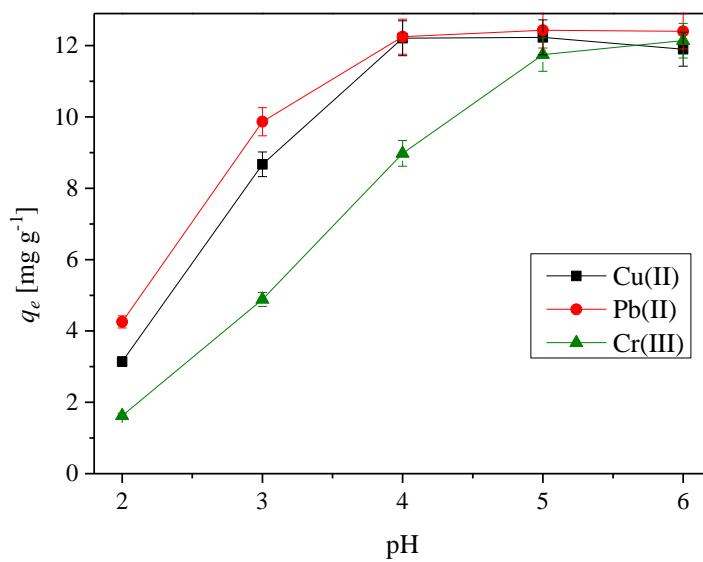
## 4.6. Uticaj pH na sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP

pH sredine je jedan od najvažnijih parametara koji utiče na efikasnost i prirodu sorpcionog procesa [Matheickal i sar., 1991; Matheickal i Yu, 1996]. pH sredine utiče na hemiju teških metala, kao što su: pojava hidrolize, kompleksiranje sa organskim i neorganskim ligandima, redoks reakcije i taloženje, ali i na specijaciju i dostupnost teških metala za biosorpciju. Sa druge strane, pH sredine utiče na prirodu i aktivnost funkcionalnih grupa. Uticaj pH na sorpcioni kapacitet Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona na xLVB i xZM ispitivan je na sledećim pH vrednostima: 2, 3, 4, 5, 6, a uticaj pH na sorpcioni kapacitet MP na xLVB i xZM je ispitana i na 7, 8 i 9 (slike 4.51 do 4.54). Rastvori jona teških metala koncentracije 50,0 mg dm<sup>-3</sup> su bili u kontaktu sa sorbentom (4,0 g dm<sup>-3</sup>) u periodu od 180 min, dok su rastvori MP koncentracije 100,0 mg dm<sup>-3</sup> bili u kontaktu sa sorbentom (1,0 g dm<sup>-3</sup>) u periodu od 120 minuta.

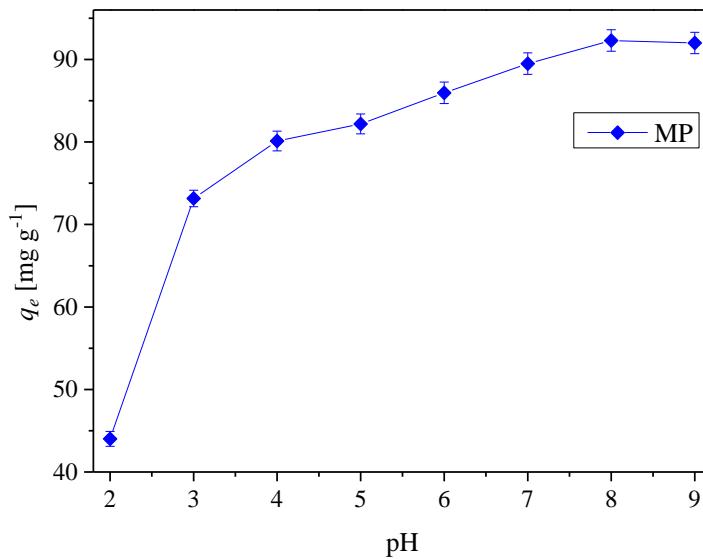
Ispitivanja za jone metala su vršena do pH 6, jer se na pH vrednostima iznad 5 javlja transformacija metala u formu hidroksida koji se taloži, pa se smanjenje koncentracije jona u rastvoru ne može pripisati samo procesu sorpcije.

Dobijeni rezultati prikazani na slikama od 4.51 do 4.54 i tabeli 4.4 pokazuju da biosorpcija jona metala i boje na xLVB i xZM značajno zavisi od pH sredine. U zavisnosti od pH vrednosti na kojoj se biosorpcija vrši, sorpcioni kapacitet za bakar pri sorpciji na xLVB se kreće u opsegu od 3,14 do 12,23 mg g<sup>-1</sup>, pri sorpciji olova na xLVB u opsegu od 4,25 do 12,43 mg g<sup>-1</sup>, pri sorpciji hroma na xLVB od 1,62 do 12,14 mg g<sup>-1</sup> i MP u opsegu od 44,02 do 92,30 mg g<sup>-1</sup>. Sorpcioni kapacitet za bakar na xZM se kreće u opsegu od 4,40 do 12,09 mg g<sup>-1</sup>, pri sorpciji olova sorpcioni kapacitet se kreće u opsegu od 5,01 do 12,40 mg g<sup>-1</sup>, sorpcioni kapacitet pri sorpciji hroma je u opsegu od 1,62 do 10,45 mg g<sup>-1</sup>, dok se sorpcioni kapacitet za MP pri sorpciji na xZM kreće u opsegu od 23,00 do 51,80 mg g<sup>-1</sup>.

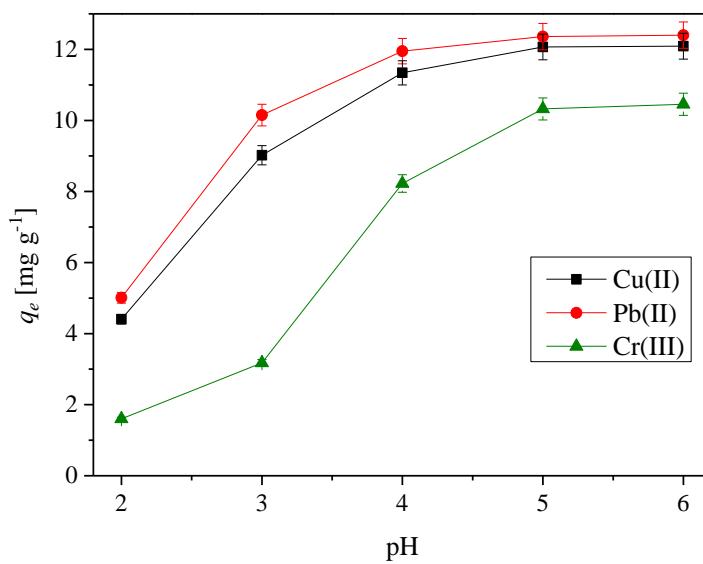
Generalno, sa porastom pH rastu i sorpcioni kapaciteti Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP. Sorpcioni kapaciteti naglo rastu do pH 4 za bakar i oovo, a za hrom do pH 5 na biosorbentima xLVB i xZM, iznad navedenih pH vrednosti sorpcioni kapaciteti se malo menjaju. Sorpcioni kapacitet za MP na xLVB naglo raste od 2 do 3, nakon toga postepeno raste do pH 8 kada se postiže maksimum sorpcije. Sorpcioni kapacitet prilikom sorpcije MP na xZM naglo raste do pH 6, a nakon toga je vidljiv blagi porast do pH 7 kada se postiže maksimum sorpcije.



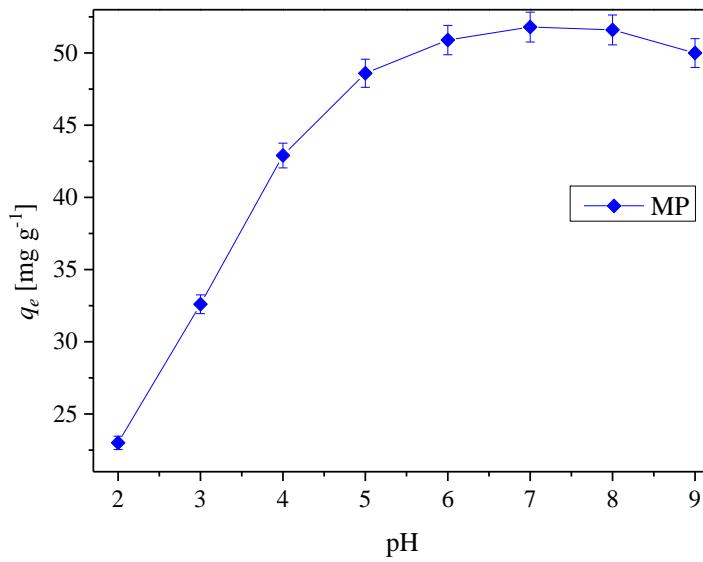
Slika 4.51. Uticaj pH rastvora na sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona na xLVB. Inicijalna koncentracija metala 50,0 mg dm<sup>-3</sup>, temperatura 20,0 ± 0,1 °C, doza xLVB 4,0 g dm<sup>-3</sup>, granulacija xLVB 0,8–1,25 mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja ± SD.



Slika 4.52. Uticaj pH rastvora na sorpciju MP na xLVB. Inicijalna koncentracija boje 100,0 mg dm<sup>-3</sup>, temperatura 20,0 ± 0,1 °C, doza xLVB 1,0 g dm<sup>-3</sup>, granulacija xLVB 0,8–1,25 mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja ± SD.



Slika 4.53. Uticaj pH rastvora na sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona na xZM. Inicijalna koncentracija metala je  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , doza xZM  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ , granulacija xZM  $0,8\text{--}1,25 \text{ mm}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .



Slika 4.54. Uticaj pH rastvora na sorpciju MP na xZM. Inicijalna koncentracija boje je  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , doza xZM  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ , granulacija xZM  $0,8\text{--}1,25 \text{ mm}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .

Tabela 4.4. Sorpcioni kapaciteti [mg g<sup>-1</sup>] xLVB i xZM na različitim pH vrednostima. Inicijalna koncentracija metala 50,0 mg dm<sup>-3</sup>, boje 100,0 mg dm<sup>-3</sup>, doza xLVB 4,0 g dm<sup>-3</sup> za uklanjanja metala i 1,0 g dm<sup>-3</sup> za uklanjanja MP.

<b>Biosorbent</b>	<b>Jon</b>	<b>pH</b>								
		<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	
<b>xLVB</b>	<b>Cu(II)</b>	3,14	8,67	12,21	12,23	11,90	<b>pHPZC = 7,82</b>			
	<b>Pb(II)</b>	4,25	9,86	12,25	12,43	12,40				
	<b>Cr(III)</b>	1,62	4,88	8,98	11,75	12,14				
	<b>MB</b>	44,02	73,15	80,12	82,19	85,96	89,50	92,30	92,00	
<b>xZM</b>	<b>Cu(II)</b>	4,40	9,02	11,34	12,07	12,09	<b>pHPZC = 7,19</b>			
	<b>Pb(II)</b>	5,01	10,15	11,95	12,36	12,40				
	<b>Cr(III)</b>	1,60	3,17	8,22	10,32	10,45				
	<b>MB</b>	23,00	32,60	42,90	48,60	50,90	51,80	51,60	50,00	

Vrednosti za pH<sub>PZC</sub> materijala xLVB i xZM iznose 7,82 i 7,19 (tabele 4.1. i 4.4). Smatra se da je površina biosorbenata na nižim pH vrednostima od pH<sub>PZC</sub> pozitivno nanelektrisana zbog protonizacije kiselinskih centara, odnosno ligandi biosorbenta su okruženi H<sup>+</sup> ionima tako da aktivna površina postaje pozitivna, što bi trebalo da implicira elektrostatičko odbijanje katjona metala sa površine biosorbenta. S povećanjem pH iznad pH<sub>PZC</sub> površina postaje negativnija, dolazi do deprotonizacije aktivnih centara ili funkcionalnih grupa površine pri čemu gustina negativnog nanelektrisanja raste, a samim tim elektrostatičko odbijanje katjona metala i boje opada pa je i sorpcija povećana [Nadeem i sar., 2008; Nuhoglu i Oguz, 2003; Ofomaja i sar. 2009].

Međutim, vrednost pH<sub>PZC</sub> predstavlja srednju vrednost kao posledicu protovanja/deprotonovanja svih funkcionalnih grupa osim ksantsatske, koja je jako kisela, i ne protonizuje se u primenjenim uslovima određivanja pH<sub>PZC</sub>. Zbog toga su na površini materijala xLVB i xZM, ksantsaske funkcionalne grupe uvek negativno nanelektrisane na vrednostima ispod pH<sub>PZC</sub>, zbog čega pokazuju visoku efikasnost uklanjanja ispitivanih katjona u ovim uslovima. Kada je pH iznad pH<sub>PZC</sub>, aktivni centri/funkcionalne grupe imaju izraženije negativno nanelektrisanje i pokazuju veliki afinitet za suprotno nanelektrisane jone, odnosno katjone.

Funkcionalne grupe koje karakterišu xLVB i xZM (ksantatske, karboksilne, hidroksilne) su u obliku natrijumovih soli u primenjenim uslovima. Ove negativno nanelektrisane grupe, a najviše ksantatska i karboksilna, imaju visok afinitet za sorpciju pozitivno nanelektrisanih iona, gde u značajnoj meri mehanizam vezivanja čini jonska izmena. Pored jonske izmene, uključeni su i drugi mehanizmi vezivanja katjona, kao što su: fizička sorpcija, hemisorpija, kompleksiranje i taloženje.

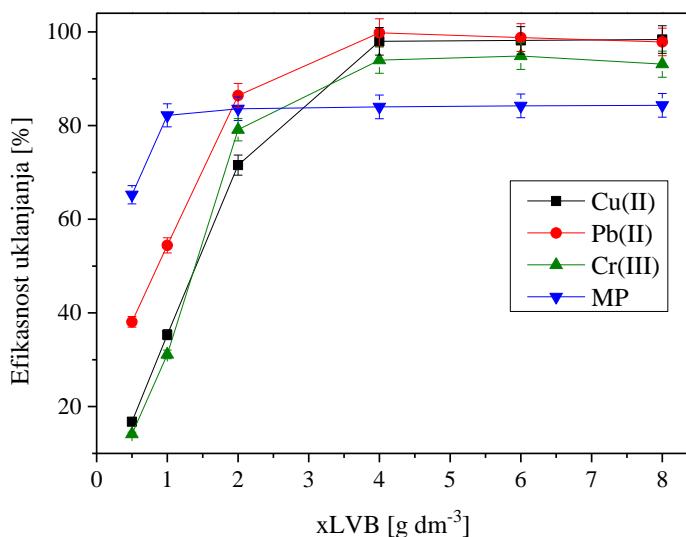
Pored stanja površine, specijacija teških metala igra vaznu ulogu prilikom sorpcije na xLVB i xZM [Witek-Krowiak i Reddy, 2013]. Metalni katjoni se, u zavisnosti od pH u vodenoj sredini, mogu konvertovati u različite proizvode hidrolize. Kao što je objašnjeno u poglavlju 2.5.1, dominantna jonska vrsta bakra u opsegu pH od 2 do 6 su Cu(II) joni, pa se može reći da xLVB i xZM vezuju ovu jonsku vrstu. Kod olova, dominantna jonska vrsta do pH 4 je Pb(II) (poglavlje 2.5.2). Povećanjem pH sredine između 4 i 6 nalaze se približno jednake koncentracije Pb(II) i Pb(OH)<sup>+</sup> joni, pa se na osnovu grafika 4.51 i 4.53 može se zaključiti da xLVB i xZM uklanjuju podjednako dobro obe jonske vrste. Na pH do 2 dominantna jonska vrsta hroma je Cr(III) (poglavlje 2.5.3). Na pH 3 prisutne su skoro iste količine Cr<sup>3+</sup> i CrOH<sup>2+</sup>, sa daljim porastom pH od 3 do 5 postoje sledeće jonske vrste: Cr<sup>3+</sup>, Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, CrOH<sup>2+</sup>, među kojima je najzastupljenija CrOH<sup>2+</sup> [Witek-Krowiak i Reddy, 2013]. Imajući ovo u vidu, može se prepostaviti da xLVB i xZM jednako dobro vezuju ove jonske vrste kao i Cr(III) jon.

Na osnovu rezultata uticaja pH na sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP kao optimalni pH izabrana je vrednost 5.

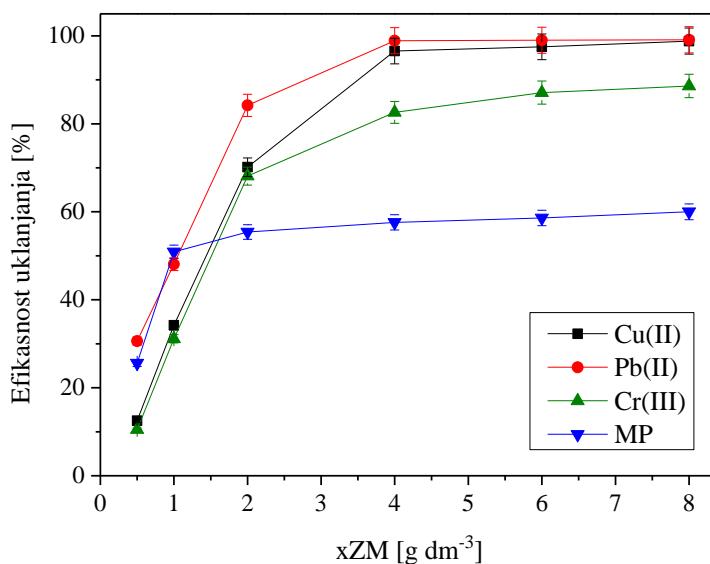
## 4.7. Uticaj doze biosorbenta

Uticaj doze biosorbenta ispitana je pri početnim koncentracijama od  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$  za jone metala i  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  za MP,  $\text{pH } 5,0 \pm 0,1$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , granulacija xLVB i xZM  $0,8\text{--}1,25 \text{ mm}$ . Doza biosorbenta je ispitivana pri sledećim vrednostima:  $0,5, 1, 2, 3, 4, 6$  i  $8 \text{ g dm}^{-3}$ . Rezultati su predstavljeni na slikama 4.55 i 4.56.

Prilikom povećanja doze biosorbenta xLVB i xZM dolazi do naglog porasta stepena uklanjanja do koncentracije od  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za uklanjanje jona metala i  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  za uklanjanje MP na xLVB i xZM. Pri povećanju koncentracije biosorbenata od  $4,0$  do  $8,0 \text{ g dm}^{-3}$  dolazi ili do neznatnog povećanja ili do blagog pada stepena uklanjanja (kod xLVB prilikom povećanja doze biosorbenta od  $6,0$  do  $8,0 \text{ g dm}^{-3}$  za uklanjanje Pb(II) i Cr(III) jona).



Slika 4.55. Uticaj doze biosorbenta na efikasnost uklanjanja Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih rastvora pomoću xLVB. Inicijalna koncentracija metala  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , koncentracija MP  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , granulacija xLVB  $0,8\text{--}1,25 \text{ mm}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.



Slika 4.56. Uticaj doze biosorbenta na efikasnost uklanjanja Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih model rastvora pomoću xZM. Inicijalna koncentracija metala  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , koncentracija MP  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , granulacija xLVB  $0,8\text{--}1,25 \text{ mm}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .

Veliko povećanje stepena uklanjanja za doze sorbenta od  $0,5$  do  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ , kod uklanjanja ispitivanih metala i od  $0,5$  do  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  kod uklanjanja boje MP, može se pripisati povećanju broja aktivnih centara, odnosno funkcionalnih grupa dostupnih za vezivanje jona metala i boje.

Mala promena stepena uklanjanja pri daljem povećanju doze do  $8,0 \text{ g dm}^{-3}$  ili čak opadanje stepena uklanjanja može se pripisati sledećim faktorima [Nadeem i sar., 2008; Ofomaja i sar., 2010; Özer i sar., 2004]:

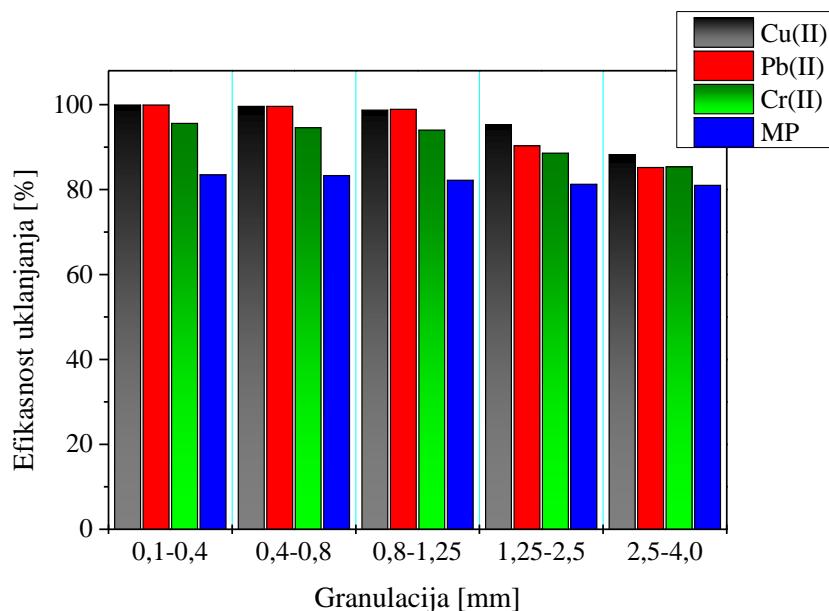
- U sistemu postoji veća količina aktivnih centara na površini nego što je nužno za vezivanje jona metala ili boje, pri konstantnoj koncentraciji, zbog čega sorpcioni centri ostaju nezasićeni tokom procesa i sorpcioni kapacitet biosorbenata nije u potpunosti iskorišćen [Zou i sar., 2006].
- Drugi faktor koji može uticati na stagnaciju ili na smanjenje efikasnosti sorpcije je agregacija/aglomeracija. Ovde se javlja smanjenje efektivne površine i dostupnih aktivnih centara biosorbenta pri većim dozama, usled slepljivanja ili agregacije što

može dovesti do povećanja difuzionog puta [Özer i sar., 2004]. Veća doza sorbenta može dovesti i do smanjenja efikasnosti mešanja, pa dolazi do usporavanje razmene mase.

Na osnovu rezultata uticaja doze biosorbenta za sorpcione tretmane Cu(II), Pb(II) i Cr(III) odabrana je optimalna vrednost  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ , odnosno za sorpcione tretmane boje MP  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ .

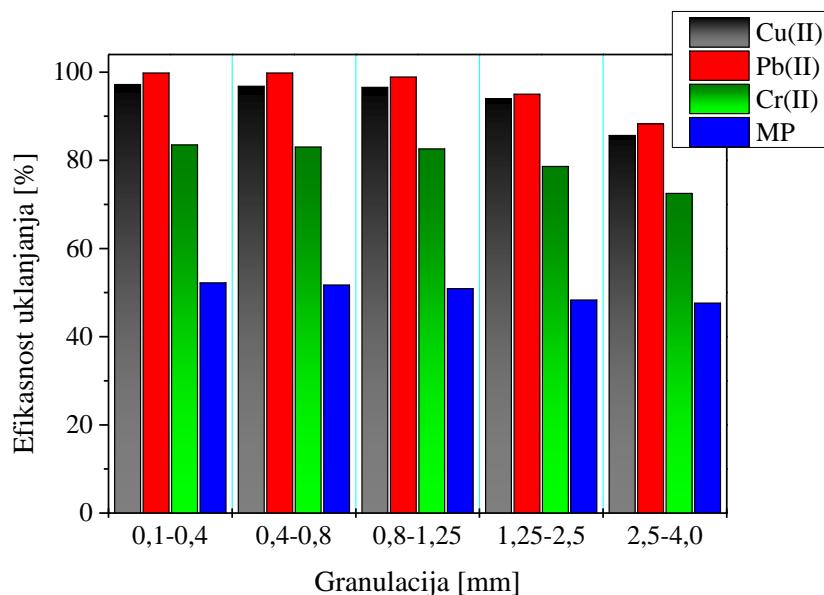
## 4.8. Uticaj veličine čestica biosorbenta

Uticaj veličine čestica ili granulacije je ispitana pri početnoj koncentraciji od  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$  za jone metala i  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  za MP,  $\text{pH } 5,0 \pm 0,1$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , doza xLVB i xZM  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za sorpciju metala i  $1,0 \text{ g}$  za sorpciju MP. Granulacija biosorbenta je ispitivana u sledećem opsegu:  $0,1 - 0,4$ ,  $0,4 - 0,8$ ,  $0,8 - 1,25$  i  $2,5 - 4,0 \text{ mm}$ . Rezultati su prikazani na slikama 4.57 i 4.58 i pokazuju da sa smanjenjem veličine čestica dolazi do povećanja efikasnosti uklanjanja za Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM. Nagli porast stepena uklanjanja može se uočiti smanjenjem granulacije od  $2,5 - 4 \text{ mm}$  do  $0,8 - 1,25 \text{ mm}$ . Sa smanjenjem veličine čestica od  $0,8 - 1,25$  do  $0,1 - 0,4 \text{ mm}$  uočen je blagi porast stepena uklanjanja za xLVB i xZM i to za Cu(II) jone od 1,2 % za Pb(II) od 1,1 %, Cr(III) 1,6 % i 2,6 % prilikom uklanjanja MP pomoću xLVB. Kod xZM razlika u stepenu uklanjanja sa smanjenjem veličine čestica od  $0,8 - 1,25$  do  $0,1 - 0,4 \text{ mm}$  je za Cu(II) jone od 1,7 %, za Pb(II) 1,1 %, Cr(III) 1,9 % i 2,0 % prilikom uklanjanja MP.



Slika 4.57. Uticaj granulacije na efikasnost uklanjanja Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih model rastvora primenom xLVB. Inicijalna koncentracija metala  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , boje  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xLVB  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za eksperimente uklanjanja metala i  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  za eksperimente uklanjanja MP. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .

Smanjenjem veličine čestica dolazi do povećanja specifične površine biosorbenta, a time i broja aktivnih centara za vezivanje polutanata [Sengil i Özcar, 2008]. Sa smanjenjem veličine čestica, veća je i dostupnost pora i aktivnih grupa u unutrašnjosti materijala, a koje nisu dostupne kod većih granulacija pa samim tim dolazi do olakšane difuzije i veće efikasnosti procesa [Pavasant i sar., 2006]. Prilikom sinteze ksantovanih biosorbenata xLVB i xZM i njihovom kasnijom primenom u sorpcionim eksperimentima treba voditi računa o veličini čestica i naći optimalnu granulaciju koja će zadovoljiti postupak ksantovanja u smislu optimalnog uvođenja ksantatske grupe i lakšu manipulaciju sorbentom. Kao što je rečeno, efikasnost ksantovanja će biti veća ako je biosorbent manje granulacije (veći broj mesta gde je moguće vezati ksantatsku grupu), a xLVB i xZM će biti efikasniji u kasnijim sorpcionim eksperimentima, međutim, s veličinom čestica 0,1 – 0,4 i 0,4 – 0,8 mm teško je manipulisati u postupku sinteze biosorbenta (otežano odvajanje od rastvora, filtracija i dekantovanje, flotiranje čestica) i otežana primena frakcije u šaržnim sorpcionim eksperimentima, a još teže kod eksperimenata u koloni (dolazi do drastičnog smanjenja protoka i začepljenja).

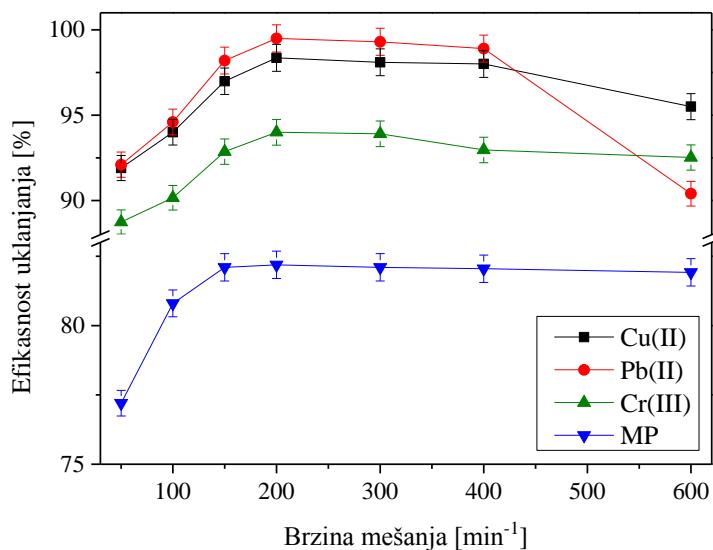


Slika 4.58. Uticaj granulacije na efikasnost uklanjanja Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih model rastvora primenom xZM. Inicijalna koncentracija metala  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , boje  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xZM  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za eksperimente uklanjanja metala i  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  za eksperimente uklanjanja MP. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .

Na osnovu rezultata uticaja veličine čestica na sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP kao optimalna granulacija u svim ostalim eksperimentima izabran je opseg veličina čestica od 0,8 – 1,25 mm. Kod ovog opsega veličina čestica nema nedostataka koji se ispoljavaju kod manjih frakcija, dok se efikasnost sorpcije veoma malo menja u poređenju sa frakcijama manjih dimenzija.

## 4.9. Uticaj brzine mešanja

Uticaj brzine mešanja je ispitana pri početnoj koncentraciji od  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$  za jone metala i  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$  za MP, pH je  $5,0 \pm 0,1$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , doza biosorbenta  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za xLVB i xZM za sorpciju metala i  $1,0 \text{ g}$  za sorpciju MP. Rezultati su prikazani na slikama 4.59 i 4.60. Uticaj brzine mešanja je ispitivan na sledećim brzinama: 50, 100, 150, 200, 300, 400 i  $600 \text{ min}^{-1}$ .

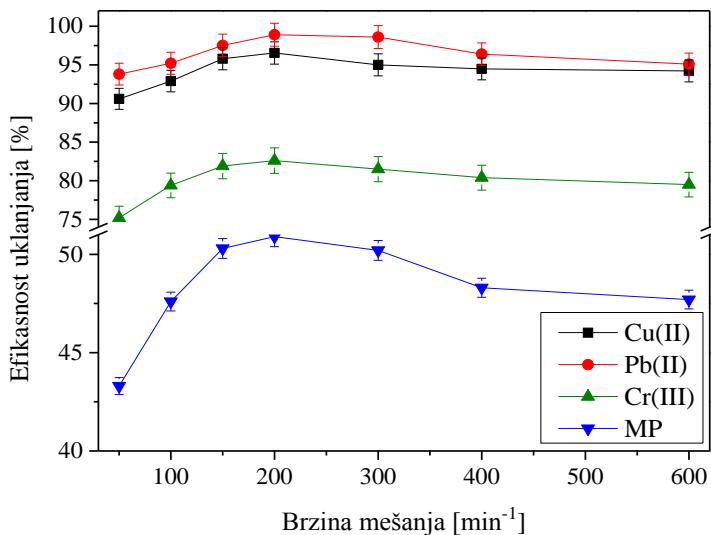


Slika 4.59. Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih model rastvora primenom xLVB. Inicijalna koncentracija metala  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , boje  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xLVB  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za sorpciju metala i  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  za sorpciju MP. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

Efikasnost uklanjanja se povećava sa porastom brzine mešanja i dostiže maksimum, posle koga dolazi do opadanja efikasnosti tretmana. Pri porastu brzine mešanja od 50 do  $200 \text{ min}^{-1}$  efikasnost uklanjanja Cu(II) jona na xLVB se povećala sa 91,90 na 98,36 %. Kod Pb(II) jona došlo je do povećanja od 92,10 na 99,50 %, dok je kod Cr(III) jona i boje MP došlo do povećanja 88,74 na 94,00 % i 77,20 na 82,19, respektivno. Najmanji uticaj brzine mešanja postoji kod uklanjanja MP na xLVB.

Kod uklanjanja Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM, efikasnost uklanjanja raste sa povećanjem brzine od 50 do  $200 \text{ min}^{-1}$  i to za Cu(II) jone od 90,6 do 96,54 %, za Pb(II) jone

od 93,80 na 98,90 % i za Cr(III) jone od 75,2 do 82,6 %. Efikasnost uklanjanja MP takođe raste sa povećanjem brzine od 50 do 200  $\text{min}^{-1}$  od 43,31 do 50,91 % na xZM.



Slika 4.60. Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih model rastvora primenom xZM. Inicijalna koncentracija metala  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , boje MP  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza xZM  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za sorpciju metala i  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  za sorpciju MP. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

Sorpciju kontroliše ili film (sloj rastvora na spoljašnjoj površini sorbenta – eksterni prenos mase) ili difuzija kroz pore čestica (interni prenos mase), u zavisnosti od brzine mešanja u sistemu. Ako je mešanje slabog intenziteta, granični sloj oko čestica će biti „debeo“ i difuzija kroz njega će biti ograničavajući korak. Efikasnost prenosa mase se povećava sa povećanjem brzine mešanja, jer dolazi do smanjenja debljine graničnog sloja oko čestica. Zato se joni brže sorbuju na površini biosorbenta. Ako se postigne adekvatno mešanje, difuzija kroz granični sloj će se povećati do tačke kada difuzija kroz pore postaje ograničavajući korak [Benefield, 1982; Nuhoglu i Malkoc, 2009; Rehman i sar., 2011]. Iz tog razloga dodatno povećanje brzine mešanja neće povećati efikasnost uklanjanja ili efikasnost biosorpcije. Povećanje brzine može dovesti i do vrtložnih fenomena (tvister efekat), odnosno do smanjenja kontakta između čvrste i tečne faze, pa dolazi do delimičnog opadanja stepena uklanjanja na višim brzinama ( $400\text{--}600 \text{ min}^{-1}$ ) [Dong, 2006; Selatnia i sar., 2004; Selatnia i sar., 2005].

Optimalna vrednost brzine mešanja definisana je prema najvećem stepenu sorpcije za jone metala i boje MP i iznosi  $200 \text{ min}^{-1}$ . Ova brzina je korišćena u svim daljim eksperimentima.

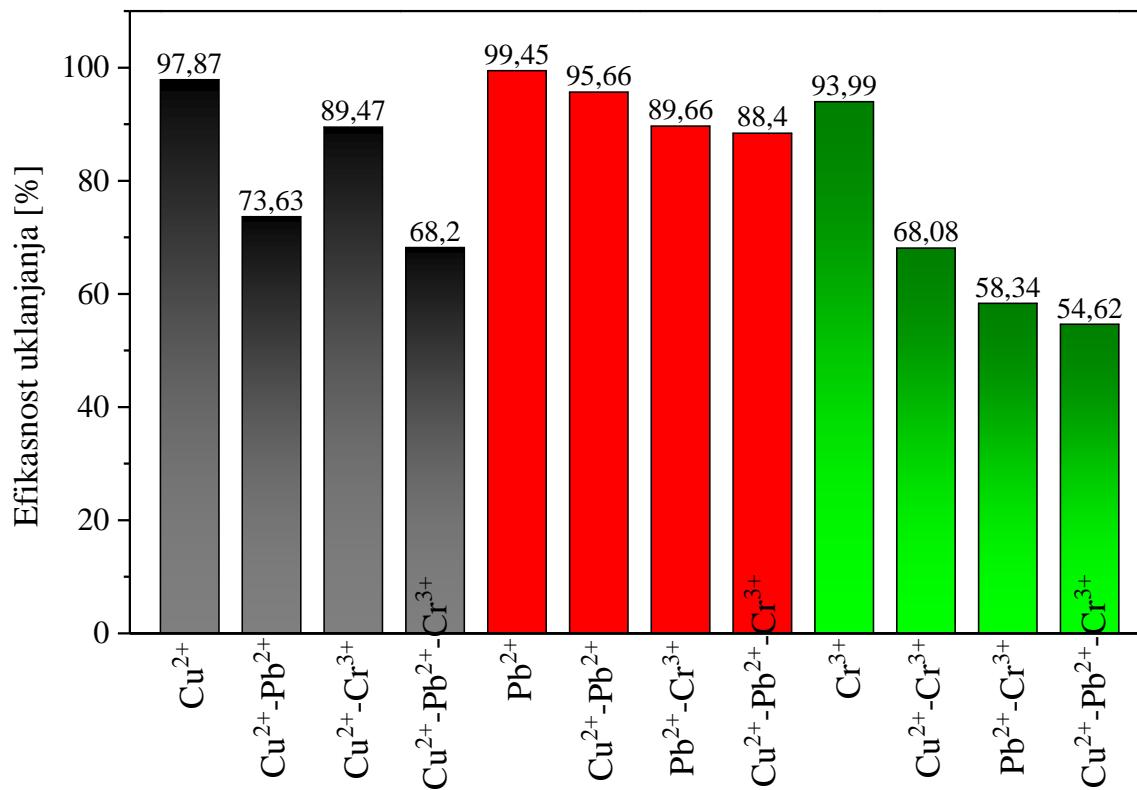
## 4.10. Međusobni uticaj jona metala na njihovo uklanjanje

U otpadnim i prirodnim vodama obično se može naći veći broj različitih metala. Prisustvo više od jednog metala u tretiranim vodama može izazvati međusobni uticaj, što je posledica njihovog takmičenja za vezivanje na aktivne centre. Ova pojava zavisi od sledećih parametara: koncentracije metala, prirode biosorbenta, doze biosorbenta, pH i dr.

Konkurentna sorpcija Cu(II), Pb(II) i Cr(III) jona u binarnim i ternernim sistemima je posmatrana na pH 5,0, temperaturi  $20,0 \pm 0,1$  °C i dozi biosorbenta  $4,0\text{ g dm}^{-3}$ . Koncentracija metala u ispitivanom vodenom rastvoru je bila  $50,0\text{ mg g}^{-1}$  svakog metala u binarnoj i ternernoj smeši. Ispitivane binarne smeše su: Cu(II)-Pb(II), Cu(II)-Cr(III) i Pb(II)-Cr(III) i ternerna smeša Cu(II)-Pb(II)-Cr(III). Rezultati su prikazani na slici 4.61.

Efikasnost uklanjanja Cu(II), Pb(II) i Cr(III) jona u binarnim i ternernim sistemima na xLVB je niži u poređenju sa stepenom uklanjanja pojedinačnih jona metala u rastvoru. Efikasnost uklanjanja Cu(II) na xLVB početne koncentracije od  $50,0\text{ mg dm}^{-3}$  iznosio je 97,87 %, međutim, u binarnoj smeši Cu(II)-Pb(II) i Cu(II)-Cr(III), efikasnost uklanjanja bakra opada i iznosi 73,63 % i 89,47 %, respektivno. U ternernoj smeši Cu(II)-Pb(II)-Cr(III) efikasnost uklanjanja bakra beleži najveći pad i iznosi 68,20 %. Efikasnost uklanjanja Pb(II) se najmanje smanjila i to sa 99,45 %, kada je u rastvoru bio prisutan pojedinačni ion metala, na 92,74 % u binarnoj smeši Cu(II)-Pb(II) i 95,66 % u binarnoj smeši sa Pb(II)-Cr(III). U ternernoj smeši Cu(II)-Pb(II)-Cr(III) efikasnost uklanjanja olova iznosi 88,40 %. Efikasnost uklanjanja Cr(III) kao pojedinačnog jona iznosi 93,99 %, međutim, u smeši sa Pb(II) i Cu(II) efikasnost uklanjanja opada na 68,08 % u smeši sa Cu(II) i 58,34 % u smeši sa Pb(II). U ternernoj smeši kada je prisutan Cr(III) zajedno sa Cu(II) i Pb(II) efikasnost uklanjanja ima najveći pad i iznosi 54,62 %.

Efikasnost biosorpcije Cu(II) u binarnim smešama opada oko 24 % u smeši sa Pb(II) i 8 % u smeši sa Cr(III), u ternernoj smeši efikasnost biosorpcije Cu(II) opada oko 30 %. Biosorpcija Pb(II) u binarnim i ternernim smešama najmanje opada i iznosi oko 7 % za smešu sa Cu(II), 4 % za smešu sa Cr(III) i oko 11 % u ternernoj smeši. Efikasnost biosorpcije Cr(III) na xLVB u binarnim smešama opada oko 26 % u smeši sa Cu(II) i 36 % u smeši sa Pb(II), u ternernoj smeši efikasnost biosorpcije Cr(III) opada oko 39 %.

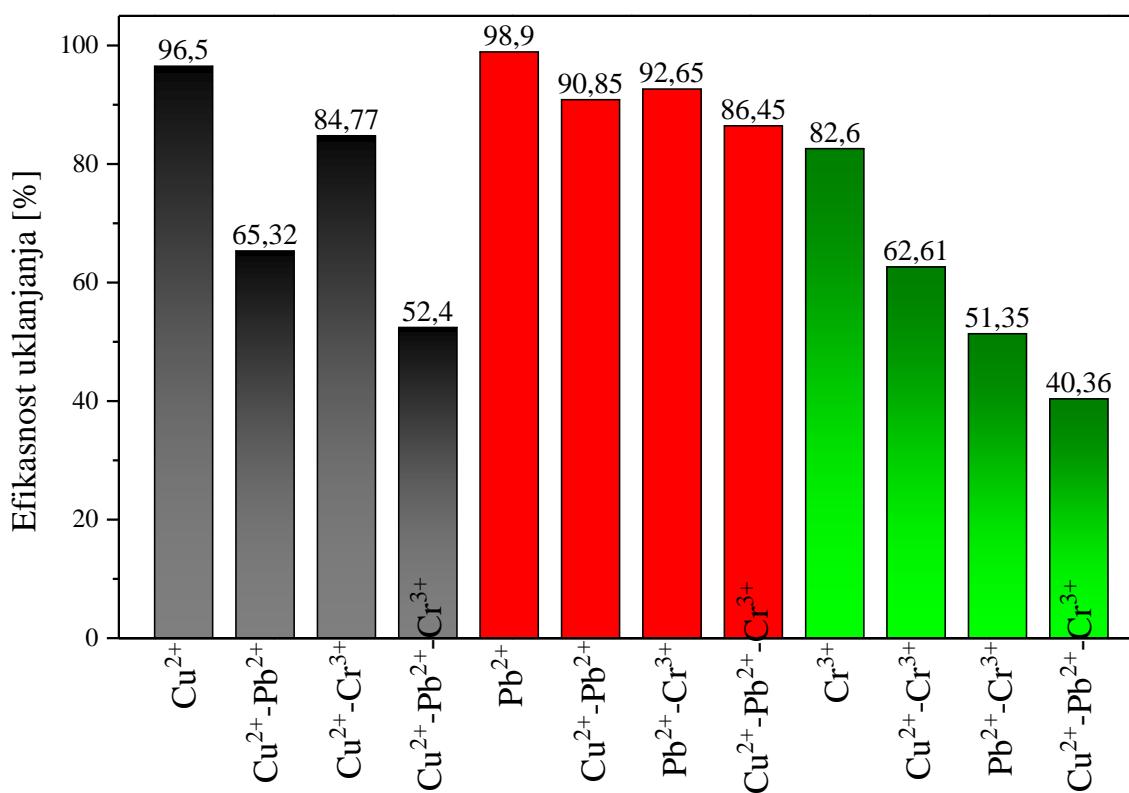


Slika 4.61. Međusobni uticaj Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona u binarnim i ternernim sistemima na stepen uklanjanja pomoću xLVB. Inicijalna koncentracija pojedinačnog metala u smeši je  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , kontaktno vreme 180 min,  $\text{pH } 5,0 \pm 0,1$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , koncentracija xLVB  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ , granulacija xLVB 0,8–1,25 mm. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .

Efikasnost uklanjanja Cu(II), Pb(II) i Cr(III) jona u binarnim i ternernim sistemima na xZM je niži u poređenju sa stepenom uklanjanja pojedinačnih jona metala u rastvoru (slika 4.62). Efikasnost uklanjanja Cu(II) na xZM početne koncentracije od  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$  iznosio je 97,87 %, međutim kod binarne smeši Cu(II)-Pb(II) i Cu(II)-Cr(III), efikasnost uklanjanja Cu(II) je opao i iznosi 65,32 % i 84,77 %, respektivno. U ternernoj smeši Cu(II)-Pb(II)-Cr(III) efikasnost uklanjanja Cu(II) beleži najveći pad i iznosi 52,40 %. Efikasnost uklanjanja Pb(II) se najmanje smanjila i to sa 98,90 % kada je u rastvoru bio prisutan pojedinačni jon metala na 90,85 % u binarnoj smeši Cu(II)-Pb(II) i 92,65 % u binarnoj smeši sa Pb(II)-Cr(II). U ternernoj smeši Cu(II)-Pb(II)-Cr(III) efikasnost uklanjanja Pb(II) iznosi 86,45 %. Efikasnost uklanjanja Cr(III) kao pojedinačnog jona iznosi 82,60 % međutim, u smeši sa Pb(II) i Cu(II) efikasnost uklanjanja opada na 62,61 % u smeši sa Cu(II)

i 51,35 % u smeši sa Pb(II). U ternernoj smeši kada je prisutan Cr(III) zajedno sa Cu(II) i Pb(II) efikasnost uklanjanja ima najveći pad i iznosi 40,36 %.

Efikasnost biosorpcije Cu(II) u binarnim smešama opada oko 31 % u smeši sa Pb(II) i 12 % u smeši sa Cr(III), u ternernoj smeši efikasnost biosorpcije Cu(II) opada oko 44 %. Biosorpcija Pb(II) u binarnim i ternernim smešama najmanje opada i iznosi oko 8 % za smešu sa Cu(II), 6 % za smešu sa Cr(III) i oko 12 % u ternernoj smeši sa Cu(II) i Cr(III). Efikasnost biosorpcije Cr(III) na xZM u binarnim smešama opada oko 20 % u smeši sa Cu(II) i 31 % u smeši sa Pb(II), u ternernoj smeši efikasnost biosorpcije Cr(III) opada oko 42 %.



Slika 4.62. Međusobni uticaj Cu(II), Pb(II), Cr(III) jona u binarnim i ternernim sistemima na stepen uklanjanja pomoću xZM. Inicijalna koncentracija pojedinačnog metala u smeši je  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , kontaktno vreme 180 min, pH  $5,0 \pm 0,1$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , koncentracija xZM  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ , granulacija xZM  $0,8\text{--}1,25 \text{ mm}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .

Kada je prisutno više jonskih vrsta u rastvoru pri konstantnoj dozi sorbenta, dolazi do konkurenčije za aktivna mesta na površini biosorbenata. Kao posledica, smanjuje se broj

dostupnih aktivnih mesta i sorpcija je manje efikasna u odnosu na sorpciju pojedinačnih jona [Akar i sar., 2005].

Brojni faktori utiču na prvenstvo vezivanja određenih jonskih vrsta za sorbente u biosorpciji. Vezivanje metalnih jona na biosorbente zavisi od fizičko-hemijskih svojstava metalnih jona. Sa povećanjem jonskog radiusa povećava se i efikasnost uklanjanja metala [Chong i Volesky, 1995]. Jonski radius raste u sledećem nizu: Cr(III) < Cu(II) < Pb(II). Ovim redosledom raste efikasnost vezivanja metalnih jona pomoću xLVB i xZM u binarnim i tternernim smešama, odnosno, najmanji pad uklanjanja se desio kod vezivanja olova, nešto veći pad bakra, a najveći pad prilikom sorpcije jona hroma u smeši, u odnosu na sistem sa jednim jonom.

Razlika u sorpcionim afinitetima može se objasniti i razlikama u elektronegativnosti ispitivanih metala. Elektronegativnost opada sledećim redom Pb(II) > Cu(II) > Cr(III), što odgovara eksperimentalno dobijenim rezultatima.

Vezivanje metalnih jona može se objasniti i principom tvrdih i mekih kiselina i baza (HSAB, hard and soft acids and bases) [Winter, 1994]. Ksantatska grupa, koja sadrži sumpor, spada u meke baze i ima veliki afinitet za metale koji su klasifikovani kao meke kiseline. Ona uzrokuje da ksantovani materijali xLVB i xZM imaju mnogo veći afinitet i kapacitet sorpcije u odnosu na osnovnu biomasu [Kostic i sar. 2011]. Pb(II) i Cu(II) spadaju u granični slučaj, dok Cr(III) spada u tvrde kiseline, pa se po ovoj teoriji može objasniti i najmanji afinitet za vezivanje Cr(III) jona. Razlika u stepenu uklanjanja između olova i bakra po HSAB teoriji može se objasniti mogućnošću formiranja kovalentnog kompleksa sa mekom bazom (ksantatska grupa). Kovalentni indeks za olovo iznosi 6,41, a za bakar 2,64, što znači da olovo ima jači afinitet prema slobodnom elektronskom paru atoma sumpora sa kojim može da formira kompleks [Khalir i sar., 2011].

## 4.11. Kinetika biosorpcije

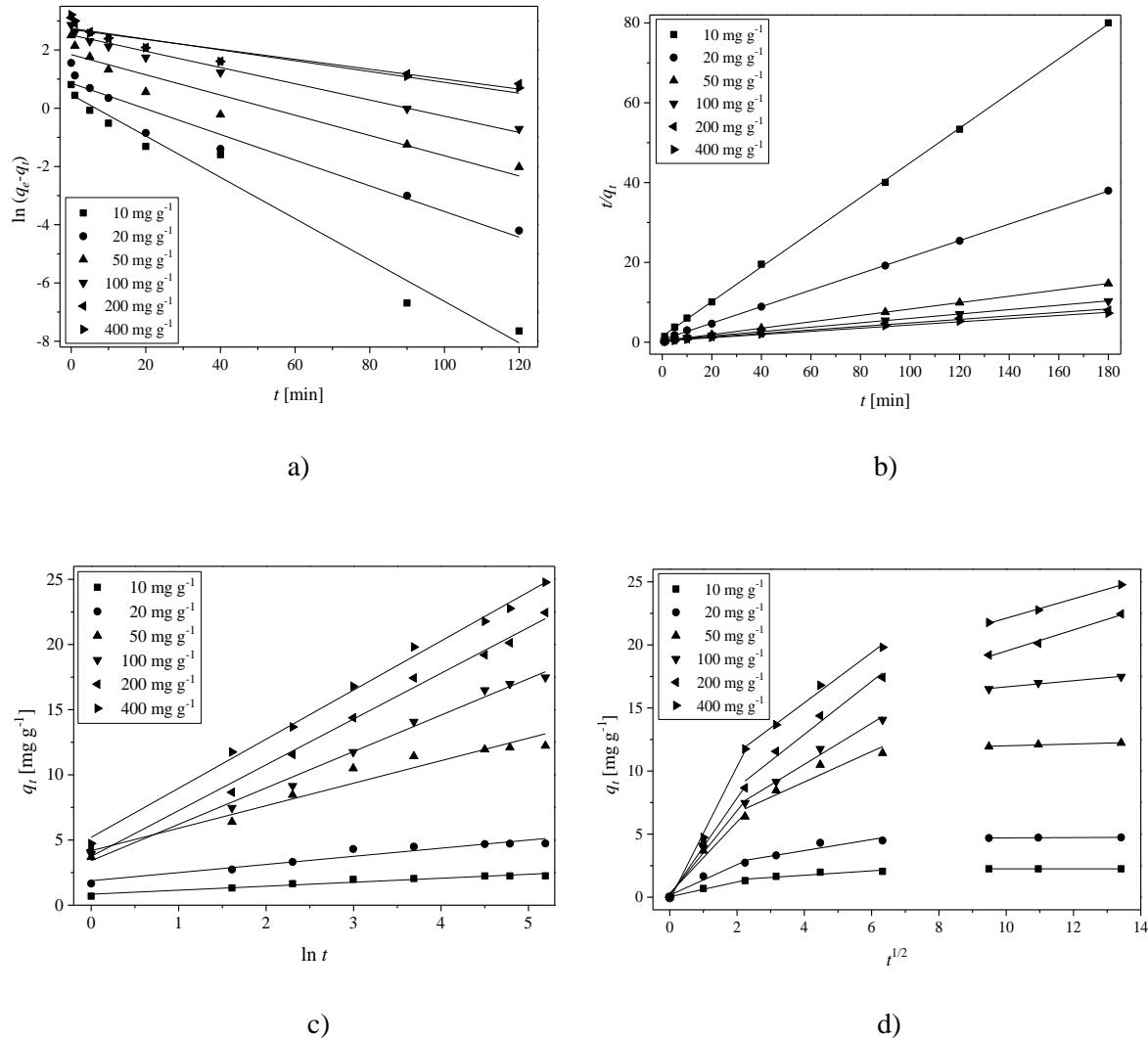
Kako bi se pronašao kinetički model koji najbolje opisuje sorpciju ispitivanih jona metala i boje na xLVB i xZM, dobijeni eksperimentalni podaci su analizirani korišćenjem Lagergrenovog kinetičkog modela pseudo-prvog reda, Hoovog kinetičkog modela pseudo-drugog reda, Elovičevog kinetičkog modela i modela difuzije unutar čestice. Karakteristični parametri korišćenih kinetičkih modela izračunati su iz nagiba i odsečka odgovarajućih zavisnosti karakterističnih za svaki model. Sve tačke koje predstavljaju eksperimentalno dobijene vrednosti „fitovane“ su linearne. Primenom odgovarajućih parametara fitovanja izračunate su vrednosti nagiba i odsečka, i na osnovu ovih vrednosti konstante primenjenih modela. Za obradu podataka korišćen je program OriginPro 9,0 (OriginLab Corporation, SAD). Na osnovu koeficijenta determinacije ( $r^2$ ), koji predstavlja meru slaganja eksperimentalnih podataka sa primenjenim modelom, definisan je model koji najbolje opisuje promenu koncentracije tokom sorpcije. Proces uklanjanja metala i boje iz vodene faze može se opisati kao heterogena reakcija čvrsto-tečno.

### 4.11.1. Kinetika sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB

U tabelama 4.5 do 4.8 su prikazani karakteristični parametri koji su izračunati iz nagiba i odsečka dobijenih pravih primenjenih kinetičkih modela. Grafički prikazi slaganja eksperimentalnih podataka sorpcije ispitivanih metala i boje na xLVB, sa primenjenim kinetičkim modelima dati su na slikama 4.63 do 4.66.

Tabela 4.5. Parametri primenjenih kinetičkih modela u zavisnosti od početne koncentracije Cu(II) jona za sorpciju na xLVB

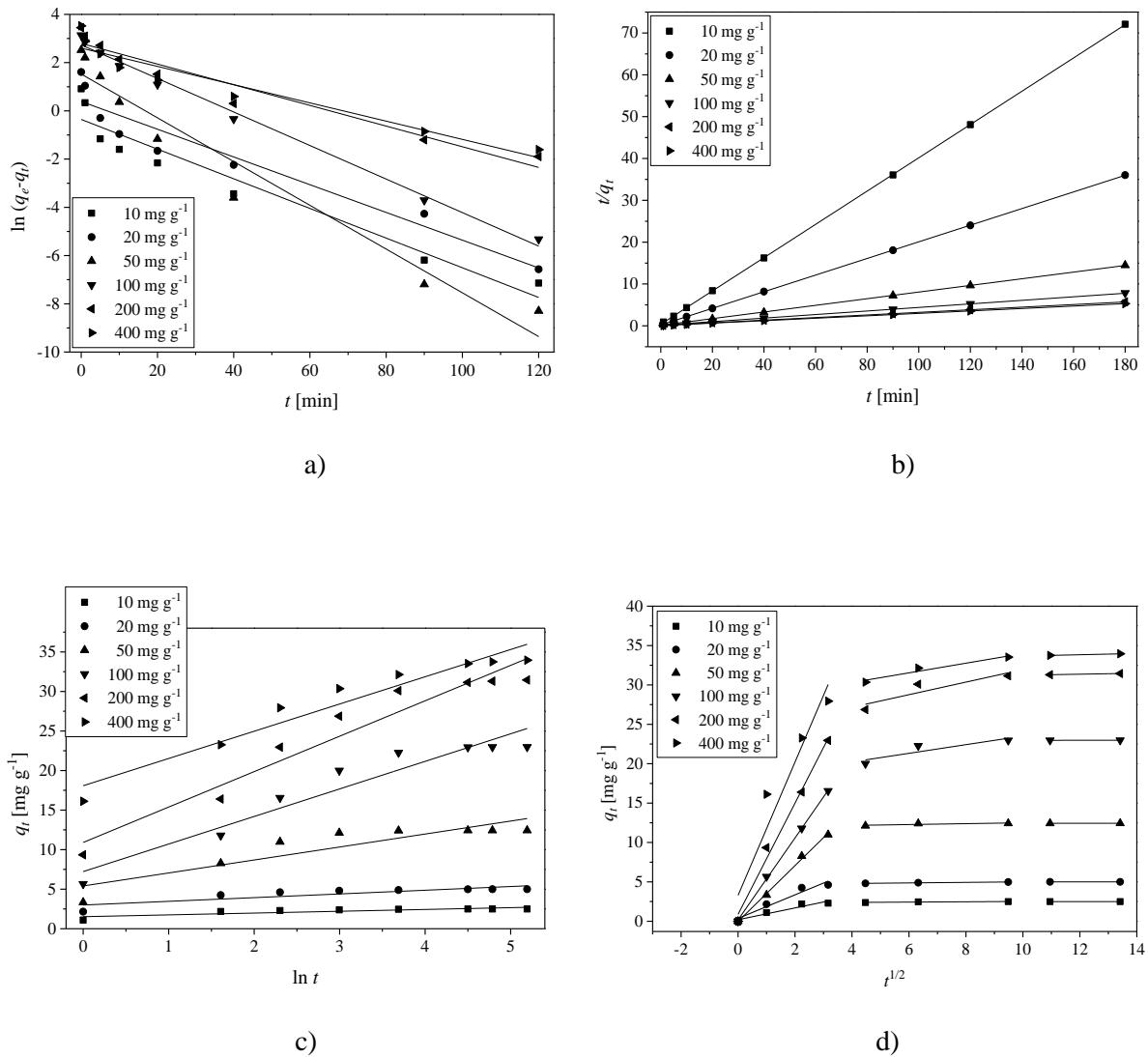
Konc.	10	20	50	100	200	400
$q_e^{\text{exp}}$	2,25	4,74	12,23	17,48	22,45	24,78
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0710	0,0441	0,0347	0,0279	0,0170	0,0186
$q_e^{\text{cal}}$	1,59	2,36	6,31	12,34	14,92	15,58
$r^2$	0,973	0,938	0,908	0,975	0,873	0,874
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	0,1279	0,0670	0,0205	0,0064	0,0043	0,0047
$q_e^{\text{cal}}$	2,30	4,83	12,49	18,18	22,77	25,06
$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,998	0,993	0,996
<b>Elovičev model</b>						
$\alpha$	4,85	12,66	19,39	9,48	10,20	15,00
$\beta$	3,2700	1,6030	0,5788	0,3581	0,2847	0,2655
$r^2$	0,933	0,918	0,938	0,989	0,992	0,994
<b>Model difuzije unutar čestice</b>						
$K_{id1}$	0,5858	1,2111	2,8310	3,3222	3,8643	5,2731
$C_1$	0,0372	0,1589	0,3063	0,2138	0,1283	-0,1923
$r^2$	0,984	0,935	0,955	0,984	0,996	0,995
$K_{id2}$	0,1744	0,4394	1,2060	1,6276	2,0998	1,9906
$C_2$	1,0420	1,9353	4,3105	4,0199	4,5062	7,4497
$r^2$	0,773	0,819	0,863	0,982	0,971	0,989



Slika 4.63. Kinetika sorpcije Cu(II) jona na xLVB: a) pseudo-prvi red, b) pseudo-drugi red, c) Elovičev kinetički model i d) kinetički model difuzije unutar čestice

Tabela 4.6. Parametri primenjenih kinetičkih modela u zavisnosti od početne koncentracije Pb(II) jona za sorpciju na xLVB

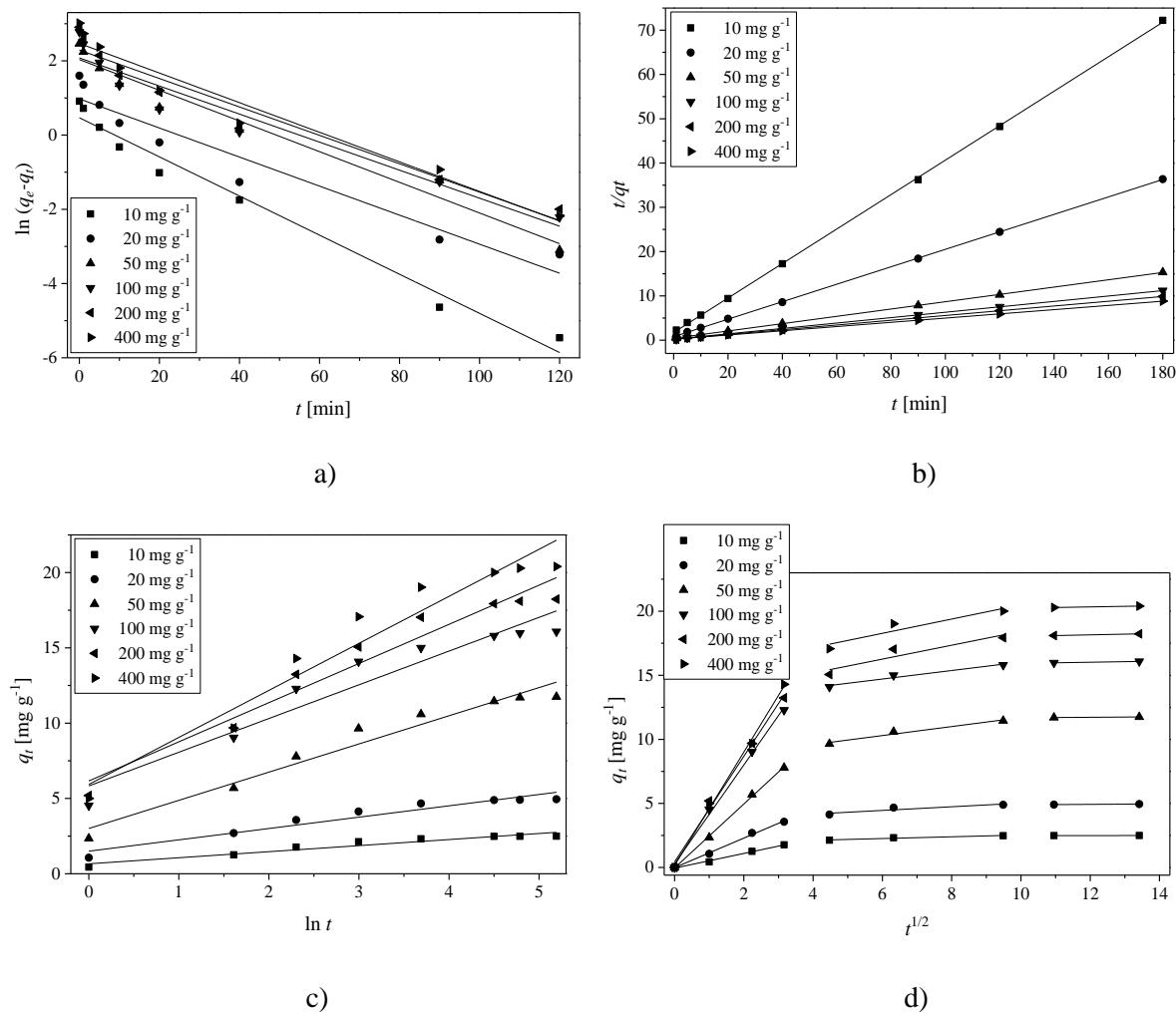
Konc.	10	20	50	100	200	400
$q_e^{\text{exp}}$	2,50	5,00	12,43	22,98	31,45	33,95
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0615	0,0575	0,0907	0,0695	0,0428	0,0378
$q_e^{\text{cal}}$	0,70	1,48	4,60	15,39	16,39	13,47
$r^2$	0,920	0,911	0,942	0,992	0,933	0,906
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	0,4202	0,1961	0,04822	0,01193	0,0088	0,0133
$q_e^{\text{cal}}$	2,51	5,03	12,59	23,57	32,15	34,34
$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
<b>Elovičev model</b>						
$\alpha$	179,55	282,25	44,36	27,69	51,13	655,57
$\beta$	4,3779	2,1371	0,6095	0,287	0,2233	0,2903
$r^2$	0,682	0,696	0,767	0,912	0,925	0,924
<b>Model difuzije unutar čestice</b>						
$K_{id1}$	0,7489	1,4956	3,5463	5,1997	7,0614	8,4644
$C_1$	0,1961	0,3642	-0,0233	0,1826	0,8788	3,2888
$r^2$	0,899	0,918	0,996	0,999	0,985	0,881
$K_{id2}$	0,0212	0,0346	0,0565	0,5485	0,7975	0,6125
$C_2$	2,3038	4,6597	11,9377	18,0308	23,9795	27,8609
$r^2$	0,675	0,969	0,368	0,625	0,646	0,904



Slika 4.64. Kinetika sorpcije Pb(II) jona na xLVB: a) pseudo-prvi red, b) pseudo-drugi red, c) Elovichev kinetički model i d) kinetički model difuzije unutar čestice

Tabela 4.7. Parametri primenjenih kinetičkih modela u zavisnosti od početne koncentracije Cr(III) jona za sorpciju na xLVB

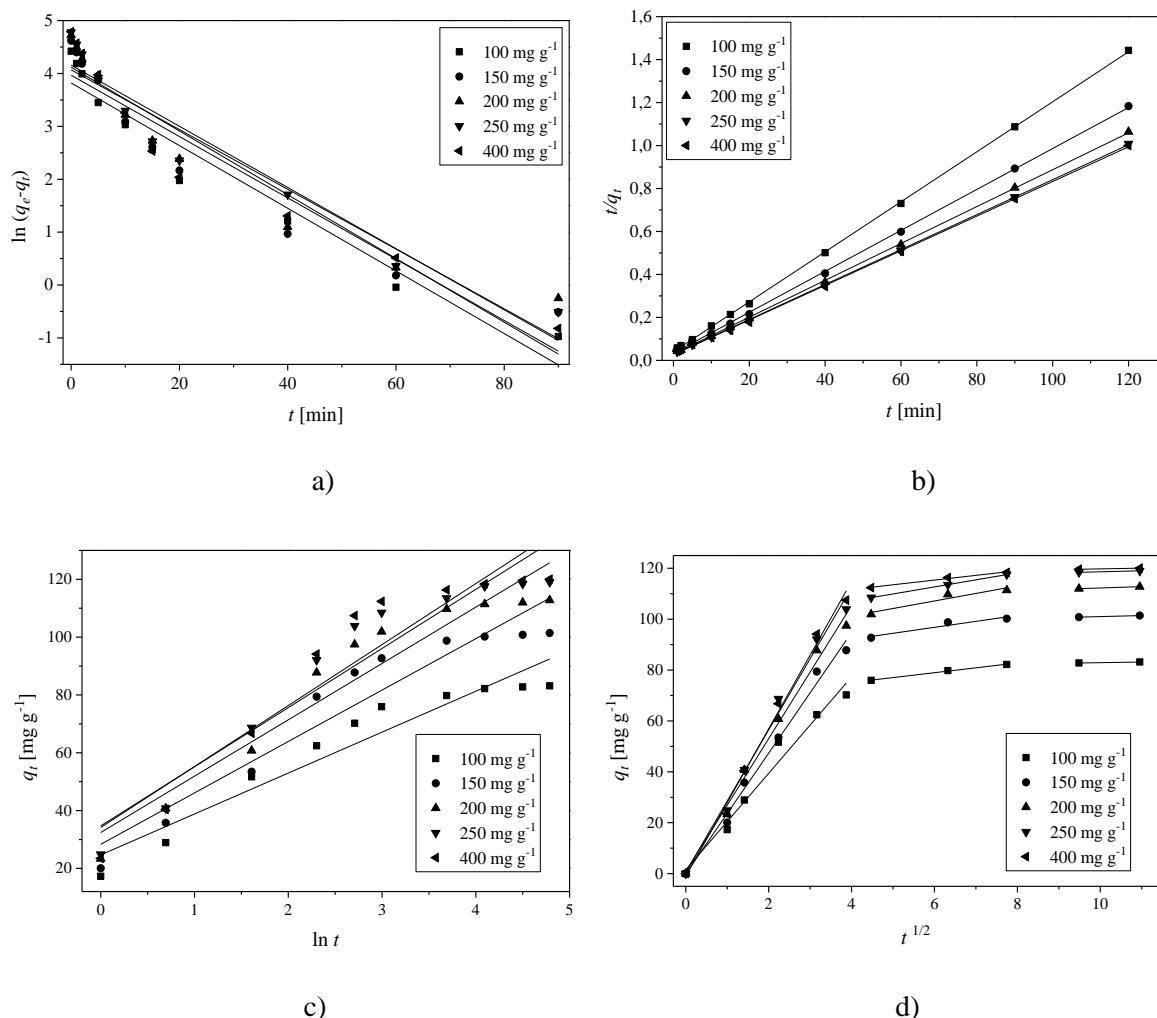
Konc.	10	20	50	100	200	400
$q_e^{\text{exp}}$	2,49	4,95	11,75	16,08	18,24	20,40
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0527	0,0391	0,0413	0,0378	0,0383	0,0399
$q_e^{\text{cal}}$	1,59	2,65	7,64	7,98	9,86	11,81
$r^2$	0,976	0,922	0,962	0,921	0,940	0,949
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	0,0876	0,0491	0,0160	0,0181	0,0137	0,0108
$q_e^{\text{cal}}$	2,57	5,07	12,11	16,39	18,65	20,95
$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
<b>Elovičev model</b>						
$\alpha$	2,07	5,51	9,32	30,29	27,81	20,87
$\beta$	2,4837	1,3276	0,5343	0,4467	0,3846	0,3203
$r^2$	0,921	0,926	0,952	0,961	0,942	0,934
<b>Model difuzije unutar čestice</b>						
$K_{id1}$	0,5723	1,1538	2,4961	3,8562	4,1186	4,4207
$C_1$	-0,0495	-0,0134	-0,0356	0,2926	0,4437	0,1691
$r^2$	0,992	0,995	0,998	0,995	0,990	0,995
$K_{id2}$	0,0684	0,1427	0,3510	0,3322	0,5421	0,5565
$C_2$	1,8481	3,5977	8,1911	12,7163	13,0117	14,9377
$r^2$	0,928	0,717	0,938	0,930	0,748	0,780



Slika 4.65. Kinetika sorpcije Cr(III) jona na xLVB: a) pseudo-prvi red, b) pseudo-drugi red, c) Elovichev kinetički model i d) kinetički model difuzije unutar čestice

Tabela 4.8. Parametri primenjenih kinetičkih modela u zavisnosti od početne koncentracije MP za sorpciju na xLVB

Konc.	100	150	200	250	400
$q_e^{\text{exp}}$	83,15	101,40	112,77	119,01	120,05
<b>Pseudo-prvi red</b>					
$k_1$	0,0592	0,0580	0,0565	0,0578	0,0603
$q_e^{\text{cal}}$	45,63	52,79	58,45	63,93	61,44
$r^2$	0,937	0,901	0,896	0,926	0,910
<b>Pseudo-drugi red</b>					
$k_2$	0,0034	0,0027	0,0025	0,0024	0,0024
$q_e^{\text{cal}}$	85,91	104,93	116,55	122,85	124,07
$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
<b>Elovičev model</b>					
$\alpha$	80,87	87,50	102,90	111,68	106,56
$\beta$	0,0706	0,0562	0,0513	0,0489	0,0474
$r^2$	0,914	0,904	0,910	0,907	0,888
<b>Model difuzije unutar čestice</b>					
$K_{id1}$	18,9563	23,7071	26,1542	27,9563	28,9695
$C_I$	1,4949	-0,0951	0,7372	0,5957	-1,0392
$r^2$	0,968	0,988	0,989	0,988	0,992
$K_{id2}$	1,9170	2,3459	2,9593	2,7756	1,8512
$C_2$	67,4607	82,7171	89,3958	96,0243	104,2580
$r^2$	0,993	0,860	0,838	0,999	0,976



Slika 4.66. Kinetika sorpcije MP na xLVB: a) pseudo-prvi red, b) pseudo-drugi red, c) Elovichev kinetički model i d) kinetički model difuzije unutar čestice

Lagergrenov model ili model pseudo-prvog reda opisuje kinetiku sorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mesta vezivanja na površini sorbenta. Koeficijenti determinacije kod Lagergrenovog modela koji su dobijeni pri svim početnim koncentracijama (od 10,0 do 400,0  $\text{mg dm}^{-3}$ ) za Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP (od 100,0 do 400,0  $\text{mg dm}^{-3}$ ) nisu dali najbolje rezultate i kreću se u opsegu od 0,873 do 0,975 za Cu(II) jone, od 0,906 do 0,992 za Pb(II) jone, za Cr(III) jone u opsegu od 0,921 do 0,976 i za MP od 0,896 do 0,937. Vrednosti za ravnotežni sorpcioni kapacitet  $q_e$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] izračunate iz modela pseudo prvog reda su previše niske, u poređenju sa eksperimentalno dobijenim  $q_e$  vrednostima.

Koeficijenti determinacije dobijeni za kinetički model pseudo-drugog reda imaju najveće vrednosti, u poređenju sa ostalim primenjenim kinetičkim modelima. Osim visoke vrednosti koeficijenta determinacije i pravolinjske zavisnosti  $t/q_t$  od  $t$ , vrednosti za  $q_e$  eksperimentalno

određene i vrednosti izračunate iz modela pseudo-drugog reda su veoma bliske. Očigledno je da sorpcioni proces ispitivanih jona sledi mehanizam pseudo-drugog reda, što ukazuje na činjenicu da hemijska sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB ima značajan udeo u mehanizmu vezivanja ispitivanih jona [Ho, 2006]. Vrednosti za konstantu brzine reakcije  $k_2$  [ $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ] opadaju sa povećanjem početne koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP, što je verovatno posledica kako otežanog transporta molekula sorbata usled učestalijih sudara, tako i veće kompeticije za aktivna mesta na površini sorbenta [Chen i sar., 2010; Ho i McKay, 1999].

Elovičev kinetički model opisuje hemisorpcioni mehanizam, gde je površina heterogena i sorpcija opada sa vremenom usled povećane površinske pokrivenosti sorbovanim jonima. [Lasheen i sar., 2012; Lugo-Lugo i sar., 2009; Nadeem i sar., 2009; Pérez Marín i sar., 2009]. Eksperimentalni podaci se nešto lošije poklapaju sa Elovičevim kinetičkim modelom u odnosu na model pseudo-drugog reda, ali su koeficijenti determinacije uglavnom veći od 0,9, pa značaj ovog modela nije zanemarljiv. Visoke vrednosti za  $\alpha$  potvrđuju značaj hemisorpcije kao mehanizma sorpcije.  $\beta$  vrednosti opadaju sa povećanjem koncentracije sorbata [Hossain i sar., 2012; Israel i sar., 2010].

U cilju ispitivanja mehanizma difuzije tokom procesa sorpcije, primenjen je model difuzije unutar čestica. Rezultati primene modela difuzije unutar čestica prikazani su na slikama od 4.63 d) do 4.66 d). Fitovanjem pomoću tri prave dobijene su najveće vrednosti za determinacione koeficijente, a multilinearnost ukazuje da se sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB događa u tri stupnja. Prvi segment na grafiku (od 0 do 5 min za Cu(II) jone, od 0 do 10 min za Pb(II) i Cr(III) jone i od 0 do 15 min za MP) predstavlja transport jona kroz difuzioni granični sloj do spoljašnje površine sorbenta (granični sloj) (nagib  $K_{d1}$ ). Druga prava do 40 min za Cu(II) jone, 90 min za Pb(II) i Cr(III) jone i do 60 min za MP predstavlja difuziju unutar čestica, koja može limitirati brzinu (ograničavajući korak) (nagib  $K_{d2}$ ) [Ofomaja, 2010]. Treći segment, posle 40 minuta za Cu(II) jone, posle 90 minuta za Pb(II) i Cr(III) jone i posle 60 minuta za MP, odgovara završnoj fazi ravnoteže, gde se difuzija unutar čestica usporava zbog iscrpljenja jona u rastvoru i zasićenja aktivnih mesta [Bhattacharyya i Sharma, 2005]. Ako je kriva  $q_t$  u funkciji  $t^{1/2}$  linearna i prolazi kroz koordinatni početak, onda difuzija unutar čestica kao jedini faktor, određuje brzinu procesa, što nije slučaj kod predstavljenih rezultata [Kumar i Gayathri, 2009; Stanković i sar., 2012]. Ovo odstupanje verovatno potiče od razlike u koncentraciji početne i završne faze sorpcije [Murugesan i sar., 2011]. Može se smatrati da površinska hemisorpcija i difuzija unutar čestica imaju jednak

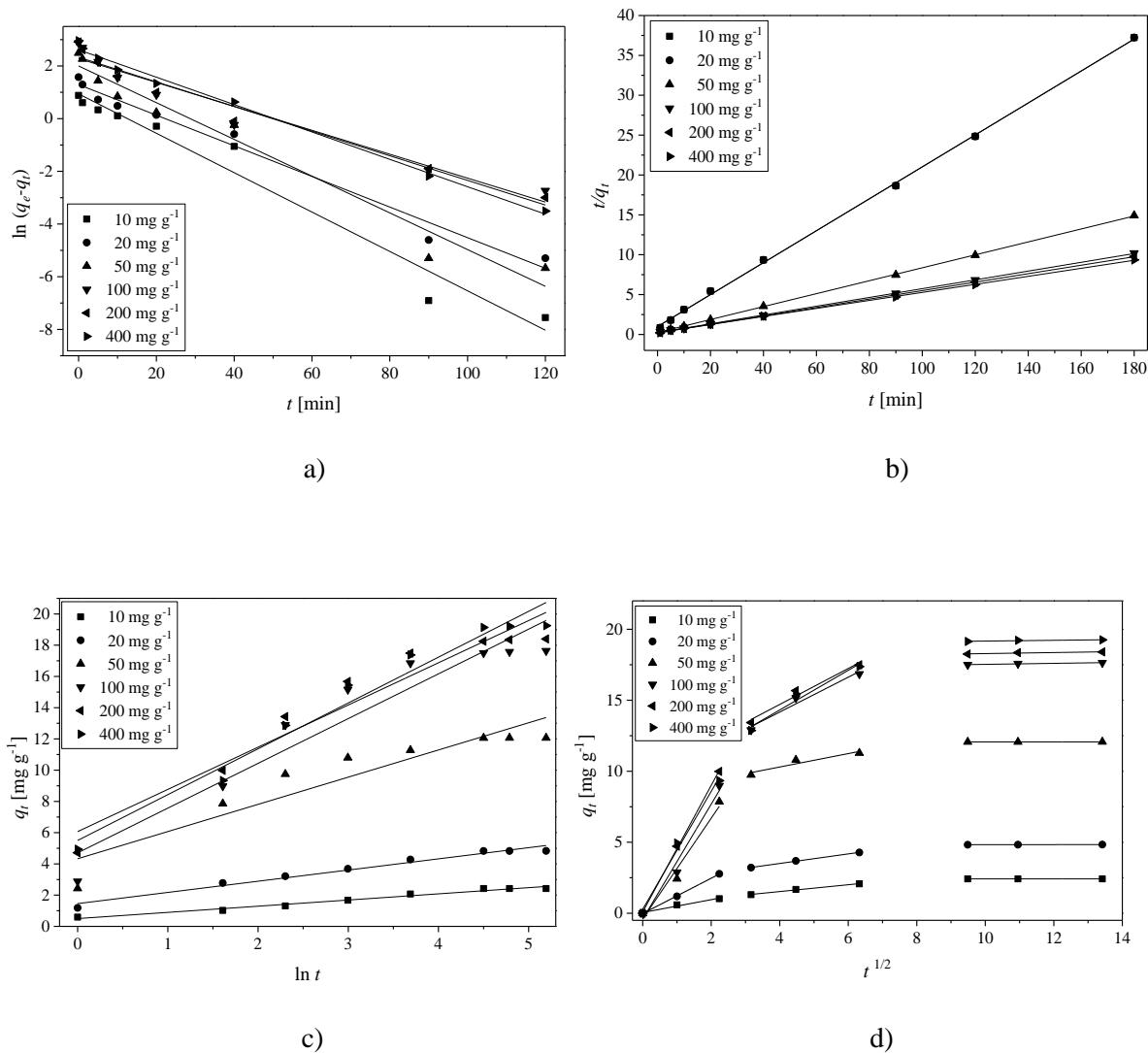
uticaj na brzinu procesa sorpcije na xLVB i da su od većeg značaja u odnosu na konačni korak za sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP. Vrednosti konstante brzine  $K_{id1}$  i  $K_{id2}$  rastu sa porastom koncentracije, zbog povećanja koncentracionog gradijenta koji će na kraju proizvesti bržu difuziju i bržu sorpciju. Ako se uporede vrednosti za  $K_{id1}$  i  $K_{id2}$ , može se reći da je difuzija kroz granični sloj efikasnija od unutarčestične difuzije. Debljina graničnog sloja se povećava sa povećanjem inicijalne koncentracije. Sa povećanjem debljine graničnog sloja povećava se njegov uticaj kao limitirajućeg koraka koji ograničava brzinu. Uostalom, može se smatrati da difuzija kroz granični sloj i difuzija unutar čestica istovremeno deluju tokom procesa sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i povećavaju se sa povećanjem inicijalne koncentracije sorbata.

#### 4.11.2. Kinetika sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM

Eksperimentalni podaci dobijeni pri sorpciji Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM primenjeni su za definisanje dinamike i prirode sorpcionog procesa. U tabelama 4.9 do 4.12 prikazani su karakteristični parametri za primenjene kinetičke modele koji su izračunati iz nagiba i odsečka dobijenih prava. Grafički prikazi slaganja eksperimentalnih podataka sorpcije ispitivanih metala i boje na xZM sa primenjenim kinetičkim modelima dati su na slikama 4.67 do 4.70.

Tabela 4.9. Parametri primenjenih kinetičkih modela u zavisnosti od početne koncentracije Cu(II) jona za sorpciju na xZM

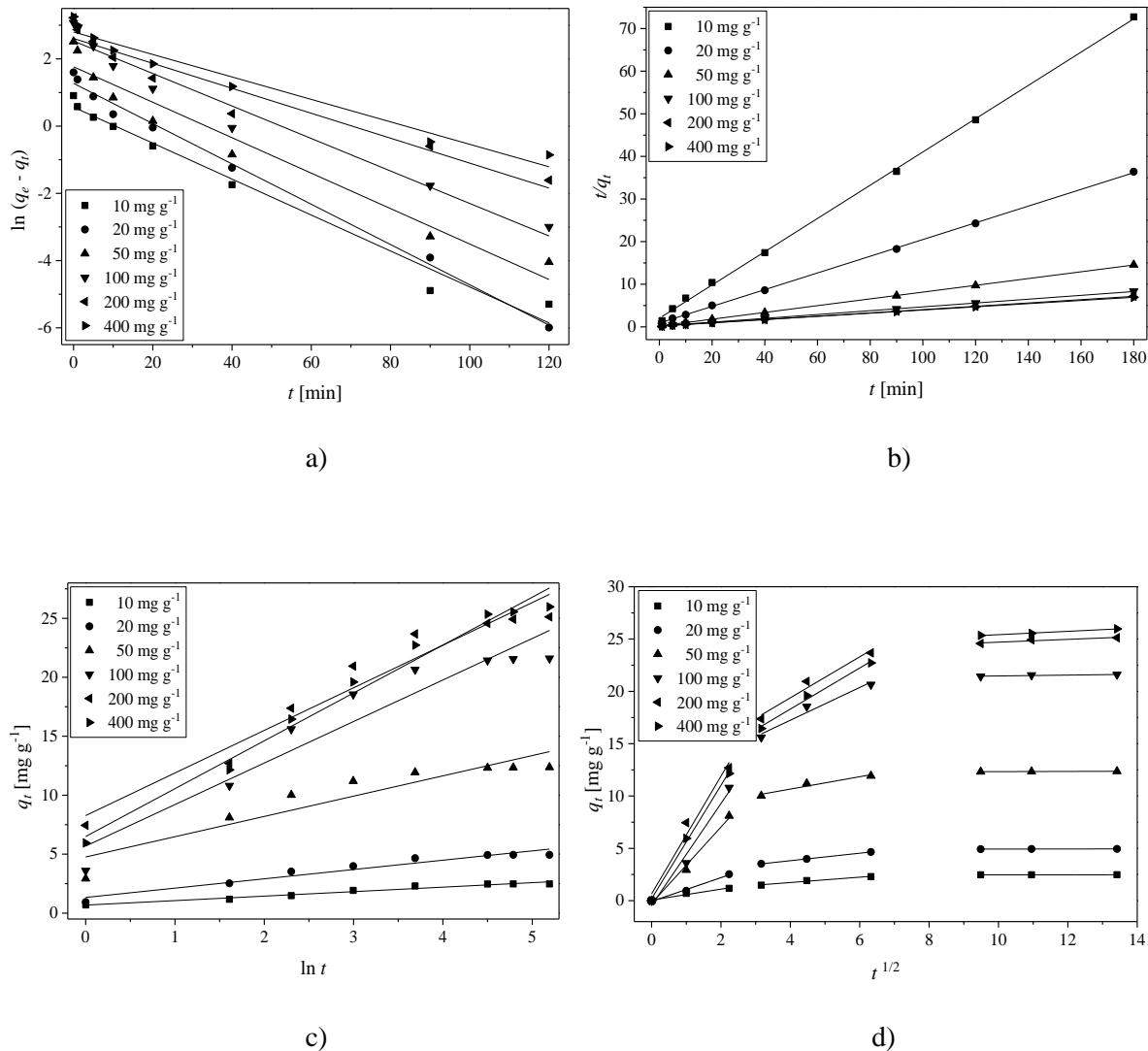
Konc.	10	20	50	100	200	400
$q_e^{\text{exp}}$	2,42	4,83	12,07	17,64	18,40	19,25
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0747	0,0581	0,0697	0,0454	0,0467	0,0520
$q_e^{\text{cal}}$	2,56	3,65	7,39	9,80	10,28	13,65
$r^2$	0,962	0,976	0,959	0,942	0,962	0,992
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	0,0532	0,0406	0,0265	0,0130	0,0147	0,0104
$q_e^{\text{cal}}$	2,54	4,99	12,32	18,15	18,84	19,86
$r^2$	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
<b>Elovičev model</b>						
$\alpha$	1,40	5,48	20,93	14,80	25,51	19,12
$\beta$	2,5274	1,3959	0,5744	0,3490	0,3701	0,3408
$r^2$	0,973	0,971	0,847	0,902	0,925	0,962
<b>Model difuzije unutar čestice</b>						
$K_{id1}$	0,4536	1,2425	3,5473	4,0503	4,4580	4,1518
$C_1$	0,0486	0,0486	-0,3994	-0,4163	0,0914	0,2815
$r^2$	0,956	0,999	0,951	0,959	0,998	0,982
$K_{id2}$	0,2404	0,3368	0,4715	1,2278	1,2660	1,3976
$C_2$	0,5646	2,1578	8,4144	9,2575	9,6412	8,7242
$r^2$	0,990	0,998	0,815	0,934	0,949	0,935



Slika 4.67. Kinetika sorpcije Cu(II) jona na xZM: a) pseudo-prvi red, b) pseudo-drugi red, c) Elovichev kinetički model i d) kinetički model difuzije unutar čestice

Tabela 4.10. Parametri primenjenih kinetičkih modela u zavisnosti od početne koncentracije Pb(II) jona za sorpciju na xZM

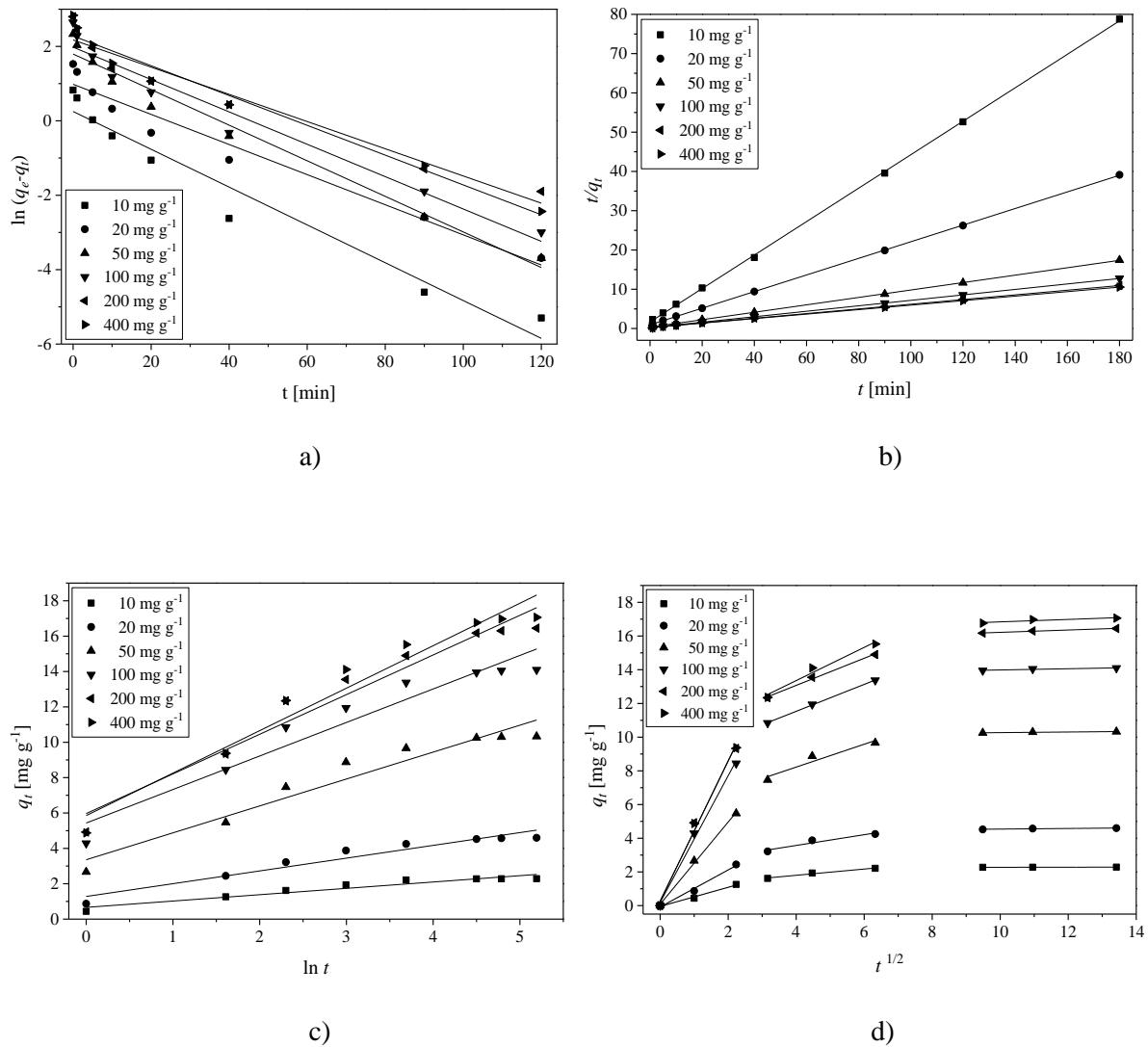
Konc.	10	20	50	100	200	400
$q_e^{\text{exp}}$	2,47	4,94	12,36	21,60	25,12	25,97
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0535	0,0599	0,0527	0,0483	0,0371	0,0334
$q_e^{\text{cal}}$	1,76	3,57	5,84	12,57	13,57	16,43
$r^2$	0,975	0,993	0,947	0,959	0,926	0,954
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	0,0190	0,0434	0,0307	0,0105	0,0096	0,0063
$q_e^{\text{cal}}$	2,56	5,10	12,58	22,24	25,71	26,82
$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
<b>Elovičev model</b>						
$\alpha$	2,28	4,25	27,35	17,70	35,66	20,11
$\beta$	2,6304	1,2662	0,5812	0,2840	0,2768	0,2464
$r^2$	0,959	0,934	0,846	0,906	0,942	0,978
<b>Model difuzije unutar čestice</b>						
$K_{id1}$	0,5203	1,1352	3,6477	4,8685	5,6241	5,4174
$C_1$	0,0604	-0,0704	-0,2564	-0,4516	0,6500	0,1896
$r^2$	0,948	0,985	0,981	0,967	0,949	0,995
$K_{id2}$	0,2549	0,3584	0,5910	1,5662	1,9577	1,9646
$C_2$	0,7157	2,3867	8,3001	10,9791	11,5577	10,4504
$r^2$	0,959	1,000	0,895	0,924	0,938	0,980



Slika 4.68. Kinetika sorpcije Pb(II) jona na xZM: a) pseudo-prvi red, b) pseudo-drugi red, c) Elovichev kinetički model i d) kinetički model difuzije unutar čestice

Tabela 4.11. Parametri primenjenih kinetičkih modela u zavisnosti od početne koncentracije Cr(III) jona za sorpciju na xZM

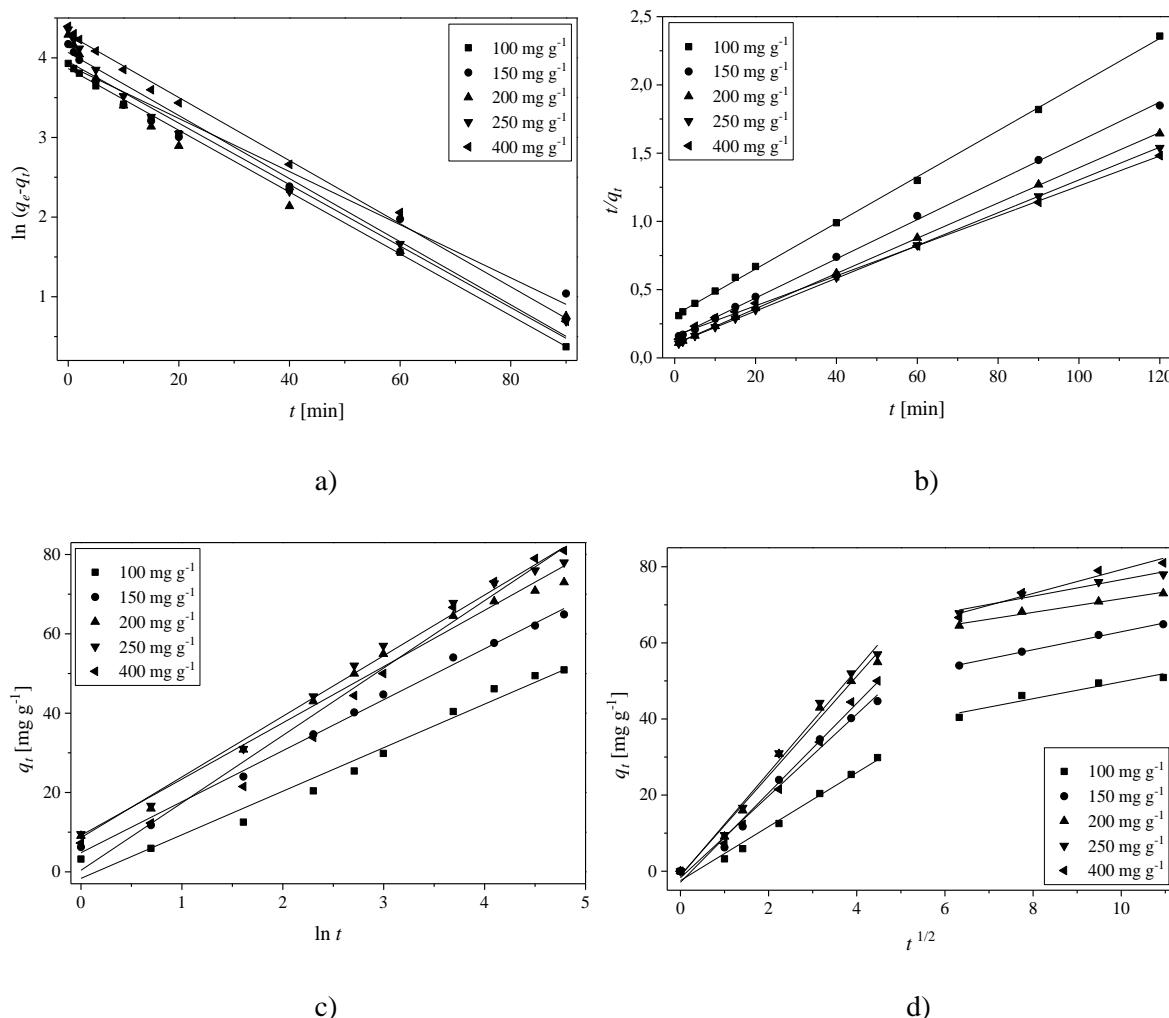
Konc.	10	20	50	100	200	400
$q_e^{\text{exp}}$	2,28	4,60	10,32	14,10	16,45	17,06
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0508	0,0405	0,0478	0,0435	0,0366	0,0400
$q_e^{\text{cal}}$	1,29	2,67	6,02	7,24	8,7969	9,79
$r^2$	0,949	0,955	0,972	0,951	0,943	0,964
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	0,1096	0,0475	0,0251	0,022	0,0154	0,1420
$q_e^{\text{cal}}$	2,35	4,73	10,58	14,38	16,80	17,46
$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
<b>Elovičev model</b>						
$\alpha$	2,28	4,25	13,81	34,67	32,07	27,47
$\beta$	2,7870	1,3845	0,6572	0,5390	0,4459	0,4164
$r^2$	0,913	0,930	0,928	0,923	0,946	0,951
<b>Model difuzije unutar čestice</b>						
$K_{id1}$	0,5672	1,1004	2,4393	3,7595	4,1491	4,1712
$C_1$	-0,0460	-0,0820	0,0812	0,1879	0,2744	0,2505
$r^2$	0,974	0,978	0,996	0,990	0,983	0,986
$K_{id2}$	0,1855	0,3183	0,6779	0,7990	0,8049	0,9851
$C_2$	1,0593	2,2999	5,5106	8,3355	9,8505	9,4145
$r^2$	0,960	0,872	0,869	0,999	0,991	0,949



Slika 4.69. Kinetika sorpcije Cr(III) jona na xZM: a) pseudo-prvi red, b) pseudo-drugi red, c) Elovičev kinetički model i d) kinetički model difuzije unutar čestice

Tabela 4.12. Parametri primenjenih kinetičkih modela u zavisnosti od početne koncentracije MP za sorpciju na xZM

Konc.	100	150	200	250	400
$q_e^{\text{exp}}$	50,90	64,90	73,00	78,00	81,00
<b>Pseudo-prvi red</b>					
$k_1$	0,0388	0,0333	0,0386	0,0386	0,0396
$q_e^{\text{cal}}$	47,70	49,65	51,98	54,99	73,18
$r^2$	0,998	0,963	0,954	0,977	0,995
<b>Pseudo-drugi red</b>					
$k_2$	$9,12 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$7,42 \cdot 10^{-4}$
$q_e^{\text{cal}}$	59,17	69,69	77,46	83,26	91,16
$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998
<b>Elovičev model</b>					
$\alpha$	9,46	18,71	27,09	26,89	19,87
$\beta$	0,091	0,0778	0,0705	0,0654	0,0633
$r^2$	0,973	0,995	0,986	0,990	0,953
<b>Model difuzije unutar čestice</b>					
$K_{id1}$	7,0921	10,7492	13,078	13,5572	11,7559
$C_1$	-2,462	-1,7303	-1,0832	-1,2304	-2,9279
$r^2$	0,982	0,984	0,986	0,989	0,989
$K_{id2}$	2,2157	2,3640	1,7946	2,1613	3,1222
$C_2$	27,61	39,28	53,66	54,98	48,02
$r^2$	0,885	0,994	0,972	0,939	0,934



Slika 4.70. Kinetika sorpcije MP na xZM: a) pseudo-prvi red, b) pseudo-drugi red,  
c) Elovicjev kinetički model i d) kinetički model difuzije unutar čestice

Koeficijenti determinacije kod Lagergrenovog modela koji su dobijeni na različitim početnim koncentracijama (od 10,0 do 400,0 mg dm<sup>-3</sup>) za Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP (od 100,0 do 400,0 mg dm<sup>-3</sup>) dali su dobre rezultate i kreću se u rasponu od 0,942 do 0,992 za Cu(II) jone, od 0,926 do 0,993 za Pb(II) jone, za Cr(III) jone u vrednostima od 0,943 do 0,972 i za MP u rasponu od 0,954 do 0,999. Međutim, vrednosti za ravnotežni sorpcioni kapacitet izračunate iz pseudo prvog reda su niske, kada se uporede sa eksperimentalno dobijenim  $q_e$  vrednostima, zbog čega ovaj model ne može u potpunosti opisati sorpciju metalnih jona i MP na xZM.

Koeficijenti determinacije dobijeni za kinetički model pseudo-drugog reda imaju najveće vrednosti i pokazuju najbolje slaganje kada se uporede sa ostalim primjenjenim kinetičkim modelima. Osim visoke vrednosti koeficijenta determinacije koji iznosi oko 0,999,  $q_e$  vrednosti eksperimentalno određene i izračunate iz modela pseudo-drugog reda su veoma

bliske, što sugeriše da sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM sledi mehanizam pseudo-drugog reda. Sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM odvija se hemisorpcijom, i ovaj mehanizam ima značajan udio u mogućim mehanizmima vezivanja ispitivanih jona [Ho, 2006]. Vrednosti konstante brzine reakcije  $k_2$  [ $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ] opadaju sa povećanjem početne koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP, što ukazuje na veću konkurenčiju za površinska aktivna mesta i otežanog transporta molekula sorbata usled učestalijih sudara [Chen i sar., 2010]. Na nižim početnim koncentracijama metalni joni i boje zauzimaju aktivna mesta pa je konstanta  $k_2$  najveća, dok kod viših koncentracija metala i boje dolazi do zasićenja aktivnih mesta i vrednost  $k_2$  opada [Ho i McKay, 1999].

Elovičev kinetički model opisuje hemisorpcioni mehanizam kada je biosorpciona površina heterogena [Lasheen i sar., 2012; Lugo-Lugo i sar., 2009; Nadeem i sar., 2009; Pérez Marín i sar., 2009]. Koeficijenti determinacije kod ovog modela za sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM su veći od 0,9, zbog čega ima određeni značaj. Za sve ispitivane jone kriva zavisnosti  $q_t$  od  $\ln t$  je linearna tokom celog sorpcionog perioda. Visoke vrednosti za  $\alpha$  i  $r^2$  ukazuju na značaj hemisorpcije kao mehanizma vezivanja [Hossain i sar., 2012].

Na slikama 4.67 d), 4.68 d), 4.69 d) i 4.70 d) prikazan je primjenjeni model difuzije unutar čestica za sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM. Fitovanjem rezultata dobijene su krive koje pokazuju multilinearnost. Najveće vrednosti determinacionih koeficijenata su dobijene kada se rezultati fituju sa tri prave kod sorpcije Cu(II), Pb(II) i Cr(III) i pomoću dve prave kod sorpcije MP na xZM [McKay i Blair, 1983]. Prva prava od 0 do 5 minuta (nagib  $K_{id1}$ ) predstavlja transport Cu(II), Pb(II) i Cr(III) jona do graničnog sloja ili difuzija jona kroz difuzioni granični sloj do spoljašnje površine sorbenta (granični sloj). Drugi segment na grafiku do 40 minuta (nagib  $K_{id2}$ ) predstavlja difuziju unutar čestica i ona može limitirati brzinu (ograničavajući korak) i treći segment, posle 40 minuta odgovara uspostavljanju ravnoteže, tada difuzija unutar čestica usporava zbog niskih koncentracija Cu(II), Pb(II) i Cr(III) [Bhattacharyya i Sharma, 2005; Hossain i sar., 2010; Ofomaja, 2010]. Na slici 4.70 d) je prikazan model difuzije unutar čestica za sorpciju MP na xZM i vidimo da se sorpcija MP sastoji iz dva stupnja. Prva, linija sa najvećim nagibom (nagib  $K_{id1}$ ) pripisuje se difuziji MP kroz rastvor na spoljašnju površinu biosorbenta i drugi deo koji predstavlja postepenu fazu sorpcije gde je difuzija unutar čestica ograničavajući korak [Fernandes i sar., 2007]. Ako regresijom linearne prave  $q_t$  u funkciji  $t^{1/2}$ , prava ne prolazi kroz koordinatni početak, onda difuzija unutar čestica nije jedini ograničavajući korak, što je slučaj kod predstavljenih rezultata [Kumar i Gayathri, 2009; Stanković i sar., 2012]. Ovo odstupanje verovatno potiče

od razlike u koncentraciji početne i završne faze sorpcije [Hameed, 2009]. Može se pretpostaviti da su površinska hemisorpcija i difuzija unutar čestica paralelni u procesu sorpcije na xZM i imaju jednak uticaj na brzinu procesa sorpcije na xZM [Hamdaoui i Chiha, 2007]. Vrednosti konstante brzine  $K_{id1}$  i  $K_{id2}$  rastu sa porastom koncentracije zbog povećanja koncentracionog gradijenta koji će na kraju proizvesti bržu difuziju i bržu biosorpciju. Na osnovu vrednosti za  $K_{id1}$  i  $K_{id2}$ , difuzija kroz granični sloj je efikasnija od difuzije unutar čestica. Vrednosti za  $C_1$  (debljina graničnog sloja) variraju sa porastom koncentracije, kao i kod xLVB, dok debljina graničnog sloja  $C_2$  raste. Takođe, debljina graničnog sloja se uvećava sa povećanjem inicijalne koncentracije, a time se povećava doprinos difuzije kroz granični sloj koja je limitirajući korak, tj. korak koji ogranicava brzinu. Difuzija kroz granični sloj i difuzija unutar čestica deluju istovremeno tokom procesa sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM i povećavaju se sa povećanjem inicijalne koncentracije.

U slučaju oba ispitivana biosorbenta koeficijenti determinacije za model difuzije unutar čestica i model pseudo-drugog reda su visoki, naročito pri višim koncentracijama, a postoji i dobro slaganje vrednosti izračunatog ravnotežnog sorpcionog kapaciteta sa eksperimentalnim, pa mehanizam sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM odgovara postulatima ova dva kinetička modela.

## 4.12. Izoterme sorpcije jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM

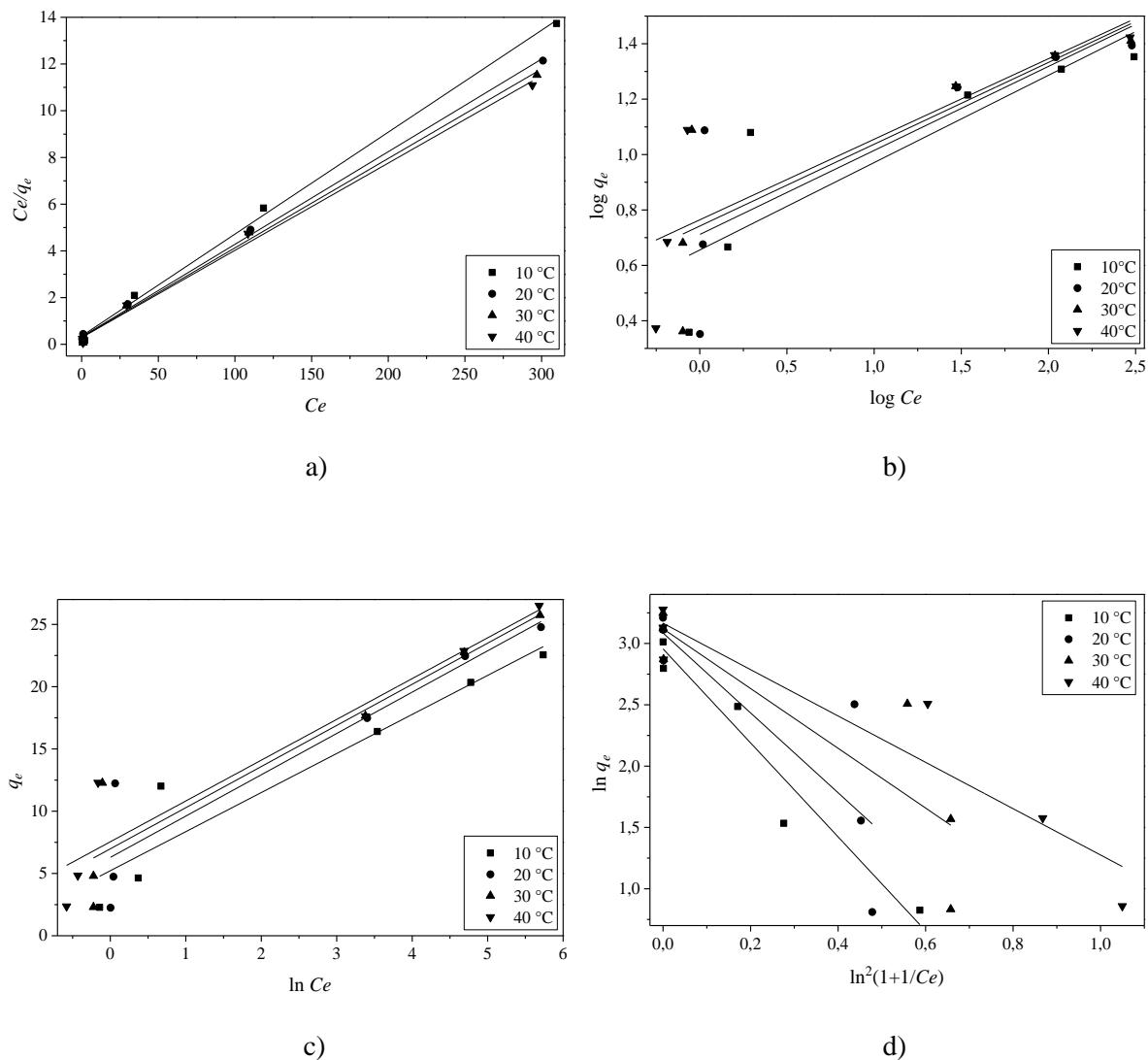
Eksperimentalni rezultati su korelisani linearnim formama sledećih sorpcionih izoternskih modela: Langmirovim, Frojndlihovim, Temkinovim i Dubinin-Raduškevičevim, korišćenjem softverskog paketa OriginPro 9,0 (OriginLab Corporation, SAD), u cilju određivanja maksimalnog sorpcionog kapaciteta i definisanja prirode interakcija između sorbata i sorbenta. Sorpcione izoterme su određivane na sledećim temperaturama: 10, 20, 30 i 40 °C.

### 4.12.1. Sorpcione izoterme Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB

U tabelama 4.13 do 4.16 i slikama od 4.71 do 4.74 prikazani su karakteristični parametri sorpcionih izotermi koji su izračunati iz nagiba i odsečaka dobijenih pravih.

Tabela 4.13. Parametri primenjenih sorpcionih modela za sorpciju Cu(II) jona na xLVB

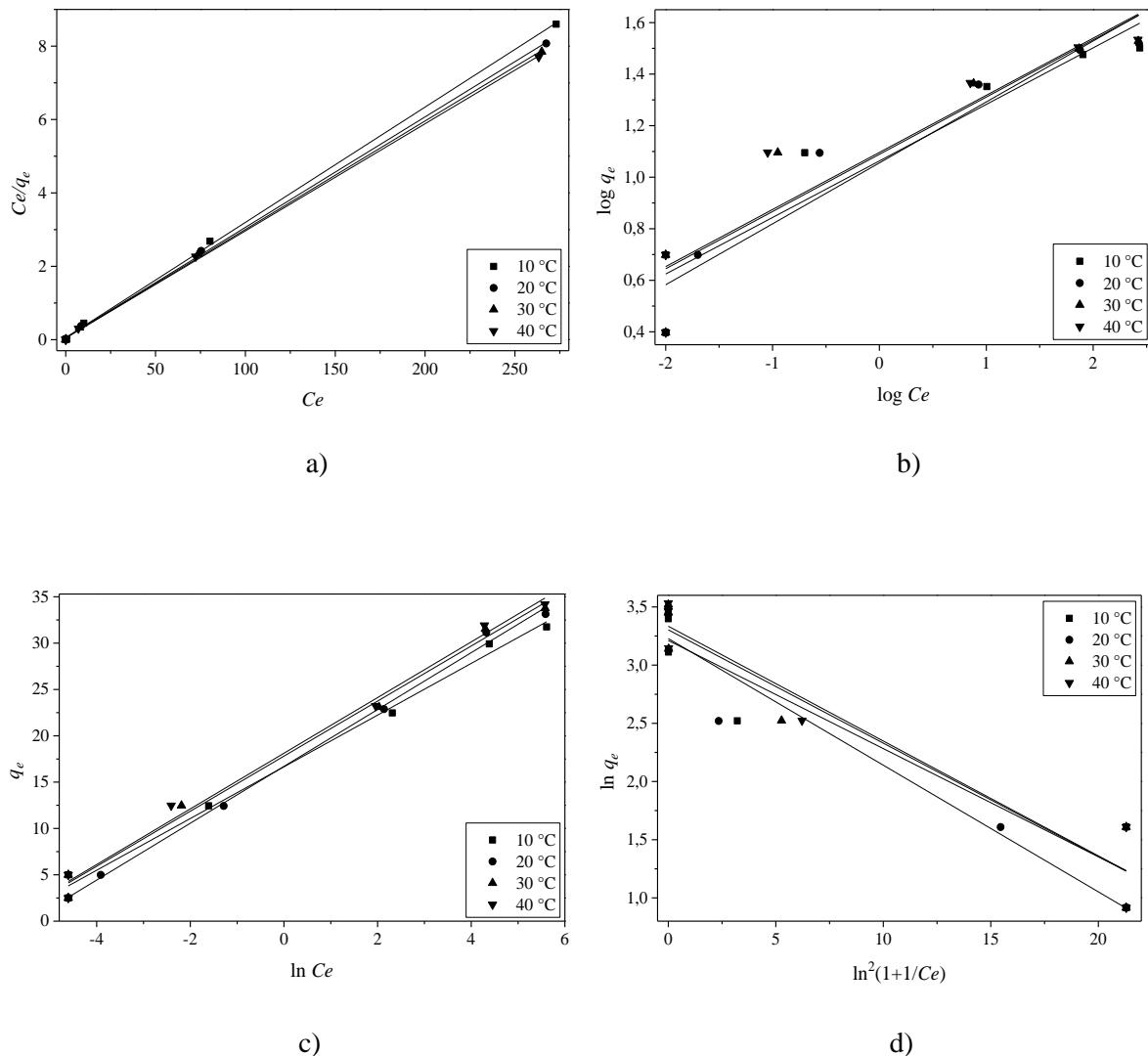
Sorpcioni model	Parametar	Temperatura			
		10	20	30	40
Langmir	$r^2$	0,998	0,998	0,997	0,995
	$K_L \text{ [dm}^3\text{mg}^{-1}\text{]}$	0,1224	0,1239	0,1265	0,1285
	$q_{max} \text{ [mg g}^{-1}\text{]}$	22,92	25,23	26,12	26,78
Frojndlih	$r^2$	0,682	0,599	0,621	0,671
	$K_F \text{ [dm}^3\text{g}^{-1}\text{]}$	4,5235	5,1448	5,5192	5,8127
	$n$	3,1702	3,2953	3,3854	3,4377
Temkin	$r^2$	0,884	0,846	0,862	0,890
	$K_t$	5,2838	6,6527	8,2705	10,004
	$B \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$	750,44	734,53	762,99	794,74
Dubinin-Raduškevič	$r^2$	0,931	0,648	0,700	0,879
	$q_{DR}$	19,21	21,87	22,65	23,68
	$E \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	0,85	0,95	1,14	1,34
	$k_{DR}$	$6,91 \times 10^{-7}$	$5,48 \times 10^{-7}$	$3,83 \times 10^{-7}$	$2,78 \times 10^{-7}$



Slika 4.71. a) Langmirov, b) Frojndlihov, c) Temkinov i d) Dubinin-Raduškevičev izotermni model za sorpciju Cu(II) jona na xLVB. Temperatura: 10, 20, 30, 40 °C, pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza sorbenta  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ .

Tabela 4.14. Parametri primenjenih sorpcionih modela za sorpciju Pb(II) jona na xLVB

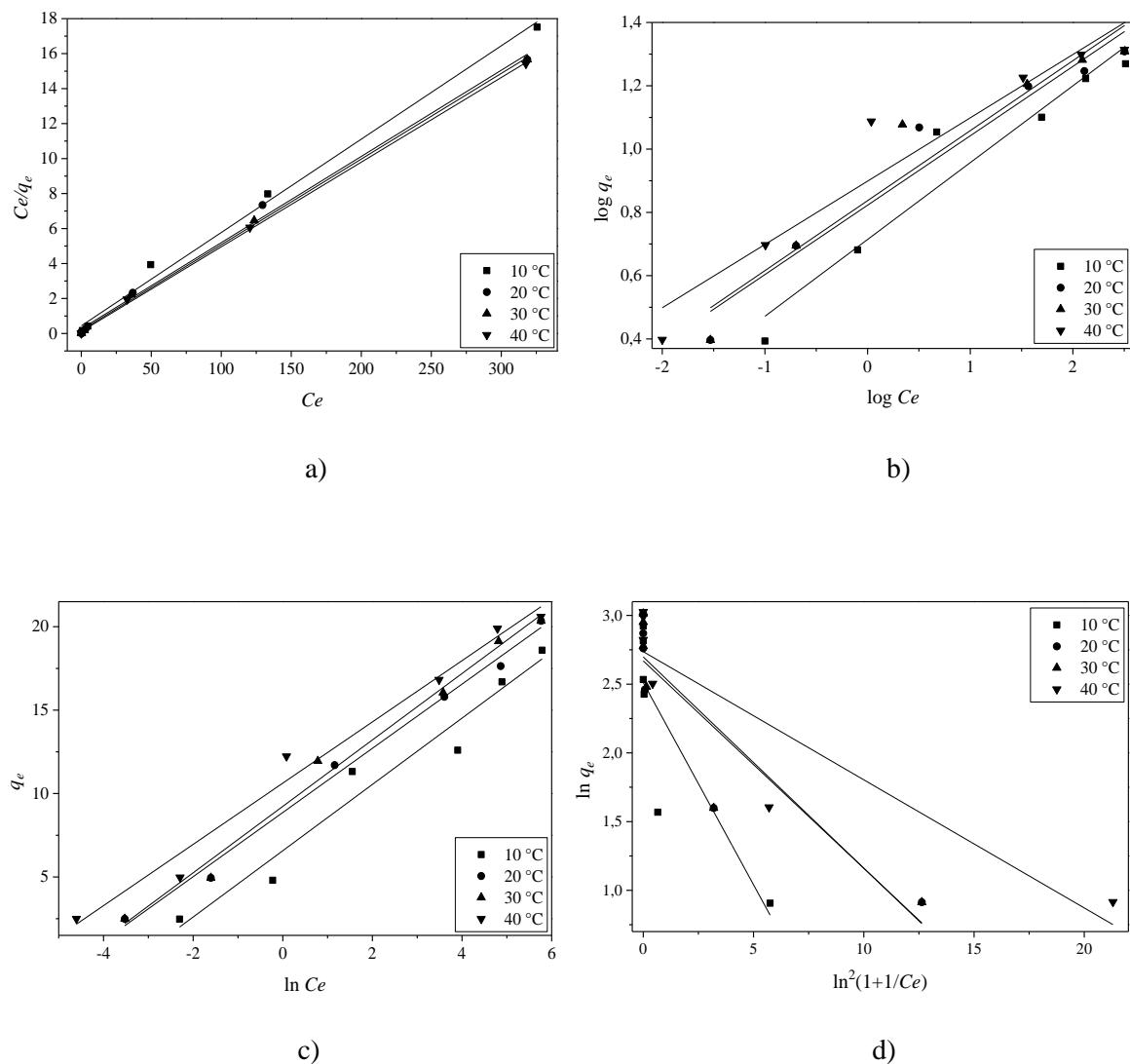
Sorpcioni model	Parametar	Temperatura			
		10	20	30	40
Langmir	$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
	$K_L \text{ [dm}^3\text{mg}^{-1}\text{]}$	0,5723	0,5855	0,6101	0,6303
	$q_{max} \text{ [mg g}^{-1}\text{]}$	31,83	33,22	33,83	34,26
Frojndlih	$r^2$	0,871	0,899	0,850	0,840
	$K_F \text{ [dm}^3\text{g}^{-1}\text{]}$	11,5643	11,3645	12,2718	12,4819
	$n$	4,5577	4,2285	4,5029	4,5128
Temkin	$r^2$	0,992	0,997	0,991	0,989
	$K_t$	391,35	231,58	400,67	417,75
	$B \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$	843,81	794,60	848,32	867,07
Dubinin-Raduškevič	$r^2$	0,884	0,925	0,910	0,919
	$q_{DR}$	21,83	25,24	27,21	28,06
	$E \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	5,46	5,22	5,71	5,86
	$k_{DR}$	$1,68 \cdot 10^{-8}$	$1,83 \cdot 10^{-8}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$	$1,45 \cdot 10^{-8}$



Slika 4.72. a) Langmirov, b) Frojndlihov c) Temkinov i d) Dubinin-Raduškevičev izotermni model za sorpciju Pb(II) jona na xLVB. Temperatura: 10, 20, 30, 40 °C, pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza sorbenta  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ .

Tabela 4.15. Parametri primenjenih sorpcionih modela za sorpciju Cr(III) jona na xLVB

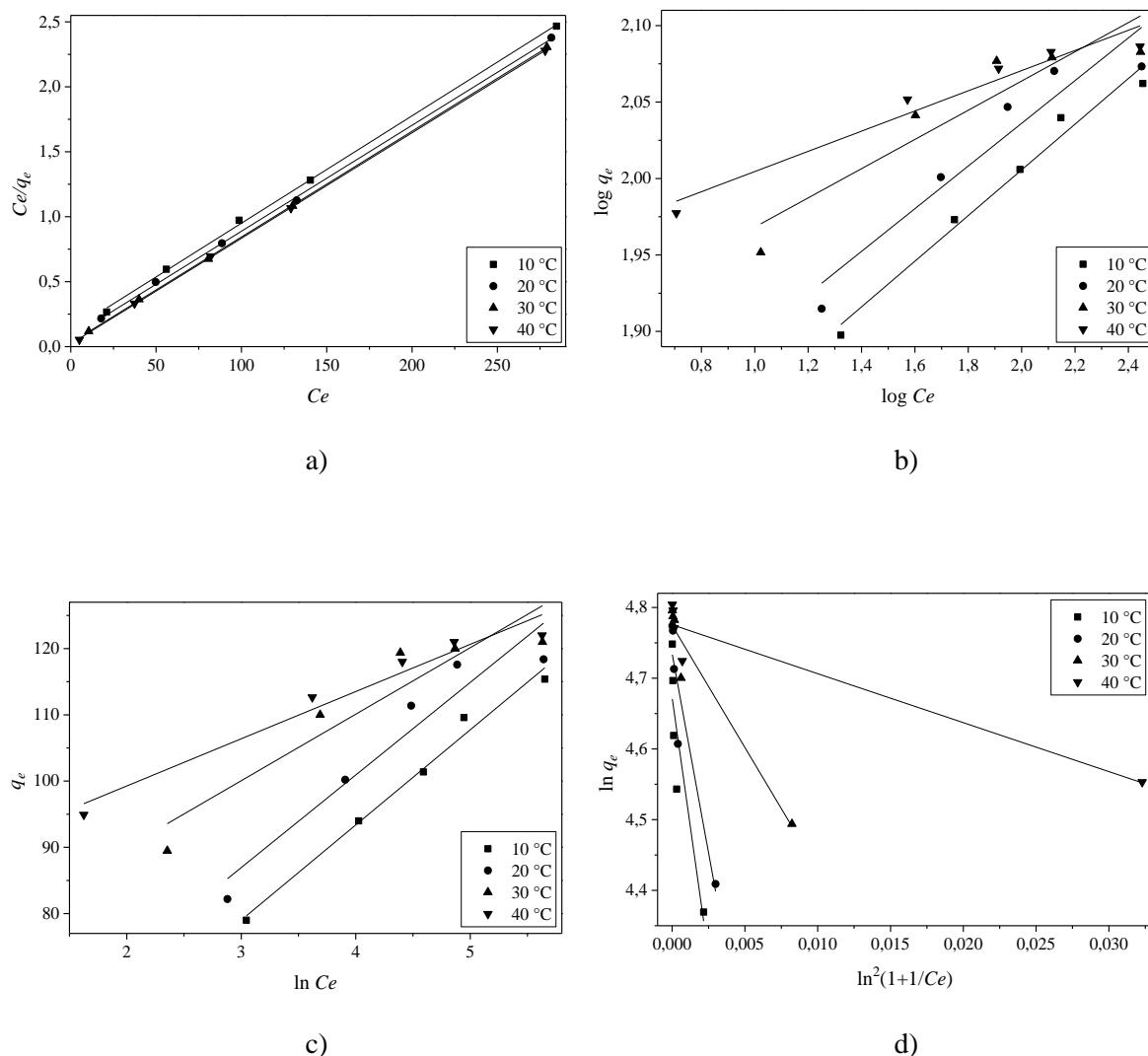
Sorpcioni model	Parametar	Temperatura			
		10	20	30	40
Langmir	$r^2$	0,993	0,995	0,999	0,999
	$K_L \text{ [dm}^3\text{mg}^{-1}\text{]}$	0,1224	0,1865	0,2788	0,4197
	$q_{max} \text{ [mg g}^{-1}\text{]}$	18,73	20,29	20,42	20,66
Frojndlih	$r^2$	0,914	0,936	0,916	0,908
	$K_F \text{ [dm}^3\text{g}^{-1}\text{]}$	5,1809	6,6478	6,8715	7,9190
	$n$	5,1809	4,5616	4,5226	4,9985
Temkin	$r^2$	0,950	0,992	0,987	0,979
	$K_t$	27,34	100,16	120,33	326,57
	$B \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$	1268,50	1266,70	1307,80	1418,60
Dubinin-Raduškevič	$r^2$	0,667	0,794	0,791	0,805
	$q_{DR}$	12,32	14,43	14,85	15,43
	$E \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	3,29	4,44	4,55	6,03
	$k_{DR}$	$4,63 \cdot 10^{-8}$	$2,54 \cdot 10^{-8}$	$2,42 \cdot 10^{-8}$	$1,37 \cdot 10^{-8}$



Slika 4.73. a) Langmirov, b) Frojndlihov c) Temkinov i d) Dubinin-Raduškevičev izotermni model za sorpciju Cr(III) jona na xLVB. Temperatura: 10, 20, 30, 40 °C, pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza sorbenta  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ .

Tabela 4.16. Parametri primenjenih sorpcionih modela za sorpciju MP na xLVB

Sorpcioni model	Parametar	Temperatura			
		10	20	30	40
Langmir	$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
	$K_L \text{ [dm}^3\text{mg}^{-1}\text{]}$	0,0672	0,1124	0,2794	0,3780
	$q_{max} \text{ [mg g}^{-1}\text{]}$	120,92	122,55	122,70	123,15
Frojndlih	$r^2$	0,972	0,878	0,821	0,933
	$K_F \text{ [dm}^3\text{g}^{-1}\text{]}$	50,9249	57,1321	74,5865	86,8080
	$n$	6,6952	7,1628	10,4657	15,1492
Temkin	$r^2$	0,982	0,896	0,838	0,945
	$K_t$	14,18	25,05	1057,04	150991,92
	$B \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$	173,86	174,39	250,98	365,25
Dubinin-Raduškevič	$r^2$	0,763	0,853	0,925	0,894
	$q_{DR}$	106,95	113,80	118,46	118,57
	$E \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	0,14	0,16	0,30	0,70
	$k_{DR}$	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$5,44 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$



Slika 4.74. a) Langmirov, b) Frojndlighov c) Temkinov i d) Dubinin-Raduškevičev izotermni model za sorpciju MP na xLVB. Temperatura: 10, 20, 30, 40 °C, pH 5,0 ± 0,1, doza sorbenta 1,0 g dm<sup>-3</sup>.

Sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na ksantovanom biosorbentu xLVB najbolje se može opisati Langmirovim izoternskim modelom, koji ima najveći determinacioni koeficijent u poređenju sa ostalim modelima. Imajući u vidu ovaj model, sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP odvija se na energetski homogenoj površini, monoslojno, bez interakcije između sorbovanih jona [Kumar i sar., 2009; Ugurlu, 2009]. Sva aktivna mesta su energetski ekvivalentna, a površina energetski uniformna, pa sorbовани joni ne interaguju međusobno i ravnoteža se postiže sa formiranjem monosloja na xLVB [Karaoglu i sar., 2010]. Dobijene vrednosti konstanti iz Langmirovog modela,  $K_L$  i  $q_{max}$ , rastu sa povećanjem temperature, što ukazuje da je sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB favorizovana na višim

temperaturama. Ovi parametri ukazuju da postoji hemijska interakcija između sorbenta i sorbata, što je posledica prvenstveno prisustva ksantatske grupe, kao i kiseoničnih funkcionalnih grupa koje imaju visoke afinitete za vezivanje ispitivanih jona metala i boje mehanizmima jonske izmene, kompleksiranja, fizisorpcije (od značaja za MP) itd. [Farooq i sar., 2010]. Konstanta  $K_L$  je, takođe, u vezi sa energijom sorpcije i najveća vrednost se dobija za sorpciju Pb(II) jona na xLVB, dok su vrednosti  $K_L$  za sorpciju Cu(II) i Cr(III) niže, a međusobno su približno jednake. Ovaj rezultat potvrđuje visok afinitet xLVB za sorpciju jona Pb(II) u odnosu na Cu(II) i Cr(III). Vrednosti za  $R_L$  se kreću u intervalu između 0 i 1 za sve eksperimente, pri svim koncentracijama i temperaturama.  $R_L$  opada sa porastom koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP, što pokazuje da je sorpcija favorizovana pri višim koncentracijama polutanata [Adebawale i sar., 2006; Singh i sar., 2006]. Vrednosti za maksimalni sorpcioni kapacitet, takođe, rastu sa povećanjem temperature od 10 do 40 °C.

Frojndlihov model odgovara sorpciji na energetski heterogenoj površini na kojoj su sorbovani molekuli u interakciji, što ukazuje na fizičku sorpciju [Khambhaty i sar., 2009]. Determinacioni koeficijenti za Frojndlihov model pri sorpciji Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB su mnogo manji u odnosu na Langmirov model, pa se tumačenje konstanti za Frojndlihov model ne može u potpunosti prihvati. Vrednost Frojndlihove konstante  $K_F$ , koja predstavlja sorpcioni kapacitet i  $n$ , mera odstupanja sorpcije od linearnosti, povećavaju se sa porastom temperature [McKay i sar., 1981]. Ako je vrednost  $n = 1$  sorpcija prati linearnu funkciju, za  $n < 1$  sorpcija je nepovoljna i ako je  $n > 1$  sorpcija je favorizovana [Reed i Matsumoto, 1993]. Dobijene vrednosti za  $n$  su veće od jedinice, pa je sorpcija povoljna i afinitet za vezivanje Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB veliki [Sarı i Tuzen, 2008].

Temkinova izoterna se zasniva na prepostavci da se toplota sorpcije svih molekula na površini sorbenta menja linearno sa pokrivenošću površine, do neke maksimalne vrednosti energije. Vrednosti za determinacioni koeficijent ispitivanih polutanata pokazuju parcijalnu mogućnost modelovanja sorpcionog procesa koji se odvija na xLVB, za Pb(II) i MP. Temkinova konstanta  $K_T$ , predstavlja sorpcioni potencijal i ima visoke vrednosti, što je verovatno posledica velikog jonskog radijusa ispitivanih jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP. Vrednosti za  $K_T$  su najveće za Pb(II) i MP, što je u saglasnosti sa dobijenim koeficijentima determinacije. Vrednosti konstante  $B$ , koja se odnosi na toplotu sorpcije, ispitivanih metala i boje, ukazuju da interakcije između sorbata i sorbenta nisu čisto jonoizmenjivačke već ukazuju da je prisutna i fizička sorpcija, što je najlogičnije očekivati kod organskog molekula MP [Enos i sar., 2011].

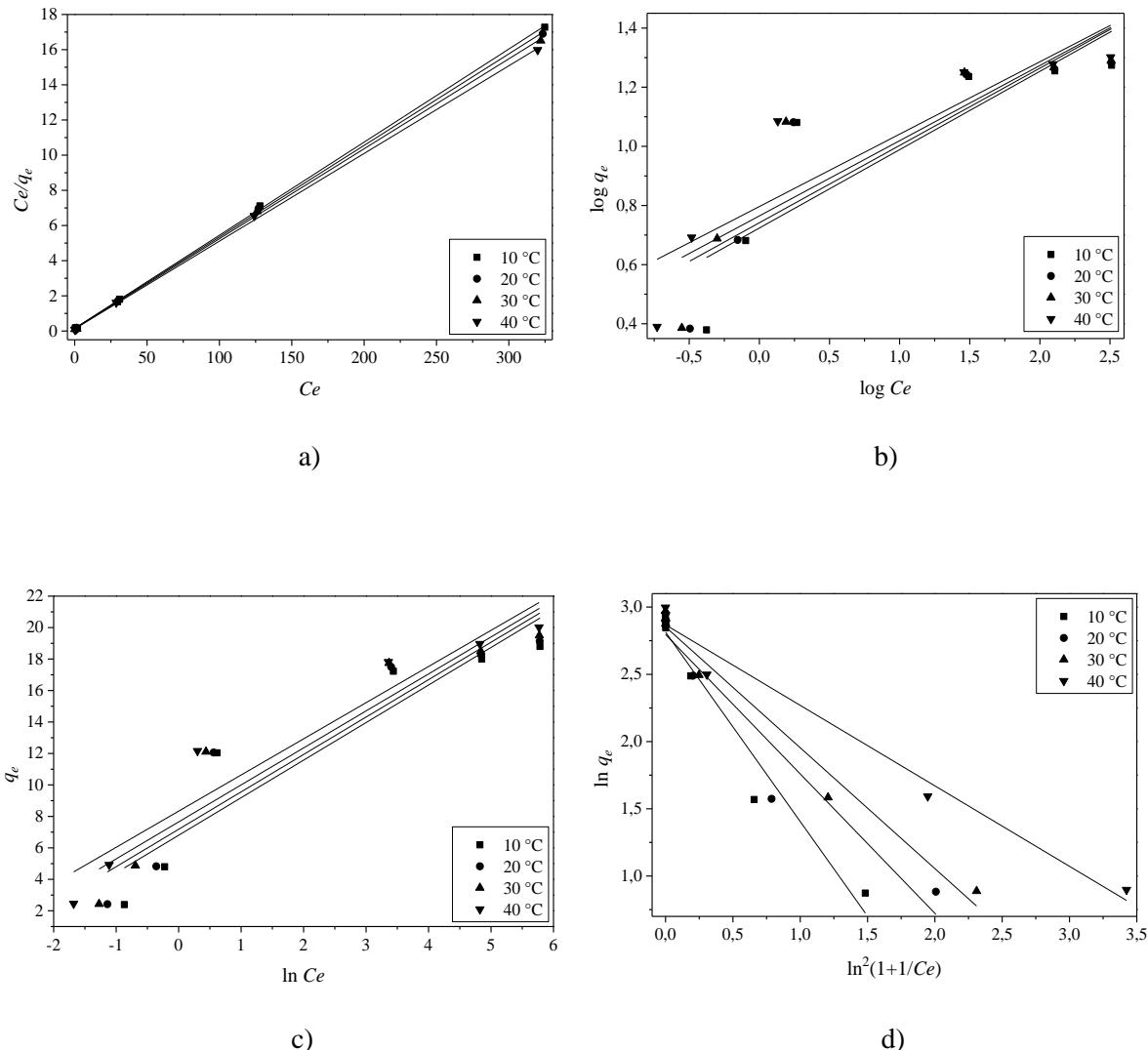
Dubinin-Raduškevičev model ima mnogo opštiji karakter od Langmirovog teorijskog modela, pri čemu ovaj model ne podrazumeva homogenost površine, ili konstantan sorpcioni potencijal. Dubinin-Raduškevičev model, pre svega, može da objasni suštinsku prirodu sorpcionog procesa, da li je u pitanju hemisorpcija ili fizisorpcija. U slučaju sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB, vrednosti koeficijenata determinacije za Dubinin-Raduškevičev model su mali, tako da se ovaj model vrlo ograničeno može primeniti. Vrednosti energije koje su prikazane u tabelama manje su od  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , odakle bi se moglo pretpostaviti da je sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB fizički proces, jer se prema ovom modelu vezivanje odvija hemisorpcionim mehanizmom za energije iznad  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Nešto veće vrednosti sorpcione energije, dobijene za ispitivanje sorpcije Pb(II) jona (gde je i determinacioni koeficijent povoljniji) bile su u rasponu koji može odgovarati jonoizmjerenjivačkom načinu vezivanja jona [Basha i Murthy, 2007; Olu-owolabi i sar., 2012].

#### 4.12.2. Sorpcione izoterme Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM

U tabelama 4.17 do 4.20 i slikama od 4.75 do 4.78 prikazani su karakteristični parametri sorpcionih izotermi Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM koji su izračunati iz nagiba i odsečka dobijenih prava.

Tabela 4.17. Parametri primenjenih sorpcionih modela za sorpciju Cu(II) jona na xZM

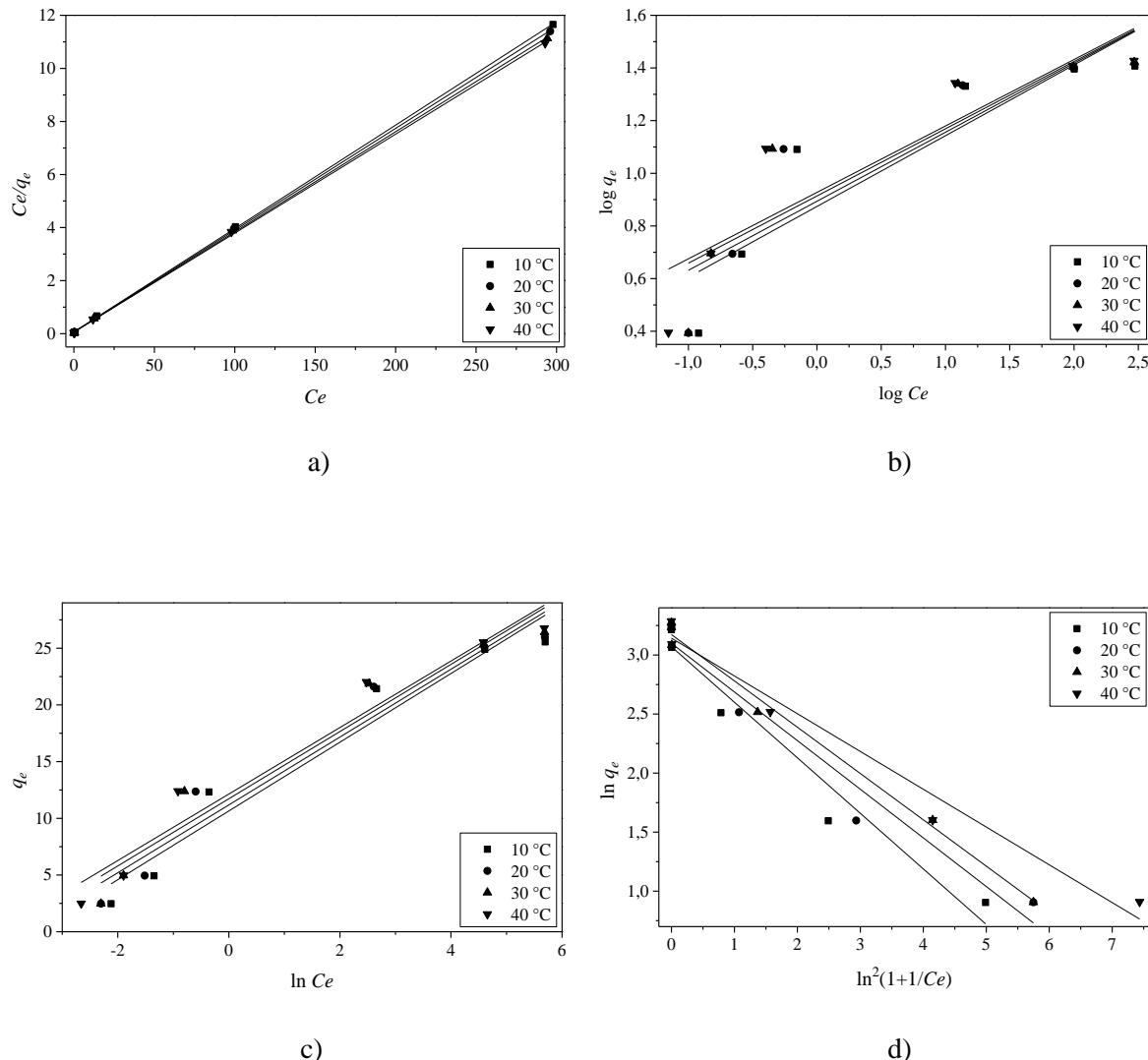
Sorpcioni model	Parametar	Temperatura			
		10	20	30	40
Langmir	$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
	$K_L \text{ [dm}^3\text{mg}^{-1}\text{]}$	0,3515	0,3755	0,3954	0,4163
	$q_{max} \text{ [mg g}^{-1}\text{]}$	18,89	19,20	19,54	20,05
Frojndlih	$r^2$	0,692	0,718	0,721	0,752
	$K_F \text{ [dm}^3\text{g}^{-1}\text{]}$	5,2933	5,5156	5,8177	6,2581
	$n$	3,7749	3,8266	3,9331	4,0858
Temkin	$r^2$	0,851	0,869	0,880	0,910
	$K_t$	17,26	20,49	25,87	37,53
	$B \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$	986,10	1025,15	1071,94	1132,74
Dubinin-Raduškević	$r^2$	0,949	0,917	0,972	0,975
	$q_{DR}$	16,66	16,38	17,33	17,60
	$E \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	1,40	1,69	1,88	2,38
	$k_{DR}$	$2,54 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$8,83 \cdot 10^{-8}$



Slika 4.75. a) Langmirov, b) Frojndlihov c) Temkinov i d) Dubinin-Raduškevičev izotermni model za sorpciju Cu(II) jona na xZM. Temperatura: 10, 20, 30, 40 °C, pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza sorbenta  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ .

Tabela 4.18. Parametri primenjenih sorpcionih modela za sorpciju Pb(II) jona na xZM

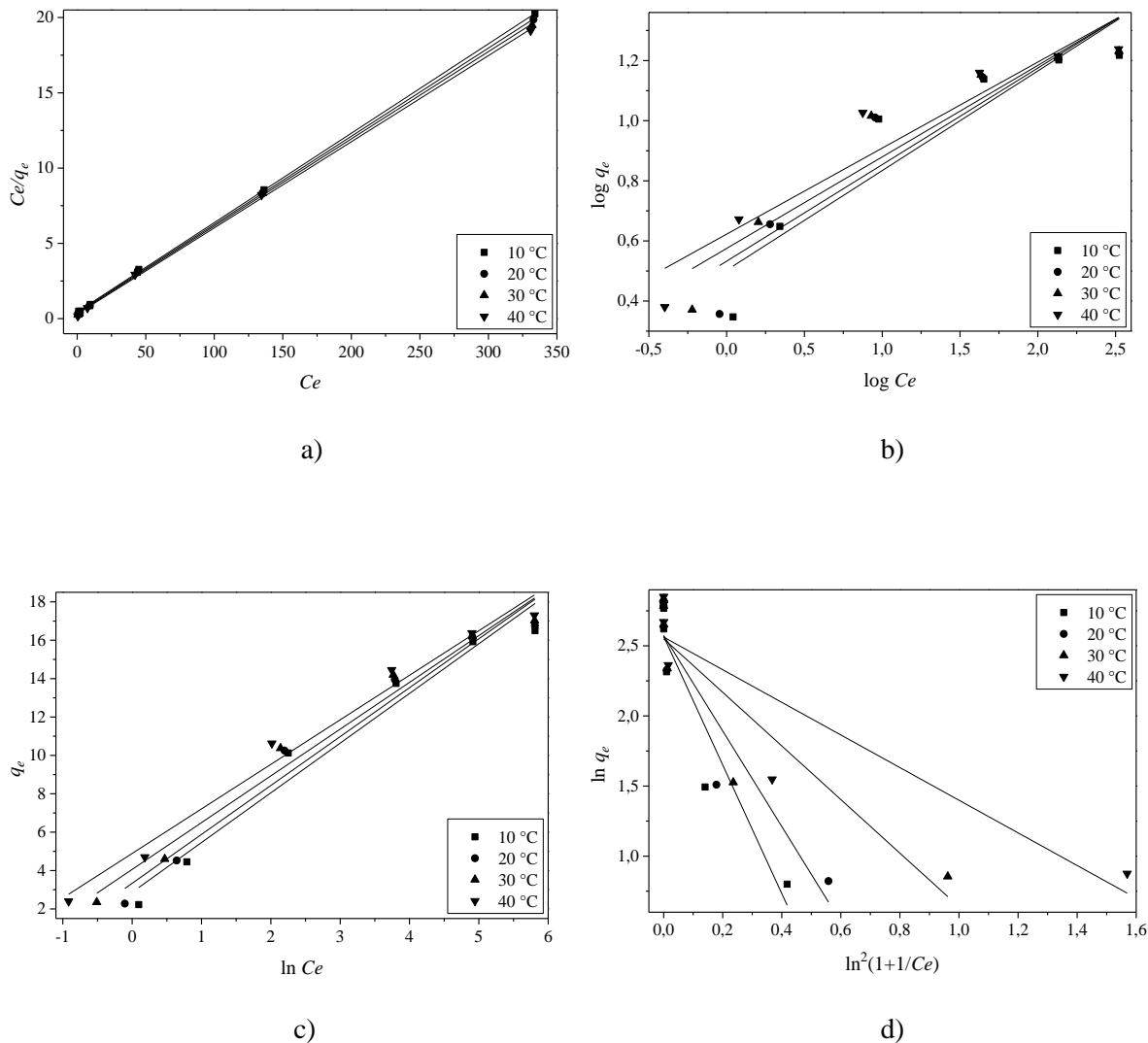
Sorpcioni model	Parametar	Temperatura			
		10	20	30	40
Langmir	$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
	$K_L \text{ [dm}^3\text{mg}^{-1}\text{]}$	0,6023	0,6055	0,6086	0,6116
	$q_{max} \text{ [mg g}^{-1}\text{]}$	25,65	26,05	26,48	26,80
Frojndlih	$r^2$	0,773	0,769	0,754	0,772
	$K_F \text{ [dm}^3\text{g}^{-1}\text{]}$	7,4812	7,8301	8,2007	8,4627
	$n$	3,7193	3,8139	3,9174	3,9637
Temkin	$r^2$	0,936	0,937	0,936	0,942
	$K_t$	33,60	42,09	52,35	62,86
	$B \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$	776,84	814,98	850,72	887,98
Dubinin-Raduškevič	$r^2$	0,944	0,953	0,990	0,970
	$q_{DR}$	21,56	22,18	23,88	23,17
	$E \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	2,43	2,68	2,85	3,25
	$k_{DR}$	$8,49 \cdot 10^{-8}$	$6,93 \cdot 10^{-8}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	$4,72 \cdot 10^{-8}$



Slika 4.76. a) Langmirov, b) Frojndlighov c) Temkinov i d) Dubinin-Raduškevičev izotermni model za sorpciju Pb(II) jona na xZM. Temperatura: 10, 20, 30, 40 °C, pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza sorbenta  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ .

Tabela 4.19. Parametri primenjenih sorpcionih modela za sorpciju Cr(III) jona na xZM

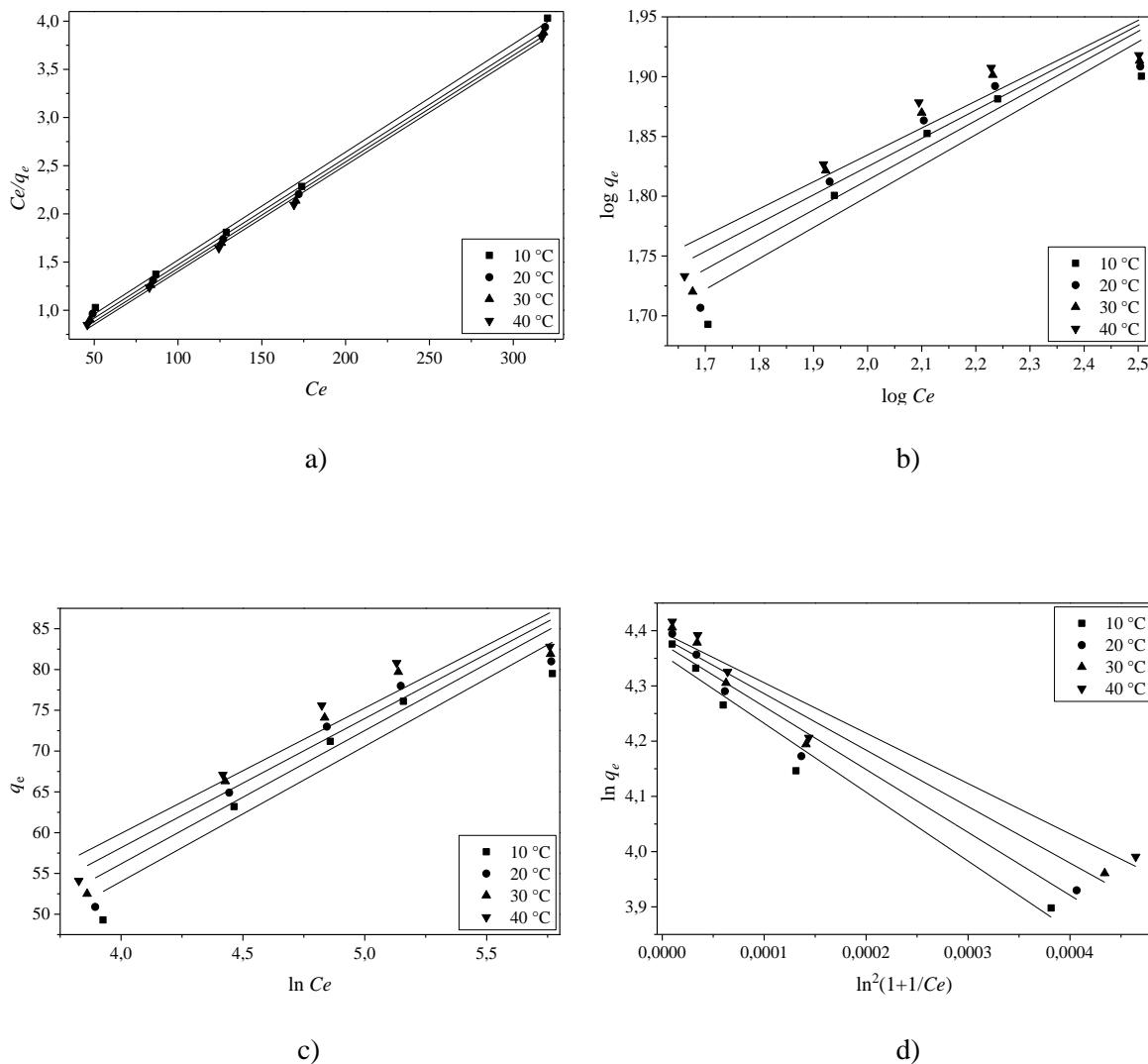
Sorpcioni model	Parametar	Temperatura			
		10	20	30	40
Langmir	$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
	$K_L \text{ [dm}^3\text{mg}^{-1}\text{]}$	0,1346	0,1480	0,1640	0,1884
	$q_{max} \text{ [mg g}^{-1}\text{]}$	16,84	17,07	17,26	17,48
Frojndlih	$r^2$	0,832	0,844	0,870	0,881
	$K_F \text{ [dm}^3\text{g}^{-1}\text{]}$	3,1820	3,4096	3,7602	4,1938
	$n$	3,0176	3,1129	3,2850	3,4934
Temkin	$r^2$	0,957	0,963	0,973	0,977
	$K_t$	3,03	3,70	5,29	8,22
	$B \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$	908,94	956,53	1034,37	1121,59
Dubinin-Raduškevič	$r^2$	0,868	0,855	0,794	0,787
	$q_{DR}$	1,77	1,78	1,73	1,75
	$E \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	0,78	0,93	1,29	1,71
	$k_{DR}$	$8,28 \cdot 10^{-7}$	$5,74 \cdot 10^{-7}$	$3,01 \cdot 10^{-7}$	$1,72 \cdot 10^{-7}$



Slika 4.77. a) Langmirov, b) Frojndlihov c) Temkinov i d) Dubinin-Raduškevičev izotermni model za sorpciju Cr(III) jona na xZM. Temperatura: 10, 20, 30, 40 °C, pH  $5,0 \pm 0,1$ , doza sorbenta  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ .

Tabela 4.20. Parametri primenjenih sorpcionih modela za sorpciju MP na xZM

Sorpcioni model	Parametar	Temperatura			
		10	20	30	40
Langmir	$r^2$	0,997	0,997	0,997	0,998
	$K_L \text{ [dm}^3\text{mg}^{-1}\text{]}$	0,0280	0,0304	0,0335	0,0363
	$q_{max} \text{ [mg g}^{-1}\text{]}$	89,21	90,25	90,50	90,91
Frojndlih	$r^2$	0,850	0,846	0,844	0,850
	$K_F \text{ [dm}^3\text{g}^{-1}\text{]}$	19,1417	20,6885	22,4988	24,2304
	$n$	3,8631	4,0182	4,2317	4,4427
Temkin	$r^2$	0,894	0,887	0,880	0,881
	$K_t$	0,48	0,57	0,72	0,90
	$B \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$	141,96	149,12	159,12	169,33
Dubinin-Raduškevič	$r^2$	0,964	0,962	0,954	0,939
	$q_{DR}$	78,01	79,55	80,50	81,21
	$E \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	47,15	51,07	55,74	60,94
	$k_{DR}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$



Slika 4.78. a) Langmirov, b) Frojndlighov c) Temkinov i d) Dubinin-Raduškevičev izotermni model za sorpciju MP na xZM. Temperatura: 10, 20, 30, 40 °C, pH 5,0 ± 0,1, doza sorbenta 1,0 g dm<sup>-3</sup>.

Najveće vrednosti determinacionih koeficijenata za sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM postoje kod Langmirovog teorijskog modela u poređenju sa ostalim modelima. Ovo znači da se vezivanje ispitivanih jona vrši na energetski homogenoj površini, monoslojnom sorpcijom gde su sva aktivna mesta ekvivalentna, a sorbovani joni međusobno ne interaguju i ravnoteža se postiže formiranjem monosloja na xZM, što ukazuje na hemisorpciju kao mehanizam vezivanja ispitivanih jona [Karaoglu i sar., 2010; Kumar i sar., 2009; Ugurlu, 2009]. Vrednosti za  $q_{max}$  i  $K_L$  rastu sa porastom temperature, pa je sorpcija povoljnija na višim temperaturama. [Farooq i sar., 2010]. Vrednosti  $K_L$  su prikazane sledećim nizom:

$$K_L (\text{Pb(II) jone}) > K_L (\text{Cu(II) jone}) > K_L (\text{Cr(III) jone})$$

$K_L$  vrednost je povezana sa energijom sorpcije, i ovaj niz pokazuje da je sorpcija Pb(II) jona favorizovanija u odnosu na Cu(II) i Cr(III) jone, što se poklapa sa fizičko-hemijskim svojstvima metalnih vrsta (jonski radius, elektronegativnost, aktivni centri itd.), kao što je objašnjeno u poglavlju 4.10. Generalno, vrednosti  $K_L$  ukazuju na hemisorpciju kao značajan mehanizam sorpcije, što je posledica prvenstveno prisustva ksantatske grupe, kao i kiseoničnih funkcionalnih grupa koje imaju visoke afinitete za vezivanje ispitivanih jona metala i boje.  $R_L$  vrednosti za sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM su između 0 i 1 i opadaju sa porastom koncentracije, pa sledi da je sorpcija povoljnija i favorizovana pri višim koncentracijama [Adebawale i sar., 2006; Singh i sar., 2006]. Zapaža se da  $q_{max}$  raste sa porastom temperature i da ima najveću vrednost na temperaturi od 40 °C, dok je najveća promena  $q_{max}$  na temperaturi od 10 do 20 °C.

Frojndlihov model opisuje sorpciju na energetski heterogenoj površini na kojoj su sorbovani molekuli u interakciji, što indicira fizički mehanizam sorpcije [Khambhaty i sar., 2009]. Relativno mali koeficijenti determinacije, ukazuju da Frojndlihov model ne prati u potpunosti sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM. I pored manjeg slaganja rezultata sa Frojndlihov teorijskim modelom, vrednost konstante  $K_F$  raste sa povećanjem temperature i ukazuje na činjenicu da efikasnost sorpcije raste sa povećanjem temperature [McKay i sar., 1981]. Vrednosti za  $n$  su u opsegu od 3 do 5 što govori da je sorpcija povoljna sa velikim afinitetom za vezivanje jona [McKay i sar., 1981; Reed i Matsumoto, 1993]. Vrednost  $1/n$  predstavlja meru heterogenosti površine i na osnovu rezultata može se zaključiti da xZM ima homogenu raspodelu aktivnih mesta za sorpciju katjona što odgovara Langmirovom sorpcionom modelu [Ayranci i Hoda, 2005; Caliska i sar., 2011; Schwarzenbach i sar., 1993].

Determinacioni koeficijenti za Temkinov izotermni model kod ispitivanih jona su različiti i prilikom sorpcije Cu(II) jona kreće se od 0,851 do 0,910, prilikom sorpcije Pb(II) jona u opsegu od 0,936 do 0,942, kod sorpcije Cr(III) jona od 0,957 do 0,977 i kod MP od 0,880 do 0,894. Konstanta  $K_T$ , predstavlja sorpcioni potencijal, slično konstanti  $K_L$ , i ima najveće vrednosti prilikom sorpcije Pb(II) jona, manje kod sorpcije Cu(II) jona, a najmanje vrednosti kod sorpcije Cr(III) jona, što je u saglasnosti sa dobijenim  $q_{max}$  vrednostima. Vrednosti za konstante  $B$  ispitivanih metala i boje, ukazuju da interakcije između sorbata i sorbenta nisu čisto jonoizmenjivačke već ukazuju da je prisutna i fizička sorpcija, što je najlogičnije očekivati kod organskog molekula MP [Enos i sar., 2011].

Dubinin-Raduškevičev model može se upotrebiti za tumačenje prirode sorpcionog procesa kod sorpcije Cu(II), Pb(II) jona i MP na xZM, imajući u vidu visok koeficijent determinacije,

dok je  $r^2$  kod sorpcije Cr(III) jona na xZM mali i kreće se od 0,787 do 0,868 pa ovaj model ne prati u potpunosti sorpciju Cr(III) jona na xZM. Vrednosti za  $q_{DR}$  su relativno velike i približne vrednostima  $q_{max}$ . Prikazane vrednosti energije imaju manju vrednost od 8 kJ mol<sup>-1</sup>, što ukazuje na dva najverovatnija mehanizma vezivanja Cu(II), Pb(II) i Cr(III) jona na xZM, a to su fizička sorpcija i jonska izmena. Vrednosti energije za sorpciju MP na xZM su veoma male i ukazuju na fizičku sorpciju. [Basha i Murthy, 2007; Olu-owolabi i sar., 2012].

## 4.13. Poređenje sorpcionih karakteristika xLVB i xZM sa drugim biosobentima

Sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na različitim biosorbentima predmet je istraživanja velikog broja radova objavljenih u relevantnim međunarodnim časopisima, čiji su rezultati prikazani u tabelama 4.21, 4.22, 4.23 i 4.24.

4.21. Poredenje sorpcionih kapaciteta različitih sorbenata za Cu(II) ion.

Sorbent	$q_{\max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Referenca
<i>Chlorella vulgaris</i>	58,82	[Al-Rub i sar., 2006]
Dehidrirane pšenične makinje	51,50	[Özer i sar., 2004]
<i>Caulerpa lentillifera</i>	42,34	[Pavasant i sar., 2006]
xLVB	<b>26,78</b>	<b>U ovoj studiji</b>
Ljuska kikirikija	21,25	[Zhu i sar., 2009]
Kora banane	20,37	[Hossain i sar., 2012]
xZM	<b>20,04</b>	<b>U ovoj studiji</b>
Ljuska kestena	12,56	[Yao i sar., 2010]
Paprat	10,60	[Ho i sar. 2002]

Razlike u sorpcionim sposobnostima pojedinih bioloških materijala mogu se objasniti različitim površinskim karakteristikama, što je, na prvom mestu, u vezi sa prirodnom aktivnih centara/funkcionalnih grupa koje vrše sorpciju navedenih metalnih jona i boje. Poboljšana, odnosno uvećana sorpciona sposobnost xLVB i xZM, u odnosu na nativne materijale, ogleda se u prisustvu ksantatske grupe koja ima izraziti sorpcioni afinitet prema katjonskim polutantima (poglavlje 4.10). Po Pirsonovom (*Pearson*) pravilu, ksantatska funkcionalna grupa spada u meke baze koje imaju izraziti afinitet formiranja stabilnih kompleksa sa metalima kao što su bakar, olovo i hrom [Pearson, 1988]. Pored ksantatskih grupa, xLVB i xZM sadrže i karboksilne, laktone i hidroksilne grupe koje potiču iz osnovne lignocelulozne strukture materijala, a čija je tendencija građenja kompleksa sa navedenim jonima takođe velika.

Tabela 4.22. Poređenje sorpcionih kapaciteta različitih sorbenata za Pb(II) ion

Sorbent	$q_{\max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Referenca
Ksantovana kora narandže	204,50	[Liang i sar., 2009]
<i>Symporicarpus albus</i>	62,16	[Sibel i sar., 2009]
<i>Myriophyllum spicatum</i>	53,87	[Yan i sar., 2010]
<i>Phaseolus vulgaris L</i>	42,77	[Özcan i sar., 2009]
xLVB	<b>34,26</b>	<b>U ovoj studiji</b>
Ksantovana piljevina	31,10–41,40	[Flynn i sar., 1980]
xZM	<b>26,80</b>	<b>U ovoj studiji</b>
<i>Cladonia furcata</i>	12,30	[Sari i sar., 2007]
Pleva	12,50	[Han i sar., 2005]
Otpad pivskog kvasca	5,72	[Han i sar., 2006]
<i>Typha angustifolia</i>	3,72	[Sharain-Liew i sar., 2011]

Tabela 4.23. Poređenje sorpcionih kapaciteta različitih sorbenata za Cr(III) ion

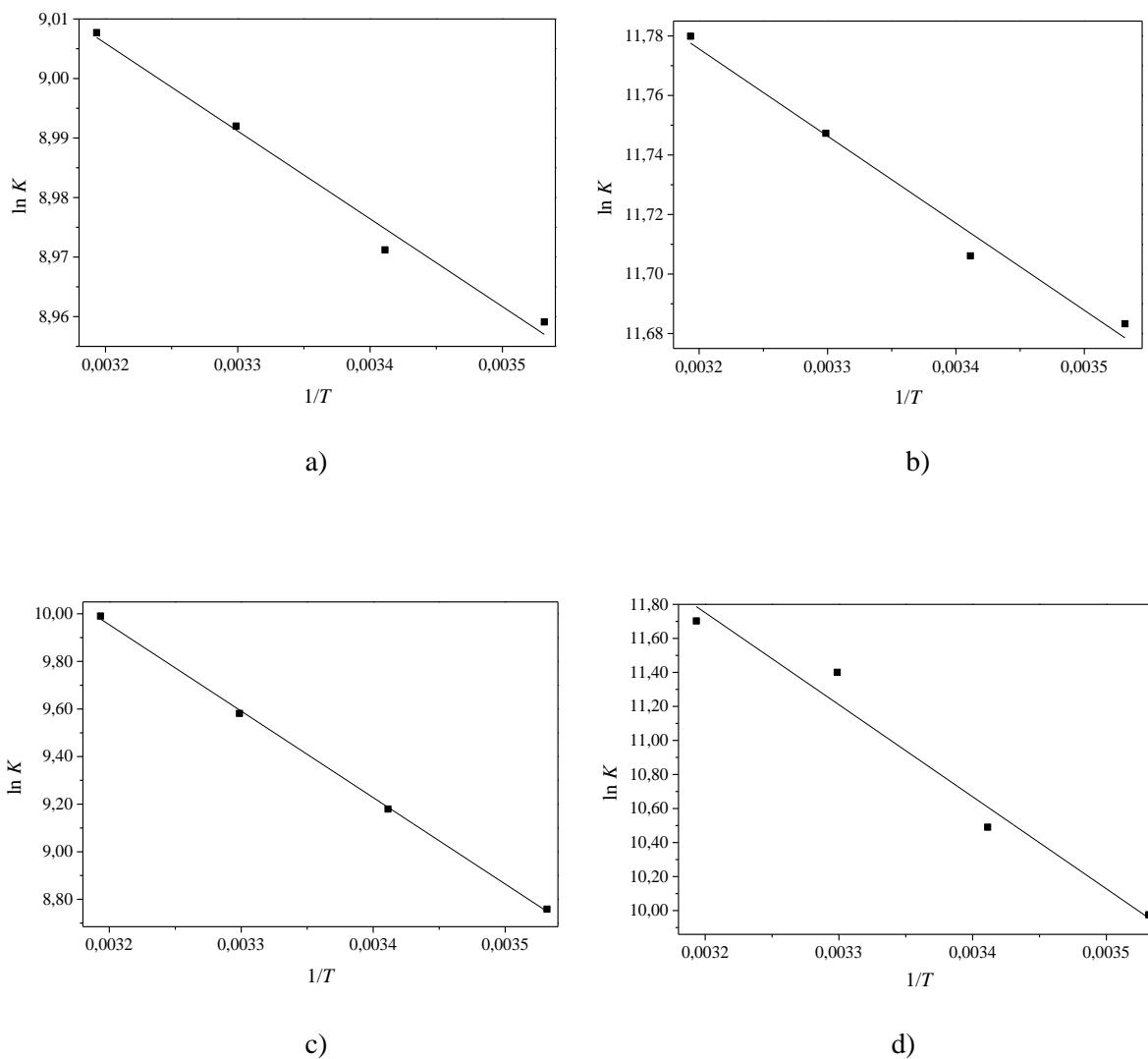
Sorbent	$q_{\max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Referenca
Modifikovani treset	76,00	[Kertman i sar., 1993]
<i>Parmelina tiliaceae</i>	52,10	[Uluozlu i sar., 2008]
Sphagnum (mahovina) treset	29,00	[McLelland J. K., Rock, 1988]
xLVB	<b>20,66</b>	<b>U ovoj studiji</b>
Ksantovani mulj	19,69	[Bricka i Hill, 1989]
Borova kora	19,45	[Teles de Vasconcelos i Gonzalez]
xZM	<b>17,48</b>	<b>U ovoj studiji</b>
Modifikovana vuna	17,00	[Masri i Friedman, 1974]
Otpad sa orezivanja	12,45	[Karaoglu i sar., 2010]
Rastunsuo treset	4,63	[Tummavuori i Aho, 1980]

Tabela 4.24. Poređenje sorpcionih kapaciteta različitih sorbenata za MP

Sorbent	$q_{\max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Referenca
Hemijski aktivirana <i>Salsola</i>	130,00	[Bestani i sar., 2008]
Koren zumbula	128,9	[Low i sar., 1995]
xLVB	<b>123,15</b>	<b>U ovoj studiji</b>
<i>Spirodela polyrrhiza</i>	119,00	[Waranusantigul i sar., 2003]
Otpad od algi	104,00	[Vilar i sar., 2007]
xZM	<b>90,91</b>	<b>U ovoj studiji</b>
Kokosov otpad	70,92	[Hameed i sar., 2008]
Kikiriki ljuska	68,03	[Gong i sar., 2005]
Zelena alga <i>Ulva lactuca</i>	40,20	[El Sikaily i sar., 2006]
Pšenična slama	2,23	[Batzias i sar., 2009]

#### 4.14. Termodinamika sorpcije na xLVB i xZM

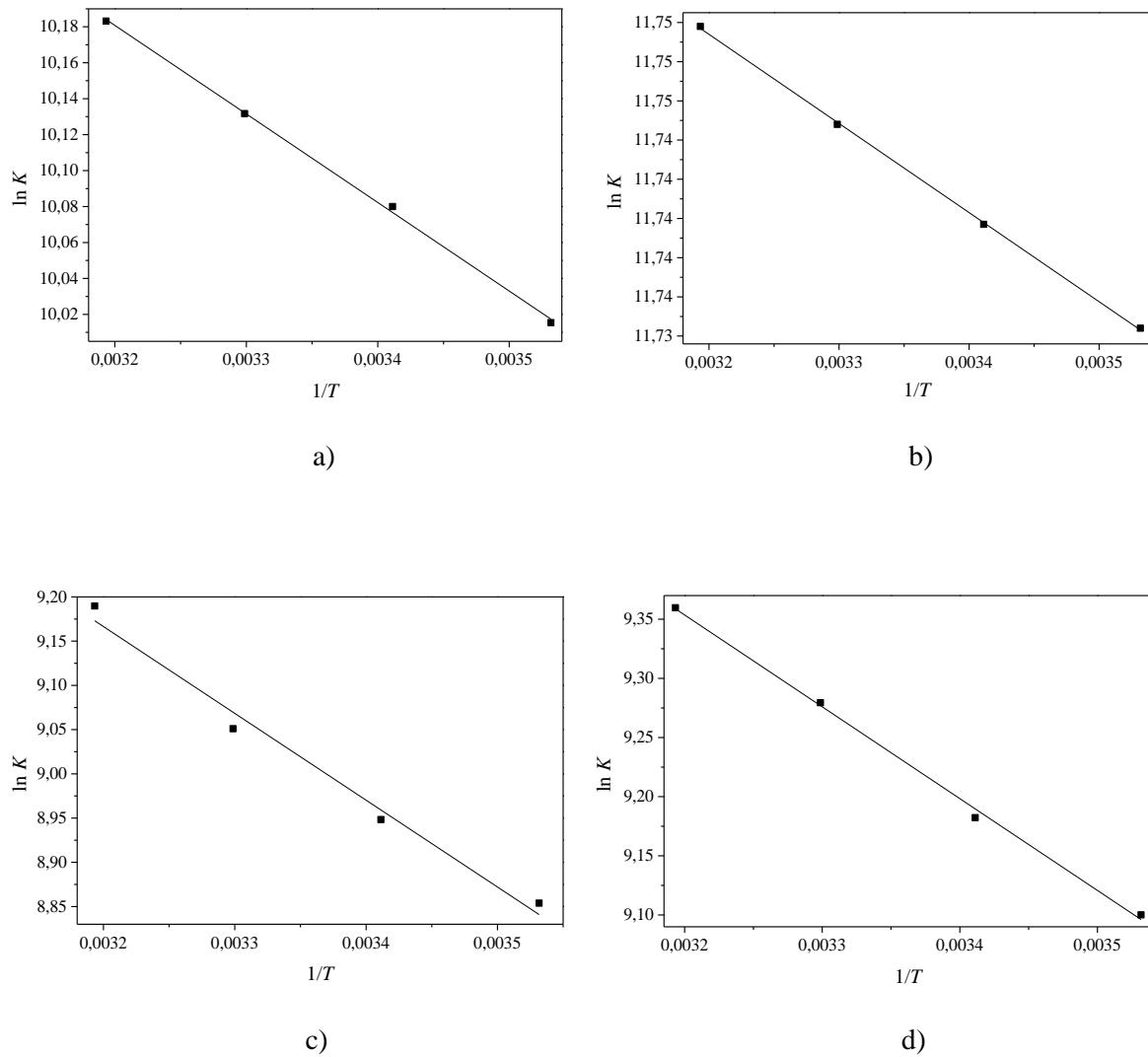
Termodinamički parametri, kao što su promena Gibbsove slobodne energije ( $\Delta G$ ), promena entalpije ( $\Delta H$ ) i promena entropije ( $\Delta S$ ) mogu se odrediti na osnovu promene ravnotežne konstante sorpcionog procesa, koja se izračunava iz Langmirove izoterme na različitim temperaturama. U poglavlju 2.11 objašnjeno je izračunavanje promene Gibbsove slobodne energije ( $\Delta G$ ), promene entalpije ( $\Delta H$ ) i promene entropije ( $\Delta S$ ). Promena entalpije i entropije određuje se sa dijagraama zavisnosti  $\ln K$  od  $1/T$ .



Slika 4.79.  $\ln K$  u funkciji  $1/T$  za sorpciju: a) Cu(II) jona, b) Pb(II), c) Cr(III) jona i d) MP na xLVB

Tabela 4.25. Termodinamički parametri sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB

	$T$ [°C]	$\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [J mol <sup>-1</sup> ]
<b>Cu(II)</b>	<b>10</b>	-21,0907	1,22	78,80
	<b>20</b>	-21,8650		
	<b>30</b>	-22,6633		
	<b>40</b>	-23,4518		
<b>Pb(II)</b>	<b>10</b>	-27,5038	2,43	105,69
	<b>20</b>	-28,5307		
	<b>30</b>	-29,6078		
	<b>40</b>	-30,6693		
<b>Cr(III)</b>	<b>10</b>	-20,6185	30,20	179,40
	<b>20</b>	-22,3730		
	<b>30</b>	-24,1496		
	<b>40</b>	-26,0111		
<b>MB</b>	<b>10</b>	-23,4834	44,98	241,64
	<b>20</b>	-25,5667		
	<b>30</b>	-28,7337		
	<b>40</b>	-30,4686		



Slika 4.80.  $\ln K$  u funkciji  $1/T$  za sorpciju: a) Cu(II) jona, b) Pb(II) jona, c) Cr(III) i d) MP na xZM

Tabela 4.26. Termodinamički parametri sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xZM

	$T$ [°C]	$\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [J mol <sup>-1</sup> ]
<b>Cu(II)</b>	<b>10</b>	-23,5773	4,10	97,75
	<b>20</b>	-24,5675		
	<b>30</b>	-25,5358		
	<b>40</b>	-26,5123		
<b>Pb(II)</b>	<b>10</b>	-27,6241	0,378	98,89
	<b>20</b>	-28,6126		
	<b>30</b>	-29,6015		
	<b>40</b>	-30,5909		
<b>Cr(III)</b>	<b>10</b>	-20,8428	8,16	102,32
	<b>20</b>	-21,8092		
	<b>30</b>	-22,8120		
	<b>40</b>	-23,9256		
<b>MB</b>	<b>10</b>	-21,4226	6,46	98,42
	<b>20</b>	-22,3795		
	<b>30</b>	-23,3877		
	<b>40</b>	-24,3682		

Predstavljeni rezultati (sl. 4.79 i 4.80) pokazuju da sa povišenjem temperature konstanta ravnoteže  $K$  raste kod sorpcije jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM, što ukazuje na pozitivnu vrednost  $\Delta H$ , odnosno na endotermnu sorpciju. To, dalje, podrazumeva pomeranje sorpcione ravnoteže na desnu stranu.  $\Delta H$  se odnosi na različite interakcije koje se uspostavljaju između biosorbenta xLVB i xZM i ispitivanih jona metala i boje, pa se može zaključiti da se radi i o fizisorpciji i hemisorpciji.

$\Delta G$  je izračunata za sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM i u svim slučajevima je negativna. Negativna vrednost  $\Delta G$  ukazuje na spontanu prirodu sorpcije.  $\Delta G$  je negativnija na višim temperaturama, što sugerije da je sa povećanjem temperature sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM favorizovana i povoljna, što dalje ukazuje da će s povećanjem

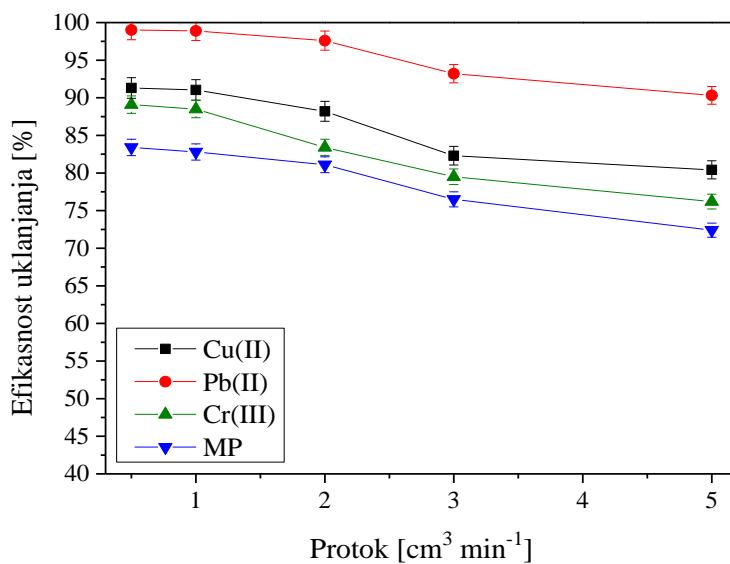
temperature sorpcioni kapacitet biti veći [Aksu, 2002; Bulut i Baysal, 2006; Dakiky i sar., 2002; Sun i Wang, 2006]. Treba napomenuti da vrednosti  $\Delta G$  do  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  ukazuju na fizičku sorpciju koja nastaje kao rezultat elektrostatičke interakcije između mesta vezivanja i sorbata, dok vrednosti  $\Delta G$  negativnije od  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  ukazuju na hemisorpciju, koja uključuju transfer sorbata iz rastvora na površinu sorbenta i razmenu elektrona uz formiranja hemijske veze. Vrednosti  $\Delta G$  koje se nalaze u opsegu  $-40 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta G < -20 \text{ kJ mol}^{-1}$  uključuju i fizisorpciju i hemisorpciju kao mehanizam vezivanja jona [Bhatti i sar., 2006; Onwuka i sar, 2011]. U našem slučaju dobijene vrednosti za  $\Delta G$  pri sorpciji metalnih jona i boje na xLVB kreću se u intervalu od  $-21,09$  do  $-30,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a kod xZM u opsegu od  $-20,84$  do  $-30,59 \text{ kJ mol}^{-1}$ , što znači da hemisorpcioni mehanizam učestvuje u većoj meri u odnosu na fizisorpcioni mehanizam vezivanja jona. Pozitivna vrednost entropije odražava afinitet xLVB i xZM za Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP i sugerije na povećanu neuređenost na površini sorbent/rastvor, tj. dolazi do strukturnih promena kod sorbata (hidratisani metalni joni) i aktivnih centara biosorbenata [Ho, 2003; Monahar i sar., 2002]. Pozitivna vrednost entropije ukazuje da je sorpcija metalnih jona i boje na xLVB i xZM irreverzibilna [Dundar i sar., 2008].

Na osnovu dobijenih vrednosti termodinamičkih parametara, prikazanih u tabelama 4.25 i 4.26, može se zaključiti da je sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih rastvora na xLVB i xZM spontan, endoterman proces i da se u širokom opsegu temperature postiže efikasno uklanjanje katjonskih polutanata.

## 4.15. Primena sorbenata xLVB i xZM za uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP u koloni sa pakovanim slojem

### 4.15.1. Uticaj protoka

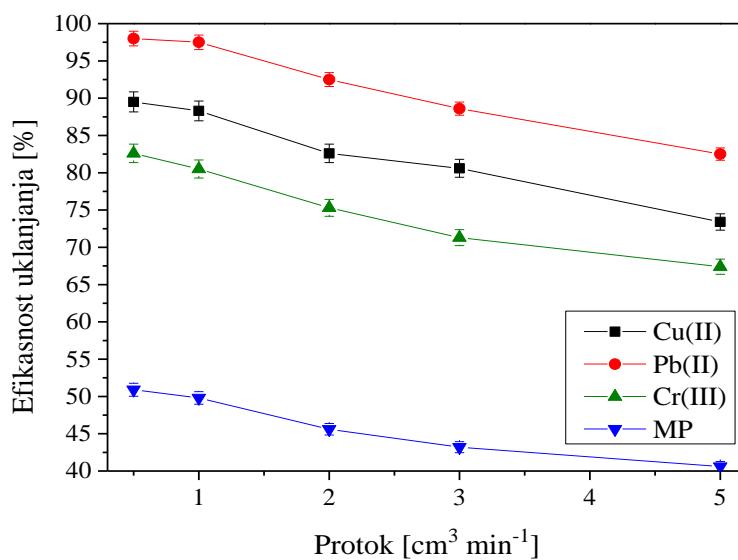
Uticaj protoka u koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze je ispitana variranjem u opsegu od  $0,5$  do  $5,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . pH je bio podešen na  $5,0 \pm 0,1$ , a doza biosorbenta je iznosila  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za uklanjanje Cu(II), Pb(II) i Cr(III) jona (visina pakovanog sloja xLVB 165 mm, a xZM 121 mm) i  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  za uklanjanje MP (visina pakovanog sloja xLVB 42 mm, a xZM 30 mm). Eksperimenti su trajali 120 minuta i po isteku ovog vremena uzimani su alikvoti i analizirani na rezidualne koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP. Rezultati su prikazani na slikama 4.81 i 4.82.



4.81. Uticaj protoka na sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP biosorbentom xLVB u koloni. Inicijalna koncentracija: metala  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , boje  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ ; inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ ; temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , doza xLVB  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za uklanjanje metala i  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  za uklanjanje MP, visina pakovanog sloja 165 mm i 42 mm, respektivno. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

Rezultati pokazuju da efikasnost uklanjanja ispitivanih polutanata iz vodenih rastvora opada sa povećanjem protoka od  $0,5$  do  $5,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  prilikom sorpcije na xLVB i xZM. Efikasnost

uklanjanja Cu(II) jona na xLVB opada od 91,30 do 80,42 % sa povećanjem protoka od 0,5 do 5,0  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Smanjenje efikasnosti tretmana je relativno malo pri povećanju protoka od 0,5 do 2,0  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , a zatim dolazi do naglijeg pada. Na osnovu ovog rezultata, za optimalni protok se može preporučiti vrednost od 2,0  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Pri ovom protoku je efikasnost uklanjanja bakra još uvek relativno visoka 91,05 %, odnosno bliska efikasnosti za protok od 0,5  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , a sa druge strane kapacitet protočnog sistema je značajno veći. Efikasnost uklanjanja Pb(II) jona na xLVB opada od 99,01 do 90,32 % sa povećanjem brzine protoka od 0,5 do 5,0  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Efikasnost uklanjanja za protok od 2,0  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$  iznosi 97,68 %, što predstavlja relativno malo smanjenje u odnosu na protok od 0,5  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Kod sorpcije Cr(III) jona sa povećanjem protoka dolazi do pada stepena uklanjanja od 89,12 do 76,22 %. Pri protoku od 1,0  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$  efikasnost uklanjanja beleži neznatan pad na 88,55 %. S povećanjem protoka od 0,5 do 5,0  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$  kod sorpcije MP na xLVB, efikasnost uklanjanja se smanjuje od 83,44 do 72,48 %, dok se za optimalni protok može preporučiti vrednost 2,0  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .



4.82. Uticaj protoka na sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP biosorbentom xZM u koloni. Inicijalna koncentracija: metala  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , boje  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ ; inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ ; temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , doza xZM  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za uklanjanje metala i  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  za uklanjanje MP, visina pakovanog sloja 121 mm i 30 mm, respektivno. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.

Kod primene xZM za uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP postoji slična situacija kao kod xLVB, tj. sa povećanjem protoka dolazi do pada efikasnosti uklanjanja polutanata. Smanjenje iznosi od 89,51 do 73,41 % prilikom sorpcije Cu(II) jona, od 98,2 do 82,54 % za sorpciju Pb(II) jona, kod sorpcije Cr(III) jona od 82,61 na 67,43 %, a za MP pad efikasnosti uklanjanja prilikom sorpcije na xZM iznosi 50,97 do 40,65 %, sa porastom brzine protoka od 0,5 do 5,0  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Kao optimalni protok kod svih ispitivanih metalnih jona i boje preporučuje se 1,0  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

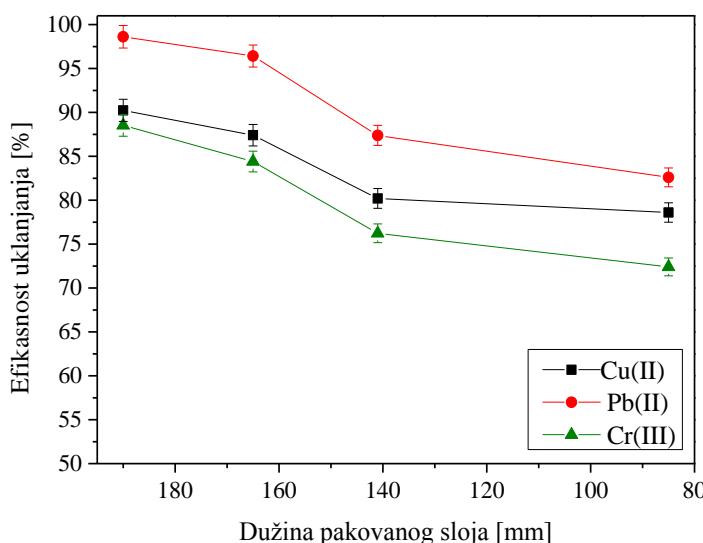
Pri većim protocima kroz kolonu sa pakovanim slojem smanjuje se efektivno vreme kontakta između faza, što dovodi do sniženja stepena sorpcije. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima ispitivanja uticaja kontaktnog vremena, koji pokazuju da efikasnost uklanjanja polutanata raste sa kontaktnim vremenom (poglavlje 4.4.). Međutim, sa povećanjem protoka povećava se i brzina strujanja fluida i dolazi do smanjenja otpora u prenosu mase od rastvora na sorbent, pri čemu su ova dva faktora u međusobnoj korelaciji. Za polutante gde je brzina hemijskog vezivanja za aktivne centre ksanotovanih biosorbenata veća (Cu(II) i Pb(II)) EU % sporije opada sa porastom protoka (sl. 4.81). Kod Cr(III) jona, koji predstavlja tvrdu kiselinu, proces hemisorpcije je sporiji, pa je time potrebno i duže vreme kontakta između faza [Vieira i sar., 2008; Vijayaraghavan i sar., 2005]. Ovde treba istaći da je sa višestrukim povećanjem protoka (od 0,5 do 2  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) zabeleženo srazmerno malo smanjenje efikasnosti uklanjanja svih ispitivanih polutanata (svega nekoliko procenata), što je od velikog značaja za potencijalnu primenu materijala u protočnim sistemima.

#### 4.15.2. Uticaj visine pakovanog sloja kolone

Uticaj visine pakovanog sloja kolone ispitana je pri početnoj koncentraciji Cu(II), Pb(II) i Cr(III) jona 50,0 mg  $\text{dm}^{-3}$  i MP 100,0 mg  $\text{dm}^{-3}$ , pH sredine 5,0, protoku 1,0  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , dozi sorbenta je 4,0 g za sorpciju 1,0  $\text{dm}^3$  rastvora koji sadrži jone metala i 1,0 g za sorpciju 1,0  $\text{dm}^3$  rastvora koji sadrži MP. Eksperimenti su trajali 120 minuta i po isteku ovog vremena uzimani su alikvoti i analizirani na rezidualne koncentracije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP. Promenom unutrašnjeg prečnika kolone od 9, 11, 13 i 19 mm, pri konstantnoj količini sorbenta, menjana je i visina pakovanog sloja, zbog čega je imala sledeće vrednosti: 190, 165, 141 i 85 mm za 4 g sorbenta, odnosno: 48, 42, 35 i 21 mm za 1,0 g xLVB. Za iste promene unutrašnjeg prečnika kolone od 9 do 19 mm, visina pakovanog sloja xZM je imala sledeće

vrednosti: 140, 121, 104 i 66 mm za 4 g sorbenta, odnosno: 35, 30, 26 i 16 mm za 1,0 g xZM. Razlika u visini pakovanog sloja kod xLVB i xZM javlja se usled različitih nasipnih masa.

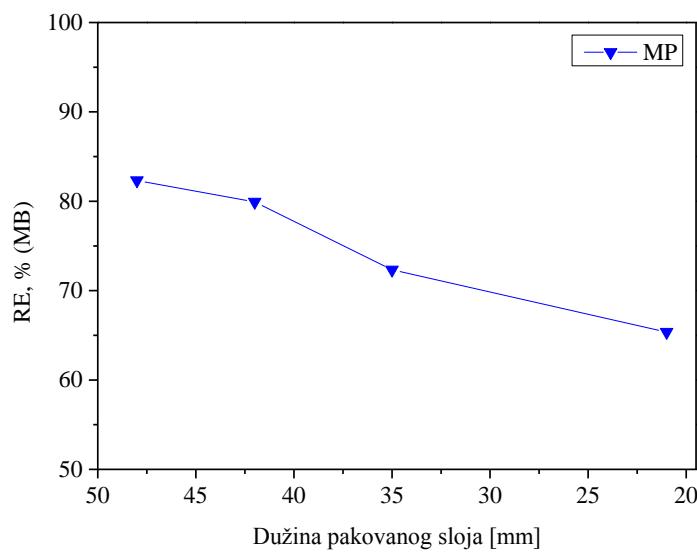
Sa slike 4.83, 4.84, 4.85 i 4.86 može se videti da pri konstantnom protoku i svim ostalim parametrima procesa, smanjenje visine pakovanog sloja dovodi do opadanja efikasnosti sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM. Kod najveće visine sorpcionog sloja povećana je verovatnoća kontakta Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP sa aktivnim centrima sorbenta [Charumathi i sar., 2012; Hasan i Srivastava, 2009; Sibel i sar., 2009]. Sa druge strane, sa povećanjem sorpcionog puta raste hidraulički pritisak, zbog povećanja otpora strujanju kroz kolonu. Da bi se protok održao konstantnim, što je učinjeno u ovoj disertaciji, potrebno je povećati pritisak, što iziskuje utrošak energije.



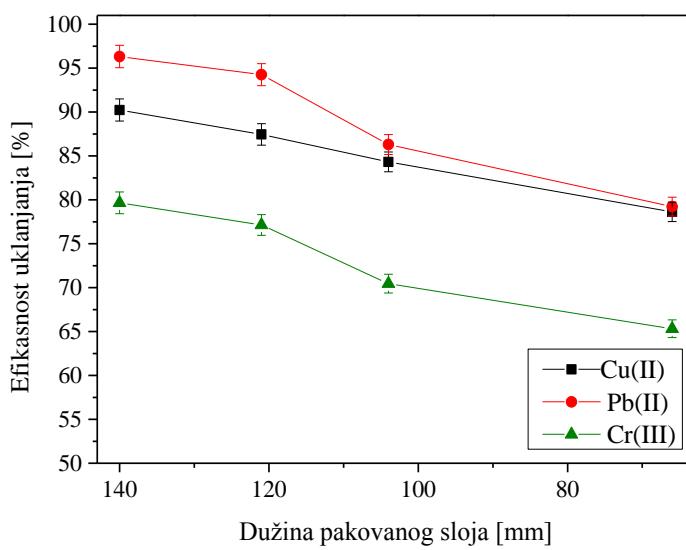
4.83. Uticaj visine pakovanog sloja kolone za sorpciju Cu(II), Pb(II) i Cr(III) na xLVB. Inicijalna koncentracija metala  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , protok  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , doza xLVB  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .

U primjenjenim uslovima, kao optimalna visina pakovanog sloja kolone za uklanjanje metala na xLVB i xZM, može se preporučiti 165 mm i 121 mm, respektivno. Za uklanjanje boje na xLVB i xZM, optimalna visina pakovanog sloja kolone je 42 mm i 30 mm, respektivno, što odgovara koloni sa unutrašnjim prečnikom od 11 mm. Efikasnost uklanjanja polutanata je zanemarljivo manja u odnosu na najveću ispitivanu visinu, pri čemu je pritisak peristaltičke pumpe, odnosno brzina rotacije radnog kola bila znatno manja. Ova činjenica je, takođe, od

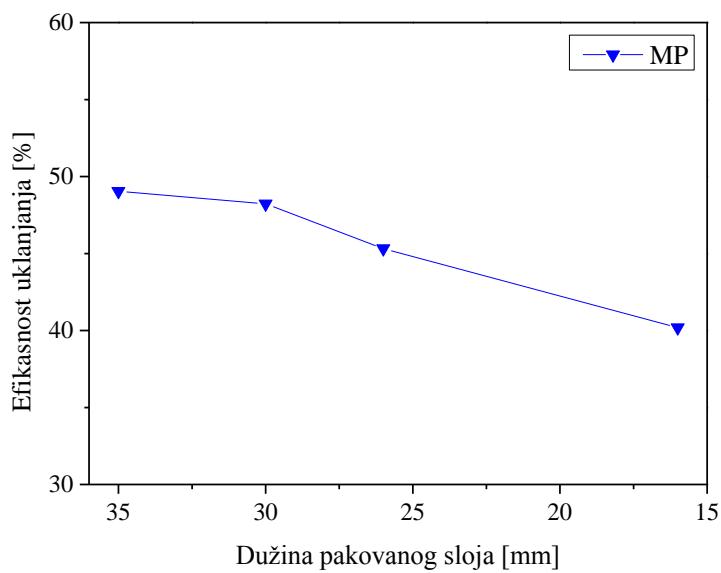
velikog značaja za rad u realnim sistemima, gde se posebno mora voditi računa o utrošku energije.



4.84. Uticaj visine pakovanog sloja kolone za sorpciju MP na xLVB. Inicijalna koncentracija boje  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , protok  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , doza xLVB  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD



4.85. Uticaj visine pakovanog sloja kolone za sorpciju Cu(II), Pb(II) i Cr(III) na xZM. Inicijalna koncentracija metala  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , protok  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , doza xZM  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm$  SD.



4.86. Uticaj visine pakovanog sloja kolone za sorpciju MP na xZM. Inicijalna koncentracija boje  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , inicijalni pH  $5,0 \pm 0,1$ , protok  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , doza xZM  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ . Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja  $\pm \text{SD}$ .

## 4.16. Biosorpcioni mehanizam

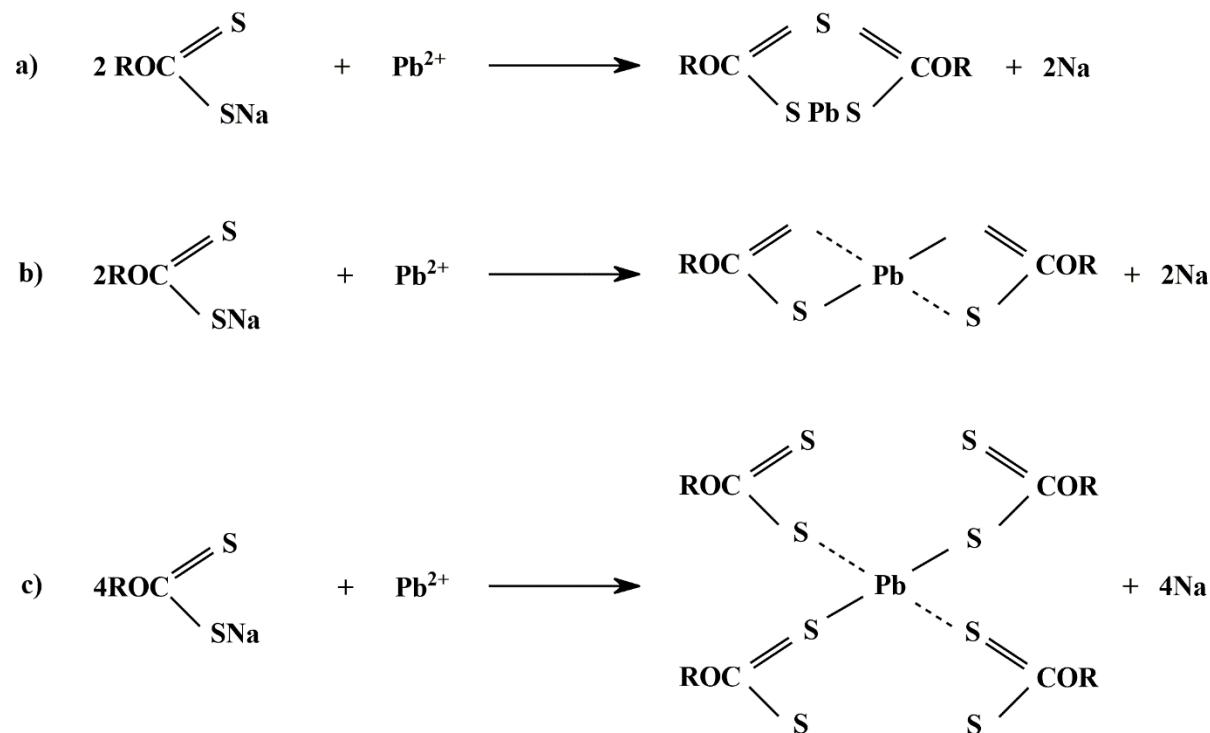
Biosorbenti xLVB i xZM sadrže različite funkcionalne grupe koje su identifikovane FTIR analizom. Prisutne funkcionalne grupe ksantske, karboksilne, hidroksilne i laktonske grupe na xLVB i xZM sposobne su da vezuju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP fizičkom sorpcijom, jonskom izmenom, hemijskom sorpcijom i kompleksiranjem. Pri sorpciji dolazi do uspostavljanja veza različitih jačina od slabih, Van der Valsovih, fizičkih veza i građenja elektrostatičkih kompleksa spoljnje sfere, tj. jonske izmene, preko vodonične veze, do hemijskih interakcija koje uključuju građenje kompleksa unutrašnje sfere gde se podrazumeva izmena liganada, građenje kovalentne veze, sa uticajem sternih efekata funkcionalnih grupa aktivnih centara. Kada se sorpcija odvija kompleksiranjem spoljnje sfere tj. jonskom izmenom, proces je brz, stehiometrijski, reverzibilan i difuziono kontrolisan a selektivnost procesa zavisi od naelektrisanja i radijusa katjona [Silveira i sar., 2003]. Za razliku od sorpcije koja se odvija kompleksiranjem spoljnje sfere, kompleksiranje unutrašnje sfere je sporije i može biti irreverzibilano.

Analizom kinetičkih parametara utvrđeno je da sorpcioni proces ispitivanih jona sledi model pseudo-drugog reda, što ukazuje da se proces vezivanja Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM odvija hemisorpcijom. Ovaj mehanizam ima značajan udio u mehanizmu vezivanja ispitivanih jona karakterističnim za biosorpciju [Ho, 2006]. Analiza rezultata difuzionog kinetičkog modela-difuzije unutar čestica je pokazala da je zavisnost  $q_t$  od  $t^{1/2}$  multilinearna, što pokazuje da se sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM odvija u više stupnjeva. Imajući u vidu da linearna regresija  $q_t$  u funkciji  $t^{1/2}$  ne daje pravu koja prolazi kroz koordinatni početak, očigledno difuzija unutar čestica nije jedini ograničavajući korak [Kumar i sar., 2009; Stanković i sar., 2012], pa se može smatrati da hemisorpcija i difuzija utiču na brzinu procesa sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM.

Ravnotežni rezultati, korelisani linearnim formama sorpcionih izotermi za sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na biosorbentima xLVB i xZM pokazuju da se sorpcija odvija na energetski homogenoj površini, monoslojno, bez interakcije između sorbovanih jona [Kumar i sar., 2009; Ugurlu, 2009]. Sva aktivna mesta su energetski ekvivalentna, pa sorbовани joni ne interaguju međusobno i ravnoteža se postiže sa formiranjem monosloja na xLVB i xZM [Karaoglu i sar., 2010]. Ove činjenice, kao i dobijene vrednosti za  $\Delta G$ , pri sorpciji metalnih jona i boje na xLVB i xZM (od -20 do -30 kJ) potvrđuju postojanje hemijske interakcije između sorbenta i sorbata.

Na osnovu vrednosti dobijenih za katjonski izmenjivački kapacitet, kao i na osnovu rezultata EDX analize, može se zaključiti da jonska izmena učestvuje u velikom udelu u procesu vezivanja ispitivanih jona metala i boje pomoću xLVB i xZM.

Kao primer dat je mehanizam vezivanja Pb(II) jona na ksantovanim biosorbentima, slika 4.87.



Slika 4.87. Mehanizam vezivanja Pb(II) jona na ksantovanim biosorbentima:

(a) jonska izmena; (b) i (c) kompleksiranje

Sa slike se vidi da kod jonske izmene (a) dva negativno nanelektrisana atoma sumpora interaguju sa jednim dvoivalentnim metalnim jonom. Međutim, kompleksiranje se javlja između četiri atoma sumpora i jednog dvoivalentnog metalnog jona. Dakle, sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM se može odvijati mehanizmom jonske izmene, ali i mehanizmom kompleksiranja, jer navedeni metali pripadaju grupi prelaznih metala koji imaju slobodne orbitale koje mogu biti popunjene od strane elektronskih parova koji potiču od sumpora i da formiraju komplekse [Kim i Lee, 1999; Özacar i Sengil, 2003]. S obzirom na sterne smetnje mehanizam (c) je najmanje verovatan.

Na osnovu predloženih mehanizama, baziranih na rezultatima i modelima koji su prikazani u ovoj disertaciji, hemisorpcija i jonska izmena imaju najveći deo u biosorpciji Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM. Određeni deo fizičke sorpcije u mehanizmu vezivanja

navedenih jona se ne može isključiti, a ona je od posebnog značaja kod boje MP, koja predstavlja složeni organski molekul sa brojnim funkcionalnim grupama.

## **5. Zaključak**

U ovoj doktorskoj disertaciji izvršena je optimizacija uslova sinteze novih ksantovanih biosorbenata na bazi biljaka *Lagenaria vulgaris* i *Zea mays*, karakterizacija dobijenih materijala i definisanje fizičko hemijskih parametara za njihovu potencijalnu primenu za uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP iz vodenih rastvora u šaržnim uslovima i koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze. Na osnovu dobijenih rezultata i njihove detaljne analize mogu se izvesti sledeći zaključci:

- ◆ Obradom biomase nitratnom kiselinom i natrijum-hidroksidom u pripremnoj i alkalizacionoj fazi sinteze uspešno je izvršeno prečišćavanje nativnih materijala od metala koji su akumulirani tokom rasta, kao i aktivacija površine povećanjem udela karboksilnih i hidroksilnih grupa hidrolizom estara i delimičnim rastvaranjem lignina i celuloze.
- ◆ Optimizacijom parametara procesa u ksantacionoj fazi sinteze biosorbenata: koncentracije NaOH, količine CS<sub>2</sub> i reakcionog vremena postignut je maksimum sorpcionih sposobnosti xLVB i xZM, što je testirano na primeru efikasnosti uklanjanja Cu(II) jona.
- ◆ xLVB je pokazao veći katjonski izmenjivački kapacitet u odnosu na xZM, što je u korelaciji sa sorpcionom efikasnošću uklanjanja Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP. Na osnovu visokih vrednosti katjonskog izmenjivačkog kapaciteta oba materijala, može se smatrati da jonska izmena značajan deo u mehanizmu sorpcije ispitivanih katjona na xLVB i xZM.
- ◆ FTIR i EDX analizom xLVB i xZM potvrđeno je prisustvo ksantatske funkcionalne grupe kao i karboksilnih i hidroksilnih funkcionalnih grupa, koje predstavljaju glavne centre za vezivanje metalnih jona i boje. Poređenjem FTIR spektara snimljenih pre i posle sorpcije jona metala i metilenskog plavog uočena su karakteristična pomeranja i slabljenje traka što je potvrdilo učešće ovih funkcionalnih grupa u vezivanju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i boje.
- ◆ Dobijeni materijali imaju nepravilnu morfologiju površine, uz prisustvo brojnih makro-pora, šupljina i kanala, koji omogućavaju prolaz vodene faze u unutrašnjost čestica sorbenata xLVB i xZM i efikasnu difuziju jona do brojnih aktivnih centara.
- ◆ Promena koncentracije natrijuma u EDX spektrima xLVB i xZM biosorbenata, koja se nakon sorpcije katjona drastično smanjuje, potvrđuje da se sorpcija jona Cu(II), Pb(II), Cr(III) na xLVB i xZM u značajnoj meri odvija mehanizmom jonske izmene.

- ◆ Sorpcija Cu(II), Pb(II) i Cr(III) na xLVB i xZM je najefikasnija u opsegu pH između 4 i 6, a u slučaju MP u opsegu od 7 do 9. Optimalna vrednost doze xLVB i xZM je  $4,0 \text{ g dm}^{-3}$  za metalne jone i  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  za sorpciju MP. Za optimalnu veličinu čestica biosorbenata xLVB i xZM izabran je opseg od 0,8 do 1,25 mm. Najbolji kontakt između čvrste i tečne faze postiže se pri brzini mešanja od  $200 \text{ min}^{-1}$ .
- ◆ Sorpcioni proces Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM najbolje se može opisati kinetičkim modelima pseudo-drugog reda i difuzije unutar čestica, što ukazuje na hemisorpciju kao značajan mehanizam vezivanja jona i na činjenicu da se proces vremenski odvija u više stepena.
- ◆ Langmirov izotermski model pokazuje najbolje slaganje sa ravnotežnim rezultatima na svim temperaturama za sorpciju Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM, odakle se može zaključiti da se proces odvija monoslojno, na energetski homogenoj površini gde nema međusobnog uticaja jona metala, što je u skladu sa mehanizmom jonske izmene i hemisorpcije. Uticaj temperature je relativno mali, ali pokazuje da sa porastom temperature raste efikasnost sorpcije. Afinitet xLVB i xZM za ispitivane polutante prati sledeći niz: MP > Pb(II) > Cu(II) > Cr(III).
- ◆ U termodinamičkom smislu sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM je endoterman i spontan proces, favorizovan na višim temperaturama, koji pokazuje postojanje jakih interakcija između ispitivanih katjona i biosorbenata.
- ◆ U koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze, povećanjem protoka efikasnost sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i MP na xLVB i xZM opada, pri čemu se kao optimalni protok može preporučiti  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , a kao optimalna visina pakovanog sloja kolone za uklanjanje metala na xLVB i xZM, može se preporučiti 165 mm i 121 mm, respektivno. Za uklanjanje boje na xLVB i xZM, optimalna visina pakovanog sloja kolone je 42 mm i 30 mm, respektivno.

Na osnovu predstavljenih i diskutovanih rezultata u ovoj doktorskoj disertaciji, može se zaključiti da sintetisani ksantovani biosorbenti na bazi biljaka *Lagenaria vulgaris* i *Zea mays* imaju veliki potencijal za uklanjanje toksičnih metala i katjonskih boja iz vode u širokom rasponu početnih koncentracija i pH sredine, u šaržnim uslovima i koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze. Visoki sorpcioni kapaciteti za ispitivane polutante i jednostavan i jeftin postupak dobijanja biosorbenata ukazuju da xLVB i xZM mogu biti konkurentni na tržištu materijala za postupke prečišćavanja voda.

## **6. Literatura**

A. O. A. C., Official Methods of Analysis, 16th ed., Association of Official Analytical Chemist, Arlington, VA, USA, 1995.

Adebawale K. O., Unuabonah I. E., Olu-Owolabi B. I., The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay, *J. Hazard. Mater.*, 2006, 134, 130-139.

Agnieszka N., Binding of heavy metals to pomace fibers, *Food Chem.*, 2005, 90, 395-400.

Ahuja P., Gupta R., R. Saxena K., Sorption and desorption of cobalt by *Oscillatoria angustissima*, *Curr. Microbiology*, 1999, 39, 49-52.

Akar T., Tunali S., Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, 2006, 97, 1780-1787.

Akar T., Tunali S., Kiran I., *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions, *Biochem. Eng. J.*, 2005, 25, 227-235.

Aksu Z., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process. Biochem.*, 2002, 38, 89-99.

Al-Degs Y. S., El-Barghouthi M. I., Issa A. A., Khraisheh M. A. , Walker G. M., Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies, *Water Res.*, 2006, 40, 2645-2658.

Al-Rub F. A., El-Naas M. H., Ashour I., Al-Marzouqi M., Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions, *Process Biochem.*, 2006, 41, 457-464.

Altenor S., Carene B., Emmanuel E., Lambert J., Ehrhardt J. J., Gaspard S., Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 165, 1029-1039.

Annadurai G., Juang R. S., Lee D. J., Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Sci. Technol.*, 2003, 47, 185-190.

Anterola A. M., Jeon J. H., Davin L. B., Lewis N. G., Transcriptional control of monolignol biosynthesis in *Pinus taeda*: factors affecting monolignol ratios and carbon allocation in phenylpropanoid metabolism, *J. Biol. Chem.*, 2002, 277, 18272-18280.

- Argun M. E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M., Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 141, 77-85.
- Ayranci E., Hoda N., Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth, *Chemosphere*, 2005, 60, 1600-1607.
- Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M., Adrian D. D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.*, 1999, 33, 2469-2479.
- Basci N., Kocadagistan E., Kocadagistan B., Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by wheat shell, *Desalination*, 2004, 164, 135-140.
- Basha S., Murthy Z. V. P., Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*, *Process Biochem.*, 2007, 42, 1521-1529
- Bashyal D., Homagai P. L., Ghimire K. N., Removal of lead from aqueous medium using xanthate modified apple juice residue, *J. Nepal Chem. Soc.*, 2010, 26, 53-60.
- Batzias F. A., Sidiras D. K., Schroeder E., Weber C., Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, *Chem. Eng. J.*, 2009, 148, 459-472.
- Bayramoglu G., Altintas B., Arica M. Y., Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chem. Eng. J.*, 2009, 152, 339-346.
- Benefield L. D., Judkins J. F., Weand B. L., Proces chemistry for water and wastewater treatment, New Jersey, Englewood Cliffs, 1982.
- Bestani B., Benderdouche N., Benstaali B., Belhakem M., Addou A., Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresour. Technol.*, 2008, 99, 8441-8444.
- Bhattacharyya K., Sharma A., Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes Pigments*, 2005, 66, 51-59.
- Bhatti N. H., Hanif M. A., Nadeema R., Ahmada N. R., Ansari T. M., Ni(II) biosorption by *Cassia fistula* (golden shower) biomass, *J. Hazard Mater.*, 2006, 139, 345-355.
- Bradl H., Sources and origins of heavy metals, *Heavy metals in the environment: Origin, interaction and remediation*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2005, 1-11.
- Brady J. M., Tobin J. M., Binding of hard and soft metals to *Rhizopus arrhizus*, *Enzyme Microb. Technol.*, 1995, 17, 791-796.

Bricka R. M., Hill D. O., Metal immobilization by solidification of hydroxide and xanthate sludges. In environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes, ASTM STP 1033, eds. P. L. Cote and T. M. Gilliam. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, 257-272.

Bulut Y., Baysal Z., Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran, *J. Environ. Manage.*, 2006, 78, 107-113.

Caliska N, Kul A. R., Alkan S., Gokirmak Sogut E., Alacabey İ., Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: a kinetic and equilibrium study, *J. Hazard. Mater.*, 2011, 193, 27- 36.

Chakraborty S., Tare V., Role of various parameters in synthesis of insoluble agrobased xanthates for removal of copper from wastewater, *Bioresource Technol.*, 2006, 97, 2407-2413.

Charumathi D. Das N., Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C. Tropicalis*, *Desalination*, 2012, 285, 22-30.

Chen H, Dai G, Zhao J, Zhong A, Wu J, Yan H., Removal of copper(II) ions by a biosorbent *Cinnamomum camphora* leaves powder, *J. Hazard. Mater.*, 2010, 177, 228-236.

Cheung C.W., Porter J.F., McKay G., Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char, *Sep. Purif. Technol.*, 2000, 19, 55-64.

Chien S. H., Clayton W. R., Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, 44, 265-268.

Chojnacka K., Chojnacki A., Górecka H., Biosorption of Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process, *Chemosphere*, 2005, 59, 75-84.

Chong K.-H., Volesky B., Description of 2-metal biosorption equilibria by Langmuir-type, *Biotechnol. Bioeng.*, 1995, 47, 451-460.

Cornelis R., Crews H., Caruso J., Heumann K., Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health, Chichester, John Wiley & Sons. 2005.

Dakiky M, Khamis M, Manasra A, Mer'eb M., Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents., *Adv Environ Res.*, 2002, 6, 533-540.

Dalmacija B., Kontrola kvaliteta voda, Prirodno-matematački fakultet, Novi Sad, 2001.

Dalmacija B., Kvalitet vode za piće, PMF, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad. 1998.

Das N., Vimala R., Karthika P., Biosorption of heavy metals-an overview, *Indian J. Biotechnol.* 2008, 7, 159-169.

Dash S. N., Murthy R. C. V., Preparation of carbonaceous heavy metal adsorbent from *Shorea robusta* leaf litter using phosphoric acid impregnation, *Int. J. Environ. Sci.*, 2010, 1, 296-313.

Davis T. A., Volesky B., Vieira R. H. S. F., *Sargassum seaweed* as biosorbent for heavy metals, *Water Res.*, 2000, 34, 4270-4278.

Decker-Walters D. S., Wilkins-Ellert M., Chung S-M, Staub J. E., Discovery and genetic assessment of wild bottle gourd [*Lagenaria siceraria* (Mol.) Standley, *Cucurbitaceae*] from Zimbabwe, *Econ. Bot.*, 2004, 58, 501-508.

Dong X. J., Biosorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions by pretreated *Cladosporium* sp., *J. Environ. Biol.*, 2006, 27(4), 639-643.

Dubinin, M. M., Radushkevich L. V., The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, *Proc. Acad. Sci., USSR Phys. Chem. Sect.*, 1947, 55, 331-337.

Dundar M., Nuhoglu C., Nuhoglu Y., Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest, *J. Hazard. Mater.*, 2008, 151, 86-95.

El Sikaily A., Khaled A., El Nemr A., Abdelwahab O., Removal of methylene blue from aqueous solution by marine green alga *Ulva lactuca*, *Chem. Ecol.*, 2006, 22(2), 149-157.

Elliott H. A., Huang C. P., Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates, *Water Res.*, 1981, 15, 849-855.

Enos W. W., Gerald M. K., Joseph K., Paul S. M., Kinetics and thermodynamics of aqueous Cu(II) adsorption on heat regenerated spent bleaching earth, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2011, 25, 181-190.

Fakin D., Golob V., Kleinschek K. S., Marechal A. M. L., Sorption properties of flax fibers depending on pretreatment processes and their environmental impact, *Text. Res. J.*, 2006, 76(6), 448-454.

Farooq U., Kozinski J. A., Khan M. A., Athar M., Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents-A review, *Bioresource Technol.*, 2010, 101, 5043-5053.

Feng D., Aldrich C., Tan H., Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange, *Miner. Eng.*, 2000, 13, 623-642.

Feng N., Guo X., Liang S., Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu(II) by chemically modified orange peel, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, 19, 1365-1370.

Feng N., Guo X., Liang S., Zhu Y., Liu J., Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, *J. Hazard. Mater.*, 2011, 185, 49-54.

Fernandes A. N., Almeida C. A. P., Menezes C. T. B., Debacher N. A., Sierra M. M. D., Removal of methylene blue from aqueous solution by peat, *J. Hazard. Mater.*, 2007, 144, 412-419.

Filipović I., Lipanović S., Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991.

Flynn C. M. Jr, Carnahan T. G., Lindstrom R. E., Adsorption of heavy metal ions by xanthate sawdust (U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington,), 1980, 1-11.

Freundlich H. M. F., Über die adsorption in losungen, *Z. Phys. Chem.*, 1906, 57, 385-470.

Gadd G.M., Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2009, 84, 13-28

García-Rosales G., Colín-Cruz A., Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge, *J. Environ. Manage.*, 2010, 91, 2079-2086.

Giles C. H., D' Silva A. P., Easton I. A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, Part II. Experimental interpretation, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1974, 47, 766-778.

Goel J., Kadirvelu K., Rajagopal C., Garg V. K., Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies, *J. Hazard. Mater.*, 2005, B125, 211-220.

Gojković S. Površinske pojave, Predavanja iz fizičke hemije 2, Beograd 2012

Gong R., Ding Y., Liu H., Chen Q., Liu Z., Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass, Chemosphere, 2005, 58, 125-130.

Gong R., Li M., Yang C., Sun Y., Chen J., Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, J. Hazard. Mater., 2005, B121, 247-250.

Gržetić I., Brčeski I., Voda, kvalitet i zdravlje, Mol d.d., Beograd, 1999.

Guibaud G., Tixier N., Bouju A., Baudu M., Relation between extracellular polymer's composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb, Chemosphere, 2003, 52, 1701-1710.

Hamdaoui O., Chiha M., Removal of methylene blue from aqueous solutions by wheat bran, Acta Chim. Slov., 2007, 54, 407-418.

Hameed B. H., Mahmoud D. K., Ahmad A. L., Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste, J. Hazard. Mater., 2008, 158, 65-72.

Hameed B. H., Spent tea leaves: A new non-conventional and lowcost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, J. Hazard. Mater., 2009, 161, 753-759.

Han R., Li H., Li Y., Zhang J., Xiao H., Shi J., Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast, J. Hazard. Mater., 2006, 137, 1569-1576.

Han R., Zhang J., Zou W., Shi J., Liu H., Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff, J. Hazard. Mater. 2005, B 125, 266-271.

Hasan S. H., Srivastava P., Batch and continuous biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$  by immobilized biomass of *Arthrobacter sp*, J. Environ. Manage., 2009, 90, 3313-3321.

Ho Y. S., Huang C. T., Huang H. W., Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, Process Biochem., 2002, 37, 1421-1430.

Ho Y. S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, J. Process. Biochem., 1999, 34, 451-465.

Ho Y. S., McKay G., The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, Can. J. Chem. Eng., 1998, 76, 822-827.

Ho Y. S., Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, Water Res., 2003, 37(10), 2323-2330.

Ho Y. S., Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.*, 2006, B136, 681-689.

Hoa Y., Ofomaja A. E., Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *J. Hazard. Mater.*, 2006, B129, 137-142.

Hossain M. A., Kumita M., Mori S., SEM characterization of the mass transfer of Cr(VI) during the adsorption on used black tea leaves, *Afr. J. Pure Appl. Chem.*, 2010, 4(7), 135-141.

Hossain M. A., Ngo H. H., Guo W. S., Nguyen T. V., Biosorption of Cu(II) from water by banana peel based biosorbent: Experiments and models of adsorption and desorption, *J.W.S.*, 2012, 2, 87-104.

Hossain M. A., Ngo H. H., Guo W. S., Nguyen T. V., Removal of Copper from Water by adsorption onto banana peel as bioadsorbent, *Int. J. of Geomate*, 2012, 2, 227-234.

Huang Y. H., Hsueh C. L., Cheng H. P., Su L. C., Chen C. Y., Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide, *J. Hazard. Mater.*, 2007, 144, 406-411.

Iqbal M., Saeed A., Zafar S. I., FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> removal by mango peel waste, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 164, 161-171.

Israel A., Ogali R., Akaranta O., Obot I. B., Removal of Cu(II) from aqueous solution using coconut (*Cocos nucifera L.*) coir dust, *Der Pharma Chemica*, 2010, 2(5), 60-75.

Iyer A., Mody K., Jha B., Biosorption of heavy metals by a marine bacterium, *Mar. Pollut. Bull.*, 2005, 50, 340-343.

Johansson M., Samuelson O., End-wise degradation of hydrocellulose during hot alkali treatment, *J. App. Polym. Sci.*, 1975, 19(11), 3007-3013.

Jovanović R. S., Edicija: Nauka o vlaknima i tehnologija vlakana, II Celulozna prirodna i hemijska vlakna, Građevinska knjiga, Beograd, 1989.

Karaoglu M. H., Zor S., Ugurlu M., Biosorption of Cr(III) from solutions using vineyard pruning waste, *Chem. Eng. J.*, 2010, 159, 98-106.

Kertman S. V., Kertman G. M., Chibrikova Zh. S., Peat as a heavy-metal sorbent, *J. Appl. Chem.*, 1993, 66(2), 465-466.

Khalir W. K. A. W. M., Hanafiah M. A. K. M., So'ad S. Z. M., Wan Ngah W. S., Adsorption behavior of Pb(II) onto xanthated rubber (*Hevea Brasiliensis*) leaf powder, Polish J. Chem. Technol., 2011, 13, 82-88.

Khambhaty Y., Mody K., Basha S., Jha B., Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*, Chem. Eng. J., 2009, 145 (3), 489-495.

Khan A. G., Kuck C., Chaudhry. T. M., Khoo C. S., Hayes W. J., Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation, Chemosphere, 2000, 197, 197-207.

Khan M. N., Wahab M. F., Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution, J. Hazard. Mater., 2007, 141, 237-244.

Kim H., Lee K., Application of insoluble cellulose xanthate for the removal of heavy metals from aqueous solution, Korean J. Chem. Eng., 1999, 16(3), 298-302.

Kim Y. H., Park J. Y., Yoo Y. J., Kwak J. W., Removal of lead using xanthated marine brown alga, *Undaria pinnatifida*, Process Biochem., 1999, 34, 647-652.

Klemm D., Heublein B., Fink H. P., Bohn A., Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2005, 44, 3358-3393.

Kostic M., Radovic M., Mitić-Stojanović D. L., Purenovic M., Bojic D., Bojic A., Application of *Lagenaria vulgaris* biomass xanthate for aqueous solutions, 9th Symposium "Novel technologies and economic development", 2011, Leskovac, Serbia, Book of abstracts p. 168, Book of papers 20 p. 95-100. UDK 543.2:547.815+546.56.

Kostić M., Radović M., Mitrović J., Antonijević M., Bojić D., Petrović M., Bojić A., Using xanthated *Lagenaria vulgaris* shell biosorbent for removal of Pb(II) ions from wastewater, J. Iran. Chem. Soc., 2014, 11, 565-578.

Kumar A., Rao N. N., Kaul, S. N., Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal—preparation, characterization and application, Bioresour. Technol., 2000, 71, 133-142.

Kumar P. A., Ray M., Chakraborty S., Adsorption behaviour of trivalent chromium on amine-based polymer aniline formaldehyde condensate, Chem. Eng. J., 2009, 149, 340-347.

Kumar P. S., Gayathri R., Adsorption of Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions onto bael tree leaf powder: Isotherms, kinetics and thermodynamics study, *J. Eng. Sci. Tech.*, 2009, 4, 381-399.

Lairez D., Cathala B., Monties B., Bedos-Belval F., Duran H., Gorrichon L., Aggregation during coniferyl alcohol polymerization in pectin solution: A biomimetic approach of the first steps of lignification, *Biomacromolecules*, 2005, 6(2), 763-774.

Lal Homagai P., Ghimire K. N., Inoue K., Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse, *Bioresource Technol.*, 2010, 101, 2067-2069.

Langmuir I., The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, 40, 1361-1403.

Lasheen M. R., Ammar N. S., Ibrahim H. S., Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies, *Solid State Sci.*, 2012, 14, 202-210.

Le Roux J. P., Grains in motion: A review, *Sedimentary Geol.*, 2005, 78, 285-313.

Lee S. H., Yang, J. W., Removal of copper in aqueous solution by apple wastes, *Sep. Sci. Technol.*, 1997, 32, 1371-1387.

Liang S., Guo X., Feng N., Tian Q., Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 170, 425-429.

Liang S., Guo X., Feng N., Tian Q., Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2010, 20, 187-191.

Lo W., Chua H., Lam K. H., Bi S. H., A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass, *Chemosphere*, 1999, 39, 2723-2736.

Lodeiro P., Cordero B., Barriada J. L., Herrero R., Sastre de Vicente M. E., Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae, *Bioresour. Technol.*, 2005, 96, 1796-1803.

Low K. S., Lee C. K., Tan K. K., Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots, *Bioresour. Technol.*, 1995, 52, 79-83.

Lugo-Lugo V., Hernández-López S., Barrera-Díaz C., Ureña-Núñez F., Bilyeu B., A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and continuous mode, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 161, 1255-1264.

Masri M. S, Friedman M., Efect of chemical modification of wool on metal ion binding, J. Appl. Polymer Sci., 1974, 18, 2367-2377.

Masters G. M., Introduction to environmental engineering and science, 2nd Edition, Prentice-Hall International, Limited, London, 1998, 274-276.

Matheickal J. T., Lyengar I., Venkobachar C., Sorption and desorption of Cu(II) by *Ganoderma lucidum*, Water Pollut. Res. J. Canada, 1991, 26, 187-200.

Matheickal J. T., Yu Q., Biosorption of lead from aqueous solutions by marine alga *Ecklonia radiata*, Water Sci. Technol., 1996, 34, 1-7.

Matsuoka Y., Vigouroux Y., Goodman M. M., Sanchez Garcia J., Buckler E., Doebley J., A single domestication for maize shown by multilocus microsatellite genotyping. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2002, 99, 6080-6084.

McKay G., Blair H. S., Gardner J., The adsorption of dyes in chitin. III. intraparticle diffusion process, J. Appl. Polym. Sci., 1983, 28, 1767-1778.

McKay G., Otterburn M. S., Sweeney A. G., The removal of colour from effluent using various adsorbents, III Silica rate process, Water Res., 1981, 14, 14-20.

McLlland J. K., Rock C. A., Pretreating landfill leachate with peat to remove metals, Water, Air Soil Poll., 1988, 37, 203-215.

Miclescu A., Wiklund L., Methylene blue, an old drug with new indications?, J. Rom. Anest. Terap. Int., 2010, 17, 35-41.

Milenković D. D., Dašić P. V., Veljković V. B., Ultrasound-assisted adsorption of copper(II) ions on hazelnut shell activated carbon, Ultrason. Sonochem., 2009, 16, 557-563.

Mishra S. P., A text book of fibre science and technology, New Age International, 2000, New Delhi, Reprint: 2005.

Monahar D. M., Anoop Krishnan K., Anirudhan T. S., Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptopbenzimidazole-clay, Water Res., 2002, 36, 1609-1619.

Murugesan A., Ravikumar L., Sathya Selva Bala V., Senthil Kumar P., Vidhyadevi T., Dinesh Kirupha S., Kalaivani S. S., Krithiga S., Sivanesan S., Removal of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyazomethineamides: Equilibrium and kinetic approach, Desalination, 2011, 271, 199-208.

Nadeem R., Hanif M. A., Shaheen F., Perveen S., Zafar M. N., Iqbal T., Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption, *J. Hazard. Mater.*, 2008, 150, 335-342.

Nadeem R., Nasir M. H., Hanif M. S., Pb(II) sorption by acidically modified *Cicer arietinum* biomass, *Chem. Eng. J.*, 2009, 150, 40-48.

Nasim A. K., Shaliza I., Piarapakaran S., Elimination of heavy metals from wastewater using agricultural wastes as adsorbents, *Malays. J. Sci.*, 2004, 23, 43-51.

Neagu V., Bunia I., Plesca I., Popa M., Synthesis of new chelating ion-exchange resin with hydroxamic and amidoxime groups and study of its metal binding property. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 88, 2956-2962.

Nicholson F. A., Smith S. R., Alloway B. J., Carlton-Smith C., Chambers B. J., An inventory of heavy metal inputs to agricultural soils in England and Wales, *Sci. Total Environ.*, 2003, 311, 205-219.

Nuhoglu Y., Malkoc E., Thermodynamic and kinetic studies for environmentaly friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory, *Bioresource Technol.*, 2009, 100, 2375-2380.

Nuhoglu Y., Oguz E., Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*, *Process Biochem.*, 2003, 38, 1627-1631.

O'Sullivan A. C., Cellulose: the structure slowly unravels, *Cellulose*, 1997, 4, 173-207.

Ofomaja A. E. Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust, *Bioresour. Technol.*, 2010, 101, 5868-5876.

Ofomaja A. E., Naidoo E. B., Modise S. J., Kinetic and pseudo-second order modeling of lead biosorption onto pine cone powder, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 2562-2572.

Ofomaja A. E., Naidoo E. B., Modise S. J., Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 168, 909-917.

Okoli B. E., Nyanayo B. L., Polynology of *Telfaria L.* (*Cucurbitaceae*), *Folia Geobot. phytotax.*, 1988, 23, 281-286.

Olu-owolabi B. I., Oputu O. U., Adebawale K. O., Ogunsolu O., Olujimi, O. O., Biosorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions onto mango stone and cocoa pod waste: Kinetic and equilibrium studies, *Sci. Res. Essays*, 2012, 7(15), 1614-1629.

Onwuka J. C., Ajibola V. O., Kagbu J. A., Manji A. J., Biosorption of Cr(VI) and Co(II) ions from synthetic wastewater using dead biomass of fresh water green algae *Cosmarium panamense*, *Arch. Appl. Sci. Res.*, 2011, 3(6), 191-207.

Özacar M., Sengil I. A., Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 2003, B98, 211-224.

Ozaki H., Sharma K., Saktaywin W., Performance of an ultra-low pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: Effects of interference parameters, *Desalination*, 2002, 144, 287-294.

Özcan A. S., Tunali S., Akar T., Özcan A., Biosorption of lead(II) ions onto waste biomass of *Phaseolus vulgaris L.*: estimation of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters, *Desalination*, 2009, 244, 188-198.

Özer A., Dursun G., Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *J. Hazard. Mater.* 2007, 146, 262-269.

Özer A., Özer D., Ekiz H. I., Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*, *Process Biochem.*, 1999, 34, 919-927.

Özer A., Özer D., Ekiz, H. I., The equilibrium and kinetic modeling of the biosorption of copper(II) ions on *Cladophoracrispata*, *Adsorption*, 2004, 10, 317-326.

Özer A., Özer D., Özer A., The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters, *Process Biochem.*, 2004, 39, 2183-2191.

Pagnanelli F., Mainelli S., Vegliò F., Toro L., Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58, 4709-4717.

Pamukoglu M.Y., Kargi F., Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge, *Process Biochem.*, 2006, 41, 1047-1054.

Panda G. C., Das S. K., Guha A. K., Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativus*, *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, 2008, 62, 173-179.

Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba T.F., Biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresour. Technol.*, 2006, 97, 2321-2329.

Pearson R. G., Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 734-740.

Pehlivan E., Altun T., Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell, *J. Hazard. Mater.*, 2008, 155, 378-384.

Pérez Marín A. B., Aguilar M. I., Meseguer V. F., Ortuño J. F., Sáez J., Lloréns M., Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies, *Chem. Eng. J.*, 2009, 155, 199-206.

Pillai S. S., Deepa B., Abraham E., Girija N., Geetha P., Jacob L., Koshy M., Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using xanthated nano banana cellulose: Equilibrium and kinetic studies, *Ecotox. Environ. Safe.*, 2013, 98, 352-360.

Pino G. H., Mesquita L. M. S., Torem M. L., Pinto G. A. S., Biosorption of heavy metals by powder of green coconut shell, *Sep. Sci. Teh.*, 2006, 41, 3141-3153.

Raj K. R., Kardam A., Srivastava S., Development of polyethylenimine modified *Zea mays* as a high capacity biosorbent for the removal of As (III) and As (V) from aqueous system, *Int. J. Miner. Process.*, 2013, 122, 66-70.

Rao M., Parwate A.V., Utilization of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from wastewater: A review, *J. Environ. Pollut. Contr.*, 2002, 5, 12-23

Reed B. E., Matsumoto M. R., Modelling cadmium adsorption by activated carbon using Langmuir and Freundlich expressions, *Sep. Sci. Technol.*, 1993, 28, 2179-2195.

Rehman R., Anwar J., Mahmud T., Salman M., Shafique U., Influence of operating conditions on the removal of brilliant vital red dye from aqueous media by biosorption using rice husk, *J. Chem. Soc. Pak.*, 2011, 33, 515-521.

Robinson T., Chandran B., Nigam P., Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk, *Environ. Int.*, 2002, 28, 29-33.

Rorrer G. L., Heavy metal ions removal from wastewater. In: Encyclopedia of environmental analysis and remediation, Vol. 4, John Wiley and Sons, United States, 1998.

Ruxian L., Jinzhan Z., Synthesis of sugarcane bagasse cellulose xanthate and study of its exchange adsorption property, Environ. Pollut. Control, 2001, 23 (4), 160-164.

Saeed A., Akhter M. W., Iqbal M., Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent, Sep. Purif. Technol., 2005, 45, 25-31.

Sari A., Tuzen M., Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*), J. Hazard. Mater., 2008, 152, 302-308.

Sari A., Tuzen M., Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, J. Hazard. Mater., 2008, 160, 349-355.

Sari A., Tuzen M., Uluozlu O. D., Soylak M., Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass, Biochem. Eng. J., 2007, 37(2), 151-158.

Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, Voda za piće - Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti”, NIP “Privredni pregled”, Beograd, 1990.

Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M., Environmental Organic chemistry, John Wiley and Sons, 1993.

Selatnia A., Bakhti M. Z., Biosorption of Cr<sup>3+</sup> from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot., 2005, 5, 2, 135-146.

Selatnia A., Bakhti M. Z., Madani A., Kertous L., Mansouri Y., Biosorption of Cd(II) from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, Hydrometallurgy, 2004, 75 (1-4), 11-24.

Sengil I. A., Özcar, M., Biosorption of Cu(II) from aqueous solutions by mimosa tannin gel, J. Hazard. Mater., 2008, 157, 277-285.

Sharain-Liew Y. L., Joseph C. G., How S., Biosorption of lead contaminated wastewater using cattails (*Typha angustifolia*) leaves: kinetic studies, J. Serb. Chem. Soc., 2011, 76, 1037-1047.

Shen J. C., Duvnjak Z., A reversible surface reaction model with an effectiveness factor and its application to sorption kinetics of cupric ions on corncob particles, *Sep. Purif. Technol.*, 2005, 44, 69-77.

Sibel T. A., Asli G., Burcu A., Zerrin K., Tamer A., Investigation of the biosorption characteristics of lead (II) ions onto *Symporicarpus albus*: batch and dynamic flow studies, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 165, 126-133.

Silveira M. L. A., Alleoni L. R. F., Guilherme L. R. G., Biosolids and heavy metals in soils, *Sci. Agr.*, 2003, 60, 793-806.

Singh D. K., Tiwari D. P., Saksena D. N., Removal of lead from aqueous solutions by chemically treated used tea leaves, *Indian J. Environ.*, 1993, 35, 169-177.

Singh K. K., Talat M., Hasan S. H., Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran, *Bioresour. Technol.*, 2006, 97, 2124-2130.

Sparks D. L., *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, San Diego, 2002.

Sposito G., *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, Inc. 200 Madison Avenue, New York. 10016, 1989.

Srinath T., Verma T., Ramteke P. W., Garg S. K., Chromium(VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria, *Chemosphere*, 2002, 48, 427-435.

Stanković M., Krstić N., Slipper I., Mitrović J., Radović M., Bojić D., Bojić A., Chemically modified *Lagenaria vulgaris* as a biosorbent for the removal of Cu(II) from water, *Aust. J. Chem.*, 2012, 66(2), 227-236.

Sud D., Mahajan G., Kaur M. P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-A review, *Bioresour. Technol.*, 2008, 99, 6017-6027.

Sud D., Mahajan G., Kaur M.P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-a review, *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 6017-6027

Sun S., Wang A., Adsorption kinetics of Cu(II) ions using N, O-carboxymethylchitosan, *J. Hazard. Mater.*, 2006, 131, 103-111.

Teles de Vasconcelos L. A., Gonzalez Beca C. G., Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution, 2. Cd(II), Cr(III) and H<sup>+</sup>, Eur. Water Poll. Control, 1993, 3(6), 29-39.

Temkin M. I., Pyzhev V., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, Acta Physiochim URSS, 1940, 12, 327-356.

Temkin M.I., Pyzhev V., Acta Physiochim. URSS 12, 327 (1940)]

Trivunac K., Stevanovic S., Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration, Chemosphere, 2006, 64, 486-491

Tummavuori J., Aho M., On the ion-exchange properties of peat. Part II: On the adsorption of alkali, earth alkali, aluminum (III), chromium (III), iron (III), silver, mercury (II) and ammonium ions to the peat., Suo, 1980, 31(2-3), 45-51.

Tunali S, Çabuk A, Akar T., Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil, Chem. Eng. J., 2006, 115, 203-211.

Tunali S., Akar T., Zn(II) biosorption properties of *Botrytis cinerea* biomass, J. Hazard. Mater., 2006, 131, 137-145.

Tunali S., Özcan A., Kaynak Z., Özcan A.S., Akar T., Utilization of the *Phaseolus vulgaris* L. waste biomass for decolorization of the textile dye Acid Red 57: determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters, J. Environ. Sci. Heal., 2007, 42, 591-600.

Ugurlu M., Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite, Micropor. Mesopor. Mater., 2009, 119, 276-283.

Uluozlu O. D., Sari A., Tuzen M., Soylak M., Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass, Bioresource Technology, 2008, 99, 2972-2980.

Varma, A. J., Deshpande, S. V., Kennedy, J. F., Metal complexation by chitosan and its derivatives: A Review, Carbohyd. Polym., 2004, 55, 77-93.

Vegliò F., Beolchini F., Removal of metals by biosorption: review, Hydrometallurgy, 1997, 44, 301-316.

- Vieira M. G. A., Oisiovici R. M., Gimenes M. L., Silva M. G. C., Biosorption of chromium(VI) using a *Sargassum sp.* packed-bed column, *Bioresource Technol.*, 2008, 99, 3094-3099.
- Vijayaraghavan K., Jegan J., Palanivelu K., Velan M., Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: Batch and column studies, *Sep. Purif. Technol.*, 2005, 44, 53-59.
- Vilar V. J. P., Botelho C. M. S., Boaventura R. A. R., Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour, *J. Hazard. Mater.*, 2007, 147, 120-132.
- Volesky B., Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 2003, 71, 179-190
- Wang J., Chen C., Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae* - a review, *Biotechnol. Adv.*, 2006, 24, 427-451.
- Wang X. S., Zhou Y. Z., Jiang Y., Sun C., The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products, *J. Hazard. Mater.*, 2008, 157, 374-385.
- Waranusantigul P., Pokethitiyook P., Kruatrachue M., Upatham E. S., Kinetics of basic dye (Methylene Blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environ. Pollut.*, 2003, 125, 385-392.
- Weber W. J., Morris J. C., Kinetics of adadsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 1963, 89, 31-60.
- Winter M. J., Complexes, d-block Chemistry, Oxford University Press, New York, 1994.
- Witek-Krowiak A., Reddy D. H. K., Removal of microelemental Cr(III) and Cu(II) by using soybean meal waste-Unusual isotherms and insights of binding mechanism, *Bioresource Technol.*, 2013, 127, 350-357.
- Yan C., Li G., Xue P., Wei Q., Li Q., Competitive effect of Cu(II) and Zn(II) on the biosorption of lead(II) by *Myriophyllum spicatum*, *J. Hazard. Mater.*, 2010, 179, 721-728.
- Yan G., Viraraghavan T., Heavy-metal removal fromaqueous solution by fungus *Mucor rouxii*, *Water Res.*, 2003, 37, 4486-4496.
- Yao Z. Y., Qi J. H., Wang L. H., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto, chestnut shell, *J. Hazard. Mater.*, 2010, 174, 137-143.
- Yu J., Shukla S.S., Dorris K.L., Shukla A., Margrave J.L., Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, *J. Hazard. Mater.*, 2003, B100, 53-63.

Zhou D., Zhang L., Guo S., Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads, Water Res., 2005, 39, 3755-3762.

Zhu C. S., Wang L. P., Chen, W., Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull, J. Hazard. Mater., 2009, 168, 739-746.

Zou W. H., Han R. P., Chen Z. Z., Shi J., Liu H. M., Characterization and properties of manganese oxide coated zeolite (MOCZ) as adsorbent for removal of copper(II) and lead(II) ions from solution, J. Chem. Eng. Data, 2006, 51, 534-541.

## **7. Rezime**

# **Sinteza i karakterizacija ksantovanih biosorbenata i njihova primena za uklanjanje katjonskih polutanata iz vodenih rastvora**

Predmet rada ove doktorske disertacije je bila sinteza ksantovanih biosorbenata na bazi kore *Lagenaria vulgaris* i klipa *Zea mays*, karakterizacija dobijenih materijala i ispitivanje uklanjanja Cu(II), Pb(II), Cr(III) i metilenskog plavog iz vodenih rastvora u šaržnim uslovima i koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze.

U prvom delu eksperimentalnog istraživanja sintetisana su dva biosorbenta fizičko-hemijskom modifikacijom polazne biomase, definisani su optimalni parametri procesa sinteze u cilju postizanja maksimalnih sorpcionih karakteristika, kao i racionalizacije procesa sinteze.

Dobijeni ksantovani materijali su okarakterisani ispitivanjem morfologije i sastava površine biosorbenata SEM mikrografijom i EDS analizom. Analiza funkcionalnih grupa je vršena FTIR spektroskopijom, ispitana je elementalna sastav i određeni su pH nultog nanelektrisanja i sadržaj pepela i vlage.

Dobijeni ksantovani materijali su primjenjeni za uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cr(III) i metilenskog plavog iz vodenih rastvora, u šaržnom sistemu radi ispitivanja uticaja parametara procesa, kao što su: početna koncentracija jona (od 10 do 400 mg dm<sup>-3</sup>), kontaktno vreme (od 0 do 180 min), pH (od 2 do 6 za ispitivanje sorpcije metala i od 2 do 9 za ispitivanje sorpcije metilenskog plavog), doze biosorbenta (od 0,5 do 8 g dm<sup>-3</sup>), temperatura (od 10 do 40 °C), dimenzija čestica biosorbenta (od 0,1–0,4 do 2,5–4,0 mm), brzina mešanja (od 100 do 600 min<sup>-1</sup>) i međusobni uticaj jona. Dobijeni eksperimentalni rezultati su „fitovani“ pomoću četiri kinetička i četiri izotermska teorijska modela i definisane su termodinamičke karakteristike sorpcionog procesa. Sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i metilenskog plavog na ksantovanoj *Lagenaria vulgaris* (xLVB) i ksantovanoj *Zea mays* (xZM) se najbolje opisuje kinetičkim modelima pseudo-drugog reda i difuzije unutar čestica. Utvrđeno je da Langmirov izotermski model pokazuje najbolje slaganje sa ravnotežnim rezultatima na 10, 20, 30 i 40 °C. Uticaj temperature je relativno mali, ali pokazuje da sa porastom temperature raste efikasnost sorpcije. Vrednosti za maksimalne sorpcione kapacitete opadaju u nizu:

$q_{\max MP} > q_{\max Pb(II)} > q_{\max Cu(II)} > q_{\max Cr(III)}$ . Vrednosti za promenu slobodne entalpije ( $\Delta H$ ) su pozitivne, pa je sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i metilenskog plavog na xLVB i xZM endotermni proces. Vrednost promene Gibsove energije ( $\Delta G$ ) opada sa temperaturom, pa je sorpcija Cu(II), Pb(II), Cr(III) i metilenskog plavog na xLVB i xZM favorizovana u ovim uslovima.

Sa porastom pH raste i efikasnost uklanjanja Cu(II), Pb(II), Cr(III) i metilenskog plavog na xLVB i xZM, što je u saglasnosti i sa pH<sub>PZC</sub>. Sorpcija Cu(II), Pb(II) i Cr(III) na xLVB i xZM je najefikasnija u opsegu pH od 5 do 6, dok je sorpcija metilenskog plavog najpovoljnija u oblasti pH od 7 do 9.

Hemijski modifikovani, ksantovani materijali primenjeni su za ispitivanje sorpcije Cu(II), Pb(II), Cr(III) i metilenskog plavog u koloni sa pakovanim slojem i recirkulacijom vodene faze uz variranje visine pakovanog sloja i protoka (od 0,5 do 5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Smanjenjem visine nasipnog sloja, pri konstantnoj količini xLVB i xZM, dolazi do pada efikasnosti sorpcije. Optimalna visina pakovanog sloja kolone za uklanjanje metala na xLVB i xZM je 165 mm i 121 mm, respektivno. Za uklanjanje boje na xLVB i xZM, optimalna visina pakovanog sloja kolone je 42 i 30 mm, respektivno. Optimalni protok kod svih ispitivanih metalnih jona i boje metilensko plavo iznosi 1,0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

Na osnovu rezultata koji su predstavljeni u ovoj doktorskoj disertaciji može se zaključiti da postoji veliki potencijal za uklanjanje toksičnih metala i boja iz vodenih rastvora pomoću ksantovanih biosorbenata. Visoki sorpcioni kapaciteti za katjonske polutante i niska cena dobijanja ukazuju da xLVB i xZM mogu biti konkurentni na tržištu materijala za prečišćavanje voda.

**Ključne reči:**

*Lagenaria vulgaris*, *Zea mays*, ksantovani biosorbent, teški metali, metilensko plavo, sorpcija, izoterma, kinetika, termodinamika

**Naučna oblast:**

Hemija

**Uža naučna oblast:**

Primenjena hemija

**UDK:**

[542.913 : 547.815 +544.354-128.4] : 54-145.2

## **8. Summary**

## **Synthesis and characterization of xanthated biosorbents and their application for removal of cationic pollutants from aqueous solutions**

The subject of this dissertation were the synthesis of the modified xanthated biosorbents based on *Lagenaria vulgaris* shell and *Zea mays* cobs, characterization of the obtained materials and testing of Cu(II), Pb(II), Cr(III) and methylene blue removing from the water in batch conditions and packed-bed column and recirculation of the aqueous phase.

In the first part of the experimental studies two biosorbents were synthesized by physical-chemical modification of the starting biomass and the optimal parameters of the process of synthesis were defined in order to achieve maximal adsorption characteristics and rationalization of the process of the synthesis.

Obtained xanthated materials were characterized by SEM micrographs and EDS analysis by examining the morphology and the composition of the surface of biosorbents; the analysis of the functional groups was performed by FTIR spectroscopy, the elemental composition was examined and the pH of zero charge, ash content and moisture were determinated.

Obtained xanthated materials are used for Cu(II), Pb(II), Cr(III) and methylene blue removing from aqueous solution; influences of the process parameters, such as initial concentration of the ions (10 to 400 mg dm<sup>-3</sup>), the contact time (0 to 180 min), the pH (2 to 6 for metal sorption testing and from 2 to 9 for the methylene blue sorption testing), the biosorbent doses (0.5 to 8 g dm<sup>-3</sup>), the temperature (from 10 to 40 °C), the size of biosorbent particle (from 0.1–0.4 to 2.5–4.0 mm), the stirring speed (100 to about 600 RPM) as well as the mutual influence of the examined ions were tested by experiments in the batch system. The experimental results are fitted by using four equilibrium and four kinetic theoretical models and the thermodynamic characteristics of the process of the sorption are also defined. The sorption of Cu(II), Pb(II), Cr(III) and methylene blue on xLVB and xZM is best described on the model of the pseudo-second order and intraparticle diffusion. It was found that Langmuir's model showed the best agreement with the equilibrium results at 10, 20, 30 and 40 °C. The temperature influence is not big but it still shows that the efficiency of the

sorption increases with the temperature increasing. The values for the maximum sorption capacity decreases in series:  $q_{\text{max MP}} > q_{\text{max Pb(II)}} > q_{\text{max Cu(II)}} > q_{\text{max Cr(III)}}$ .  $\Delta H$  values are positive, so that the sorption of Cu(II), Pb(II), Cr(III) and methylene blue on the xLVB and xZM is an endothermic process.  $\Delta G$  decreasing at higher temperatures, so that the sorption of Cu(II), Pb(II), Cr(III) and methylene blue on xLVB and xZM is favored at those conditions.

The efficiency of the removal of Cu(II), Pb(II), Cr(III) and methylene blue on xLVB and xZM increases with the pH increasing, which is in agreement with pH<sub>PZC</sub>. The sorption of Cu(II), Pb(II), and Cr(III) on the xLVB and xZM is the most efficient in the pH range from 5 to 6, while the sorption of methylene blue on xLVB and xZM is best at pH values of 7 to 9.

Chemically modified xanthated materials are applied to test the sorption of Cu(II), Pb(II), Cr(III) and methylene blue in a packed-bed column and recirculation of the aqueous phase, with a variation of the packed-bed height and flow rate (0.5 to 5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). By decreasing packed bed height, at constant amount of xLVB and xZM, the efficiency of sorption declines. The optimal height of packed bed column for xLVB and xZM metal removing is 165 mm and 121 mm, respectively. For colour removing on xLVB and xZM, the optimal height of packed bed column is 42 mm and 30 mm, respectively. Optimal flow in at all tested metal ions and colour of methylene blue is 1,0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

From the results presented in this doctoral thesis, we can see that there is a great potential for toxic metals and colors removing from aqueous solutions. High sorption capacity for cationic pollutants and low cost of xLVB i xZM preparation indicate that these materials can be competitive in the water purification market.

**Keywords:** *Lagenaria vulgaris*, *Zea mays*, xanthated biosorbent, heavy metals, methylene blue, sorption, isotherm, kinetics, thermodynamics

**Scientific field:** Chemistry

**Scientific discipline:** Applied chemistry

**UC:** [542.913 : 547.815 +544.354-128.4] : 54-145.2

## **9. Biografija sa bibliografijom**

## BIOGRAFIJA

Miloš M. Kostić rođen je 13.07.1982. godine u Leskovcu. Osnovnu i srednju školu je završio u Leskovcu. Studije na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, upisao je školske 2001/02 godine gde je diplomirao 2006. godine, odbranivši diplomski rad pod nazivom „Uklanjanje arsena (As) iz vode hemijsko-termički aktiviranim tresetom“ na Katedri za primenjenu i industrijsku hemiju. Na istom fakultetu upisao je 2006. godine specijalističke akademske studije, a specijalistički rad odbranio 2008. godine pod nazivom „Hemijski aspekti prisustva mangana i gvožđa u nekim podzemnim vodama grada Leskovca“ na Katedri za primenjenu i industrijsku hemiju. Odlukama Nastavno-naučnog veća Prirodno-matematičkog fakulteta br. 197/1-01, na sednici održanoj 02.03.2009. godine, kao i odlukom br. 656 od 18.03.2009. godine, odobren mu je prelazak na drugu godinu doktorskih studija, na Katedri za Industrijsku i primenjenu hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu.

Od 27.05.2009. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu izabran je u zvanje istraživač pripravnik, da bi 23.01.2013. godine stekao zvanje istraživač saradnik. Od 2011. godine angažovan je na projektu TR 34008 pod nazivom: „Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda“.

Radio u Zavodu za javno zdravlje Leskovac, kao analitičar u laboratorijama za otpadne i pitke vode, laboratoriji za analizu aerozagadženja, laboratoriji za analizu teških metala i pesticida i laboratoriji za analizu namirnica i predmeta opste upotrebe.

## BIBLIOGRAFIJA

### 1. Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M<sub>22</sub>):

1.1. **Miloš Kostić**, Miljana Radović, Jelena Mitrović, Milan Antonijević, Danijela Bojić, Milica Petrović, Aleksandar Bojić; *Using xanthated Lagenaria vulgaris shell biosorbent for removal of Pb(II) ions from wastewater*; J Iran Chem Soc. 11(2), 565-578 (2014).

### 2. Rad u međunarodnom časopisu (M<sub>23</sub>):

2.1. **Milos M. Kostić**, Miljana D. Radović, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, Dragan D. Milenković, Aleksandar Lj. Bojić; *Application of new biosorbent based on chemically modified Lagenaria vulgaris shell for the removal of copper(II) from aqueous solutions: effects of operational parameters*; Hem. Ind. 67(4), 559-567 (2013).

2.2. Miljana D. Radović, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, **Miloš M. Kostić**, Radomir B. Ljupković, Tatjana D. Andelković, Aleksandar Lj. Bojić; *Uticaj parametara procesa UV zračenje/vodonik-peroksid na dekolorizaciju antrahinonske tekstilne boje*; Hem. Ind. 66(4), 479-486 (2012).

2.3. Milica M. Petrović, Jelena Z. Mitrović, Miljana D. Radović, **Miloš M. Kostić**, Aleksandar Lj. Bojić; *Preparation and Characterization of a New Stainless Steel/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Anode and Its Dyes Degradation Ability*; Can. J. Chem. Eng. DOI 10.1002/cjce.21953.

2.4. Milica M. Petrović, Jelena Z. Mitrović, Miljana D. Radović, Danijela V. Bojić, **Miloš M. Kostić**, Radomir B. Ljupković, Aleksandar Lj. Bojić; *Synthesis of Bismuth (III) oxide films based anodes for electrochemical degradation of Reactive Blue 19 and Crystal Violet*; Hem. Ind. DOI:10.2298/HEMIND121001084P

### 3. Rad u naučnom časopisu (M<sub>53</sub>)

3.1. R. Ljupković; J. Mitrović, M. Radović, **M. Kostić**, D. Bojić, D-L. Mitić-Stojanović, A. Bojić; *Removal of Cu(II) ions from water using sulphuric acid treated Lagenaria vulgaris Shell (Curcubitaceae)*; Biologica Nyssana 2 (2), 85-89 (2011).

**4. Rad u časopisu nacionalnog značaja (M<sub>52</sub>)**

- 4.1. Randelović M., Purenović M., Zarubica A., **Kostić M.**, Ljupković R., Bojić A.; *Dobijanje biosorbenta termičkom modifikacijom treseta i primena u prečišćavanju vode*; Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, 44-51 (2011).

**5. Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M<sub>33</sub>)**

- 5.1. **M. M. Kostić**, M. D. Radović, J. Z. Mitrović, Danijela, V. Bojić, D. Milenković, T. D. Andelković, A. Lj. Bojić; *Biosorption of Cu(II) on xanthated Lagenaria vulgaris shell*; 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 624-626, 24-28 September. 2012 Proceedings.
- 5.2. **Miloš Kostić**, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Radomir Ljupković, Nenad Krstić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić, *Biosorption of Pb(II) ions using xanthated Lagenaria Vulgaris shell*, International science conference “Reporting for sustainability”, Bečići, Montenegro, 355-358, 07-10 May 2013 Proceedings.
- 5.3. Miljana Radović, Jelena Mitrović, **Miloš Kostić**, Milica Petrović, Maja Stanković, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić, *Decolorization of reactive orange 4 using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation technology*, International science conference “Reporting for sustainability”, Bečići, Montenegro, 365-368, 07-10 May 2013 Proceedings.

**6. Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M<sub>34</sub>)**

- 6.1. M. N. Stanković, N. S. Krstić, J. Z. Mitrović, M. D. Radović, **M. M. Kostić**, R. S. Nikolić, A. Lj. Bojić, *New method of chemical modification of Lagenaria Vulgaris biosorbent for improvement of sorption capacity*, III International congres: “Engineering, environment and materials in processing industry”, Jahorina, Bosnia and Herzegovina p. 124-127, UDC: 541 : 628. 161, 04-06. October. 2013.
- 6.2. Milica Petrović, Branko Matović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, **Miloš Kostić**, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić, *Electrochemical decolorization of reactive orange 16 dye at Ti/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode*, 4th Regional symposium on electrochemistry: South east Europe Ljubljana, Slovenia, 26 - 30. May 2013.

**7. Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M<sub>63</sub>)**

7.1. **Miloš Kostić**, Miljana Radović, Dragana-Linda Mitić-Stojanović, Milovan Purenović, Danijela Bojić, Aleksandar Lj. Bojić; *The application of *Lagenarie Vulgaris* biomass xanthate for the adsorption of copper(II) from aqueous solutions*, “Novel technologies and economic development” with international participation, Leskovac, Serbia, Book of abstracts p. 168, Book of papers 20 p. 95-100. UDK 543.2:547.815+546.56, 21-22. October.

**8. Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M<sub>64</sub>)**

8.1. Randelović M., Purenović M., Zarubica A., **Kostić M.**, Ljupković R., Bojić A.; *Biosorbent preparation by chemical and thermal modification of peat moss and its application for water purification*; 9th Symposium “Novel technologies and economic development”, Leskovac, 2011.

8.2. Miljana Radović, Jelena Mitrović, **Miloš Kostić**, Milica Petrović, Aleksandar Bojić, *A comparative study on degradation textile reactive dye by advanced oxidation processes*, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem, Vršac, Srbija, 21 - 24. maj 2013.

8.3. Milica Petrović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, **Miloš Kostić**, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić, *Effect of current density and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on electrochemical decolorization of dye crystalviolet at Ti/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode*, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem, Vršac, Srbija, 21 - 24. maj 2013.

8.4. **Miloš Kostić**, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Radomir Ljupković, Maja Stanković, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić, *Biosorption of Cr(III) ions by xanthated *Lagenaria Vulgaris* shell*; 10th Symposium “Novel technologies and economic development”, Leskovac, 22-23. october. 2013.

## **10. Izjave autora**



---

**Прилог 1.****ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ**

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

Синтеза и карактеризација ксантованих биосорбената и њихова примена  
за уклањање катјонских полутаната из водених растворова

---

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација, ни у целини, ни у деловима, није била предложена за добијање било које дипломе, према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

у Нишу, 17.06.2014.

Аутор дисертације: Милош М. Костић

---

Потпис докторанда:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Милош М. Костић".



---

**Прилог 2.****ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКЕ  
ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Име и презиме аутора: Милош М. Костић

Студијски програм: Хемија

Наслов рада: Синтеза и карактеризација ксантованих биосорбената и њихова примена  
за уклањање катјонских полутаната из водених растворова

Ментор: Др. Александар Бојић

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације истоветна електронској верзији, коју сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

у Нишу, 17.06.2014.

Аутор дисертације: Милош М. Костић

Потпис докторанда:



---

**Прилог 3.****ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ**

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да, у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, унесе моју докторску дисертацију, под насловом:  
Синтеза и карактеризација ксантованих биосорбената и њихова примена  
за уклањање катјонских полутаната из водених растворова  
која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да подвучете само једну од шест понуђених лиценци; кратак опис лиценци је у наставку текста).

у Нишу, 17.06.2014

Аутор дисертације: Милош М. Костић

---

Потпис докторанда: