

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena V. Milojković

**BIOSORPCIJA ODABRANIH TEŠKIH
METALA KOMPOSTOM
*MYRIOPHYLLUM SPICATUM***

doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena V. Milojković

**BIOSORPTION OF SELECTED HEAVY
METALS BY COMPOST OF
*MYRIOPHYLLUM SPICATUM***

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015.

Podaci o mentoru i članovima komisije

Mentor:

Dr **Mirjana Ristić**, redovni profesor,

Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr **Aleksandra Perić-Grujić**, redovni profesor,

Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Mirjana Stojanović**, naučni savetnik,

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu

Datum odbrane: _____

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija je rađena u laboratorijama za hemijska, fizičko-hemijska ispitivanja i pripremu mineralnih sirovina Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina – ITNMS u Beogradu.

Želim da se srdačno zahvalim svom mentoru dr Mirjani Ristić, redovnom profesoru TMF-a u Beogradu, na sugestijama i angažovanju tokom izrade ove doktorske disertacije.

Posebno se zahvaljujem dr Mirjani Stojanović, na savetima, podstreku i ukazanoj slobodi za istraživanja.

Zahvaljujem se i prof. dr Aleksandri Perić-Grujić na saradnji.

*Veliku zahvalnost dugujem Velimiru Vukojeviću dipl. inž. šumarstva iz JP "Ada Ciganlija" koji mi je uvek izlazio u susret da redovno dobijam potrebne uzorke komposta *Myriophyllum spicatum* i svežeg pokošenog vodenog korova *M. spicatum* iz Savskog jezera.*

Zahvalnost dugujem dr Jeleni Blaženčić, koja mi je svojim stručnim savetima pomogla u boljem razumevanju anatomije vodenih biljaka. Zahvaljujem se i prof. dr Boži Dalmaciji na pomoći oko zakonskih regulativa koje se odnose na kvalitet voda.

Iskreno se zahvaljujem svojoj kolegini dr Mariji Mihajlović na pomoći za uspešno prezentovanje istraživanja, intersovanju i motivaciji.

Takođe zahvaljujem se i svim kolegama iz Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina koji su mi pomogli savetima i u realizaciji eksperimentalnog dela disertacije, a posebno Snežani Zildžović dipl. hem.

Najveću zahvalnost dugujem mojoj porodici, na podršci, veri i razumevanju.

Biosorpcija odabranih teških metala kompostom *Myriophyllum spicatum*

REZIME:

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je mogućnost primene invazivne korovske akvatične biljke *Myriophyllum spicatum* i komposta nastalog mikrobiološkom razgradnjom ove biljke, kao biosorbenata za uklanjanje odabranih teških metala iz vodenog rastvora. Biljka potiče iz Savskog jezera, Beograd, Srbija, a kompost sa deponije na koju se odlaže ova biljka, posle košenja. Za biosorpciju Pb(II) primenjeni su *Myriophyllum spicatum* i kompost, dok je za simultano uklanjanje odabranih teških metala, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II), iz vodenog rastvora korišćen kompost.

Analiziran je proces biosorpcije u šaržnom sistemu, variran je veći broj parametara koj utiče na proces, izvršena je karakterizacija primenjenih biosorbenata, određeni su model ravnotežne izoterme i kinetički model, kojima se može najbolje opisati proces biosorpcije.

Oba primenjena biosorbenta su prvi put okarakterisana u okviru ovih istraživanja, primenom većeg broja instrumentalnih tehnika, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), energodisperzivni detektor X-zraka (EDS), Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakciona analiza (XRD), Termijska analiza (TGA/DTA). Određivanje koncentracije jona odabranih teških metala u vodenom rastvoru vršeno je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS).

Najbolje slaganje eksperimentalnih vrednosti dobijenih ispitivanjem biosorpcije Pb(II) sa biljkom *Myriophyllum spicatum* i njenim kompostom bilo je sa Sipsovim modelom izoterme, a za oba materijala kinetika procesa je pratila model pseudo-drugog reda. Kapacitet biosorpcije Pb(II) bio je 0,287 mmol/g za kompost, a 0,234 mmol/g za biljku.

Afinitet primenjenog biosorbenta prema ispitivanim metalima, opadao je u nizu: Pb(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Ni(II). Najbolje slaganje eksperimentalno dobijenih vrednosti je bilo sa Sipsovim izotermnim modelom, za koji su vrednosti koeficijenta determinacije bile bliske 1. Kinetika procesa biosorpcije odabranih metala prati model

pseudo-drugog reda, za koji je dobijeno i najbolje slaganje eksperimentalno određenih kapaciteta biosorpcije sa vrednostima dobijenim modelom.

Veći broj reagenasa je primenjen za desorpciju biosorbovanih metala, a samo sa EDTA je bilo moguće izvršiti potpunu desorpciju svih metala. Step en desorpcije sa azotnom kiselinom, koja se u ispitivanjima vezanim za biosorpciju najčešće koristi kao desorpcioni agens, je bio oko 70% za Zn i Cd, a zatim je opadao u nizu Cu>Pb>Ni, za koje je bio 25,4%, 21,5% i 19,2%, redom.

Na osnovu rezultata dobijenih u ovom delu istraživanja i ispitivanja biosorbenta nakon biosorpcije, primenom SEM-EDS analize, FTIR-a, i XRD analize, zaključeno je da mehanizam vezivanja metala za kompost uključuje jonsku izmenu i hemisorpciju.

Biosorbent, kompost akvatične korovske biljke *Myriophyllum spicatum* se može koristiti za simultano izdvajanje navedenih metala iz vodenog rastvora, ali proces desorpcije nije dovoljno efikasan. Zbog toga se preporučuje da se zasićeni biosorbent koristi za popravljjanje kvaliteta zemljišta u parkovima, u kojima se gaje biljke koje nisu namenjene za ishranu ljudi i životinja. Predloženim rešenjem obezbeđuje se uklanjanje metala iz vode jeftinim, lako dostupnim, ekološkim, obnovljivim biosorbentom; nije potrebno koristiti sredstva za regeneraciju, koja mogu da utiču štetno na životnu sredinu, a istrošeni (zasićeni) biosorbent ima upotrebnu vrednost, za kondicioniranje zemljišta.

Ključne reči: *Myriophyllum spicatum*, kompost, teški metali, biosorpcija, izoterme, kinetika, desorpcija

Naučna oblast: Tehničko-tehnološke nauke

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK: 66.081:549.25:631.879.4

Biosorption of selected heavy metals by compost of *Myriophyllum spicatum*

SUMMARY:

In this doctoral thesis, a possibility was examined to use the invasive aquatic weed plant *Myriophyllum spicatum* and its compost, generated from microbial degradation, as biosorbent for the removal of selected heavy metals from aqueous solution. The plant was harvested from the Sava Lake in Belgrade, Serbia, and the compost was collected from the open landfill where it is disposed. *Myriophyllum spicatum* and its compost were applied for Pb (II) biosorption, whereas for the simultaneous removal of, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution only compost was used.

Biosorption proces in a batch system was analyzed by applying various batch processing parameters, which affect biosorption. Besides, the applied biosorbents were characterized and the equilibrium isotherms and kinetic models, which best describe the process of biosorption, were determined.

In these investigations both applied biosorbents were characterized for the first time, with different instrumental techniques: Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction techniques (XRD), and thermal analysis. The analytical measurements of selected heavy metal ions concentration in aqueous solution were made by using Atomic absorption spectroscopy (AAS).

The best fit of experimental data, obtained from the study of Pb(II) biosorption with *Myriophyllum spicatum* and its compost, was achieved when Sips isotherm model was used, whereby the process kinetics of both biosorbents followed a pseudo-second-order kinetic model. Lead binding capacity of the compost was 0.287 mmol/g and of the plant 0.234 mmol/g.

The affinity of the tested metals to the applied biosorbent was in descending order: Pb(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Ni(II). The best fit of the experimentally obtained data was when Sips isotherm model was applied for which correlation coefficients were close to 1 (one). The kinetic studies indicated that the biosorption process of the metal ions followed well pseudo-second-order model, for which experimentally obtained

values on biosorption capacities were in very good agreement with those of capacities gained with this kinetic model.

Various desorbing agents were used for desorption of biosorbed metals, but a total desorption of all the metals was occurred only with EDTA. Nitric acid, which is most frequently used as desorption agent in biosorption studies, showed desorption efficiency of 70% for Zn and Cd, and then in decreasing order for Cu>Pb>Ni, which was 25.4%, 21.5% and 19.2%, respectively.

Based on the results obtained in this part of the thesis relating to biosorbent after biosorption, using SEM-EDS, FTIR and XRD analysis, it was concluded that ion exchange and chemisorption are involved in the mechanism of metal binding to the compost.

Biosorbent, compost of aquatic weed plant *Myriophyllum spicatum*, can be used for the simultaneous removal of the stated metals from aqueous solution, but the desorption process is not efficient enough. It is therefore recommended that the metal-saturated biosorbent is utilized for improving the quality of soil in the parks, where the plants, which are not intended for human and animal consumption, are cultivated. By the proposed option the removal of metals from water by inexpensive, readily available, eco-friendly, renewable biosorbent is provided. Thus, it is not necessary to use eluents for the regeneration, which may have harmful effect to the environment, given that the spent, saturated biosorbent is valuable as soil conditioner.

Key words: *Myriophyllum spicatum*, compost, heavy metals, biosorption, isotherm, kinetics, desorption

Scientific area: Technical-technological sciences

Scientific sub-area: Environmental Engineering

UDC number: 66.081:549.25:631.879.4

SADRŽAJ

<u>Spisak slika</u>	iv
<u>Spisak tabela</u>	x
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Kruženje vode u prirodi.....	4
2.2. Prečišćavanje otpadnih voda	6
2.2.1. Zagađenje vode teškim metalima i njeno prečišćavanje	7
2.3. Karakteristike i primena odabranih teških metala: Pb, Cu, Cd, Ni i Zn.....	14
2.3.1. Fizičko-hemijske karakteristike i primena	15
2.3.2. Uticaj na zdravlje	20
2.4. Biosorpcija	22
2.4.1. Osnovni pojmovi i razvoj.....	22
2.4.2. Uklanjanje teških metala iz vode biosorpcijom.....	26
2.4.3. Biosorbenti	27
<i>Modifikacija biosorbenata za bolju biosorpciju</i>	29
2.4.4. Funkcionalne grupe biosorbenata i interakcija metal–biosorbent	32
2.4.5. Parametri koji utiču na biosorpciju teških metala	37
2.4.6. Analitičke tehnike za ispitivanje procesa biosorpcije	43
<i>Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzivnim detektorom X-</i> <i>zraka (SEM –EDS)</i>	46
<i>Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom(FTIR)</i>	48
<i>Rendgenska difrakciona analiza (XRD)</i>	49
<i>Termijska analiza</i>	49
2.4.7. Desorpcija metala i regeneracija biosorbenta.....	51
2.4.8. Prednosti i nedostaci biosorpcije	53
2.4.9. Komercijalni biosorbenti	54
2.5. Modelovanje procesa biosorpcije.....	56
2.5.1. Sorpcione izoterme.....	56
<i>Lengmirova sorpciona izoterma</i>	58
<i>Frojndlihova sorpciona izoterma</i>	60
<i>Sips ili Lengmir-Frojndlihova sorpciona izoterma</i>	62
2.5.2. Kinetika procesa biosorpcije	63
<i>Model pseudo-prvog reda</i>	65
<i>Model pseudo-drugog reda</i>	66
<i>Model unutarčestične difuzije</i>	68
2.5.3. Termodinamika sorpcije.....	70
2.5.4. Statistički pokazatelji performansi modela	71
2.6. <i>Myriophyllum spicatum</i> L. (drezga, krocanj)	73
<i>Opis i karakteristike</i>	74

<i>Uticaj na okolinu</i>	77
<i>Kontrola rasta i širenja drezge</i>	78
<i>Hemijski profil Myriophyllum spicatum i njen invazivni karakter</i>	79
<i>Invazivna makrofita Myriophyllum spicatum L. kao bioakumulator teških metala u vodotokovima</i>	81
2.6.1. Biosorpcija teških metala pomoću <i>Myriophyllum spicatum</i> L.	82
2.6.2. Biosorpcija odabranih teških metala kompostom.....	88
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	91
3.1. Opis i priprema biosorbenata	91
3.2. Materijali korišćeni za pripremu biosorbenata i rastvora	98
3.3. Ispitivanje sastava i strukture biosorbenta.....	100
<i>Elementarna analiza</i>	101
<i>Određivanje pH nultog naelektrisanja (pH_{pzc})</i>	101
<i>Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzivnim detektorom X-zraka (SEM-EDS)</i>	102
<i>Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)</i>	103
<i>Rendgenska difrakciona analiza (XRD)</i>	103
<i>Termijska analiza</i>	103
3.4. Biosorpcija odabranih teških metala iz vodenog rastvora.....	104
3.4.1. Biosorpcija Pb(II) sa <i>M. spicatum</i> i njenim kompostom.....	107
3.4.2. Biosorpcija Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom <i>M. spicatum</i>	108
4. REZULTATI I DISKUSIJA	109
4.1. Karakteristike biosorbenata, <i>Myriophyllum spicatum</i> i njenog komposta	110
4.1.1. Sastav primenjenih biosorbenata.....	110
4.1.2. Analiza biosorbenata skenirajućom elektronskom mikroskopijom.....	117
4.1.3. pH vrednost tačke nultog naelektrisanja (pH _{pzc})	121
4.2. Biosorpcija Pb(II) sa <i>Myriophyllum spicatum</i> i njenim kompostom.....	124
4.2.1. Izbor pH vrednosti za eksperimente biosorpcije	124
4.2.2. Modeli sorpcionih izoterma	125
4.2.3. Uticaj jonske jačine na biosorpciju Pb(II).....	127
4.2.4. Uticaj vremena kontakta.....	128
4.2.5. Kinetika biosorpcije	129
4.2.6. Karakterizacija biosorbenata nakon biosorpcije.....	134
<i>SEM analiza M. spicatum</i>	134
<i>SEM analiza komposta M. spicatum</i>	134
<i>SEM-EDS analiza biosorbenata</i>	137
<i>FTIR analiza biosorbenata</i>	141
<i>Rendgenska difrakciona analiza (XRD)</i>	144
<i>Termijska analiza primenjenih biosorbenata</i>	146
4.2.7. Termodinamika biosorpcije.....	150
4.2.8. Mehanizam uklanjanja Pb(II) ispitivanim biosorbentima	155
4.2.9. Iskorišćenje otpadne biomase posle biosorpcije Pb(II)	167
4.3. Simultano uklanjanje Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) iz vodenog rastvora biosorpcijom sa kompostom <i>Myriophyllum spicatum</i>	169

4.3.1. Uticaj količine (doze) biosorbenta na biosorpciju.....	171
4.3.2. Modeli sorpcionih izoterma	172
4.3.3. Kinetika procesa biosorpcije	180
4.3.4. Ispitivanje biosorbenta, komposta <i>M. spicatum</i> , nakon biosorpcije.....	183
4.3.5. Desorpcija metala sa biosorbenta, komposta <i>M. spicatum</i> , i regeneracija	187
4.3.6. Primena iskorištenog biosorbenta	192
5. ZAKLJUČAK	195
Pravci daljeg istraživanja	197
6. LITERATURA.....	198

Biografija autora

Prilozi

Spisak slika

Slika 2.1. Kruženje vode u prirodi (NMW, 2015)

Slika 2.2. Ciklus vode - kruženje vode po fazama (Watertrain, 2014)

Slika 2.3. Moguća podela načina prečišćavanja otpadnih voda (Gaćeša i Klašnja, 1994)

Slika 2.4. Antropogeno zagađenje reke teškim metalima (Garbarino et al., 1995)

Slika 2.5. Glavni izvori olova i putanje izlaganja populacije (Skerfving, 1993)

Slika 2.6. Broj publikovanih radova (a) i broj citata (b) iz oblasti biosorpcije, prema ISI Web of Science baza podataka, prikaz od 1996 do 2014. (baza je pretražena početkom 2015.)

Slika 2.7. Broj publikovanih radova vezan za biosorpciju različitih polutanata (teški metali, boje, fenoli, pesticidi, mikotoksini) (a) i broj publikovanih radova u kojima je ispitana biosorpcija u šaržnom sistemu, u protočnom sistemu i reaktoru (b) prema ISI Web of Science bazi podataka, za period 2004.-2014. (baza je pretražena početkom 2015.)

Slika 2.8. Opšta šema podele biosorbenata prema njihovoj ceni (Michalak et al., 2013)

Slika 2.9. Postupci modifikacije biosorbenata za poboljšanje biosorpcionog kapaciteta (Fomina & Gadd, 2014)

Slika 2.10. Modifikacija lignoceluloznih otpadnih biomaterijala usled predtretmana (Gautam, et al. 2014)

Slika 2.11. Mogući mehanizmi vezivanja jona metala za otpadnu biomasu iz poljoprivrede (Sud et al., 2008)

Slika 2.12. Periodni sistem sa naznačenim Klasama metala (Duffus, 2002)

Slika 2.13. Oblici olova i njihova zastupljenost u rastvoru u zavisnosti od pH rastvora (Giraldo & Moreno-Pirajan, 2008)

Slika 2.14. Analitičke tehnike koje se primenjuju u istraživanjima procesa biosorpcije. One uključuju AAS (atomska apsorpciona spektroskopija), ICP (induktivno spregnuta plazma), ISE (jon selektivne elektrode), SEM (Skenirajuća elektronska mikroskopija), TEM (Transmisiona elektronska mikroskopija), EDS (Energodisperzivni detektor X-zraka), FTIR (Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom), XAS (Spektroskopija rendgenskom apsorpcijom), XRD (Rendgenska strukturna analiza), ESR (Elektron spin rezonantna spektroskopija), NMR (nuklearna magnetna rezonantna spektroskopija), XPS (Rendgenska fotoelektronska spektroskopija), TGA (Termogravimetrijska analiza), DTA (diferencijalna termijska analiza) i DSC (diferencijalna skenirajuća kalorimetrija) (Fomina & Gadd, 2014)

Slika 2.15. Klasifikacija izoterma (Giles et al., 1960)

Slika 2.16. Prikaz izotermnih modela sorpcije koji se mogu primeniti u istraživanju novih biosorbenata (Rangabhashyam et al., 2014)

Slika 2.17. Lengmirova izoterma (Volesky, 2004)

Slika 2.18. Slaganje eksperimentalnih rezultata sa Freundlichovom izotermom za biosorpciju jona Cr^{3+} i Cu^{2+} na ljusti kikirikija (eksperimentalni uslovi: pH 5,0, temperatura 20 °C, količina biomase (ljuste kikirikija) 10 g/L) $R^2=0,904$ i $0,936$ za Cr^{3+} i Cu^{2+} , redom (Witek-Krowiak et al., 2011)

Slika 2.19. Slaganje eksperimentalnih rezultata sa Sipsovom izotermom za biosorpciju jona Cr^{3+} i Cu^{2+} na ljusti kikirikija (eksperimentalni uslovi: pH 5,0, temperatura 20 °C, količina biomase (ljuste kikirikija) 10 g/L) $R^2=0,994$ i $0,993$ za Cr^{3+} i Cu^{2+} redom (Witek-Krowiak et al., 2011)

Slika 2.20. Slaganje eksperimentalnih rezultata sa modelom unutarčestične difuzije za biosorpciju Pb(II) piljevinom *Mansonina altissima* pri različitim koncentracijama (doza biosorbenta 2g/L; pH rastvora 5,0; brzina mešanja 200 o/min; temperatura 299K) (Ofomaja, 2010)

Slika 2.21. Prikaz različitih grupa vodenih biljaka u zavisnosti od toga da li žive ispod, iznad ili na površini vode

Slika 2.22. *Myriophyllum spicatum* L. (drezga, krocanj, Eurasian water-milfoil) (Thomé, 1885)

Slika 2.23. Staništa *Myriophyllum spicatum* L. (drezga, krocanj) u svetu (Discover Life, 2015)

Slika 2.24. Formacija listova kod *Myriophyllum spicatum*

Slika 2.25. Razlike u izgledu listova između *M. spicatum* i *M. sibiricum*

Slika 2.26. Guste populacije drezge pod vodom (a, b, c) ^a (IPAMS, 2015), ^{b, c} (Invasive.org, 2015)

Slika 3.1. Ada Ciganlija sa Savskim jezerom (Google maps, 2015)

Slika 3.2. kosidba *M. spicatum* na Savskom jezeru kosačicom (a, b); pokošena *M. spicatum* na pokretnoj traci kosačice (c); utovar i transport pokošenog biljnog materijala (d, e)

Slika 3.3. Ozidana deponija biljnog materijala na Adi Ciganliji na kojoj se odlaže pokošeni vodeni korov *Myriophyllum spicatum*

Slika 3.4. Uzimanje uzoraka komposta *M. spicatum* iz prostora deponije na Adi Ciganliji

Slika 3.5. Sveža pokošena biljka *M. spicatum* iz Savskog jezera (a, b); prikaz cvetova i rizoma biljke (c)

Slika 3.6. Slatkovodni jezerski puževi koji žive na biljci *M. spicatum* u Savskom jezeru (a, b)

Slika 3.7. Biosorbent, usitnjena biljka *M. spicatum* pripremljena za eksperimentalni rad

Slika 3.8. Biosorbent, kompost *M. spicatum*, pripremljen za eksperimentalni rad

Slika 3.9. Šema eksperimentalne procedure za ispitivanje biosorpcije u šaržnom sistemu (Volesky, 2007)

Slika 4.1. Šematski prikaz procesa kompostiranja (Epstein, 1997)

Slika 4.2. Struktura lignina

Slika 4.3. SEM mikrografija *M. spicatum* (uvećanje 100 puta)

Slika 4.4. SEM mikrografija *M. spicatum* (uvećanje 400 puta)

Slika 4.5. SEM mikrografija dela površine *M. spicatum* (uvećanje 3.000 puta)

Slika 4.6. SEM mikrografija komposta *M. spicatum* (uvećanje 100 puta)

Slika 4.7. SEM mikrografija jedne čestice komposta *M. spicatum* (uvećanje 2.500 puta)

Slika 4.8. SEM mikrografija diatoma (uvećanje 5.000 puta)

Slika 4.9. Promena pH_f sa promenom pH_i za biosorbent *M. spicatum* za različite jonske jačine KNO_3

Slika 4.10. Promena pH_f sa promenom pH_i za biosorbent kompost *M. spicatum* za različite jonske jačine KNO_3

Slika 4.11. Tačka nultog naelektrisanja za *M. spicatum* i njen kompost (Milojković, Mihajlović, et al., 2014)

Slika 4.12. Logaritam koncentracija različitih vrsta Pb(II) u vodenom rastvoru (koncentracija olova = 1 mmol/L)

Slika 4.13. Slaganje eksperimentalnih podataka dobijenih ispitivanjem uticaja početne koncentracije Pb(II) na biosorpciju sa *M. spicatum* sa Lengmirovim, Freudlichovim i Sipsovim modelom sorpcione izoterme (početna koncentracije od 0,1 do 2 mmol/L; SM biosorbenta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

Slika 4.14. Uticaj jonske jačine na biosorpciju Pb(II) biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom (početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, masa biosorbenta 0,1 g, pH 5,0; vreme kontakta 2 h, brzina mešanja 250 o/min) (Milojković, Mihajlović, et al., 2014)

Slika 4.15. Uticaj vremena kontakta na biosorpciju Pb(II) svežom *M. spicatum* i njenim kompostom (početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, masa biosorbenta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

Slika 4.16. Slaganje modela pseudo-drugog reda sa eksperimentalnim vrednostima za biosorpciju Pb(II) sa biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom (početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, masa biosorbenta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

Slika 4.17. Slaganje modela unutarčestične difuzije sa eksperimentalnim vrednostima biosorpcije Pb(II) biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom (početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, masa biosorbenta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

Slika 4.18. SEM mikrografija površine biljke *M. spicatum* pre biosorpcije Pb(II) (uvećanje 1.000 puta)

Slika 4.19. SEM mikrografija biljke *M. spicatum* nakon biosorpcije Pb(II) (uvećanje 1.000 puta)

Slika 4.20. SEM mikrografija komposta *M. spicatum* pre biosorpcije (uvećanje 1.000 puta)

Slika 4.21. SEM mikrografija komposta *M. spicatum* nakon sorpcije Pb(II) (uvećanje 1000 puta)

Slika 4.22. Površina biosorbenta *M. spicatum* gde je urađena EDS analiza pre biosorpcije Pb(II)

Slika 4.23. Površina biosorbenta *M. spicatum* gde je urađena EDS analiza nakon biosorpcije Pb(II)

Slika 4.24. EDS spektar *M. spicatum*

Slika 4.25. EDS spektar *M. spicatum* nakon biosorpcije Pb(II) jona

Slika 4.26. Površine biosorbenta na kojima su urađene EDS analize: kompost *M. spicatum* (a) kompost *M. spicatum* nakon biosorpcije Pb(II) (b)

Slika 4.27. EDS spektar komposta *M. spicatum*

Slika 4.28. EDS spektar komposta *M. spicatum* nakon sorpcije Pb(II) jona

Slika 4.29. FTIR spektri biljke *M. spicatum* (oprana, veličina čestica <0,2 mm), pre i nakon biosorpcije Pb(II) (vreme kontakta 120 min, pH=5, početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, brzina mešanja 250 o/min)

Slika 4.30. FTIR spektri komposta pre i nakon biosorpcije Pb(II) (veličina čestica < 0,2 mm, vreme kontakta 120 min, pH=5, početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, brzina mešanja 250 o/min)

Slika 4.31. XRD difraktogram *M. spicatum* pre i nakon biosorpcije Pb(II)

Slika 4.32. XRD difraktogram komposta *M. spicatum* pre i nakon biosorpcije Pb(II)

Slika 4.33. TG, DTG i DTA krive *M. spicatum* (a-c) i komposta *M. spicatum* (d-f) pre i nakon biosorpcije Pb(II)

Slika 4.34. Biosorpcija Pb(II) sa kompostom *M. spicatum* na različitim temperaturama; eksperimentalne vrednosti i Sipsova izoterma (koncentracija Pb(II) (0,2 – 2) mmol/L; temperatura: 303 K, 313 K i 333 K; masa komposta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min).

Slika 4.35. Linearni oblik Lengmirove izoterme za biosorpciju Pb(II) kompostom *M. spicatum* na različitim temperaturama (koncentracija Pb(II) (0,2 – 2) mmol/L; temperatura: 303 K, 313 K i 333 K; masa komposta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min).

Slika 4.36. Energetski dijagram: profil energije reakcije sa promenom Gibsove slobodne energije (ΔG) (Pratt & Cornely, 2004)

Slika 4.37. Poprečni presek lista *M. spicatum* x 100: A - ćelija epidermisa sa hloroplastima; B - ćelija mezofila sa krupnim hloroplastima; C - međućelijski prostor (šupljina); D - ćelija endodermisa (zatamnjeni deo između susednih ćelija endodermisa je deo Kasparijeve trake); E - provodni snopić (Grace & Wetzel, 1978) objedinjavanjem slika autora Schenck, 1887 i Sculthorpe 1967)

Slika 4.38. Polarne funkcionalne grupe lignina (Kumar et al., 2011)

Slika 4.39. Mogući mehanizmi vezivanja Pb(II) u procesu biosorpcije na *M. spicatum*

Slika 4.40. Mogući mehanizmi procesa biosorpcije Pb(II) sa kompostom *M. spicatum*

Slika 4.41. Šematski prikaz životnog ciklusa komposta *M. spicatum* kao biosorbenta za uklanjanje Pb(II)

Slika 4.42. Logaritam rastvorljivosti hidroksida metala (Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II)) u zavisnosti od pH (Milojković, Stojanović, et al., 2014)

Slika 4.43. Uticaj mase biosorbenta, komposta *M. spicatum*, na stepen uklanjanja Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) (početna koncentracija 2,5 mmol/L svakog metala, vreme kontakta 24 h, pH 5,0, brzina mešanja 250 o/min)

Slika 4.44. Sipsove izoterme za biosorpciju Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum* (početna koncentracije svakog jona metala od 0,2 do 5 mmol/L, masa komposta 1,25 g, pH 5,0, vreme kontakta 2 h, brzina mešanja 250 o/min) (Milojković, Stojanović, et al., 2014)

Slika 4.45. Stepenu uklanjanja metala (%) i kapaciteti biosorpcije, q , za (a) rastvore pojedinačnih metala (početna koncentracije svakog jona metala 2,5 mmol/L); (b) rastvor u kome su prisutni zajedno svi ispitivani metali, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II); koncentracija svakog metala 2,5 mmol/L (vreme kontakta 24 h brzina mešanja 250 o/min) (Milojković, Stojanović, et al., 2014)

Slika 4.46. Uticaj vremena kontakta na biosorpciju Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum* (početna koncentracija svakog metala 2,5 mmol/L, masa komposta 1,25 g, pH 5,0, brzina mešanja 250 o/min)

Slika 4.47. Slaganje eksperimentalnih rezultata biosorpcije Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum* sa modelom pseudo-drugog reda (linearizovan oblik) (temperatura 303 K; početna koncentracija svakog metala 2,5 mmol/L; masa komposta 1,25 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

Slika 4.48. SEM mikrografije komposta pre biosorpcije (a); komposta nakon biosorpcije Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II); 1000 puta uvećanje površine (b)

Slika 4.49. EDS spektar komposta pre biosorpcije (a) i nakon biosorpcije Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) (b)

Slika 4.50. FTIR spektar komposta pre biosorpcije (compost); posle biosorpcije iz rastvora u kome su bili prisutni svi metali, koncentracija svakog metala 2,5 mmol/L (multi) i iz rastvora sa samo jednim metalom, Pb, Cu, Ni, Cd i Zn (početna koncentracija 2,5 mmol/L) (pH=5, vreme kontakta 2 h, brzina mešanja 250 o/min)

Slika 4.51. Step en desorpcije metala (%) sa biosorbenta, komposta *M. spicatum*, različitim desorpcionim agensima (koncentracija 0,1 mol/L)

Slika 4.52. Biosorpcioni-desorpcioni ciklusi za odabrane metale Pb(II) Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum*

Slika 4.53. Šema mogućih transformacija biljnih materijala u procesu humifikacije (Jakovljević i Pantović, 1991)

Spisak tabela

Tabela 2.1. Maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala (mg/L) u industrijskim otpadnim vodama koje se ispuštaju u prirodni recipijent, za neke evropske zemlje

Tabela 2.2. Granične vrednosti zagađujućih materija (metala) u površinskim vodama (Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS, br. 50/12))

Tabela 2.3. Poređenje različitih metoda/procesa za izdvajanje teških metala iz otpadnih voda

Tabela 2.4. Glavne funkcionalne grupe značajne za proces biosorpcije (Talaro & Talaro, 2002; Volesky, 2007).

Tabela 2.5. Ligandi prisutni u biološkim sistemima i tri klase metala (afinitet prema ligandima) (Pearson, 1963; Nieboer & Richardson, 1980; Remacle, 1990).

Tabela 2.6. Desorpcija nekih teških metala sa biosorbenata nakon procesa biosorpcije

Tabela 2.7. Izoterme i njihov linearni oblik

Tabela 2.8. Linearni oblici kinetičkog modela pseudo - drugog reda (Ho, 2006)

Tabela 2.9. Lista statističkih pokazatelja performansi modela (Foo & Hameed, 2010)

Tabela 2.10. Hemijski sastav *M. spicatum* i *M. sibiricum* sa pratećom *F*- statistikom iz jednosmerne ANOVA (Marko et al., 2008)

Tabela 2.11. Sadržaj (srednja vrednost±standardna devijacija) C, N, polifenola i telimagrandina II i odnos C:N i telimagrandin II:polifenol; *N* broj merenja (Marko et al., 2008)

Tabela 3.1. Metode i instrumentalne tehnike primenjene za ispitivanje hemijskog sastava *M. spicatum* i njenog komposta

Tabela 4.1. Elementarni sastav korišćenih biosorbenata

Tabela 4.2. Hemijski sastav *M. spicatum* i njenog komposta

Tabela 4.3. Parametri ispitivanih modela izoterme: Lengmir, Frojndlih i Sips za biosorpciju Pb(II) sa *M. spicatum*

Tabela 4.4. Parametri ispitivanih modela izoterme: Lengmir, Frojndlih i Sips za biosorpciju Pb(II) sa kompostom *M. spicatum* (Milojković, Mihajlović, et al., 2014)

Tabela 4.5. Parametri modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i modela unutarčestične difuzije. Eksperimentalni uslovi: početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, SM biosorbenta 0,1 g, pH 5,0, brzina mešanja 250 o/min

Tabela 4.6. Maseni udeli (%) detektovanih elemenata na površini *M. spicatum* dobijeni EDS analizom

Tabela 4.7. Maseni udeli (%) detektovanih elemenata na površini komposta *M. spicatum* dobijeni EDS analizom

Tabela 4.8. Funkcionalne grupe određene FTIR analitičkom tehnikom značajne za biosorpciju Pb(II) na ispitivanim biosorbentima

Tabela 4.9. Gubici mase u određenim temperaturskim intervalima za ispitivane biosorbente, pre i posle biosorpcije olova

Tabela 4.10. Koeficijent determinacije (R^2) različitih modela koji su primenjeni na rezultate biosorpcije Pb(II) kompostom *M. spicatum* na različitim temperaturama pri početnim koncentracijama Pb(II) 0,2-2 mmol/L

Tabela 4.11. Vrednosti termodinamičkih parametara sorpcije Pb(II) kompostom *M. spicatum*

Tabela 4.12. Koncentracije odabranih elemenata u filtratima (mg/L) a) nakon biosorpcije olova (C_i (Pb) = 210 mg/L) i b) nakon mešanja sa dejonizovanom vodom

Tabela 4.13. Količina vezanih Pb(II) i otpuštenih jona Ca^{2+} iz biomase nakon biosorpcije (eksperimentalni uslovi $C_i = 1$ mmol/L (210 mg/L); pH=5; vreme kontakta 2 h)

Tabela 4.14. Kapacitet biosorpcije Pb(II) sa *M. spicatum* kao biosorbentom dobijenim u istraživanjima

Tabela 4.15. Parametri modela sorpcionih izoterma i koeficijenti determinacije, R^2 , za biosorpciju odabranih teških metala kompostom *M. spicatum*

Tabela 4.16. Separacioni faktor (ili ravnotežni parametar) R_L , vrednosti za biosorpciju odabranih teških metala Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum*

Tabela 4.17. Karakteristike parametara metalnih jona i njihovo poređenje (Milojković, Stojanović, et al., 2014)

Tabela 4.18. Prikaz kapaciteta biosorpcije dobijenih iz različitih istraživanja sa biosorbentima *M. spicatum* i kompostom *M. spicatum*

Tabela 4.19. Parametri primenjenih kinetičkih modela (početna koncentracija svakog metala 2,5 mmol/L, masa komposta 1,25 g, pH 5,0, brzina mešanja 250 o/min)

Tabela 4.20. Količine metala vezanih/otpuštenih nakon tri sorpciona/desorpciona ciklusa sa HNO_3 , koncentracije 0,1 mol/L

Tabela 4.21. Granične vrednosti sadržaja teških metala u kompostu (Milošev i sar., 2005)

1. UVOD

Metali su sa jedne strane prirodni sastojci Zemljine kore, a sa druge, neki su neophodni kao elementi u tragovima za odigravanje metaboličkih procesa u organizmu čoveka (bakar, selen i cink). U životnoj sredini mogu se pojaviti i kao zagađujuće materije, kao na primer, teški metali. Zagađenje životne sredine ovim supstancama predstavlja ozbiljnu pretnju jer neki deluju toksično (živa, kadmijum, olovo), a čak i esencijalni, prisutni u višim koncentracijama, mogu imati toksične efekte, kako na biljke i životinje, tako i na čoveka. Da bi se njihova koncentracija smanjila na odgovarajući nivo, definisan zakonskom regulativom, neophodno je primeniti odgovarajuće metode prečišćavanja.

Metode za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda se uglavnom zasnivaju na fizičkim, hemijskim i biološkim procesima i tehnologijama. Najznačajniji nedostaci konvencionalnih metoda prečišćavanja otpadnih voda zagađenih teškim metalima su nedovoljna selektivnost, nastajanje velikih količina otpadnog mulja, visoki operativni troškovi i različita tehnička ograničenja, tako da je neophodno pronaći ekonomski isplativa, tehnički lako izvodljiva rešenja. Primenom biosorpcije može se obezbediti selektivno uklanjanje teških metala iz otpadne vode, uz niske operativne troškove, a kao biosorbenti se mogu koristiti i obnovljivi ili otpadni materijali.

Osnovni cilj istraživanja opisanih u okviru ove doktorske disertacije je bio uklanjanje odabranih teških metala iz vode primenom komposta jedne od najinvazivnijih akvatičnih korovskih biljaka, *Myriophyllum spicatum*. Proces biosorpcije je u poslednjih nekoliko godina istaknut kao ekonomski i ekološki prihvatljiv, alternativni tretman otpadnih voda. Veliki broj istraživanja se izvodi danas u ovoj oblasti, a u najvećoj meri su vezana za uklanjanje teških metala iz vode. Jedan od potencijalnih biosorbenata teških metala je biomasa akvatičnih biljaka. U većem broju istraživanja korovska akvatična biljka *Myriophyllum spicatum* je ispitivana kao biosorbent pojedinih teških metala, a prvi put je, u ovoj doktorskoj disertaciji, kao biosorbent: a) olova i b) odabranih teških metala, primenjen kompost ove biljke, otpadni materijal, dostupan u velikoj količini.

Predmet rada ove doktorske disertacije je karakterizacija, ispitivanje i korišćenje otpadne biomase, obnovljive, dostupne u velikim količinama, kao biosorbenta

odabranih teških metala. U ovoj doktorskoj disertaciji kao biosorbenti za uklanjanje Pb(II) iz vodenog rastvora upotrebljeni su sveže tkivo akvatične korovske biljke *Myriophyllum spicatum* L., iz Savskog jezera, Beograd, Srbija i kompost ove biljke, sa deponije na Adi Ciganliji, na kojoj se odlaže *Myriophyllum spicatum* posle košenja. Za simultano uklanjanje odabranih teških metala, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II), koji se najčešće nalaze zajedno u otpadnim vodama, korišćen je kompost nastao mikrobiološkom razgradnjom, pod aerobnim/anaerobnim uslovima, vodenog korova, *M. spicatum*.

Doktorska disertacija se sastoji iz sledećih celina: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija i Zaključak. U Uvodu (Poglavlje 1.) su definisani predmet i ciljevi doktorske disertacije. Teorijski deo (Poglavlje 2.) se sastoji iz šest delova (2.1.-2.6.), i njime je obuhvaćeno kruženje vode u prirodi, prečišćavanje otpadnih voda, karakteristike i primena odabranih teških metala, Pb, Cu, Cd, Ni i Zn, biosorpcija, modelovanje procesa biosorpcije i *Myriophyllum spicatum* L. (drezga, krocanj). Na kraju teorijskog dela su opisani biosorbenti koji su korišćeni u ovoj doktorskoj disertaciji, korovska akvatična biljka *Myriophyllum spicatum* i njen kompost. Treći, eksperimentalni deo, se sastoji iz četiri podpoglavlja: 1) Opis i priprema biosorbenata; 2) Materijali korišćeni za pripremu biosorbenata i rastvora; 3) Ispitivanje sastava i strukture biosorbenata; i 4) Biosorpcija odabranih teških metala iz vodenog rastvora. U eksperimentalnom delu opisana je metodologija pripreme biosorbenata i izvođenje eksperimenata biosorpcije, uz prikaz tehnika korišćenih za ispitivanje sastava i strukture biosorbenata, kao i za analizu procesa biosorpcije. Rezultati i diskusija su prikazani u četvrtom poglavlju, koje se sastoji iz tri podpoglavlja: Karakteristike biosorbenata, *Myriophyllum spicatum* i njenog komposta; Biosorpcija Pb(II) sa *Myriophyllum spicatum* i njenim kompostom i Simultano uklanjanje Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) iz vodenog rastvora biosorpcijom sa kompostom akvatične korovske biljke *Myriophyllum spicatum*. U zaključku je dat kratak pregled i analiza dobijenih rezultata istraživanja, koji odgovaraju postavljenim ciljevima disertacije, kao i predlog za dalja istraživanja u ovoj oblasti. Na kraju disertacije navedena je Literatura, koja sadrži sve reference citirane u radu.

U okviru istraživanja urađenih tokom izrade ove doktorske disertacije izvršena je karakterizacija primenjenih biosorbenata, korovske akvatične biljke *Myriophyllum*

spicatum i njenog komposta, nastalog mikrobiološkom razgradnjom (aerobnom/anaerobnom) ove biljke. Određena je i pH vrednost tačke nultog naelektrisanja, da bi se odredilo naelektrisanje površine primenjenih biosorbenata pri eksperimentalnim uslovima na kojima je izvođen proces biosorpcije. Ispitan je proces biosorpcije u šaržnom sistemu, variranjem više parametara: pH, vreme kontakta, količina biosorbenta, temperatura, jonska jačina rastvora.

Izvršena je analiza i obrada dobijenih podataka i odabir modela kojima se mogu najbolje opisati ispitivani sistemi i procesi. Model sorpcione izoterme i kinetički model kojima se može opisati proces biosorpcije određen je na osnovu slaganja eksperimentalnih rezultata sa odgovarajućim modelom.

Za karakterizaciju materijala, tokom izrade ove disertacije, korišćene su sledeće instrumentalne metode: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), energijsko-disperzivna rendgenska spektroskopska analiza (EDS), rendgenska difrakciona analiza (XRD), infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i termijske analize (TGA/DTA). Određivanje koncentracije metala, u toku eksperimenata vezanih za ispitivanje procesa biosorpcije i analiza sadržaja odabranih elemenata, značajnih sa aspekta karakteristika materijala i biosorpcije, vršeno je atomskom apsorpcionom spektrometrijom (AAS).

Zasićen kompost posle biosorpcije je moguće primeniti za popravljavanje kvaliteta zemljišta na zelenim površinama i u parkovima, jer je koncentracija metala u njemu niža od propisanih nacionalnom regulativom za kompost koji se koristi u organskoj proizvodnji. Predloženim rešenjem obezbeđuje se uklanjanje metala iz vode jeftinim, lako dostupnim, obnovljivim biosorbentom; nije potrebno koristiti sredstva za regeneraciju, koja mogu da utiču štetno na životnu sredinu, a istrošeni (zasićeni) biosorbent ima upotrebnu vrednost, za kondicioniranje zemljišta.

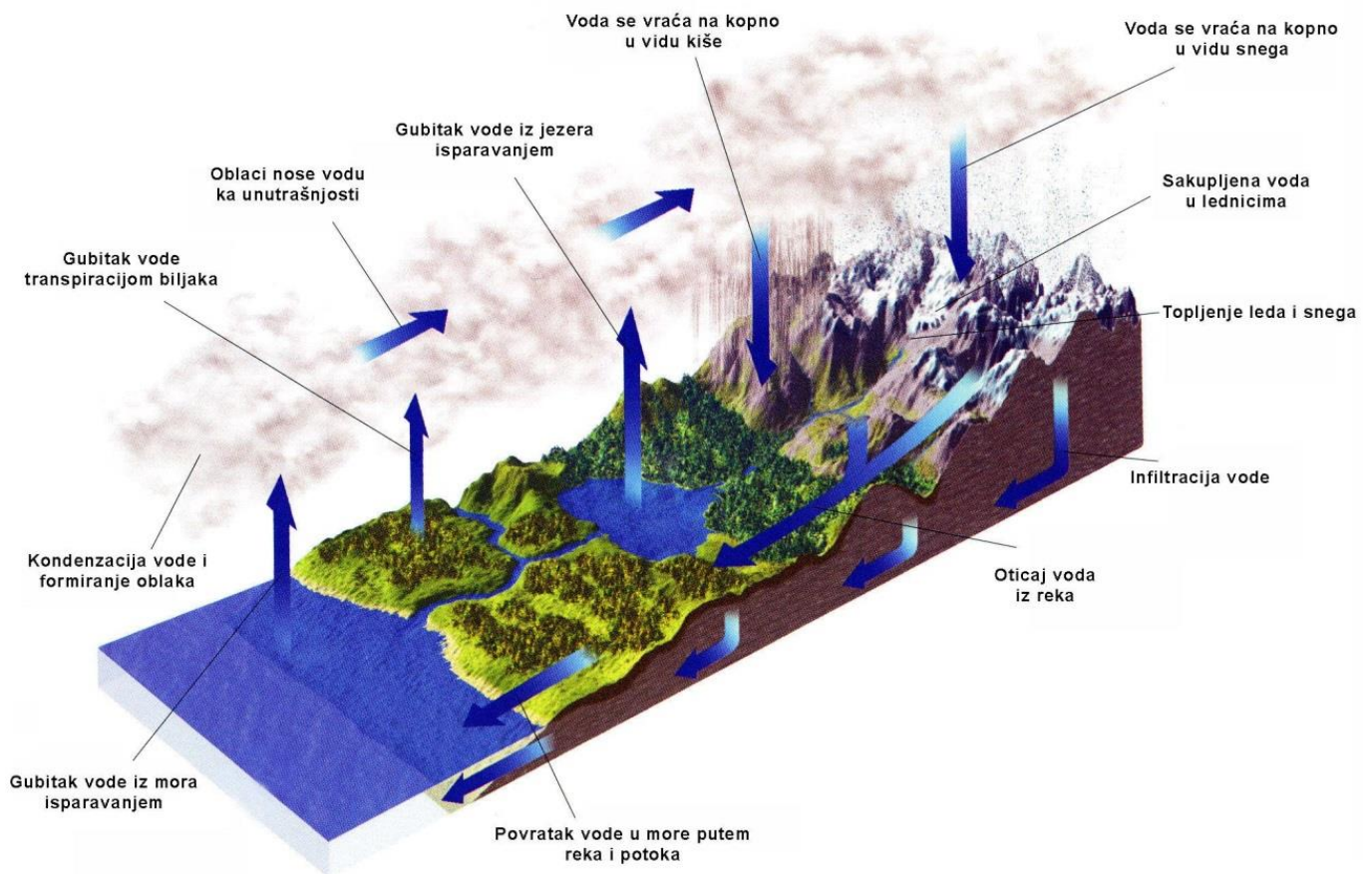
Istraživanja urađena u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju značajan doprinos primeni biotehnologija za prečišćavanje otpadne vode zagađene teškim metalima i iskorišćenju otpadne biomase koja potiče iz slatkovodnih voda.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Kruženje vode u prirodi

Voda je najrasprostranjenije jedinjenje na planeti Zemlji jer zauzima oko 70% od njene ukupne površine, koja iznosi oko 510 miliona km². Pod vodom, kao „svetski okean“, odnosno kao led na polovima, nalazi se 367 miliona km² (Gaćeša i Klačnja, 1994). Ima brojne, jedinstvene karakteristike, koje imaju značajan uticaj na životnu sredinu (Fifield & Haines, 2000).

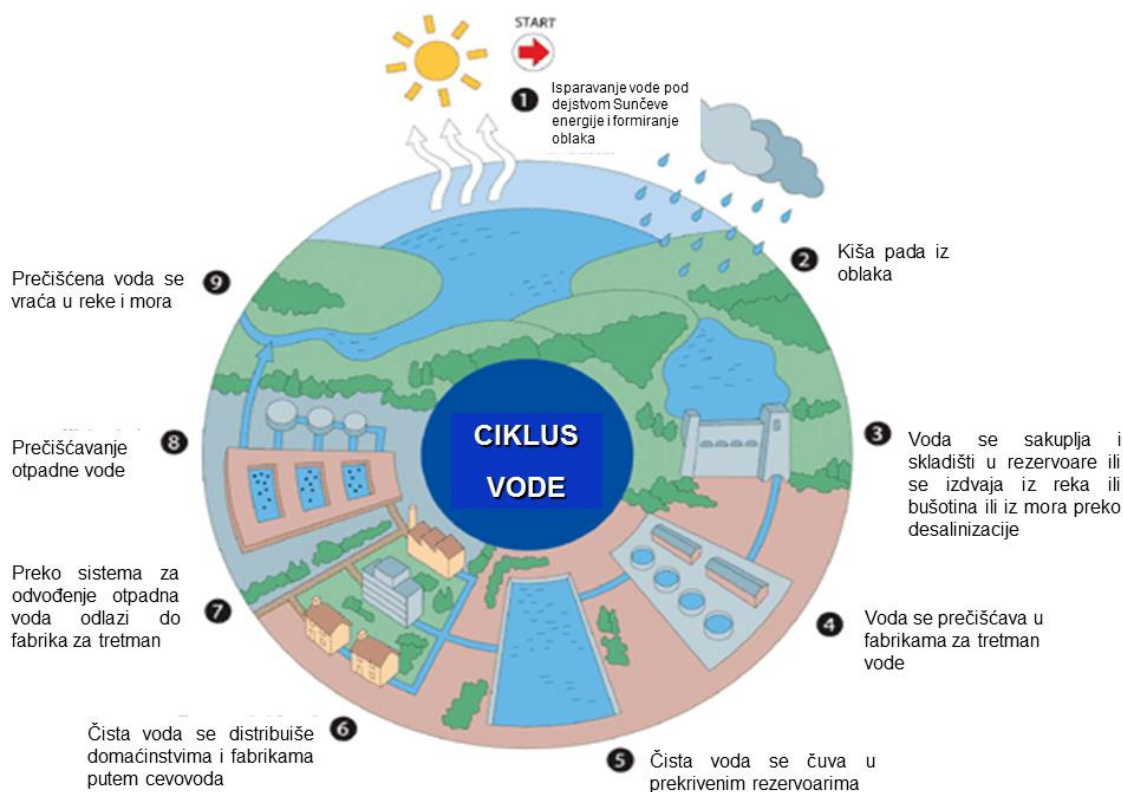
Iako voda čini samo 0,2% Zemljine mase, njeno kruženje u prirodi je jedan od najvažnijih sistema na svetu. „Kruženje vode“ ili hidrološki ciklus označava kontinuirani proces razmene vode između atmosfere, površinske i podzemne vode, zemljišta i biljnog sveta (Slika 2.1.).



Slika 2.1. Kruženje vode u prirodi (NMW, 2015)

Najveći deo vode koja se danas upotrebi za određene svrhe se vraća nazad u prirodu kao otpadna voda. Na početku razvoja civilizacije, odnosno sa početkom razvoja tehnike i tehnologije, količina otpadnih voda je bila zanemarljivo mala u odnosu na količinu vode u vodenim resursima iz kojih je voda uzeta, tako da su otpadne vode, praktično bez ikakvih ograničenja i prečišćavanja, ispuštane npr. u veće reke ili u jezera. Danas su količine otpadnih materija koje opterećuju otpadne vode tolike, da se čak ni okeani ne mogu posmatrati kao prijemnici otpadnih voda neograničenog kapaciteta, već se moraju preduzeti sve moguće mere da se voda vrati u prirodu u stanju u kome je iz nje uzeta. Kao izvori zagađivanja prirodnih voda se mogu smatrati sve aktivnosti čoveka u kojima on koristi vodu, odnosno dolazi u kontakt sa njom. Potencijalno najveću opasnost predstavljaju različite hemijske supstance koje dospevaju u vodu kao posledica korišćenja „nečistih“ industrijskih procesa (Gaćeša i Klašnja, 1994). Ciklus vode, koji je predstavljen na Slici 2.2. obuhvata: izdvajanje vode iz prirodnih izvora, njeno prečišćavanje za ljudsku i industrijsku upotrebu, nakon korišćenja u te svrhe voda postaje „otpadna voda“, njeno prečišćavanje i ispuštanje u recipijent. Neophodno je ukloniti zagađujuće materije iz otpadne vode odgovarajućim tretmanom prečišćavanja do te mere da obrađena otpadna voda može da se ispušta u recipijent bez neželjenih posledica po ekosistem ili da može ponovo da se upotrebi.

Zavisno od mesta nastanka, odnosno ciklusa upotrebe u kome su bile, otpadne vode se mogu razvrstati na: industrijske, sanitarne, atmosferske i poljoprivredne (Baras, 2008).



Slika 2.2. Ciklus vode - kruženje vode po fazama (Watertrain, 2014)

2.2. Prečišćavanje otpadnih voda

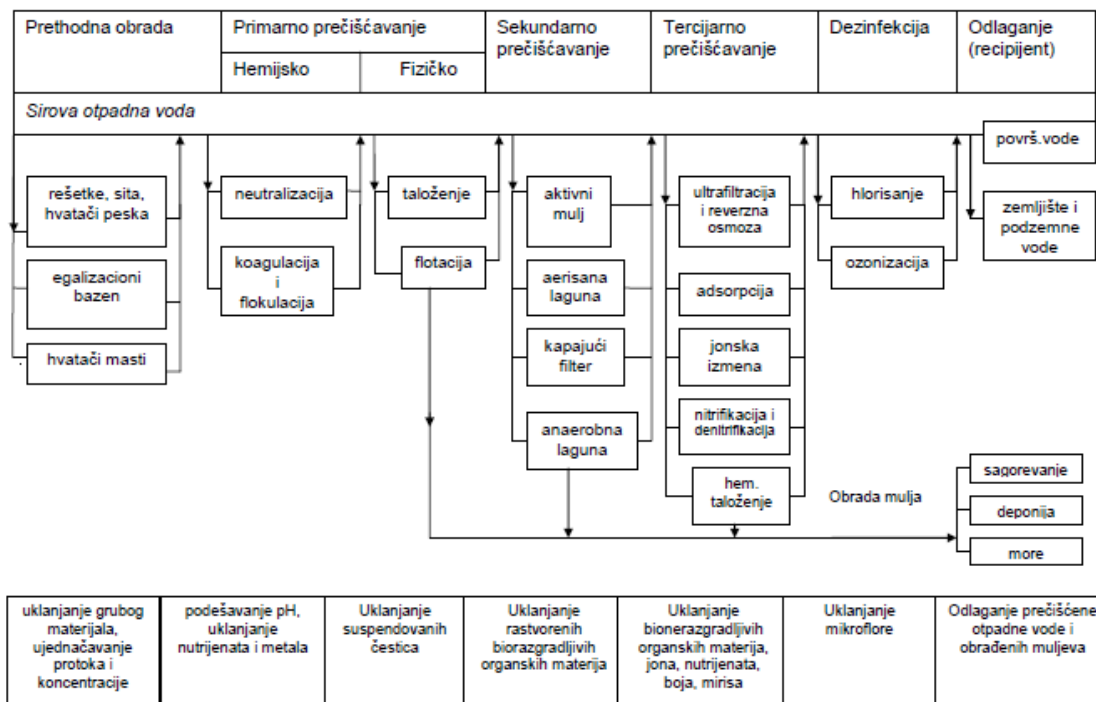
Prečišćavanje otpadnih voda se obično deli na: prethodnu obradu; primarno, sekundarno i tercijarno prečišćavanje; obradu i odlaganje muljeva koji nastaju tokom prečišćavanja otpadnih voda (Gaćeša i Klašnja, 1994).

Primer klasifikacije načina prečišćavanja otpadnih voda je dat na Slici 2.3.

Primarnim prečišćavanjem se uklanjaju suspendovane i emulgovane materije taloženjem, filtracijom ili flotacijom. Sekundarnim prečišćavanjem se uklanjaju koloidne i deo rastvorenih organskih materija, biološkim ili hemijskim putem. Tercijarno prečišćavanje se primenjuje za uklanjanje zaostalog zagađenja, kao što su biogeni elementi, bionerazgradive organske materije, patogena mikroflora, toksične materije. Treba da se istakne da ovakva podela, iako je široko prihvaćena, ne zadovoljava uvek. Zato može da se usvoji kombinovana podela prečišćavanja otpadne

vode, na postupke mehaničkog, procese hemijskog i procese biološkog prečišćavanja otpadnih voda (Gaćeša i Klašnja, 1994).

Izbor načina prečišćavanja zavisiće u svakom konkretnom slučaju od niza činilaca: karaktera zagađenja otpadne vode, od zahtevanog stepena prečišćenosti, od ekonomičnosti pojedinih postupaka prečišćavanja i slično (Gaćeša i Klašnja, 1994).



Slika 2.3. Moguća podela načina prečišćavanja otpadnih voda (Gaćeša i Klašnja, 1994)

2.2.1. Zagađenje vode teškim metalima i njeno prečišćavanje

Termin „težak metal“ se preko 60 godina koristi u hemiji i zaštiti životne sredine, a dat je širok spektar značenja od strane različitih autora. Različita objašnjenja i klasifikovanja metala kao teških se sreću u literaturi, od kojih se neka zasnivaju na gustini metala, neka na atomskom broju ili atomskoj masi, a neka na hemijskim karakteristikama i toksičnosti metala (Duffus, 2002). Pod pojmom „teški metali“ u literaturi iz oblasti zaštite životne sredine podrazumevaju se svi metali čija je zajednička karakteristika velika relativna gustina, najčešće iznad 5 g/cm^3 , izuzev metala: aluminijuma, natrijuma, kalijuma, kalcijuma, magnezijuma i titana. Zbog izražene toksičnosti, u ovu grupu je uključen berilijum (Be) ($1,85 \text{ g/cm}^3$), zatim metaloidi: arsen (As) i antimon (Sb) i nemetal selen (Se) (Aksentijević, 2011; Lončarić i sar., 2012;

Manojlović i sar., 2014). Ova grupa hemijskih elemenata je vrlo heterogena sa hemijskog, fiziološkog i ekološkog aspekta. Teški metali se označavaju i kao „elementi u tragovima”, koji su u vrlo niskim koncentracijama (mg/kg ili manje) prisutni u većini zemljišta, biljaka i živih organizama (Phipps, 1981). USEPA (*United States Environmental Protection Agency* - SAD Agencija za zaštitu životne sredine) je odredila MCL (*maximum contaminant level* - maksimalni nivo zagađenosti) koji predstavlja standard za toksične teške metale: As, Pb, Hg, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn (Babel & Kurniawan, 2003).

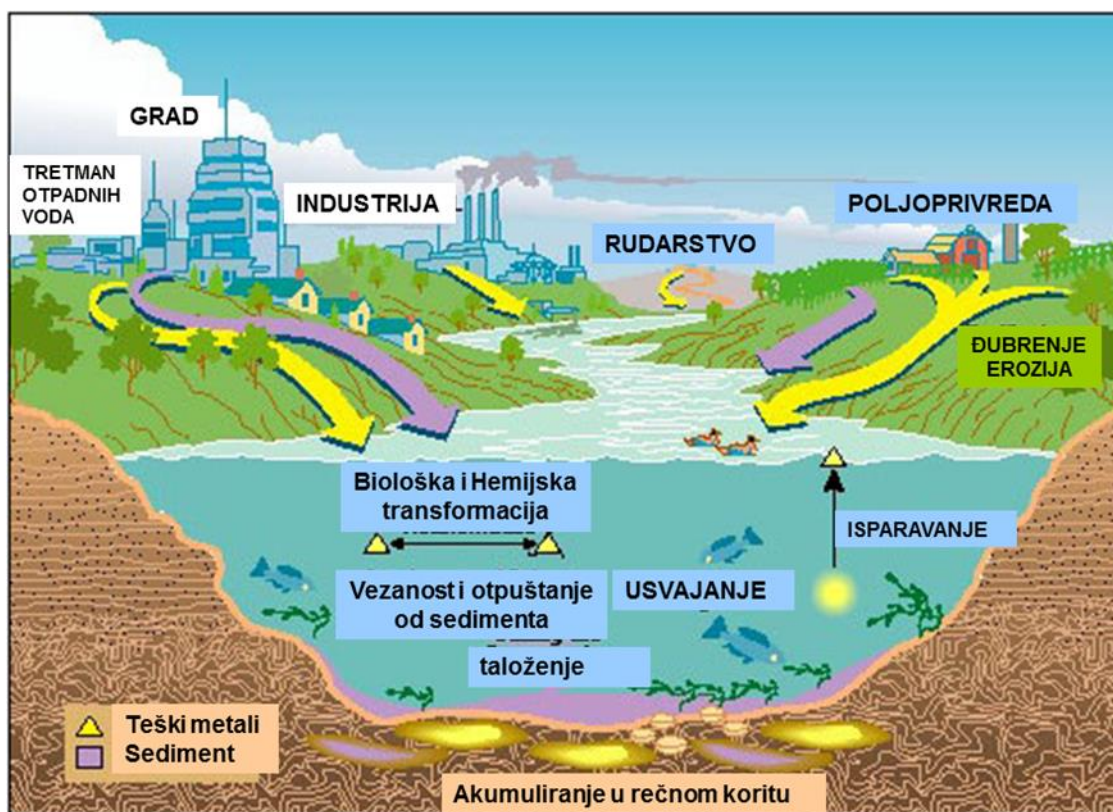
Treba napomenuti da termin „težak metal“ nikada nije odobren od autoritativnog tela, kao što je IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju) (Duffus, 2002).

Teški metali u životnu sredinu dospevaju putem prirodnih (hemijske i geohemijske) i antropogenih aktivnosti (industrija, saobraćaj, sagorevanje fosilnih goriva i otpad). Prirodni izvori ovih elemenata u vodenim sistemima su: rastvaranje stena, erozija zemljišta, rastvaranje soli rastvorljivih u vodi. Međutim, pošto su recipijenti, npr. doline reka i njihovih pritoka obično gusto naseljene i industrijalizovane, teški metali antropogenog porekla utiču na kvalitet voda.

Zagađenja vazduha, vode i zemljišta teškim metalima imaju različita dejstva i prvo se ispoljavaju u biljakama, kao najosetljivijem elementu u lancu ishrane, biljka-životinja-čovjek. Emisijom iz nekih antropogenih izvora teški metali dospevaju u vazduh, a zatim sa padavinama u površinske i podzemne vode i zemljište. Njihov sadržaj se može povećati u zemljištu i biljkama i usled navodnjavanja vodama koje sadrže teške metale (Aksentijević, 2011). Ovi elementi prolaze biogeohemijski ciklus sa različitim vremenom zadržavanja u atmosferi, hidrosferi, litosferi, pedosferi i biosferi. Dok se u atmosferi zadržavaju najčešće nekoliko dana do nekoliko sedmica, u vodi se zadržavaju mesecima i godinama, u okeanima hiljadama godina, a u morskim sedimentima 10^8 godina (Goletić, 2005).

Prikaz zagađenja teškim metalima recipijenta (reke) iz različitih izvora je dat na Slici 2.4. Kao neki od tipičnih antropogenih izvora su označeni: industrija, rudarstvo i poljoprivreda. Teški metali se transportuju ili kao jedinjenja rastvorena u vodi ili kao sastavni deo suspendovanih čestica. Taloženjem se akumuliraju u sedimentima rečnih

korita. Metali rastvoreni u vodi imaju najveći potencijal izazivanja štetnih efekata jer mogu biti usvojeni od strane živih organizama (Garbarino et al., 1995).



Slika 2.4. Antropogeno zagađenje reke teškim metalima (Garbarino et al., 1995)

Najveću opasnost za narušavanje kvaliteta voda teškim metalima predstavljaju otpadne vode (Goletić, 2005). Shodno tome, u mnogim zemljama, uvodi se strog zakonodavni sistem sa ciljem da se kontroliše zagađenje vode. Raznovrsna regulatorna tela su odredila maksimalne dozvoljene koncentracije teških metala u industrijskim otpadnim vodama. Međutim, često se dešava da je koncentracija teških metala u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vodotokove mnogo viša od propisanih graničnih koncentracija za industrijske aktivnosti. To je svakako dovelo do ugrožavanja kvaliteta životne sredine i opasnosti po zdravlje ljudi (Ahmaruzzaman, 2011).

S obzirom na sve veću emisiju zagađujućih materija u vodotokove, neophodno je, u cilju očuvanja životne sredine, obezbediti da se ta emisija svede na najmanju moguću meru. Očuvanje kvaliteta vode omogućava se određivanjem graničnih vrednosti emisije za određene grupe ili kategorije zagađujućih supstanci (Dalmacija i sar., 2012). Upravljanje kvalitetom voda i ostvarivanje odgovarajuće efikasnosti u kontroli

emitovanog zagađenja ostvaruje se primenom imisionih i emisionih standarda kvaliteta (Dalmacija i sar., 2011). Postoje različiti kriterijumi kvaliteta vode i sedimenata, kao i standardi u državama članica Evropske unije (EU), ili u pojedinim zemaljama, ili mogu biti propisani od strane različitih međunarodnih tela. Zakonska regulativa EU iz oblasti zaštite voda obuhvata preko 20 direktiva i odluka. Direktivama su definisani standardi kvaliteta vode u zavisnosti od namene. WFD (*Water Framework Directive* - Okvirna direktiva o vodama) je postavila zakonodavni okvir za upravljanje, korišćenje, zaštitu i oporavak resursa površinskih i podzemnih voda na području EU (Dalmacija i sar., 2012).

Mnoge evropske zemlje propisale su maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala u industrijskim otpadnim vodama koje se ispuštaju u prirodni recipijent, koje su navedene u Tabeli 2.1. (Goletić, 2005).

Tabela 2.1.

Maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala (mg/L) u industrijskim otpadnim vodama koje se ispuštaju u prirodni recipijent, za neke evropske zemlje

Metal	A	B	DK	I	HU	D	CH	SLO
Al	2,0	/	/	2,0	/	/	10,0	10,0
As	0,10	0,05	0,5	0,5	0,05	/	0,1	0,1
Pb	0,5	0,05	0,1	0,2	0,05-0,2	0,5	0,5	0,5
Cd	0,1	0,005	0,00	0,02	0,005-0,01	0,1	0,1	0,5
Cr	0,5	0,05	0,2	2,0	0,2-1,0	0,5	2,0	1,0
Fe	2,0	/	/	2,0	10-20	/	2,0	/
Co	1,0	/	/	/	/	/	0,5	/
Cu	0,5	0,05	0,1	0,1	0,5-2,0	0,5	0,5	0,5
Ni	0,5	0,05	0,2	2,0	0,5-1,0	/	2,0	1,0
Zn	2,0	0,3	0,5	0,5	1,0-5,0	/	2,0	1,0
Hg	0,01	0,005	0,00	0,00	0,001-0,01	/	0,01	0,001

A – Austrija, B – Belgija, DK – Danska, I – Italija, HU – Mađarska, D – Nemačka, CH – Švajcarska, SLO – Slovenija

Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 2.1. može se zaključiti da najstrože kriterijume za maksimalno dozvoljene koncentracije pojedinih metala ima Belgija.

Zagađenje voda u Republici Srbiji je definisano Zakonom o vodama (Sl. glasnik RS, br. 30/2010 i 93/2012), koji je ujedno i najvažniji pravni akt u Republici koji se bavi kvalitetom voda.

Uredbom o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS, br. 24/2014) utvrđene su granične vrednosti za prioritetne i prioritetne hazardne supstance u

površinskim vodama i rokovi za njihovo dostizanje. Prema ovoj Uredbi, primena SKŽS (Standardi kvaliteta životne sredine) za metale vrši se poređenjem vrednosti za metale dobijenih monitoringom sa odgovarajućim SKŽS, posebno uzimajući u obzir sledeće:

- 1) prirodni nivo koncentracije za metale i njihova jedinjenja, ako one nisu u saglasnosti sa vrednostima SKŽS; i
- 2) tvrdoću, pH, rastvoreni ugljenik organskog porekla i druge parametre kvaliteta vode koji utiču na bioraspoloživost metala.

Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS, br. 50/12) određene su granične vrednosti koncentracije zagađujućih materija u površinskim vodama (Tabela 2.2.).

Tabela 2.2.

Granične vrednosti zagađujućih materija (metala) u površinskim vodama (Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS, br. 50/12))

Paramater	Granične vrednosti (µg/L)				
	Klasa I	Klasa II	Klasa III	Klasa IV	Klasa V
Metal					
Arsen	<5 (ili PN)	10	50	100	>100
Bor	300 (ili PN)	1000	1000	2500	>2500
Bakar	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	500	1000	>1000
Cink	30 (T=10) 200 (T=50) 300 (T=100) 500 (T=500)	300 (T=10) 700 (T=50) 1000 (T=100) 2000 (T=500)	2000	5000	>5000
Hrom (ukupni)	25 (ili PN)	50	100	250	>250
Gvožđe (ukupno)	200	500	1000	2000	>2000
Mangan (ukupni)	50	100	300	1000	>1000

T - tvrdoća vode (mg/L CaCO₃)

PN - prirodni nivo koji označava onu koncentraciju zagađujuće materije koja odgovara takvom stanju tela podzemne vode čiji nenarušeni uslovi ne podležu promenama koje su posledica antropogenog dejstva ili su te promene vrlo male.

Politika Evropske unije u oblasti voda se zasniva na kombinovanom pristupu, koristeći kontrolu zagađenja na izvoru, uspostavljanjem graničnih vrednosti emisija i standarda kvaliteta životne sredine – EQS (*Environmental Quality Standards*). Prema EQS-u, ekološki status vodnog tela može biti visok, dobar, umeren, slab, i loš. U zavisnosti od namene i kvaliteta površinskih voda, razlikuje se pet klasa (Tabela 2.2.), a za svaku od njih su definisane granične vrednosti koncentracija određenih materija, kao i potencijalna namena.

Danas se primenjuje veći broj metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, koje se uglavnom zasnivaju na fizičkim, hemijskim i biološkim procesima i tehnologijama. Konvencionalne metode za uklanjanje metala iz vodenog rastvora su: taloženje, filtracija, jonska izmena, elektrohemijski tretman, membranske tehnologije, floatacija, adsorpcija na aktivnom uglju, fotokataliza. U Tabeli 2.3. je dato poređenje različitih metoda za izdvajanje teških metala iz otpadnih voda (Gautam et al., 2014).

Neke metode imaju izvesna ograničenja, kao što su: niska efikasnost pri nižim koncentracijama metala, velika potrošnja energije, nekompletno uklanjanje, visoka kapitalna ulaganja, visoki troškovi za upravljanje procesima, neophodnost korišćenja skupih reagenasa, problem odlaganja otpadnog mulja (Satapathy & Natarajan, 2006; Febrianto et al., 2009). Talozenje i elektrohemijski tretman su neefikasne metode, pogotovo kada su koncentracije jona metala u vodenom rastvoru niske, a pored toga, primenom nekih od navedenih metoda nastaju velike količine otpadnog mulja, koje zahtevaju dalji tretman (Wang & Chen, 2006). Jonska izmena, membranske tehnologije i proces adsorpcije aktivnim ugljem su izuzetno skupe metode kada se radi o tretmanu velikih količina industrijskih otpadnih voda i otpadnih voda koje sadrže jone teških metala u niskoj koncentraciji, stoga se ne mogu koristiti za široku industrijsku primenu (Gautam et al., 2014). Nedavno je ispitivana mogućnost primene magnetnih nanočestica za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora (Jung et al., 2011; Warner et al., 2012). Primena ovih materijala je ograničena zbog njihovih magnetnih osobina (Gautam et al., 2014).

Tabela 2.3.

Poređenje različitih metoda/procesa za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda

Metoda (proces)	Prednosti	Nedostaci	Referenca
Taloženje	-jednostavan proces -nije selektivna prema metalima -jeftina metoda -većina metala može da se ukloni -visoka efikasnost pri koncentracijama metala višim od 1000 mg/L	-velike količine otpadnog mulja -problem odlaganja otpada	(Aderhold et al., 1996)
Koagulacija - flokulacija	-mogućnost inaktivacije bakterija -jednostavno odlaganje mulja i uklanjanje (odvođenje) vode	-visoka cena -korišćenje dosta hemikalija	(Aderhold et al., 1996)
Jonska izmena	-visok stepen regeneracije materijala -selektivnost prema metalima -ograničena tolerancija prema pH -relativno jednostavna oprema	-visoki troškovi održavanja	(Rengaraj et al., 2003)
Flotacija	-selektivnost metode prema metalima -nisko vreme zadržavanja -uklanjanje malih čestica	-visoki početni kapitalni troškovi -visoki troškovi održavanja i funkcionisanja	(Rubio et al., 2002)
Membranska filtracija	-potrebne male količine hemikalija -izdvaja se mala količina čvrste supstance i otpada -oprema zauzima malo prostora -selektivna za pojedine metale	-visoki početni troškovi -visoki troškovi održavanja i funkcionisanja -zapušenje membrane -ograničenje brzine protoka	(Madaeni & Mansourpanah, 2003; Qin et al. 2008)
Elektrohemijski tretman	-selektivnost prema metalima -nisu potrebne hemikalije -dobijaju se čisti metali -moguća regeneracija željenih metala na metalnim oplatama	-visoki početni kapitalni troškovi -potrebno podešavanje pH vrednosti -korišćenje struje -produkcija vodonika	(Kongsricharoern & Polprasert, 1995; Kongsricharoern & Polprasert, 1996)

Magnetno razdvajanje	-uklanjanje teških metala koji imaju magnetna svojstva	-prikupljanje čestica veoma zavisi od gradijenta magnetnog polja, kao i od veličine čestica i njihovih magnetnih svojstava	(Ambashta & Sillanpää, 2010)
Adsorpcija	-većina metala može da se ukloni -visoka efikasnost -brza kinetika -u zavisnosti od adsorbenta mogućnost selektivnosti	-performanse zavise od tipa adsorbenta -fizička ili hemijska aktivacija kako bi se poboljšao sorpcioni kapacitet	(Crini, 2005)
Fotokataliza	-istovremeno uklanjanje teških metala i organskih polutanata -manje opasni bio-proizvodi	-dugo vreme trajanja -ograničena primena	(Nguyen et al., 2013)

Navedeni nedostaci tehnologija za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda vode ka razvoju ekonomski povoljnijih (jeftinijih) alternativnih rešenja prečišćavanja, kako u razvijenim, tako i u manje razvijenim zemljama (Kumar et al., 2011).

2.3. Karakteristike i primena odabranih teških metala: Pb, Cu, Cd, Ni i Zn

Naziv „teški metali“ zasniva se na jednom fizičkom parametru – gustini, a ne na nekoj zajedničkoj hemijskoj osobini. Hemijska svojstva ovih elemenata su relativno visoke molekulske mase. Teški metali su u čvrstom agregatnom stanju, osim žive koja je tečna. Neki od njih su dobri provodnici električne struje i toplote, a neki imaju magnetna svojstva; neki se mogu mehanički obrađivati (Stevenson & Wyman, 1991). Mogu se javljati kao različite hemijske vrste i/ili u različitim oksidacionim stanjima.

Teški metali se često koriste u industriji i generalno su toksični za živi svet. Faktori koji utiču na toksičnost teških metala su: interakcije sa esencijalnim elementima, formiranje kompleksa metal-protein, starost organizma, način života, hemijski oblik i imuni status (Wang et al., 2009).

2.3.1. Fizičko-hemijske karakteristike i primena

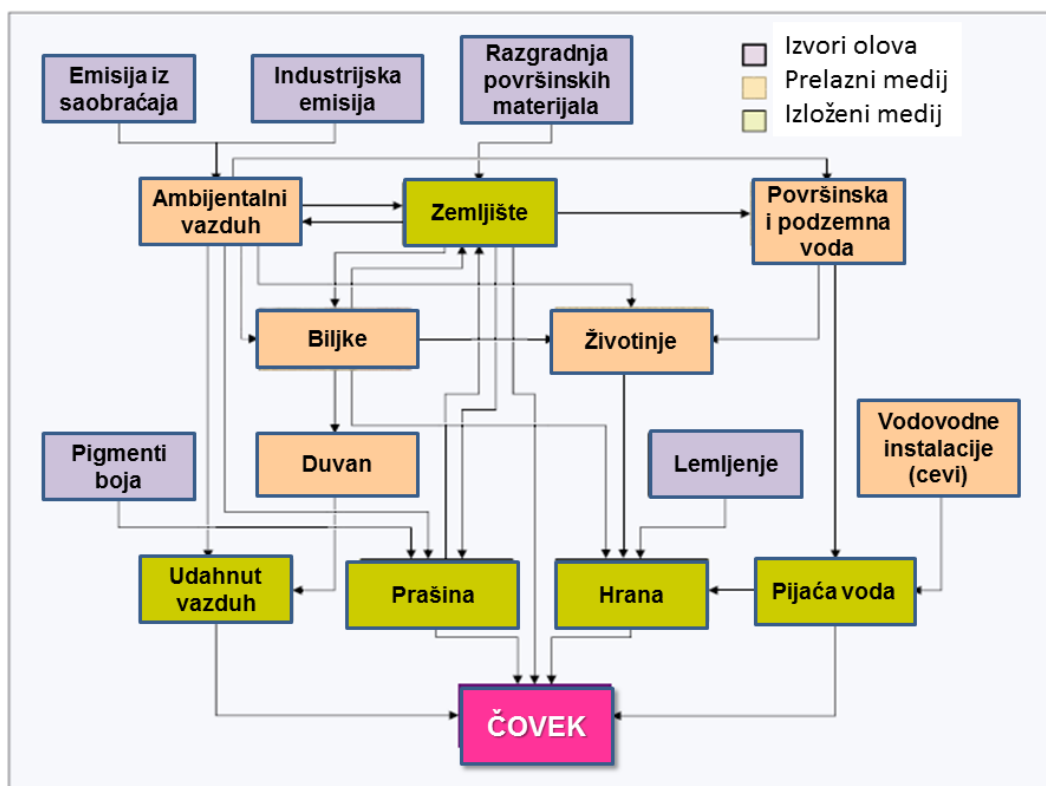
Olovo

Olovo je srebrnastobeli, meki metal, niske temperature topljenja. Na vazduhu brzo potamni jer se prevlači slojem oksida ili karbonata, tako da je ovaj metal stabilan na vazduhu, ne rastvara se u vodi i vodenim rastvorima i otporan je prema koroziji. Olovo se ne rastvara ni u HCl ni u razblaženoj H₂SO₄. Rastvara se u koncentrovanoj azotnoj kiselini i drugim oksidujućim kiselinama. U vodenom rastvoru olovo može da postoji u dva dobro definisana oksidaciona oblika: Pb(II) i Pb(IV). Jedinjenja dvovalentnog olova, osim nitrata i acetata, uglavnom su nerastvorna u vodi. Joni olova su u vodenom rastvoru bezbojni. Poznato je po velikoj gustini ($\rho = 11,3 \text{ g/cm}^3$), ali i po dobroj adsorpciji rendgenskih zraka, zbog čega se koristi u zaštiti od zračenja (Vučurović i sar., 1994; Poleti, 2000)

Široka upotreba olova u našem društvu čini ga verovatno jednim od najviše izučavanih toksičnih elemenata (Fifield & Haines, 2000). WHO (*World Health Organization* - Svetska zdravstvena organizacija) olovo smatra multimedijalnom zagađujućom materijom, koja se nalazi u svim delovima životne sredine, što doprinosi maksimalnom izlaganju ovom teškom metalu (WHO, 2007). Glavni izvori olova i putanje izlaganja populacije prikazani su na Slici 2.5.

Olovo se uglavnom koristi u proizvodnji olovnih akumulatora, boja, municije, elektrogalvanizaciji (Fifield & Haines, 2000; ul-Haq et al., 2009). Pojava olova u vodi je povezana sa rudarstvom, industrijskim efluentima, olovnim cevima i spiranjem sa površine gradskih i autoputeva (Fifield & Haines, 2000). U zemljištu se inkorporira u useve kroz adsorpciju, putem korena i kroz direktno taloženje na površini biljke. Pre skoro 20 godina nivoi olova u različitim poljoprivrednim kulturama bili su: 2 - 136 mg/kg za žitarice, 5 - 649 mg/kg za povrće i 6 - 73 mg/kg za uljarice (WHO/IPCS, 1995). Organska jedinjenja olova, kao što su tetraetil-olovo i tetrametil-olovo, su intenzivno primenjivana kao antidetonatori (stabilizatori) i lubrikantni agensi benzina dugi niz godina, iako se u mnogim zemljama sve ređe koriste. Nivoi olova u krvi su u padu u većini zemalja, jer su smanjeni sadržaji olova u aditivima za benzin, vazduhu i

hrani. Izuzeci se javljaju ako postoje specifični izvori, kao što su prašina iz olovne boje ili reciklaža materijala koji sadrže olovo ((a) WHO, 2011).



Slika 2.5. Glavni izvori olova i putanje izlaganja populacije (Skerfving, 1993)

Oblici olova u vodi variraju u zavisnosti od tipa vode, veličine čestica (neorganskih koloida), pH i prisustva slabo rastvorljivih čvrstih supstanci (fosfata, karbonata, sulfata i oksid-hidroksi jedinjenja). Prirodne vode sadrže oko 0,1 – 1 $\mu\text{g/L}$ Pb. Prema Direktivi Evropske unije (*Council Directive 98/83/EC*), maksimalno dozvoljena koncentracija olova u vodi za piće je 10 $\mu\text{g/dm}^3$, a 100 $\mu\text{g/dm}^3$ Pb za vodu koja se koristi u stočarstvu za pojenje stoke (Fifield & Haines, 2000). Olovo je retko prisutno u česmenskoj vodi kao rezultat njegovog rastvaranja iz prirodnih izvora, ali se može naći u ovoj vodi ukoliko dolazi do korozije olovnih cevi kroz koje protiče. Količina rastvorenog olova poreklom iz vodovoda zavisi od nekoliko faktora: pH, temperature, tvrdoće; npr. meke kisele vode najviše rastvaraju olovo. Slobodni ostaci hlora u vodi za piće imaju tendenciju da formiraju nerastvorna jedinjenja sa olovom, koja se talože, dok ostaci hloramina mogu da formiraju nešto rastvorljivije taloge u olovnim cevima. Koncentracije olova u pijaćoj vodi su generalno ispod 5 $\mu\text{g/L}$, iako su mnogo više

koncentracije (preko 100 µg/L) izmerene na mestima sa olovnim spojevima ((a) WHO, 2011).

Bakar

Bakar je metal karakteristične, svetlo crvenkaste boje, relativno mek, koji se lako izvlači u žice i limove. Zbog pozitivnog standardnog elektrodnog potencijala ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$), bakar se rastvara u kiselinama sa oksidacionim dejstvom, kao što su vrela koncentrovana sumporna kiselina i hladna razblažena i koncentrovana azotna kiselina. U prisustvu kiseonika rastvara se i u koncentrovanoj hlorovodoničnoj kiselini, pri čemu nastaje tetrahlorkuprat(II)-jon $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Bakar je na vazduhu stabilan, ali se pod uticajem vlage, CO_2 ili drugih nečistoća u atmosferi prevlači zelenom patinom koja može da potiče od hidrosobakar(II)-karbonata ili sulfata (Vučurović i sar., 1994).

Bakar može da se nalazi u rastvoru u dva dobro definisana oksidaciona stanja: Cu(I) i Cu(II). Sve soli u kojima je oksidaciono stanje bakra +1 su nerastvorne u vodi. Jedinjenja koja sadrže bakar u oksidacionom stanju +1 obično su nestabilna jer dolazi do disproporcionisanja:



U vodenim rastvorima se najčešće nalazi u obliku katjona Cu^{2+} ili kompleksnih jona u kojima ima oksidaciono stanje +2 (Vučurović i sar., 1994). Formiranje nerastvornog malahita $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ je glavni faktor u kontroli nivoa slobodnih bakar (II)-jona u vodenom rastvoru. Cu^{2+} je glavna vrsta u vodi do pH 6; na pH 6-9,3 preovlađuje CuCO_3 i na pH 9,3-10,7 preovlađuje $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ jon (Stumm & Morgan, 1996). Od soli koje gradi bakar(II), u vodi se rastvaraju hloridi, nitrati i sulfati. Plava boja vodenih rastvora soli bakra(II) potiče od kompleksnog tetraakvabakar(II)-jona, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, koji je uvek prisutan u takvim sistemima. Bakar(II) lako gradi kompleksna jedinjenja sa neutralnim (H_2O , NH_3) i jonskim (Cl^- , CN^-) ligandima (Vučurović i sar., 1994).

Bakar je rastegljiv metal i dobar toplotni i električni provodnik, tako da ima veliku primenu. Koristi se za izradu velikog broja proizvoda, za električne provodnike, cevi, ventile, armature, novčiće, kuhinjski pribor i građevinske materijale. Prisutan je u municiji, legurama (mesing, bronza) i premazima. Jedinjenja bakra se koriste kao

fungicidi, algicidi, insekticidi, konzervansi za drvo, u elektrogalvanizaciji, u proizvodnji azo boja, graviranju, litografiji, u rafinerijama nafte i pirotehnici. Mogu se dodati đubrivima i hrani za životinje, kao nutrijenti za bolji rast i razvoj biljaka i životinja (Landner & Lindstrom, 1999; ATSDR, 2002). Bakar je jedna od supstanci za koju su emisijski standardi regulisani posebnim propisima, a može se naći u otpadnim vodama mnogih industrija, kao što su površinska obrada metala, oplata, štavionice i procesi u rudnicima. U Direktivi 2006/11/EC o zagađivanju uzrokovanom određenim opasnim supstancama koje se ispuštaju u akvatičnu sredinu navodi se bakar kao supstanca koja ima štetan uticaj na životnu sredinu i ispuštanje treba da bude predmet prethodnog odobrenja u skladu sa kvalitetom životne sredine (Izquierdo et al., 2010). Prema Direktivi EU 98/83/EC, granična vrednost za bakar je 20 µg/L u pijaćoj vodi. Rezultati brojnih istraživanja rađenih u Evropi, Kanadi i SAD ukazuju da nivoi bakra u vodi za piće mogu da variraju od manje od 0,005 do više od 30 mg/L, gde je najčešće primarni izvor bakra korozija vodovodnih cevi (US-EPA, 1991; Health Canada 1992; IPCS 1998; US NRC, 2000).

Kadmijum

Kadmijum je mek, srebrnasto-beli metal. Nije podložan koroziji i ne reaguje sa bazama, stoga se koristi kao zaštitna prevlaka na predmetima od gvožđa i drugih metala, naročito ako će ti predmeti dolaziti u dodir sa rastvorima baza. Rastvara se lagano u razblaženoj HCl ili H₂SO₄, uz izdvajanje vodonika. Najbolji rastvarač za kadmijum je azotna kiselina. Poznat je po tome što vrlo dobro apsorbuje neutrone, pa se kadmijumske šipke koriste u nuklearnim reaktorima za kontrolu nuklearne reakcije i zaustavljanje rada reaktora (Vučurović i sar., 1994; Poleti, 2000).

Kadmijum u vodenom rastvoru postoji isključivo u oksidacionom stanju +2. Od jedinjenja koja gradi, halogenidi, nitrati, sulfati i acetati su rastvorni u vodi (Vučurović i sar., 1994).

Širu primenu Cd ograničava njegoa toksičnost (Poleti, 2000). U slatkovodne sisteme dospeva sa otpadnim vodama industrije za preradu metala, industrije baterija, korozije pocinkovanih cevi, industrije za proizvodnju boja, rudarstva i prirodnih depozita (Bernard, 2008; Johri et al., 2010). Ako rečne vode sadrže povišene

koncentracije kadmijuma, mogu kontaminirati okolno zemljište, bilo kroz navodnjavanje za potrebe poljoprivrede, taloženjem u sedimentima ili poplavama. Takođe, evidentirano je da reke mogu da transportuju kadmijum do značajnih rastojanja, do 50 km od izvora (WHO, 1992). Prema Direktivi 98/83/EC koja se odnosi na vodu namenjenu ljudskoj upotrebi - u vodi za piće, granična vrednost za Cd je 5 µg/L.

Nikl

Nikl je žilav, srebrnasto-beo metal, koji je stabilan i ne menja se pod dejstvom vazduha, vode, i rastvora baza. U kiselinama koje nemaju oksidaciono dejstvo nikl se rastvara vrlo sporo, a razblažene kiseline sa oksidacionim svojstvima ga brzo rastvaraju. Koncentrovana azotna kiselina pasivizira nikl, ali dužim delovanjem dolazi do rastvaranja. Nikl se u vodenom rastvoru nalazi uglavnom u oksidacionom stanju +2 (Vučurović i sar., 1994). Njegove soli, kao što su acetati, hloridi, nitrati, sulfati su rastvorne u vodi, dok su karbonati i hidroksidi daleko manje rastvorljivi, i na kraju, sulfidi, disulfidi, subsulfidi i oksidi su praktično nerastvorni u vodi. Legure nikla koje sadrže više od 13% hroma su zaštićene od korozije (Morgan & Flint, 1989; Haudrechy et al., 1994).

Nikl i njegove legure se najviše primenjuju kao katalizatori i pigmenti, a osim toga legure se koriste u metalurgiji, hemijskoj industriji i poljoprivredi. Soli nikla, najznačajnije sa komercijalnog aspekta, su hloridi, sulfati, nitrati, karbonati, hidroksidi, acetati i oksidi (Grandjean, 1984; William & Sunderman, 1988). To je jedan od mnogih metala u tragovima široko distribuiran u životnu sredinu, poreklom iz obe grupe izvora, kako prirodnih, tako i iz antropogenih, uz doprinos i stacionarnih i mobilnih izvora (Cempel & Nikel, 2006). Koncentracija nikla u podzemnim vodama zavisi od korišćenja zemljišta, pH i dubine uzorkovanja. Primarni izvori nikla u pijaćoj vodi su cevi i spojevi (WHO, 2005). Prema Direktivi EU (98/83/EC), granična vrednost za nikl u pijaćoj vodi je 20 µg/L.

Cink

Cink je metal plavkasto-bele boje. Dobar je provodnik električne struje. Na vazduhu je prilično stabilan jer po njegovoj površini nastaje sloj oksida ili karbonata

koji ga štiti od dalje korozije (Filipović i Lipanović, 1988). Po zastupljenosti u prirodi zauzima 26 mesto. Najznačajnije rude cinka uključuju sulfidne minerale, sfalerit (ZnS) i smitsonit (ZnCO₃). Ova jedinjenja dospevaju u vode na lokacijama gde se nalaze rude cinka. Oko tri četvrtine ukupnih zaliha cinka se koristi u obliku metala.

Cink je najviše korišćen metal, i to posle Fe, Al i Cu, tako da zauzima četvrto mesto (Elinder, 1986). Glavna primena (oko 40%) elementarnog cinka je kao sredstva za zaštitu raznih konstrukcija od gvožđa i čelika, kao i za proizvodnju pocinkovanih limova. Ostatak se primenjuje u vidu raznih jedinjenja cinka u različitim industrijama.

Cink lako reaguje sa svim kiselinama dajući odgovarajuće soli, koje sadrže bezbojni jon Zn²⁺. Ovaj jon ima kisela svojstva, zbog čega su rastvori cinkovih soli kiseli (Poleti, 2000). Efluenti industrijskih procesa, kao što su elektroforeza, oblaganja metalom, galvanizacija, proizvodnja baterija, tekstila, pigmenata, hemijska industrija i proizvodnja automobila, su glavni izvori zagađenja cinkom površinskih voda (Norton et al., 2004).

Nivo cinka u površinskim i podzemnim vodama obično ne prelazi vrednosti od 0,01 i 0,05 mg/L, dok koncentracije u česmenskoj vodi mogu biti mnogo više, zbog rastvaranja cinka iz cevi vodovodnog sistema ((a) WHO, 2011).

2.3.2. Uticaj na zdravlje

Olovo predstavlja ozbiljnu opasnost po zdravlje, kako dece tako i odraslih. Čak i kad je prisutno u niskim koncentracijama prouzrokuje mnoge zdravstvene probleme (Ahamed & Siddiqui, 2007). Akumulira se u živim tkivima kroz lanac ishrane (Iqbal & Edyvean, 2004). Izlaganje olovu je povezano sa širokim spektrom efekata, uključujući razne neurorazvojne efekte, mortalitet (uglavnom zbog kardiovaskularnih bolesti), oštećenje funkcije bubrega, hipertenziju, oštećenje ploda i loš ishod trudnoće ((a) WHO, 2011). Znaci hroničnog izlaganja olovu uključuju umor, nesanicu, razdražljivost, glavobolju, bol u zglobovima i gastrointestinalne simptome. Ovi simptomi se mogu pojaviti kod odraslih kada je nivo olova u krvi 50-80 µg/L ((b) WHO, 2011).

Olovo se lako apsorbuje kroz gastrointestinalni trakt. U krvi, 95% olova je u crvenim krvnim zrnima, a 5% u plazmi. Oko 70-90% asimilovanog olova se akumulira u kostima, u kojima istiskuje kalcijum, a ostatak dospeva u jetru i bubrege. Simptomi

trovanja olovom zavise od mnogo faktora, uključujući dozu i dužinu izlaganja, hemijski oblik (organsko olovo je toksičnije od neorganskog), starost individue (deca i novorođenčad su podložniji) i sveukupno zdravstveno stanje. Kod dece mlađeg uzrasta niže doze olova deluju na centralni nervni sistem, izazivajući hipertenziju i oštećenje motorike. Postoje podaci o tome da izloženost nižim dozama ovog elementa dovodi do promena u ponašanju i do pojave mentalne retardacije (Fifield & Haines, 2000).

Bakar spada u grupu mikroelemenata. Sadržaj Cu u telu odraslog čoveka procenjuje se na samo 100 mg, ali je neosporan njegov uticaj na aktivnost mnogih enzima, mada detalji uglavnom nisu poznati (Poleti, 2000). Iako je bakar u tragovima esencijalan za žive organizme, visoke koncentracije mogu prouzrokovati fiziološke i zdravstvene probleme ili čak i smrt (Cerino-Córdova et al., 2012). Akutna letalna doza za odrasle je između 4 i 400 mg bakar(II)-jona po kg telesne mase, na osnovu podataka slučajnog gutanja i samoubistava (Chuttani et al., 1965; Jantsch et al., 1984-1985). Prilikom konzumiranja velikih doza bakra dolazi do pojave gastrointestinalnog krvarenja, hematurije, intravaskularne hemolize, methemoglobinemije, hepatocelularne toksičnosti, akutne bubrežne insuficijencije i oligurije (Stern et al., 2007). Trovanje nižim dozama bakra može da izazove simptome tipične za trovanje hranom (glavobolja, mučnina, povraćanje, dijareja) (WHO, 2004).

Zbog svoje toksičnosti i mogućnosti bioakumulacije, kadmijum se smatra prioritetnom zagađujućom materijom od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine (USEPA-*United States Environmental Protection Agency*) (Stankovic & Stankovic, 2013). To je težak metal koji zagađuje vodu i preko nje dolazi u kontakt sa živim svetom izazivajući razna oštećenja. Unos kadmijuma u organizam čoveka može da dovede do oštećenja jetre i bubrega, zamene kalcijuma u kostima, hipertenzije, iniciranja kancera, dok njegova akumulacija u lancu ishrane može da dovede do izumiranja divljih životinja (Bernard, 2008; Johri et al., 2010).

Kadmijum se akumulira prvenstveno u bubrezima i ima dug biološki poluživot kod ljudi, od 10-35 godina. Postoje dokazi da je kancerogen ako se unosi inhalacijom, a Međunarodna agencija za istraživanje kancera (raka) (IARC- *International Agency for Research on Cancer*) je klasifikovala kadmijum i njegova jedinjenja u grupu 2A (verovatno kancerogeni za ljude). Međutim, nema dokaza o karcinogenosti pri unošenju oralnim putem, i nema jasnog dokaza za genotoksičnost kadmijuma ((a) WHO, 2011).

Nikl je odgovoran za alergijske reakcije na koži i jedan je od najčešćih uzroka alergijskog kontaktnog dermatitisa. Respiratorni efekti su takođe prijavljeni kod ljudi usled inhalacije nikla. Istraživanja na životinjama i ljudima su ukazala na povećan rizik od raka pluća i respiratornih organa usled izlaganja rafinerijskoj prašini nikla i nikel-subulfida. Ispitivanja na životinjama sa rastvorljivim jedinjenjima nikla (tj. nikel-karbonila) su ukazala na pojavu tumora pluća. USEPA je klasifikovala rafinerijsku prašinu nikla, jedinjenja nikla, nikel-subulfid u grupu 1 (kancerogeni za ljude), a nikel legure, nikel-karbonil u grupu 2B (potencijalno kancerogen za ljude) (US-EPA, 2015).

Iako je cink bitan element za zdravlje ljudi, jer učestvuje u metabolizmu, stimuliše enzime i ima važnu ulogu u funkcionisanju imunološkog sistema, on postaje toksičan za ljude u nivoima 100-500 mg/dnevno (Kumar et al., 2006). Akutna toksičnost proizilazi iz uzimanja prevelikih količina soli cinka. Trovanje ovim teškim metalom izaziva groznicu, mučninu, povraćanje, grčeve u stomaku i dijareju (WHO, 2003).

2.4. BIOSORPCIJA

2.4.1. Osnovni pojmovi i razvoj

Biološke metode, pored fizičkih i hemijskih, već dugi niz godina se primenjuju kao standardne metode za prečišćavanje i bistrenje otpadnih voda, i kao pomoćne metode za prečišćavanje močvarnih kontaminiranih zemljišta. Poznata su svojstva mikroorganizama da mogu da transformišu, odnosno vrše detoksikaciju organskih i neorganskih zagađujućih materija, zbog čega su značajni različiti procesi sa mikroorganizmima u oblastima zaštite životne sredine, biotehnologije i mikrobiologije (Gadd, 2009).

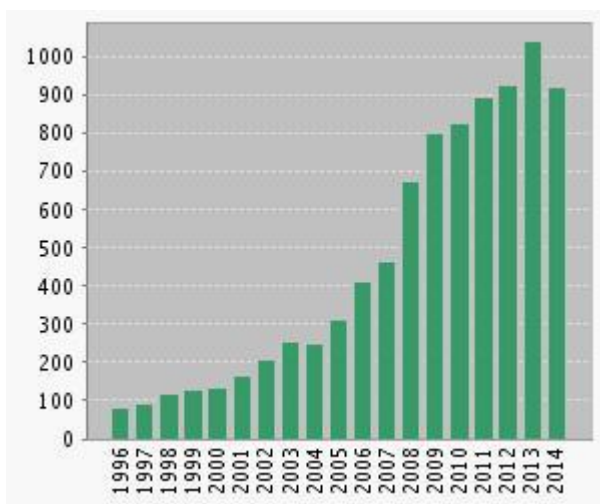
Sposobnost živih mikroorganizama da usvajaju metale iz vodenog rastvora ispitivana je još u 18. i 19. veku (Modak & Natarajan, 1995). Najranije tehnološke primene biosorpcionih tehnika uključivale su tretmane otpadnih voda i otpada (Ullrich & Smith, 1951). Prvi patent iz oblasti biosorpcije, vezan za biološki tretman otpadnih voda, je registrovan od strane Ames Crosta Mills & Company Ltd. 1973. godine. Od

devedesetih godina prošlog veka intenzivirana su istraživanja u svetu u oblasti biosorpcije. Kod ove, relativno nove biotehnologije, koriste se biosorbenti za uklanjanje određenih polutanata iz kontaminiranih efluenta i voda. Biosorpcija se može definisati kao sposobnost određenih biomolekula (ili tipova biomase) da vežu ili koncentrišu određene jone ili druge molekule iz vodenih rastvora (Volesky, 2007; Gadd, 2009). Osim uklanjanja organskih jedinjenja, toksičnih metala i radionuklida, biosorpcija se može primeniti i za izdvajanje plemenitih metala, poput zlata. Prefiks „bio“ označava prisustvo biološkog entiteta, npr. živog organizma, komponente ili produkta stvorenog ili ekstrahovanog iz živog organizma, koji se koriste u biotehnologiji, bioinženjerstvu i bioprocima. Termin dobijen spajanjem „bio“ sa fizičko-hemijskim izrazom „sorpcija“ opisuje bilo koji sistem gde čvrsta površina biološkog matriksa interaguje sa sorbatom, pri čemu dolazi do snižavanja njegove koncentracije u rastvoru (Gadd, 2009). Pristup biosorpciji je multidisciplinarnan sa aspekta hemijskog, mikrobiološkog i procesnog inženjerstva (Volesky, 2007), a sam proces ne mora biti znatno drugačiji od procesa u neorganskim sistemima.

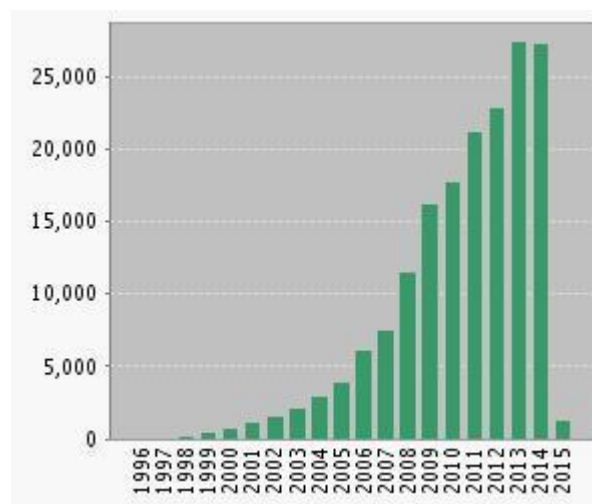
Termin „biosorpcija“ se može definisati u zavisnosti od načina odigravanja samog procesa, koji može biti pasivan i aktivan. Shodno navedenom, razlikuju se tri nivoa definisanja biosorpcije: (i) u najužem smislu, definiše se kao pasivni, metabolički nezavisan proces; (ii) šira definicija od prethodne uključuje i pasivne i aktivne procese, a u slučaju žive biomase često se odnosi na bioakumulaciju i na kraju (iii) biosorpcija kao fundamentalna oblast uključuje sve aspekte interakcije bilo kog sorbata sa biološkom matricom (Fomina & Gadd, 2014).

Konstantan rast broja publikovanih naučnih radova iz oblasti biosorpcije i broj citata ukazuju na aktuelnost i značaj istraživanja iz ove oblasti - biosorpcije. Na Slici 2.6. (a) je grafički predstavljen broj objavljenih radova iz oblasti biosorpcije po godini, od 1996. do 2014. Ukupan broj radova za taj period je bio 8.836. Slika 2.6. (b) prikazuje broj citata radova iz oblasti biosorpcije po godinama, za isti vremenski period, prema *Thomson Reuters ISI Web of Science* bazi podataka. Ukupan broj citata je 172.980, broj citiranih članaka 49.695 a prosečan broj citata po radu je 19,84; *h-index* = 145. *Thomson Reuters ISI Web of Science* (raniji naziv *ISI Web of Knowledge*) je sveobuhvatna platforma za pretraživanje, koja obuhvata dosta različitih tipova sadržaja za pregled: članci u časopisima, patentni, internet (web) sajtovi, zbornici sa konferencija,

sadržaji sa slobodnim (otvorenim) pristupom. Svim sadržajima se može pristupiti preko jednog interfejsa, korišćenjem različitih pretraživača i parametara analize.



a)

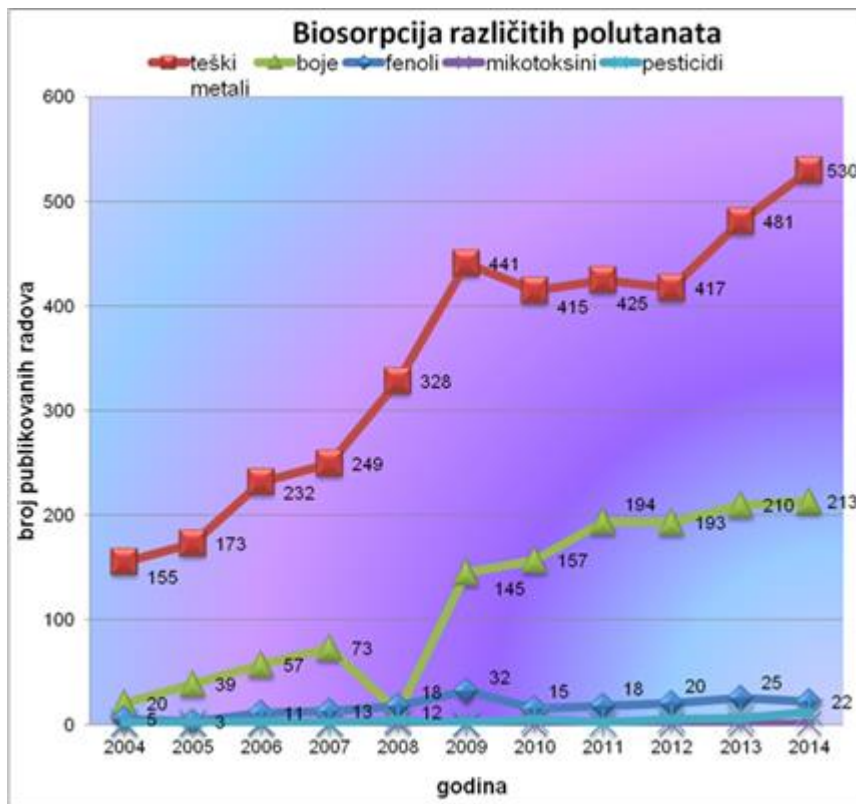


b)

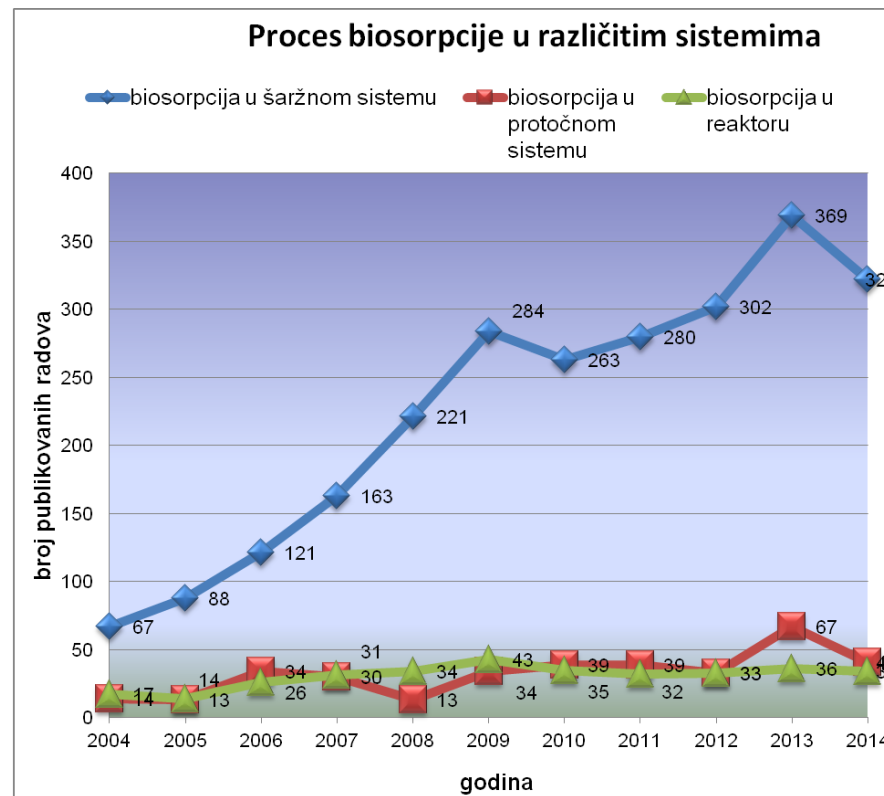
Slika 2.6. Broj publikovanih radova (a) i broj citata (b) iz oblasti biosorpcije, prema *ISI Web of Science* baza podataka, prikaz od 1996 do 2014. (baza je pretražena početkom 2015.)

Za vremenski interval od poslednjih 10 godina (2004.-2014.), korišćenjem iste baze, *ISI Web of Science*, urađena je i analiza (po godinama): polutanata koji se uklanjaju biosorbentima, kao i sistema biosorpcije (Slika 2.7.). Teški metali, boje, fenoli, mikotoksini i pesticidi su neki od polutanata za čije izdvajanje se u velikoj meri ispituje mogućnost primene biosorpcije. Najveći broj radova vezan je za biosorpciju metala, čak 3.846, a najmanji za biosorpciju mikotoksina, samo 4 (Slika 2.7. (a)). Separacija boja primenom biosorpcije opisana je u 1.313 radova. Najveći broj istraživanja odnosio se na ispitivanje biosorpcije u šaržnom sistemu (2.480 radova), a u znatno manjem broju istraživanja primenjen je protočni sistem (357 radova) i reaktor (335 radova) (Slika 2.7. (b))

Uprkos konstantanom porastu broja publikovanih radova (Slika 2.6.) malo rezultata istraživanja je i primenjeno u industrijskoj praksi (Gadd, 2009).



a)



b)

Slika 2.7. Broj publikovanih radova vezan za biosorpciju različitih polutanata (teški metali, boje, fenoli, pesticidi, mikotoksini) (a) i broj publikovanih radova u kojima je ispitana biosorpcija u šaržnom sistemu, u protočnom sistemu i reaktoru (b) prema *ISI Web of Science* bazi podataka, za period 2004.-2014. (baza je pretražena početkom 2015.)

Osim navedenih polutanata, istraživanje i primena ovog tipa sorpcije je proširena i na povraćaj skupocениh proteina, steroida, farmaceutskih proizvoda i lekova (Volesky, 2007; Kaushik & Malik, 2009; Michalak et al., 2013).

2.4.2. Uklanjanje teških metala iz vode biosorpcijom

Zbog zaštite životne sredine, biosorpcija teških metala je postala veoma popularna, ali sa stanovišta sorpcionih procesa ona predstavlja jedan određeni tip koncentrisanja – uklanjanja (Volesky, 1990a; Volesky, 2007). Praktično, svi biološki materijali poseduju afinitet prema metalima, tako da istraživanja obuhvataju makroalge (morske trave), kao i biomasu biljnog i životinjskog porekla i izdvojene proizvode (npr. hitozan) (Gadd, 2009).

Toksične karakteristike teških metala se ogledaju u sledećem: (1) u prirodi toksičnost može dugo postojati; (2) neki u određenoj sredini mogu biti transformisani od jedinjenja niske toksičnosti u jedinjenja veće toksičnosti, (npr. metilovanje Hg i As); (3) bioakumulacija i biomagnifikacija teških metala u lancu ishrane mogu da dovedu do oštećenja normalnih fizioloških aktivnosti i na kraju da ugroze ljudski život; (4) metali se mogu transformisati i promeniti valencu i jedinjenje; (5) toksičnost teških metala je prisutna čak i pri niskim koncentracijama (oko 1,0-10 mg/L). Tako npr. Hg i Cd su veoma toksični, čak i pri niskim koncentracijama, od 0,001 do 0,1 mg/L (Volesky, 1990b; Wang, 2002; Alkorta et al., 2004).

U eksperimentalnim ispitivanjima i potencijalnoj primeni biosorpcije metala treba uzeti u obzir (Volesky, 2007):

- toksičnost metala (direktan uticaj na zdravlje);
- cenu metala (mogućnost ponovnog iskorišćenja);
- koliko je metal reprezentativan (zasnovano je na naučnim istraživanjima vezanim za ponašanje samog metala).

Konvencionalne metode prečišćavanja otpadnih voda koje sadrže teške metale imaju niz nedostataka (Tabela 2.3.), tako da se biosorpcija izdvojila kao metoda koja obećava, sa prednostima kao što su: (1) visoka efikasnost, čak i pri niskim koncentracijama metala; (2) niska cena; (3) lako upravljanje; (4) potencijal za povraćaj metala i (5) bez

štetnih efekata na životnu sredinu (Mishra et al., 2010; Jiménez-Cedillo et al., 2013; Manzoor et al., 2013).

2.4.3. Biosorbenti

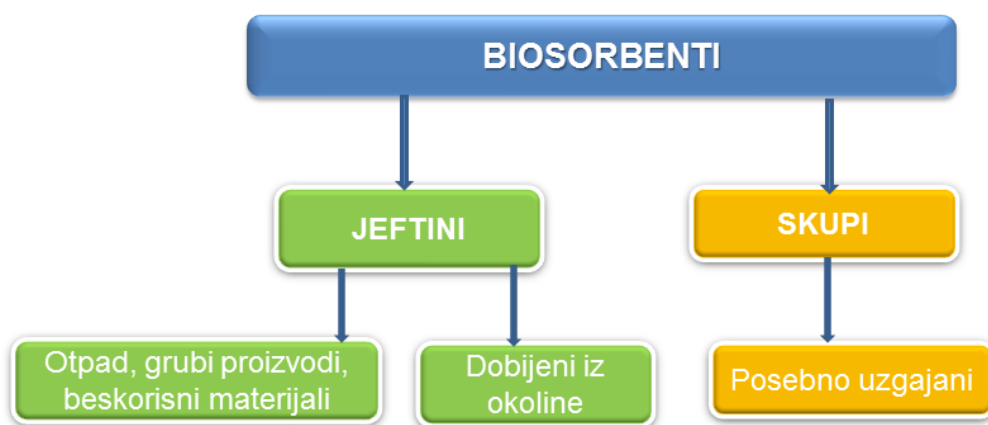
Odgovarajuća biomasa (biosorbent) bi trebalo da bude odbačeni biomaterijal dostupan u većim količinama i jeftin. U istraživanjima u svetu mogu se uočiti dva trenda za uklanjanje polutanata biosorpcijom. Prvi je primena naprednih tehnologija za uklanjanje polutanata primenom živih ćelija. Drugi trend se odnosi na razvoj komercijalnih biosorbenata, upotrebom mrtve biomase, imobilizacijom i poboljšanjem biosorptivnih procesa, uključujući regeneraciju/ponovnu upotrebu; ovakvi biosorbenti se ponašaju kao jonoizmenjivači (Volesky, 2007; Wang & Chen, 2009).

Živi mikroorganizmi razgrađuju organske zagađujuće materije i mogu da sorbuju, transportuju, kompleksiraju i metabolišu jedinjenja metala, metaloide i radionuklide i mnogo različitih procesa može da doprinese procesu uklanjanja (Malik, 2004; Gadd, 2009).

Upotreba uginule biomase ili dobijenih proizvoda može biti lakša zbog manje složenosti procesa, jer na proces biosorpcije utiču metabolički procesi, koji su često nedovoljno razjašnjeni. Upotreba uginule biomase čini se da je poželjnija alternativa, prema većini istraživanja vezanih za uklanjanje metala, tako da se prednosti mogu grupisati u sledeće: (1) nema ograničenja zbog toksičnosti; (2) nisu potrebni posebni uslovi za rast u medijumu i hranljive materije u rastvoru; (3) efikasna adsorpcija i povraćaj biosorbovanih metala; (4) jednostavna regeneracija i ponovno korišćenje biomase; (5) mogućnost lake imobilizacije mrtvih ćelija; (6) lakše matematičko modelovanje usvajanja metala (Dhankhar & Hooda, 2011).

Izbor odgovarajućeg biosorbenta se može izvršiti na osnovu: ravnotežnih izoterma, koeficijenta difuzije i sa praktične strane, dostupnosti i cene biosorbenta. Za uklanjanje teških metala mogu da se koriste razni biosorbenti, a pored algi, plesni, kvasaca, bakterija i gljiva, intenzivno se ispituju odbačeni prirodni materijali, poljoprivredni otpad, sporedni industrijski bioproizvodi, zbog dostupnosti u većim količinama i niske cene. U preglednim radovima iz oblasti biosorpcije pored se i analiziraju različiti parametri i karakteristike brojnih biosorbenata. Vuna, piljevina,

latice ruža, šumski otpad (opalo lišće, borove iglice, kaktus, ...), različite vrste vodenih korova (submerzne i emerzne biljke), kora (od stabala različitog drveća, od plodova južnog voća) prikazani su u radu grupe autora, Febrianto et al., 2009. Korov, lekovite biljke, magnetni biougalj kao biosorbenti opisani su u radu Gautam, et al. 2014. Razne vrste otpadne biomase iz poljoprivrede primenjene su kao biosorbent polutanata: u radovima Banerjee et al., 2012 koštice lubenice, dok su koštice masline i ljuska od prerade žitarica: pšenice, pirinča, kukuruza, zatim mahunarki, poput sočiva, opisane u preglednom radu, Febrianto et al., (2009). Karakteristike biosorbenata, poput ljuske koštunjavog voća: oraha, lešnika, prikazane su u preglednom radu Arief et al., 2008. Autori Febrianto et al., 2009 su primenili koru badema i kokosa kao biosorbente teških metala, dok su Witek-Krowiak, et al. (2011) koristili ljusku kikirikija. Celuloza iz pamuka, otpadni mulj, otpad iz pivara, otpadni mulj iz destilerija, komina od grožđa, šljaka, ostaci iz prehrambene industrije (šećerana, uljara, proizvodnje čaja, prerade morskih plodova, poput ljuštore rakova...), lignin, otpadni mulj, su prikazani u preglednom radu autora Febrianto et al., (2009). Biosorbente teških metala, poput komposta, su ispitivali autori Grimes et al., (1999), dok su pčelinje saće ispitivali Reddy et al., (2012). U radovima se sreću i neki neuobičajeni biosorbenti, poput paučine (Pelit et al., 2011). Iako se data biomasa smatra „otpadom“, prilikom proračuna ukupnih troškova vezanih za biosorbent treba uzeti u obzir i troškove tretmana i transporta. Takođe, kad oni materijali koji su smatrani „otpadom“ postanu značajni sa komercijalnog aspekta, njihova cena će naglo porasti (Gadd, 2009). Biosorbenti se, u zavisnosti od porekla, mogu klasifikovati po ceni, tako da je uopšteni grafički prikaz ovakve podele biosorbenata prikazan na Slici 2.8.



Slika 2.8. Opšta šema podele biosorbenata prema njihovoj ceni (Michalak et al., 2013)

Modifikacija biosorbenata

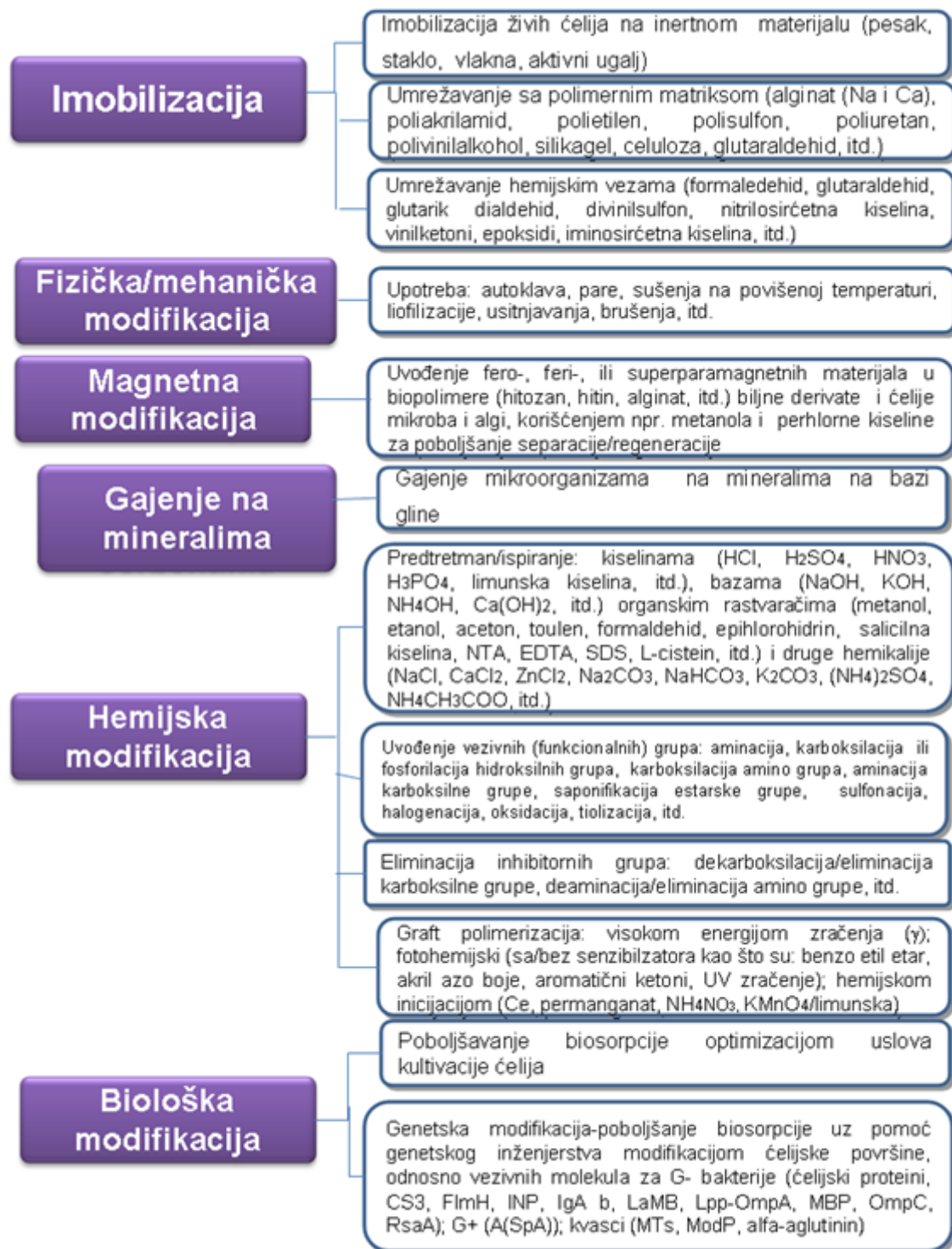
Povećanje stepena uklanjanja sorbata, odnosno povećanje kapaciteta biosorbenta i efikasnosti biosorpcije se može postići predtretmanom biosorbenta, primenom različitih metoda modifikacije (Arief et al., 2008). Fizičke metode uključuju grejanje/kuvanje, zamrzavanje/sušenje i liofilizaciju. Hemijski tretmani za modifikaciju biomase obuhvataju tretman bazama i kiselinama, pranje deterdžentima i organskim rastvaračima. Predtretmanima se mogu modifikovati površinske karakteristike/grupe ili uklanjanjem, maskiranjem ili oslobađanjem više mesta za vezivanje metala (Vieira & Volesky, 2000; Volesky, 2007; Wang & Chen 2009).

Različiti načini modifikacije biosorbenata, sa ciljem poboljšanja raznih aspekata biosorpcije, su opisani od strane mnogih autora i zbirno su predstavljeni na Slici 2.9. (Fomina & Gadd, 2014).

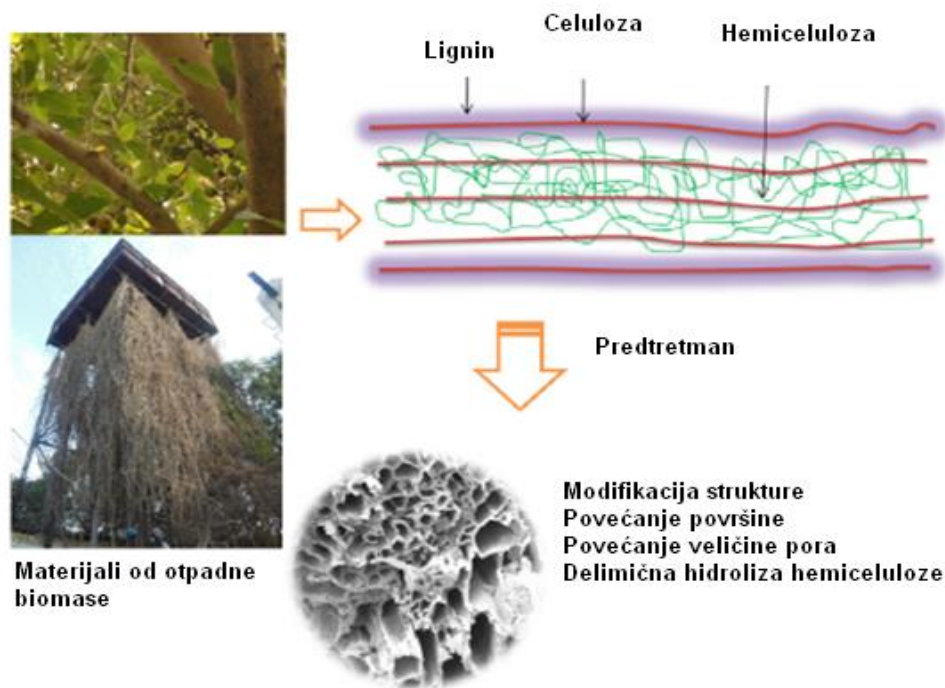
Predtretman lignoceluloznih otpadnih biomaterijala može dovesti do modifikacije strukture, povećanja kontaktne površine, povećanja veličine pora, delimične hidrolize hemiceluloze, itd. (Slika 2.10.). Duga sušenja lignoceluloznih materijala treba izbegavati, jer to može da dovede do smanjivanja pora, što za posledicu ima ograničenu difuziju jona metala (Gautam et al., 2014).

Predtretmanom biosorbenta, braon alge *F. vesiculosus*, različitim reagensima: HCl, CaCl₂, formaldehidom, Na₂CO₃ i NaOH, je značajno povećan stepen uklanjanja bakra, kadmijuma, olova i nikla (Rincon et al., 2005).

Kod procesa biosorpcije, upotreba slobodno-suspendovanih mikroorganizama kao biosorbenata ima neke nedostatke: čestice male veličine, niske gustine, loše mehaničke čvrstoće i niske krutosti. Ove karakteristike stvaraju probleme prilikom primenjivanja tih biosorbenata u protočnim sistemima – kolonama. Tada se javljaju teškoće u odvajanju čvrste i tečne faze, zbog bubrenja biomase dolazi do začepjenja, nizak je stepen regeneracije, odnosno nije moguća ponovna upotreba. Zbog toga se predlaže imobilizacija čestica biomase u pakovane ili fluidizovane kolone (Vijayaraghavan & Yun 2008; Gadd 2009; Park et al., 2010).



Slika 2.9. Postupci modifikacije biosorbenata za poboljšanje biosorpcionog kapaciteta (Fomina & Gadd, 2014)



Slika 2.10. Modifikacija lignoceluloznih otpadnih biomaterijala usled predtretmana (Gautam, et al. 2014)

Drugi pristup, za jednostavnije odvajanje biosorbenta od vodenog rastvora ili suspenzije, je priprema biokompozitnih materijala sa magnetnim svojstvima (Safarik et al., 2011). Pošto se proces biosorpcije uglavnom odigrava na površini biomase, modifikacijom površine se može značajno povećati kapacitet biosorbenta. Fizičko/mehaničke metode modifikacije su uglavnom jednostavne i jeftine, ali generalno manje efikasne u odnosu na hemijsku modifikaciju. Značajan porast biosorpcionog kapaciteta je uočen nakon hemijske modifikacije funkcionalnih grupa (Vijayaraghavan & Yun, 2008; Wan Ngah & Hanafiah, 2008).

Biosorbenti odličnih karakteristika se mogu pripremiti primenom raznovrsnih tehnika modifikacije biosorbenta, prikazanih na Slici 2.9. (Park et al., 2010). Sofisticirane instrumentalne tehnike koje se koriste za karakterizaciju biosorbenata koriste se i za karakterizaciju modifikovanih biosorbenata (Gautam et al., 2014).

Uprkos očigledno velikom potencijalu modifikacija, ovi postupci povećavaju komercijalne troškove biosorbenata, približavajući se rasponu cena jonoizmenjivačkih smola, odnosno gube svoju glavnu prednost, a to je niska cena. Pored toga, većina postupaka pokreće niz ekoloških i zdravstveno bezbednosnih pitanja, kao što su: (i) upotreba agresivnih i opasnih hemikalija u fizičkim i hemijskim postupcima i

modifikacijama; (ii) visoka energija elektromagnetnog zračenja u graft polimerizaciji; (iii) primena potencijalno štetnih mikroorganizama i spornih, genetski modifikovanih organizama u biološkim modifikacijama (Fomina & Gadd, 2014).

2.4.4. Funkcionalne grupe biosorbenata i interakcija metal–biosorbent

Biološki materijal je složen i raznovrstan, jer se sastoji se od raznih strukturnih komponenti (Gadd, 2009). Slično jonoizmenjivačima, biosorbenti su sposobni da vežu određene jone odgovarajućim hemijski aktivnim grupama, koje se nalaze u njihovoj strukturi. Neke od najvažnijih funkcionalnih (vezivnih) grupa su predstavljene u Tabeli 2.4.

Funkcionalne grupe (karboksilna, fosfatna, hidroksilna, amino, tiol grupa, itd.), kao delovi strukturnih komponenti biosorbenata, su u stanju da reaguju sa raznim vrstama metala, sa različitom efikasnošću, i pod uticajem raznih fizičko-hemijskih faktora (Gadd, 2009).

Mehanizmi odgovorni za biosorpciju teških metala mogu biti pojedinačni ili kombinacija sledećih procesa: jonska izmena, građenje kompleksa, adsorpcija površinskim porama, adsorpcija fizičkim silama, hemisorpcija, elektrostatička interakcija, mikrotaloženje i građenje helata (Veglio' & Beolchini, 1997; Gadd, 2009).

Zbog složenosti biosorbenata kao biološkog materijala koji se koristi, postoji mogućnost istovremenog delovanja više mehanizama u različitom stepenu (Mitić, 2012). Na Slici 2.11. su prikazani verovatni mehanizmi vezivanja jona metala za otpad iz poljoprivrede, koji je po sastavu lignocelulozni materijal.

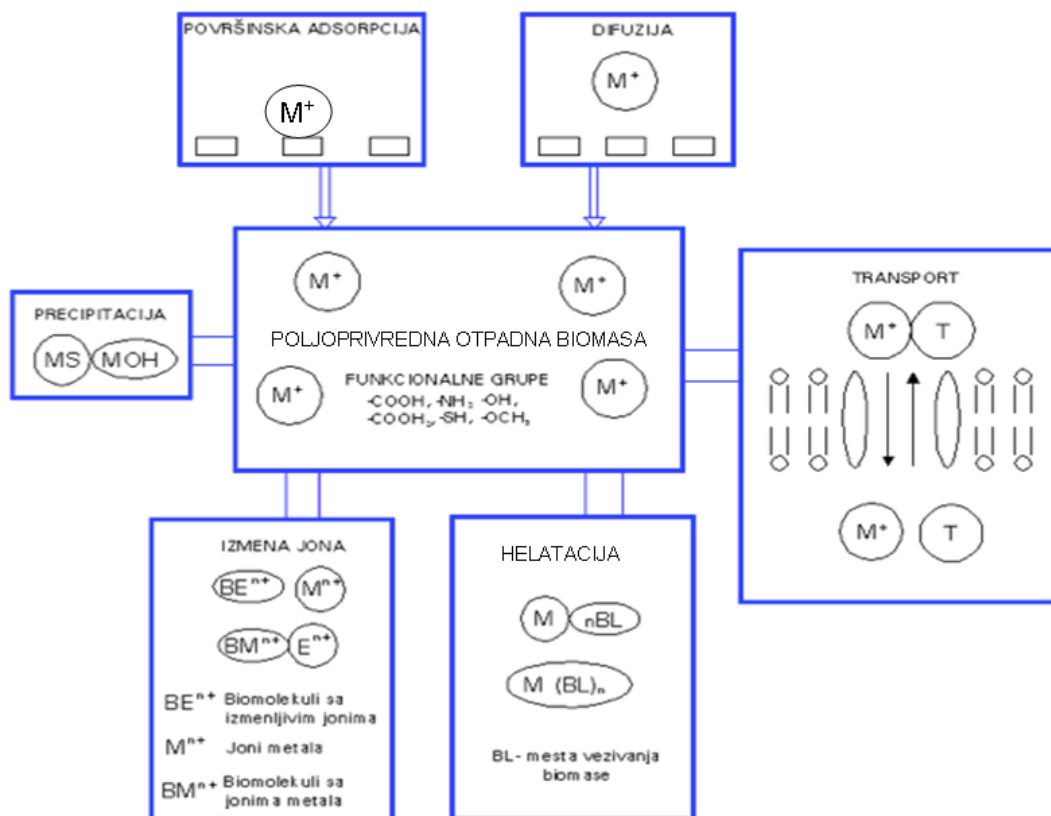
Tabela 2.4.

Glavne funkcionalne grupe značajne za proces biosorpcije (Talaro & Talaro, 2002; Volesky, 2007).

Grupa	Strukturna formula	pKa	HSAB* klasifikacija	Atom liganda	Biomolekuli u kojima je zastupljena
hidroksilna	-OH	9,5–13	Jaka	O	PS, UA, SPS, AA
karbonilna	>C=O	-	Jaka	O	PS, aldehidi, ketoni
karboksilna	-C(=O)OH	1,7–4,7	Jaka	O	UA, AA, masne kiseline, proteini, organske kiseline
sulfhidrilna (tiol)	-SH	8,3–10,8	Slaba	S	AA, proteini
sulfonat	-SO ₃ ⁻	1,3	Jaka	O	SPS
tioetar	>S	-	Slaba	S	AA
amini	-NH ₂	8–11	srednje jaka	N	Cto, AA, proteini, nukleinske kiseline
Sekundarni amini	>NH	13	srednje jaka	N	Cti, PG, peptidna veza
amidi	-C(=O)NH ₂	-	srednje jaka	N	AA
imini	=NH	11,6–12,6	srednje jaka	N	AA
imidiazol	-C(=N)-NH ₂	6,0	Slaba	N	AA
fosfonat	-C(=O)OP(=O)(OH) ₂	0,9–2,1 6,1–6,8	jaka	O	PL
fosfatna	-OPO ₃ ²⁻	6,1–6,8	Jaka	O	DNA, RNA, ATP
fosfodiester	>P(=O)(OH) ₂	1,5	Jaka	O	TA, LPS

PS - polisaharidi; UA - uronske kiseline; SPS - sulfatni PS; Cto - hitozan; PG - peptidoglikan; AA - amino kiseline; TA - tejhova kiselina; PL - fosfolipidi; LPS – lipo PS

*HSAB (*Hard and Soft Acid Base*)



Slika 2.11. Mogući mehanizmi vezivanja jona metala za otpadnu biomasu iz poljoprivrede (Sud et al., 2008)

Identifikacija liganda u kompleksu sa metalom je veoma značajna za razumevanje biosorpcije (Fomina & Gadd, 2014). Ponašanje metala kao Luisovih kiselina je značajno sa aspekta njihovog vezivanja u kompleksima. Veza metal-ligand se ostvaruje tako što se preklopi popunjena orbitala liganda sa praznom orbitalom metala. Ovo je standardna interakcija između Luisove kiseline (jon metala) i Luisove baze (ligand). Pearson (1963) je klasifikovao Luisove kiseline i baze prema klasama: A – „tvrde”, B – „meke” i granične. Tako je npr. sumpor meki ligand, a kiseonik tvrdi. Klasa B kiselina će lako graditi komplekse sa različitim „mekim” bazama (ligandima), koje su neznatne baznosti.

Interakcija metala sa živim organizmima je određena karakteristikama njihovih jona kao Luisovih (Lewis) kiselina (Lewis, 1923). Luisove kiseline su definisane kao elementi sa reaktivnom slobodnom orbitalom ili najnižom slobodnom molekulskom orbitalom (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*). Luisova kiselina prihvata elektronski par kako bi stabilizovala svoju elektronsku konfiguraciju (Vučurović et al., 1994). Znači, svaki element sa neto pozitivnim naelektrisanjem se ponaša kao Luisova

kiselina jer može da se ponaša kao akceptor elektrona (Ahrland et al., 1958). Praktična klasifikacija metala treba da uključuje procenu ponašanja jona metala kao elektron akceptora, od koga zavisi mogućnost formiranja kompleksa. Kategorizacija jona metala u smislu različite kiselosti po Luisu stara je preko 50 godina. Na Slici 2.12. su naznačeni položaji u periodnom sistemu, odnosno pripadnost metala određenim Klasama: Klasa A, B i granični. Bakar i olovo mogu biti Klase B ili granični, u zavisnosti od toga u kom su oksidacionom stanju, Cu(I) ili Cu(II), i Pb(II) ili Pb(IV), redom. Takođe i gvožđe može biti Klase A ili granični, u zavisnosti od toga da li je Fe(III) ili Fe(II). Uopšteno, ako se posmatraju joni metala, postoji relativno jasna razlika između Klase A i graničnih jona metala, ali razlika između graničnih i Klase B nije tako jasno definisana (Duffus, 2002).

1	Klasa A										Klasa B						18	
H	2											13	14	15	16	17	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe(III)	Co	Ni	Cu(II)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb(IV)	Pb(II)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	#	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110									
*Lantanoidi		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
# Aktinoidi		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Slika 2.12. Periodni sistem sa naznačenim Klasama metala (Duffus, 2002)

U Tabeli 2.5. je prikazana klasifikacija metala, objedinjena po Pirsonu, Nieboer i Ričardsonu i Remaklu (Pearson, 1963; Nieboer and Richardson, 1980; Remacle, 1990), kao i afinitet metala prema ligandima.

Metali iz klase A (tvrđi) su male veličine i niske polarizabilnosti (deformabilnosti elektronskog omotača) i preferiraju građenje kompleksa sa sličnim nepolarizabilnim ligandima klase I. Joni ovih metala grade komplekse preko kiseonika, a veza unutar ovakvih kompleksa je uglavnom jonska. Metale koji pripadaju Klasi B (meki) odlikuje veća dimenzija i visoka polarizabilnost, tako da preferiraju da grade komplekse sa ligandima iz II i III klase. Joni metala iz Klase B u kompleksima grade

polarna jedinjenja sa kovalentnom vezom preko sumpora i azota. Joni metala iz Klase graničnih metala mogu graditi komplekse sa sve tri klase liganda sa različitim afinitetima (Duffus, 2002; Wang & Chen, 2009). Takođe, treba napomenuti da je ova klasifikacija empirijska, na osnovu posmatranog hemijskog ponašanja (Duffus, 2002).

Tabela 2.5.

Ligandi prisutni u biološkim sistemima i tri klase metala (afinitet prema ligandima) (Pearson, 1963; Nieboer & Richardson, 1980; Remacle, 1990).

Klasa liganda	Ligand	Klasa metala
I	F^- , O^{2-} , OH^- , H_2O , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $ROSO_3^-$, NO_3^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ROH , $RCOO^-$, $C=O$, ROR	Klasa A (tvrđi): Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, La, Fr, Ra, Ac, Al, lantanoidi, aktinoidi
II	Cl^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , NH_3 , N_2 , RNH_2 , R_2NH , R_3N , $=N^-$, $-CO-N-$, R , O_2 , O_2^- , O_2^{2-}	Granični: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As
III	I^- , R^- , CN^- , CO , S^{2-} , RS^- , R_2S , R_3As	Klasa B (meki): Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

R predstavlja alkil radikal, kao npr.: CH_2^- , $CH_3CH_2^-$, itd.

Prema HSAB principu, katjoni izrazitih metala, kao što su: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} mogu graditi stabilne veze preko kiseonika iz grupa: OH^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $R-COO^-$ i $=C=O$. Katjoni metala sa većom polarizabilnošću, „slabe kiseline“, npr. Hg^{2+} i Pb^{2+} , formiraju jake veze sa CN^- , $R-S^-$, $-SH^-$, NH_2^- , imidiazol grupama, koje sadrže azot i sumpor. Granični (središnji) katjoni metala, kao što su Zn^{2+} i Co^{2+} , su manje toksični. Toksičnost metala opada u nizu: klasa B > granični joni > klasa A (Nieboer & Richardson, 1980; Pearson, 1963; Remacle, 1990). Na neku pojavu će uticati koncentracije metala, kao i relativna koncentracija metala u smešama, gde može doći do pojave kompeticije. Načesto se predviđa da će veze koje se formiraju između jakih kiselina i jakih liganda biti pretežno jonske, dok se u kompleksima mekih kiselina i liganda formiraju veze koje su više kovalentnog karaktera. Međutim, ova pretpostavka može da varira u zavisnosti od prirode biomase i dostupnosti površine liganda (Fomina & Gadd, 2014).

Formiranje kompleksa na površini biosorbenta se ostvaruje tako što se jon metala (katjona), kao što je npr. Cu^{2+} , koordinaciono kovalentnom vezom vezuje sa atomom kiseonika, uz osobađanje protona (donorska veza). Tako se formira bidentatni površinski kompleks. Bidentatni ili dvozubni ligandi imaju dva donorska atoma s

nepodeljenim elektronskim parovima koji se mogu vezati s dve koordinacijske veze na centralni atom (Gadd, 2009). Katjon se može povezati sa površinom biosorbenta preko unutrašnje ili spoljne sfere kompleksa, u zavisnosti od toga kakva je hemijska veza formirana između metala i elektron akceptora. U navedenom slučaju je formirana hemijska veza (kovalentna), gde je doniran elektron jonu kiseonika (unutrašnji - sfera kompleks). Takođe, veza se formira ako se katjon približi površini negativne grupe na kritičnom rastojanju, pri čemu su katjon i baza razdvojeni najmanje jednim molekulom vode (Fomina & Gadd, 2014).

2.4.5. Parametri koji utiču na biosorpciju teških metala

Proces biosorpcije teških metala iz otpadnih voda zavisi od više fizičkih i hemijskih faktora, kao što su pH, temperatura, početne koncentracije teških metala, doza biosorbenta, veličina čestice biosorbenta, jonska jačina, kompeticije jona/ko-jona, vreme kontakta (vreme biosorpcije), brzina mešanja, itd. Ovi faktori određuju efikasnost biosorpcije, jer utiču na stepen separacije, selektivnost i količinu uklonjenih teških metala. Obimna istraživanja su urađena kako bi se utvrdili efekti ovih radnih parametara (Wang & Chen, 2006; Volesky, 2007; Arief et al., 2008; Gadd, 2009; Park et al., 2010; Nguyen et al., 2013).

Veliki broj istraživanja je usmeren ka optimizaciji parametara biosorpcije, kako bi se dobila što veća efikasnost uklanjanja, i da bi se objasnio sam mehanizam biosorpcije (Arief et al., 2008).

Uticao pH vrednosti

Vrednost pH rastvora predstavlja najvažniji parametar procesa biosorpcije, koji u velikoj meri utiče, ne samo na disocijaciju površine biomase, već i na ponašanje/reakcije teških metala u rastvoru: hidroliza, kompleksiranje sa organskim i/ili neorganskim ligandima, redoks reakcije, taloženje, na specijaciju i dostupnost biosorpciji teških metala, na aktivnost funkcionalnih grupa iz biosorbenata i kompeticiju sa ostalim jonima prisutnim u rastvoru (Esposito et al., 2002; Wang, 2002; Vijayaraghavan & Yun, 2008). Kao najvažniji za biosorpciju se mogu izdvojiti uticaj

pH vrednosti na aktivaciju funkcionalnih grupa i taloženje hidroksida teških metala. Takođe, na osnovu pH vrednosti tačke nultog naelektrisanja površine biosorbenta i pH vrednosti rastvora, može se odrediti naelektrisanje površine biosorbenta. Porast pH vrednosti dovodi do porasta stepena uklanjanja metala i utiče na taloženje, ali se smanjuje uklanjanje metaloida (poput As, Sb, itd.) (Fomina & Gadd, 2014).

Biosorbenti sadrže različite funkcionalne grupe, a glavne su predstavljene u Tabeli 2.4. Sa promenom pH rastvora, ponašanje svake od ovih funkcionalnih grupa se menja. K_a predstavlja konstantu disocijacije kiselina (kiselinska konstanta, konstanta jonizacije kiseline) i ona je kvantitativna mera jačine kiseline u rastvoru. Pošto K_a vrednosti pokrivaju opseg sa znatnim brojem redova veličina, u praksi se koristi logaritamska vrednost konstante disocijacije kiseline, prikazana izrazom:

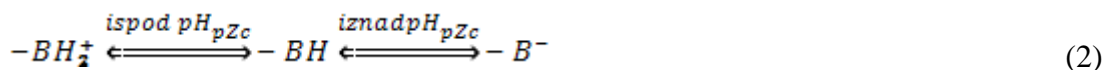
$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad (1)$$

Što je veća pK_a vrednost, to je manji stepen disocijacije. Tako na primer, konstante disocijacije različitih karboksilnih grupa su oko 3-4 (Eccles & Hunt, 1986). U visoko kiselom pH, one su protonovane i deluju kao pozitivno naelektrisane vrste (Gardea-Torresdey et al., 1990). Deprotonovanje ovih funkcionalnih grupa se javlja pri povećanju pH, nakon čega se one ponašaju kao negativno naelektrisani radikali. U Tabeli 2.4. su navedene pK_a vrednosti za glavne funkcionalne grupe. U rastvoru postoji konkurencija između vodoničnih i pozitivno naelektrisanih jona metala, a koji će se jon vezati za biosorbent može da se procenjuje kroz količinu sorbovanog metala na određenoj pH vrednosti. Kako se pH povećava od jako kiselih do blago kiselih oblasti, pozitivan karakter biomase se konvertuje do negativnog (Farooq et al., 2010).

Određene funkcionalne grupe, kao što su amino, sadrže slobodne parove elektrona i time mogu doprineti formiranju koordinaciono kovalentne veze sa jonima metala. Proces kompleksiranja zavisi od pH i javlja se samo u određenom opsegu pH. Tako, promena pH vrednosti može da utiče na formiranje kompleksa i može da izazove promenu efikasnosti biosorpcije (Farooq et al., 2010).

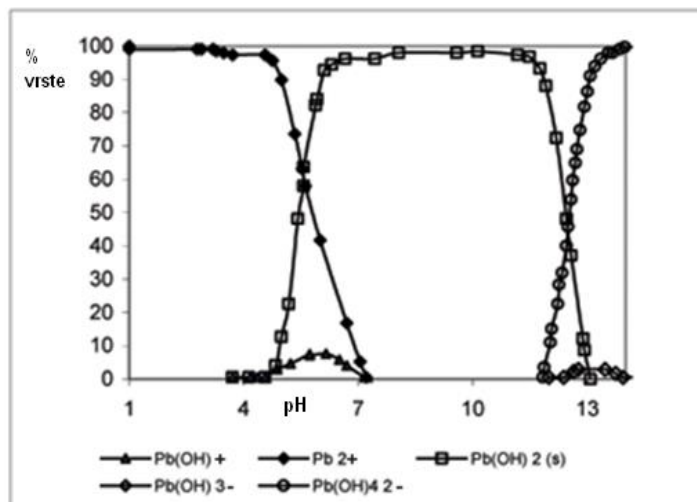
Da bi se procenila idealna pH vrednost rastvora za biosorpciju metala trebalo bi da se odredi pH tačke nultog naelektrisanja, pzc (*point zero charge*) biosorbenta. Tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) je ona pH vrednost rastvora na kojoj je ukupno naelektrisanje na površini biomase jednako nuli. Kada se biomasa nalazi u rastvoru koji ima pH niže od njene pH_{pzc} , dolazi do protonacije određenih funkcionalnih grupa i

biomasa se ponaša kao pozitivno naelektrisani polimatriks (Ofomaja & Ho, 2007; Suksabye et al., 2007). Tako privlači negativno naelektrisane jone, prisutne u rastvoru. Obično su joni metala pozitivno naelektrisani, osim oksianjona određenih metala, kao što su hromati i arsenati, koji su negativno naelektrisani. U ovoj fazi, ovakav oblik biomase privlači negativne jone; zbog toga se odigrava uklanjanje hromatnih jona, uz malo ili gotovo nikakvo uklanjanje pozitivno naelektrisanih jona u jako kiselim uslovima (Dupont & Guillon, 2003; Nameni et al., 2008; Singh et al., 2009; Wang et al., 2008). Povećanjem pH iznad pH_{pzc} dolazi do deprotonovanja funkcionalnih grupa biomase, koja se pod tim uslovima ponaša kao negativna i tako vezuje pozitivne jone metala. Navedeno može biti prikazano sledećim izrazom (2) (Farooq et al., 2010):



gde $-BH$ predstavlja biomasu sa nultim naelektrisanjem. Štaviše, može se zaključiti da sorbovani pozitivni joni metala mogu biti uklonjeni snižavanjem pH sistema i da biosorbent može da se regeneriše, ponovo koristi, tako da na taj način pH direktno doprinosi isplativosti procesa biosorpcije. U većini sorpcionih procesa pH_{pzc} predstavlja donju granicu pH (Farooq et al., 2010).

Kapacitet biosorpcije za katjone metala se povećava sa porastom pH sorpcionog sistema, ali ne linearno. Hemija rastvora je takođe pod uticajem pH. U blago kiseloj oblasti joni metala su generalno pozitivno naelektrisani i bivaju privučeni od strane negativno naelektrisane biomase. Kada se povećava pH, raste količina OH^- jona u rastvoru. Joni metala reaguju sa ovim OH^- jonima, a zatim se talože kao hidroksidi na određenom pH, u zavisnosti od K_{SP} - vrednosti konstante proizvoda rastvorljivosti hidroksida metala. Visoka pH vrednost može da izazove prestanak biosorpcionog procesa jer dolazi do taloženja metala u vidu hidroksida (najčešće se joni metala talože u alkalnoj pH oblasti), tako da tokom eksperimenata biosorpcije treba kontrolisati pH vrednost smeše. Ova vrednost predstavlja gornju granicu za pH vrednost u eksperimentima biosorpcije. Štaviše, hemijska specijacija metala je određena pH vrednošću rastvora (Farooq et al., 2010), tako da se, za različite biosorpcione sisteme jona metala, razlikuje optimalno pH. Na Slici 2.13. su predstavljeni oblici olova i njihova zastupljenost u rastvoru pri različitim pH vrednostima.



Slika 2.13. Oblici olova i njihova zastupljenost u rastvoru u zavisnosti od pH rastvora (Giraldo & Moreno-Pirajan, 2008)

Uticaoj početne koncentracije teških metala

Porast početne koncentracije metala dovodi do povećanja količine biosorbovanog metala po jedinici mase biosorbenta, ali se smanjuje efikasnost uklanjanja (Fomina & Gadd, 2014). Kannan & Veemaraj (2010) i Kumar et al., (2012) pripisuju ovu pojavu zasićenju mesta za adsorpciju na površini biosorbenta, što dovodi do konkurentske sorpcije pri konstantnom broju dostupnih aktivnih mesta vezivanja (Sag et al., 1998). Kumar et al., (2011) su objasnili da tada dolazi do niže stope transporta jona metala iz rastvora do površine biosorbenta.

Uticaoj količine biosorbenta

Više istraživača je zaključilo da je procenat uklanjanja jona metala porastao sa povećanjem doze biosorbenta (Nguyen et al., 2013). Međutim, utvrđeno je i da se kapaciteti biosorpcije smanjuju sa povećanjem količine biosorbenata. Boota et al., (2009) pripisuju ovaj efekat preklapanju adsorpcionih mesta, što vodi do smanjenja ukupne slobodne površine.

Kapacitet biosorpcije za jone metala je obrnuto proporcionalan početnoj koncentraciji biomase, pri konstantnoj početnoj koncentraciji metala. Kada je

koncentracija biomase niska, joni metala u rastvoru neće samo biti sorbovani na površini biomase već će ući i u intracelularni deo (Wang, 2002).

Uticao vremena kontakta

Kod izvođenja eksperimenata biosorpcije u šaržnom sistemu neophodno je odrediti vreme kontakta potrebno za dostizanje ravnoteže (Harikishore et al., 2012). Optimalno vreme kontakta je potrebno odrediti i zbog efikasnosti desorpcije i regeneracije biomase ((a) Chen & Wang, 2009). U procesu biosorpcije dolazi do opadanja koncentracije metala, najpre brzo na početku procesa, sve do dela kada nema merljive promene koncentracije (Bailey et al., 1999; Goyal et al., 2008). Ova pojava se može objasniti time da je na početku procesa u rastvoru visoka koncentracija jona metala i dostupna velika slobodna površina biosorbenta za biosorpciju, tako da je i brzina uklanjanja jona veća, jer je pod uticajem difuzije. Sa smanjenjem koncentracije metala, opada pokretačka sila heterogenog sorpcionog procesa. Sa povećanjem vremena kontakta dolazi do smanjenja ukupne brzine procesa, jer se smanjuje verovatnoća vezivanja jona metala, zbog zasićenja aktivnih centara na površini biosorbenta.

Uticao jonske jačine rastora

Industrijske otpadne vode sadrže ne samo teške metale, već i druge jone metala, kao što su: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Stoga se obično dodaju NaCl , NaNO_3 , KCl , KNO_3 , MgCl_2 i CaCl_2 u rastvore teških metala, kako bi se ispitaio uticaj jonske jačine na biosorpciju jona teških metala (Nguyen et al., 2013). Sa porastom jonske jačine rastvora opada stepen uklanjanja jona metala, jer dolazi do porasta koncentracije kompetitivnih katjona, odnosno dolazi do takmičenja za mesta vezivanja (funkcionalne grupe) na biosorbentu ((a) Chen & Wang, 2009; Fomina & Gadd, 2014).

Uticao temperature

Promena temperature rastvora utiče na brzinu difuzije jona metala i na rastvorljivost (Park et al., 2010). Zaključak mnogobrojnih istraživanja je da je uticaj

temperature značajan do određene vrednosti i samo u određenom temperaturnom opsegu (Sahmoune et al., 2011). Na proces biosorpcije se može uticati variranjem temperature na različite načine, u zavisnosti od prirode procesa, da li je egzoterman ili endoterman (Nguyen et al., 2013).

Sa porastom temperature obično raste stepen uklanjanja metala biosorpcijom. Kada se temperatura povećava, dolazi do povećanja površinske aktivnosti i kinetičke energije sorbata, ali pritom može doći do oštećenja fizičke strukture biosorbenta (Park et al., 2010). Zbog toga se većina biosorpcionih eksperimenata izvodi na sobnoj temperaturi (Nguyen et al., 2013).

Uticao prisutnih jona metala

Otpadne vode uglavnom sadrže više teških metala, tako da prisustvo jednog metala može ometati adsorpciju drugih. Dakle, ispitivanje procesa biosorpcije iz rastvora u kojima je prisutno više metala je značajno da bi se odredila mogućnost primene ispitivanog biosorbenta za tretman, npr. industrijskih otpadnih voda. Biosorpcija iz rastvora u kome je prisutno više teških metala je ispitivana od strane različitih istraživača (Nguyen et al., 2013). Goyal & Srivastava 2009 su utvrdili da je procenat uklanjanja teških metala kukuruzom iz rastvora sa jednim metalom bio veći od stepena uklanjanja iz rastvora u kome je bilo više metala. Oni su pripisali ovaj efekat kompeticiji između katjona. Suprotno tome, García-Mendieta et al., (2012) su istakli da je procenat uklanjanja Mn i Fe iz binarnog sistema imao slične vrednosti kao kod pojedinačnih sistema.

Uticao veličine čestica biosorbenta

Sa smanjenjem veličine čestice biosorbenta dolazi do povećanja kapaciteta biosorpcije, zato što se sa smanjenjem čestice povećava specifična površina materijala. Povećanje specifične površine biosorbenta rezultuje povećanjem broja aktivnih mesta na njegovoj površini, preko kojih se vrši vezivanje metala iz rastvora (Nguyen et al., 2013). Sve to, zauzvrat, favorizuje biosorpciju i rezultuje u kraćem vremenu dostizanja ravnoteže. Istovremeno, čestica za biosorpciju treba da bude dovoljno otporna da izdrži

pritiske i primenjene ekstremne uslove tokom ciklusa regeneracije (Volesky, 2001). Dakle, preliminarni eksperimenti su neophodni da bi se izabrala pogodna veličina čestice biosorbenta (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Uticao brzine mešanja

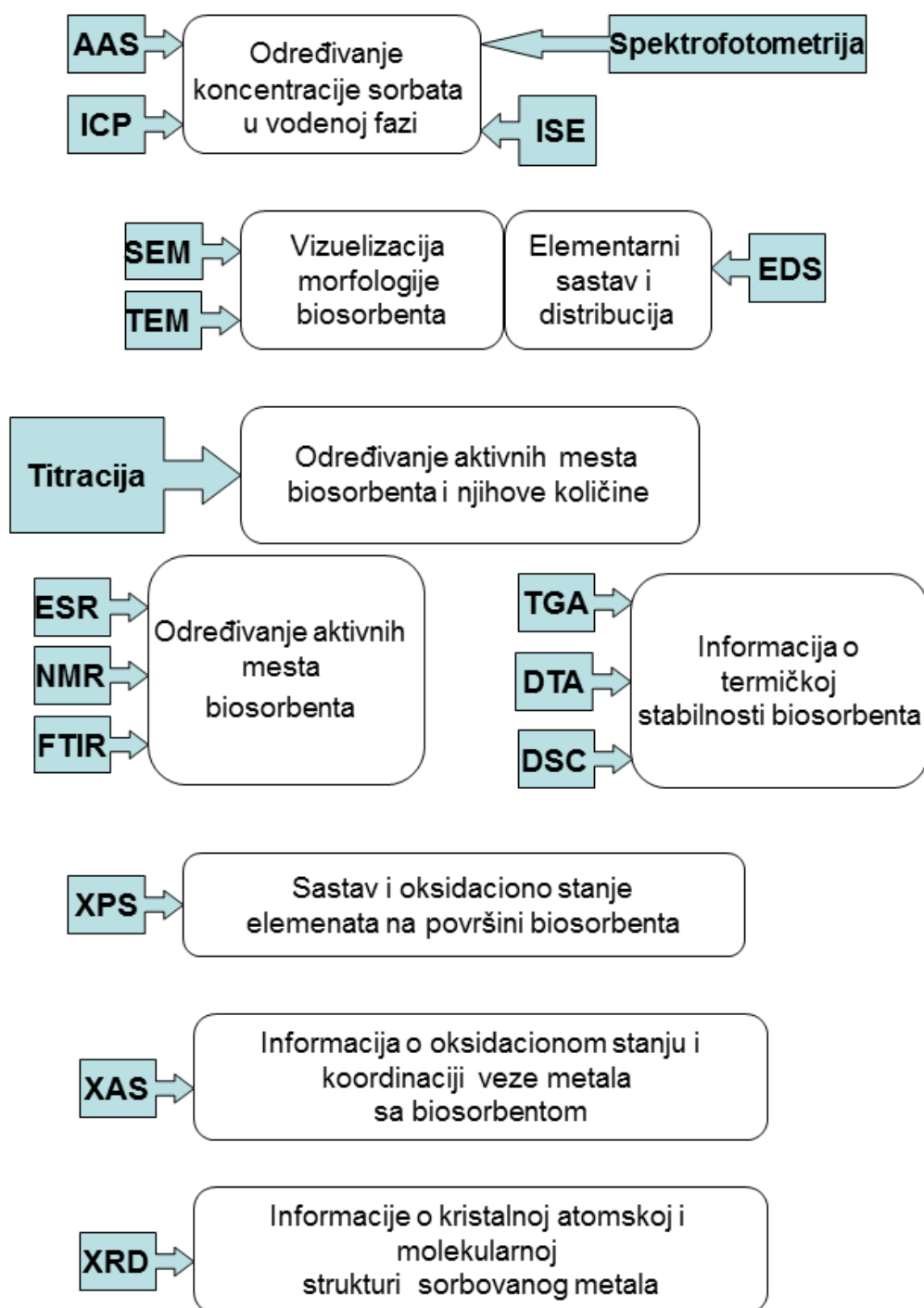
Na brzinu odigravanja procesa biosorpcije može uticati spoljašnji difuzioni film koji se formira na površini biomase. Uz odgovarajuće mešanje, ovaj otpor prenosu mase može biti sveden na minimum. Sa povećanjem brzine mešanja, brzina difuzije sorbata do graničnog sloja tečnosti i okolnih čestica postaje visoka, usled pojačane turbulencije i smanjenja debljine graničnog sloja tečnosti (Evans et al., 2002). Pod ovim uslovima raste vrednost spoljašnjeg koeficijenta difuzije (Shen & Duvnjak, 2005). Pri većim brzinama mešanja granični sloj postaje tanak, što obično povećava brzinu kojom sorbat difunduje kroz granični sloj (Das, 2010), ali sa druge strane, velika brzina mešanja može da ošteti fizičku strukturu biosorbenta (Park et al., 2010).

2.4.6. Analitičke tehnike za ispitivanje procesa biosorpcije

Raznovrsne analitičke tehnike se mogu primeniti za izučavanje procesa biosorpcije (Slika 2.14.). Određivanje koncentracije sorbata u rastvoru se može vršiti različitim tehnikama, u zavisnosti od njegove koncentracije. Najniže koncentracije se mogu odrediti ICP-MS-om (*Inductively coupled plasma mass spectrometry* - masena spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom), pa zatim ICP-OES-om (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry* - optička emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom), ISE-om (*Ion selective electrode* - jon selektivnom elektrodom) i na kraju, više koncentracije sorbata se određuju AAS-om (*Atomic absorption spectroscopy* - atomska apsorpciona spektroskopija). Spektrofotometrija se najčešće koristi kada je sorbat organska zagađujuća materija, npr. boja.

Elektronski mikroskop se koristi za dobijanje uvećane slike objekta, difrakcijom visokoenergetskih elektrona. Postoji više tipova elektronskih mikroskopa, u zavisnosti od načina formiranja slike. Za karakterizaciju površine sorbenta, odnosno vizuelno

sagledavanje strukture površine, morfologije, koriste se SEM (*Scanning electron microscopy* - skenirajuća elektronska mikroskopija) i TEM (*Transmission electron microscopy* - transmisiona elektronska mikroskopija) tehnike. EDS (*Energy dispersive spectroscopy* - energodisperzivni detektor X-zraka) pruža podatke o elementarnom sastavu i distribuciji elemenata na površini biomase. Određivanje aktivnih mesta na biosorbentu se može izvršiti upotrebom FTIR-a (*Fourier-transform infrared spectroscopy* - Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom), ESR-a (*Electron spin resonance spectroscopy* - elektron spin rezonantna spektroskopija) i NMR-a (*Nuclear magnetic resonance spectroscopy* - nuklearna magnetna rezonantna spektroskopija). TGA (*Thermogravimetric analysis* - termogravimetrijska analiza) je tehnika termalne analize u kojoj se promene fizičkih i hemijskih karakteristika materijala prate u funkciji povećanja temperature ili kao funkcija vremena. TGA može da pruži informacije o fizičkim pojavama, kao što su fazni prelazi drugog reda, uključujući i isparavanje, sublimaciju, apsorpciju, adsorpciju i desorpciju. Takođe, informacije o termičkoj stabilnosti biosorbenta pruža i DSC (*Differential scanning calorimetry* - diferencijalna skenirajuća kalorimetrija). XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy* - rendgenska fotoelektronska spektroskopija) se koristi za određivanje elementarnog sastava površine, kao i za određivanje hemijskog ili elektronskog stanja svakog elementa na površini biosorbenta. XAS (*X-ray absorption spectroscopy* - spektroskopija rendgenskom apsorpcijom) je široko korišćena tehnika za određivanje geometrijskog (koordinacionog) područja i/ili elektronske strukture materije. XRD (*X-ray diffraction* - rendgenska strukturalna analiza) je nedestruktivna analitička tehnika koja daje informacije o kristalnoj strukturi, hemijskom sastavu i fizičkim osobinama biosorbenta.



Slika 2.14. Analitičke tehnike koje se primenjuju u istraživanjima procesa biosorpcije. One uključuju AAS (atomska apsorpciona spektroskopija), ICP (induktivno spregnuta plazma), ISE (jon selektivne elektrode), SEM (Skenirajuća elektronska mikroskopija), TEM (Transmisiona elektronska mikroskopija), EDS (Energodisperzivni detektor X-zraka), FTIR (Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom), XAS

(Spektroskopija rendgenskom apsorpcijom), XRD (Rendgenska strukturalna analiza), ESR (Elektron spin rezonantna spektroskopija), NMR (nuklearna magnetna rezonantna spektroskopija), XPS (Rendgenska fotoelektronska spektroskopija), TGA (Termogravimetrijska analiza), DTA (diferencijalna termijska analiza) i DSC (diferencijalna skenirajuća kalorimetrija) (Fomina & Gadd, 2014)

Navedene tehnike mogu da se dopunjuju, a kombinovanjem sa poznatim klasičnim metodama, kao što je titracija, omogućava se praćenje većine glavnih procesa (sa aktivnim mestima) koji se odigravaju na površini biosorbenta, odnosno dobija se uvid u mehanizme biosorpcije (Volesky, 2007; Arief et al., 2008; Wang & Chen, 2009; Park et al., 2010). Takva saznanja bi mogla pomoći u istraživanjima sa više strana, npr. za postavljanje odgovarajućeg matematičkog modela simulacije sorpcionog procesa. Ovakav model bi pomogao u vođenju daljeg eksperimentalnog rada i u predviđanju mogućnosti biosorpcije pod različitim uslovima (Volesky, 2007).

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzivnim detektorom X-zraka (SEM – EDS)

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzivnim detektorom X-zraka je tehnika koja se dosta koristi u ispitivanjima biosorpcije ((b) Chen & Wang, 2009).

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) predstavlja tehniku zahvaljujući kojoj se dobijaju informacije o morfologiji, sastavu i drugim svojstvima površine ispitivanog uzorka. Na ovom mikroskopu je moguć širok opseg uvećanja, od 10 pa čak do 500.000 puta (Mitić, 2012). Talasna dužina zračenja koje se koristi u SEM je manje od 1 nm (u poređenju sa ~300-700 nm za optičku mikroskopiju), što rezultuje slikom visoke rezolucije.

SEM ima ogromnu dubinu polja u odnosu na tradicionalne mikroskope, pružajući gotovo 3D slike. 3D rekonstrukcija omogućava vizualizaciju površine biosorbenta i izračunavanje kvantitativnih parametara, kao što su npr. srednji prečnik pore, prosečna dužina pora, broj povezanih pora, specifična površina (Reingruber et al.,

2011). Jedna od glavnih prednosti SEM-a je jednostavna priprema uzorka, koji ne mora da bude tanak (Egerton, 2005). SEM skenira površinu preparata, tako da sliku oblikuje pomoću elektrona koji se odbijaju od spoljašnje površine preparata. Skeniranje površine se ostvaruje prelaženjem uskog snopa (primarnih) elektrona usmerenih pod visokim naponom (50 do 300 kV) preko površine uzorka (Veličković, 2013). U svakoj tački uzorka, u interakciji elektrona primarnog snopa i molekula (atoma) uzorka dolazi do stvaranja „signala“ koji se detektuje. Signal se mapira na video ekranu – svaka tačka interakcije odgovara posebnoj slici na ekranu. Oštrina slike zavisi od jačine signala sa uzorka (energija sekundarnih elektrona). Primarni elektronski snop se fokusira na uzorak (prečnik ispod 10 nm) i prelazi tačku po tačku, liniju po liniju. Signali dobijeni u interakciji elektrona i ispitivanih uzoraka daju informacije o morfologiji, teksturi i hemijskom sastavu uzorka. Sekundarni elektroni i rasejani elektroni se koriste za dobijanje slike uzorka. Sekundarni elektroni manjih energija (0-30 eV) se koriste za prikazivanje morfologije i topografije uzorka, jer dolaze sa najviše 5 nm dubine uzorka. Sliku dubine uzorka stvaraju reflektovani elektroni koji mogu da potiču iz dubine 1 do 2 μm (Veličković, 2013).

Pošto SEM radi pod visokim vakuumom, uzorak koji se ispituje mora to da podnosi bez promena. Za standardna snimanja u SEM tehnici uzorci moraju biti električno-provodljivi, barem na površini, i električno uzemljeni, da se spreči nagomilavanje elektrostatičkog naelektrisanja na površini. Zato se uzorci oblažu tankim slojem metala – metaliziranje ili provodnim ugljenikom, u vakumu. Provodnici koji se koriste za oblaganje uzorka obuhvataju metale: zlato, zlato/paladijum legure, platinu, osmijum (Suzuki, 2002), iridijum, volfram, hrom. Izbor materijala za provodni sloj zavisi od podataka koji se traže, ugljenik je najpoželjniji ako je elementarna analiza prioritet, dok su prevlake metala (npr. zlata) najefikasnije za mikrografije visoke rezolucije.

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzivnim detektorom X-zraka (SEM-EDS)

SEM kombinovan sa EDS tehnikom obezbeđuje dragocene informacije u pogledu distribucije različitih elemenata na površini biomase (Figueira et al., 1999).

Ova tehnika se zasniva na interakciji nekog izvora X- zraka i ekscitaciji uzorka. EDS analiza obično uključuje formiranje spektra X - zraka sa cele oblasti skenirane SEM-om. Karakterizacija uzorka se velikim delom zasniva na osnovnom principu da svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu koja omogućava jedinstven skup maksimuma talasnih dužina na spektru X – zraka. EDS analizom je moguće birati mesta za analize direktno na snimku, a analize se mogu raditi u jednoj tački, na odabranoj površini (četvorougao, ili nepravilan oblik) ili duž odabrane linije - profilna analiza. To je posebno korisno za kvalitativno ili semikvantitativno određivanje hemijskog sastava.

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Atomi u molekulu se nalaze u stanju neprekidnog vibriranja i svaki molekul je okarakterisan određenim brojem vidova vibracije, u zavisnosti od složenosti njegove strukture i geometrije. Svaki vid vibracije ima svoju vibracionu frekvenciju, koja zavisi od mase atoma i jačine veze između njih. Analitički potencijal vibracione spektroskopije se zasniva na prirodi apsorpcionih (emisionih) procesa koji daju vibracione spektre, kao i mogućnosti da se praktično snimi vibracioni (IR, Ramanski ili fotoakustični) spektar bilo kog materijala. Infracrvena spektroskopija je tip spektroskopije koji se bavi infracrvenim regionom elektromagnetnog spektra, koji obuhvata talasne dužine zračenja između 2,5 i 400 μm . Infracrveno zračenje deluje na uzorak tako što se delom apsorbuje, a delom prolazi kroz njega (transmituje). Pošto je izgled IR spektra (položaj, intenzitet, broj i oblik apsorpcionih maksimuma) u direktnoj vezi sa strukturom molekula, to je on veoma karakterističan za svako jedinjenje. Zbog toga je za ovu vrstu spektra i uobičajen naziv „otisak prsta molekula“. Zbog toga je IR spektroskopija našla vrlo široku primenu u identifikaciji organskih i neorganskih jedinjenja, i to na dva načina. Prvi način je u poređenju IR spektra nepoznatog jedinjenja sa spektrom standarda (snimljenog pod istim uslovima). Drugi, znatno češće upotrebljavan postupak, je primena IR spektroskopije u kombinaciji sa ostalim instrumentalnim tehnikama (NMR; MS *Mass Spectrometry* - masena spektrometrija; UV/Vis *Ultraviolet-Visible spectroscopy* - spektroskopija u UV-Vis oblasti), pri čemu se uloga IR spektroskopije svodi uglavnom na identifikaciju funkcionalnih grupa. Pošto većina funkcionalnih grupa (OH, C=C, C=O, C≡C, NO₂...), bez obzira na ostatak molekula, apsorbuje u relativno uskim, dobro definisanim IR-spektralnim oblastima

(registruje se u vidu pikova), primena ove vrste spektroskopije omogućava njihovu nedvosmisleni identifikaciju.

FTIR spektrometri su savremeni instrumenti koji imaju mogućnost primene Furijeove transformacije. FTIR spektrometar ima nekoliko prednosti nad klasičnim disperzionim spektrometrom, a to su: znatno poboljšan odnos signal/šum (S/N – *signal/noise*) u odnosu na najbolje disperzione IR spektrometre, veći svetlosni fluks, povećana osetljivost, visoka tačnost određivanja talasnih dužina, visoka moć razlaganja, znatno povećana brzina snimanja spektara, olakšane operacije sa spektrima, jer su ovi instrumenti povezani sa računarima (Milosavljević, 1994).

Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Rendgenske analitičke tehnike zasnivaju se na interakciji ispitivanog materijala i rendgenskog zračenja. Od ovih analitičkih tehnika najčešće se koriste kristalografija – XRD, radiografija i fluorescentna spektrometrija (Veličković, 2013). Glavna tehnika za analizu i karakterizaciju polikristalnih materijala je rendgenska difrakcija. Ona je nedestruktivna, što znači da uzorak ostaje sačuvan za dalju analizu; njome se lako razlikuju kristalne faze, čak i kada je njihov hemijski sastav potpuno isti (Karanović, 1996). Tehnikom XRD se određuju prosečna rastojanja između slojeva ili redova atoma, orijentacija kristala, kristalna struktura nepoznatog materijala, veličina, oblik i unutrašnji defekt kod malih kristalnih regiona.

Kada snop rendgenskih zraka padne na uzorak, deo zraka prolazi, apsorbuje se i raspršuje na elektronskom omotaču svakog atoma. Difrakcija rendgenskih zraka posledica je njegove refleksije i interferencije sa zamišljenim ekvidistantnim pločama kristalne rešetke.

Termijska analiza

Termijskom analizom se vrši merenje promena hemijskih i fizičkih osobina materijala u zavisnosti od temperature. Ova analiza se izvodi tako što se ispitivani materijal postavlja u protočnu ili statičnu atmosferu sa kontrolisanim sastavom i po zadatom programu. Usled zagrevanja, promene u uzorku se pretvaraju u električni

signal koji se pojačava pomoću električnih uređaja i registruje na pisaču u funkciji temperature ili vremena (Mentus i Mioč, 1993). Termometrijske metode analize obuhvataju termogravimetrijske analize (TGA), diferencijalne termijske analize (DTA) i termometrijske titracije (Mišović i Ast, 1983).

Termogravimetrijska analize (TGA)

Kod ove termijske analize prati se promena mase uzorka prilikom zagrevanja. Primena ove metode je opravdana kada se tokom zagrevanja smanjuje masa ispitivanog uzorka, bilo da emituje isparljiva jedinjenja ili da reaguje sa gasovima iz atmosfere. Pošto promena mase zavisi od temperature i vremena, rezultati termogravimetrijskih ispitivanja se mogu koristiti pri praćenju kinetike reakcije. Dijagram dobijen postupkom termogravimetrije zove se termogram – TGA dijagram (Mentus i Mioč, 1993).

Diferencijalna termijska analiza (DTA)

Diferencijalna termijska analiza je tehnika kojom se vrši merenje i analiza temperaturnih razlika između ispitivanog uzorka i nekog termički inertnog etalona, prilikom njihovog zagrevanja pod identičnim uslovima. Ove temperaturske razlike se javljaju usled odvijanja različitih procesa u uzorku, koji su praćeni promenom entalpije. Ti fizički i hemijski procesi su: fazne transformacije, desorpcija adsorbovanih gasova i para, pirolitičke hemijske reakcije i termički aktivirane reakcije sa gasovima iz atmosfere. Za vreme trajanja ovih procesa temperatura uzorka može biti viša (egzotermni) ili niža (endotermni procesi) od temperature etalona. DTA kriva pokazuje zavisnost temperaturske razlike između ispitivanog uzorka i termički stabilnog etalona u funkciji temperature. Analiza termijskih osobina supstanci poznatog hemijskog sastava je osnovni cilj DTA (Mentus i Mioč, 1993). Termogravimetrija i diferencijalna termijska analiza su komplementarne tehnike. Opseg fenomena koji se mogu meriti sa DTA je veći nego sa TGA određivanjima. Prednost TGA je što omogućava da se opiše stehiometrija obuhvaćena hemijskim promenama koje su indicirane za vreme DTA egzotermnih ili endotermnih odstupanja od osnovne linije (Mišović i Ast, 1983)

2.4.7. Desorpcija metala i regeneracija biosorbenta

Primena biosorpcije kao procesa u okviru biotehnologije zavisi od efikasnosti regeneracije biosorbenta. Naime, neophodno je desorbovati, npr. metale iz zasićene biomase, koja je korišćena u tretmanu otpadnih voda sa metalima (ako je velika vrednost izdvojenog metala, poput zlata, platine); naročito je važno regenerisati biosorbent ako je njegova priprema/obrada skupa. Metali vezani na površini biosorbenta mogu se desorbovati sa adekvatnim eluentima (Gautam et al., 2014). Na izbor eluenta utiče tip biosorbenta i mehanizam biosorpcije (Wang & Chen, 2009). Moguće je ostvariti i selektivnu desorpciju za određene metale (Gadd, 2009). Razblažene kiseline (HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH), baze (NaOH), soli (NaCl, CaCl₂), kao i helatni agens, EDTA (Gupta et al., 2006) se mogu koristiti za desorpciju metala.

Rastvori za desorpciju treba da imaju sledeće karakteristike: da ne oštećuju dati biosorbent, da su neagresivni (umerene jačine), kako bi se postiglo što više ciklusa adsorpcija/desorpcija, da nisu skupi, da ne ugrožavaju životnu sredinu i da su efikasni (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Iako se sa HCl postiže veoma visok stepen desorpcije metala, nekoliko istraživanja je pokazalo da se smanjuje sposobnost vezivanja metala za regenerisane biosorbente zbog hidrolize polisaharida na površini biomase, koji su mesta vezivanja metala (Mehta & Gaur, 2005; Kikuchi & Tanaka, 2012).

U Tabeli 2.6. su predstavljena neka od nedavnih istraživanja u kojima je ispitivana desorpcija metala i regeneracija primenjenih biosorbenata, upotrebom odgovarajućih desorpcionih agenasa, eluenata, sa brojem ciklusa regeneracije.

Tabela 2.6.

Desorpcija nekih teških metala sa biosorbenata nakon procesa biosorpcije

Metal	Biosorbent	Tip biosorbenta	Eluent	Broj ciklusa	Vreme desorpcije (h)	Stepen regeneracije biosorbenta (%)	Referenca
Cd	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Pekarski ili pivski kvasac	0,1 M HCl	>6	1	95	(Yu et al., 2007)
	<i>Phragmites australis</i>	Biljka	0,1 M HCl	>3	1	98,5	(Southichak et al., 2006)
	Pirolizovani ostaci kafe	Biljka	destilovana voda	5	0,5	88,0-91,9	(Boonamnuayvitaya et al., 2004)
	<i>Streptomyces clavuligerus</i>	Bakterija	1 M Na ₂ SO ₄	-	-	>95	(Butter et al., 1998)
Pb	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Pekarski ili pivski kvasac	0,1 M HCl	>6	1	95	(Yu et al., 2007)
	<i>Gloeocapsa gelatinosa</i>	Bakterija	0,01 M EDTA	-	0,25x3	49,7	(Raungsomboon et al., 2006)
	<i>Phragmites australis</i>	Biljka	0,1 M HCl	>3	1	90,5	(Southichak et al., 2006)
	<i>Sargassum</i> sp.	Alga	0,05 i 0,1 M HNO ₃ ; 0,05 i 0,1 M HCl; 0,05 i 0,1 M Na ₂ EDTA	-	-	>95	(Martins et al., 2006)
Cu	<i>Spirogyra</i>	Alga	0,1 M HCl	-	0,25	95,3	(Gupta et al., 2006)
Cr	<i>Oedogonium hatei</i>	Alga	0,1 M NaOH	5	1	75	(Gupta & Rastogi, 2009)
	<i>Mucor hiemalis</i>	Gljiva	0,1 M NaOH	5	1,5	99	(Tewari et al., 2005)

2.4.8. Prednosti i nedostaci biosorpcije

Biosorbenti su obnovljivi ili otpadni materijali, tako da biosorpcija može biti jeftina, a efikasna biotehnologija za uklanjanje polutanata, zbog čega postoji mogućnost njene primene za tretman otpadnih voda, kako u razvijenim, tako i u zemljama u razvoju. Prednosti biosorpcije su: niska cena, visoka efikasnost, minimiziranje nastanka hemijskih i/ili bioloških muljeva, manja upotreba agresivnih sredstava, mogućnost regeneracije biosorbenta, mogućnost ponovnog iskorišćenja metala (Volesky, 2007; Gadd, 2009; Wang & Chen, 2009).

Primena biosorpcije u praksi zavisi, između ostalog, od mogućnosti regeneracije biosorbenta. Takođe, prilikom uklanjanja metala procesom biosorpcije treba uzeti u obzir troškove pripreme biosorbenta.

Razmatranjem karakteristika i primene procesa biosorpcije može se izvršiti poređenje sa tehnologijom jonske izmene, tako da se može izdvojiti sledeće (Volesky, 2007; Febrianto et al., 2009):

- ista oprema (npr. cevi, kolone, itd.) za tretman može se koristiti za obe vrste sorbenata;
- biosorbent je znatno jeftiniji (oko 10% cene jonoizmenjivača);
- za razliku od jonoizmenjivačkih materijala, biosorbenti su obnovljivi ili otpadni materijali;
- kraći je životni ciklus biosorbenta.

Biosorpcija je najefikasnija u slučaju tretmana velikih količina otpadnih voda koje sadrže relativno niske koncentracije metala, kao što su vode u finalnim tretmanima otpadnih voda. Na ovaj način se obezbeđuje da koncentracija metala u vodama posle tretmana bude niža od maksimalno dozvoljene, pre ispuštanja u životnu sredinu (Gautam et al., 2014).

Budući pravci razvoja biosorpcije mogu da uključuju rešavanje problema sa realnim industrijskim efluentima, koji sadrže više zagađujućih materija i primene naprednih tehnologija (Fomina & Gadd, 2014). Iskorišćeni biosorbenti su u osnovi biorazgradivi (sastoje se uglavnom od razložive organske materije), tako da se mogu

iskoristiti za dobijanje goriva procesom fermentacije, za dobijanje toplotne energije sagorevanjem ili kao đubrivo, ako je u pitanju kompost.

2.4.9. Komercijalni biosorbenti

Usled povećane primene u različitim oblastima, biosorpcija je privukla značajnu pažnju naučne zajednice i industrije; ona je danas u fokusu pošto se koriste prirodno raspoloživi, jeftini biomaterijali. Većina radova u literaturi se odnosi na šaržne, ređe na protočne sisteme i biosorpcione procese u reaktoru. Pored velikog broja naučnih radova koji su publikovani iz oblasti biosorpcije, razvijen je i izvestan broj патената koji se zasnivaju na procesu biosorpcije. Mnogi патenti su fokusirani na poboljšanje kapaciteta sorpcije bioloških materijala, kroz modifikaciju ili imobilizaciju sorbenata (Michalak et al., 2013).

Biosorbenti su najčešće u obliku praha, a finalna formulacija biosorbenata kao materijala („praškaste aktivne biomase”) treba da bude u odgovarajućem obliku, npr. peleta ili granula, pogodnih za primenu u protočnim sistemima. Granule bi trebalo da imaju odgovarajuće mehaničke karakteristike (čvrstoću i tvrdoću) i nizak otpor prenosu mase za jone metala u rastvoru (Volesky, 1990b). Primarna svrha imobilizacije je da se poveća mehanička čvrstoća korišćenjem minimalne količine materijala matriksa npr. alginata i agara. Imobilizacijom sa odgovarajućim polimerima dobijaju se stabilne granule biosorbenata pogodne za primenu u protočnim sistemima. Imobilizacija biomase algi se izvodi postavljanjem ćelija u matricu prirodnih polimera, kao što su: alginat, hitozan, hitin i derivati celuloze (Bayramoğlu & Arica, 2009).

Otpuštanje organskih materija iz biomaterijala može prouzrokovati sekundarno zagađenje, što bi ograničilo primenu biomaterijala za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda sa teškim metalima. Otpuštanje organskih materija iz biomaterijala je moguće sprečiti postupkom inkapsulacije (prevlačenje granula), a za tu namenu koriste se različiti polimeri, polivinilalkohol, alginat (Bayramoğlu & Arica, 2009), hitozan (Yang et al., 2011) hidrofилна poliuretanska pena (Alhakawati & Banks, 2004) i dr. Imobilizacija biomase osim poboljšanja mehaničke čvrstoće granula može obezbediti nekoliko prednosti poput lakšeg ponovnog korišćenja (regeneracije) i lakšeg odvajanja čvrste biomase iz tečnosti (Bayramoğlu & Arica, 2009).

Većina istraživanja iz oblasti biosorpcije izvedena je u laboratorijskim uslovima, u šaržnim sistemima ili protočnim sistemima (pakovane minikolone). Uopšteno, za biosorpciju se može zaključiti da je prenos tehnologije iz laboratorijskih uslova do primene u industriji relativno spor proces. Iako ovi procesi imaju veoma ograničenu implementaciju u industrijskim procesima ili proizvodima (Michalak et al., 2013), razni biomaterijali su u ranim 1990-im razvijeni u vidu proizvoda i nalaze se u prodaji. Neki od njih su: AlgaSORB™ (*Chlorella vulgaris*), AMT-BIOCLAIM™ (*Bacillus* MRA), Bio-fix, RANCO Bio-Beands (od različitih materijala uključujući i treset) (Volesky, 1990b; Garnham, 1997; Veglio' & Beolchini, 1997).

Kompanija B.V.SORBEX proizvela je niz sorbenata zasnovanih na različitim biomaterijalima, uključujući alge: *Sargassum natans*, *Ascophyllum nodosum*, *Halimeda opuntia*, *Palmyra pamata*, *Chondrus crispus*. Biosorbenti ove kompanije su efikasni u širokom opsegu pH, lako se regenerišu, a biosorpcija metala je efikasna i u prisustvu kalcijuma i magnezijuma (Volesky, 1990b).

AlgaSORB™ je imobilizovana slatkovodna alga *Chlorella* sp. na silika ili poliakrilamidnim gelovima. Ovaj materijal efikasno uklanja jone metala iz rastvora koncentracija 1-100 mg/L, do koncentracija ispod 1 mg/L. Poput jonoizmenjivačkih smola, AlgaSORB™ može izdržati više od 100 ciklusa (Kuyucak, 1990; Garnham, 1997).

AMT-BIOCLAIM™ (Viza Tech Ltd.) se sastoji od bakterija *Bacillus subtilis* i ima različite kapacitete sorpcije za navedene katjone: Pb 2,90 mmol/g, Cu 2,39 mmol/g, Zn 2,09 mmol/g, Cd 1,90 mmol/g i Ag 0,8 mmol/g, sa visokom efikasnošću, više od 99%, u razblaženim rastvorima (Kuyucak, 1990). Takođe može da se koristi za separaciju zlata, cinka i kadmijuma iz cijanidnih rastvora, pa je zato pogodan za finalne operacije uklanjanja metala (Atkinson et al., 1998).

Bio-fix je biosorbent sastavljen od različitih biomaterijala: tresetne mahovine (*Sphagnum* sp.), algi, kvasaca, bakterija i/ili vodene flore, koji su imobilisani u polisulfone visoke gustine. Granulisani Bio-fix je testiran na kiselim otpadnim vodama iz rudnika (Garnham, 1997). Rezultati su pokazali da je vezivanje Zn za Bio-fix četiri puta veće nego za jonoizmenjivačke smole. Afinitet metala je opadao prema sledećem nizu: $Al^{3+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$, a regeneracija biosorbenta se može izvršiti sa HCl ili HNO_3 , sa više od 120 ciklusa rada (Gupta et al., 2000).

2.5. Modelovanje procesa biosorpcije

2.5.1. Sorpcione izoterme

Adsorpcija je vezivanje jona i molekula za površinu drugog molekula, odnosno na dvodimenzionalnu površinu. Za razliku od apsorpcije, adsorpcija je isključivo površinska pojava.

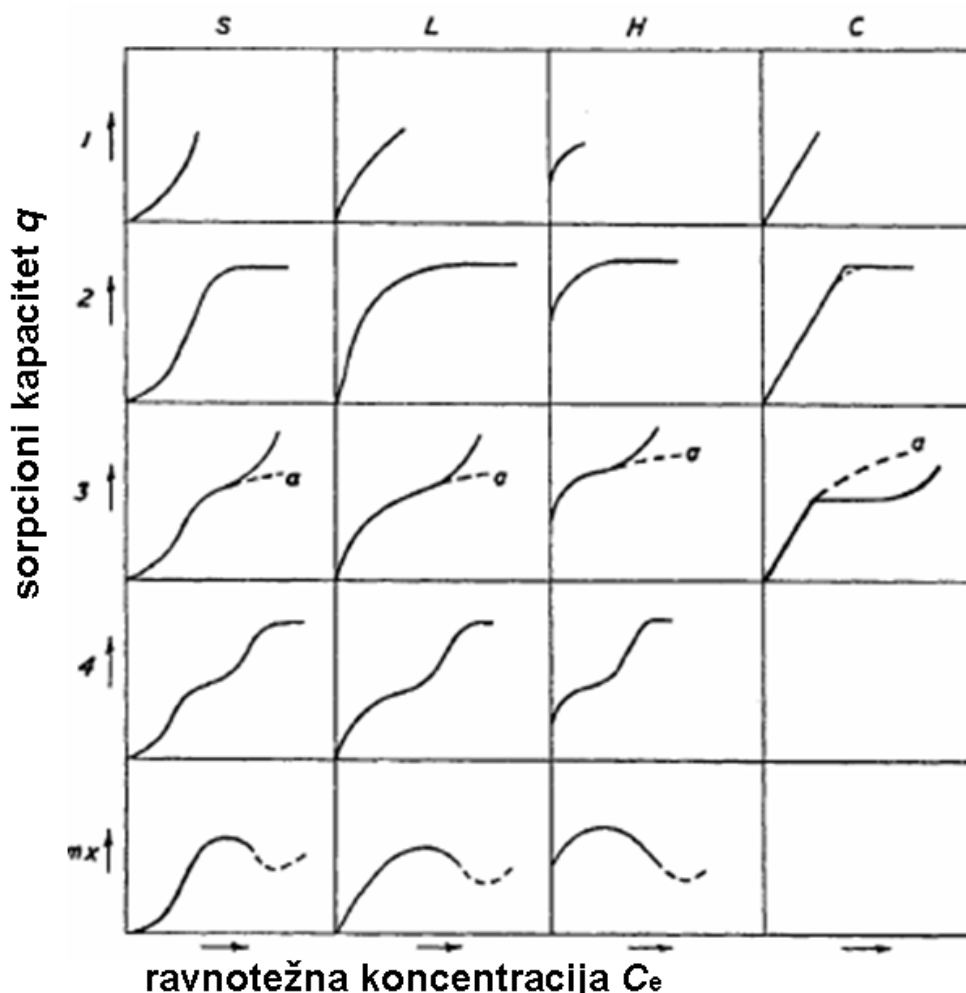
Adsorpcioni procesi u sistemu biosorbent-vodeni rastvor su složeni i odigravaju se po mehanizmima koji još uvek nisu potpuno razjašnjeni, kako sa aspekta samog mehanizma interakcije, tako i sa aspekta tipa uspostavljene veze, pa se zbog toga najčešće koristi termin sorpcija, koji obuhvata sve procese čiji je rezultat vezivanje rastvorene vrste za površinu čvrste faze (Lazarević, 2012). Sorpcija je izraz koji se može koristiti da se opiše bilo koji sistem gde sorbat (npr. atom, molekul, molekulski jon) interaguje sa sorbentom (tj. površinom čvrste supstance), što rezultira akumulacijom sorbata na granici sorbat - sorbent (Borda & Sparks, 2008). Biosorpcija se može svrstati u podkategoriju adsorpcije, gde je sorbent biološki matriks (Michalak et al., 2013). Sorpcione interakcije mogu biti fizičke (fizisorpcija), koje su međumolekulske i hemijske (hemisorpcija), koje su međuatomske (Lazarević, 2012).

Najznačajniji faktori koji utiču na sorpciju jona metala na površini čvrste faze su: elektronegativnost metala, naelektrisanje jona metala (sa porastom naelektrisanja raste i afinitet površine prema jonu), radijus hidratiranih jona (sa porastom hidratisanog radijusa raste i sorpcija), konstanta hidrolize jona metala (što je konstanta hidrolize veća bolja je sorpcija na površini čvrste faze) (McBride, 1994).

Izoterma kojom se opisuje proces sorpcije prikazuje funkcionalnu zavisnost između sorbovane količine supstance – sorbata na sorbentu (sorpcioni kapacitet), q_e (mmol/g ili mg/g) i njene ravnotežne koncentracije u ispitivanom medijumu - rastvoru, C_e (mmol/L ili mg/L), koji je u kontaktu sa sorbentom (Lazarević, 2012). Sorpcioni kapacitet q_e je najvažnija karakteristika sorbenta. Ova promenljiva zavisi od niza karakteristika sorbenta, kao što su: veličina pora i distribucija veličina čestica, specifična površina, kapacitet katjonske izmene, vrste funkcionalnih grupa na površini, kao i od uslova sredine (pH i temperatura). Sorpcioni kapaciteti biosorbenata su relativno niski u odnosu na dostupne komercijalne aktivne ugljeve. Uprkos tome,

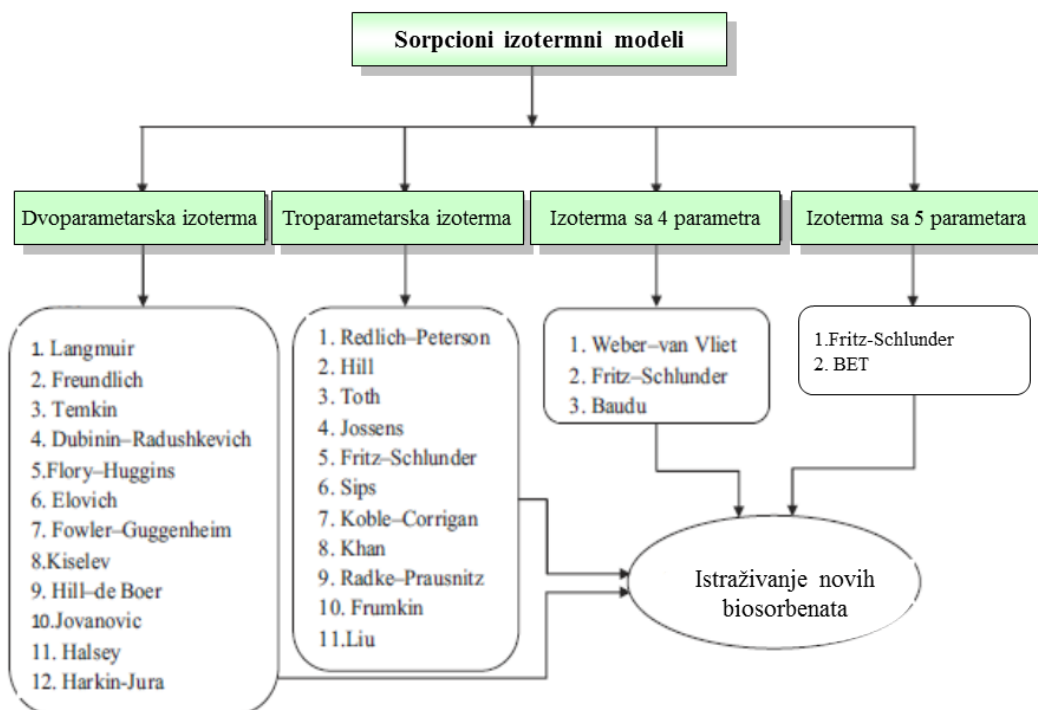
različiti tipovi biosorbenata su vrlo primenljivi zbog ekonomičnosti i drugih prednosti koje se ispoljavaju kroz uklanjanje jona metala biosorpcijom (Febrianto et al., 2009). Sorpciona izoterma objašnjava interakciju između biosorbenta i biosorbata i primenjenjuje se kako bi se odredio maksimum kapaciteta biosorpcije, tip površine biosorpcije (homogena ili heterogena) i povoljnost sorpcije (Harikishore et al., 2012).

Giles et al., 1960 su podelili izoterme u četiri glavne klase, prema inicijalnom nagibu. Na osnovu oblika gornjih delova krive u okviru svake klase su podgrupe. Na Slici 2.15. su predstavljene četiri glavne klase: S, L (tj. „Langmuir” tip), H („visokog afiniteta”) i C („konstantne raspodele”) izoterme i varijacije u svakoj klasi, koje su podeljene u podgrupe. L krive su najpoznatije, a kriva L2 se javlja u većini slučajeva adsorpcije.



Slika 2.15. Klasifikacija izotermi (Giles et al., 1960)

Sorpciona izoterma daje informaciju o raspodeli sorbovane supstance između tečne i čvrste faze, na različitim ravnotežnim koncentracijama. Određivanje sorpcione izoterme je neophodno kod svake primene (Chilton et al., 2002). Različiti tipovi ravnotežnih izotermnih modela (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Flory-Huggins, Elovich, Fowler-Guggenheim, Kiselev, Hill-de Boer, Jovanovic, Halsey, Harkin-Jura, Redlich-Peterson, Hill, Toth, Jossens, Fritz-Schlunder, Sips, Koble-Corrigan, Khan, Radke-Prausnitz, Frumkin, Liu, Weber-van Vliet, Baudu) se zasnivaju na tri osnovna pristupa (Demirbas & Kucuk, 1993; Malek & Farooq, 1996). Ti pristupi su: kinetika (Langmuir, 1916), termodinamika (Myers & Prausnitz, 1965; De Boer, 1968) i teorija potencijala (Dubinin, 1960). Sorpcione izoterme sa dva, tri, četiri i pet parametara su prikazane na Slici 2.16. i ti izotermni modeli mogu se primeniti za ispitivanja novih biosorbenata za uklanjanje polutanata iz otpadnih voda (Rangabhashiyam et al., 2014).



Slika 2.16. Prikaz izotermnih modela sorpcije koji se mogu primeniti u istraživanju novih biosorbenata (Rangabhashiyam et al., 2014)

Lengmirova sorpciona izoterma

Lengmir (Langmuir, 1918) je teoretski ispitivao adsorpciju gasova na čvrstim površinama, a kasnije je Lengmirova sorpciona izoterma korišćena i za opisivanje

sorpcije iz vodenih rastvora. Lengmirova jednačina se može prikazati u sledećem obliku:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

gde je C_e ravnotežna koncentracija (mmol/L ili mg/L), q_e ravnotežni sorpcioni kapacitet (mmol/g ili mg/g), q_m je Lengmirov kapacitet zasićenja monosloja, odnosno maksimalni sorpcioni kapacitet (mmol/g ili mg/g) i K_L je Lengmirova konstanta izoterme (L/mmol), povezana sa slobodnom energijom reakcije. Lengmirova izoterma je razvijena na osnovu sledećih pretpostavki (Volesky, 2004; Shen et al., 2009; Mitić, 2012):

1. postoji ograničen broj mesta za vezivanje koja su homogeno raspoređena na površini sorbenta;
2. ova mesta za vezivanje imaju isti afinitet za sorpciju u monosloju, a takođe su i energetski indentična;
3. ne postoji interakcija između sorbovanih molekula;
4. sorpcija je reverzibilna;
5. jedan molekul sorbata reaguje sa jednim aktivnim mestom.

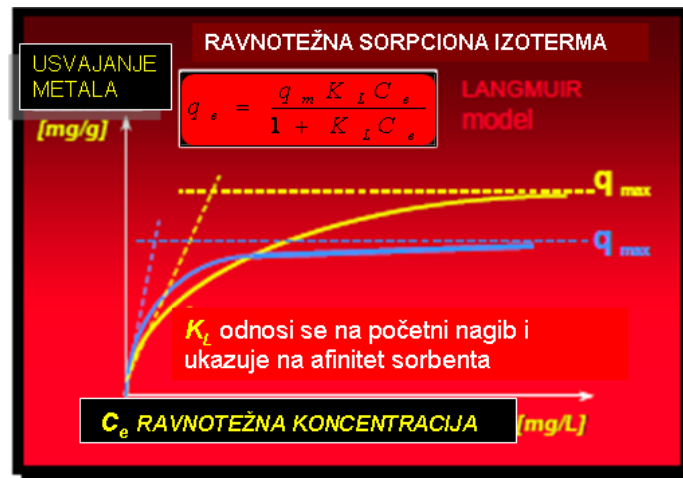
Izgled Lengmirove sorpcione izoterme je dat na Slici 2.17. Ova izoterma odgovara L-tipu (L2) sorpcione izoterme, prema klasifikaciji Giles et al., 1960. Kriva je konveksna, sa velikim početnim nagibom, a nagib se smanjuje sa porastom C_e , kako dolazi do porasta zasićenosti sorbenta. Pri niskim koncentracijama, Lengmirova izoterma je u vidu pravolinijske zavisnosti, odnosno odgovara modelu konstantne raspodele (Lazarević, 2012).

Ravnoteža je postignuta kada je stepen sorpcije na površini isti kao i stepen desorpcije sa površine. Na početku sorpcije brzina procesa je proporcionalna pokretačkoj sili, koja predstavlja razliku između količine sorbata na određenoj koncentraciji i količine koja može biti sorbovana na datoj koncentraciji. Pri ravnotežnoj koncentraciji, ova razlika je jednaka nuli (Tchobanoglous et al., 2003). Lengmirova jednačina izoterme je najčešće primenjivana u ispitivanjima biosorpcije. Potrebno je naglasiti da ova izoterma ne pruža uvid u mehanizam biosorpcije (Shen et al., 2009).

Ako je poznata vrednost Lengmirove konstante K_L , može se odrediti separacioni faktor (ili ravnotežni parametar) R_L , definisan kao:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (4)$$

gde je C_i početna koncentracija metala (mmol/L). Vrednost bezdimenzione konstante R_L ukazuje na tip izoterme: nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$) (Hall et al., 1966). R_L vrednost dodatno ukazuje na pogodnost i/ili selektivnosti za biosorpciju određenih jona metala sa izabranim biosorbentom (Ho et al., 2002), što može biti značajno za planiranje eksperimenata biosorpcije iz rastvora u kojima se nalazi više jona metala (Farooq et al., 2010).



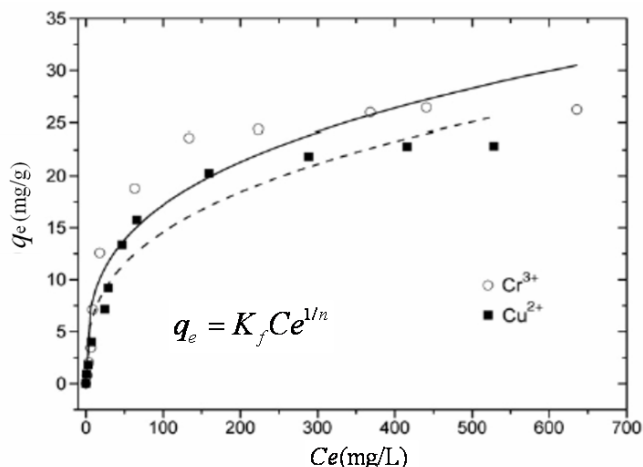
Slika 2.17. Lengmirova izoterma (Volesky, 2004)

Frojdnlilova sorpciona izoterma

Frojdnlil (Freundlich, 1906) je predložio empirijsku jednačinu kojom se opisuje proces sorpcije na neuniformnoj površini:

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

gde je K_F Frojdnlilova konstanta, koja je proporcionalna sorpcionom kapacitetu i $1/n$ je empirijski parametar intenziteta sorpcije. Frojdnlilova izoterma je empirijska jednačina koja pretpostavlja sorpciju na heterogenoj površini i može se primeniti u rasponu koncentracija od niskih do srednjih (Shen et al., 2009). Na Slici 2.18. je prikazan grafik Frojdnlilove izoterme sa zadatim K_F i $1/n$, za biosorpciju jona Cr^{3+} i Cu^{2+} na ljusci kikirikija.



Slika 2.18. Slaganje eksperimentalnih rezultata sa Frojndlihovom izotermom za biosorpciju jona Cr^{3+} i Cu^{2+} na ljusci kikirikija (eksperimentalni uslovi: pH 5,0, temperatura 20 °C, količina biomase (ljuske kikirikija) 10 g/L) $R^2=0,904$ i $0,936$ za Cr^{3+} i Cu^{2+} , redom (Witek-Krowiak et al., 2011)

Empirijski parametar $1/n$ ukazuje na energetsku heterogenost površine. Razlikuju se tri slučaja (Lazarević, 2012; Marjanović, 2013):

1. $1/n=1$, izoterma je linearna i tada je slobodna energija sorpcije ista pri svim koncentracijama sorbata. Tada su sorpciona mesta homogena i nema interakcije između sorbovanih vrsta. Izoterma je prihvatljiva na veoma niskim koncentracijama sorbata:

$$q_e = K_f C_e \quad (6)$$

2. $1/n < 1$, izoterma je konveksna, a sa porastom koncentracije sorbata raste slobodna energija sorpcije. Ova izoterma je karakteristična za sisteme kod kojih je sorpcija smanjena pri nižim koncentracijama sorbata. Što je vrednost $1/n$ bliža nuli, energetska heterogenost površine je veća.
3. $1/n > 1$, izoterma je konkavna, kako raste koncentracija sorbata, opada slobodna energija za dalju sorpciju. Karakteristična je za sisteme kod kojih sorbovane čestice sorbata pospešuju dalju sorpciju.

Jednačina Frojndlihove izoterme posebno je pogodna za heterogene sisteme. Kao što je već istaknuto, ova izoterma se ne može primeniti za opisivanje sorpcije iz rastvora koji sadrži visoke koncentracije polutanata. Međutim, istraživači se retko suočavaju sa tim problemom, pošto se u većini biosorpcionih istraživanja koriste niske do srednje vrednosti koncentracija teških metala (Febrianto et al., 2009).

Sips ili Lengmir-Frojdlihova sorpciona izoterma

Lengmir je razmatrao i slučaj kada molekul zauzima dva mesta. U takvim slučajevima, na osnovu originalne Lengmirove izoterme, pod pretpostavkom da su brzine adsorpcije i desorpcije proporcionalne sledećim izrazima: $(1 - \theta)^2$ i θ^2 , gde je θ stepen pokrivenosti površine, može se izvesti jednačina (Sips, 1948):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C(1 - \theta)^2 - k_d \theta^2 \quad (7)$$

Za uslove ravnoteže primenjuje se Sipsova sorpciona izoterma:

$$q_e = q_m \frac{bC_e^{1/n}}{1 + bC_e^{1/n}} \quad (8)$$

gde su: q_m maksimalni sorpcioni kapacitet monosloja, b i n konstanta i eksponent Sipsove izoterme. Sipsova konstanta b je u vezi sa energijom sorpcije, a konstanta n karakteriše heterogenost sistema. Konstanta n ima dve granične vrednosti, za koje Sipsova izoterma ima: Lengmirov oblik za $n=1$ i Frojdlihov oblik za veoma visoke vrednosti (Blázquez et al., 2010).

Sipsova izoterma predstavlja kombinaciju Lengmirove i Frojdlihove izoterme. Ime Lengmir-Frojdlih potiče od same karakteristike jednačine: pri niskim koncentracijama sorbata Sipsova jednačina se svodi na Frojdlihovu izotermu; na visokim koncentracijama sorbata pretpostavlja se monoslojna sorpcija, karakteristična za Lengmirovu izotermu (Sips, 1948).

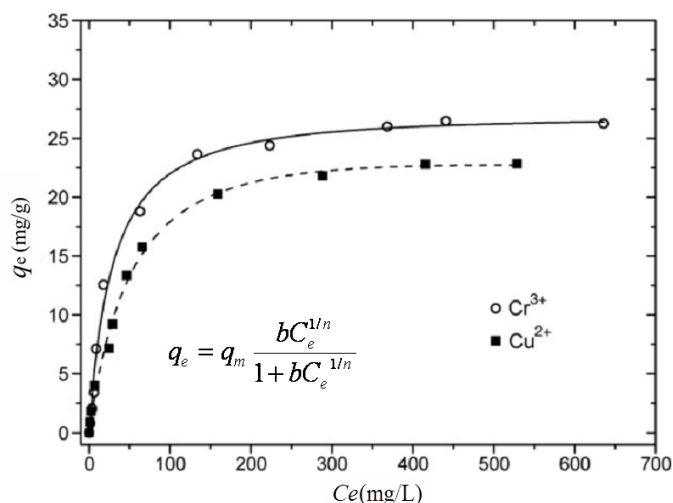
U Tabeli 2.7. su navedene jednačine izotermi i njihovog linearnog oblika.

Tabela 2.7.

Izoterme i njihov linearni oblik

	Izoterma	Linearni oblik	Grafičko predstavljanje
Lengmir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e
Frojdlih	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln K_f$	$\ln(q_e)$ vs. $\ln(C_e)$
Sips	$q_e = q_m \frac{bC_e^{1/n}}{1 + bC_e^{1/n}}$	$\frac{C_e^{1/n}}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m} C_e^{1/n}$	$\frac{C_e^{1/n}}{q_e}$ vs. $C_e^{1/n}$

Sipsov model se koristi za predviđanje ponašanja heterogenih sorpcionih sistema (Gunay et al., 2007) i nema ograničenja zbog porasta koncentracije sorbata, kao što je slučaj kod Frojndlihove izoterme (Foo & Hameed, 2010). Krive na Slici 2.19. predstavljaju Sipsove izoterme za biosorpciju jona Cr^{3+} i Cu^{2+} na ljusci kikirikija.



Slika 2.19. Slaganje eksperimentalnih rezultata sa Sipsovom izotermom za biosorpciju jona Cr^{3+} i Cu^{2+} na ljusci kikirikija (eksperimentalni uslovi: pH 5,0, temperatura 20 °C, količina biomase (ljuske kikirikija) 10 g/L) $R^2=0,994$ i $0,993$ za Cr^{3+} i Cu^{2+} redom (Witek-Krowiak et al., 2011)

Sipsova izoterma daje dobro slaganje rezultata sa modelom kod biosorpcije teških metala, sa visokom vrednošću koeficijenta determinacije (R^2) (Senthilkumar et al., 2007; Basha et al., 2008; Apiratikul and Pavasant, 2008). Po pravilu, svi parametri Sipsove izoterme, q_m , b i n , su kontrolisani radnim uslovima, kao što su pH, temperatura, koncentracija, itd. (Pérez-Marín et al., 2007; Febrianto et al., 2009).

2.5.2. Kinetika procesa biosorpcije

Sorpcija predstavlja ravnotežni proces; vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže između rastvora sorbata i čvrstog sorbenta može biti veoma različito, od par sekundi do nekoliko časova. Dostizanje zasićenja sorbenta zavisi od brzine sorpcionog procesa i vremena kontakta između rastvora sorbata i sorbenta (Marjanović, 2013).

Ispitivanja u sorpcionoj ravnoteži su važna kako bi se odredila kinetika procesa biosorpcije. Takođe je potrebno da se identifikuje tip sorpcionog mehanizma u datom

sistemu. Podaci o kinetici usvajanja metala su neophodni da bi se izabrali optimalni uslovi za što bolje uklanjanje metala u šaržnom sistemu (Febrianto et al., 2009).

Kinetika sorpcije se izražava kao brzina uklanjanja sorbata, koja kontroliše vreme zadržavanja sorbata na granici čvrsto-tečno. U praksi, kinetička ispitivanja su sprovedena u šaržnim sistemima koristeći različite početne koncentracije sorbata, doze sorbenta, veličine čestica, brzine mešanja, pH vrednosti i temperature, sa različitim sorbentima i vrstama sorbata. Linearna regresija se koristi za određivanje najpodesnije jednačine kojom se opisuje kinetika procesa. Kao dodatni korak, linearizacija najmanjih kvadrata je postupak koji se takođe može primeniti na linearno transformisane jednačine brzine hemijske reakcije za potvrđivanje eksperimentalnih podataka, kao i na jednačine brzine hemijske reakcije, koristeći koeficijente determinacije (Ho, 2006).

Kako bi se razumela kinetika sorpcije i faza ograničenja brzine, razvijeno je nekoliko kinetičkih modela. Modeli koji se koriste za ispitivanje eksperimentalnih podataka mogu se podeliti u dve glavne grupe: modeli zasnovani na reakciji i modeli zasnovani na difuziji (Al-Degs et al., 2006). Modeli zasnovani na reakciji su: pseudo-prvog, pseudo-drugog reda, prvog reda povratne reakcije (Baral et al., 2006), Elovich, Ritchie (Febrianto et al., 2009), Adam-Bohart-Thomas (Djeribi & Hamdaoui, 2008), Bhattacharya-Venkobachar prvog reda (Sag & Aktay, 2002). Modeli zasnovani na difuziji opisuju proces difuzije kroz film i/ili uključuju međučestičnu difuziju i to su: Weber-Morris, Dumwald-Wagner i modeli difuzije kroz homogenu površinu (Qiu et al., 2009).

Modeli zasnovani na reakciji, za opisivanje kinetike sorpcije jona metala iz vodenih rastvora, se baziraju na fizičko-hemijskim principima hemijske kinetike. Red brzine hemijske reakcije označava broj parametara koji utiču na brzinu odigravanja reakcije, odnosno on predstavlja zbir eksponenata nad koncentracijama u izrazu za brzinu hemijske reakcije. U zavisnosti od broja parametara koji utiču na brzinu odigravanja procesa, izraz koji opisuje kinetiku određenog hemijskog procesa može biti manje ili više složen. Koristeći osnovne modele kinetike hemijskih reakcija, istraživači koji su se bavili reakcionim modelima usmeravali su svoja ispitivanja na definisanje parametara koji direktno ili indirektno utiču na brzinu sorpcije.

Kada jednačina kinetike sadrži koncentracije više reaktanata, integraljenje takvog izraza je mnogo složenije nego kada je brzina proporcionalna koncentraciji samo

jednog reaktanta podignutoj na neki stepen. Tada se, ukoliko eksperimentalni uslovi dozvoljavaju, može izolovati zavisnost brzine od samo jedne komponente, pri čemu se sve ostale posmatraju u dovoljno velikom višku, tako da brzina ne zavisi od promene njihovih koncentracija. Na taj način, ako se radi npr. o reakciji sa dve komponente, brzina trošenja obe komponente je ista, ali je promena koncentracije komponente koja je u višku, u toku trajanja reakcije, zanemarljiva. U tim uslovima, reakcija drugog reda se naziva reakcijom pseudo-prvog reda. Svođenje reakcije višeg reda na reakciju pseudo-reda je značajno u slučajevima kada se ispituje kinetika nekog višekomponentnog sistema (Dondur, 1992). Reakcija pseudo- n -tog reda je ona kod koje se promene koncentracija svih, osim jednog reaktanta, $[R_1]$, mogu zanemariti, pa se dobija jednačina oblika:

$$v = k_n' [R_1]^n \quad (9)$$

Kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, zasnovani na reakciji i Weber i Morrisov model, zasnovan na difuziji, su najviše korišćeni modeli za proučavanje kinetike biosorpcije teških metala i kvantifikovanje mere usvajanja u ovim ispitivanjima (Febrianto et al., 2009).

Model pseudo-prvog reda

Lagergrenov model pseudo-prvog reda izražava se u sledećem obliku (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

gde su q_e i q_t (mg/g) mase jona metala sorbovanih u ravnoteži po jedinici mase sorbenta i u datom vremenu t (min), redom; k_1 (1/min) je konstanta brzine modela pseudo-prvog reda za sorpcioni proces. Integraljenjem za granične uslove: $t=0, q_t=0$ i $t=t, q_t=q_t$, jednačina (10) dobija oblik:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (11)$$

Za praktično korišćenje, pri analizi kinetičkih parametara, jednačina (11) se može prevesti u linearni oblik:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (12)$$

Jednačina je primenljiva na eksperimentalne rezultate, ali generalno se razlikuje od jednačine pravog prvog reda u sledećem (Gerente et al., 2007):

1. parametar $k_1 = (q_e - q_t)$ ne predstavlja broj dostupnih mesta;
2. parametar $\log(q_e)$ je podesiv parametar, koji često nije jednak odsečku zavisnosti $\log(q_e - q_t)$ od t . U reakciji sorpcije prvog reda, $\log(q_e)$ je odsečak iz zavisnosti $\log(q_e - q_t)$ od t .

Za modelovanje procesa biosorpcije može da se koristi Lagergrenov model pseudo-prvog reda. Podaci dobijeni eksperimentom unose se u prethodnu jednačinu, pri čemu ravnotežni sorpcioni kapacitet q_e mora biti poznat. U mnogim slučajevima q_e je nepoznato i pošto je hemisorpcija nemerljivo spora, količina sorbovane supstance je tada još uvek značajno manja od ravnotežne količine. U većini slučajeva navedenih u literaturi, jednačina pseudo-prvog reda ne opisuje proces uklanjanja sorbata za čitav opseg vremena kontakta. Model pseudo-prvog reda je generalno primenljiv na početku sorpcionog procesa, za prvih 20-30 minuta, odnosno ovaj model najbolje opisuje rane faze sorpcionih procesa, obično do stepena sorpcije od 20-30%, u odnosu na početnu koncentraciju sorbata (Gerente et al., 2007; Mitić, 2012).

Ako u grafičkom prikazu zavisnosti $\log(q_e - q_t)$ od vremena t postoje velika odstupanja od prave linije, reakcija se ne može klasifikovati kao pseudo-prvog reda. Pregledom radova gde je primenjen ovaj model uočeno je da matematička jednačina kojom je modelovan proces daje vrednosti q_e koje odstupaju od vrednosti q_e dobijenih eksperimentom. To ukazuje na nefunkcionalnost modela pseudo-prvog reda za modelovanje kinetike biosorpcije teških metala (Febrianto et al., 2009). Kvantitativnom analizom uočava se da su modelom dobijene vrednosti q_e niže od eksperimentalno dobijenih vrednosti. Faktori odgovorni za neslaganje su, verovatno, određeni prisustvom graničnog sloja ili eksternog otpora koji kontroliše početak procesa sorpcije (Vijayaraghavan et al., 2006).

Model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda je izražen kao (Ho & McKay 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

Integraljenjem jednačine (13) za granične uslove $t = 0, q_t=0$ i $t=t, q_t=q_t$, dobija se oblik:

$$q_t = \frac{1}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (14)$$

Početna brzina biosorpcije h je predstavljena izrazom (Ho & McKay, 1998):

$$h = k_2 q_e^2 \quad (15)$$

Vrednosti ravnotežne konstante brzine sorpcije pseudo-drugog reda, k_2 (g/(mg min)) i ravnotežni adsorpcioni kapacitet q_e se računaju na osnovu odsečka i nagiba prave, sa grafika $t/q_t=f(t)$. Pri višoj početnoj koncentraciji sorbata, više vremena je potrebno za uspostavljanje ravnoteže i tada vrednost k_2 opada (Marjanović, 2013).

Jednačina pseudo-drugog reda se može posmatrati kao posebna vrsta Lengmirove kinetike (Gupta & Bhattacharyya, 2011), uz sledeće pretpostavke: (1) konstantna koncentracija sorbata u vremenu i (2) ukupan broj mesta za vezivanje zavisi od ravnotežne količine sorbovanog sorbata. Jedna od prednosti jednačine pseudo-drugog reda je da je procena vrednosti q_e veoma malo osetljiva na uticaje slučajnih eksperimentalnih grešaka (Marjanović, 2013).

Ho (2006) je izvršio evaluaciju modela, koristeći linearne i nelinearne metode za određivanje parametara kinetičkog modela pseudo-drugog reda. U svojim istraživanjima on je izabrao kadmijum kao težak metal i paprat kao biosorbent. Kinetički model pseudo-drugog reda može biti linearizovan na četiri različita načina, kao što je prikazano u Tabeli 2.8. Uočeno je da postoji neslaganje između dobijenih parametara kinetike iz četiri linearna oblika kinetičkog modela pseudo-drugog reda.

Tabela 2.8.

Linearni oblici kinetičkog modela pseudo - drugog reda (Ho, 2006)

Tip	Linearni oblik	Grafičko predstavljanje
Tip 1	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	$\frac{t}{q_t}$ vs. t
Tip 2	$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{kq_e^2}\right)\frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{q_t}$ vs. $\frac{1}{t}$
Tip 3	$q_t = q_e - \left(\frac{1}{kq_e}\right)\frac{q_t}{t}$	q_t vs. $\frac{q_t}{t}$
Tip 4	$\frac{q_t}{t} = kq_e^2 - kq_e q_t$	$\frac{q_t}{t}$ vs. q_t

Linearni oblik kinetičkog modela pseudo-drugog reda Tip 1, ima najveći koeficijent determinacije R^2 i u biosorpciji on je ujedno i najčešće korišćeni linearni oblik ovog modela.

Pregledom radova iz oblasti biosorpcije utvrđeno je da je za opisivanje kinetike najčešće korišćen model pseudo-drugog reda. U većini sistema, koeficijent determinacije R^2 je veći od 0,98. Takođe, izračunate vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta q_e su veoma dobro usaglašene sa eksperimentalnim podacima. Stoga se, u poređenju sa modelom pseudo-prvog reda, ovaj model smatra pogodnijim za predstavljanje kinetičkih podataka u procesima biosorpcije. Ovo upućuje da na ograničenje brzine biosorpcije teških metala utiče hemisorpcija, koja uključuje deljenje ili razmenu elektrona između sorbenta i sorbata. U procesima hemisorpcije model pseudo-drugog reda je dominantniji u odnosu na model pseudo-prvog reda, pošto uzima u obzir međumolekulske interakcije sorbent-sorbat. U drugim slučajevima biosorpcije, difuzija za razliku od hemijske reakcije, predstavlja korak koji ograničava brzinu (Febrianto et al., 2009).

Model unutarčestične difuzije

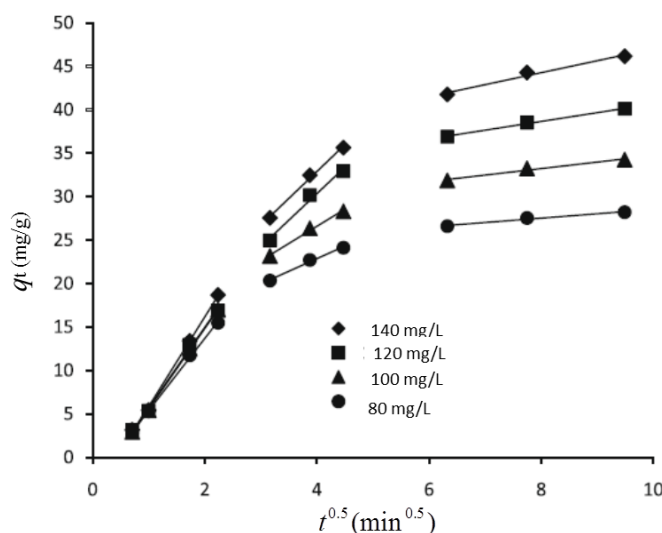
Proces je kontrolisan difuzijom ako njegova brzina zavisi od brzine kojom komponente difunduju kroz film ili česticu. Transfer mase se odigrava u dva koraka difuzije (Veličković, 2013):

- 1) difuzija iz glavnog rastvora vrši se kroz granični sloj („film transport“) do površine čestice, i
- 2) intračestičnom (unutrašnjom) difuzijom sa površine ka centru čestice.

Intračestična difuzija može biti površinska difuzija, difuzija unutar pora, ili kombinacija obe. Dijagram zavisnosti količina vezanog adsorbata od kvadratnog korena vremena ($t^{1/2}$) može se primeniti za procenu stepena unutarčestične difuzije u linearnom opsegu. Kada je difuzija čestica adsorbata u strukturi adsorbenta korak koji ograničava brzinu adsorpcije, može se prikazati jednačinom modela Weber & Morris (1963) unutarčestične difuzije:

$$q = K_{id}t^{0,5} + C \tag{16}$$

gde je q kapacitet sorpcije jona metala tokom vremena t (min) i K_{id} ($\text{mg/g min}^{0.5}$) je konstanta brzine unutarčestične difuzije. C je odsečak koji daje informacije o debljini graničnog sloja. Vrednosti K_{id} i C dobijaju se sa grafika zavisnosti q od $t^{1/2}$. Weber & Morris (1963) su ustanovili da, u mnogim slučajevima adsorpcije iz rastvora lako rastvorljivih supstanci (veoma homogenih rastvora), adsorpcija rastvorene supstance varira srazmerno $t^{0.5}$, više nego sa vremenom kontakta t . Ukoliko je unutarčestična difuzija jedini korak kontrole brzine, grafik zavisnosti q od $t^{1/2}$ je linearan i prolazi kroz koordinatni početak, $C=0$. Ukoliko je $C>0$ i film i unutarčestična difuzija utiču na brzinu (Svilović et al., 2009; Munagapati et al., 2010; Yakout & Elsherif, 2010). U istraživanjima kinetike biosorpcije, na graficima zavisnosti q od $t^{1/2}$ uočavaju se multimodalne krive sa tri različita regiona. Početna, oštrija regija odgovara usvajanju od strane spoljne površine – difuziji sorbata kroz rastvor do spoljašnje površine biosorbenta ili do graničnog sloja. Druga faza se odnosi na postepenu biosorpciju i odražava međučestičnu difuziju, kao korak kontrole brzine. Poslednji region, zaravnjeni, odgovara uspostavljanju ravnoteže u sistemu, gde unutarčestična difuzija slabi zbog ekstremno niske koncentracije sorbata koja ostaje u rastvoru (Munagapati et al., 2010; Ofomaja, 2010). Iz nagiba ovih krivih određuje se brzina svakog od tih koraka. Prikaz primera unutarčestične difuzije za biosorpciju Pb(II) piljevinom *Mansonia altissima* dat je na Slici 2.20.



Slika 2.20. Slaganje eksperimentalnih rezultata sa modelom unutarčestične difuzije za biosorpciju Pb(II) piljevinom *Mansonia altissima* pri različitim koncentracijama (doza biosorbenta 2g/L; pH rastvora 5,0; brzina mešanja 200 o/min; temperatura 299K) (Ofomaja, 2010)

2.5.3. Termodinamika sorpcije

Sa stanovišta hemijske termodinamike i za određivanje spontanosti procesa potrebno je poznavati i termodinamičke funkcije stanja, kao što su: promena Gibsove slobodne energije (ΔG), promena entalpije (ΔH) i promena entropije (ΔS). Ovi parametri se mogu izračunati korišćenjem ravnotežnih konstanti koje se menjaju sa temperaturom (Mitić, 2012). Promena Gibsove slobodne energije (ΔG) je data sledećim izrazom:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (17)$$

U literaturi, konstanta ravnoteže K i termodinamički parametri su određivani na različite načine (Lazarević, 2012). K je ravnotežna konstanta čija vrednost je bezdimenziona (Milonjić, 2007) i može se izračunati na osnovu Lengmirove konstante, K_L (najčešće) (Xin et al., 2007; Gautam et al., 2014), Frojndlihove konstante, K_F (Xin et al., 2007) ili koeficijenta distribucije $K_D=q_e/C_e$ (Xin et al., 2007; Munagapati et al., 2010). Lengmirove i Frojndlihove konstante se dobijaju iz linearnog oblika njihovih jednačina (Milonjić, 2007).

Da li je proces biosorpcije egzoterman ili endoterman može se utvrditi preko toplote sorpcije. Ova termodinamička karakteristika najčešće se može izvesti iz van't Hoffove jednačine, kojom se povezuje Lengmirova konstanta K_L sa temperaturom (Febrianto et al., 2009):

$$K_L = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (18)$$

Promene entalpije i entropije su povezane sa ravnotežnom konstantom K , preko sledećeg izraza:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (19)$$

tako da bi zavisnost K od $1/T$ trebalo da bude pravolinijska. Promena entalpije (ΔH) i promena entropije (ΔS) se mogu dobiti iz nagiba i odsečka, sa grafika $K=f(1/T)$. Promena Gibsove energije (ΔG) se može odrediti korišćenjem jednačine:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (20)$$

Kada su vrednosti ΔG negativne, sorpcija je spontan proces. Za vrednosti ΔG do -20 KJ/mol, govori se o fizičkoj adsorpciji, koja nastaje kao rezultat elektrostatičke

interakcije između sorbenta i sorbata; za ΔG manje od -40 KJ/mol radi se o hemisorpciji, koja uključuje transfer sorbata iz rastvora na površinu sorbenta i razmenu elektrona, uz formiranje hemijske veze (Zafar et al., 2015). ΔH je korišćeno za identifikaciju prirode adsorpcije. Kada je vrednost ΔH pozitivna, sorpcioni proces ima endotermnu prirodu, a nasuprot tome, negativna vrednost ukazuje na egzotermnu prirodu. Pozitivne vrednosti ΔS potvrđuju da je reč o fizičkoj sorpciji, što je u skladu sa relativno niskim vrednostima ΔG (Tewari et al., 2005; Sawalha et al., 2007; Liu & Liu, 2008; Bhatnagar et al., 2010). Pozitivne vrednosti ΔS ukazuju na povećanu neuređenost na granici čvrsto-tečno tokom sorpcionog procesa (Kumar et al., 2006; Ansari et al., 2011). Neuređenost u sistemu se ostvaruje kroz zamenu sorbovanih molekula vode sa molekulima sorbata. Bolja sorpcija na višim temperaturama može se pripisati povećanju veličine pora i/ili aktivaciji površine sorbenta (Jain, 2001). U većini slučajeva je proces biosorpcije bio spontan i endoterman proces (Tunali et al., 2006).

2.5.4. Statistički pokazatelji performansi modela

Određivanje karakteristika modela predstavlja složen postupak kojim se ispituje sposobnost razvijenog modela da u realnim uslovima da tačna predviđanja (Antanasijević, 2014). Kada se proučavaju uzajamne veze statističkih obeležja, utvrđuje se oblik, smer i jačina povezanosti. Skup statističkih metoda kojima se to postiže nosi naziv teorija korelacije, a osnovni pokazatelji korelacionih veza su: koeficijent korelacije i jednačine regresije. Koeficijent determinacije R^2 predstavlja meru jačine linearne veze, dok se kvadratni koren ovog koeficijenta zove (Pirsonov) koeficijent korelacije (Vukadinović i Popović, 1996). Koeficijent determinacije R^2 , koji predstavlja varijabilnost zavisne promenljive (varijanse oko srednje vrednosti) koristi se za analizu stepena slaganja – usklađenosti kinetičkih modela i modela izotermi sa eksperimentalnim podacima (Karadag et al., 2007). Trebalo bi da ovaj koeficijent bude što bliži jedinici, što znači da je niska vrednost rezidualne sume kvadrata, pa tako i rasipanje vrednosti oko regresije. Tokom poslednjih decenija, linearna regresija je bila jedna od najpouzdanijih tehnika za određivanje odnosa između promenljivih (Kumar, 2006). Korišćena je za kvantifikovanje distribucije sorbata, matematičku analizu sorpcionih sistema (Lataye et al., 2008) i proveru doslednosti i teorijskih pretpostavki za

izotermni model (Boulinguez et al., 2008). Lista statističkih pokazatelja performansi modela je data u Tabeli 2.9.

Tabela 2.9.

Lista statističkih pokazatelja performansi modela (Foo & Hameed, 2010)

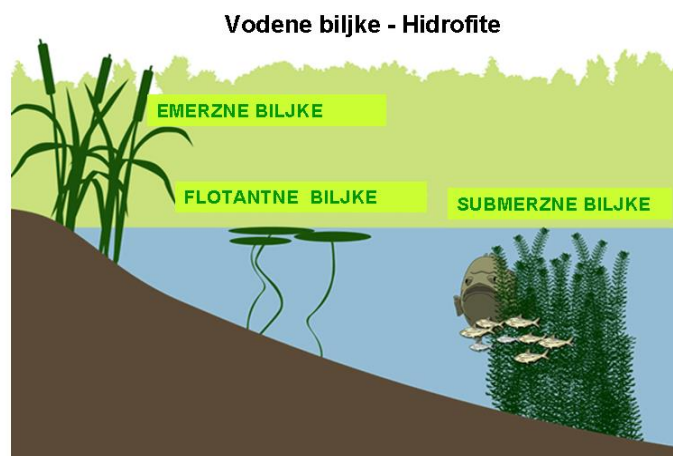
Statistički pokazatelj performansi modela	Skraćenica	Jednačina	Referenca
Zbir kvadrata grešaka	<i>SSE/ERRSQ</i>	$\sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})_i^2$	(Kumar & Sivanesan, 2006)
Funkcija hibridne frakcione greške	<i>HYBRID</i>	$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2$	(Ng et al., 2002)
Srednja relativna greška	<i>ARE</i>	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right]_i$	(Kapoor & Yang, 1989)
Zbir apsolutnih grešaka	<i>EABS</i>	$\sum_{i=1}^n [q_{\text{cal}} - q_{\text{exp}}]_i$	(Ng et al., 2003)
Marquardtova procentna standardna devijacija	<i>MPSD</i>	$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2}$	(Marquardt, 1963)
Koeficijent determinacije	R^2	$\frac{(q_{\text{exp}} - \overline{q_{\text{cal}}})^2}{\sum (q_{\text{exp}} - \overline{q_{\text{cal}}})^2 + (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2}$	(Boulinguez et al., 2008)
Spirmanov koeficijent korelacije	r_s	$1 - \frac{6}{n(n-1)^2} \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})_i^2$	(Boulinguez et al., 2008)
Standardna devijacija relativnih grešaka	S_{RE}	$\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})_i - \text{ARE}]_i^2}$	(Boulinguez et al., 2008)
Nelinearni hi - kvadrat test	χ^2	$\sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2$	(Boulinguez et al., 2008)
Prosečna relativna standardna greška	<i>ARS</i>	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2}{n-1}}$	

Nekoliko statističkih pokazatelja performansi modela (zbir kvadrata grešaka, hibridna frakciona funkcija greške, zbir apsolutnih grešaka, srednja (prosečna) relativna greška, Marquardt's procenat standardne devijacije, koeficijent determinacije (koeficijent linearne korelacije), Spearmanov koeficijent korelacije, standardna devijacija relativnih grešaka, nelinearni hi-kvadratni test (koeficijent neodređenosti, zbir normaliziranih grešaka) (Tabela 2.9.) se u poslednje vreme dosta koriste (Kumar et al., 2008). Istovremeno, sa razvojem kompjuterske tehnologije tokom 1980', olakšan je razvoj nelinearnog modelovanja izoterma (Boulinguez et al., 2008). Nasuprot linearnom modelu, nelinearna regresija obično uključuje minimiziranje ili maksimiziranje distribucije greške (između eksperimentalnih podataka i onih predviđenih izotermom), na osnovu kriterijuma konvergencije (Kumar et al., 2008).

2.6. *Myriophyllum spicatum* L. (drezga, krocanj)

Hidrofite (vodene biljke) obuhvataju složenu grupu različitih adaptivnih biljaka koje naseljavaju razne vodene basene, odnosno prilagođene su životu u vodenim sredinama. U zavisnosti od toga da li žive ispod, iznad ili na površini vode, mogu se podeliti na emerzne, flotantne i submerzne (Slika 2.21.). Uronjene ili submerzne biljke su celim telom uronjene u vodu i imaju veliku ulogu u obrastanju vodenih površina (vrste rodova *Potamogeton*, *Myriophyllum*, *Elodea*, *Najas*, *Zostera*, *Aldrovanda*, itd.). Mogu se podeliti u dve grupe, u zavisnosti od toga da li se ukorenjuju ili ne.

Myriophyllum je rod od oko 40 vrsta slatkovodnih vodenih biljaka, kosmopolitskog staništa, iz familije *Haloragidaceae*. Ime potiče od grčke reči "myrios"- bezbrojan i „phyllon“, što znači list. Ove submerzne vodene biljke imaju končaste listove koji su vertikalno raspoređeni oko stabljike i daju utisak velikog broja (Marin i Tatić, 1997; Environment Canada, 2015). Ovom rodu pripada i vrsta *Myriophyllum spicatum* L. (drezga, krocanj).



Slika 2.21. Prikaz različitih grupa vodenih biljaka u zavisnosti od toga da li žive ispod, iznad ili na površini vode

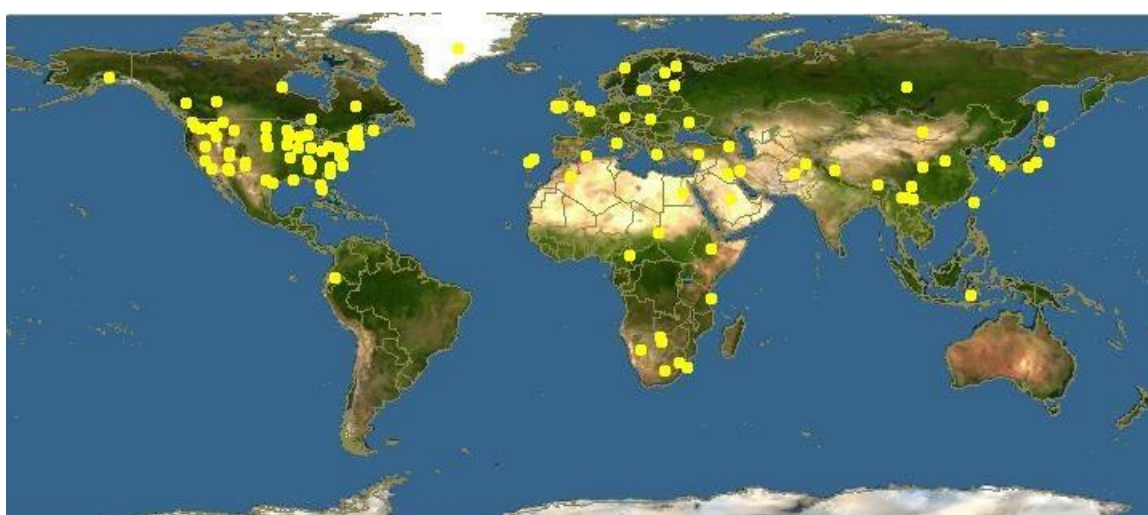
Opis i karakteristike

Submerzna biljka *Myriophyllum spicatum* L. (drezga, krocanj, eng. *Eurasian water-milfoil*), čije ime bi značilo biljka sa velikim brojem izdijeljenih listova i klasastim – „*spicatum*“ cvetovima, je kosmopolitska biljka, koja ima karakter invazivne biljke. Na Slici 2.22. je prikazana *M. spicatum*.

M. spicatum je autohtona u Evropi, Aziji (Evroaziji, odakle je i izvedeno njeno ime na engleskom jeziku) i severnoj Africi, dok je u severnoj Americi alohtona. Stoga, ova vodena biljka raste na svim kontinentima, izuzev Antartika (Couch & Nelson, 1985) (Slika 2.23.). Prisutna je u slatkim i braktičnim vodama, a njena staništa su najčešće sporotekuće vode, zalivi, mrtvaje, kanali, močvare (Janković, 1973). Razmnožava se fragmentacijom i za kratko vreme postaje dominantna. Ima širok opseg temperaturne tolerancije, pa je sposobna da preživi u zamrznutom jezeru, ali i u plitkim, pregrejanim zalivima i dobro podnosi širok opseg pH vrednosti vode, od 5,4 do čak 11 (CAIP, 2015).



Slika 2.22. *Myriophyllum spicatum* L. (drezga, krocanj, Eurasian water-milfoil) (Thomé, 1885)



Slika 2.23. Staništa *Myriophyllum spicatum* L. (drezga, krocanj) u svetu (Discover Life, 2015)

Na teritoriji Republike Srbije, prema Staništa Srbije (2005), drezga je prisutna na sledećim staništima:

1. Površinske stajaće vode:

- stalna mezotrofna i eutrofna jezera, bare i lokve;
- stalna kopnena slana i brakična jezera, bare i lokve;
- privremena jezera, bare i lokve (vlažne faze).

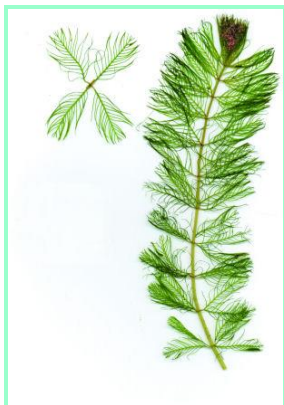
2. Površinske tekuće vode:

- izvori, vrulje i gejziri;
- stalni, brzi i turbulentni vodeni tokovi čiji nivo vode se ne menja;
- stalni, spori, mirni vodotokovi čiji nivo vode se ne menja;
- rečni tokovi sa variranjem nivoa vode, uzvodno od estuara.

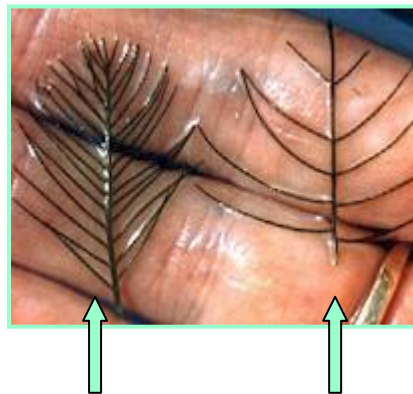
M. spicatum je višegodišnja vodena zeljasta bilka, sa puzećim rizomom i mnogobrojnim tankim korenčićima. Ima razgranate stabljike, uspravne, cevaste, dugačke od 30 do 300 cm, koje su u gornjem delu gusto olistale (Janković, 1973). Fragmenti se proizvode tokom većeg dela godine, a na fragmentima se pre odvajanja formiraju koreni. Biljke mogu rasti na dubini od 0,5 do 10 m, ali većina biljaka raste na dubini od 0,5 do 3,5 m. Drezga se ukorenjuje na dnu i raste prema površini (dostiže površinu). Kada dođe do površine, biljka se grana formirajući guste formacije koje su poput strehe. Cveti i proizvodi seme, međutim uočeno je dugotrajno mirovanje semena, tako da je vegetativno razmnožavanje fragmentima glavni način reprodukcije ove biljke (Aiken et al., 1979).

Rod *Myriophyllum* je lako identifikovati, jer sve vrste imaju perasto sitno deljene listove, sa končastim, nitasim naspravnim režnjevima (Janković, 1973). Postoje sličnosti u izgledu drezge sa njenim rođaćkim biljkama iz roda *Myriophyllum*, međutim pažljivim upoređivanjem vide se razlike. Formacija listova kod *M. spicatum* je prikazana na Slici 2.24. Kod drezge, listovi su češljasto perasto deljeni na nitaste ili vlasaste naspramne režnjeve, koji su dugački 1 do 3 cm i široki 1 do 2 (3) cm, sa po četiri lista u pršljenu. Listovi su međusobno paralelni i u odnosu na stabljiku rastu pod uglom manjim od 45°. Drezga obično ima 12 do 21 parova priperaka, dok *M. sibiricum* ima 5 do 9 parova. Izgled listova *Myriophyllum spicatum* i *Myriophyllum sibiricum* je prikazan na Slici 2.25. radi poređenja. Jedna od karakteristika drezge je i da se njeni

perasti listovi nakon vađenja iz vode slegnu, dok kod *Myriophyllum sibiricum* listovi stoje uspravno.



Slika 2.24. Formacija listova kod *M. spicatum*



Myriophyllum spicatum *Myriophyllum sibiricum*

Slika 2.25. Razlike u izgledu listova između *M. spicatum* i *M. sibiricum*

Uticao na okolinu

Drezga se brzo širi, gusto obrasta i utiče na eutrofikaciju jezera. Guste populacije ovog vodenog korova sprečavaju prolaz svetlosti i onemogućavaju razvoj autohtone (domaće) vegetacije, takođe usporavaju kretanje vode, povećavaju njenu pH vrednost i temperaturu, dovode do smanjenja količine rastvorenog kiseonika, čime se ugrožava razvoj riba (utiču i na mrešćenje) i nekih vrsta ptica, a stvaraju se dobri uslovi za razvoj komaraca (poput *Anopheles quadrimaculatus*) (Newroth, 1985). Kada drezga kolonizuje oblasti, ona potiskuje gotovo sve druge vodene makrofite (Aiken et al., 1979). U jezerima i različitim sportsko rekreativnim centrima stvara nelagodan osećaj kupačima i može dovesti i do ugrožavanja zdravlja ljudi, usled pojave malarije i encefalitisa (Newroth, 1985). Mosquin & Whiting, (1992) drezgu smatraju jednom od pet invazivnih biljaka koje imaju izuzetan uticaj na ekosistem u Kanadi. Na Slici 2.26. prikazane su guste populacije drezge u vidu vodenih livada.



a)



b)



c)

Slika 2.26. Guste populacije drezge pod vodom (a, b, c)
^a (IPAMS, 2015), ^{b, c} (Invasive. org, 2015)

Kontrola rasta i širenja drezge

Kontrola rasta i širenja ovog vodenog korova vrši se sledećim tretmanima:

- fizičkim (mehaničkim) - upotrebom kosilica i seckalica;
- hemijskim - primenom herbicida: endotal, 2,4-D, fluridon, Diquat, Triclopyr, itd. Mnogi faktori, kao što su kretanje vode, vrsta herbicida, temperatura vode, vreme primene, kao i nivo kalcijuma, utiču na uspeh ovakve hemijske kontrole širenja krocnja (Aiken et al., 1979). Takođe, mogu se pojaviti i negativni efekti na životnu sredinu: uginuće riba, povećanje rasta algi ili kontaminacija sistema za vodosnabdevanje (Environment Canada, 2015);
- biološkim - određenim vrstama insekata, *Eurhychipsis lecontei* i riba, beli amur, *Ctenopharyngodon idella* (Maletin i Stojanović, 2006). Laboratorijska

ispitivanja su pokazala da gljiva *Mycocleptodiscus terrestris* značajno smanjuje biomasu ove biljke.

Izučavajući meliorativne osobine i efikasnost belog amura u cilju suzbijanja prekomernog razvoja makrofitske vegetacije u pojedinim deonicama detaljne kanalske mreže hidrosistema Dunav–Tisa–Dunav, Maletin i Stojanović (2006) su konstatovali da ova biljojeda riba koristi u ishrani submerzne i emerzne vrste vodenih korova, među kojima je i *Myriophyllum spicatum*. Takva ishrana daje dobre rezultate dužinskog i masenog rasta, kao i opšteg stanja uhranjenosti belog amura. Na osnovu dobijenih rezultata istraživanja zaključili su da beli amur predstavlja izvanrednog biomelioratora u supresiji neželjene ekspanzije akvatične flore u hidromeliorativnim sistemima. Planskim poribljavanjem, isključivo sa mlađim primercima, efikasno se iz hidroekosistema iznose hranljivi elementi (N i P) i na taj način se usporava ubrzani proces eutrofikacije. Najbolji rezultati u održavanju optimalne pokrovnosti akvatičnih korova mogu se očekivati kombinovanjem ove biološke metode sa uobičajenim mehaničkim (košenje) i hemijskim tretmanima (primena herbicida).

Ostaci ove biljke se mogu kompostirati, spaliti, zakopati i odložiti na deponiju.

Hemijski profil Myriophyllum spicatum i njen invazivni karakter

Myriophyllum spicatum proizvodi i otpušta algicidne i cijanobaktericidne polifenole (Leu et al., 2002). Nakai et al., (1999) su utvrdili da ova slatkovodna makrofita najviše inhibira rast dve vrste plavo-zelenih algi: *Microcystis aeruginosa* i *Phormidium tenue*. Ove alge prouzrokuju ekološke probleme - “cvetanje vode” svojim masovnim razmnožavanjem. *M. spicatum* proizvodi elaginsku i galnu kiselinu, pirogalol, katehin i alelopatске polifenole, kojima inhibira rast *M. aeruginosa* (Nakai et al., 2000).

Drezga ima visoku koncentraciju polifenola u odnosu na druge akvatične biljke (Choi et al., 2002; Li et al., 2004). Ove komponente redukuju rast vodenih moljaca *Acentria ephemerella* (Choi et al., 2002) i puževa *Radix swinhoei* (Li et al., 2004).

Marko et al., 2008 su ispitali hemijski sastav invazivne *Myriophyllum spicatum* i autohtone (u Severnoj Americi) *Myriophyllum sibiricum*, kako bi utvrdili zašto *M. spicatum* potiskuje i zamenjuje *M. sibiricum*.

Rezultati su pokazali da je sadržaj C, N, P, polifenola, lignina i ugljenih hidrata varirao u zavisnosti od dela biljke, od uslova sredine (realni uslovi (jezero) vs. laboratorijski (akvarijum)), svetlosti (potpuna osvetljenost vs. 50% senke) i godišnjeg doba (od jula do septembra).

M. spicatum i *M. sibiricum* imaju veoma sličan hemijski sastav kada je u pitanju sadržaj azota, saharida i polisaharida, ali se razlikuju u sadržaju ugljenika, pepela, polifenola, lignina i odnosa lignin:N (Tabela 2.10.). Takođe, sadržaj fosfora, kao i odnos C:N, C:P, N:P se nije značajno razlikovao pri poređenju ove dve biljke. U ovom slučaju je bilo potrebno uporediti više od dve srednje vrednosti, odnosno više od dve metode, tako da je primenjena statistička tehnika analiza varijanse (ANOVA *analysis of variance*) (Perić-Grujić, 2012). Primenom jednosmerne analize varijanse (*one way ANOVA*) je utvrđeno postojanje razlika između više ispitivanih grupa na jednoj dimenziji (varijabli) i njome su poređene vrednosti tri ili više uzoraka (koristeći *F* distribuciju) (Howell, 2002).

Tabela 2.10.

Hemijski sastav *M. spicatum* i *M. sibiricum* sa pratećom *F*- statistikom iz jednosmerne ANOVA (Marko et al., 2008)

Merena veličina	<i>F</i>	<i>M. spicatum</i> (<i>N</i> = 7)	<i>M. sibiricum</i> (<i>N</i> = 6)
% C	13,72**	46,85 (0,651)	42,18 (1,134)
% N	0,19	2,75 (0,221)	2,64 (0,135)
C:N	0,51	20,76 (1,94)	19,03 (1,44)
% pepela	8,12*	7,94 (0,800)	12,08 (1,31)
% NPE	0,26	11,37 (2,32)	9,65 (2,43)
% WS	0,01	18,53 (2,07)	18,22 (1,52)
% AS	6,30*	52,53 (2,68)	62,88 (3,17)
% WS šećera	0,75	5,44 (1,19)	4,25 (0,542)
% Polisaharida	0,22	27,53 (3,38)	29,53 (2,36)
% Polifenola	11,91**	5,46 (0,377)	3,74 (0,310)
% Lignina	12,22**	17,57 (2,08)	9,25 (0,806)
Lignin:N	15,68**	6,46 (0,622)	3,55 (0,315)

NPE: masti, ulja, voskovi i hlorofili; WS: prosti šećeri, hidroksifenolne grupe, amino kiseline; AS: celuloza, hemiceluloza i skrob.

* značajan pri $P < 0,05$.

** značajan pri $P < 0,01$.

M. spicatum ima veći sadržaj ugljenika, polifenola, lignina i odnos lignin:N, dok je veći sadržaj pepela zabeležen kod *M. sibiricum*. Koncentracija polifenola i

telimagrandina II je bila dva puta veća u gornjim delovima krocnja, u odnosu na *M. sibiricum* (Tabela 2.11.). Invazivni potencijal *M. spicatum* je posledica činjenice da akvatični organizmi preferiraju *M. sibiricum*. Više koncentracije lignina, polifenola, uključujući i telimagrandin II, koje sadrži *M. spicatum*, doprinose lakom prilagođavanju u novoj sredini i dominaciji u odnosu na *M. sibiricum*. Ove uopštene odbrambene karakteristike mogu omogućiti zaštitu ove biljke od UV zračenja, akvatičnih organizama, algi, bakterija, puževa i vodenih moljaca (Marko et al., 2008).

Tabela 2.11.

Sadržaj (srednja vrednost±standardna devijacija) C, N, polifenola i telimagrandina II i odnos C:N i telimagrandin II:polifenol; *N* broj merenja (6-10), AM - Apikalni meristemi (Marko et al., 2008)

	<i>M. spicatum</i>			<i>M. sibiricum</i>			<i>F</i> -statistika	
	AM	Listovi	Stabljike	AM	Listovi	Stabljike	Delovi biljke d.f.=2	Vrste d.f.=1
% C	45,55 (0,48)	43,85 (0,29)	41,97 (0,52)	43,18 (0,88)	40,58 (0,44)	38,89 (0,66)	37,40** *	30,58*
% N	3,95 (0,18)	2,89 (0,17)	1,47 (0,13)	3,51 (0,19)	2,74 (0,092)	1,51 (0,078)	134,38 ***	0,12
C:N	13,72 (0,67)	18,54 (1,39)	37,56 (4,06)	14,86 (1,03)	17,41 (0,50)	30,56 (1,14)	124,09 ***	1,56
Polifenoli (mg g ⁻¹ dm)	107,8 (16,23)	56,5 (6,92)	73,8 (8,49)	65,5 (11,08)	24,6 (3,17)	29,3 (2,68)	11,48**	45,97*
T-II (mg g ⁻¹ dm)	24,58 (5,63)	9,47 (1,94)	6,02 (1,47)	11,09 (3,66)	3,05 (0,73)		15,43** *	4,48
T-II: polifenoli	20,99 (3,49)	14,24 (1,66)	9,33 (0,83)	14,86 (2,42)	11,20 (2,17)	10,33 (1,19)	6,23**	3,96

F - statistika za dvosmernu ANOVA (ili jednofaktorska ANOVA sa blokovima) za delove biljke i vrste *M. spicatum* i *M. sibiricum*. Uzorci biljaka su sakupljeni u periodu od 2000. do 2003. iz jezera i akvarijuma.

* značajan pri $P < 0,05$. ** značajan pri $P < 0,01$.

** značajan pri $P < 0,001$.

Invazivna makrofita Myriophyllum spicatum L. kao bioakumulator teških metala u vodotokovima

Vodne biljke su godinama korišćene u proceni kvaliteta vode, kao biomonitori (indikator vrste), ali i kao fitoakumulatori za uklanjanje suspendovane čvrste materije, nutrijenata, teških metala, toksičnih organskih jedinjenja i bakterija iz kiselih voda

poreklom iz rudnika, komunalnih otpadnih voda, otpadnih voda iz poljoprivrede i sa deponija. Stepem zagađenja teškim metalima se može odrediti analizom vode, sedimentata, akvatičnih biljaka i životinja (Lytle & Lytle, 2001). U ekosistemima sveže vode, makrofite kao *Myriophyllum* se razvijaju i imaju ulogu primarnih producenata. One su važne za produkciju kiseonika, u kruženju nutrijenata, stabilizaciji sedimentata i pružanju staništa i skloništa za vodeni svet (Mohan & Hosetti, 1998). Ove makrofite se koriste u ekološkim procenama, kao bioindikator kvaliteta vode, zbog njihove sposobnosti da akumuliraju hemikalije (Lewis, 1995). Makrofite poput *Myriophyllum* usvajaju zagađujuće supstance putem korena (Turgut & Fomin, 2002).

Akvatične makrofite iz roda *Myriophyllum* su korišćene za biomonitoring zagađenih voda, kao bioindikator kvaliteta vode i/ili kao bioakumulatori polutanata iz vode (Ferrat et al., 2003; Kamal et al., 2004; Nimptsch et al., 2005; Ali & Soltan, 2006; Ngayila et al., 2007).

Myriophyllum spicatum je ispitivana zbog njene sposobnosti da akumulira nutrijente i teške metale iz kontaminiranih voda Egipta. U tim ispitivanjima Galal & Shehata, 2014 su utvrdili da je koncentracija ispitivanih teških metala u sedimentima opadala u nizu Fe>Mn>Cu>Zn>Pb>Ni>Cd, dok je kod *M. spicatum* opadala u nizu: Mn>Fe>Zn>Cu>Ni>Pb>Cd. Faktor bioakumulacije, BF (*Bioaccumulation Factor*), za sve ispitivane teške metale (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Ni), izuzev Pb, je bio veći od jedinice. Visoka vrednost BF ukazuje na visoki potencijal ove biljke da koncentriše teške metale u tkivu, tako da se može koristiti kao bioakumulator tih toksičnih metala.

2.6.1. Biosorpcija teških metala pomoću *Myriophyllum spicatum* L.

Poznato je da akvatične biljke, žive ili uginule, akumuliraju teške metale, zbog čega se one ispituju kao biosorbenti teških metala iz vodenih rastvora (Kuyucak & Volesky, 1989). Određene vrste makrofita, rodova poput *Myriophyllum* (npr.: *M. spicatum*, *M. triphyllum*, *M. brasiliensis*), *Hydrilla* (npr.: *H. verticillata*), *Potamogeton* (npr.: *P. lucens*), *Salvinia* (npr.: *S. herzogii*), *Eichhornia* (npr.: *E. crassipes*), *Ceratophyllum* (npr.: *C. demersum*) i *Cabomba*, su ispitivane kao biosorbenti za uklanjanje teških metala iz vode biosorpcijom (Wang et al., 1996; Schneider et al.,

1999; Keskinan et al., 2003; Ridvan Sivaci et al., 2004; Yan et al., 2005; Yan et al., 2006; Lesage et al., 2007; Bunluesin et al., 2007; Yan et al., 2010).

Upotreba živih submerznih akvatičnih biljaka za tretman otpadnih voda je još uvek u eksperimentalnoj fazi. Keskinan, 2005 je vrstu *Myriophyllum spicatum* L. ispitivao u sistemu povezanih akvarijuma za uklanjanje Zn(II), Cu(II), Cd(II) iz vode. Tokom 14 dana, rastvori različitih koncentracija ovih teških metala su prolazili kroz sistem od 5 povezanih akvarijuma (poput baterija) sa zasađenim krocnjem. Uklanjanje metala je uočeno nakon 1-5 dana. Step en uklanjanje metala je bio: 87,3 - 99,9% za cink, 90 - 98,5% za bakar, i 58,9 - 90,3% za kadmijum, čime je pokazano da sistem sa *M. spicatum* ima dobre sposobnosti prečišćavanja takvih otpadnih voda.

Mogućnost primene žive *Myriophyllum spicatum* L. za uklanjanje Co, Ni, Cu i Zn iz industrijskih otpadnih voda je takođe ispitana (Lesage et al., 2008). Ova submerzna vodena biljka je rasla u industrijskoj otpadnoj vodi, tako da je ispitana separacija, kinetika, tolerancija i akumulacioni kapacitet. Uklanjanje Cu i Zn je bilo slično i desilo se brzo, dok je uklanjanje Co i Ni bilo sporije. Rast biljaka nije ometalo prisustvo metala, tokom 12 nedelja izlaganja otpadnim vodama. Koncentracije Co, Ni, Cu i Zn u biomasi su bile 1675, 1529, 2883 i 766 mg/kg SM (suve materije) redom. *M. spicatum* je predložena kao efikasna biljna vrsta za tretman industrijske otpadne vode zagađene teškim metalima.

Biosorpciju jona bakra Cu(II) svežim tkivom *Myriophyllum spicatum* su ispitivali Yan et al., (2005) i Li et al., (2010). Na dobijene rezultate Yan et al., (2005) su primenili Lengmirov, Frojndlihov, Temkinov i Redlich-Petersonov model, a Li et al., (2010) Lengmirov, Frojndlihov i Redlich-Peterson model. Yan et al., (2005) su prema Lengmirovom modelu dobili maksimalni kapacitet za bakar 10,80 mg/g. Svi primenjeni modeli, sem Frojndlihovog, su pokazali dobro slaganje sa eksperimentalnim vrednostima, a kinetika sorpcije je pratila pseudo-drugi red. Biosorpcija je bila brza i ravnoteža je postignuta u roku od 35 minuta, za početnu koncentraciju Cu(II) od 6 mg/L. U ispitivanjima Li et al., (2010) u sličnim istraživanjima, u kojima je početna koncentracija bakra bila 0,16 mmol/L (33,2 mg/L), su zaključili da je najbolje slaganje eksperimentalnih podataka bilo sa Lengmirovim i Redlich-Petersonovim izotermama. Ravnoteža je postignuta nakon 20 minuta, što je brže u odnosu na istraživanja Yan et al., (2005). Kapacitet biosorpcije *M. spicatum* za Cu(II) je bio 12,07 mg/g, na pH

vrednosti 5,5. Reakcija je pratila kinetiku pseudo-drugog reda. Vrednosti konstante K_a su se povećavale sa porastom temperature, što je ukazivalo na to da sa povećanjem temperature raste toplota biosorpcije. Stoga, formiraju se jače veze na višoj temperaturi, odnosno proces je endoterman. Ispitivani joni metala su se vezivali za biosorbent preko karboksilne grupe.

Mogućnost uklanjanja Cd iz vodenih rastvora uz pomoć dve biljne vrste, *Myriophyllum spicatum* i *Myriophyllum triphyllum* iz familije *Myriophyllum*, je takođe ispitivana (Ridvan Sivaci et al., 2004). Ove dve biljne vrste su bile u kontaktu tokom 24; 48; 72 i 96 h, sa 250 ml rastvora različitih koncentracija Cd (0, 2, 4, 6, 8, 16 mg/L). Eksperimenti su izvedeni na 25 °C, pri početnom pH = 7,0 - 8,0. Koncentracija Cd u filtratu je merena AAS tehnikom (Atomskom apsorpcionom spektrometrijom), a takođe je ispitivana i količina Cd koju je usvojila biljka, primenom FAAS (Plamenom atomskom apsorpcionom spektrometrijom). *M. triphyllum* ima viši stepen usvajanja Cd od *M. spicatum*. Nakon tretmana rastvorom u kome je koncentracija kadmijuma bila 2mg/L, 17,03 µg/g Cd je bilo u suvom uzorku *M. triphyllum*, a u *M. spicatum* je bilo samo 9,56 µg kadmijuma. U listovima *M. spicatum* je bilo 3,75–6,0% akumuliranog Cd, dok je u listovima *M. triphyllum* bilo 7,3–11,6%. Ostatak kadmijuma je bio akumuliran u stabljikama i/ili fizički vezan na površini biljaka. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da je moguće ukloniti Cd jednostavnim tretmanima sa *M. spicatum*.

Dve vodene biljke, *Hidrilla verticillata* Roile i *Myriophyllum spicatum*, su proučavane kao biosorbenti Cu(II) (Yan et al., 2006). Za Lengmirov model maksimalni kapacitet sorpcije Cu(II) je bio 21,55 mg/g za *H. verticillata*, a 10,80 mg/g za *M. spicatum*.

Keskinkan et al., (2003) su ispitivali uklanjanje Pb, Zn i Cu iz rastvora pomoću submerzne biljke *M. spicatum*. Rezultati dobijeni iz šaržnih eksperimenata, sa različitim početnim koncentracijama teških metala, 2; 4; 6; 8; 16; 32 i 64 mg/L, sa 2 g sveže biomase, pri vremenu kontakta od 2 h, na temperaturi od 25 °C i pH vrednosti između 5 i 6 (bez podešavanja pH tokom eksperimenta) su pokazali da drezga uspešno uklanja ove teške metale iz rastvora. Biosorpcija je tekla brzo i ravnoteža je postignuta za 20 minuta. Koncentracije metala su merene pomoću AAS. Eksperimentalni rezultati slažu se sa Lengmirovim modelom. Maksimum adsorpcije (q_{max}) je ostvaren za Pb(II), 46,49 mg/g, a 3 i 4 puta niže vrednosti su redom dobijene za Zn(II), 15,59 mg/g, i Cu(II),

10,37 mg/g. Adsorpcioni proces prati kinetiku pseudo-drugog reda. Rezultati ispitivanja su pokazali da se submerzna biljka *M. spicatum* može uspešno koristiti za uklanjanje ovih teških metala iz vode.

Keskinkan et al., 2007 su poredili adsorpciona svojstva dve vodene biljke, *Myriophyllum spicatum* i *Ceratophyllum demersum* za vezivanje olova, bakra i cinka. Svi eksperimenti su vršeni na pH vrednosti <6, a početne koncentracije teških metala su bile: 2; 4; 6; 8; 16; 32 i 64 mg/L. Podaci dobijeni iz šaržnih ispitivanja su imali dobro slaganje sa Lengmirovim modelom. Vrednosti separacionog faktora su bile $0 < R_L < 1$ što znači da su reakcije favorizovane. Maksimalna vrednost kapaciteta biosorpcije q_{max} za sva tri ispitivana jona je bila viša sa *M. spicatum*. Negativna vrednost Gibsove energije ukazuje na spontanost adsorpcionog procesa u sistemu metal-biljka. Najniža vrednost Gibsove energije je bila za *C. demersum* i bakar, dok je najviša postignuta za biosorpciju olova sa *M. spicatum*.

Yan et al., 2010 su primenom šaržnog sistema ispitivali uticaj Cu(II) i Zn(II) na biosorpciju Pb(II) pomoću sveže *M. spicatum*. Rastvori su pravljani sa nitratima teških metala: $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, i $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, jer oni imaju malu tendenciju građenja kompleksa. Ispitivana je biosorpcija Pb(II) u jednodokomponentnim, dvodokomponentnim i trododokomponentnim rastvorima, pri različitim početnim koncentracijama metala i pri različitim vrednostima pH, od 2,0 do 6,0. Ispitivani rastvor, $V=100$ ml, za jednodokomponentni sistem sa koncentracijama Pb(II): 10; 50; 100; 150; 200 i 250 mg/L je mešan tokom 120 minuta sa 2 g svežeg uzorka biljke na sobnoj temperaturi od 25 ± 1 °C. Ispitivanje kinetike procesa biosorpcije je rađeno pri početnoj koncentraciji Pb^{2+} od 100 mg/L i početnom pH=5,0, u vremenskim intervalima 5 – 150 minuta. Ispitivanje uticaja Cu(II) i Zn(II), kao kojona, na biosorpciju Pb(II) na početnom pH=5,0 i sobnoj temperaturi od 25 ± 1 °C, je izvedeno sa pet rastvora metala: jednodokomponentni, samo Pb(II); dvodokomponentni – Pb(II) sa konstantnom koncentracijom Zn(II); konstantnom koncentracijom Cu(II); promenljivom koncentracijom Cu(II); trododokomponentni – Pb(II) sa konstantnim koncentracijama Zn(II) i Cu(II). Rezultati su pokazali da Cu(II) i Zn(II) imaju negativan uticaj na biosorpciju Pb(II). Dobijeni eksperimentalni podaci za jednodokomponentni rastvor su upoređeni sa Lengmirovim, Frojndlihovim i Sipsovim modelom, a rezultati se najbolje slažu sa Sipsovim modelom. Ispitivanje kinetike procesa biosorpcije je pokazalo da odgovara

kinetičkom modelu pseudo-drugog reda. FTIR (Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom) je korišćena instrumentalna tehnika kako bi se odredila interakcija između *M. spicatum* i Pb(II) jona. Rezultati su pokazali da su glavna mesta za vezivanje Pb(II): karboksilna, hidroksilna i karbonilna grupa. Ispitivanja su pokazala da biosorpcija Pb(II) jona pomoću *M. spicatum* može biti efikasna ($q_{\max}=51,72$ mg/g) i ekonomična metoda za uklanjanje ovog metala iz vode.

U radu grupe autora, Li et al., (2013), procenjene su biosorpcione karakteristike svežeg tkiva *Miriophyllum spicatum* za uklanjanje Pb(II) iz rastvora sa jednim, dva i tri jona metala, pri različitim početnim koncentracijama metala i pH vrednostima. Biosorpcija Pb(II) je rasla sa porastom pH vrednosti rastvora. Step en uklanjanja jona olova je bio 80,95% pri početnoj koncentraciji Pb(II) od 100 mg/L na pH=6,5. Kada se u rastvoru nalaze Cu(II) i Zn(II), smanjena je biosorpcija Pb(II) sa *M. spicatum*. Pri početnoj koncentraciji Pb(II) i Cu(II) od 250 mg/L, step en uklanjanja je opao na 62,40%. Primenjeni su Lengmirov, Frojndlihov i Sipsov model izoterma na rezultate biosorpcije. Lengmirova i Sipsova izoterma su izabrane kao odgovarajući modeli, a parametar q_{\max} Lengmirove izoterme je bio 52,12 mg/g. FTIR spektri *M. spicatum* su pokazali moguće funkcionalne grupe koje su odgovorne za vezivanje Pb(II): -OH, -C=O, -COOH, C-O i C-H. Koncentracije mineralnih elemenata u rastvoru su porasle nakon biosorpcije, odnosno pri biosorpciji Pb(II) se odigrava izmena ovog jona sa katjonima dvovalentnih elemenata, kao što su Ca^{2+} i Mg^{2+} (Li et al., 2013).

Proces biosorpcije Cd(II) i Cu(II) sa submerznom biljkom *M. spicatum*, kao i kinetiku, termodinamiku i uticaj drugih katjona (kompeticija), izučavala je grupa autora, Li et al., (2014). Maksimalni kapacitet biosorpcije (q_m) za Cd(II) je bio 29,07 mg/g na pH=5,0 i 12,12 mg/g za Cu(II) na pH=6,0. Pri kompeticiji Cd(II) i Cu(II), kapacitet koji odgovara Lengmirovom monosloju je opao sa 29,07 (kad je prisutan samo Cd(II)) na 12,02 mg/g (kad su prisutna oba jona). Pokazano je da je bolje slaganje eksperimentalnih rezultata sa Frojndlihovom izotermom, nego sa Lengmirovom. Kinetika biosorpcije je bila pseudo-drugog reda, a proces je bio spontan i endoterman. FTIR analizom su identifikovane površinske funkcionalne grupe odgovorne za vezivanje ispitivanih jona teških metala: karboksilna, hidroksilna, amino, i C-N.

Lesage et al., 2007 su ispitivali biosorpciju Co, Cu, Ni i Zn iz otpadne industrijske vode pomoću *M. spicatum*. Otpadna voda je bila sledećeg sastava (mg/L):

0,01 Fe²⁺; 0,01 Mn²⁺; 70 Ca²⁺; 15 K⁺; 20 Mg²⁺; 1500 Na⁺; 2000 SO₄²⁻; 1000 Cl⁻; 100 HCO₃⁻; 1 PO₄³⁻; 10 NO₃⁻ i 7 NH₄⁺. U rastvoru pripremljenom rastvaranjem sulfata metala, koncentracije svakog ispitivanog metala su bile: 0, 1, 5, 10, 50 i 100 mg/L. Takva otpadna voda je imala pH=8. Početne koncentracije metala su određene pomoću ICP-OES. Eksperimenti u šaržnom sistemu su izvedeni sa 100 ml višekomponentnog rastvora (svi ispitivani metali) u erlenmajerima (250 ml), na sobnoj temperaturi od 20 °C, bez podešavanja pH. Vreme kontakta je bilo 2 h, nakon čega je, posle filtriranja u rastvoru ispitivan sadržaj metala sa ICP-OES. Pokazano je da je za Co, Ni i Zn dobro slaganje sa Lengmirovim, a za Cu sa Frojndlihovim modelom. Biomasa je imala najveći afinitet za Cu i Zn. Maksimum uklanjanja, prema Lengmirovom modelu, za Co, Ni i Zn je bio (redom): 2,3; 3,0 i 6,8 mg/g. Pri visokoj koncentraciji, 100 mg/L, maksimum za Cu je bio 29 mg/g. Maksimum sorpcije za Zn i Ni je bio na pH=8. Regeneracija biomase je izvršena tretiranjem sa 0,1 M HCl kao desorpcionim agensom. Tokom desorpcije nije bilo promene boje ili razgradnje biomase. Nakon desorpcije, biosorbent nije uspešno regenerisan, odnosno sa 0,1 M HCl metali koji su bili sorbovani na površini *M. spicatum*, nisu prešli sa čvrste faze u rastvor.

U ispitivanjima biosorpcije teških metala sa *Myriophyllum spicatum* kao biosorbentom, korišćeno je oko 2 g sveže biljke, što je oko 0,18 – 0,2 mg suve materije (SM) na 100 ml rastvora. Pre same upotrebe sveže tkivo *M. spicatum* tretira se sa rastvorom 3% HCl da bi se uklonile eventualne nečistoće a zatim se 3 puta ispira destilovanom vodom. (Keskinan et al., 2003; Ridvan Sivaci et al., 2004; Yan et al., 2005; Yan et al., 2006; Keskinan et al., 2007; Lesage et al., 2007; Li et al., 2010; Yan et al., 2010; Li et al., 2014).

Grupe koje se navode kao aktivni centri biosorpcije kod ovog biosorbenta su:

- karboksilna (Li et al., 2010), hidroksilna (Li et al., 2014) i karbonilna (Yan et al., 2010); amino, i C-N (Li et al., 2014).
- -OH i -CONH₂ grupe polisaharida ćelijskog zida (Yan et al., 2006).

U najvećem broju istraživanja sa ovim biosorbentom, Lengmirov model je pokazao dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima (Keskinan et al., 2003; Keskinan et al., 2007; Lesage et al., 2007; Yan et al., 2005; Yan et al., 2006), a Lengmir i Redlich-Peterson izoterme kod istraživanja Li et al., (2010); dok je kod Yan et al., (2010), Sipsova izoterma imala najbolje slaganje. Model pseudo-drugog reda

najbolje opisuje kinetiku biosorpcije metala sa *M. spicatum* (Keskinan et al., 2003; Yan et al., 2005; Yan et al., 2010).

Nakon biosorpcije metala iz otpadne vode sa *M. spicatum* ispitana je desorpcija metala sa 0,1 M HCl, koja se pokazala kao neuspješna (Lesage et al., 2007).

Rezultati dosadašnjih ispitivanja su pokazali da se submerzna biljka *Myriophyllum spicatum* može uspješno koristiti za uklanjanje pojedinih teških metala iz vodenih rastvora (Keskinan et al., 2003; Ridvan Sivaci et al., 2004; Yan et al., 2005; Keskinan et al., 2007; Lesage et al., 2007; Li et al., 2010; Yan et al., 2010).

2.6.2. Biosorpcija odabranih teških metala kompostom

Kompostiranje je biološki proces koji uključuje obradu organske materije dejstvom mikroorganizama pod aerobnim uslovima (De Bertoldi, 1993; Hojka, 2007). Kompost se trenutno uspješno koristi kao dodatak zemljištu zbog visokog kapaciteta za zadržavanje vode, sa poroznim karakterom, veoma kompleksne mešavine polimernih funkcionalnih grupa i visokog kapaciteta jonske izmene (Kocasoy & GÜvener, 2009).

Za dobijanje komposta najčešće se koristi otpadni materijal poljoprivrednog, šumskog, industrijskog ili komunalnog porekla, koji se može razložiti u relativno kratkom periodu i ne sadrži otrovne materije opasne po čoveka, životinje i biljke, više od zakonom propisanih vrednosti (Hojka, 2007). Kompostiranjem se dobija materijal koji može da se koristi kao đubrivo ili za poboljšavanje karakteristika zemljišta. Proizvodnja komposta je danas naglo porasla, što je rezultiralo velikim porastom količine raspoloživog komposta, tako da su mnogi proizvođači naišli na poteškoće u pronalaženju tržišta za ovaj materijal. Zbog toga postoji potreba da se pronađu alternativne primene za kompost (Grimes et al., 1999). Takođe, prema EU direktivi 1999/31/EC biotpad sa više od 3% organske materije nije poželjan za odlaganje na deponije. Direktiva ima za cilj da spreči ili smanji negativne efekte otpada na životnu sredinu uvođenjem određenih tehničkih uslova kao i stvaranje osnova za razvoj novih tehnologija za ponovnu upotrebu. Moguće je da će zemlje članice EU do 2020. godine generisati 45% više otpada nego u 1995 (EUBIA, 2015).

Prirodni komposti sadrže male količine teških metala i zbog identifikovanih problema koji proističu iz potencijalne biodostupnosti ovih metala, sprovedena su

brojna istraživanja da bi se utvrdilo da li dolazi do luženja metala iz prirodnih komposta. Jedinjenja teških metala rastvorljiva u vodi su potencijalno najopasnije komponente komposta, ali su Leita & De Nobili, (1991) pokazali da je količina metala rastvorljivih u vodi bila veoma mala. U ispitivanjima komposta koji je sadržao četiri metala, kadmijum, bakar, olovo, cink, značajna odstupanja su zabeležena u varijaciji vodom ekstraktibilnih frakcija metala, kako je proces kompostiranja napredovao. Oni su pripisali ova zapažanja afinitetu metala prema huminskim i ne-huminskim materijama, čiji odnos se menja tokom procesa kompostiranja (Grimes et al., 1999).

Vodeni zumbul, *Eichhornia crassipes*, ima invazivan karakter. Jedan od načina za suzbijanje invazije ove biljke je njeno kompostiranje. U ovom procesu se organska materija iz *E. crassipes* transformiše u kompost, koji je stabilan, bez patogena, pa se kao takav, često koristi kao dodatak zemljištu. Kompostiranjem se ovaj otpadni materijal transformiše u koristan materijal, kompost koji se koristi za popravljavanje kvaliteta zemljišta (Villasenor et al., 2011).

Kao biosorbenti za uklanjanje teških metala iz vode primenjeni su komposti različitog porekla, od komunalnog čvrstog otpada (Grimes et al., 1999; Kocasoy & Güvener, 2009; Hermana & Nurhayati, 2010; Paradelo & Barral, 2012), celuloznog materijala (Wei et al., 2004), biljaka (Gibert et al., 2005), otpadnog supstrata nakon produkcije pečurki (Chen et al., 2005), kravlje balege (Zhang, 2011), otpada od orezivanja maslinovog drveta (Anastopoulos et al., 2013) i baštenskog otpada (Al-Mashaqbeh & McLaughlan, 2014).

Malo pažnje je do sada posvećeno ispitivanju uticaja procesa kompostiranja na svojstva biosorbenata (Anastopoulos et al., 2013). Anastopoulos et al., (2013) su ispitivali kako proces kompostiranja utiče na biosorpcione karakteristike otpada od orezivanja maslinovog drveta, koji je dostupan u velikim količinama. Otpad od orezivanja maslina i njegov kompost bili su ispitivani i upoređeni kao biosorbenti za uklanjanje Pb(II) i Ni(II) iz rastvora gde su bili prisutni samo pojedinačni joni ovih metala, kao i rastvori oba jona. Stepenn biosorpcije na pH 5,0 za Pb(II) je bio viši nego za Ni(II). Proces je pratio kinetički model pseudo-drugog reda. Lengmirova izoterma je pokazala najbolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima. Površina, ukupna zapremina pora i zeta potencijal su vrednosti koje su povećane nakon kompostiranja, dok je kapacitet katjonske izmene više nego udvostručen (od 37,6 do 87,4 kg cmol_c/kg).

Povećanje maksimalnog sorpcionog kapaciteta za Pb(II) je iznosilo: 144%, 78% i 148% dok je povećanje za Ni(II) bilo: i 29%, 59% i 108% prilikom biosorpcije na 10, 25 i 60 °C, redom. FTIR analiza je pokazala značajne promene u hemijskoj strukturi ovog otpada, nakon procesa kompostiranja. Otpad od orezivanja maslinovog drveta se pokazao kao efikasan biosorbent, posebno za olovo. Zaključeno je da je kompostiranje ovog materijala doprinelo značajnom poboljšanju sorpcionih karakteristika.

Nešto drugačije rezultate dobili su Al-Mashaqbeh & McLaughlan (2014), prateći uticaj starenja komposta na biosorpciju cinka u šaržnim i protočnim sistemima. Šaržni testovi su pokazali da je stariji baštenski kompost imao nižu stopu sorpcije cinka ali sličan sorpcioni kapacitet, u poređenju sa svežim kompostom. Proces prati kinetiku pseudo-drugog reda. Model unutarčestične difuzije je pokazao da postoje razlike usled efekta starenja komposta i da je unutarčestična difuzija dominantan mehanizam za kontrolu brzine procesa. Istraživanja u protočnom sistemu pokazuju da se starenjem komposta smanjuje kapacitet sorpcije za 22% (od 16 mg/g do 13 mg/g). Evidentno je da je starenje komposta imalo uticaja na stepen i kinetiku biosorpcije cinka. Ovo je takođe registrovano i sniženjem CEC (*Cation Exchange capacity* - kapaciteta izmene katjona) i pika intenziteta relevantnih spektara u FTIR-u starog komposta.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Opis i priprema biosorbenata

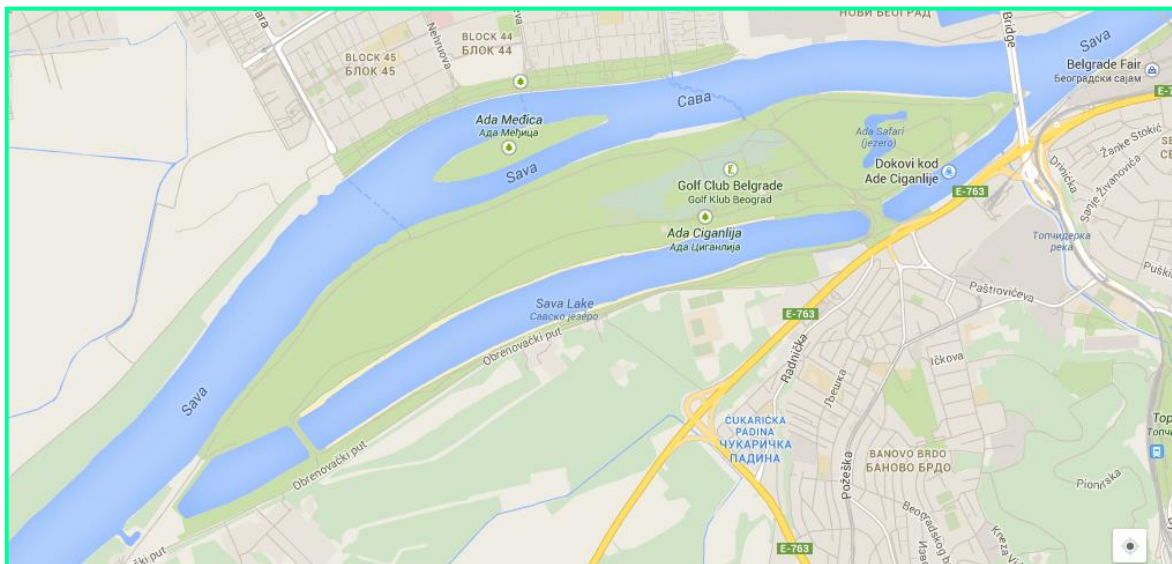
U mnogim zemljama, kao i u Srbiji, *Myriophyllum spicatum* predstavlja nepoželjan vodeni korov, koji se, ukoliko je potrebno, nekoliko puta godišnje uklanja. Kompost *M. spicatum* može se naći u velikim količinama na deponijama na koje se odlaže nakon kosidbe. Kao takav, nema upotrebnu vrednost i predstavlja balast za životnu sredinu (Milojković, Mihajlović, et al., 2014).

U ovoj disertaciji su kao biosorbenti za uklanjanje jona teških metala iz vode korišćeni biljka *Myriophyllum spicatum* i njen kompost za (Pb(II)), a za (Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II)) samo kompost. *Myriophyllum spicatum* potiče iz Savskog jezera, Beograd, a kompost sa Ade Ciganlije, sa deponije odloženog biljnog materijala.

Savsko jezero, plitka mikroakumulacija, formirana je kao vodoprivredni i sportsko-rekreativni objekat 1967. godine, pregrađivanjem rukavca reke Save. Udaljeno je od centra Beograda samo 4 km, a nalazi se na nadmorskoj visini od 70 m. Jezero ima oblik blago savijene kifle, kao što je prikazano na Slici 3.1. Dugačko je 4,2 km sa prosečnom dubinom od 4,5, a maksimalnom 12 m. Zauzima površinu od 86 ha, a najveća širina je 200 m. Prepumpavanjem vode iz reke Save, preko taložnika, ovo jezero se snabdeva vodom. Dno Savskog jezera je različitog sastava, tako da je u priobalnom delu uglavnom šljunkovito, a ostali deo je muljevito-peskovit, muljevit i glinovit. Zona koja se nalazi od same obale jezera pa do dubine od 6 m je najrazvijenija i najbogatija vrstama i to submerznim biljakama. Dominantna biljna vrsta u jezeru je vodeni korov *Myriophyllum spicatum*. Ona se nalazi u zoni priobalnih plićaka, do dubine od 5 m oko celog jezera, tako da gradi kontinuiranu zonu na dubini između 2 i 4 m. Temperatura u zoni drezge u toku leta je bila 27 °C, a u toku zime od + 2 °C do + 5 °C. Biljka se zimi savim dobro održava, u vidu dobro razvijenih podvodnih livada, iako je nekada jezero zamrznuto (Blaženčić, 1995).

Javno preduzeće „Ada Ciganlija“ Grada Beograda je zaduženo za uređenje, korišćenje i održavanje Ade Ciganlije, a samim tim i Savskog jezera. Redovne kontrole vode Savskog jezera se vrše jednom nedeljno, a leti i češće. Ispituju se uzorci sa četiri lokacije na jezeru: dečiji bazen, okruglo kupatilo, reni bunar 12-1 i reni bunar 14-1.

Voda Savskog jezera je umereno alkalna, sa pH vrednošću u opsegu od 8,2 do 8,8. Providnost vode varira, a najbistrija je u proleće.



Slika 3.1. Ada Ciganlija sa Savskim jezerom (Google maps, 2015)

Kontrola rasta i širenja vodenog korova *M. spicatum* u Savskom jezeru se vrši mehaničkim tretmanom - upotrebom kosilice specijalne konstrukcije za košenje pod vodom. Prikaz kosidbe i utovara pokošenog biljnog materijala je dat na Slici 3.2. (a, b, c, d, e). Kosidba (žetva) ovog vodenog korova se vrši 3 puta godišnje od strane javnog preduzeća „Ada Ciganlija“. Dnevna količina pokošene biomase iznosi oko 30 – 32 m³. Pokošeni biljni materijal se odlaže na otvorenu ozidanu deponiju koja se koristi specijalno za tu svrhu. Deponija se nalazi na oko 1 km od Savskog jezera. Pokošeni biljni materijal ostaje na deponiji 2 godine bez okretanja. Tokom tog perioda odigrava se biološka razgradnja, pri različitim količinama prisutnog kiseonika i dostupnosti nutrijenata. Uzorci komposta za eksperimentalni rad su uzeti sa površine te deponije i bili su stari godinu dana. Na Slici 3.3. je prikazana deponija, a na Slici 3.4. uzimanje uzorka komposta *M. spicatum*.



a)



b)



c)



d)



e)

Slika 3.2. Kosidba *M. spicatum* na Savskom jezeru kosačicom (a, b); pokošena *M. spicatum* na pokretnoj traci kosačice (c); utovar i transport pokošenog biljnog materijala (d, e)



Slika 3.3. Ozidana deponija biljnog materijala na Adi Ciganliji na koju se odlaže pokošeni vodeni korov *Myriophyllum spicatum*



Slika 3.4. Uzimanje uzoraka komposta *M. spicatum* iz prostora deponije na Adi Ciganliji

Na Slici 3.5. (a, b, c) je prikazana sveža pokošena biljka *M. spicatum* iz Savskog jezera.



a)



b)

c)

Slika 3.5. Sveža pokošena biljka *M. spicatum* iz Savskog jezera (a, b); prikaz cvetova i rizoma biljke (c)

U šaržnim eksperimentima *M. spicatum* je korišćena u svežem stanju. Biljni materijal je opran sa razblaženom HCl (3%) i zatim ispran sa destilovanom vodom, tri puta, pre upotrebe, u skladu sa procedurom primenjenom u eksperimentima biosorpcije

sa ovom biljkom (Keskinan et al., 2003; Ridvan Sivaci et al., 2004; Yan et al., 2005; Yan et al., 2006; Keskinan et al., 2007; Lesage et al. 2007; Li et al., 2010; Yan et al., 2010, Li et al., 2014).

Prilikom vađenja biljke iz jezera na njoj su se zadržali slatkovodni vodeni puževi (rodova *Esperiana*, *Borysthenia*, *Gyraulus*), koji su pranjem sveže biljke uklonjeni. Ovi puževi se hrane diatomejama (silikatne alge) koje su prisutne na površini drezge. Prilikom procesa razlaganja pokošene *M. spicatum* na deponiji biljnog materijala na Adi Ciganliji ne dolazi do razgradnje ljuštore (kućice) slatkovodnih vodenih puževa. Pre sušenja iz komposta su izvađene ljuštore puževa. Na Slici 3.6. su prikazani slatkovodni vodeni puževi iz Savskog jezera.



Slika 3.6. Slatkovodni jezerski puževi koji žive na biljci *M. spicatum* u Savskom jezeru (a, b)

Nakon pranja razblaženom HCl (3%) i ispiranja destilovanom vodom, biljni materijal je usitnjen u blenderu (Bosch, Nemačka). Na Slici 3.7. je predstavljen biljni materijal pripremljen za ispitivanje biosorpcije teških metala u šaržnom sistemu.



Slika 3.7. Biosorbent, usitnjena biljka *M. spicatum* pripremljena za eksperimentalni rad

Kompost je više dana sušen na vazduhu na sobnoj temperaturi i nakon toga na 60 °C tokom 6 h. Posle sušenja, materijal je usitnjen i prosejan na situ do čestica veličine <0,2 mm. Korišćeno je sito od aluminijuma proizvedeno po nemačkom standardu DIN (*DIN Deutsches Institut für Normung e.V.*). Na Slici 3.8. prikazana je fotografija pripremljenog biosorbenta, komposta *M. spicatum*, koji je korišćen za ispitivanje biosorpcije odabranih teških metala.



Slika 3.8. Biosorbent, kompost *M. spicatum*, pripremljen za eksperimentalni rad

3.2. Materijali korišćeni za pripremu biosorbenata i rastvora

Tokom izrade eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije korišćen je veliki broj hemikalija i reagenasa. Korišćene su sledeće hemikalije visoke čistoće:

- olovo-nitrat – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, p.a. $\geq 99,0\%$) je korišćen za pripremu početnog rastvora olova(II) i pripremu početnog rastvora odabranih jona metala - Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II). Početni standardni rastvor Pb(II), koncentracije 5 mmol/L, dobijen je rastvaranjem odgovarajuće količine olovo-nitrata u dejonizovanoj vodi (DI). Početni standardni rastvor jona metala - Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II), koncentracije 10 mmol/L svakog metala, je pripremljen rastvaranjem odgovarajućih nitrata u dejonizovanoj vodi. Početni standardni rastvor Pb(II) koncentracije 5 mmol/L je korišćen u ispitivanjima biosorpcije Pb(II) na *M. spicatum* i njenom kompostu, a rastvor sa više jona teških metala je korišćen u ispitivanjima biosorpcije odabranih metala Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum*. Rastvori željenih koncentracija su pripremani razblaženjem početnih rastvora olova(II) i početnog rastvora više jona metala, na dan izvođenja eksperimenta;
- bakar(II)-nitrat trihidrat – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, p.a. 99,0 – 104%) je korišćen za pripremu početnog rastvora odabranih jona metala - Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) sa dejonizovanom vodom. Odgovarajuća količina bakar(II)-nitrat trihidrata je odmerena da bi koncentracija Cu(II) bila 10 mmol/L u rastvoru sa više jona teških metala. Rastvori željenih koncentracija su pripremani razblaženjem početnog rastvora odabranih metala na dan izvođenja eksperimenta;
- kadmijum(II)-nitrat tetrahidrat – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.) je korišćen za pripremu početnog rastvora odabranih jona metala - Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) sa dejonizovanom vodom. Odgovarajuća količina kadmijum(II)-nitrat tetrahidrata je odmerena da bi koncentracija Cd(II) bila 10 mmol/L u rastvoru odabranih jona metala;
- nikel(II)-nitrat heksahidrat – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, p.a. $\geq 98,5\%$) je korišćen za pripremu početnog rastvora odabranih jona metala - Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) sa dejonizovanom vodom. Odgovarajuća količina nikel(II)-nitrat heksahidrata je odmerena da bi koncentracija Ni(II) bila 10 mmol/L u rastvoru odabranih metala;

- cink(II)-nitrat tetrahidrat – $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck, p.a.) je korišćen za pripremu početnog rastvora odabranih jona metala - Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) sa dejonizovanom vodom. Odgovarajuća količina Zn(II)-nitrat tetrahidrata je odmerena da bi koncentracija Zn(II) bila 10 mmol/L u rastvoru sa više odabranih metala;
- koncentrovana hlorovodonična kiselina – HCl (Sigma-Aldrich, p.a.) je korišćena za pravljenje odgovarajućih rastvora koji su korišćeni za pranje i aktivaciju biomase *M. spicatum* i za desorpciju. Ispitivana je desorpcija Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) sa komposta koji je bio primenjen za biosorpciju iz rastvora odabranih jona metala;
- koncentrovana azotna kiselina – HNO_3 (Sigma-Aldrich, p.a.) je korišćena za pripremu rastvora za podešavanje pH vrednosti rastvora: olova, rastvora metala korišćenih u eksperimentu i za određivanje pH_{pzc} ; takođe je razblažen rastvor korišćen kao desorpcioni agens;
- koncentrovana sumporna kiselina – H_2SO_4 (Roth, p.a.) je korišćena za pripremu rastvora koji je u eksperimentima korišćen kao desorpcioni agens;
- etilendiamintetrasirćetna kiselina – EDTA (J.T.Baker, p.a.) je korišćen za pripremu rastvora koji je u eksperimentima primenjen kao desorpcioni agens;
- natrijum-hidroksid – NaOH (Centrohem, p.a.) je korišćen za pripremu rastvora za podešavanje pH vrednosti rastvora olova i rastvora odabranih jona metala i kao desorpcioni agens;
- kalijum-hidroksid – KOH (Hemos, p.a.) je korišćen za podešavanje pH vrednosti rastvora pri određivanju pH_{pzc} ;
- kalijum-nitrat – KNO_3 (Centrohem, p.a.) je korišćen za ispitivanje uticaja jonske jačine i za određivanju pH_{pzc} . Za ispitivanje uticaja jonske jačine pripremljen je početni rastvor koncentracije 1 mmol/L. Ovaj rastvor je razblažen do odgovarajuće koncentracije na dan upotrebe;
- natrijum-hlorid – NaCl (Carloerba, p.a.) je korišćen za pripremu rastvora koji je u eksperimentima primenjen kao desorpcioni agens;
- kalcijum-hlorid – $CaCl_2$ (Merck, p.a.) je upotrebljen za pripremu rastvora koji je u eksperimentima primenjen kao desorpcioni agens.

3.3. Ispitivanje sastava i strukture biosorbenta

Za ispitivanje hemijskog sastava korišćenih biosorbenata upotrebljene su različite metode i instrumentalne tehnike koje su navedene u Tabeli 3.1.

Tabela 3.1.

Metode i instrumentalne tehnike primenjene za ispitivanje hemijskog sastava *M. spicatum* i njenog komposta

PARAMETAR	METODA	INSTRUMENT (uređaj)
Vlaga	Gravimetrija	Električna sušnica, 105 °C
Suva materija	Računski preko izraza: % SM = 100 - % vlage	
Sirovi protein	Kjeldahl	
Sirova mast	Soxhlet	
Sirova celuloza	Gravimetrija	ANKOM 2000 Fiber Analyzer
Pepeo	Gravimetrija	Peć za žarenje, 550 °C
BEM bezazotnih ekstraktivnih materija	Računski preko izraza: % BEM = 100 - (% vlage + % masti + % proteina + % pepela + % celuloze)	
NDF (<i>Neutral Detergent Fibre</i>) nerastvorljivi ostatak posle ekstrakcije vlakana neutralnim deterdžentom	Ekstrakcija, Gravimetrija	ANKOM 2000 Fiber Analyzer
ADF (<i>Acid Detergent Fibre</i>) nerastvorljivi ostatak posle ekstrakcije vlakana kiselim deterdžentom	Ekstrakcija, Gravimetrija,	ANKOM 2000 Fiber Analyzer
ADL (<i>Acid detergent lignin</i>) lignin	Gravimetrija	ANKOM 2000 Fiber Analyzer
Sadržaj huminskih i fulvo kiselina	Ekstrakcija, (Kononova i Bjeličkova, 1961; Kononova, 1963)	
Sadržaj metala: Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Ni, Cr i Mg	AAS - Atomska apsorpciona spektrofotometrija	AAAnalyst 300
Sadržaj: Na, K, Ca,	AES - Atomska emisiona spektrofotometrija	AAAnalyst 300
Elementarna analiza	Spaljivanje i rad prema uputstvu instrumenta	Vario EL III;

Elementarna analiza

Elementarnom analizom korišćenih biosorbenata je određen procentualni udeo sledećih elemenata: ugljenika, vodonika, azota i sumpora u strukturi uzorka. Sadržaj kiseonika je dobijen oduzimanjem zbira ovih vrednosti od 100%.

Ispitivanje je izvršeno na uređaju Vario EL III; C, H, N, S/O Elemental Analyzer (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau-Nemačka). Radni opseg aparata (*dynamic working range*) je bio sledeći: C: 0,03-20 mg; H: 0,03-3 mg; N: 0,03-2 mg; S: 0,03-6 mg. Donja granica detekcije (0,03 mg za svaki element) je istovremeno i osetljivost aparata. Aparat poseduje Detektor - TCD (*thermal conductivity detector* – termoprovodljivi detektor).

Postupak rada je bio sledeći: mala količina tačno odmerenog uzorka (2-5 mg) je spaljena na visokoj temperaturi (1150 °C) u struji helijuma, sa ubrizgavanjem kiseonika i uz prisustvo katalizatora, pri čemu je sav ugljenik konvertovan u ugljen-dioksid, vodonik u vodenu paru, sumpor u sumpor-dioksid, a organski azot je redukovano do gasovitog N₂. Krajnji produkti koji se mere su gasovi: CO₂, H₂O, SO₂, N₂.

Određivanje pH nultog naelektrisanja (pH_{pzc})

pH vrednost tačke nultog naelektrisanja površine (*point zero charge*) predstavlja pH vrednost na kojoj površina postaje neutralna. Ova veličina se određuje na osnovu promene pH vrednosti rastvora odgovarajućeg elektrolita u prisustvu biosorbenta.

pH vrednost tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) je određena korišćenjem metode koju su predložili Milonjić et al., (1975). Eksperimenti su rađeni za svaki biosorbent sa tri različite jonske jačine rastvora elektrolita KNO₃ 0,1, 0,01 i 0,001 mol/L. U erlenmajere od 100 cm³ odmereno je po 50 cm³ rastvora KNO₃: odgovarajuće koncentracije. Podešene su početne pH vrednosti rastvora, pH_i (inicijalna pH), tako da budu u intervalu od 2 do 13 za svaku koncentraciju elektrolita. Vrednost pH rastvora je podešavana dodavanjem 0,1 mol/L rastvora KOH ili 0,1 mol/L HNO₃. Nakon podešavanja pH vrednosti, rastvorima je dodata tačno određena količina uzorka biosorbenta (0,1 g). Suspenzije su zatim na sobnoj temperaturi mešane na manjoj brzini, na šejkeru tokom 24 h. Nakon isteka vremena kontakta, suspenzije su profiltrirane i merena je pH vrednost svakog filtrata, pH_f (finalna pH). Tačka nultog naelektrisanja

uzoraka je određena kao pH vrednost platoa grafika zavisnosti $pH_f = f(pH_i)$ (Kragović i sar., 2009).

Karakterizacija ispitivanih biosorbenata

Za ispitivanje karakteristika biosorbenata korišćene su sledeće instrumentalne tehnike:

- skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzivnim detektorom X-zraka (SEM-EDS),
- infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR),
- rendgenska difrakciona analiza (XRD) i
- termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna termijska analiza (DTA).

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzivnim detektorom X-zraka (SEM – EDS)

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) model JEOL JSM-6610LV (Jeol, Japan) sa integrisanim energetske-disperzivnim spektrometrom za X-zrake (EDS), model Oxford Instruments XMax SDD 20 mm² (Oxford Instruments, Velika Britanija) je korišćen za ispitivanje površine primenjenih biosorbenata. Uzorci su pre SEM-EDS analize pripremani naparavanjem provodnim slojem zlata debljine 15 nm na uređaju Leica EM SCD005, u atmosferi argona, pri pritisku od 5 Pa, pri jačini struje od 40 mA, na rastojanju od 50 mm od Au-elektrode tokom 90 s. Napon ubrzanja elektrona na SEM-u je bio 20 keV. Upotrebljeni napon obezbeđuje snop primarnih elektrona na radnom rastojanju od 10 mm, koji se fokusiraju prema površini uzorka elektromagnetnim sočivima i pomeraju se od tačke do tačke. Prečnik tačaka se kreće od 10 do 10000 nm, u zavisnosti od stepena uvećanja. Brzine snimanja su bile 40 s po snimku rezolucije 1280x960. Ispitivani uzorci su snimani pri različitim uvećanjima, koja su navedena na samim fotografijama. Jačina struje elektronskog snopa je bila oko 0,7 nA, a radni pritisak oko 25 μPa.

EDS spektri su prikupljeni tokom 50 s (obično između 30 i 100 s), u energetsom opsegu 0-20 keV (u 2000 kanala energetske širine 10 eV). Analize su rađene po pravougaonim površinama. Detektovani su svi elementi prisutni u uzorku, tj. svi spektralni maksimumi čiji je intenzitet veći od dvostruke standardne devijacije bazne linije spektra. Imajući ove radne uslove u vidu, granica detekcije pojedinačnog elementa je bila oko 0,10% masenih. Kvantifikacija elemenata izvršena je prema unutrašnjim standardima instrumenta i normalizovana je na 100%.

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Analize infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom smanjene totalne refleksije, FTIR-ATR, su izvršene na sobnoj temperaturi, korišćenjem Nicolet 380 spektrofotometra (Thermo Fisher Scientific, SAD), u spektralnom opsegu od 4000 do 400 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} . Obrada podataka je podešena na 64 skeniranja. FTIR-ATR spektroskopija je korišćena kako bi se identifikovale promene u vibracionim frekvencijama u ispitivanim biosorbentima, pre i nakon kontakta sa jonima ispitivanih teških metala.

Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Korišćenjem Philips X-ray difraktrometra, model PW-1710, na sobnoj temperaturi, urađena je rendgenska difrakciona analiza (XRD). Intenzitet difraktovanih $\text{CuK}\alpha$ X-zraka ($\lambda = 1,54178\text{\AA}$) je meren na sobnoj temperaturi u intervalima od $0,02^\circ$ 2θ i vremenskim intervalima 0,5 s u opsegu od 4° do 65° 2θ . Cev sa bakarnom antikatodom sa X-zracima je radila na 40 kV i 30 mA i prorezi za rutiranje primarne i difraktovane lampe su bili postavljeni na 1° i 0,1 mm, redom.

Termijska analiza

Termijske analize TGA/DTA uzoraka *M. spicatum* i komposta *M. spicatum*, su urađene na aparatu Netzsch STA 409 EP (Nemačka). Da bi se gubici masa mogli kvantitativno uporediti, uzorci su sušeni tokom 2 h na 40°C , a zatim držani u eksikatoru

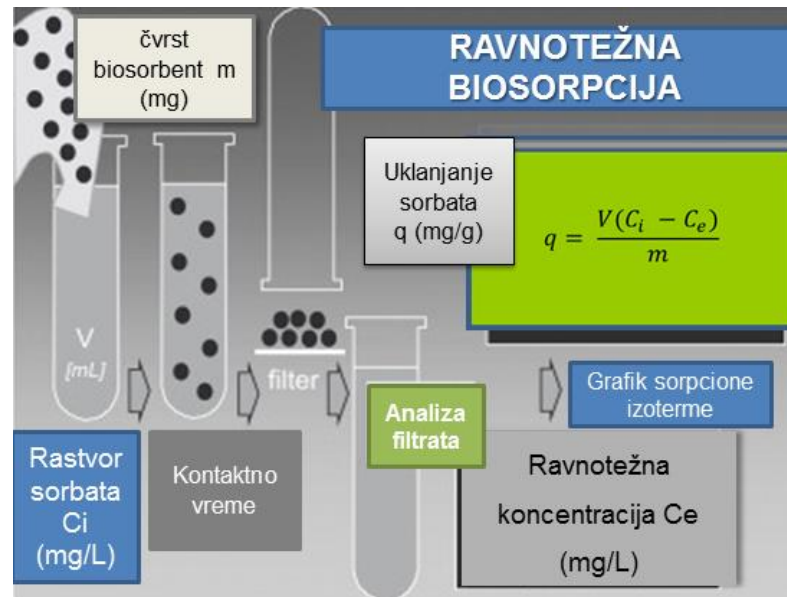
tokom 24 h pri vlažnosti vazduha od 75% i nakon toga su zagrevani u temperaturskom opsegu od 20 do 900 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min. Analize su rađene u atmosferi vazduha, a mase analiziranih uzoraka su bile po 30 mg.

3.4. Biosorpcija odabranih teških metala iz vodenog rastvora

Uklanjanje jona Pb(II) iz rastvora je ispitivano sa oba biosorbenta: *Myriophyllum spicatum* i njenim kompostom. Biosorpcija iz vodenog rastvora odabranih teških metala, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II), je ispitivana sa kompostom *M. spicatum*. Takođe je ispitivana i mogućnost desorpcije metala sa komposta posle biosorpcije. Eksperimenti u šaržnom sistemu su urađeni kako bi se ispitao proces biosorpcije i odredio uticaj vremena kontakta, početne koncentracije, pH, jonske jačine, temperature, kao i stepen desorpcije. Eksperimenti su vođeni na sledeći način: odgovarajuća količina biosorbenta je stavljena u erlenmajere (zapremine 100 ml), zatim je dodato 50 ml radnog rastvora olova/više metala i podešena je pH vrednost smeše. Erlenmajeri su zatim postavljeni u inkubator šejker; smeša je mešana tokom određenog vremena, uz održavanje definisanog broja obrtaja. pH vrednost smeše tokom procesa je održavana na konstantnoj vrednosti; nakon definisanog vremena kontakta smeša u erlenmajerima je filtrirana i u filtratu je određivana koncentracija olova (Milojković, Mihajlović, et al., 2014), odnosno koncentracija odabranih metala (Milojković, Stojanović, et al., 2014). Šema eksperimentalne procedure (u šaržnom sistemu), koju je predložio Volesky (2007) za uklanjanje metala procesom biosorpcije, i za dobijanje podataka za sorpcione izoterme, a koja je korišćena u ovom radu, prikazana je na Slici 3.9. Svi eksperimenti u šaržnom sistemu su rađeni u triplikatu, a rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm SD.

Statistička analiza, proračun i obrada podataka su izvršeni upotrebom softvera OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, SAD).

Dijagrami koji prikazuju raspodelu različitih jonskih vrsta ispitivanih metala na različitim pH vrednostima tačno određene koncentracije metala su kreirani uz pomoć programa Hydra/Medusa - *Chemical Equilibrium Database and Plotting Software* (2004) (KTH Royal Institute of Technology, Švedska).



Slika 3.9. Šema eksperimentalne procedure za ispitivanje biosorpcije u šaržnom sistemu (Volesky, 2007)

Priprema biosorbenta *M. spicatum* je urađena u skladu sa procedurama primenjenim u ispitivanjima biosorpcija teških metala sa *M. spicatum*. Uklanjanje eventualnih nečistoća sa biljnog materijala je vršeno tretiranjem sa 3% rastvorom HCl, a zatim je biomasa isprana tri puta destilovanom vodom, pre upotrebe. U većem broju sličnih istraživanja (Keskinan et al., 2003; Ridvan Sivaci et al., 2004; Yan et al., 2005; Yan et al., 2006; Keskinan et al., 2007; Lesage et al. 2007; Li et al., 2010; Yan et al. 2010; Li et al., 2014), nakon prethodno opisane pripreme, svež uzorak biomase, mase oko 2 g (0,18 – 0,2 g suve materije), dodat je u 100 ml rastvora metala. S obzirom da je u ovim ispitivanjima zapremina radnog rastvora bila 50 ml (u erlenmajerima od 100 ml), korišćeno je oko 1 g svežeg uzorka *M. spicatum* (oko 0,1 g suve materije). Kako bi se uporedila efikasnost uklanjanja olova sa svežom biljkom i njenim kompostom, ispitivanja su rađena sa 0,1 g komposta, a zapremina rastvora je takođe bila 50 ml.

S obzirom da je u ovom radu prvi put primenjen kompost ove biljke kao biosorbent, urađeno je i ispitivanje uticaja količine komposta na stepen simultanog uklanjanja metala iz rastvora odabranih metala, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II).

Radni rastvori sa jednim i više jona ispitivanih teških metala, različitih koncentracija, su pripremani od osnovnih rastvora na dan izvođenja eksperimenta.

Parametar koji u velikoj meri utiče na proces biosorpcije je pH vrednost rastvora, tako da je važno eksperimente biosorpcije izvoditi na konstantnoj pH

vrednosti. Održavanje pH vrednosti smeše biosorbenta i rastvora na konstantnoj vrednosti postiže se kontrolom, odnosno konstantnim praćenjem i održavanjem. Stalna pH vrednost smeše tokom procesa biosorpcije je održavana dodatkom malih zapremina (mikropipetom) rastvora 0,1 mol/L HNO₃ ili 0,1 mol/L NaOH. Iako se pH vrednost rastvora u eksperimentima sorpcije može održavati konstantnom primenom pufera, kod biosorpcije se ne preporučuje zbog nepoznatih efekata komponenti pufera na proces (Klimmek et al., 2001).

Preciznim pH metrom SensIon MM340 (Hach, SAD) je merena pH vrednost. U sklopu ovog pH metra je integrisana magnetna mešalica koja homogenizuje uzorak, čime je omogućeno tačnije merenje pH.

Pripremljene smeše biosorbenata i radnih rastvora u erlenmajerima su mešane na 250 o/min na inkubator orbitalnom šejkeru (orbitalni šejker povezan sa termostatom jedinicom) Unimax 1010 (Heidolph, Nemačka), na zadatoj temperaturi. Ovakav sistem omogućava da se smeša istovremeno greje i meša, uz vizuelnu kontrolu reakcije. Termostatom se reguliše temperatura u prostoru ispod dubokog plastičnog četvrtastog poklopca.

Koncentracija ispitivanih jona teških metala u filtratu je određivana atomskim apsorpcionim spektrofotometrom, AAnalyst 300 (Perking Elmer, SAD).

Sorpcioni kapacitet korišćenih biosorbenata za ispitivane jone teških metala je računat korišćenjem sledećeg izraza:

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (21)$$

gde su: q (mmol/g) sorpcioni kapacitet, koji predstavlja količinu sorbovanih jona metala po jedinici mase *M. spicatum* ili njenog komposta; C_i i C_e su početna i ravnotežna koncentracija metala (mmol/L), V je zapremina rastvora u (L), i m je masa biosorbenta (g). Efikasnost uklanjanja metala (R) je računata korišćenjem jednačine:

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (22)$$

Stepen desorpcije je računat prema sledećem izrazu:

$$\% \text{DESORPCIJE} = \frac{\text{Količina desorbovanih jona metala}}{\text{Količina biosorbovanih jona metala}} \times 100 \quad (23)$$

3.4.1. Biosorpcija Pb(II) sa *M. spicatum* i njenim kompostom

Parametri koji su ispitivani u eksperimentalnom delu u kome je praćena biosorpcija Pb(II) sa *M. spicatum* i njenim kompostom su: početna koncentracija Pb(II), pH, vreme kontakta, jonska jaćina i temperatura.

Uslovi eksperimentalnog dela rada za određivanje parametara za izradu sorpcionih izoterma: koncentracije olova u rastvoru: 0,1, 0,2, 0,5, 1, 1,5 i 2 mmol/L, zapremina rastvora 50 ml, masa biosorbenta 0,1 g, vreme trajanja eksperimenta uz mešanje: 120 min. Dobijeni rezultati su upoređeni sa odgovarajućim teorijskim modelima: Lengmirovim, Frojndlihovim i Sipsovim, koji se uobićajeno koriste za opisivanje biosorpcije.

Uticaj pH na biosorpciju Pb(II) sa oba biosorbenta je ispitan u opsegu pH vrednosti od 2,0 do 8,0.

Ispitivanja uticaja vremena kontakta na stepen izdvajanja metala sa svežim biljnim materijalom *M. spicatum* i njenim kompostom vršena su na pH vrednosti oko 5, pri početnoj koncentraciji od 1 mmol/L. Uzorci su uzimani tokom razlićitih vremenskih intervala, do 160 min.

Kako bi se odredio uticaj jonske jaćine na biosorpciju, uraćena je serija eksperimenata u kojoj je menjana jonska jaćina, rastvorom KNO₃ (0,001, 0,01, 0,1 i 1 mol/L). Po 0,1 g suve materije svakog biosorbenta je dodato u 50 ml rastvora gde je početna koncentracija Pb(II) bila 1 mmol/L. Erlenmajeri sa smešom su mešani na 250 o/min tokom 120 min, na pH vrednosti oko 5.

Uticaj temperature na biosorpciju jona olova kompostom je ispitan tako što je 0,1 g komposta dodato u rastvor odgovarajuće početne koncentracije Pb(II) i mešano tokom 2 h na tri razlićite temperature, 303 K, 313 K i 333 K. Eksperimenti su izvedeni tako što je na svakoj temperaturi ispitan uticaj početne koncentracije Pb(II) (0,2, 0,5, 1, 1,5 i 2 mmol/L) na biosorpciju.

3.4.2. Biosorpcija Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum*

U okviru ovog dela istraživanja ispitan je uticaj nekoliko parametara za koje je poznato da utiču na proces biosorpcije: masa/sadržaj biosorbenta (komposta), početna koncentracija Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) i vreme kontakta.

Uticaj količine/sadržaja biosorbenta je ispitan tako što su različite mase komposta (0,5; 0,75; 1, 1,25, 1,5 g) dodate u 50 ml rastvora ispitivanih metala. Eksperimentalni uslovi: početna koncentracija 2,5 mmol/L svakog metala, vreme kontakta 24 h, pH 5,0, brzina mešanja 250 o/min.

Ispitivanja sorpcije kompostom u rastvoru sa više jona metala su izvedena sa početnim koncentracijama svakog metala (Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II)): 0,2, 0,4, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4, 5 mmol/L. Eksperimentalni rezultati su upoređeni sa odgovarajućim teorijskim modelima izoterma: Lengmirov, Frojndlihov i Sipsov, koji se uobičajeno koriste za opisivanje sorpcije.

Vreme kontakta (mešanja) je varirano od 10 do 1440 minuta, kako bi se odredila promena stepena uklanjanja metala sa vremenom. Početna koncentracija svakog metala, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II), bila je 2,5 mmol/L, zapremina rastvora 50 ml, a eksperimenti su izvođeni pri pH=5.

Regeneracija i ponovna upotreba biosorbenta, komposta *M. spicatum*

Ispitivanje desorpcije je urađeno u dva koraka. U prvom koraku je izvršena biosorpcija jona metala, tokom 2 h. Masa komposta je bila 1,25 g, koncentracija svakog metala (Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II)) u rastvoru je bila 2,5 mmol/L, pH vrednost smeše 5. U drugom koraku je vršena desorpcija različitim agensima, koji se najčešće primenjuju u eksperimentima desorpcije, da bi se odredilo koji je najpogodniji za ispitivani sistem. Za ispitivanje odabrani su sledeći desorpcioni agensi, koncentracije 0,1 mol/L: HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, NaCl, CaCl₂, EDTA i H₂O.

Desorpcioni agens sa najboljim karakteristikama je zatim upotrebljen u 3 ciklusa sorpcije-desorpcije.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Zagađenje životne sredine teškim metalima predstavlja ozbiljnu pretnju ljudskom zdravlju i ekološkim sistemima, zbog hemitoksičnosti, bionerazgradivosti i termonerazgradivosti. Uklanjanje teških metala iz otpadnih voda može se postići različitim fizičko-hemijskim metodama: taloženjem, jonskom izmenom, adsorpcijom, reverznom osmozom, ultrafiltracijom, elektrohemijjskim procesima, membranskim procesima i dr. Najznačajniji nedostaci konvencionalnih metoda su nedovoljna selektivnost, generisanje otpadnog mulja, visoki operativni troškovi i različita tehnička ograničenja, pa je neophodno pronaći ekonomski isplativa, tehnički lako izvodljiva rešenja.

Biosorpcija ima niz prednosti: biosorbenti mogu biti obnovljivi ili otpadni materijali, moguće je ponovno korišćenje biomaterijala, niski su operativni troškovi, povećana je selektivnost za pojedine metale od interesa, može se primeniti za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, obezbeđuje se ponovno korišćenje metala i ne nastaju sekundarna jedinjenja. Kao odgovarajuća biomasa (biosorbent) preporučuju se otpadni biomaterijali, kakav je kompost, dostupan u većim količinama i ekonomski isplativi.

Veći broj istraživača je ispitivao mogućnost primene biljke *M. spicatum* za biosorpciju teških metala i pokazali su da se ova submerzna biljka može uspešno koristiti za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora: Wang et al. 1996: (a) kadmijum, (b) cink, (c) olovo, (d) nikl, (e) bakar; Keskinan et al., 2003: (a) cink, (b) bakar, (c) olovo; Ridvan Sivaci et al., 2004: kadmijum; Yan et al., 2005: bakar(II); Yan et al., 2006: Cu^{2+} sa *Hydrilla verticillata* Royle i sa *Myriophyllum spicatum*; Keskinan et al., 2007: (a) cink, (b) bakar (c) olovo, poređenje *Myriophyllum spicatum* i *Ceratophyllum demersum*; Lesage et al., 2007: kobalt, bakar, nikl i cink iz otpadne vode; Li et al., 2010: bakar; Yan et al., 2010: olovo, i uticaj jona bakra i cinka na biosorpciju olova i Li et al., 2014: kadmijum, i uticaj jona bakra na biosorpciju kadmijuma.

U istraživanjima rađenim u ovom radu ispitivan je biosorbent, kompost biljke *M. spicatum*, za biosorpciju: a) Pb(II) iz vodenog rastvora; b) odabranih metala, (Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II)), takođe iz vodenog rastvora, da bi se ispitala mogućnost primene ovog otpadnog materijala kao novog, ekološki i ekonomski pogodnog

biosorbenta za uklanjanje odabranih teških metala iz vodenih rastvora. Pored komposta, kao biosorbent za separaciju olova iz vodenih rastvora korišćena je i biljka *M. spicatum*.

4.1. Karakteristike biosorbenata, *Myriophyllum spicatum* i njenog komposta

4.1.1. Sastav primenjenih biosorbenata

Rezultati elementarne analize su pokazali da se ispitivani biosorbenti uglavnom sastoje od ugljenika, kiseonika, vodonika i azota (Tabela 4.1.). Minimalne količine sumpora su registrovane samo u *M. spicatum*, a kompost ga ne sadrži, jer verovatno napušta sistem kao vodonik-sulfid, prilikom degradacije biomase u anaerobnim uslovima.

Tabela 4.1.

Elementarni sastav korišćenih biosorbenata

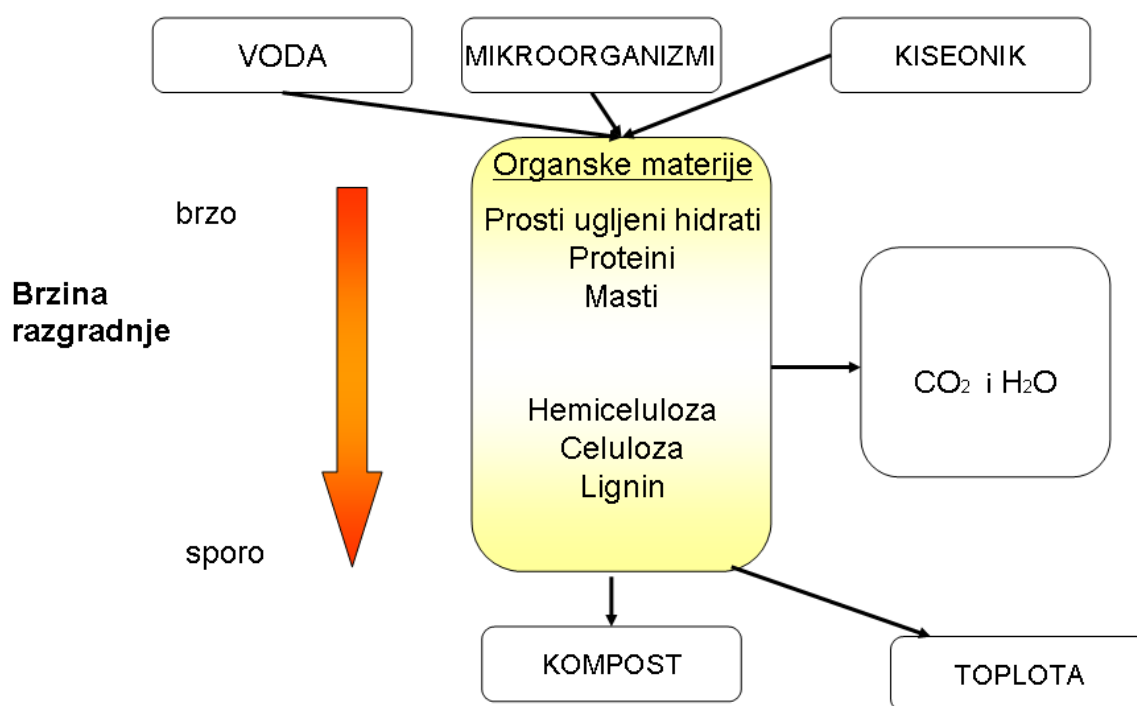
Uzorak	Udeo hemijskog elementa u strukturi uzorka (%)				
	C	O	H	N	S
<i>M. spicatum</i>	36,69	54,91	5,19	2,87	0,34
Kompost <i>M. spicatum</i>	15,55	82,63	0,98	0,84	/

Sadržaj ugljenika u biljci je 2,3 puta, a sadržaj vodonika oko 5 puta veći u odnosu na sadržaj ovih elemenata u kompostu. Deo azota potiče iz proteina, i kao što je očekivano, ima ga više u biljci. Proces kompostiranja je biološka dekompozicija organskih biorazgradivih sastojaka u stabilan proizvod, sličan humusu. Uopšteno, proces kompostiranja može se prikazati hemijskom jednačinom (Epstein, 1997):



Prilikom razgradnje, biomasa gubi deo ugljenika u vidu CO₂ i vodonika u vidu H₂O, kao što je prikazano na Slici 4.1. i u prethodno navedenoj jednačini kompostiranja. Stoga je i niži sadržaj ugljenika i vodonika u kompostu u odnosu na biljku (Tabela 4.1.). Na proces kompostiranja utiče puno činilaca, a najznačajniji faktori koji utiču na razgradnju organskih materija su sadržaj kiseonika i vode (Epstein, 1997). Brzina razgradnje komponenti organske materije je različita. Na Slici 4.1. šematski je prikazan

proces kompostiranja, pri kome se odigrava mikrobiološka razgradnja različitih organskih jedinjenja; najvećom brzinom se razgrađuju prosti ugljeni hidrati i proteini, a najmanjom složeni ugljeni hidrati, polisaharidi, poput hemiceluloze, celuloze i lignina. Tokom odigravanja procesa mikrobiološke razgradnje oslobađa se toplota i dolazi do porasta temperature kompostne mase. Stepem povećanja temperature je u direktnoj vezi sa vrstom materijala koji se kompostira, jer se transformacijom organskih materija sa većim sadržajem azotnih jedinjenja oslobađa veća količina toplote od onih koja sadrže više ugljeno-hidratnih komponenti (Ćurčić, i sar., 2008).



Slika 4.1. Šematski prikaz procesa kompostiranja (Epstein, 1997)

Kompost se sastoji od mešavine organske i neorganske materije, a organska materija može biti podeljena u dve kategorije, nehuminske i huminske materije. Nehuminske materije čine ona jedinjenja koja imaju prepoznatljive hemijske karakteristike i uključuju proteine, aminokiseline i karboksilne kiseline poreklom od ugljenih hidrata. Međutim, veći deo organske materije se sastoji od huminskih materija koje su visokomolekularna jedinjenja, imaju karakterističnu braon/crnu boju, i imaju izražen afinitet ka građenju kompleksa sa jonima metala (Grimes et al., 1999). Huminske materije se mogu svrstati u tri glavne grupe, prema njihovoj kiselobaznoj

rastvorljivosti: huminske kiseline (rastvorljiva frakcija u alkalnom rastvoru), fulvo kiseline (rastvorljiva frakcija u kiselini i alkalnim rastvorima) i humin (uvek slabo rastvorljiv) (Manaham, 1994).

Huminske kiseline variraju u elementarnom sastavu, zato što one ne predstavljaju hemijski individualne kiseline određenog sastava, već grupu visokomolekularnih hemijskih jedinjenja, koja su slična po sastavu i svojstvima. Smatra se da se huminske kiseline nalaze u obliku micela (grupe većeg broja molekula) i da se njihovi pojedinačni molekuli sastoje od mikrograđevnih jedinica: jezgara, mostića i funkcionalnih grupa. Ciklična priroda huminskih kiselina je potvrđena jer se u ekstratu huminskih kiselina nalaze jedinjenja kao što su: indol, skatol, pirol, pirokatehinska kiselina, derivati benzola i fenola. U sastav jezgara (jedara) huminskih kiselina ulazi heterociklično vezan azot. On je čvrsto vezan, oslobađa se tek pri razlaganju jezgara. Ovako vezan azot čini 40-45% ukupnog azota u ovim kiselinama. Pojedina jezgra su međusobno povezana mostićima, koja se sastoje iz jednog atoma (-O-, -N-) ili grupe atoma (-NH-, CH₂-). Sklonost ka polimerizaciji, uz obrazovanje azotnih mostića, imaju aminofenoli i aminohinoni (Jakovljević i Pantović, 1991).

Fulvo kiseline se nazivaju humusne materije, žute su ili crvenkaste boje, što je i povezano sa njihovim nazivom (*fulvus* na latinskom znači žut). Ove kiseline su koloidno rastvorljive u vodi. Elementarni sastav fulvo kiselina se razlikuje od elementarnog sastava huminskih kiselina, imaju manji sadržaj ugljenika i azota, a veći kiseonika i vodonika. Ove kiseline, kao i huminske, sadrže aromatične i alifatične grupe. Međutim, za razliku od huminskih kiselina, kod fulvo kiselina aromatični deo molekula je slabije izražen. To se može objasniti manjom kondenzovanošću jezgara, tako da je i njihova boja svetlija, sa manjom optičkom gustinom. Neki autori smatraju da su fulvo kiseline početni oblici huminskih kiselina ili proizvodi njihovog razlaganja (degradacije) (Jakovljević i Pantović, 1991).

Humini predstavljaju kompleks humusnih materija. Huminske kiseline iz humina karakteriše nešto niži udeo C, a viši H i O u odnosu na huminske kiseline, koje se rastvaraju u bazama. U huminima postoji veoma čvrsta veza (po tipu složenih estara i anhidrida) huminskih sa fulvo kiselinama. Prilikom formiranja takve veze gubi se znatan deo kiselinskih svojstava, a zajedno sa stepenom polimerizacije i sažimanja, se i objašnjava postojanost humina prema bazama (Jakovljević i Pantović, 1991).

Celokupni biljni materijal se sastoji iz nekoliko grupa jedinjenja različitog hemijskog sastava: ugljeni hidrati, masti, belančevine, lignin, taninske materije, voskovi, smole i dr. Odnos ovih grupa jedinjenja u tkivima biljaka je veoma različit. U sintezi humusa učestvuju sve komponente biljnih tkiva, teže razgrađujuće (lignin, taninske materije i dr.), i one koje se lakše razlažu (ugljeni hidrati, belančevine i dr.). Transformacija biljnih ostataka pod dejstvom mikroorganizama vrši se na različite načine (Jakovljević i Pantović, 1991):

1. Potpuna mineralizacija do krajnjih proizvoda razlaganja CO_2 , H_2O , NH_3 i proste soli (koje autotrofi koriste u ishrani);
2. Mikrobna sinteza kojom se stvaraju nova organska jedinjenja. Posle autolize mikroorganizama ova jedinjenja se ponovo transformišu;
3. Sintaza specifičnih humusnih materija – humifikacija, koja se uglavnom dešava na račun međuproizvoda razlaganja.

Hemijski sastav primenjenih biosorbenata

Da bi se ispitalo kako hemijski sastav primenjenih biosorbenata utiče na stepen izdvajanja metala iz vodenih rastvora, u okviru ovog dela eksperimentalnog rada određen je veći broj parametara, čije vrednosti su prikazane u Tabeli 4.2.

Poznato je da hemijski sastav *Myriophyllum spicatum* varira u zavisnosti od staništa (Marko et al., 2008). Poređenjem hemijskog sastava *M. spicatum* iz dva jezera u Minesoti (SAD): Auburn (tokom leta 2001. i 2002.) i Cedar (jun 2000.) (Tabela 2.10.) i biljke koja potiče iz Savskog jezera, leto 2011. i 2012. (Tabele 4.1. i 4.2.) uočavaju se razlike u sadržaju ugljenika, pepela i lignina. *M. spicatum* iz Savskog jezera, koja je korišćena u ovim ispitivanjima, ima niži udeo ugljenika, 36,69%, veći udeo pepela, 17,64%, i manji udeo lignina, 6,33%, u odnosu na biljku poreklom iz Amerike, koja ima čak 46,85% ugljenika, 7,94% pepela i 17,57% lignina. Udeo azota je približno isti, oko 2,8%.

Ponašanje biosorbenta, između ostalog, zavisi i od karakteristika samog materijala. Poređenjem hemijskog sastava materijala primenjenih u ovom radu (Tabela 4.2.) može se uočiti da u biljci ima 17,95% proteina, a u kompostu samo 5,18%; takođe, udeo masti je viši u biljci (1,28%) u odnosu na kompost (0,06%). Očigledno je da su

tokom odigravanja procesa kompostiranja, ovi, relativno brzo biorazgradivi materijali (Slika 4.1.), u najvećoj meri razgrađeni.

Tabela 4.2.

Hemijski sastav *M. spicatum* i njenog komposta

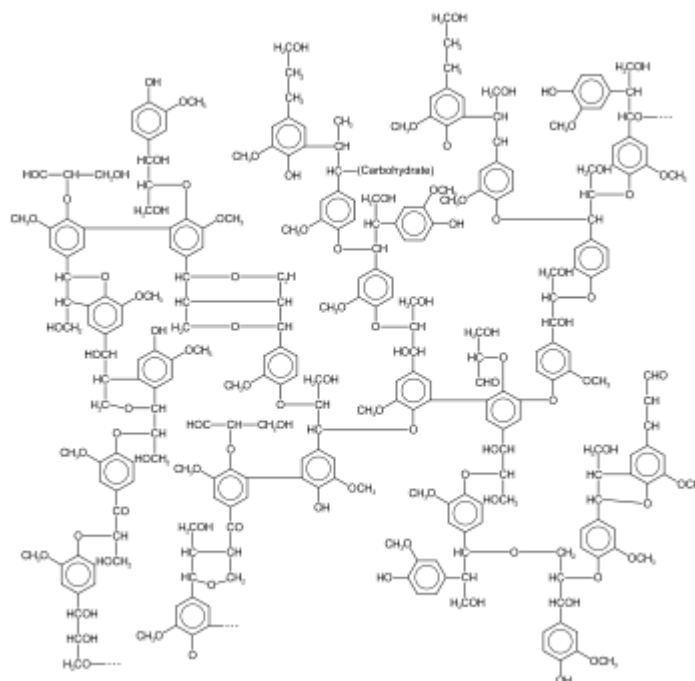
Parametar (%)	<i>M. spicatum</i>	Kompost <i>M. spicatum</i>
Suva materija	91,11	97,73
Vlaga	8,89	2,27
Sirovi protein	17,95	5,18
Sirova mast	1,28	0,06
Sirova celuloza	23,33	20,23
Pepeo	17,64	86,49
Bezazotne ekstraktivne materije - BEM	30,91	3,55
Sadržaj neutralnih deterđžentskih vlakana - <i>Neutral detergent fiber</i> (NDF) celuloza+hemiceluloza+lignin	33,38	66,85
Sadržaj kiselih deterđžentskih vlakana <i>Acid detergent fiber</i> (ADF) celuloza +lignin	30,96	65,13
Sadržaj lignina	6,33	43,20
Sadržaj hemiceluloze (NDF)-(ADF)	2,42	1,72
Huminske kiseline	/	0,38
Fulvo kiseline	/	3,44
Ca	5	30,68↑
K	2,42	0,16↓
Na	1,37	0,038↓
Mg	0,53	0,46↓
Fe	0,068	0,21↑
Pb	0,026	0,015↓
Zn	0,008	0,0031↑
Cu	0,0019	0,0026↑
Mn	0,0017	0,0064↑
Ni	0,0013	0,004↑
Cr	0,00003	0,0027↑

Proteini se kod biljnog materijala brzo razlažu, ali proizvode njihovog razlaganja iskorišćavaju mikroorganizmi, tako da se preostali deo materijala, koji se razlaže, obogaćuje ligninom i belančevinama.

Poređenjem sadržaja organskih materija koje su sporo biorazgradive u biljci i kompostu, može se uočiti da biljka sadrži nešto više celuloze (23,33%) i hemiceluloze (2,42%), a znatno manje lignina, preko 6 puta (6,33%) u odnosu na njen kompost (celuloza, 20,23%; hemiceluloza, 1,72%; lignin, 43,20%). Čelijski zidovi biljaka sastoje se od molekula celuloze, mikrofibrila, hemiceluloze, lignina i pektina, zajedno sa malim količinama proteina (Al-Asheh & Duvnjak, 1997). Lignin u biljkama se može posmatrati kao inkustrirajuća supstanca koja sjedinjuje polisaharide u kompozitni materijal. Udeo bezazotnih ekstraktivnih materija, BEM, je oko 9 puta viši u biljci (30,91%) nego u kompostu (3,55%). Kao što je prikazano na Slici 4.1, različito je vreme mikrobiološke razgradnje pojedinih grupa hemijskih jedinjenja. Među ugljenim hidratima brzina razlaganja se smanjuje sa povećanjem složenosti njihovih molekula. U nizu glukoza-skrob-celuloza-hemiceluloza, prvo se razlaže glukoza, skrob, hemiceluloza, pa celuloza. Količina oslobođenog CO₂ u % u odnosu na početni sadržaj C je najveća kod glukoze, zatim sledi skrob, hemiceluloza, a najmanja je kod celuloze. U odnosu na ugljene hidrate, lignin se znatno sporije razlaže, a količina oslobođenog CO₂ je mnogo niža (Jakovljević i Pantović, 1991). Lignin predstavlja grupu makromolekulskih jedinjenja izgrađenih od fenilpropanskih jedinica (Mitić, 2012), a prikaz njegove strukture je dat na Slici 4.2.

Kompost *M. spicatum*, za razliku od biljke, sadrži huminske i fulvo kiseline (Tabela 4.2.), koje su dobro poznati kompleksirajući agensi (Grimes et al., 1999).

U Tabeli 4.2. prikazani su i sadržaji metala u biljci *M. spicatum* i njenom kompostu, kao i trendovi rasta (↑) ili opadanja (↓). Udeo većine metala je viši u kompostu nego u biljci, jer razgradnjom organskih komponenti biljke dolazi do koncentrisanja ovih elemenata, koji ne podležu nikakvim transformacijama. Na primer, sadržaj kalcijuma u kompostu (30,68%) je daleko viši od onog u biljci (5%) (Tabela 4.2.). Udeo K i Na u biljci je viši nego u kompostu, jer su to veoma mobilni joni, koji su verovatno sa procednim vodama, tokom procesa razgradnje na otvorenoj deponiji, isprani iz komposta.



Slika 4.2. Struktura lignina

Od ispitivanih metala, kalcijum je zastupljen sa najvećim udelom, kako u biljci, tako i u kompostu. Poznato je da listovi submerznih biljaka mogu biti prekriveni beličastim skramama koje potiču od nataloženog kalcijum-karbonata. Pored toga, vodene biljke se u procesu fotosinteze snabdeavaju, ne samo slobodnim ugljen-dioksidom, već i onim iz vodenog rastvora kalcijum-bikarbonata, pri čemu dolazi do izdvajanja nerastvorljivog kalcijum-karbonata i njegovog taloženja na površini submerznih listova (Stevanović i Janković, 2001).

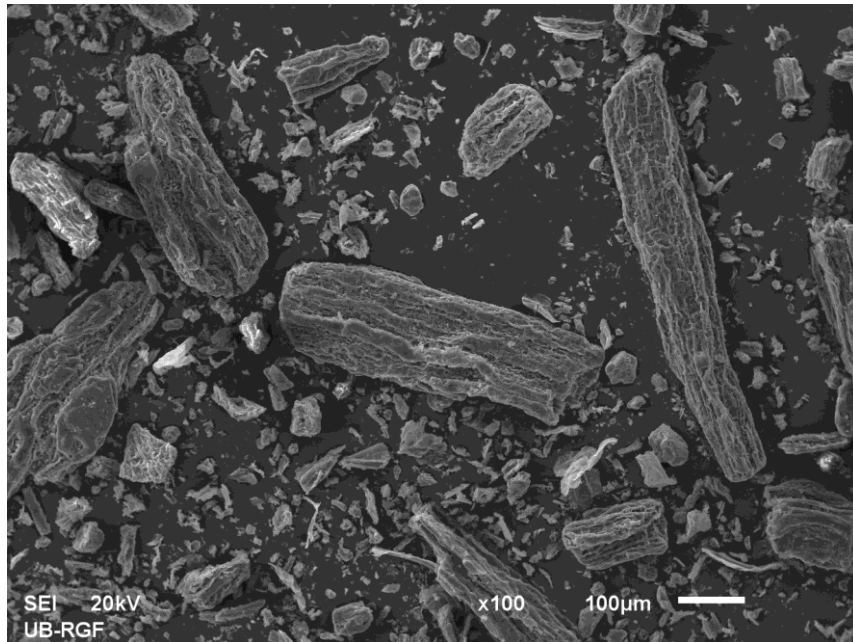
Taloženje kalcita u prirodnim vodama može se prikazati sledećom reakcijom:



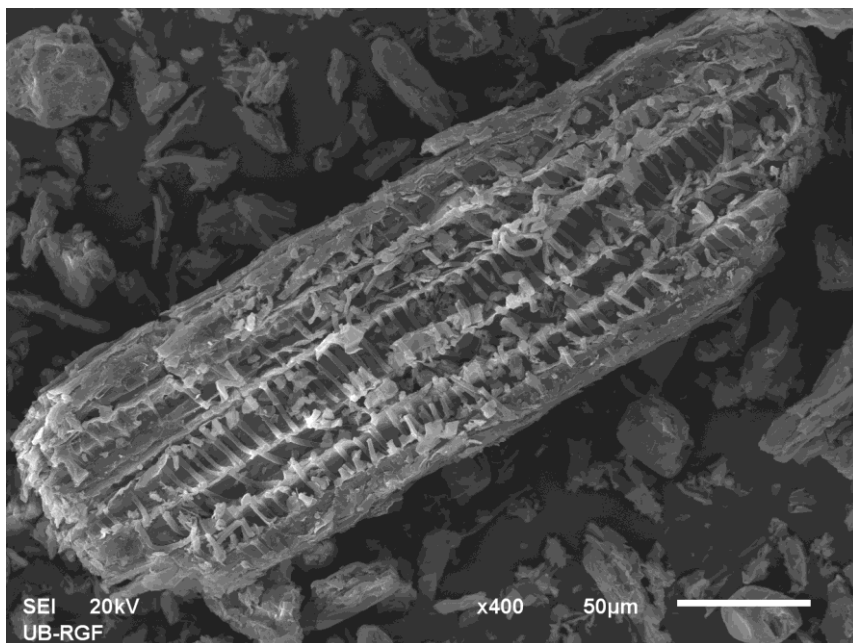
Do zasićenja rastvora dolazi prvenstveno uklanjanjem ugljen-dioksida iz vodenog rastvora, tako da se ravnoteža hidrogenkarbonat-karbonat pomera u pravcu nastajanja karbonata.

4.1.2. Analiza biosorbenata skenirajućom elektronskom mikroskopijom

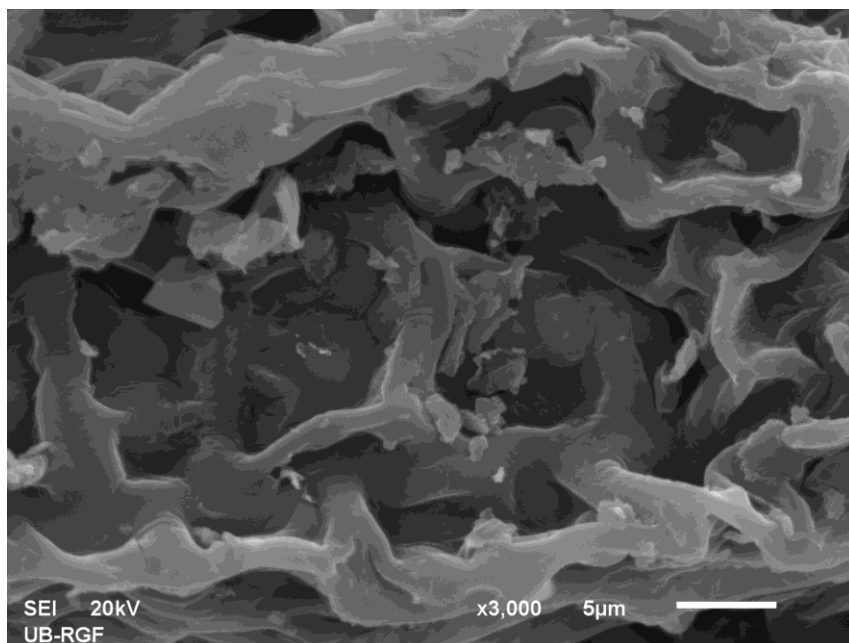
U većem broju ranijih istraživanja (Keskinan, et al., 2003; Ridvan Sivaci et al., 2004; Yan et al., 2006; Keskinan et al. 2007; Lesage et al., 2007; Li et al., 2010; Yan et al., 2010) je ispitivana mogućnost upotrebe *M. spicatum* kao biosorbenta, ali je tek u radu (Milojković, Mihajlović, et al., 2014) prvi put izvršena karakterizacija površine ovog materijala skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energodisperzivnim detektorom X-zraka (SEM – EDS). Suvi biljni materijal je usitnjen do veličine <0,2 mm pre snimanja. Površinska tekstura i morfologija *M. spicatum* su prikazane na SEM snimcima. Na uvećanju od 100 puta uočava se da je biljni materijal porozne strukture i štapićastog oblika (Slika 4.3.). Površina *M. spicatum* je talasasta, sa velikim brojem pravougaonih otvora. Pri uvećanju od 400 puta samlevenog biosorbenta, vidi se da su pravougaoni otvori (u vidu kanala) pravilno postavljeni u uzdužnim redovima duž ose čestice (Slika 4.4.). Na Slici 4.5. (uvećanje 3.000 puta) jasnije se vidi sama površina biosorbenta, a i moguće je proceniti veličinu otvora. Pravougaoni otvori na površini su dimenzija 5–10 μm , a debljina zidova je 1-2 μm , dok je dubina kanala oko 5 μm (Milojković, Mihajlović, et al., 2014). Površina ovog biosorbenta je takva da kanali u spoljašnjem sloju mogu da obezbede pristup rastvoru u centar čestica. Shodno tome, joni metala mogu lako da prodru i dalje budu vezani za unutrašnja mesta/kisele centre (Murphy et al., 2007). Među posmatranim uzorcima usitnjene *M. spicatum* uočavaju se diatomi.



Slika 4.3. SEM mikrografija *M. spicatum* (uvećanje 100 puta)

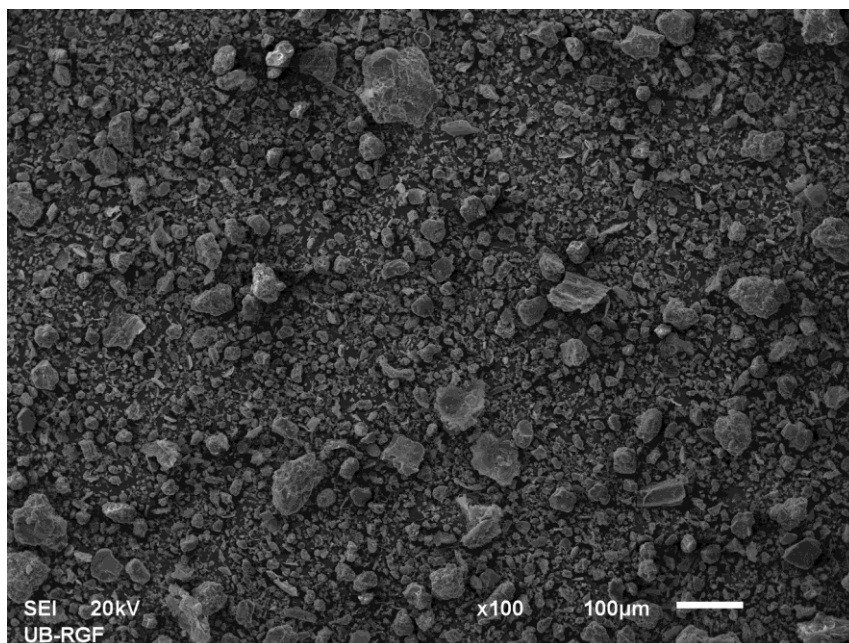


Slika 4.4. SEM mikrografija *M. spicatum* (uvećanje 400 puta)

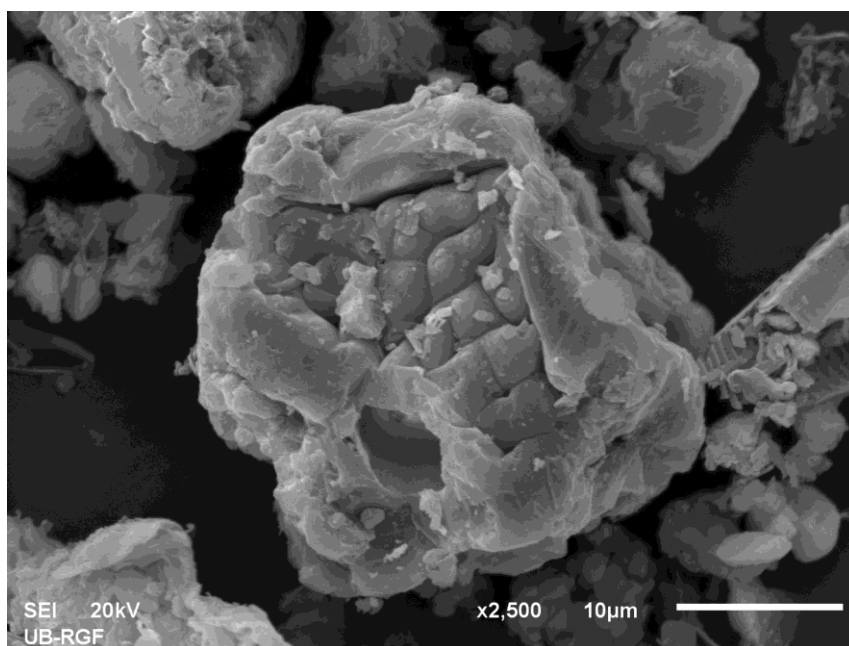


Slika 4.5. SEM mikrografija dela površine *M. spicatum* (uvećanje 3.000 puta)

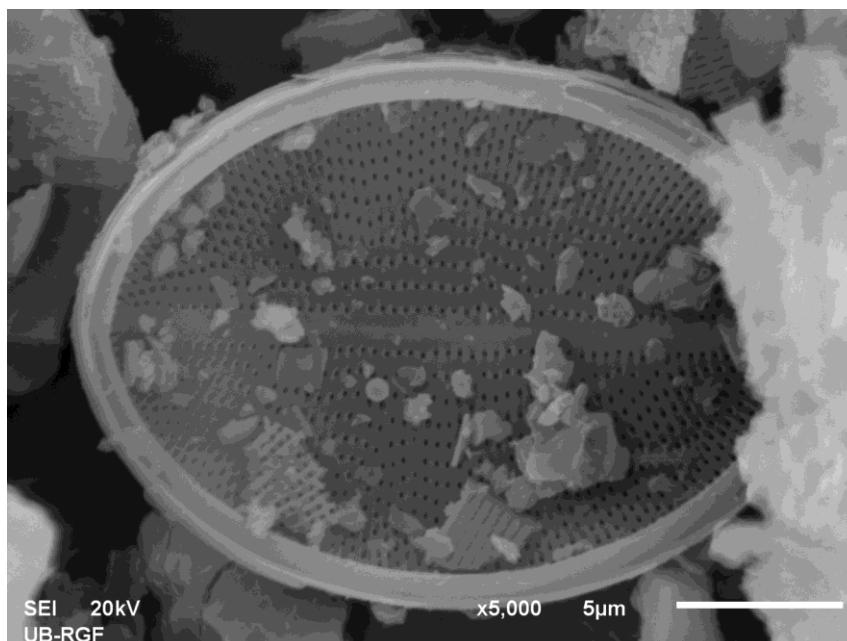
Prikaz komposta (samleven, <0,2 mm) dobijen primenom SEM-a prikazan je na Slici 4.6. Ističe se zrnasta struktura, a površina je delom slojevita, delom reljefna, sa manjim i većim ispupčenjima, koja su uglavnom sfernog oblika. Ove nepravilnosti na površini povećavaju kontaktnu površinu. Izgled čestice komposta je prikazan na Slici 4.7. pri uvećanju od 2.500 puta. Struktura i izgled površine komposta se bitno razlikuju od površine *M. spicatum* (Slika 4.5.). Tokom razgradnje organske materije znatno je izmenjena struktura materijala, tako da se, za razliku od kanala pravilno raspoređenih u redove, koji su karakteristični za biljku, kod komposta uočavaju grupe loptastog oblika. Takođe, kod oba materijala je uočeno prisustvo diatoma (Slika 4.8.).



Slika 4.6. SEM mikrografija komposta *M. spicatum* (uvećanje 100 puta)



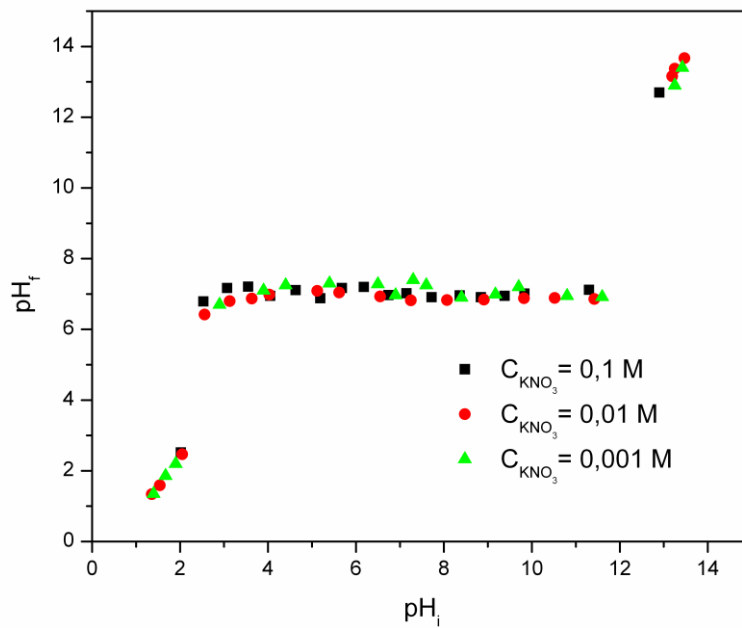
Slika 4.7. SEM mikrografija jedne čestice komposta *M. spicatum* (uvećanje 2.500 puta)



Slika 4.8. SEM mikrografija diatoma (uvećanje 5.000 puta)

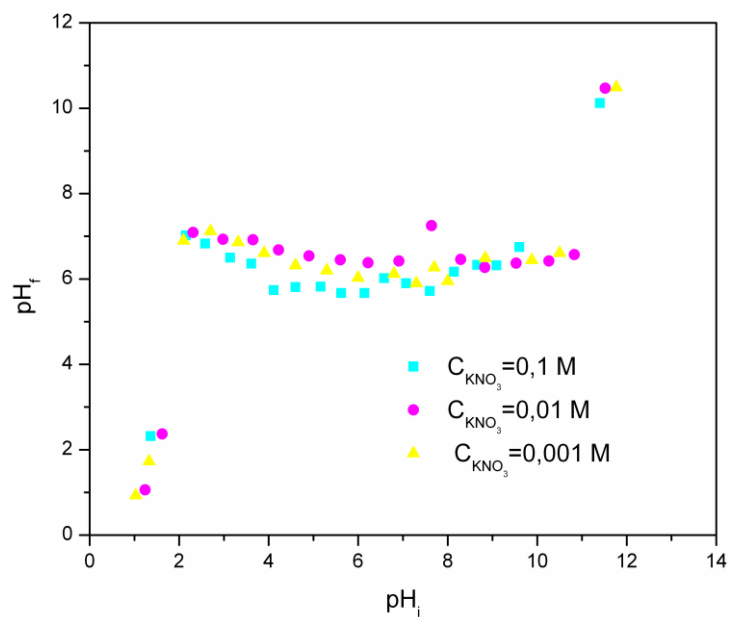
4.1.3. pH vrednost tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc})

U okviru eksperimentalnog dela rada određena je pH vrednost tačke nultog naelektrisanja za *M. spicatum* i njen kompost. Na Slikama 4.9. i 4.10. su prikazane krive zavisnosti finalne vrednosti, pH_f , od početne, pH_i ($\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$), za tri različite koncentracije KNO_3 . Za oba biosorbenta, a posebno za *M. spicatum*, krive pri različitim jonskim jačinama su veoma blizu, gotovo se preklapaju. To znači da je KNO_3 inertan za ispitivane biosorbente, zato što se joni ovog elektrolita (K^+ i NO_3^-) ne sorbuju specifično na njihovoj površini (ne odigrava se hemijska, već samo fizička sorpcija) (Kragović et al., 2009). Dobijeni platoi krivih odgovaraju tačkama nultog naelektrisanja (pH_{pzc}). Krive imaju takav oblik da se izdvajaju tri regije (zone) pH vrednosti površine ispitivanih biosorbenata. Za biosorbent *M. spicatum* (Slika 4.9.) u prvoj regiji pH vrednosti od 1-2 površina je pozitivna, zatim sledi zaravnjeni plato krive, za pH vrednosti od 2-12, gde je površina neutralna, a nakon te pH vrednosti površina je negativna.



Slika 4.9. Promena pH_f sa promenom pH_i za biosorbent *M. spicatum* za različite jonske jačine rastvora

Krive zavisnosti pH_i od pH_f za kompost *M. spicatum* kao biosorbent, koje su prikazane na Slici 4.10., su veoma slične krivama dobijenim za *M. spicatum*, tako da su pH zone sličnog opsega. U prvoj regiji, pH vrednosti od 1-2, površina komposta je pozitivna, zatim sledi zaravnjeni plato krive, za pH vrednosti od 2-12, gde je površina neutralna, a na višim pH vrednostima površina je negativna.

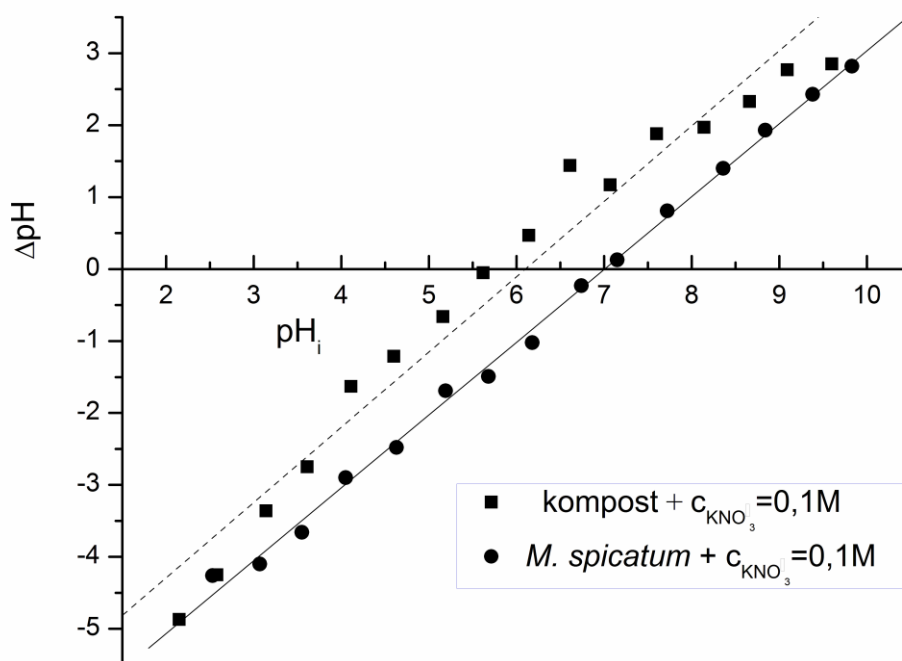


Slika 4.10. Promena pH_f sa promenom pH_i za biosorbent kompost *M. spicatum* za različite jonske jačine rastvora

Površina ispitivanih biosorbenata je negativna na pH vrednosti rastvora >12 ali se ta vrednost ne preporučuje za bilo kakva ispitivanja, zbog mogućeg uticaja visoke pH vrednosti rastvora na sam materijal i biosorpciju.

Platoi na krivama zavisnosti $pH_f=f(pH_i)$ (Slike 4.9. i 4.10.) predstavljaju opsege pH vrednosti u kojima se ispitivani biosorbenti ponašaju kao puferi. Pri tim pH vrednostima dodavanje H^+ ili OH^- jona ne izaziva promene ravnotežnih pH vrednosti i one su jednake tačkama nultog naelektrisanja (Čerović, et al., 2007). Eksperimenti biosorpcije su izvođeni na pH vrednosti 5, gde je površina biosorbenata elektroneutralna.

Tačka nultog naelektrisanja se može odrediti i kao pH vrednost preseka prave sa apcisonom, pH_i , dijagrama zavisnosti $\Delta pH = f(pH_i)$; $\Delta pH = pH_i - pH_f$ (Banerjee et al., 2012). Primenom opisane metodologije, određeno je da za je *M. spicatum* $pH_{pzc}=7$, a za kompost $pH_{pzc}=6,1$ (Slika 4.11.) (Milojković, Mihajlović, et al., 2014); ove vrednosti odgovaraju pH vrednostima platoa zavisnosti $pH_f=f(pH_i)$, Slike 4.9. i 4.10. redom.



Slika 4.11. Tačka nultog naelektrisanja za *M. spicatum* i njen kompost (Milojković, Mihajlović, et al., 2014)

4.2. Biosorpcija Pb(II) sa *Myriophyllum spicatum* i njenim kompostom

4.2.1. Izbor pH vrednosti za eksperimente biosorpcije

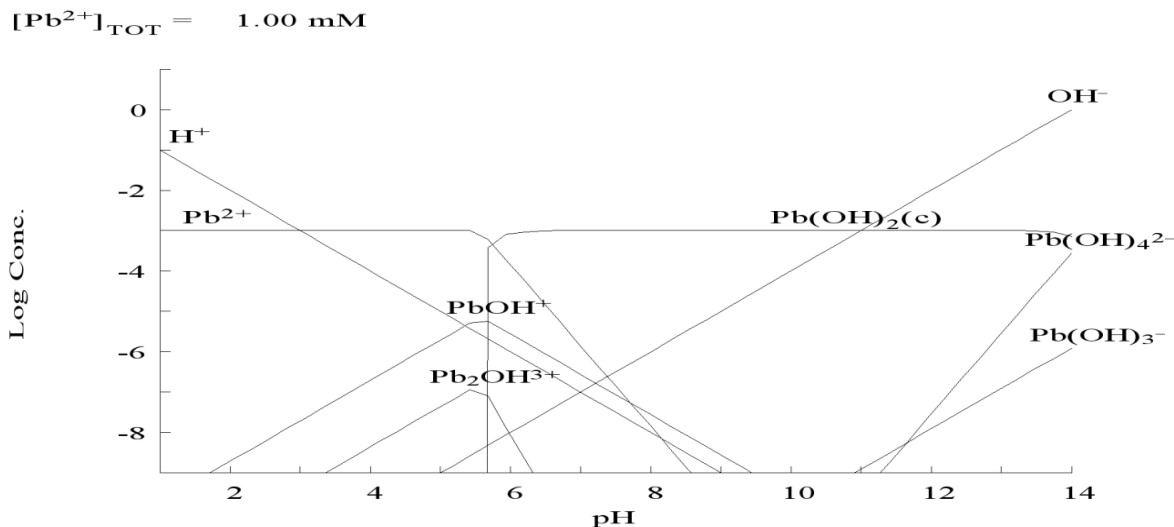
Parametar koji ima najveći uticaj na proces biosorpcije je pH vrednost. Ona direktno utiče na: aktiviranje funkcionalnih grupa na površini biosorbenta, taloženje teških metala i naelektrisanje površine biosorbenta.

Na nižim vrednostima pH uklanjanje metala je obično otežano zato što su funkcionalne grupe odgovorne za vezivanje metala protonovane. Pošto su pozitivno naelektrisane, ove funkcionalne grupe ne mogu da vežu metale. Nasuprot tome, kako pH vrednost rastvora raste, više funkcionalnih grupa koje predstavljaju aktivna mesta biomase, otpuštaju protone u rastvor, nakon čega se one ponašaju kao negativni radikali, tako da dolazi do povećanja kapaciteta vezivanja jona metala za biomasu (Aksu & Gönen, 2004). Funkcionalne grupe (hidroksilne, karboksilne i amino grupe) su na višim pH vrednostima disosovane, tako da raste broj elektrostatičkih interakcija (Gupta & Rastogi, 2008). Disocijacijom grupa -OH, karboksilnih kiselina i R- NH₃⁺ nastaju grupe alkoksilata, karboksilata i alkilamin u zavisnosti od vrednosti pK_a (Erol et al., 2009).

Takođe, od pH vrednosti zavisi koje će vrste olova biti prisutne u rastvoru. Generalno, Pb²⁺ je prisutan kao dominantna vrsta na pH<5,5, zatim Pb(OH)₂ na 5,5<pH<12 i Pb(OH)₄²⁻ na pH>12 (Farooq et al., 2010). Razne vrste olova mogu biti potencijalni sorbati: Pb²⁺, PbOH⁺, Pb₂OH³⁺, Pb(OH)₄²⁻ i Pb(OH)₃⁻. Logaritam koncentracija različitih vrsta Pb(II) u vodenom rastvoru u kome je koncentracija olova 1 mmol/L prikazan je na Slici 4.12.

Na pH vrednostima preko 5,0 počinje da se taloži Pb(OH)₂ jer raste koncentracija OH⁻ jona u rastvoru. Pri višim pH vrednostima dolazi do taloženja metala u vidu hidroksida, tako da više nema procesa biosorpcije (Farooq et al., 2010).

Ispitivanja biosorpcije olova sa *M. spicatum* u ranijim istraživanjima, Keskinan, et al. (2007) i Yan, et al (2010), su rađena na pH=5, tako da su i u okviru ovog rada, eksperimenti sa *M. spicatum* i njenim kompostom, izvođeni na toj pH vrednosti.



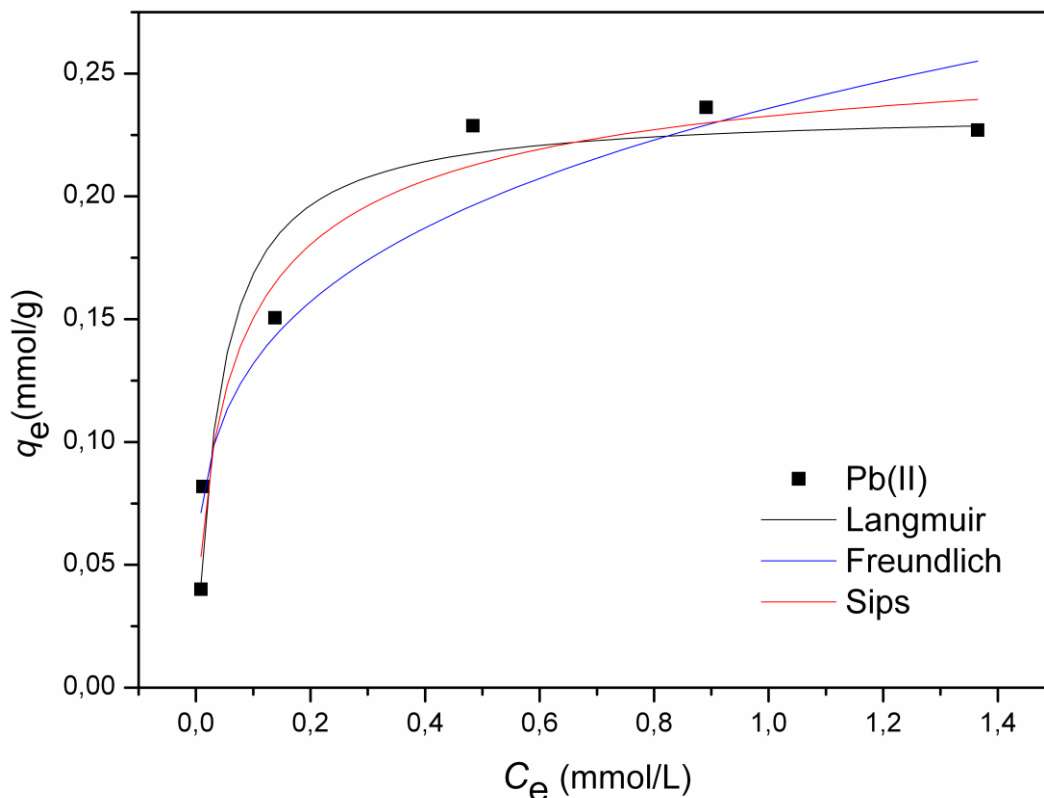
Slika 4.12. Logaritama koncentracija različitih vrsta Pb(II) u vodenom rastvoru na različitim pH vrednostima (koncentracija olova = 1 mmol/L)

Površina oba ispitivana biosorbenta na ovoj pH vrednosti (5) je elektroneutralna (Slike 4.9. i 4.10.), a dominantna vrsta olova u rastvoru je Pb(II) (Slika 4.12.).

4.2.2. Modeli sorpcionih izoterma

Biosorpcija Pb(II) sa oba biosorbenta ispitivana je na pH=5 na sobnoj temperaturi, a početna koncentracija olova je bila od 0,1 do 2 mmol/L. Za objašnjenje i analizu rezultata ispitivanja uticaja početne koncentracije na efikasnost uklanjanja Pb(II), primenjena su tri sorpciona modela: Lengmirov, Frojndlihov i Sipsov.

Na Slici 4.13. prikazana je promena sorpcionog kapaciteta q_e sa promenom ravnotežne koncentracije olova, C_e , u rastvoru. Na istoj slici su prikazani Lengmirov, Frojndlihov i Sipsov model sorpcionih izoterma za biosorpciju Pb(II) sa *M. spicatum*.



Slika 4.13. Slaganje eksperimentalnih podataka dobijenih ispitivanjem biosorpcije Pb(II) sa *M. spicatum* sa Lengmirovim, Frojndlihovim i Sipsovim modelom sorpcione izoterme (početna koncentracije od 0,1 do 2 mmol/L; SM biosorbenta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

Za ispitivane modele izračunati su i odgovarajući parametri koji su predstavljeni u Tabeli 4.3. Najviši koeficijent determinacije, R^2 , dobijen je za Sipsov model ($R^2 = 0,968$).

Tabela 4.3.

Parametri ispitivanih modela izoterme: Lengmirov, Frojndlihov i Sipsov za biosorpciju Pb(II) sa *M. spicatum*

Izoterma	Parametar	Vrednost	R^2
Lengmir	q_m (mmol/g)	0,2353	0,9445
	K_L (L/g)	25,20	
Frojndlih	K_f	0,2358	0,9175
	$1/n$	0,2522	
Sips	q_m (mmol/g)	0,2746	0,9676
	b	5,551	
	$1/n$	0,6608	

Parametri modela sorpcije koji su primenjeni na rezultate dobijene ispitivanjem biosorpcije Pb(II) sa kompostom *M. spicatum* su navedeni u Tabeli 4.4. Prema vrednostima koeficijenta determinacije R^2 , Sipsova izoterma ($R^2 = 0,961$) najbolje opisuje eksperimentalne podatke (Milojković, Mihajlović, et al., 2014).

Tabela 4.4.

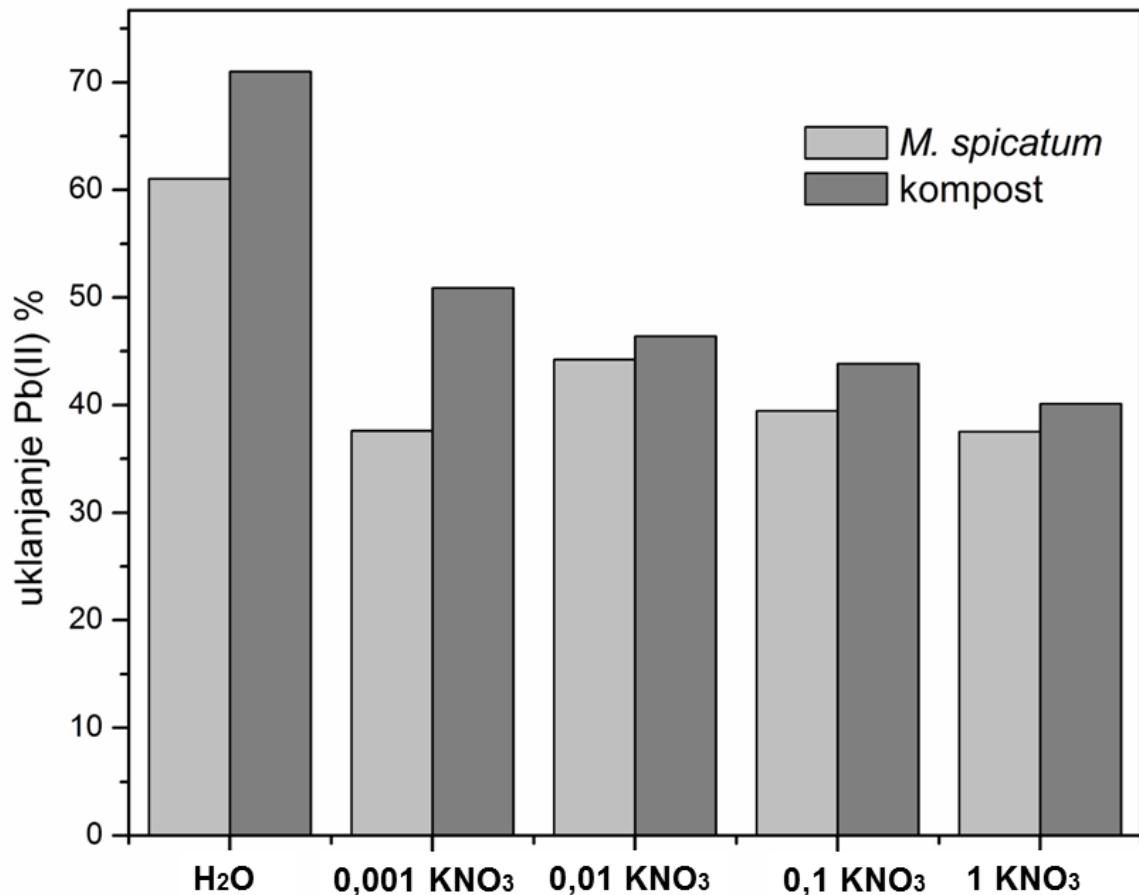
Parametri ispitivanih modela sorpcije: Lengmirov, Frojndlihov i Sipsov za biosorpciju Pb(II) sa kompostom *M. spicatum*

Izoterma	Parametar	Vrednost	R^2
Lengmir	q_m (mmol/g)	0,2202	0,9094
	K_L (L/g)	96,30	
Frojndliih	K_f	0,2353	0,9253
	$1/n$	0,2059	
Sips	q_m (mmol/g)	0,2872	0,9606
	b	18,93	
	$1/n$	0,4815	

Za dalja istraživanja izabrana je ona početna koncentracija Pb(II), C_i , na kojoj se dostiže maksimalni sorpcioni kapacitet, q_{max} , a to je za oba biosorbenta 1 mmol/L.

4.2.3. Uticaj jonske jačine na biosorpciju Pb(II)

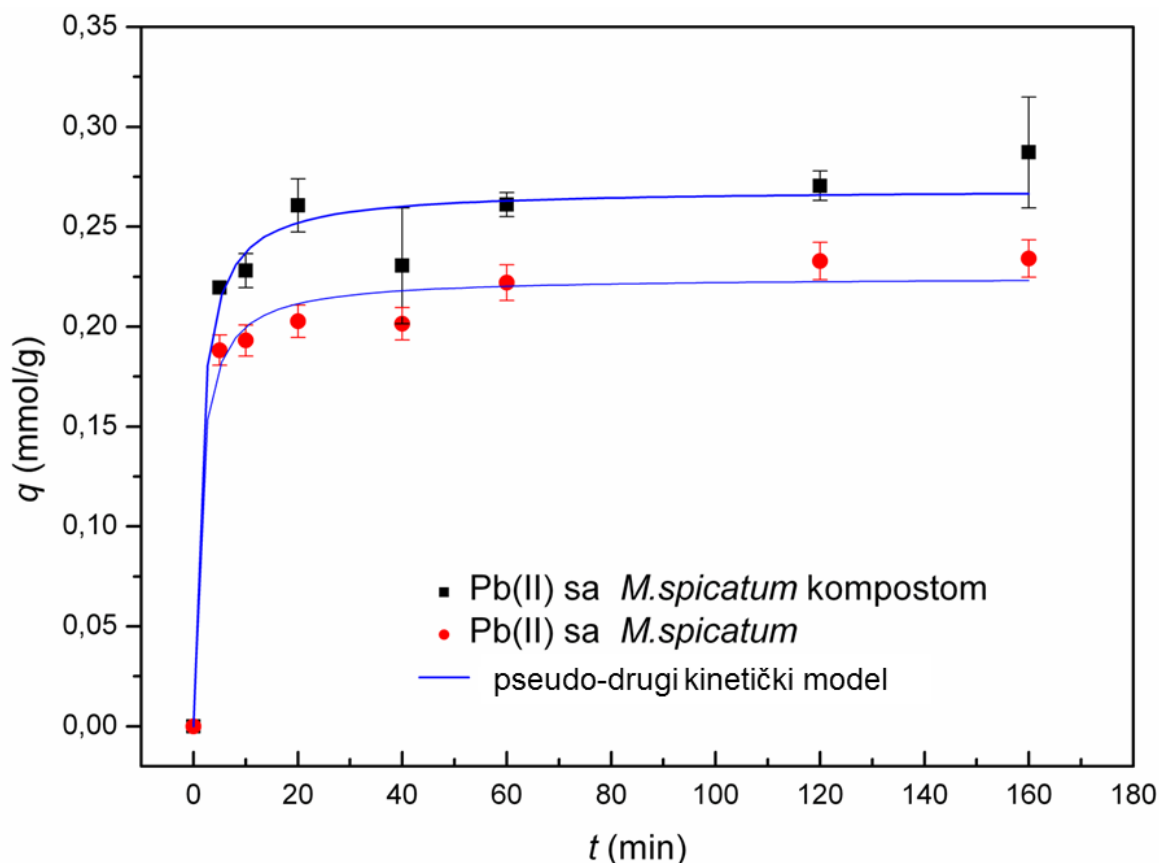
Stepen uklanjanja Pb(II) biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom, u zavisnosti od jonske jačine, prikazan je na Slici 4.14. Efikasnost biosorpcije i biljkom i njenim kompostom se smanjila za oko 30%, sa porastom koncentracije KNO_3 od 0,001 do 1 mol/L. Ovo se može pripisati konkurenciji između Pb(II) i K^+ jona za vezivanje na površini biosorbenta. U svojim istraživanjima Pehlivan et al., (2008) su zaključili da promena koncentracije podržavanog elektrolita utiče na usvajanje jona metala ako je elektrostatičko privlačenje dominantan mehanizam za uklanjanje metala. Ako sa porastom jonske jačine opada stepen uklanjanja Pb (II), dominantan je mehanizam jonske izmene (Akar et al., 2012). Na osnovu izloženog može se zaključiti da je jedan od mehanizama vezivanja olova i za biljku i za kompost jonska izmena.



Slika 4.14. Uticaj jonske jačine na biosorpciju Pb(II) biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom (početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, masa biosorbenta 0,1 g, pH 5,0; vreme kontakta 2 h, brzina mešanja 250 o/min) (Milojković, Mihajlović, et al., 2014)

4.2.4. Uticaj vremena kontakta

Prilikom ispitivanja biosorpcije u šaržnom sistemu neophodno je odrediti vreme kontakta potrebno za dostizanje ravnoteže. Zbog toga je u okviru eksperimentalnog dela rada ispitivana promena kapaciteta biosorpcije, q_b , sa vremenom. Eksperimentalni uslovi rada su dati uz Sliku 4.15.



Slika 4.15. Uticaj vremena kontakta na biosorpciju Pb(II) svežom *M. spicatum* i njenim kompostom (početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, masa biosorbenta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

Najveći deo olova se izdvoji na oba biosorbenta u veoma kratkom vremenu, za prvih 20 minuta. Kako bi se obezbedila sorpciona ravnoteža, odabrano je da vreme kontakta u daljim istraživanjima bude 120 min.

Kapaciteti biosorpcije olova, q_e , sa *M. spicatum* i njenim kompostom su bili 0,234 mmol/g i 0,287 mmol/g, redom, što ukazuje na efikasno uklanjanje Pb(II) iz vodenog rastvora za oba biosorbenta, pri čemu se kompost ističe kao bolji biosorbent.

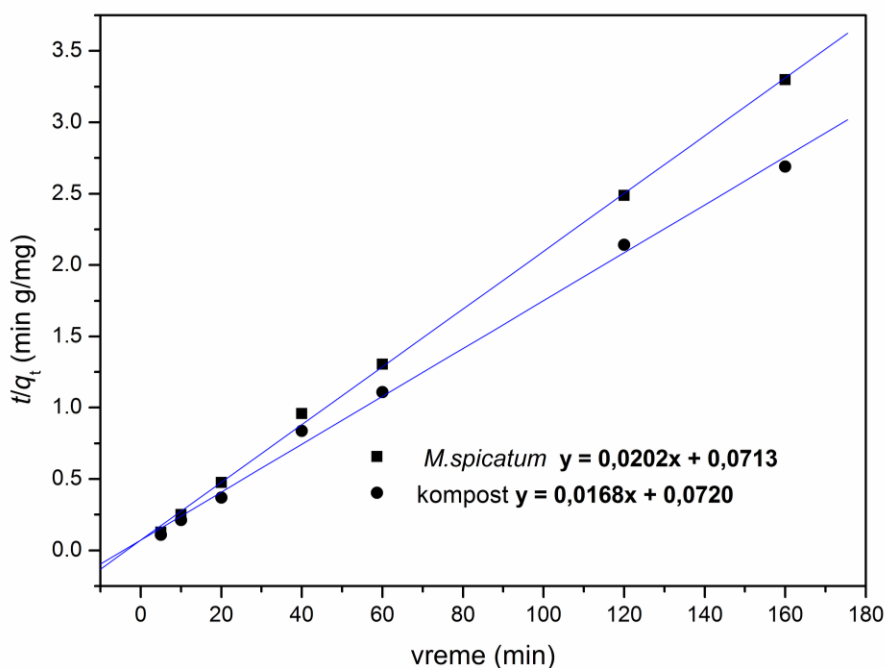
4.2.5. Kinetika biosorpcije

Da bi se odredili mehanizam biosorpcije Pb(II) sa *M. spicatum* i njenim kompostom, red reakcije i konstante brzine sorpcije, ispitano je slaganje eksperimentalnih rezultata sa kinetičkim modelima zasnovanim na reakciji, Lagergrenov model pseudo-prvog reda (Lagergren, 1898) i Hoov model pseudo-drugog

reda (Ho & McKay, 1999)) i na difuziji (model unutarčestične difuzije (Weber & Morris, 1963)). Vrednosti parametara primenjenih modela su prikazane u Tabeli 4.5.

Linearni oblik kinetičkog modela pseudo-drugog reda, Tip 1. koji se najčešće koristi, je primenjen u ovom radu.

Grafički prikaz zavisnosti t/q_t od vremena t za biosorpciju Pb(II) biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom dat je na Slici 4.16. Zavisnost t/q_t od t je linearna za oba biosorbenta (jednačine pravih su date na Slici 4.16.), sa visokim vrednostima koeficijenta determinacije, R^2 (0,9995 za *M. spicatum* i 0,9982 za kompost). Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da proces biosorpcije olova na oba ispitivana biosorbenta prati kinetiku pseudo-drugog reda.

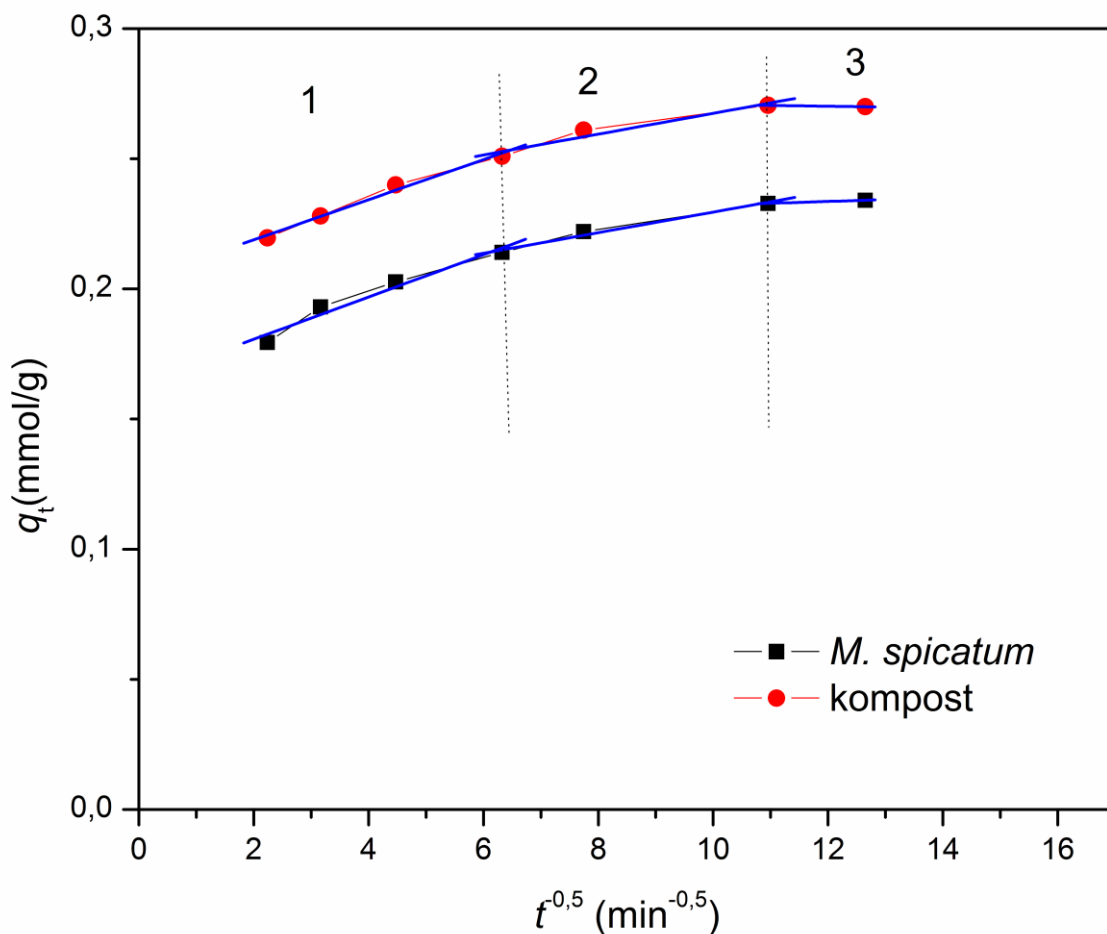


Slika 4.16. Slaganje modela pseudo-drugog reda sa eksperimentalnim vrednostima za biosorpciju Pb(II) sa biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom (početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, masa biosorbenta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

Ako sorpcioni sistem prati model pseudo-drugog reda, korak koji ograničava brzinu reakcije je hemisorpcija, koja uključuje deljenje ili razmenu elektrona između sorbenta i sorbata (Ho & McKay, 1999). Zou et al., 2006 su utvrdili da, ako se najbolje slaganje postiže sa modelom pseudo-drugog reda, onda se, pored hemisorpcije, odigrava i jonska izmena. Jonska izmena ima najveći uticaj na ukupnu brzinu uklanjanja jona. Na osnovu rezultata ispitivanja u ovom delu eksperimentalnog rada može se zaključiti da na

brzinu odigravanja procesa biosorpcije Pb(II) sa primenjenim biosorbentima utiču i hemisorpcija i jonska izmena.

Na Slici 4.17. su predstavljene multimodalne krive (sa više vrhova) dobijene za model unutarčestične difuzije primenjen na eksperimentalne podatke dobijene ispitivanjem biosorpcije Pb(II) sa biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom.



Slika 4.17. Slaganje modela unutarčestične difuzije sa eksperimentalnim vrednostima biosorpcije Pb(II) biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom (početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, masa biosorbenta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

Za oba biosorbenta se uočava multilinearnost za biosorpciju (Slika 4.17.), tako da se biosorpcija Pb(II) odvija i na površini, kao i zbog unutarčestične difuzije, koja se odigrava u sistemu, u unutrašnjim kanalima i šupljinama (Kragović, 2014). S obzirom da grafici ne prolaze kroz koordinatni početak, unutarčestična difuzija nije jedini proces koji utiče na biosorpciju. Uklanjanje Pb(II) se odigrava najvećom brzinom (konstante K_{id} imaju najveću vrednost), tokom određenog intervala vremena, u regiji koja je

označena brojem 1. kod koje krive zavisnosti imaju najveći nagib. U ovom delu odigrava se vezivanje Pb(II) za spoljašnju površinu, posle difuzije jona sorbata kroz rastvor do spoljašnje površine biosorbenta ili do graničnog sloja kroz koji difunduje, tako da se tada odigravaju i sorpcija i jonska izmena, a ujedno se formira i film. Druga regija se odnosi na postepenu biosorpciju, tako da se sorpcija Pb(II) odvija manjom brzinom, na šta ukazuju vrednosti konstante brzine. U ovoj regiji dolazi do difundovanja Pb(II) u unutrašnje kanale i šupljine (Kragović, 2014). U poslednjoj regiji, 3, zaravnjeni plato pokazuje da je uspostavljena ravnoteža, tako da unutarčestična difuzija slabi jer je ekstremno niska koncentracija sorbata koji ostaje u rastvoru (Munagapati et al., 2010; Ofomaja, 2010). Difuzija Pb(II) do unutrašnjih kanala za oba biosorbenta je usporena jer je tu i najmanji porast brzine.

Pored linearne zavisnosti t/q_t od t , još dva pokazatelja su ukazala da biosorpcija jona olova biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom odgovara modelu pseudo-drugog reda. Vrednosti kapaciteta sorpcije, $q_{e,exp}$, dobijene u eksperimentalnom radu, za oba biosorbenta, i određene proračunom, primenom modela pseudo-drugog reda, $q_{e,cal}$, se malo razlikuju (Tabela 4.5.).

Osim koeficijentom determinacije, R^2 , slaganje između primenjenih kinetičkih modela je procenjeno primenom još jednog statističkog pokazatelja performansi modela, zbira kvadrata grešaka (*SSE*). *SSE* vrednost je računata korišćenjem izraza:

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{cal})_i^2 \quad (24)$$

gde su biosorpcioni kapaciteti: $q_{t,exp}$, eksperimentalno određen u vremenu t i $q_{t,cal}$, odgovarajuće vrednosti koje se dobijaju proračunom iz kinetičkih modela. Najniže vrednosti *SSE* dobijene su za model pseudo-drugog reda, i za biljku i za kompost (Tabela 4.5.).

Tabela 4.5.

Parametri modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i modela unutarčestične difuzije. Eksperimentalni uslovi: početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, SM biosorbenta 0,1 g, pH 5,0, brzina mešanja 250 o/min

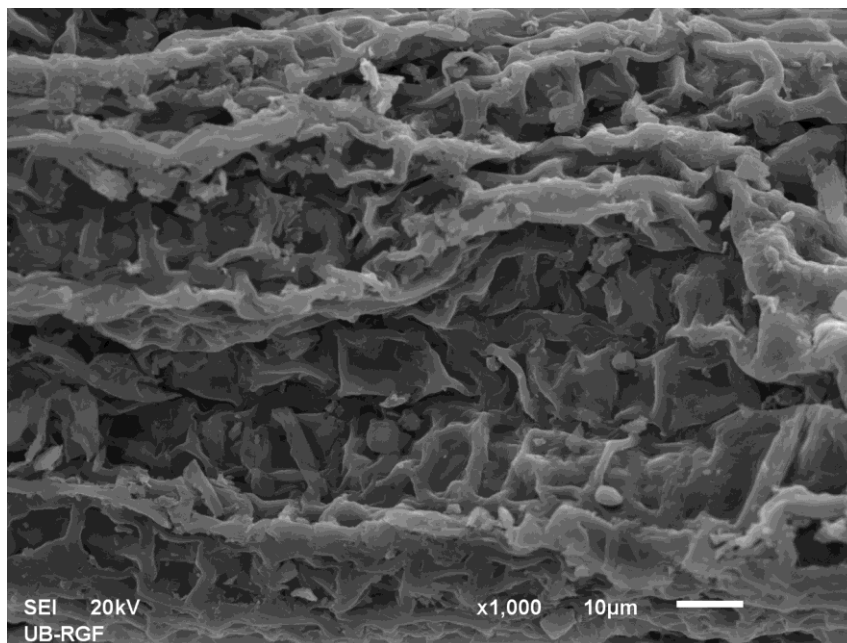
Biosorbent	model pseudo-prvog reda					model pseudo-drugog reda				model unutarčestične difuzije			
	$q_{t,exp}$ eksperiment (mg/g)	$q_{t,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	SSE	$q_{t,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	SSE	K_{id} (mg/g min ^{-0,5})	C (mg/g)	R^2	SSE
<i>M. spicatum</i>	48,50	13,76	0,031	0,9750	1500,8	49,50	0,0057	0,9995	1	1,68	33,15	0,98	311,6
			5							0,821	39,367	0,9913	34,76
										0,1467	46,62	1	0,5356
Kompost	59,50	12,12	0,010	0,8067	2244,9	59,52	0,0039	0,9982	4x10 ⁻⁴	1,595	42,16	0,9938	523,2
			7							0,829	47,13	0,9727	132,9
										0,061	56,72	1	37,30

4.2.6. Karakterizacija biosorbenata nakon biosorpcije

Karakterizacija biosorbenata, biljke *M. spicatum* i njenog komposta, primenjenih za uklanjanje Pb(II) iz vodenog rastvora, izvršena je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije i energijsko-disperzivne rengenske spektroskopske analize, FTIR analize, rengenske difrakcione analize i termijske analize.

SEM analiza M. spicatum

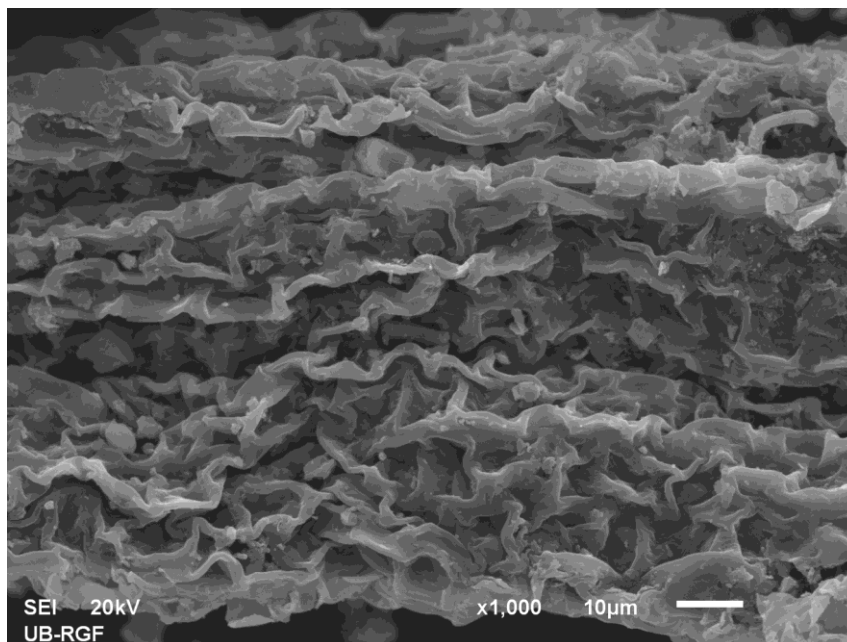
SEM mikrografija biljke *M. spicatum* pre biosorpcije prikazana je na Slici 4.18., a SEM mikrografija istog biosorbenta posle biosorpcije Pb(II) je prikazana na Slici 4.19. Za obe slike uvećanje je bilo 1.000 puta.



Slika 4.18. SEM mikrografija površine biljke *M. spicatum* pre biosorpcije Pb(II) (uvećanje 1.000 puta)

Poređenjem ovih mikrografija može se uočiti da je površina biosorbenta *M. spicatum* nakon biosorpcije jona olova znatno izmenjena: *M. spicatum* se sastoji od karakterističnih pravougaonih otvora, ravnomerno raspoređenih (Slika 4.18.), a nakon biosorpcije Pb(II) dolazi do znatnog smanjenja veličine otvora, njihovog skupljanja (više nisu pravougaoni), tako da su i redovi u kojima su dati otvori uži i nabraniji (Slika

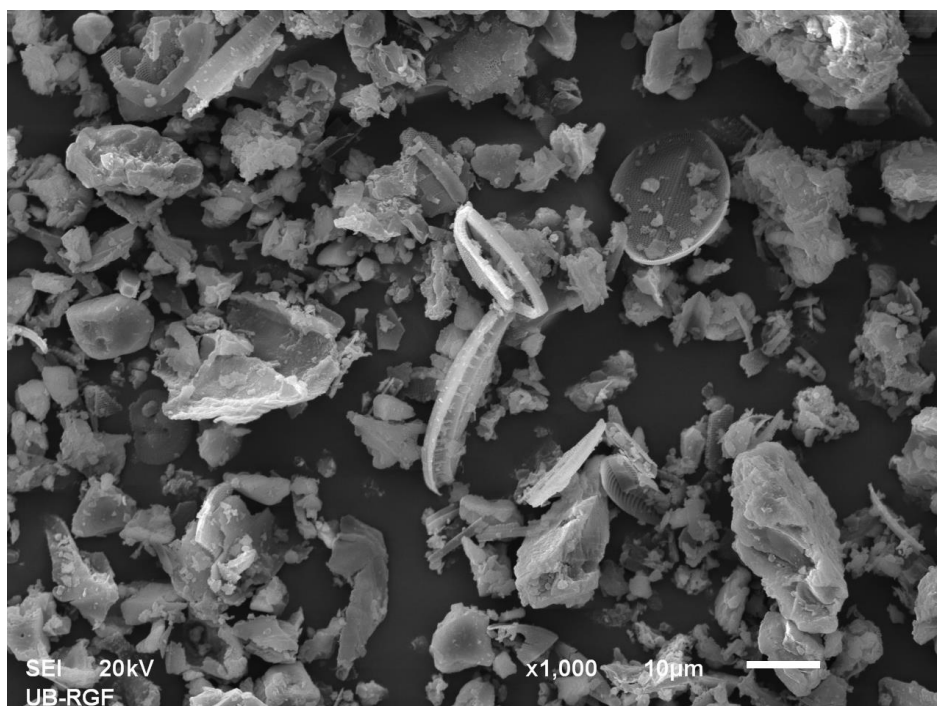
4.19.). Takođe, na površini nisu vidljivi agregati olova, što znači da je metal verovatno ravnomerno vezan po površini biljnog materijala, bez pojave mikrotaloženja (Allouche et al., 2011).



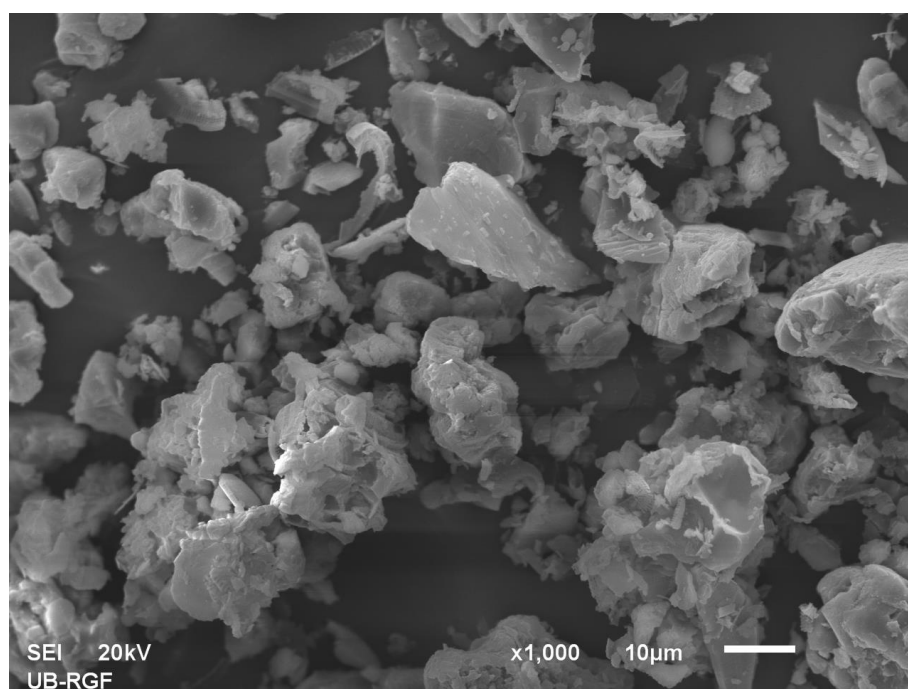
Slika 4.19. SEM mikrografija biljke *M. spicatum* nakon biosorpcije Pb(II) (uvećanje 1.000 puta)

SEM analiza komposta M. spicatum

SEM mikrografije komposta, pre i posle biosorpcije Pb(II), su prikazane redom na Slikama 4.20. i 4.21. Poređenjem izgleda površine komposta pre i nakon tretmana sa Pb(II), pri istom uvećanju od 1.000 puta, uočava se da su nakon biosorpcije čestice znatno veće i zaobljenijih ivica (Slika 4.21.). Zbog vezivanja olova za biosorbent došlo je do formiranja jasno izdvojenih aglomerata kokičastog oblika. Agregati metala nisu vidljivi na površini biosorbenta, tako da nema evidentnog mikro taloženja i Pb(II) je verovatno ravnomerno raspoređeno po površini.



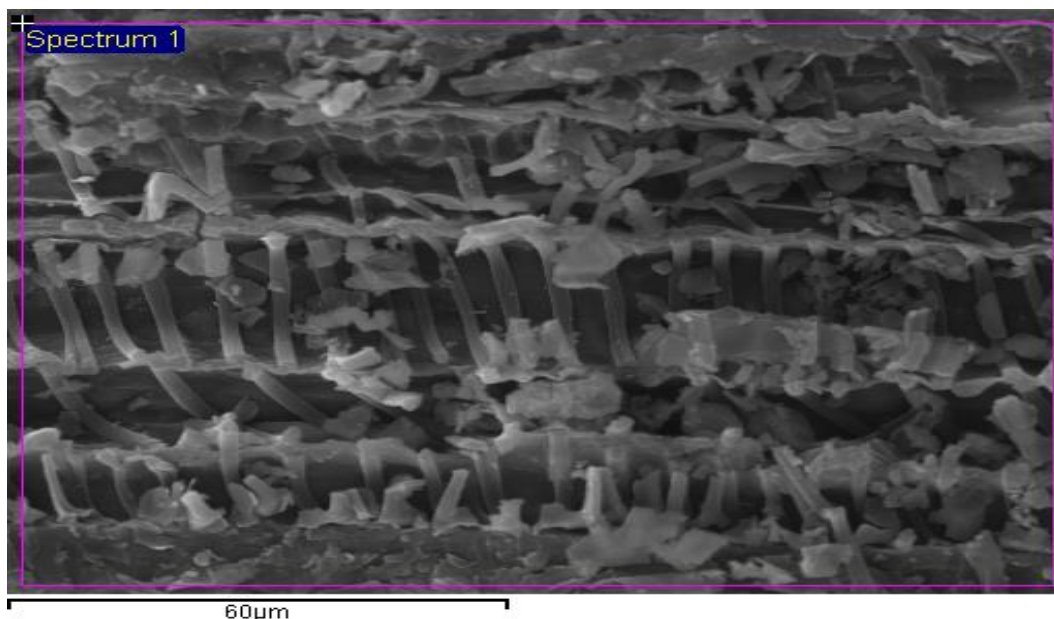
Slika 4.20. SEM mikrografija komposta *M. spicatum* pre biosorpcije (uvećanje 1.000 puta)



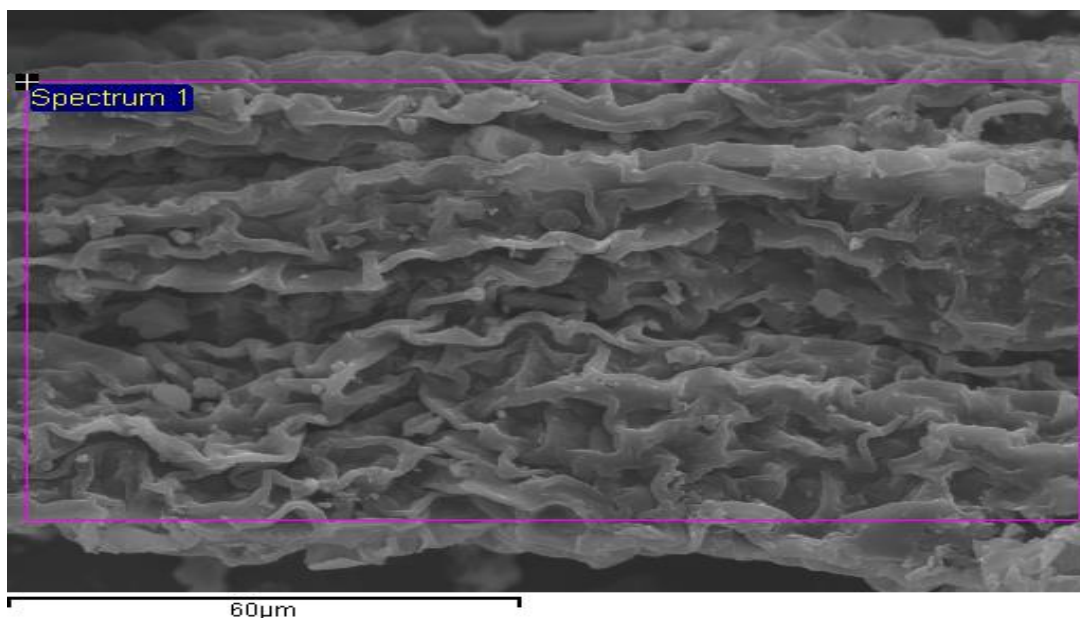
Slika 4.21. SEM mikrografija komposta *M. spicatum* nakon sorpcije Pb(II) (uvećanje 1000 puta)

SEM-EDS analiza biosorbenata

Elektronskom mikroskopijom sa energodisperzivnim detektorom X-zraka (SEM-EDS) određen je semikvantitativni sastav površine biosorbenata, pre i nakon biosorpcije Pb(II). Za svaki uzorak urađena je analiza dve različite površine, od kojih je po jedna prikazana na odgovarajućim slikama.



Slika 4.22. Površina biosorbenta *M. spicatum* na kojoj je urađena EDS analiza pre biosorpcije Pb(II)



Slika 4.23. Površina biosorbenta *M. spicatum* na kojoj je urađena EDS analiza nakon biosorpcije Pb(II)

Promene uočene na SEM mikrografijama biljke *M. spicatum* pre i posle biosorpcije Pb(II) (Slike 4.18. i 4.19.) su znatno jasnije izražene na fotografijama dobijenim EDS analizom (Slike 4.22. i 4.23.). Promena strukture površine nakon biosorpcije se manifestuje skoro potpunim gubitkom sačaste strukture, koja je karakteristična za *M. spicatum*, odnosno došlo je do skupljanja, sužavanja i nabiranja kanala. Na Slikama 4.24. i 4.25. prikazani su EDS spektri biosorbenta *M. spicatum*, pre i nakon biosorpcije Pb(II) jona. Na sirovom materijalu uočavaju se pikovi: Ca, Mg, Na, K i Cl (pored ugljenika i kiseonika). Zlato je prisutno zbog pripreme uzoraka. Nakon biosorpcije Pb(II) dolazi do smanjenja inteziteta pikova Mg, Na i K i pojave novog pika, Pb(II).

U Tabeli 4.6. prikazane su vrednosti masenih udela (%) detektovanih elemenata na površini biosorbenta *M. spicatum* (pre i nakon biosorpcije Pb(II)), dobijene EDS analizom. Sem promene površine biosorbenta posle sorpcije Pb(II), uočava se i promena udela pojedinih elemenata na površini. Sadržaj Na i Mg posle biosorpcije je bio ispod granice detekcije instrumenta, a udeo Cl i K je smanjen za oko 22, odnosno za oko 15 puta, redom. U materijalu posle biosorpcije je detektovan Si, a udeo Ca je povećan dva puta. Pojava pika olova u spektru, i zastupljenost ovog elementa sa 17,73% posle biosorpcije, ukazuju na njegovo efikasno vezivanje.

Tabela 4.6.

Maseni udeli (%) detektovanih elemenata na površini *M. spicatum* dobijeni EDS analizom

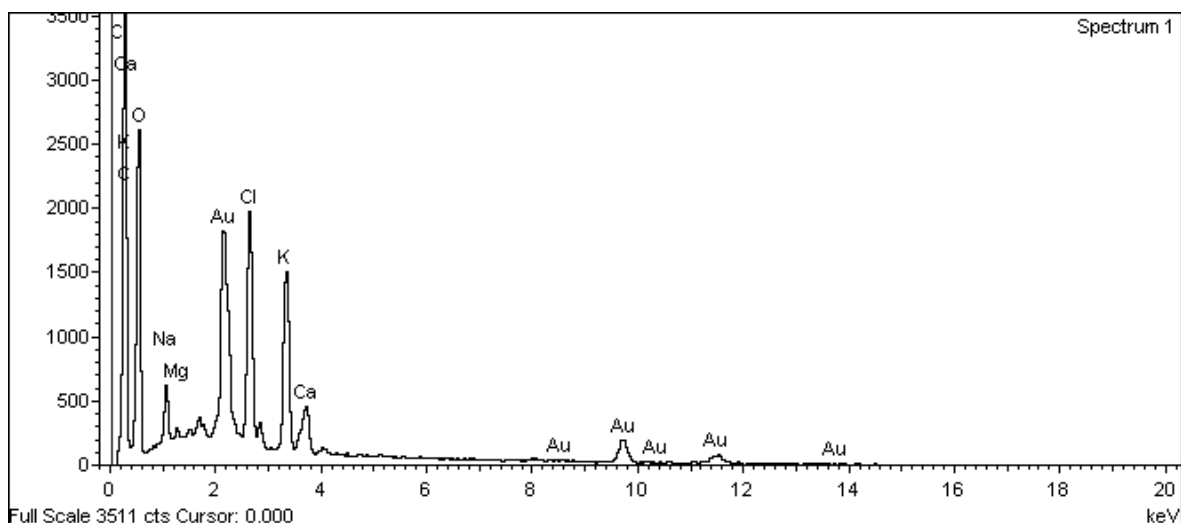
Element	C	O	Si	Cl	K	Na	Mg	Ca	Pb
MS*	45,67	43,62	/	4,35	3,8	1,33	0,16	1,06	/
MS-Pb(II)**	32,94	46,49	0,2	0,2	0,25	/	/	2,19	17,73

MS* - *M. spicatum* pre biosorpcije

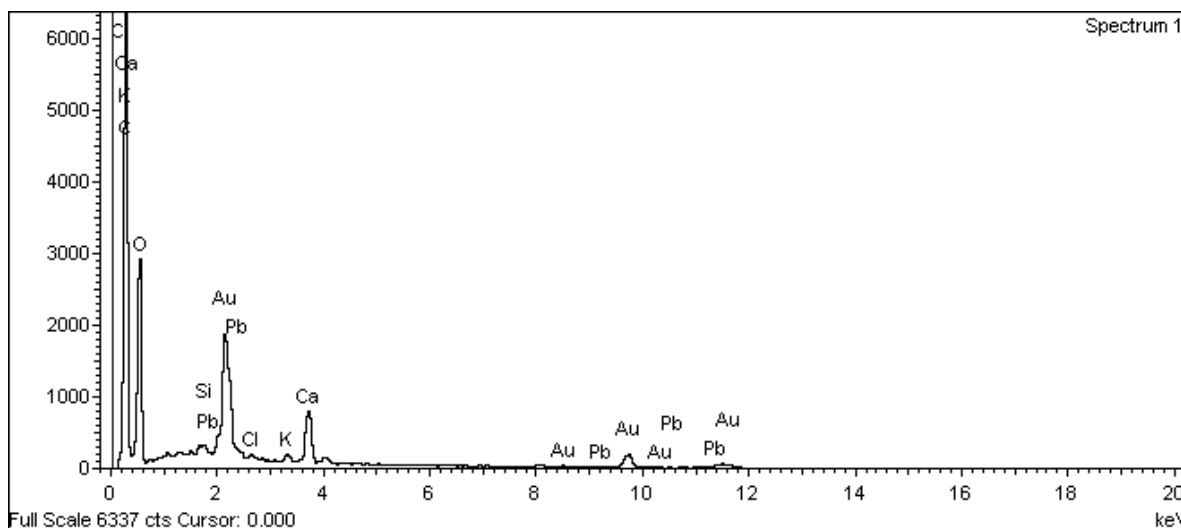
MS-Pb(II)** - *M. spicatum* nakon biosorpcije Pb(II)

Kao i za biosorbent, biljku *M. spicatum*, za svaki uzorak komposta urađena je EDS analiza dve različite površine, od kojih je po jedna prikazana na Slici 4.26. Na Slici je uočljivo da se menja izgled površine nakon biosorpcije jona Pb(II), i da se formiraju krupni aglomerati.

Na EDS spektru komposta (Slika 4.27.) pored pikova ugljenika i kiseonika, prisutni su i pikovi Ca, Mg i Si. Nakon biosorpcije Pb(II) čak 10 puta je smanjen pik kalcijuma, a pojavio se novi pik, Pb (Slika 4.28.).

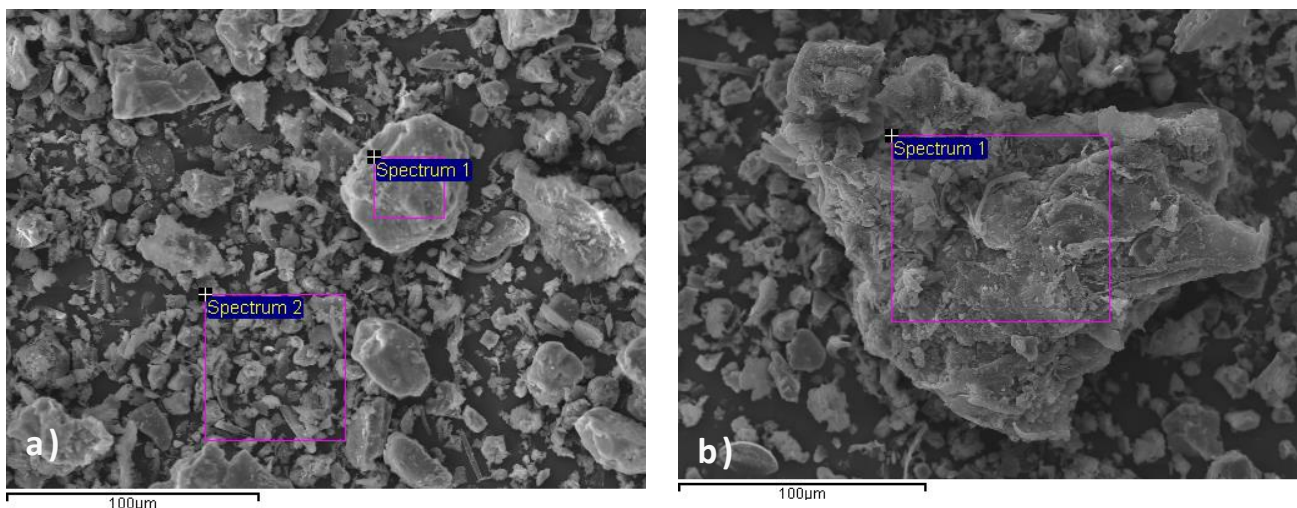


Slika 4.24. EDS spektar *M. spicatum*



Slika 4.25. EDS spektar *M. spicatum* nakon biosorpcije Pb(II) jona

Maseni udeli elemenata detektovanih na površini biosorbenta, komposta *M. spicatum*, prikazani su u Tabeli 4.7. Poredeći podatke dobijene EDS analizom za oba ispitivana biosorbenta (Tabele 4.6. i 4.7.) može se uočiti da je sadržaj kalcijuma, u oba slučaja, veći u kompostu (19,78%) nego u biljci (1,06%). Kalijum, natrijum i hlor, koji su sa 3,8, 1,33 i 4,35 % bili zastupljeni u biljci, u kompostu uopšte nisu detektovani. Sa druge strane, uočeno je prisustvo aluminijuma u kompostu (0,35%), dok kod biljke nije prisutan.



Slika 4.26. Površine biosorbenta komposta *M. spicatum* na kojima su urađene EDS analize: pre biosorpcije (a) nakon biosorpcije Pb(II) (b)

Tabela 4.7.

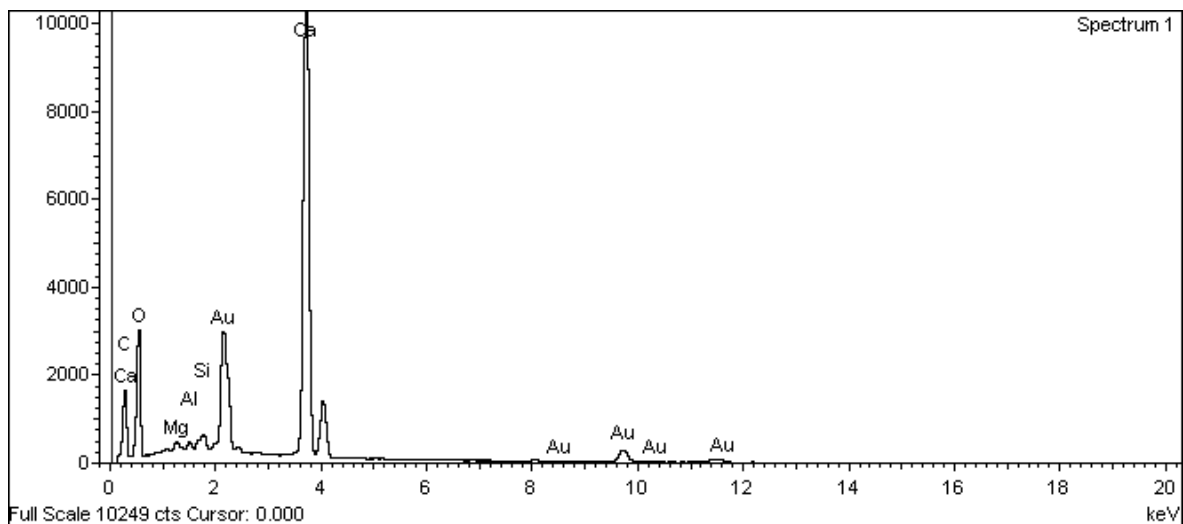
Maseni udeli (%) detektovanih elemenata na površini komposta *M. spicatum* dobijeni EDS analizom

Element	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Pb
K*	28,55	49,52	0,28	0,35	1,51	19,78	/
K-Pb**	14,46	43,95	0,19	0,36	2,26	14,97	26,8

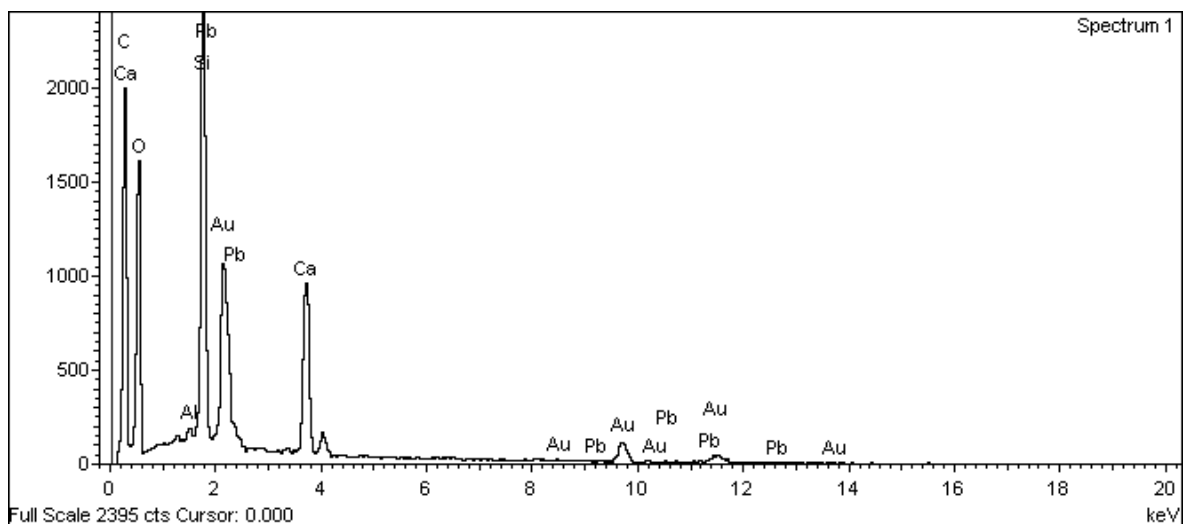
K* - *M. spicatum* pre biosorpcije

K-Pb(II)** - kompost *M. spicatum* nakon biosorpcije

Kod oba ispitivana biosorbenta prisutan je nestehiometrijski odnos koncentracija biosorbovanih Pb(II) (koja je veća) i sume oslobođenih katjona metala (koja je manja), što ukazuje da je više procesa odgovorno za vezivanje jona olova i da se biosorpcija odvija po složenom mehanizmu.



Slika 4.27. EDS spektar komposta *M. spicatum*

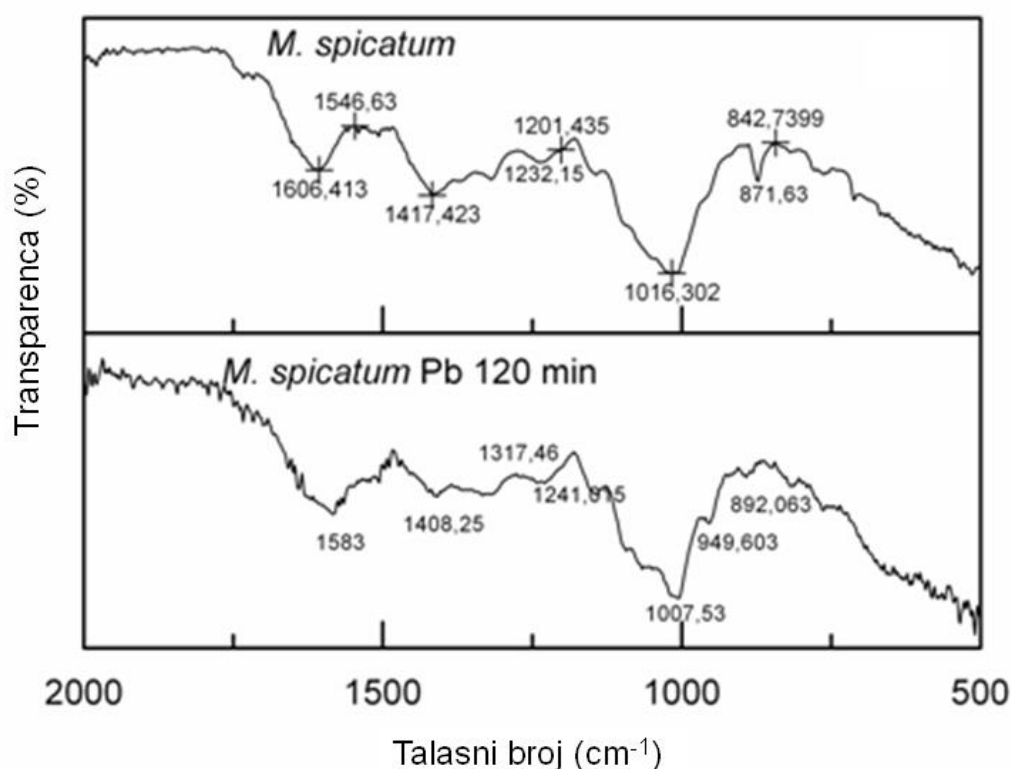


Slika 4.28. EDS spektar komposta *M. spicatum* nakon sorpcije Pb(II) jona

FTIR analiza biosorbenata

Karakterizacija biosorbenata primenom FTIR-a je urađena da bi se utvrdilo koje funkcionalne grupe predstavljaju aktivna mesta za vezivanje jona olova iz rastvora. FTIR spektri dobijeni za *M. spicatum* pre i posle biosorpcije Pb(II), u opsegu 2000–500 cm^{-1} , su prikazani na Slici 4.29. Na FTIR spektru *M. spicatum* (Slika 4.29.) ističu se pikovi karbonilne ($1606,4 \text{ cm}^{-1}$), karboksilne ($1417,423 \text{ cm}^{-1}$) i hidroksilne ($1016,302 \text{ cm}^{-1}$) grupe, kao i veći broj manjih pikova. Posle biosorpcije Pb(II) se može uočiti da dolazi do pomeranja karbonilne (keto) grupe sa 1606 cm^{-1} na 1583 cm^{-1} i karboksilne sa 1417 cm^{-1} na $1408,25 \text{ cm}^{-1}$, jer verovatno karboksilne grupe (-COOH) učestvuju u

formiranju veze sa olovom. Promene u regiji $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, u kojoj se javljaju pikovi karakteristični za polisaharide, ukazuju da dolazi do promena i kod C-OH veze (Yan & Viraraghavan, 2003). Navedene kisele grupe učestvuju u procesu biosorpcije, jer formiraju (koordinacijom) komplekse sa jonima metala (Yan et al., 2010). Nova traka, koja se javlja na 950 cm^{-1} na FTIR spektru nakon biosorpcije Pb(II) može se odnositi na vibraciju fragmenta $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{metal}$ (Socrates, 2001). Identifikovane hemijski aktivne grupe biosorbenta biljke *M. spicatum* su karakteristične kao sastavni delovi polisaharida, celuloze i hemiceluloze, lignina i proteina, koji su prisutni u biljci (Tabela 4.2.).



Slika 4.29. FTIR spektri biljke *M. spicatum* (oprana, veličina čestica $<0,2\text{ mm}$), pre i nakon biosorpcije Pb(II) (vreme kontakta 120 min, pH=5, početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, brzina mešanja 250 o/min)

FTIR spektri dobijeni u opsegu od $2000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ za kompost *M. spicatum*, pre i posle biosorpcije Pb(II), su prikazani na Slici 4.30. Na površini ovog biosorbenta FTIR spektralnom analizom utvrđeno je prisustvo negativno naelektrisanih funkcionalnih grupa (karbonilna ($1407,781\text{ cm}^{-1}$) i hidroksilna ($1078,013\text{ cm}^{-1}$), a trake na $\sim 870, 769$ i 710 cm^{-1} odgovaraju vibracionim grupama estara i monosupstituisanim aromatičnim prstenovima, zbog prisustva lignina u kompostu (Vieira et al., 2009). Pik koji se javlja

na 1794,2 cm⁻¹ na kompostu potiče od istežuće C=O iz lignina (Derkacheva & Sukhov, 2008).

FTIR spektri ispitivanih biosorbenata se značajno razlikuju (Milojković, et al., 2011). Poređenjem FTIR spektara biljke i komposta pre biosorpcije (Slike 4.29. i 4.30.) može se uočiti da kod komposta nema izraženog pika koji se kod biljke nalazi na 1606,413 cm⁻¹. Slabo izražen pik se javlja kod komposta na 1645,48 cm⁻¹. Pikovi koji odgovaraju ligninu (~870, 769 i 710 cm⁻¹) su znatno manje izraženi kod biljke, u poređenju sa kompostom, zbog velike razlike u masenom udelu ovog jedinjenja u ispitivanim materijalima, 6,33% lignina sadrži biljka, a 43,20% kompost. Razlike u FTIR spektru komposta u odnosu na polazni biljni materijal, *M. spicatum*, pokazuju da se lako razgradive organske materije poput polisaharida i alifatičnih lanaca, tokom mikrobiološke razgradnje hemijski ili biološki oksiduju, što dovodi do porasta udela aromatičnih stabilnih struktura u kompostu (Huang et al., 2006).

Posle biosorpcije Pb(II) na kompostu dolazi do znatne promene FTIR spektra, potpuno se gubi relativno slab pik na 1645 cm⁻¹, koji odgovara istežućoj karbonilnoj grupi iz aldehida i ketona. Došlo je do pomeranja pika sa 1407,781 cm⁻¹ na 1394 cm⁻¹ i smanjenja intenziteta deformacionih vibracija C-H veze aldehida. Pomeranje pika sa 1078 cm⁻¹ na 1085 cm⁻¹ i skoro potpuni nestanak, ukazuju da dolazi do promene istežuće hidroksilne C-OH veze (Carballo et al., 2008).

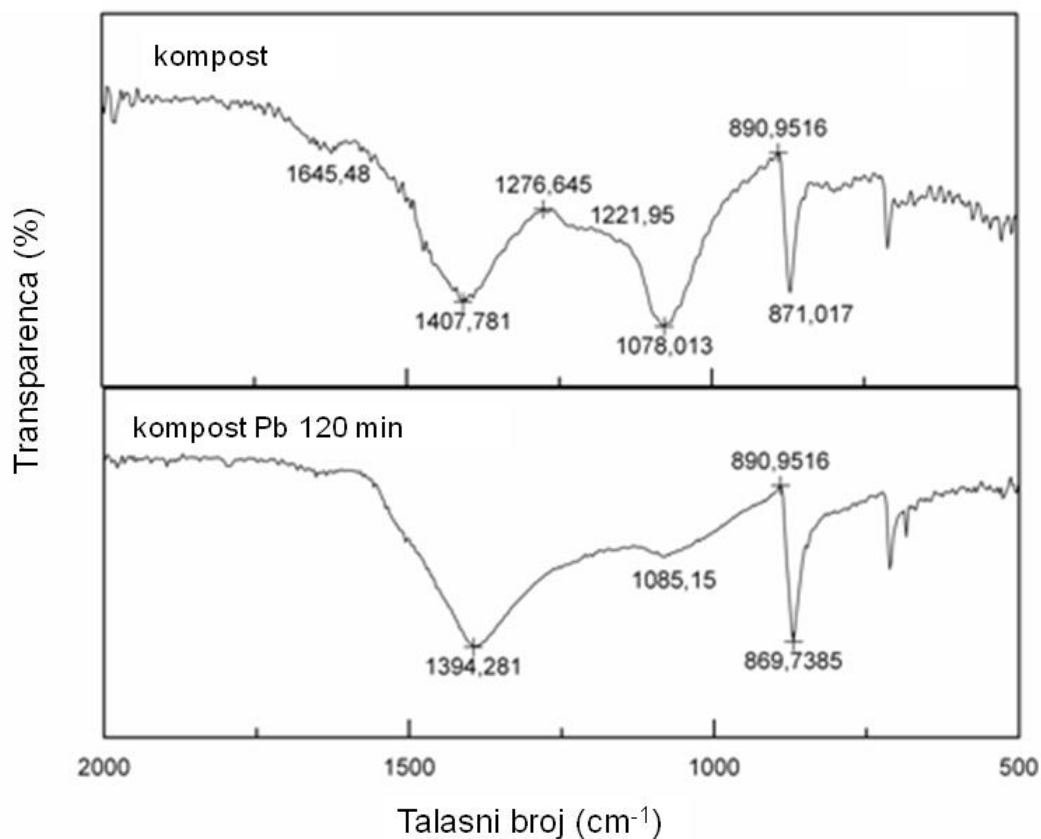
Neophodno je istaći da je zanemarljiva promena spektara pre i posle biosorpcije u oblasti od 710 do 880 cm⁻¹, koja je karakteristična za funkcionalne grupe lignina.

U Tabeli 4.8. prikazane su funkcionalne grupe za koje je FTIR analitičkom tehnikom utvrđeno da učestvuju u procesu vezivanja Pb(II) za biosorbent, kao i njihove pKa vrednosti i karakteristični ligand atom.

Tabela 4.8.

Funkcionalne grupe određene FTIR analitičkom tehnikom značajne za biosorpciju Pb(II) na ispitivanim biosorbentima

Biosorbent	Grupa identifikovana FTIR analitičkom tehnikom	Ligand atom	pKa
<i>M. spicatum</i>	>C=O	O	-
	-COOH	O	1,7–4,7
	-OH	O	9,5–13
Kompost <i>M. spicatum</i>	>C=O	O	-
	-OH	O	9,5–13

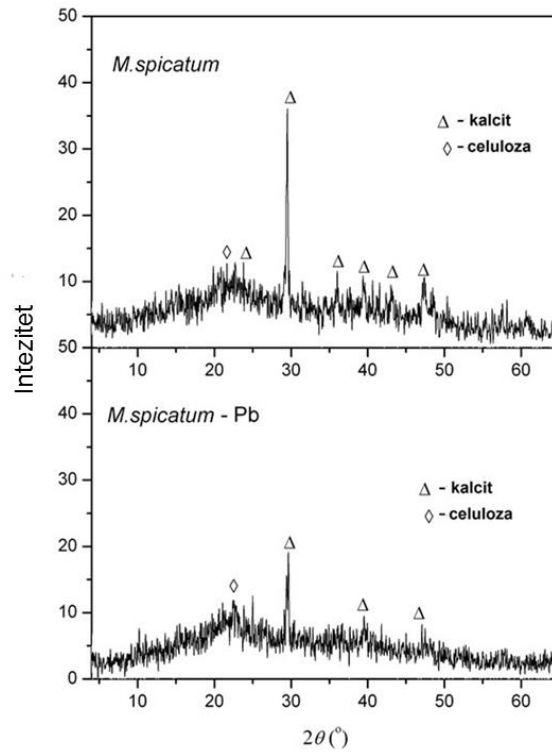


Slika 4.30. FTIR spektri komposta *M. spicatum* pre i nakon biosorpcije Pb(II) (veličina čestica <0,2 mm, vreme kontakta 120 min, pH=5, početna koncentracija Pb(II) 1 mmol/L, brzina mešanja 250 o/min)

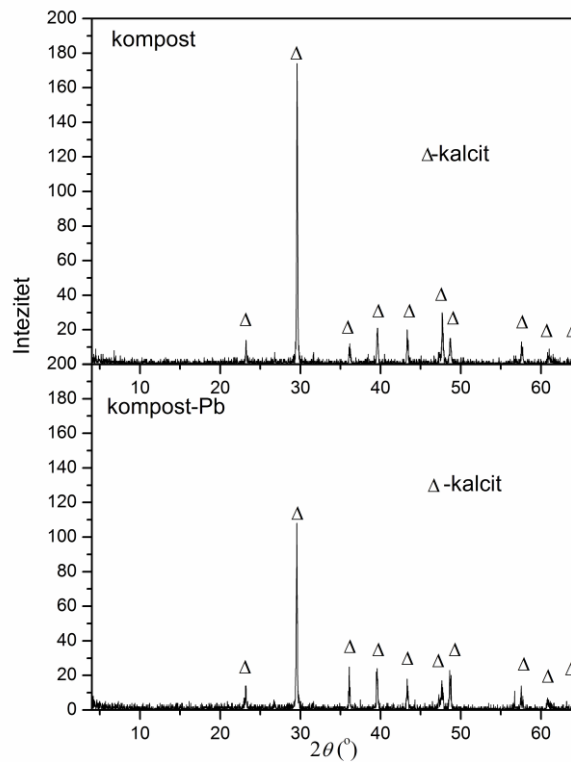
Ako je pH vrednost rastvora u kome se odigrava biosorpcija niža od p*K*_a vrednosti onda su grupe npr. –COO– protonovane do –COOH (Hosseini et al., 2013).

Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Na slikama 4.31. i 4.32. prikazani su XRD spektri biljke i komposta *M. spicatum*, pre i nakon biosorpcije Pb(II). Za biljku su karakteristični pikovi celuloze i kalcita (Slika 4.31.), a nakon biosorpcije dolazi do znatnog smanjenja pika kalcita, za skoro 50%. Udeo kalcita je znatno viši u kompostu nego u biljci, a nakon biosorpcije je smanjen intenzitet pika, sa 180, na 110 (Slika 4.32.).



Slika 4.31. XRD difraktogram *M. spicatum* pre i nakon biosorpcije Pb(II)



Slika 4.32. XRD difraktogram komposta *M. spicatum* pre i nakon biosorpcije Pb(II)

Termijska analiza primenjenih biosorbenata

Metode termijske analize predstavljaju grupe tehnika kojima se mere promene fizičkih osobina materijala i/ili reakcionih proizvoda u funkciji temperature, dok je materijal izložen kontrolisanom temperaturskom programu (Mackenezie, 1979). Takođe, termijska analiza daje značajne informacije o termijskoj stabilnosti korišćenih biosorbenata. Termogravimetrijske (TG), diferencijalno termogravimetrijske (DTG) i krive diferencijalne termijske analize (DTA) primenjenih biosorbenata, pre i nakon biosorpcije Pb(II), prikazane su na Slici 4.33. za *M. spicatum* (a-c) i za kompost (d-f).

Na osnovu promena na TG dijagramima ispitivanih biosorbenata (Slika 4.33. a) i d)) temperaturni interval od 25 do 900 °C je podeljen na četiri temperaturne regije. U Tabeli 4.9. prikazan je gubitak mase ispitivanih biosorbenata sa porastom temperature u četiri temperaturske regije, pre i nakon biosorpcije Pb(II).

Tabela 4.9.

Gubici mase u određenim temperaturskim intervalima za ispitivane biosorbente, pre i posle biosorpcije Pb(II)

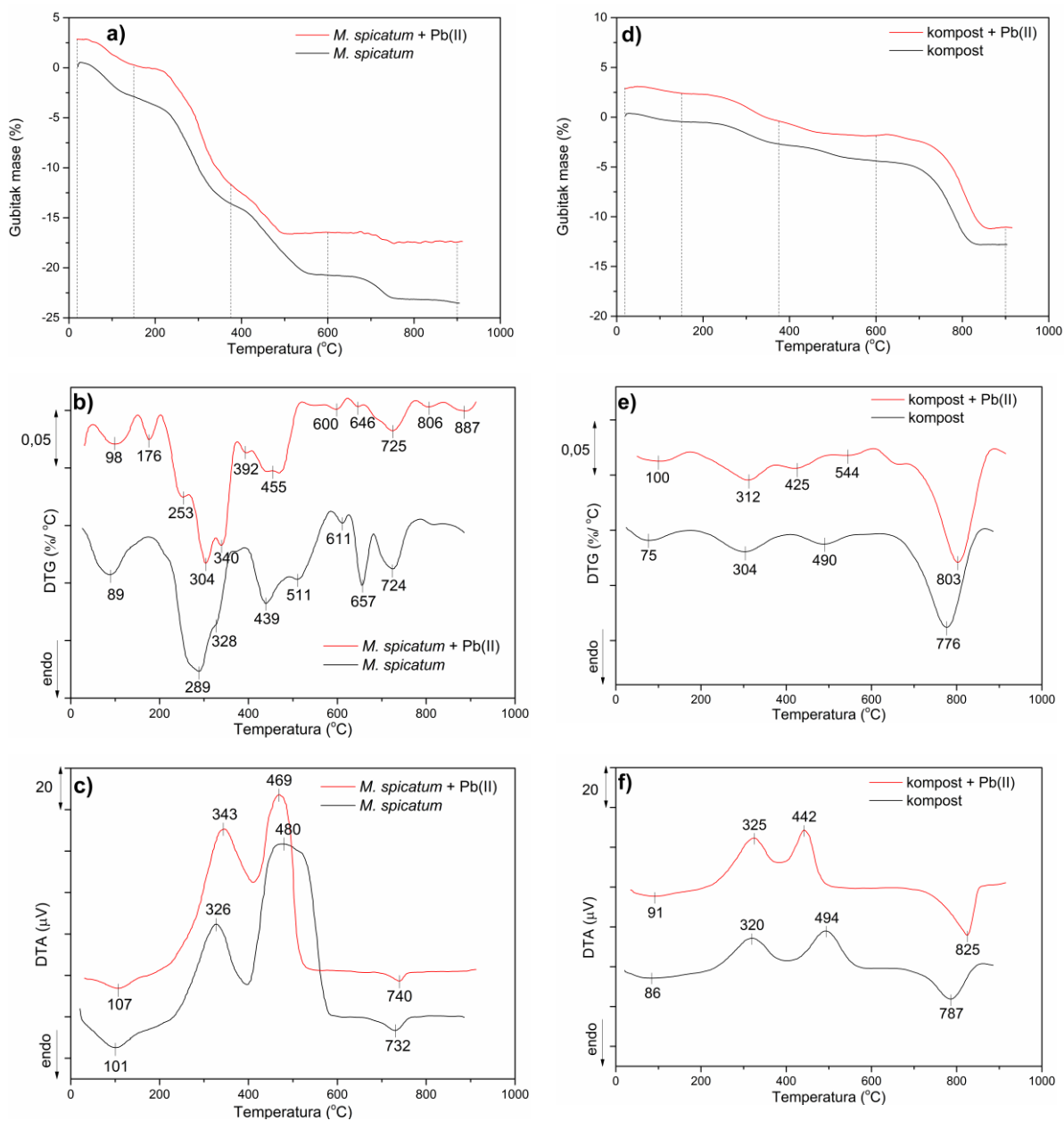
	Temperatura (°C)					
	25-150	150-375	375-600	25-600	600-900	25-900
	Gubitak mase (%)					
<i>M. spicatum</i>	3,51	10,68	7,16	21,35	2,73	24,08
<i>M. spicatum</i> + Pb(II)	2,49	11,36	4,79	18,64	0,95	19,59
kompost	0,80	2,25	1,70	4,75	8,47	13,22
kompost + Pb(II)	0,72	2,81	1,42	4,95	9,22	14,17

TG dijagram *M. spicatum* se razlikuje od dijagrama komposta, a obe funkcije zavisnosti su opadajuće. Najveći gubitak mase je kod *M. spicatum*, u prve tri temperaturne regije, u oblasti od 25-600 °C, zbog toga što biljka sadrži znatno više organske materije, podložne oksidaciji (Tabela 4.9.). Oksidacija organske komponente se odigrava u temperaturnoj oblasti 200-600 °C (Daković, 2001). U četvrtoj regiji gubitak mase *M. spicatum* je gotovo stacionaran, dok kriva za kompost opada intenzivnije na temperaturi >700 °C. U okviru ispitivanog temperaturnog opsega, 25-900 °C, ukupan gubitak mase za *M. spicatum* (24,08%) je skoro dva puta veći u odnosu na kompost (13,22%). Takođe, DTG dijagram *M. spicatum* ima znatno više pikova u odnosu na kompost. Karakteristični endotermni minimumi *M. spicatum* su u oblasti oksidacije organske komponente (Slika 4.33. b)), dok na višim temperaturama, 700-800

°C, kompost ima karakterističan pik (Slika 4.33. e)). Na DTA dijagramu, u drugoj i trećoj temperaturnoj oblasti, kriva za *M. spicatum* ima više pikova u odnosu na kompost, dok DTA kriva komposta opada na temperaturi >700 °C. Na DTA krivi, endotermna promena odgovara svakom minimumu (udubljenju), a svaki maksimum predstavlja neki egzotermni proces (Mišović i Ast, 1983).

Gubitak mase (%) za *M. spicatum* sa vezanim Pb(II) je nešto niži u odnosu na *M. spicatum*, a posle 500 °C je konstantan (Slika 4.33 a)). Na TG dijagramu, *M. spicatum* pre i nakon biosorpcije, uočava se nekontinualni gubitak mase pri promeni temperature od 25 do 900 °C. Krive su fazno pomerene i imaju sličan oblik. Posle biosorpcije je smanjen gubitak mase, a najveća razlika između ova dva uzorka (7,16% i 4,79%) je u temperaturnom intervalu 375-600 °C i 2,73% i 0,95%, u intervalu 600-900 °C. Veliki broj reakcija se odigrava u toku termijske degradacije lignoceluloznih materijala (Ding et al., 2013). TG krive lignoceluloznih materijala mogu biti podeljene na više delova; prvi predstavlja gubitak vode, razlaganje komponenti hemiceluloze, celuloze i lignina (Kar, 2011). Gubici na 200-400 °C i >400 °C potiču od strukturno vezane OH i toplote reakcije kondenzacije koje uključuju hidroksilne grupe na površini adsorbenta (Eren et al., 2011), a na 360-550 °C potiču od razlaganja organske materije (Akar et al., 2013). Najveći gubitak mase *M. spicatum* je između 150 i 375 °C, preko 10% (Tabela 4.9.).

Diferencijalno termogravimetrijske (DTG) krive *M. spicatum*, pre i nakon biosorpcije, koje prate kinetiku promene mase sa promenom temperature, se razlikuju, odnosno DTG kriva *M. spicatum* nakon biosorpcije ima manje pikova i manjeg su inteziteta. Varhegyi, et al. (1989) su potvrdili da termalna razgradnja lignoceluloznih materijala može predstavljati superpoziciju raspadanja pojedinačnih komponenti. Pod dejstvom povišene temperature polisaharidi se brže razlažu, a lignin sporije (Ferreira et al., 2014). DTG kriva *M. spicatum* ima pikove na 289 °C i 328 °C, koji odgovaraju temperaturama razgradnje hemiceluloze i celuloze (Ferreira, et al. 2014). Biljka sadrži celulozu (23,33%) i hemicelulozu (2,42%) (Tabela 4.2.), tako da je najveći gubitak mase, 10,68%, baš u trećoj temperaturnoj regiji 150-375 °C, gde se ove organske materije razlažu. Lignin se termijski razlaže u regiji 280 do 520 °C, što odgovara uočenim pikovima na 439 i 511 °C (Monteiro et al., 2012). U regiji 375-600 °C je nešto niži gubitak mase, zato što je i udeo lignina u *M. spicatum* niži (6,33%).



Slika 4.33. TG, DTG i DTA krive *M. spicatum* (a-c) i komposta *M. spicatum* (d-f) pre i nakon biosorpcije Pb(II)

Diferencijalne termijske (DTA) krive ovog biosorbenta, pre i posle biosorpcije, imaju isti oblik, ali se egzotermni minimumi i endotermni maksimumi nalaze na različitim temperaturama (Slika 4.32. c). Na DTA dijagramu uočavaju se 2 egzotermna pika na 326 i 480 °C i 2 endotermna minimuma na 101 i 732 °C. Endotermni minimum na 101 °C potiče od gubitka vode. Dva egzotermna maksimuma u temperaturnoj oblasti

200-600 °C ukazuju da se oksidacija organske komponente odvija u dva stupnja (Daković, 2001). Prema Francioso, et al. 2010, DTA termičko razlaganje termolabilnih komponenti organskih materijala (proteina i karboksilnih grupa) je egzotermna reakcija na oko 300 °C (za *M. spicatum* 326 °C). Na višim temperaturama, ~450 °C (za *M. spicatum* 480 °C), dolazi do razlaganja termostabilnijih jedinjenja poput aromatičnih, N-alkil dugolančanih struktura i zasićenih alifatičnih lanaca. Karakterističan endotermni minimum na 732 °C, pripisan je termičkoj degradaciji karbonata (Smidt & Lechner, 2005).

Na TG dijagramu komposta, pre i nakon biosorpcije, postoji nekontinualni gubitak mase pri promeni temperature. Najveći gubitak mase je u četvrtoj temperaturnoj regiji 600-900 °C, od preko 8% (Tabela 4.9).

Diferencijalno termogravimetrijske (DTG) krive komposta pre i posle biosorpcije se razlikuju, ali su razlike znatno manje u odnosu na DTG krive *M. spicatum*. Pik na DTG krivi koji se javlja u drugoj temperaturnoj oblasti, 150-375 °C, odgovara celulozi, a u trećoj temperaturnoj oblasti jasan je pik lignina na 490 °C, organskih jedinjenja koja su u velikoj meri zastupljena u kompostu (celuloza, 20,23%; lignin, 43,20%). Kada se formiraju huminske materije tokom procesa kompostiranja, promene u organskoj materiji utiču na termičku stabilnost komposta (Marhuenda-Egea et al., 2007). Međutim, na DTG krive procesa sagorevanja utiču i različite neorganske soli iz komposta; soli poput amonijum-karbonata, natrijum-bikarbonata ili kalcijum-karbonata mogu izmeniti krivu ka nižim temperaturama egzotermnih pikova (Blanco & Almendros, 1994).

Egzotermni minimumi i endotermni maksimumi DTA krive komposta nakon biosorpcije su pomereni u odnosu na kompost. U istraživanjima grupe autora, Som et al., (2009), vezanim za kompost biljnog porekla, dobijeni su slični rezultati kao sa kompostom *M. spicatum*. Endotermni minimum za kompost na DTA krivi je na 86 °C (Slika 4.32. f) i nalazi se u prvoj temperaturnoj regiji (25 i 150 °C). Gubitak mase komposta od 0,8% uglavnom se odnosi na gubitak vode. Sledeće dve egzotermne pojave su primećene u opsegu 200-550 °C, a odgovaraju oksidaciji organskih komponenti. Oksidacija se odvija u 2 stupnja (Daković, 2001). Prvi egzotermni maksimum, između 200 i 375 °C (320°C), odgovara razlaganju ugljenih hidrata, celulozne i lignocelulozne supstance (Otero et al., 2002). Drugi egzotermni maksimum,

između 400 i 550 °C, je povezan sa degradacijom složenijih aromatičnih struktura (Geyer et al., 2000; Peuravuori et al., 1999). Promene na temperaturama višim od 600 °C ukazuju na oksidaciju termostabilnih složenih ugljeničnih jedinjenja i razgradnju mineralnih i biogenih soli, kao što su karbonati (Baffi et al., 2007). Endotermni minimum kod komposta *M. spicatum* na 787 °C odgovara verovatno termijskoj razgradnji karbonata (Atanasow & Rustshev, 1985).

4.2.7. Termodinamika biosorpcije

Kompost kao biosorbent Pb(II), u ispitivanjima urađenim u okviru ovog rada, je imao bolje karakteristike, pa je ispitivan uticaj temperature na biosorpciju, na tri vrednosti temperature: 303 K, 313 K i 333 K, pri početnim koncentracijama Pb(II) od 0,2 do 2 mmol/L. Ispitano je slaganje dobijenih eksperimentalnih vrednosti sa tri modela sorpcije (Lengmirov, Frojndlihov i Sipsov), a vrednosti koeficijenta determinacije R^2 su date u Tabeli 4.10.

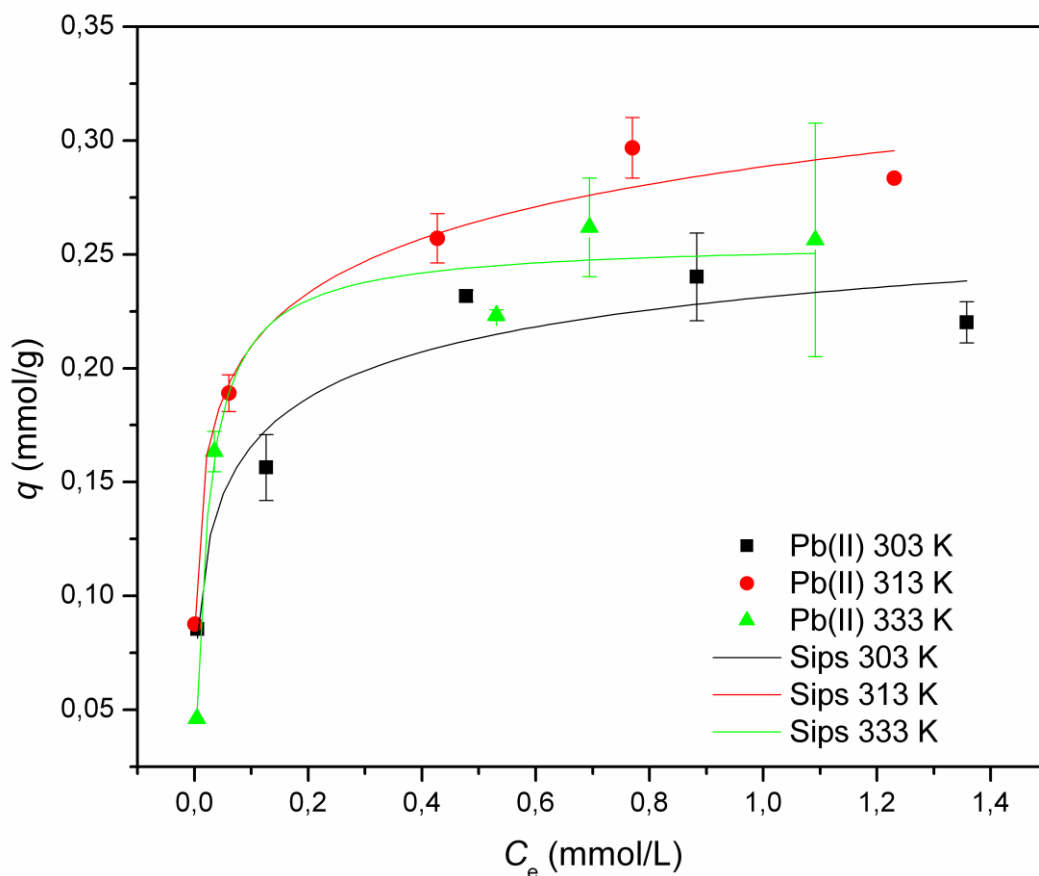
Slaganje primenjenih modela biosorpcije sa eksperimentalnim vrednostima određeno je preko koeficijenta determinacije i za sve tri temperature R^2 je bio najviši za Sipsov sorpcioni izotermni model. Na Slici 4.34. prikazane su eksperimentalno dobijene vrednosti i grafik Sipsove izoterme, za sve tri ispitivane temperature.

Tabela 4.10.

Koeficijent determinacije (R^2) modela za koje je ispitano slaganje eksperimentalnih vrednosti za biosorpciju Pb(II) kompostom *M. spicatum* na različitim temperaturama pri početnim koncentracijama Pb(II) 0,2-2 mmol/L

Model	Temperatura	Koeficijent determinacije (R^2)		
		303 K	313 K	333 K
Lengmirov		0,9094	0,9657	0,9678
Frojndlihov		0,9253	0,9766	0,9685
Sipsov		0,9606	0,9841	0,9773

Najviši kapacitet biosorpcije Pb(II) je bio na temperaturi od 313 K, odnosno porast temperature sa 303 K na 313 K pozitivno utiče na efikasnost biosorpcije, a dalji porast do 333 K ne doprinosi daljem porastu sorpcionog kapaciteta, tako da je kapacitet biosorpcije na ovoj temperaturi viši od vrednosti dobijene za 303 K, a niži od kapaciteta biosorpcije na 313 K.



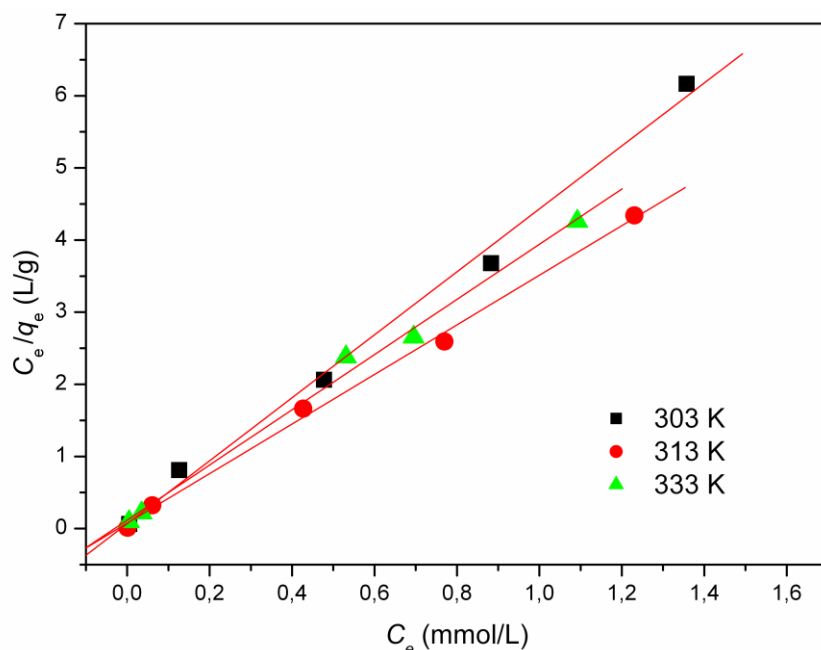
Slika 4.34. Biosorpcija Pb(II) sa kompostom *M. spicatum* na različitim temperaturama; eksperimentalne vrednosti i Sipsova izoterma (koncentracija Pb(II) (0,2 – 2) mmol/L; temperatura: 303 K, 313 K i 333 K; masa komposta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min).

Takođe, znatno veća razlika između sorpcionih kapaciteta, q za različite temperature, uočava se pri višim početnim koncentracijama nego pri nižim.

Vrednosti Lengmirove konstante K_L određene su na osnovu odsečka (sa grafičkog prikaza C_e/q_e vs. C_e) iz linearnog oblika Lengmirove jednačine (Milonjić, 2007):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (25)$$

Na Slici 4.35. prikazan je linearni oblik Lengmirove izoterme za biosorpciju Pb(II) kompostom *M. spicatum* na različitim temperaturama, odnosno grafička zavisnost C_e/q_e od ravnotežne koncentracije, C_e , za tri temperature na kojima je vršeno ispitivanje.



Slika 4.35. Linearni oblik Lengmirove izoterme za biosorpciju Pb(II) kompostom *M. spicatum* na različitim temperaturama (koncentracija Pb(II) (0,2 – 2) mmol/L; temperatura: 303 K, 313 K i 333 K; masa komposta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min).

Za opis procesa biosorpcije važno je poznavati i odgovarajuće termodinamičke parametre. Promena Gibsove energije (ΔG), entalpije (ΔH) i entropije (ΔS) izračunate su primenom sledećih jednačina:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (26)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (27)$$

ΔG	$= \Delta H$	$-T\Delta S$
Maksimalna korisna potencijalna energija reakcije	Toplotna energija	Energija stvorena ili potrošena zbog promena – poremećaja u toploti i položaju molekula

$$-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S \quad (28)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (29)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta (8,314 J/mol K), T je temperatura (K) i K je ravnotežna bezdimenziona konstanta. Gibsova slobodna energija (ΔG) se računa prema jednačini (26) korišćenjem bezdimenzione konstante K . U slučaju kada K ima jedinice L/g, onda se ta vrednost prevodi u bezdimenzionalnu množenjem sa 1000 (Milonjić, 2007).

Promena entalpije, ΔH , i promena entropije, ΔS , su određeni na osnovu nagiba i odsečka prave sa dijagrama $\ln K = f(1/T)$. Ravnotežna konstanta je jednaka K_L - konstanti Lengmirove izoterme na temperaturi T .

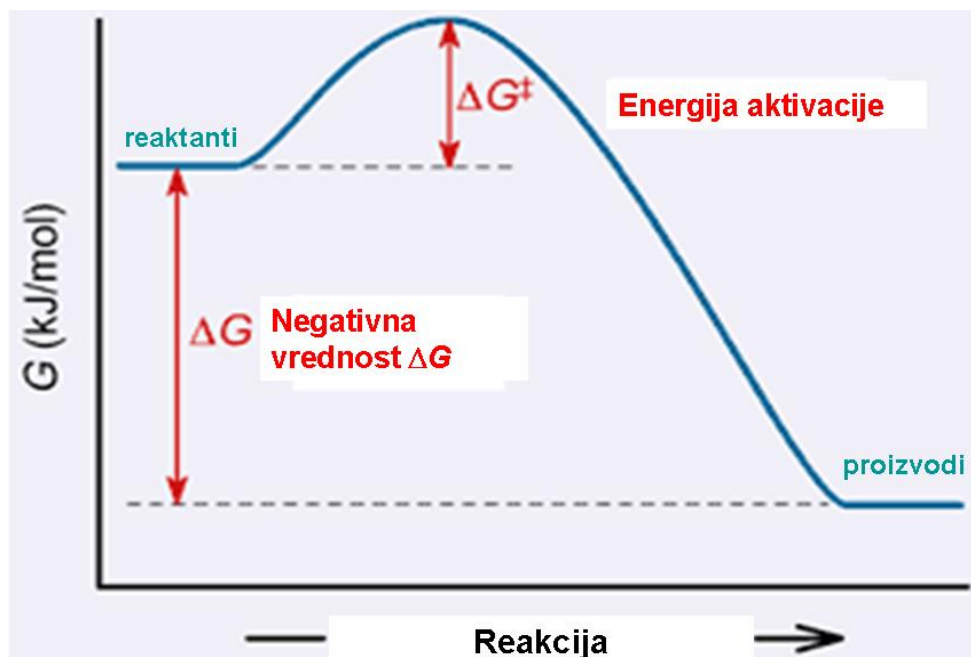
U Tabeli 4.11. su prikazane vrednosti termodinamičkih parametara sorpcije Pb(II) kompostom *M. spicatum*.

Tabela 4.11.

Vrednosti termodinamičkih parametara sorpcije Pb(II) kompostom *M. spicatum*

Temperatura (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	ΔH (kJ/mol)
303	-27,91		
313	-28,83		
333	-28,80	31,23	-18,34

Negativne vrednosti ΔG na različitim temperaturama ukazuju na spontanost procesa, sa visokim afinitetom jona metala prema sorbentu (Harikishore et al., 2012). Smanjenje Gibsove slobodne energije (ΔG) sa porastom temperature ukazuje da se spontanost reakcije povećava sa povećanjem temperature. Reakcija biosorpcije Pb(II) ima negativnu vrednost ΔG , kao što je predstavljeno na dijagramu (Slika 4.36.). Proizvodi su na nižem energetsom nivou u odnosu na reaktante i reakcija je termodinamički pogodna. Tokom reakcije oslobađa se slobodna energija, tako da nije potrebno dodati energiju procesu (Pratt & Cornely, 2004). Ukoliko je vrednost ΔG viša od -20 kJ/mol onda je prisutna fizisorpcija u vidu elektrostatičke interakcije naelektrisanih molekula i površine, dok ako je $\Delta G < -40$ kJ/mol onda je prisutna hemisorpcija (Zafar et al., 2015). U ispitivanjima vezanim za biosorpciju Pb(II), rađenim u ovom radu, sa kompostom *M. spicatum*, vrednost ΔG se nalazi u intervalu između -20 kJ/mol i -40 kJ/mol, tako da je verovatno više mehanizama uključeno u proces biosorpcije i ne može se sa sigurnošću odrediti da li je u pitanju fizisorpcija ili hemisorpcija.



Slika 4.36. Energetski dijagram: profil energije reakcije sa promenom Gibsove slobodne energije (ΔG) (Pratt & Cornely, 2004)

Negativna vrednost ΔH ukazuje na egzotermnu prirodu procesa biosorpcije Pb(II), tako da bi se očekivalo da sa porastom temperature opada stepen sorpcije olova, a samim tim i kapacitet biosorpcije. Porast stepena vezivanja olova sa povećanjem temperature od 303 do 313 K je verovatno posledica promene same površine biosorbenta, na primer bubrenja, pri kome se povećava specifična površina. Daljim porastom temperature, od 3013 do 333 K, verovatno dolazi do smanjivanja pora zbog sušenja lignoceluloznih materijala, pri čemu dolazi do smanjenja pora, odnosno do ograničene difuzije jona metala (Gautam et al., 2014).

Pozitivna vrednost ΔS ukazuje na povećanje neuređenosti na granici čvrsto/tečno tokom sorpcije Pb(II), sa nekim strukturnim promenama sorbata (hidratiranih jona metala) i biosorbenta (Harikishore et al., 2012). U vodenom rastvoru, svaki pojedinačni jon olova je okružen sa šest molekula vode ($\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) (Xu et al., 2008), tako da su molekuli vode u rastvoru većeg stepena uređenosti. Kada se joni olova sorbuju na površini biosorbenta dolazi do otpuštanja molekula vode, što dovodi do povećavanja njihove neuređenosti, što rezultuje pozitivnom vrednošću entropije ΔS , kao mere neuređenosti sistema. Takođe, tokom jonske izmene dolazi do otpuštanja neograničkih katjona sa površine u rastvor, što takođe dovodi do povećanja neuređenosti i dobijanja pozitivne vrednosti ΔS (Kragović, 2014).

4.2.8. Mehanizam uklanjanja Pb(II) ispitivanim biosorbentima

Kako bi se bolje razumeo proces biosorpcije, gde se kao biosorbenti koriste akvatične biljke, potrebno je objasniti i mehanizam vezivanja jona metala ovim biljkama. Uopšteno, proces usvajanja metala od strane akvatičnih biljaka sastoji se od dva stupnja:

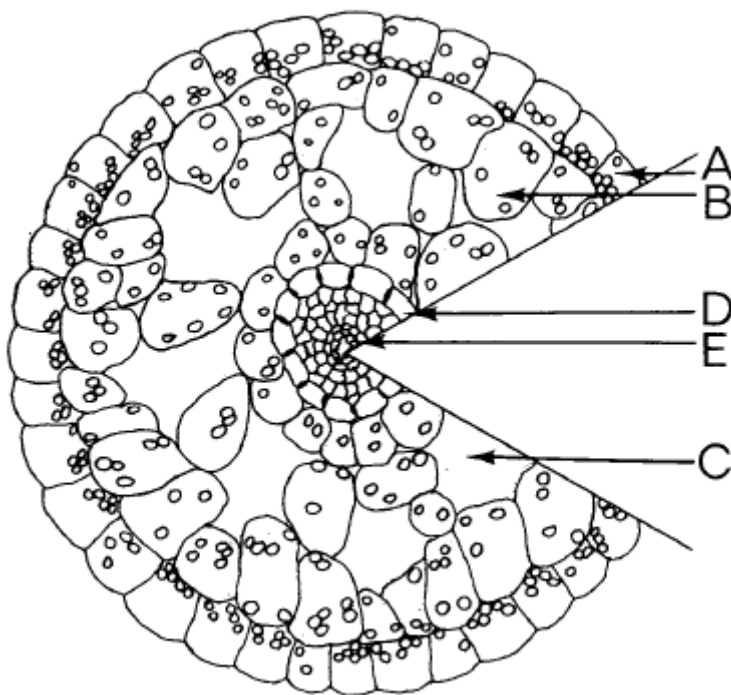
- 1) Brzog, početnog - vezivanje metala kao povratni stupanj koji uključuje fizičko-hemijske procese kao što su: jonska izmena, građenje helata, taloženje i adsorpcija;
- 2) sporog - sekvestracija nepovratnog jona, korak koji se sastoji od bioloških procesa: unutarćelijskog usvajanja, taloženja unutar vakuola, translokacije (Salt et al., 1995). Grupa autora (Keskinan et al., 2003) je oba stupnja pripisala procesima biosorpcije i bioakumulacije.

Mehanizam usvajanja metala iz vode od strane akvatičnih biljaka, među kojima značajno mesto pripada *M. spicatum*, uključuje oba navedena stupnja. Tokom evolucije ove biljke su se prilagodile uslovima života u vodenoj sredini nizom morfoloških i fizioloških transformacija. Vodenu sredinu odlikuje veliki broj specifičnih uslova koji su vezani za rastvaranje gasova i poseban termički i svetlosni režim. Prilagođenost hidrofita uslovima životne sredine je najviše izražena kod submerznih hidrofita, koje se razlikuju od suvozemnih biljaka i po spoljašnjoj i po unutrašnjoj građi. Zbog specifičnosti vodene sredine, najviše se razlikuju u obliku i građi listova, naročito ako se porede sa listovima suvozemnih biljaka. Površina listova submerznih biljaka je znatno povećana, a zapremina je smanjena, tako da se lisna ploča končasto, trakasto ili lancetasto izdužuje ili deli. Ove biljke odlikuje „šupljikavost“ mezofila u listovima, kao i u stablu i korenu, u vidu izuzetno dobro razvijenog aerenhima – vazdušno parenhinskog tkiva. U vodenoj sredini one upijaju vodu i usvajaju minerale čitavom površinom tela, tako da je provodno tkivo hidrofita veoma redukovano (Stevanović i Janković, 2001).

Kao submerzna biljka, prilagođena uslovima vodene životne sredine, *M. spicatum* (drezga) ima tanke, peraste listove, velike površine, koji su dobro prilagođeni da u sredini sa oslabljenom svetlošću obavljaju fotosintezu i adekvatno se snabdevaju gasovima rastvorenim u vodi (Stevanović i Janković, 2001). Mehanički elementi u stablu zauzimaju centralni položaj, intercelularne šupljine su veoma razvijene, kako u

stabljima, tako i u listovima, ksilemski deo provodnog snopića je redukovan i manji je stepen lignifikacije ksilemskih elemenata.

Strujanje i protok vode u submerznim listovima se odvija uz pomoć pritiska i difuzije gasova tokom fotosinteze, kao i njenim izlučivanjem preko posebno diferenciranih ćelija na krajevima provodnih elemenata, koje mogu biti hidatode (nastale resorpcijom grupe odumrlih stoma) ili sekundarni apikalni otvori (Stevanović i Janković, 2001). Poprečni presek lista *M. spicatum* je prikazan na Slici 4.37. Na listovima submerznih biljaka često postoje epidermalne tvorevine, hidropote, za koje je dokazano da služe apsorpciji minerala i jona iz vode. Hidropote, čiji naziv potiče od reči *hydro poteo* – put vode, se stoga mogu definisati kao ćelije ili grupe ćelija submerznih biljaka koje su permabilne za vodu, soli i mineralne supstance.



Slika 4.37. Poprečni presek lista *M. spicatum* x 100: A - ćelija epidermisa sa hloroplastima; B - ćelija mezofila sa krupnim hloroplastima; C - međućelijski prostor (šupljina); D - ćelija endodermisa (zatamnjeni deo između susednih ćelija endodermisa je deo Kasparijeve trake); E - provodni snopić (Grace & Wetzel, 1978) objedinjavanjem slika autora Schenck, 1887 i Sculthorpe 1967)

Invazivna makrofita Myriophyllum spicatum L. kao bioakumulator teških metala u vodotokovima

Vodene biljke su godinama korišćene u proceni kvaliteta vode, kao biomonitori (indikator vrste), ali i kao fitoakumulatori za uklanjanje suspendovane čvrste materije, nutrijenata, teških metala, toksičnih organskih jedinjenja i bakterija iz kiselih voda poreklom iz rudnika, komunalnih otpadnih voda, otpadnih voda iz poljoprivrede i sa deponija. Stepem zagađenja teškim metalima se može odrediti analizom vode, sedimenata, akvatičnih biljaka i životinja (Lytle & Lytle, 2001). U ekosistemima sveže vode, makrofite kao *Myriophyllum* se razvijaju i imaju ulogu primarnih producenata. One su važne za produkciju kiseonika, u kruženju nutrijenata, stabilizaciji sedimenata i pružanju staništa i skloništa za vodeni svet (Mohan & Hosetti, 1998). Ove makrofite se koriste u ekološkim procenama, kao bioindikator kvaliteta vode, zbog njihove sposobnosti da akumuliraju hemikalije (Lewis, 1995). Makrofite poput *Myriophyllum* usvajaju zagađujuće supstance putem korena (Turgut & Fomin, 2002).

Akvatične makrofite iz roda *Myriophyllum* su korišćene za biomonitoring zagađenih voda, kao bioindikator kvaliteta vode i/ili kao bioakumulatori polutanata iz vode (Ferrat et al., 2003; Kamal et al., 2004; Nimptsch et al., 2005; Ali & Soltan, 2006; Ngayila et al., 2007).

Myriophyllum spicatum je ispitivana zbog njene sposobnosti da akumulira nutrijente i teške metale iz kontaminiranih voda Egipta. U tim ispitivanjima Galal & Shehata, (2014) su utvrdili da je koncentracija ispitivanih teških metala u sedimentima opadala u nizu Fe>Mn>Cu>Zn>Pb>Ni>Cd, dok je kod *M. spicatum* opadala u nizu: Mn>Fe>Zn>Cu>Ni>Pb>Cd. Faktor bioakumulacije BF (*Bioaccumulation Factor*) za sve ispitivane teške metale (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Ni), izuzev Pb, je bio veći od jedinice. Visoka vrednost BF ukazuje na visoki potencijal ove biljke da koncentriše teške metale u tkivu, tako da se može koristiti kao bioakumulator tih toksičnih metala.

***Myriophyllum spicatum* i njen kompost kao biosorbenti**

Karakteristike same biljke (građa, razvijenost pojedinih delova) utiču i na njene biosorpcione sposobnosti, ali zbog ograničenja u dostupnosti živih biljaka za tretman otpadnih voda zagađenih teškim metalima, veliki broj istraživanja odnosi se na ispitivanje mogućnosti primene otpadne biomase kao biosorbenta. U okviru istraživanja vezanih za ispitivanje mogućnosti primene komposta *M. spicatum* za biosorpciju Pb(II)

iz vodenog ratsvora, pored komposta, kao biosorbent je primenjena i biljka. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da su slični mehanizmi zastupljeni u biosorpciji Pb(II) sa ispitivanim biosorbentima.

Stepen uklanjanja Pb(II) biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom, u zavisnosti od jonske jačine, prikazan je na Slici 4.14. Efikasnost biosorpcije i biljkom i njenim kompostom se smanjila za oko 30%, sa porastom koncentracije KNO₃ od 0,001 do 1 mol/L. Ovo se može pripisati konkurenciji između Pb(II) i K⁺ jona za vezivanje na površini biosorbenata. U svojim istraživanjima Pehlivan et al., (2008) su zaključili da promena koncentracije podržavanog elektrolita utiče na usvajanje jona metala ako je elektrostatičko privlačenje dominantan mehanizam za uklanjanje metala. Ako sa porastom jonske jačine opada stepen uklanjanja Pb(II), dominantan je mehanizam jonske izmene (Akar et al., 2012). Na osnovu izloženog može se zaključiti da je jedan od mehanizama vezivanja olova i za biljku i za kompost jonska izmena.

Grafički prikaz zavisnosti t/q_t od vremena t za biosorpciju Pb(II) biljkom *M. spicatum* i njenim kompostom dat je na Slici 4.16. Zavisnost t/q_t od t je linearna za oba biosorbenta (jednačine pravih su date na Slici 4.16.), sa visokim vrednostima koeficijenta determinacije R^2 (0,9995 i 0,9982). Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da proces biosorpcije olova na oba ispitivana biosorbenta prati kinetiku pseudo-drugog reda. Ako sorpcioni sistem prati model pseudo-drugog reda, korak koji ograničava brzinu reakcije je hemisorpcija, koja uključuje deljenje ili razmenu elektrona između sorbenta i sorbata (Ho & McKay, 1999). Zou et al., 2006 su utvrdili da, ako se najbolje slaganje postiže sa modelom pseudo-drugog reda, onda se, pored hemisorpcije, odigrava i jonska izmena, koja ima najveći uticaj na ukupnu brzinu uklanjanja jona. Na osnovu rezultata ispitivanja u ovom delu eksperimentalnog rada može se zaključiti da na brzinu odigravanja procesa biosorpcije Pb(II) sa ispitivanim biosorbentima utiču i hemisorpcija i jonska izmena.

Jonska izmena predstavlja važan mehanizam u biosorpciji teških metala (Davis et al., 2003). U ispitivanjima biosorpcije sa biosorbentima poreklom iz mora, zaključeno je da je dominantan mehanizam jonske izmene (He & Chen, 2014). Jonska izmena se odigrava između teških metala i zemnoalkalnih Ca²⁺ i Mg²⁺, pošto se jednovalentni Na⁺ i K⁺ ne mogu vezati unakrsnim vezama (Chen, et al., 2005; Ahmady-Asbchin et al., 2008).

Matos et al., (2009) su zaključili da je mehanizam jonske izmene dominantan proces kod biosorpcije Pb(II) i Cr(II) algama, tako da se joni olova i hroma izmenjuju sa jonima kalcijuma prisutnim u biomasi. Prilikom biosorpcije Cu(II), Ni(II) i Zn(II) slamom, takođe dolazi do jonske izmene, pri čemu je kalcijum iz same strukture slame zamenjen jonima teških metala, čak 90% Zn, 80% Ni i 75% Cu je jonskom izmenom vezano za biosorbent (Gorgievski, et al., 2013).

Grupa autora (Ahmady-Asbchin et al., (2008)) je pokazala da je tokom biosorpcije bakra morskim korovom *Fucus serratus* dominantan mehanizam jonska izmena bakra sa kalcijumom, magnezijumom i stroncijumom.

Jonska izmena je reverzibilan proces koji se odigrava između jona u čvrstoj (biosorbenata) i jona u tečnoj fazi, pri čemu ne dolazi do permanentne promene strukture čvrste faze. To je jedna od najpoznatijih površinskih reakcija, koja je složena zbog različite prirode učesnika, pri kojoj, pod određenim uslovima, joni privučeni za površinu čvrste faze mogu biti zamenjeni sa drugim jonima prisutnim u vodenom rastvoru. U okviru jonske izmene može se odigrati izmena i katjona i anjona, ali je u prirodnom materijalu katjonska izmena dominantan proces.

Analizom elementarnog sastava ispitivanih biosorbenata utvrđeno je da i biljka *M. spicatum* i njen kompost sadrže i alkalne (natrijum i kalijum) i zemnoalkalne metale (kalcijum i magnezijum) (Tabela 4.2.), koji mogu da učestvuju u izmeni jona. Prilikom tretmana biomase može doći do odgovarajućih promena biosorbenata, tako da je predtretmanom koji je primenjen na *M. spicatum* (ispiranje sa 3% HCl), došlo do protonovanja biomase, odnosno do zamene jona alkalnog metala vodoničnim jonom (Davis et al., 2003).

Koncentracije izmenljivih katjona u rastvorima dobijenim filtriranjem posle: a) biosorpcije iz vodenog rastvora Pb(II) na različitim pH vrednostima i b) mešanja određene mase svakog pojedinačnog biosorbenta sa dejonizovanom vodom umesto rastvora metala, određene su atomskom apsorpcionom spektroskopijom, da bi se utvrdilo da li i u kojoj meri dolazi do prelaska ovih jona sa čvrste faze u rastvor. U filtratu, posle mešanja biosorbenta sa vodenim rastvorom, su bile najviše koncentracije kalijuma i natrijuma, 38,7 i 30,9 mg/L, redom, a znatno niže su bile koncentracije magnezijuma (3,19 mg/L) i kalcijuma (1,22 mg/L) (Tabela 4.12.).

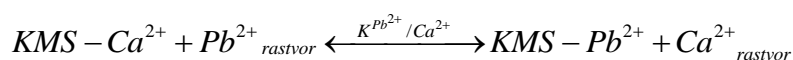
Koncentracija olova u filtratima posle biosorpcije opada sa porastom pH vrednosti, do pH=5 zbog biosorpcije, a sa daljim povećanjem pH vrednosti zbog taloženja Pb(OH)₂. Koncentracija natrijuma u filtratu raste sa porastom pH vrednosti, dok se koncentracija kalijuma veoma malo menja. Neznatno opadanje koncentracije magnezijuma, uz nešto izraženije smanjenje posle pH=5, ukazuje da ovaj element ne učestvuje u jonskoj izmeni sa jonima olova prisutnim u rastvoru. Koncentracija kalcijuma je znatno niža u filtratima posle biosorpcije sa biljkom *M. spicatum*, u odnosu na koncentracije izmerene posle biosorpcije sa kompostom, jer je sadržaj kalcijuma u biljci bio 5%, a u kompostu čak 6 puta viši, 30,68% (Tabela 4.2.). Za oba ispitivana biosorbenta koncentracija kalcijuma u filtratima nakon biosorpcije, na različitim pH vrednostima, opada sa porastom pH vrednosti. Na nižim pH vrednostima, u kiseloj sredini, verovatno dolazi do rastvaranja kalcijum-karbonata, koji je prisutan u biosorbentima, delom kao kalcit, u znatno većoj meri zastupljen u kompostu (Slike 4.31. i 4.32.). Na pH vrednosti na kojoj su izvođeni eksperimenti biosorpcije (pH=5) koncentracija kalcijuma u filtratima je bila 29 mg/L, za biosorbent *M. spicatum*, odnosno 96 mg/L za kompost, a udeo kalcita u oba biosorbenta nakon biosorpcije Pb(II) je opao, u odnosu na udeo pre odigravanja procesa (Slike 4.31. i 4.32.).

Tabela 4.12.

Koncentracije odabranih elemenata u filtratima (mg/L) a) nakon biosorpcije olova (C_i (Pb) = 210 mg/L) i b) nakon mešanja biosorbenata sa dejonizovanom vodom - DV

pH	<i>M. spicatum</i>					Kompost	
	Pb	Na	K	Mg	Ca	Pb	Ca
2	169	23,4	42,2	6,5	81	187	580
3	110	67,4	42,4	6	66	166	370
4	95	99	41,9	6,25	44	126	150
5	82	71,8	40,05	5,7	29	60	96
6,5	3,3	92,6	41,6	5	23	0,5	73,7
7	2,9	107,8	40,6	4,44	19	0,2	25
8	3,7	292	41,2	3,58	10	0,1	16
DV	1	30,9	38,7	3,19	9	0,4	1,22

Ukoliko dolazi do izmene jona sa biosorbenta sa jonima olova iz rastvora, mehanizam jonske izmene, koji se odigrava u ispitivanim sistemima, može se predstaviti sledećom reakcijom:



gde su: KMS-Ca²⁺ - kompost za koji je vezan kalcijum, KMS-Pb²⁺ - kompost za koji je vezano Pb(II), Pb²⁺ i Ca²⁺ - koncentracije olova i kalcijuma u rastvoru u stanju ravnoteže.

Na osnovu prethodne jednačine može se izvesti izraz za ravnotežne uslove:

$$K^{Pb^{2+}/Ca^{2+}} = \frac{[Pb^{2+} (KMS - Pb^{2+})]}{[Ca^{2+} (KMS - Ca^{2+})]} \times \frac{[Ca^{2+}]}{[Pb^{2+}]} \quad (30)$$

u kojoj su koncentracije jona Ca²⁺ i Pb²⁺ u rastvoru u stanju ravnoteže date u mmol/L, a količine Pb i Ca vezane za kompost *M. spicatum* u mmol/g. Kada je vrednost konstante visoka, ravnoteža je pomerenjena udesno, što znači da će joni Ca(II) biti lako otpušteni sa komposta ili da je više olova vezano za kompost. Vrednost konstante za navedenu reakciju jonske izmene iznosi 0,32, tako da jonska izmena nije dominantan mehanizam.

Na osnovu poznavanja koncentracija elemenata određivanih u filtratu (Tabela 4.12.), uslova ispitivanja (zapremina rastvora 50 ml, masa biosorbenta 0,1 g) i dobijenih kapaciteta biosorpcije (0,234 mmol/g za *M. spicatum* i 0,287 mmol/g za njen kompost), proračunom je određen broj vezanih mmola Pb(II) i broj mmola kalcijuma u rastvoru (Tabela 4.13.).

Tabela 4.13.

Količina vezanih Pb(II) i otpuštenih jona Ca²⁺ iz biomase nakon biosorpcije (eksperimentalni uslovi C_i = 1 mmol/L (210 mg/L); pH=5; vreme kontakta 2 h)

Parametar	<i>M. spicatum</i>	Kompost
mmola Pb(II) vezanih za 0,1 g biomase	0,0234	0,0287
mmola Ca u 50 ml rastvora	0,036	0,12

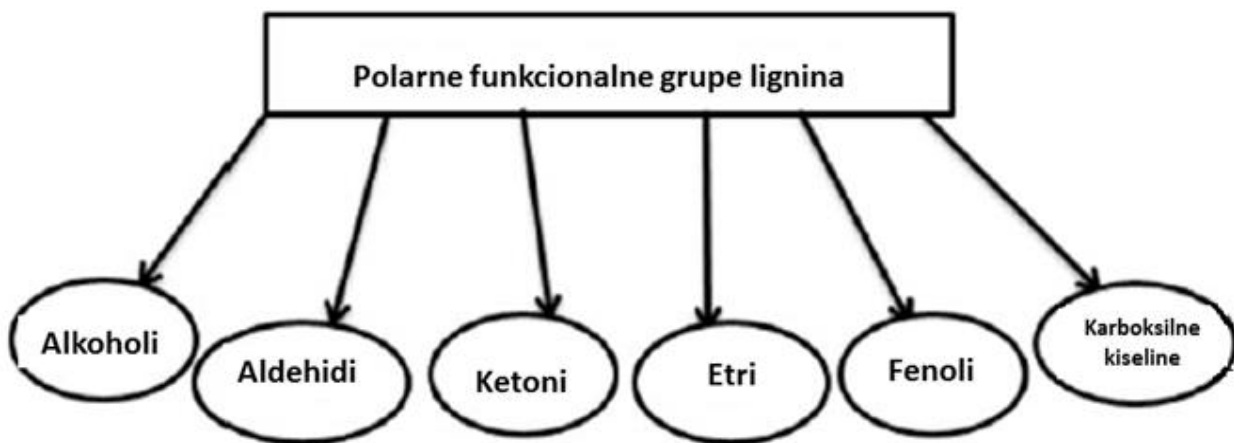
Količina otpuštenih jona Ca²⁺ iz biomase nakon biosorpcije je veća od količine vezanih jona olova kod oba biosorbenta, tako da jonska izmena nije jedini mehanizam biosorpcije. Slične rezultate su dobili Southichak, et al., (2008), a količina oslobođenih jona kalcijuma sa biosorbenta (morske makro alge *Sargassum horneri*) je bila oko 1,5 puta veća od količine vezanog Pb(II).

Jonska izmena je određena sličnošću jonskih radijusa, jona sorbovanih metala i Ca²⁺ (Zachara et al.,1991; Gómez del Río et al., 2004). Vrednosti njihovih radijusa su vrlo bliske R_{Ca} = 0,1 nm a R_{Pb} = 0,12 nm. Mehanizmi interakcije metala sa CaCO₃ uglavnom uključuju jonsku izmenu i građenje površinskih kompleksa pri niskoj

koncentraciji metala, a pri visokim koncentracijama metala su dominantni rastvaranje/taloženje (Godelitsas, et al., 2003).

Precizni mehanizam(i) vezivanja mogu da uključuju uspostavljanje fizičke veze (tj. vezivanje elektrostatički ili London-Van der Valsovim silama) i/ili hemijske (tj. jonska i kovalentna). Sorpcija bi se odnosila na vezivanje katjona metala za slobodna mesta, za razliku od adsorpcije kojom se, strogo govoreći, definiše vezivanje u smislu fizičkog, a ne hemijskog površinskog fenomena (Davis et al., 2003).

Kapacitet biosorpcije Pb(II) sa kompostom *M. spicatum*, u poređenju sa biljkom je viši za oko 20%, zbog razlika u sastavu i karakteristikama ispitivanih materijala, koje su posledica degradacije biomase, procesa pri kojoj je formiran kompost. Vezivanje Pb(II) za aktivna mesta na kompostu *M. spicatum* može da uključuje jonsku izmenu, hemisorpciju i građenje kompleksa (Crini et al., 2007; Elkady et al., 2011). Kompost sadrži 43,2% lignina, 3,44% fulvo kiselina i 0,38% huminskih kiselina, jedinjenja koja su poznata kao kompleksirajući agensi, dok *M. spicatum* sadrži samo 6,33% lignina. Veza koja se formira između jona metala i lignina može biti elektrostatička ili helatna (Torre et al., 1992), jer lignin sadrži veći broj različitih funkcionalnih grupa (Slika 4.38.).

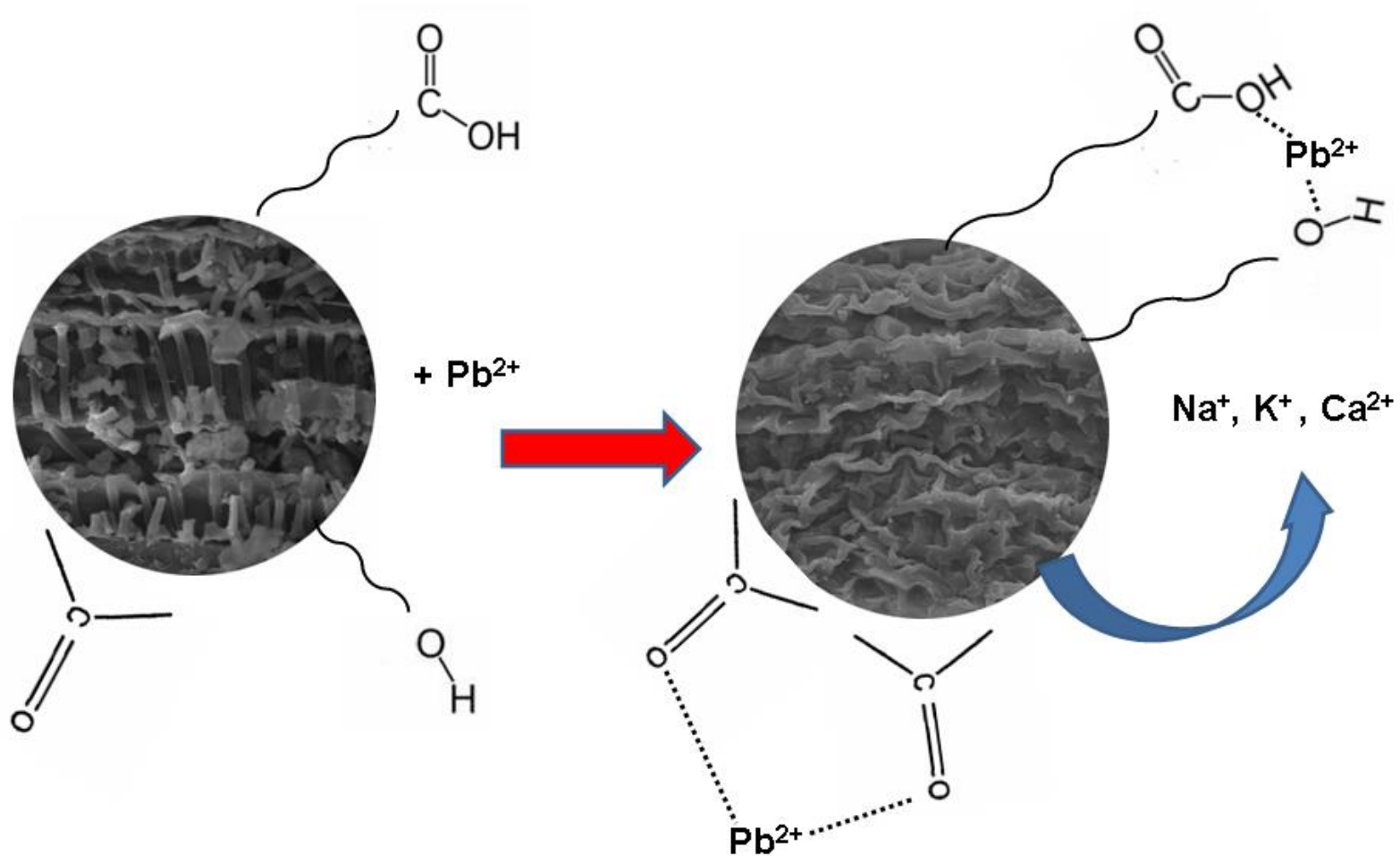


Slika 4.38. Polarne funkcionalne grupe lignina (Kumar et al., 2011)

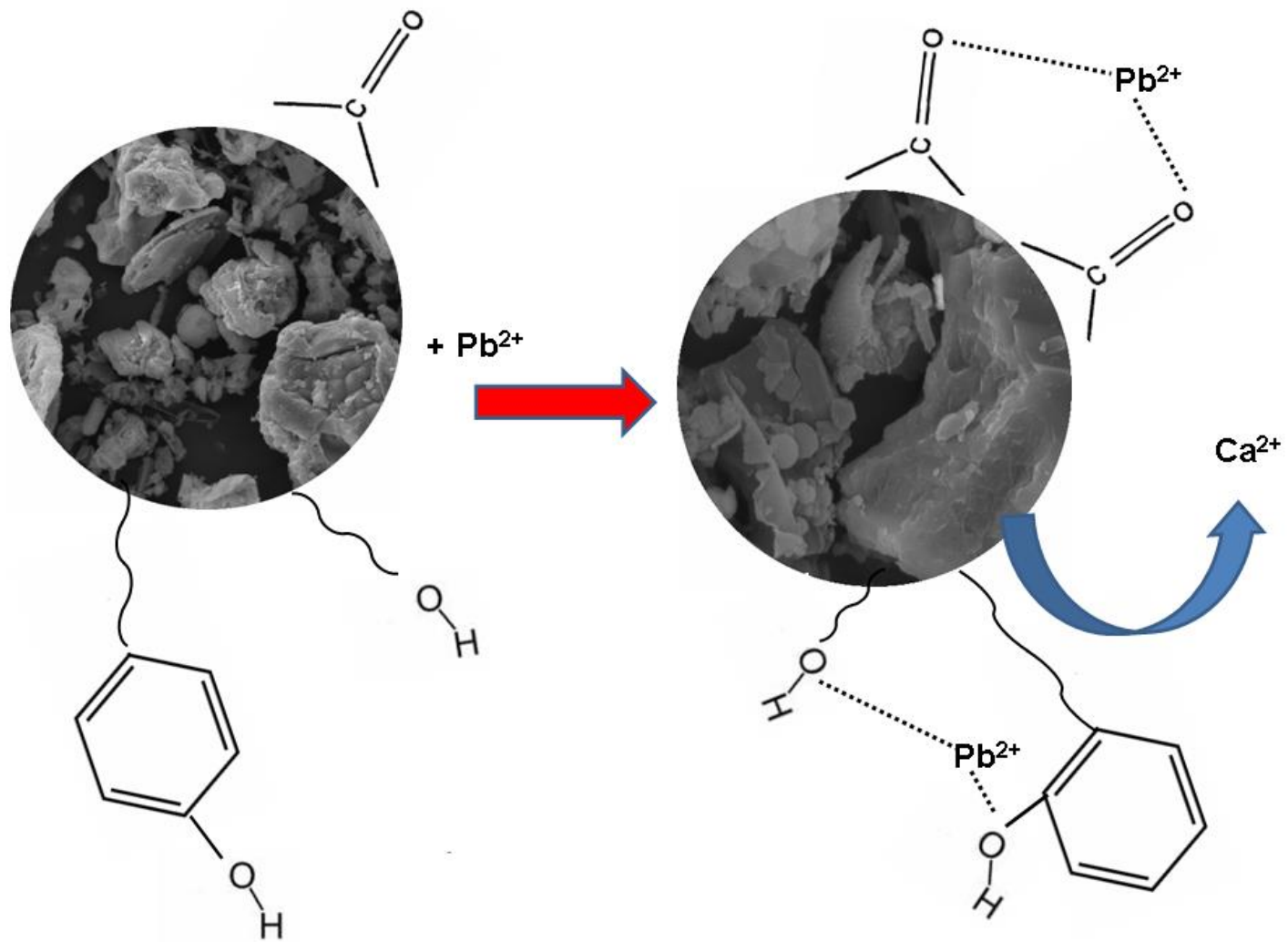
Karakter međusobnog odnosa huminskih kiselina sa sredinom koja ih okružuje zavisi od funkcionalnih grupa koje predstavljaju bočne lance linearno polimerizovanog ugljenika. U funkcionalne grupe huminskih kiselina spadaju karboksilne (-COOH), fenolhidroksilne (-OH), metoksilne (-O-CH₃) i karbonilne (>C=O) grupe. Broj

karboksilnih i fenolhidroksilnih grupa u molekulu huminskih kiselina nije konstantan, već zavisi od stepena humifikacije, uslova u kojima se ona vrši i sastava polaznog organskog materijala. Sposobnost vodonika iz -COOH i -OH (u manjoj meri) da se zamenjuje katjonima jedno i dvovalentnih metala utiče na kapacitet adsorpcije katjona, koji je karakterističan za huminske kiseline (Jakovljević i Pantović, 1991). Huminske materije imaju jak afinitet za građenje kompleksa sa jonima metala (Grimes et al., 1999). U načelu, različiti metali se vezuju za huminske kiseline različitom jačinom, formirajući helatnu vezu. Određeni alkalni metali, poput K i Na, vezuju se za slobodne funkcionalne grupe, a helatne veze Fe i Al se mogu lakše raskinuti ako molekul huminske kiseline sadrži zemnoalkalni metal, poput kalcijuma (*Humet Product Documentation and Technical Information*, 1999). Huminske i fulvo kiseline formiraju taloge sa jonima metala (Ca, Cd, Hg, Pb, Ba), stvarajući nerastvorne komplekse (Frimmel & Christman, 1988). Promene u konformaciji se javljaju prilikom vezivanja metala na različita mesta huminskih kiselina. Činjenica je da različiti metali imaju drugačiji afinitet za mesta vezivanja huminskih kiselina, što utiče na stabilnost veze. pH vrednost, jonska jačina, molekulska masa i funkcionalna grupa su faktori koji određuju količinu jona metala koja se vezuje za huminske materije (Aiken, et al., 1985).

Na Slikama 4.39. i 4.40. su predstavljeni mogući mehanizmi vezivanja Pb(II) za ispitivane biosorbente (*M. spicatum* i kompost *M. spicatum*).



Slika 4.39. Mogući mehanizmi vezivanja Pb(II) u procesu biosorpcije na *M. spicatum*



Slika 4.40. Mogući mehanizmi procesa biosorpcije Pb(II) sa kompostom *M. spicatum*

Površina biosorbenata je ilustrovana odgovarajućim SEM mikrografijama. Funkcionalne grupe određene FTIR instrumentalnom tehnikom značajne za biosorpciju Pb(II) na ispitivanim biosorbentima su prikazane na Slikama 4.39. i 4.40.

Nakon biosorpcije na površini *M. spicatum* uočava se gubitak saćaste strukture, smanjenje veličine četvrtastih otvora, njihovo skupljanje i nabiranje redova u kojima se ovi otvori nalaze. Olovo je verovatno ravnomerno vezano po površini biljnog materijala jer nema vidljivih agregata. Interakcija Pb(II) sa FTIR identifikovanim grupama na površini ovog biosorbenta je prikazana kao i otpuštanje: Na^+ , K^+ i Ca^{2+} (Slika 4.39.).

Aglomerati kokičastog oblika su se formirali nakon vezivanja olova za biosorbent kompost *M. spicatum*. Nema evidentnog mikro taloženja i Pb(II) je verovatno ravnomerno raspoređen po površini komposta. Na Slici 4.40. je takođe prikazano vezivanje Pb(II) za aktivne centre (funkcionalne grupe identifikovane FTIR instrumentalnom tehnikom) na površini komposta prilikom čega dolazi do otpuštanja jona kalcijuma.

Sorpcija jona olova iz rastvora sastoji se iz sledećih faza, kao što je zaključeno na osnovu ispitivanja kinetike procesa: prelaz sorbata iz mase rastvora do površine sorbenta, difuzija sa površine sorbenta na aktivna mesta u strukturi (unutarčestična difuzija) i vezivanje za aktivna mesta putem jonske izmene i hemisorpcije.

4.2.9. Iskorišćenje otpadne biomase posle biosorpcije Pb(II)

Taloženje teških metala kao hidroksida ili sulfida se godinama primenjuje kao dominantni metod prečišćavanja industrijskih otpadnih voda zagađenih teškim metalima. Primenom ovog tretmana javlja se problem rukovanja sa muljem i njegovog odlaganja (Yetilmezsoy & Demirel, 2008). Za visoke koncentracije teških metala elektrohemijski tretman se pokazao kao skup (Volesky, 2001). Takođe, procesi prečišćavanja otpadnih voda, poput jonske izmene, membranske tehnologije, adsorpcije aktivnim ugljem, su izuzetno skupi pri tretmanu velike količine otpadne vode koja sadrži niske koncentracije teških metala (Wang & Chen, 2009). Biosorbentima se mogu uspešno i brzo izolovati rastvoreni joni metala iz razblaženih rastvora složenog sastava, pa je optimalna primena biosorbenata za tretman velike količine otpadne vode sa niskom koncentracijom teških metala (Wang & Chen, 2006).

Nekoliko istraživača je kao biosorbent za izdvajanje Pb(II) iz vode koristilo *M. spicatum*, a kapaciteti primenjenog biosorbenta tih istraživanja, kao i vrednosti dobijene u okviru ispitivanja rađenih u ovom radu, sa *M. spicatum* i njenim kompostom, su prikazani u Tabeli 4.14.

M. spicatum korišćena u istraživanjima kao biosorbent potiče iz različitih delova sveta, tako da dobijene vrednosti kapaciteta variraju od 41,14 do 55,6 mg/g. Kompost *M. spicatum*, prvi put primenjen kao biosorbent u ovim istraživanjima, ima najveći kapacitet biosorpcije, ~60 mg/g. Pokazano je da je jedan od mehanizama uključen u proces biosorpcije jonska izmena; iako je kapacitet biosorpcije niži u odnosu na kapacitet jonoizmenjivačkih smola, glavna prednost ovog biosorbenta je dostupnost, niska cena i ekonomska opravdanost upotrebe.

Primenjeni biosorbent u ovom radu, kompost *M. spicatum*, je otpadni materijal dostupan u većim količinama u mnogim delovima sveta gde se kontrola rasta i širenja ovog invazivnog vodenog korova vrši košenjem, a zatim se odlaže na deponije na kojima se razlaže mikrobiološkim putem, pod aerobnim i anaerobnim uslovima, pri čemu se formira stabilan organski materijal, kompost.

Tabela 4.14.

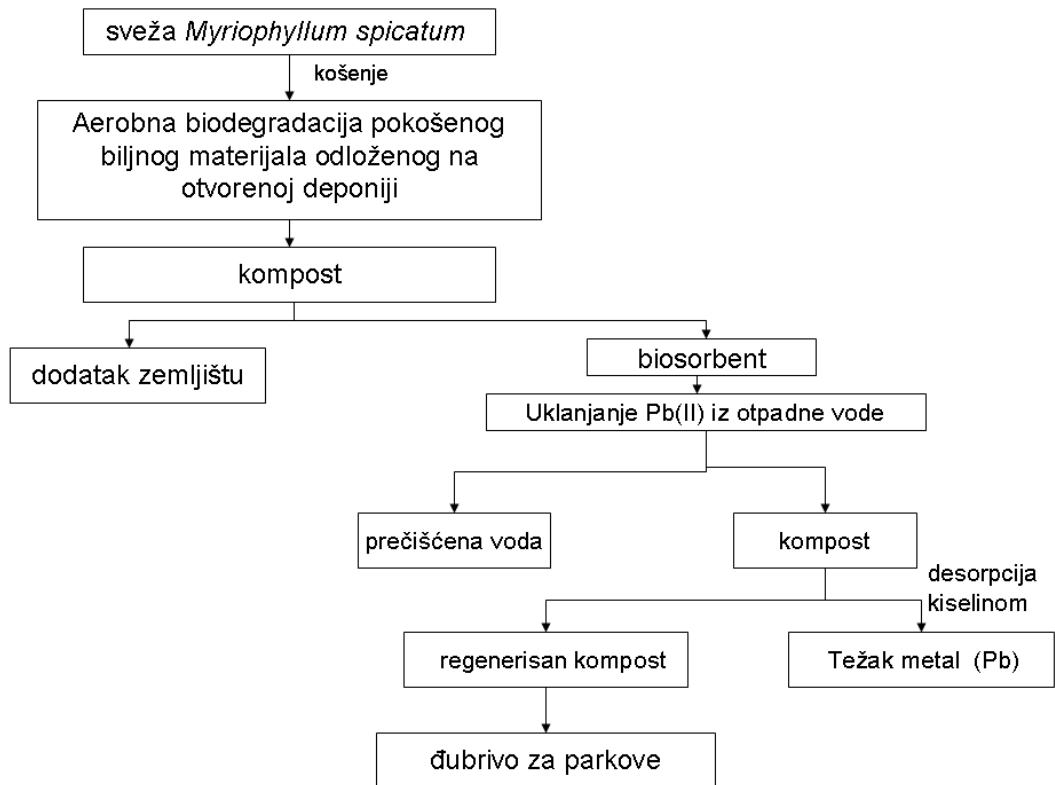
Kapacitet biosorpcije Pb(II) sa *M. spicatum* kao biosorbentom dobijenim u istraživanjima

Referenca	Biosorbent	poreklo	q (mg/g)	q (mmol/g)
(Yan et al., 2010)	<i>M. spicatum</i>	lokalno, Sjamen, Kina	41,14	0,1986
(Keskinan et al., 2007)	<i>M. spicatum</i>	lokalno, Adana, Turska	45	0,2172
(Keskinan et al., 2003)	<i>M. spicatum</i>	lokalno, Adana, Turska	46,7	0,2254
(Milojković, Mihajlović, et al. 2014)	<i>M. spicatum</i>	Savsko jezero, Beograd, Srbija	48,49	0,234
(Milojković, Mihajlović, et al. 2014)	Kompost <i>M. spicatum</i>	deponija, Ada Ciganlija, Beograd, Srbija	59,47	0,287

Jedan od nedostataka procesa tretmana zagađenih otpadnih voda sorpcijom je vezan za postupanje sa zasićenim materijalima korišćenim za separaciju, koji se više ne mogu iskoristiti, odnosno regenerisati. Zbog svoje dostupnosti, upotreba regenerisanog materijala za biosorpciju nije neophodna, kao što su predložili Yetilmeszsoy & Demire (2008). Oni su ispitivali uklanjanje Pb(II) iz vode korišćenjem ljuski od pistaća, a predložili su spaljivanje biomase nakon tretmana. Međutim, glavni nedostaci predloženog postupka su zagađenje vazduha prilikom procesa spaljivanja i zaostali pepeo koji je potrebno odlagati na sigurnoj deponiji.

Imajući u vidu sve navedeno, predlaže se da se kompost *M. spicatum* koristi kao biosorbent za uklanjanje olova iz vode. Posle zasićenja, moguća je delimična desorpcija olova odgovarajućom kiselinom, a regenerisani kompost, posle ispiranja, može se koristiti kao prirodno đubrivo, za zemljište u parkovima i na zelenim površinama, na kojima se gaje biljke koje se ne koriste za ljudsku ishranu. Na Slici 4.41. su prikazane faze i podfaze predloženog životnog ciklusa komposta. Međutim, regeneracijom biosorbenta može se dodatno opteretiti životna sredina, zbog upotrebe

sredstva za regeneraciju i njegovog odlaganja nakon desorpcije, tako da se, kao jedno od opcioni rešenja, predlaže upotreba zasićenog biosorbenta kao komposta u parkovima jer zasićen kompost posle biosorpcije sadrži oko 60 mg/g Pb(II), što je niže od maksimalno dozvoljene koncentracije ovog elementa u kompostu u mnogim zemljama.



Slika 4.41. Šematski prikaz životnog ciklusa komposta *M. spicatum* kao biosorbenta za uklanjanje Pb(II)

4.3 Simultano uklanjanje Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) iz vodenog rastvora biosorpcijom sa kompostom *Myriophyllum spicatum*

Prednosti uklanjanja metala iz vode primenom bioloških sistema istaknute su još pre skoro 20 godina u radu Wang et al. 1996. Posebno je značajno da se ovim

postupcima može obezbediti selektivno uklanjanje metala, ako su prisutni u relativno niskim koncentracijama, do nivoa koji su definisani odgovarajućim propisima. Eluiranjem vezanih zagađujućih materija odgovarajućim rastvorima za desorpciju moguća je njihova ponovna upotreba i recikliranje.

Štetni uticaji teških metala na zdravlje ljudi poznati su dugi niz godina, a izlaganje populacije ovim supstancama se nastavlja i čak se povećava u nekim delovima sveta, tako da su kontrola akumulacije i uklanjanje teških metala iz vode postali izazov za 21. vek (De Philippis & Micheletti, 2009).

U ispitivanjima rađenim u prvom delu ove disertacije pokazano je da kompost biljke *M. spicatum* ima veći kapacitet biosorpcije Pb(II) iz vodenog rastvora u odnosu na biljku. Ovaj materijal je primenjen za simultano uklanjanje biosorpcijom odabranih teških metala, koji se najčešće nalaze zajedno u otpadnim vodama, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II).

Poznato je da pH vrednost rastvora utiče na karakteristike biosorbenta, kao i na udeo odgovarajućih jonskih vrsta. Koncentracija svakog pojedinačnog metala u rastvoru je bila 2,5 mmol/L i utvrđeno je da taloženje njihovih hidroksida počinje na pH vrednosti 5,5 (Slika 4.42.). Da bi se izbeglo taloženje metala i da bi bio određen stepen separacije metala samo biosorpcijom, svi eksperimenti sa kompostom, koji je kao biosorbent ispitivan u šaržnom sistemu, su izvedeni na pH vrednosti 5,0. U većem broju sličnih istraživanja, u kojima je primenjena biljka *M. spicatum* (Keskinan et al. 2003; Keskinan et al. 2007; Yan et al. 2010) i njen kompost (Milojković, Mihajlović, et al. 2014) takođe je odabrana ova pH vrednost kao optimalna.

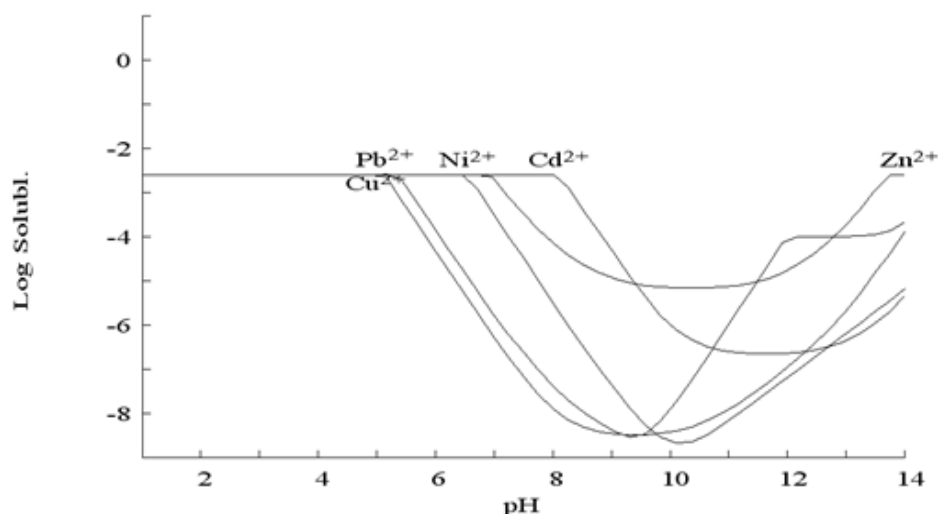
$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 2.50 \text{ mM}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 2.50 \text{ mM}$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 2.50 \text{ mM}$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 2.50 \text{ mM}$$

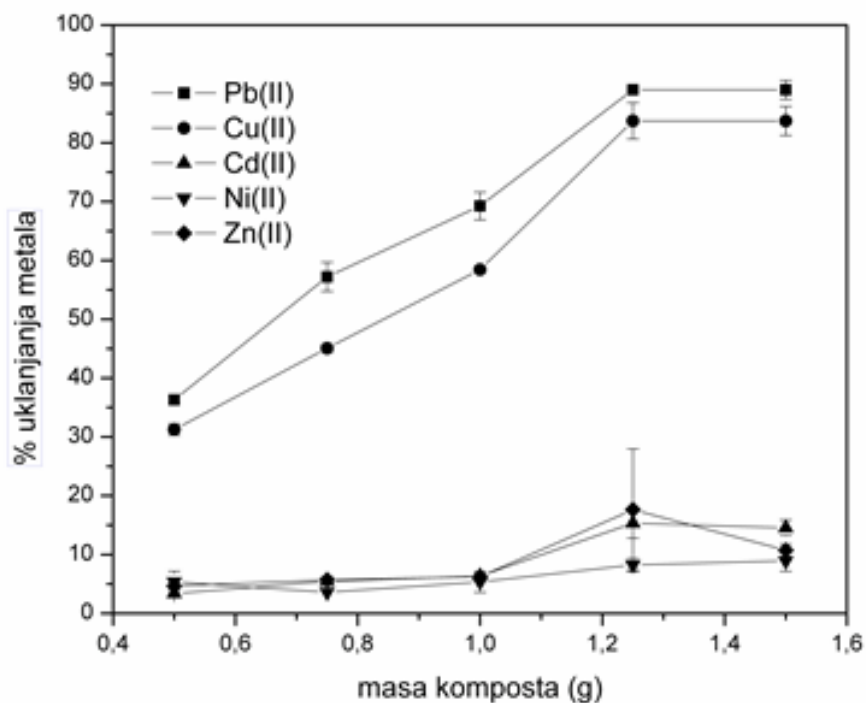
$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{TOT}} = 2.50 \text{ mM}$$



Slika 4.42. Logaritam rastvorljivosti hidroksida metala (Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II)) u zavisnosti od pH

4.3.1. Uticaj količine (doze) biosorbenta na biosorpciju

Određivanje optimalne doze biosorbenta vršeno je u eksperimentalnom delu rada variranjem mase komposta, od 0,5 do 1,5 g, koja je dodata u 50 ml rastvora, u kome je početna koncentracija svakog metala bila 2,5 mmol/L. Sa povećanjem mase komposta do 1,25 g raste stepen uklanjanja metala (Slika 4.43.) jer raste broj mesta raspoloživih za biosorpciju sa povećanjem doze biosorbenta (Munagapati et al., 2010). Najveći stepen uklanjanja je dobijen za olovo, čak 90%, zatim za bakar, 85%, dok je za ostale metale bio znatno niži, oko 15% za cink i kadmijum, a samo 7% za nikel. Sa daljim povećanjem mase biosorbenta (1,5 g) nije uočen porast stepena uklanjanja metala (%), čak je za Zn uočeno i smanjenje efikasnosti, sa 17% na 5%, tako da je za dalji eksperimentalni rad odabrana masa od 1,25 g komposta, pri kojoj je odnos čvrste supstance (biosorbenta) i rastvora 1:40.



Slika 4.43. Uticaj mase biosorbenta, komposta *M. spicatum*, na stepen uklanjanja Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) (početna koncentracija 2,5 mmol/L svakog metala, vreme kontakta 24 h, pH 5,0, brzina mešanja 250 o/min)

4.3.2. Modeli sorpcionih izotermi

Da bi se odredio model sorpcione izoterme kojim se može najbolje opisati proces biosorpcije kompostom *M. spicatum*, početna koncentracija svakog metala, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II), je varirana od 0,2 - 5 mmol/L, masa komposta je bila 1,25g/50 ml rastvora, a pH vrednost 5. Ispitano je slaganje vrednosti dobijenih tokom eksperimentalnog dela rada sa tri modela sorpcionih izotermi: Lengmirov (Langmuir 1918), Frojndlihov (Freundlich 1906) i Sipsov (Sips 1948).

Parametri primenjenih modela izotermi i proračunom određeni koeficijenti determinacije, R^2 , su prikazani u Tabeli 4.15. Najbolje slaganje modela sa eksperimentalnim podacima bilo je za Sipsovu izotermu, za koju je vrednost koeficijenta determinacije, R^2 , bila najviša za sve metale.

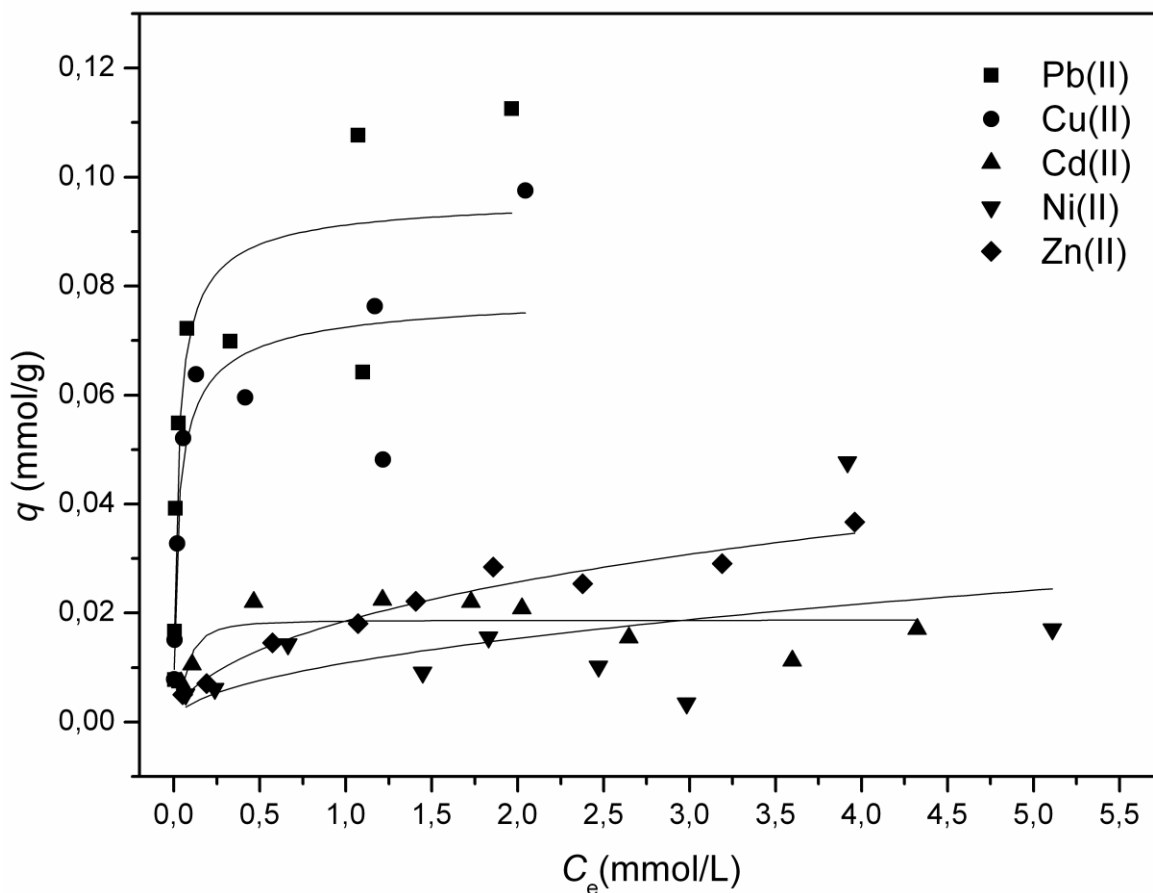
Tabela 4.15.

Parametri modela sorpcionih izoterma i koeficijenti determinacije, R^2 , za biosorpciju odabranih teških metala kompostom *M. spicatum*

Izoterma	Parametar	Pb	Cu	Cd	Ni	Zn
Lengmir	q_{\max} (mmol/g)	0,091	0,072	0,019	0,015	0,044
	K_L (L/mol)	0,273	0,746	0,154	0,092	0,012
	R^2	0,824	0,791	0,491	0,619	0,941
Frojndlih	K_F (L/mg)	0,0917	0,0725	0,0210	0,0117	0,0184
	$1/n$	0,212	0,201	0,260	0,289	0,471
	R^2	0,793	0,769	0,846	0,599	0,963
Sips	a (mmol/g)	0,0970	0,0802	0,0236	0,0160	0,0293
	b	41,4	34,2	9,81	4,36	0,403
	$1/n$	0,739	0,634	1,21	0,807	0,687
	R^2	0,830	0,805	0,967	0,622	0,961

Grafički prikaz Sipsove izoterme za biosorpciju Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum* dat je na Slici 4.44. Najviši kapacitet biosorpcije bio je za olovo, a nešto niža vrednost dobijena je za bakar. Znatno niže vrednosti dobijene su za cink, nikl i kadmijum, redom.

Najvišu vrednost K_L ima olovo, što znači da kompost *M. spicatum* ima najveći afinitet prema jonima olova (Tabela 4.15.). Vrednost parametra $1/n$ je u opsegu od 0,1 do 1, što odgovara heterogenoj površini sorbenta sa eksponencijalnom distribucijom energije aktivnih položaja (Oo et al., 2009). Izoterma je konveksna, a sa porastom koncentracije sorbata raste slobodna energija sorpcije, tako da je sorpcija smanjena pri nižim koncentracijama sorbata (Lazarević, 2012; Marjanović, 2013).



Slika 4.44. Sipsove izoterme za biosorpciju Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum* (početna koncentracije svakog jona metala od 0,2 do 5 mmol/L, masa komposta 1,25 g, pH 5,0, vreme kontakta 2 h, brzina mešanja 250 o/min) (Milojković, Stojanović, et al., 2014)

Prema vrednostima separacionog faktora (ili ravnotežnog parametra) R_L koji je prikazan u Tabeli 4.16., vrednosti su između 0 i 1, što podrazumeva povoljnu sorpciju i favorizovan tip izoterme.

Maksimum sorpcionog kapaciteta se dostiže pri početnoj koncentraciji od 2,5 mmol/L svakog metala, tako da su dalja ispitivanja biosorpcije rađena pri ovoj početnoj koncentraciji.

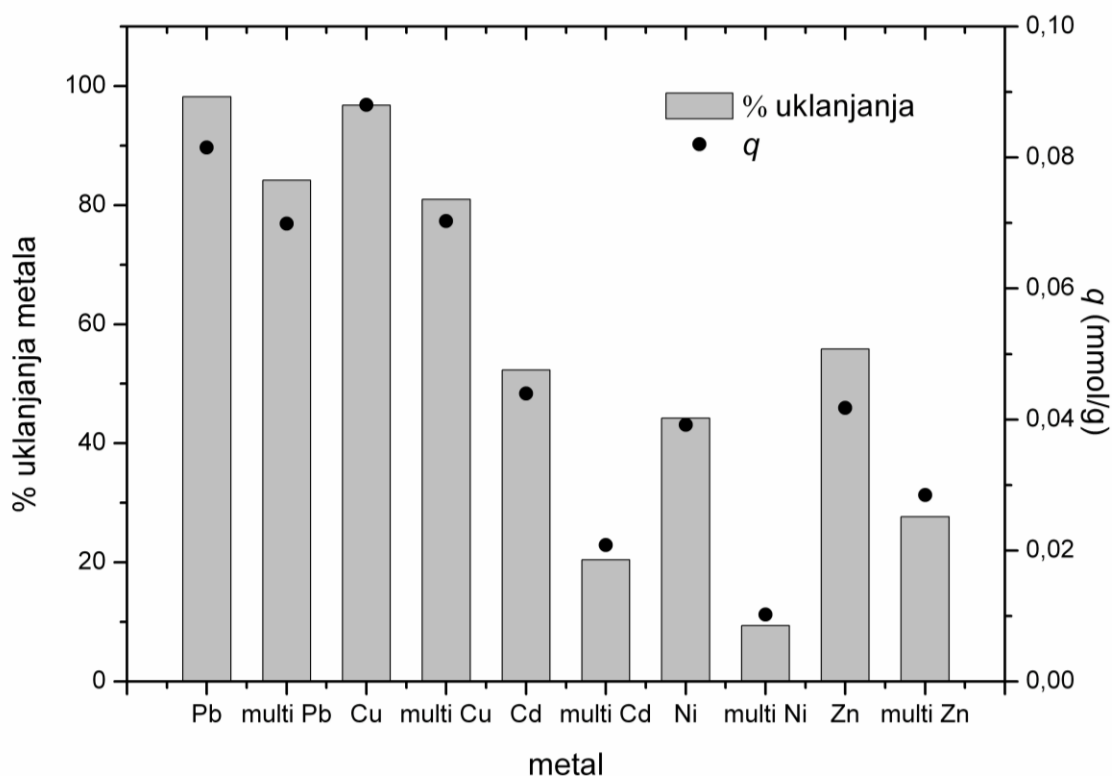
Da bi se odredilo kako prisustvo drugih jona u rastvoru utiče na proces biosorpcije određenog jona, u okviru eksperimentalnog dela rada urađena je serija ispitivanja biosorpcije pojedinačnih metala sa kompostom *M. spicatum*.

Tabela 4.16.

Vrednosti separacionog faktora R_L , za biosorpciju odabranih teških metala Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum*

	Početna koncentracija (mmol/L)								
	0,2	0,4	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Pb	0,301	0,169	0,0794	0,0574	0,0434	0,0395	0,0306	0,0222	0,0175
Cu	0,628	0,467	0,284	0,196	0,161	0,132	0,110	0,0878	0,0689
Cd	0,0504	0,0310	0,0115	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,0025
Ni	0,0159	0,008	$3,1 \cdot 10^{-3}$	0,002	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,0011	0,001	$6 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
Zn	0,991	0,982	0,956	0,934	0,920	0,888	0,871	0,838	0,806

Na Slici 4.45. su predstavljeni kapaciteti biosorpcije, q i stepeni uklanjanja metala (%) iz rastvora: (a) pojedinačnog metala i (b) rastvora u kome su prisutni svi ispitivani metali. U oba slučaja koncentracija metala je bila 2,5 mmol/L. Uočeno je da stepen uklanjanja metala (%), kada je u pitanju biosorpcija iz rastvora pojedinačnog metala, opada u sledećem nizu: Pb(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Ni(II). Kapacitet biosorpcije, q , opada na isti način kao i stepen uklanjanja metala (Slika 4.45.). S obzirom da su sva ispitivanja rađena pod istim uslovima, stepen uklanjanja (%), odnosno kapacitet biosorpcije, q , zavise od karakteristika samih metala i njihovog afiniteta ka biosorbentu.



Slika 4.45. Stepen uklanjanja metala (%) i kapaciteti biosorpcije, q , za (a) rastvore pojedinačnih metala (početna koncentracije svakog jona metala 2,5 mmol/L); (b) rastvor u kome su prisutni zajedno svi ispitivani metali, Pb(II) Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II); koncentracija svakog metala 2,5 mmol/L (vreme kontakta 24 h brzina mešanja 250 o/min) (Milojković, Stojanović, et al., 2014)

U Tabeli 4.17. su navedene fizičke i hemijske osobine jona ispitivanih metala i dato je odgovarajuće poređenje za svaki parametar. Trend uočen kod biosorpcije metala iz rastvora nije identičan ni sa jednom karakteristikom jona. Afinitet organske materije prema metalima, kao i interakcija između sorbenta i metala, zavise od velikog broja faktora, kao što su hemijske i morfološke karakteristike sorbenta i hemijske i fizičke osobine metala. Poznato je da se manji joni i metali sa većom elektronegativnošću lakše vezuju za sorbent; olovo ima najmanji hidratisani radijus i najveću elektronegativnost, tako da je stepen biosorpcije ovog metala najviši. Sa smanjenjem veličine jona, vrednost apsolutne entalpije hidratacije se povećava (Minceva et al., 2007). Prema vrednosti entalpije hidratacije za olovo može se

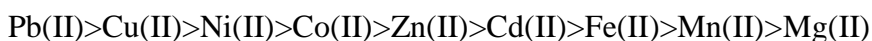
zaključiti da joni olova imaju najbolji pristup površini biosorbenta (komposta), zatim joni kadmijuma i cinka (Tabela 4.17.).

Tabela 4.17.

Karakteristike jona metala i njihovo poređenje

Metal	Jonski radijus (pm) (Wulfsberg, 1987)	Hidratisani radijus (pm) (Nightingale, 1959)	Elektronegativnost (Pauling) (Wulfsberg, 1987)	Kovalentni indeks, $C_i = X_m^2 (r + 0.85)$ (pm)	Entalpija hidratacije (KJ/mol) (Wulfsberg, 1987)
Pb(II)	120	401	2,33	1113	-1480
Cu(II)	73	419	1,9	578	-2100
Cd(II)	95	426	1,69	514	-1806
Zn(II)	74	430	1,65	433	-2044
Ni(II)	69	404	1,91	562	-2106
Jonski radijus (pm):			Pb(II)>Cd(II)>Zn(II)>Cu(II)>Ni(II)		
Elektronegativnost (Pauling):			Pb(II)>Ni(II)>Cu(II)>Cd(II)>Zn(II)		
Hidratisani radijus (pm):			Zn(II)>Cd(II)>Cu(II)>Ni(II)>Pb(II)		
Kovalentni indeks (pm):			Pb(II)>Cu(II)>Ni(II)>Cd(II)>Zn(II)		
Entalpija hidratacije (kJ/mol):			Pb(II)>Cd(II)>Zn(II)>Cu(II)>Ni(II)		
Elektrostatički efekat na jonsku vezu			Ni(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Pb(II)		

Karakteristike biosorbenta takođe utiču na njegovu selektivnost prema jonima metala. Kompost *M. spicatum* se sastoji od organske i neorganske materije, a u organskoj frakciji nalaze se huminske (0,38%) i fulvo (3,44%) kiseline, koje su poznate kao kompleksirajući agensi, koji grade komplekse sa mnogim metalima. Stabilnost različitih kompleksa metala prati Irving-Williams-ovu seriju (Beckwith, 1959):



Neorganska frakcija komposta može da sadrži anjone, kao što su Cl^- i OH^- , koji mogu formirati komplekse sa jonima metala i hemijski vezanim grupama, kao što su hidroksilne grupe, koje mogu da učestvuju u reakcijama izmene jona na površini (Grimes et al., 1999).

U Tabeli 4.18. je dat prikaz kapaciteta biosorbenta *M. spicatum* iz različitih istraživanja, urađenih u periodu od 2003. do 2014. godine, vezanih za uklanjanje

teških metala iz vodenog rastvora, bilo da se radi o pojedinačnom metalu, kompeticiji ili uticaju drugih jona. Takođe su prikazani kapaciteti biosorpcije komposta *M. spicatum*, biosorbenta primenjenog prvi put u okviru izrade ove disertacije.

Tabela 4.18.

Prikaz kapaciteta biosorpcije dobijenih iz različitih istraživanja sa biosorbentima *M. spicatum* i kompostom *M. spicatum*

Biosorbent	Metal	q (mg/g)	Referenca
<i>M. spicatum</i>	Pb(II)	46,49	(Keskinan et al., 2003)
	Zn(II)	15,59	
	Cu(II)	10,37	
<i>M. spicatum</i>	Cu(II)	21,55	(Yan et al., 2006)
<i>M. spicatum</i>	Cu(II)	12,07	(Li et al., 2010)
<i>M. spicatum</i>	Pb(II)	51,72	(Yan et al., 2010)
	Pb(II) i kompeticija sa Cu(II)	46,18 - Pb(II)	
	Pb(II) i kompeticija sa Zn(II)	45,64 - Pb(II)	
<i>M. spicatum</i>	Cd(II)	29,07	(Li et al., 2014)
	Cd(II) i kompeticija sa Cu(II)	12,02-Cd(II)	
<i>M. spicatum</i>	Pb(II)	48,49	(Milojković, Mihajlović, et al. 2014)
Kompost <i>M. spicatum</i>	Pb(II)	59,47	(Milojković, Mihajlović, et al. 2014)
<i>M. spicatum</i>	otpadna industrijska voda: 0,01 Fe ²⁺ ; 0,01 Mn ²⁺ ; 70 Ca ²⁺ ; 15 K ⁺ ; 20 Mg ²⁺ ; 1500 Na ⁺ ; 2000 SO ₄ ²⁻ ; 1000 Cl ⁻ ; 100 HCO ₃ ⁻ ; 1 PO ₄ ³⁻ ; 10 NO ₃ ⁻ i 7 NH ₄ ⁺ i Co, Cu, Ni i Zn	29 – Cu(II) 2,3 – Cd(II) 3 – Ni(II) 6,8 – Zn(II)	(Lesage et al., 2007)
Kompost <i>M. spicatum</i>	simultano uklanjanje: Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) 16,59 – Pb(II) 4,47 – Cu(II) 1,14 – Cd(II) 0,58 – Ni(II) 0,50 – Zn(II)		(Milojković, Stojanović, et al., 2014)

Kapaciteti biosorpcije sa *M. spicatum* su znatno viši kada se u rastvoru nalazi jedan jon teškog metala, nego kada je prisutno više jona. Kada je prisutno više jona teških metala dolazi do međusobne kompeticije tako da je i kapacitet uklanjanja ispitivanog jona metala niži nego kada je samo on prisutan u vodenom rastvoru. Očigledno je da kod biosorpcije iz rastvora pojedinačnog metala, kompostom *M. spicatum*, više parametara utiče na vezivanje metala i efikasnost procesa, tako da se ne može istaći jedan faktor kao dominantan, na osnovu koga se može objasniti smanjenje % uklanjanja metala i kapacitet biosorpcije, u sledećem nizu: Pb(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Ni(II).

Stepen uklanjanja metala (%) i kapacitet biosorpcije, q , iz rastvora u kome su prisutni svi ispitivani metali opada u sledećem nizu: Pb(II)>Cu(II) >Zn(II) >Cd(II) >Ni(II), na isti način kao kada je u pitanju biosorpcija iz rastvora pojedinačnog metala (Tabela 4.18.). Prisustvo drugih jona ima najmanji uticaj na biosorpciju Pb(II) i Cu(II), za koje je % uklanjanja opao za 14,3%, odnosno za 16,4%, redom. Kod Zn(II) i Cd(II) stepen uklanjanja opada za više od 50%, sa oko 50%, na 22%, a za Ni(II) sa 42% na manje od 10%.

Osim osobina samih metala, veliki broj faktora određuje intenzitet kompeticije od strane drugih katjona, za formiranje kompleksa sa biosorbentom. Neki od njih su (McBride, 1994):

1. hemijske karakteristike organskih liganda, kao što su vrsta funkcionalne grupe koja je učestvovala u vezivanju,
2. pH na kojoj se izvodi sorpcija i
3. jonska jačina rastvora u kome se meri sorpcija.

S obzirom da su pri eksperimentalnim uslovima svi navedeni parametri bili identični (isti biosorbent, kontrolisana pH vrednost, održavana na 5 i identična jonska jačina), očigledno je da su na stepen biosorpcije najveći uticaj imale karakteristike samih metala prisutnih u rastvoru.

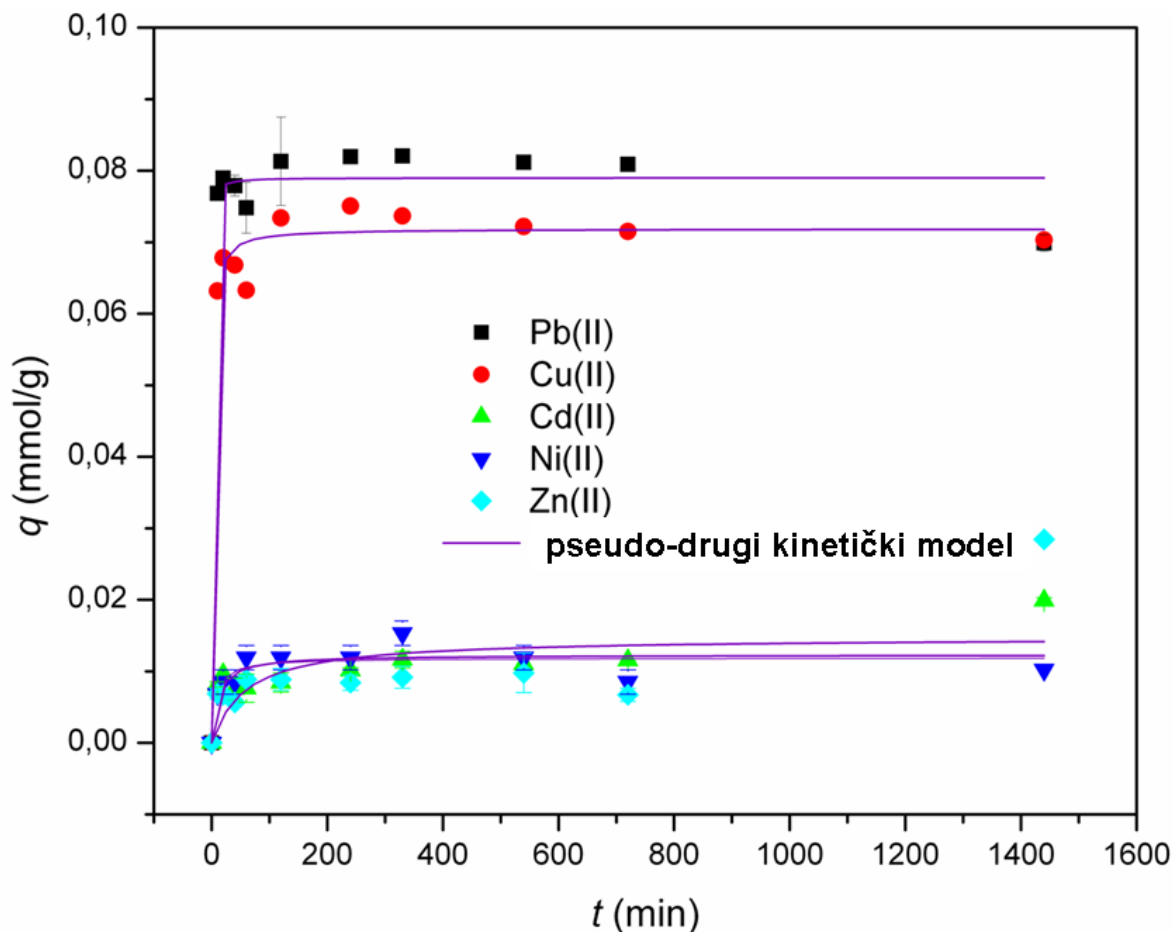
To je najizraženije kod nikla, kadmijuma i cinka, koji imaju mnogo veći stepen uklanjanja u rastvorima sa pojedinačnim jonima. Smanjenje stepena uklanjanja olova i

bakra u rastvoru sa više jona metala u odnosu na rastvor sa pojedinačnim jonima metala je manje od 20% (14,3% i 16,4% redom).

4.3.3. Kinetika procesa biosorpcije

Predviđanje brzine uklanjanja jona teških metala iz vodenog rastvora biosorpcijom, primenom kinetičkog modela, je važno jer daje podatke kojima se može bolje objasniti mehanizam odvijanja procesa biosorpcije. Ispitivanje kinetike vezivanja jona metala za kompost *M. spicatum* je rađeno u vremenskom intervalu od 10 do 1440 min. Zavisnost kapaciteta biosorpcije, q , od vremena kontakta, t , za proces biosorpcije metala iz rastvora više metala kompostom je prikazana grafički na Slici 4.46.

Tokom prvih 40 min na biosorbentu se izdvojilo 80% olova i 70% bakra, dok je samo ~7% drugih jona metala biosorbovano. Kako bi se obezbedilo da se uspostavi ravnoteža ispitivanog sistema, vreme kontakta od 120 min je izabrano za dalja ispitivanja (Milojković, Stojanović, et al., 2014).



Slika 4.46. Uticaj vremena kontakta na biosorpciju Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum* (početna koncentracija svakog metala 2,5 mmol/L, masa komposta 1,25 g, pH 5,0, brzina mešanja 250 o/min)

Da bi se odredila kinetika biosorpcije, ispitano je slaganje eksperimentom dobijenih vrednosti sa tri, u literaturi najčešće korišćena kinetička modela: model pseudo-prvog reda ili Lagergrenov model (Lagergren, 1898), model pseudo-drugog reda ili Ho-McKay-ov (Ho & McKay, 1999) i model unutarčestične difuzije (Weber & Morris, 1963). Parametri primenjenih modela su prikazani u Tabeli 4.19.

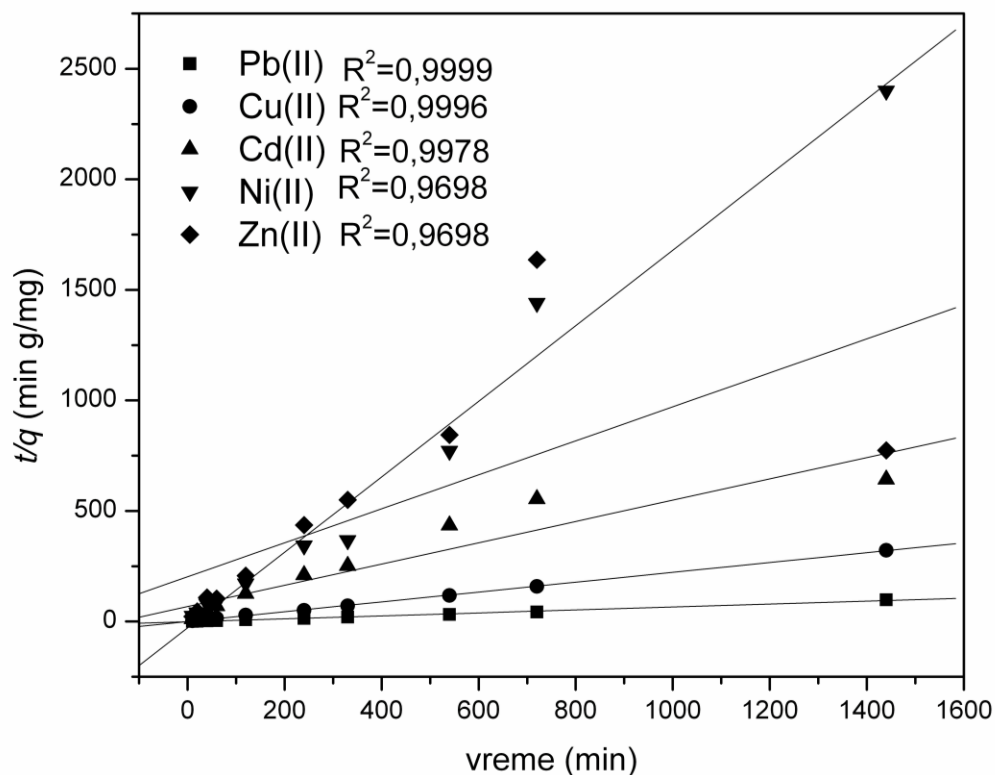
Vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta $q_{e,cal}$ (za svaki od jona metala) koje se dobijaju modelom pseudo-drugog reda su bliskih vrednosti sa kapacitetima $q_{e,exp}$, dobijenim eksperimentom (Tabela 4.19.).

Tabela 4.19.

Parametri primenjenih kinetičkih modela (početna koncentracija svakog metala 2,5 mmol/L, masa komposta 1,25 g, pH 5,0, brzina mešanja 250 o/min)

Jon Metala	Eksp. Vrednost	Model										
		pseudo-prvog reda				pseudo-drugog reda				unutarčestične difuzije		
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	SSE	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	SSE	K_{id} (mg/g min ^{-0.5})	R^2	SSE
Pb(II)	16,59	0,0037	0,0027	0,4900	8,996	16,87	0,0247	0,9999	0,0221	0,0472	0,6702	0,0219
Cu(II)	4,47	0,0032	0,0052	0,9146	8,987	4,6	0,0735	0,9996	0,0704	0,0252	0,7329	0,0758
Cd(II)	1,14	0,0013	0,0052	0,5283	8,977	1,32	0,0347	0,9978	1,011	0,0183	0,8406	0,5135
Ni(II)	0,58	0,0019	0,0004	0,3586	8,940	0,56	0,0749	0,9684	0,5059	0,0073	0,3972	0,5249
Zn(II)	0,50	0,0011	0,0002	0,1988	8,957	0,49	0,145	0,9759	0,290	0,0044	0,4036	0,3107

Zavisnost t/q_t od vremena je prikazana na Slici 4.47.; za sve ispitivane jone metala se jasno uočavaju linearne zavisnosti (t/q_t od t), sa vrednostima koeficijenta determinacije, R^2 , bliskim 1, što ukazuje da biosorpcija ispitivanih teških metala sledi model pseudo-drugog reda (Milojković, Stojanović, et al., 2014). Pošto je najbolje slaganje u čitavom vremenskom intervalu sa modelom pseudo-drugog reda, vezivanje metala za biosorbent, kompost *M. spicatum*, može da se odigrava jonskom izmenom i hemisorpcijom, koja uključuje formiranje hemijskih veza i deljenje ili izmenu elektrona u procesu uklanjanja jona metala biosorbentom. Prema nekim autorima, hemisorpcija ima najveći uticaj na ukupnu brzinu uklanjanja jona metala (Zou, et al., 2006).

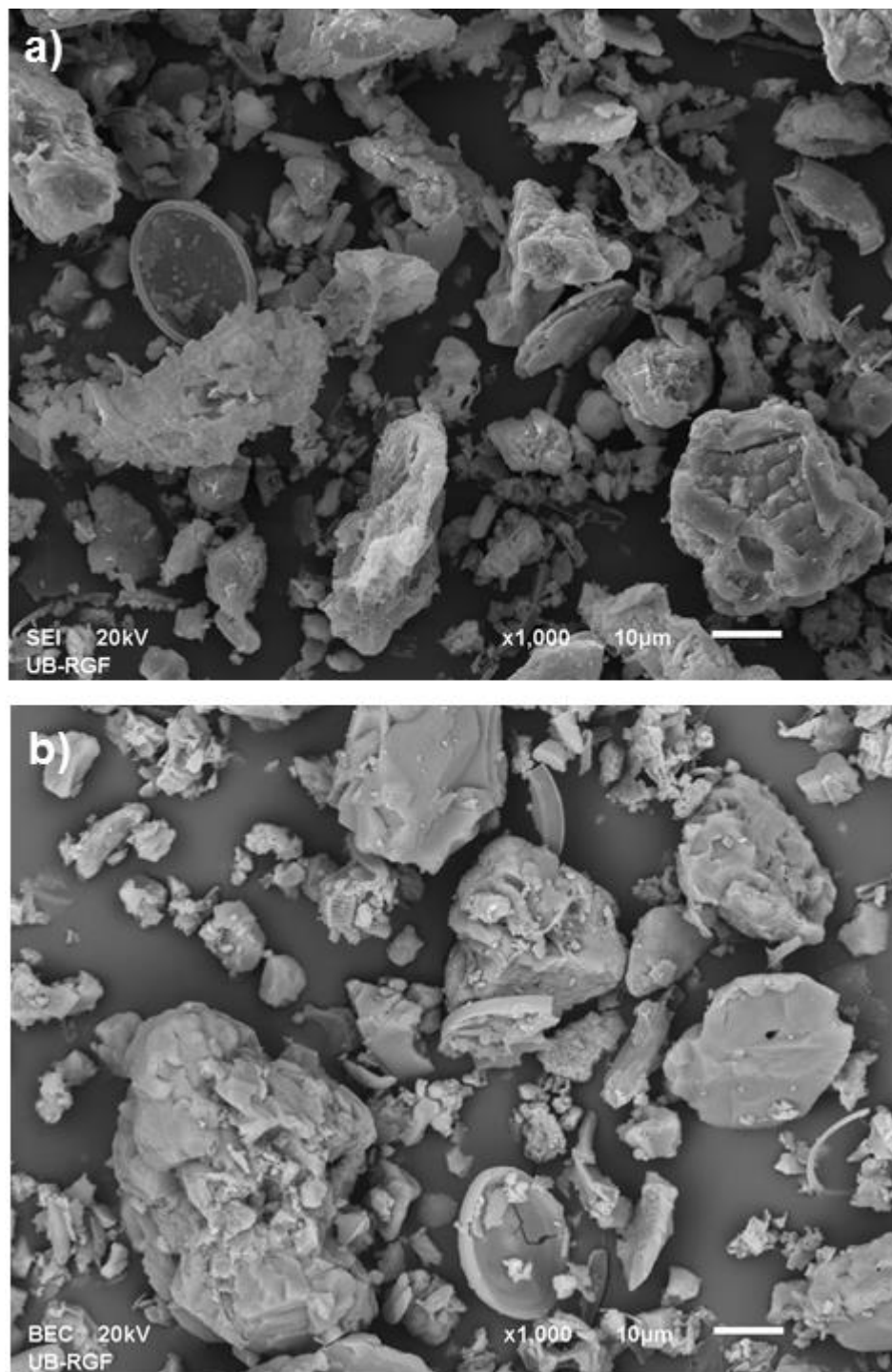


Slika 4.47. Slaganje eksperimentalnih rezultata biosorpcije Pb(II),Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum* sa modelom pseudo-drugog reda (linearizovan oblik) (temperatura 303 K; početna koncentracija svakog metala 2,5 mmol/L; masa komposta 1,25 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

4.3.4. Ispitivanje biosorbenta, komposta *M. spicatum*, nakon biosorpcije

Skenirajuća elektronska mikroskopija SEM

Ispitivanje površine komposta *M. spicatum* SEM tehnikom je urađeno pre i nakon biosorpcije iz rastvora u kome su bili prisutni svi metali, a SEM mikrografije su prikazane na Slici 4.48. Može se uočiti da nakon biosorpcije (Slika 4.48. (b)) dolazi do formiranja aglomerata, dok na površini materijala nisu prisutni agregati metala, odnosno nema vidljivog mikrotaloženja.

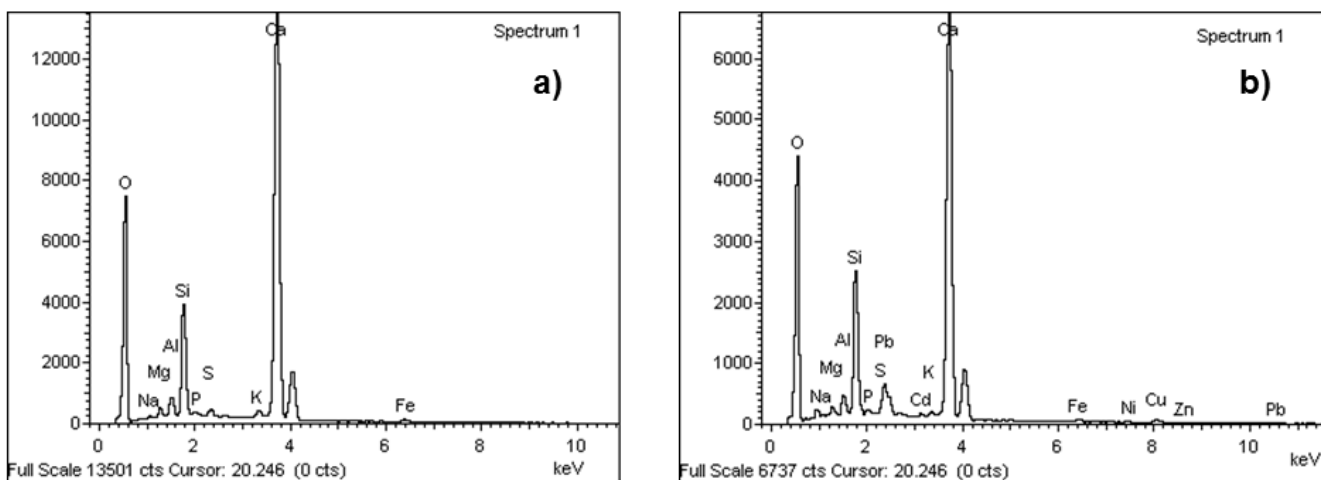


Slika 4.48. SEM mikrografije komposta *M. spicatum* pre biosorpcije (a); nakon biosorpcije Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II); 1000 puta uvećanje površine (b)

Poređenjem površine komposta prikazane na Slici 4.48. (b) nakon biosorpcije iz rastvora ispitivanih metala, sa površinom nakon biosorpcije iz rastvora u kome je bilo prisutno samo Pb(II) (Slika 4.21.), može se zapaziti da su aglomerati u prvom slučaju znatno veći i bolje grupisani.

Elektronska mikroskopija sa energodisperzivnim detektorom X-zraka (EDS)

Elektronskom mikroskopijom sa energodisperzivnim detektorom X-zraka (EDS) identifikovano je prisustvo O, Ca, Si, Mg, Na, Al, P, S i K na kompostu (Slika 4.49. (a)). Uočeni pik Si može se pripisati diatomima koji se detektovani u biosorbentu. Diatomeje, silikatne alge dimenzija 5–10 μm (Slika 4.8.), povećavaju udeo silicijuma (jer su uglavnom sačinjene od silicijum-dioksida). Na spektrima dobijenim nakon biosorpcije smanjen je pik kalcijuma, verovatno zbog prelaska sa čvrste faze (biosorbenta) u rastvor, što je i potvrđeno merenjem koncentracije ovog elementa u filtratu, posle biosorpcije, a javljaju se pikovi biosorbovanih metala, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) (Slika 4.49. (b)). U toku biosorpcije joni kalcijuma Ca(II) se izmenjuju sa metalnim jonima iz rastvora. To ukazuje na jonsku izmenu, tako da je jedan od mehanizama biosorpcije teških metala kompostom i jonska izmena (Milojković, Stojanović, et al., 2014).

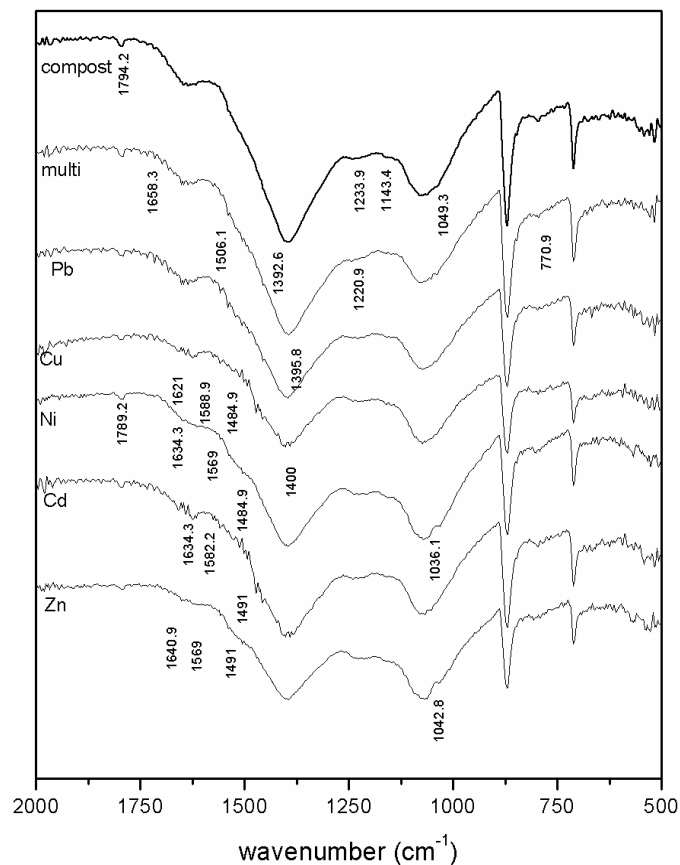


Slika 4.49. EDS spektar komposta pre biosorpcije (a) i nakon biosorpcije Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) (b)

FTIR analiza biosorbenata

FTIR spektri komposta pre biosorpcije (compost), nakon biosorpcije iz rastvora svakog pojedinačnog metala (Pb, Cu, Ni, Cd, Zn) i posle biosorpcije iz rastvora u kome su se nalazili svi metali, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II), označen kao multi, prikazani su na Slici 4.50. Pored većeg broja manjih pikova, na svim spektrima, ističu se dva dominantna: na $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ i na $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$.

Kao što je već istaknuto u poglavlju 4.2.6., na kompostu su prisutne funkcionalne grupe (karbonilna ($1407,781\text{ cm}^{-1}$) i hidroksilna ($1078,013\text{ cm}^{-1}$), a trake na $\sim 870, 769$ i 710 cm^{-1} odgovaraju vibracionim grupama estara i monosupstituisanim aromatičnim prstenovima, zbog lignina prisutnog u kompostu (Vieira et al., 2009). Pik koji se javlja na $1794,2\text{ cm}^{-1}$ na kompostu potiče od istežuće C=O iz lignina (Derkacheva & Sukhov, 2008). Posle biosorpcije, iz svih ispitivanih rastvora, najmanje promene u spektru se javljaju na biosorbentu u oblasti između 500 i 900 cm^{-1} , a manifestuju se u blagom smanjenju intenziteta pikova. Promena položaja pika i njegovog intenziteta se za sve ispitivane sisteme javlja na talasnim brojevima koji odgovaraju karbonilnoj i karboksilnoj grupi.



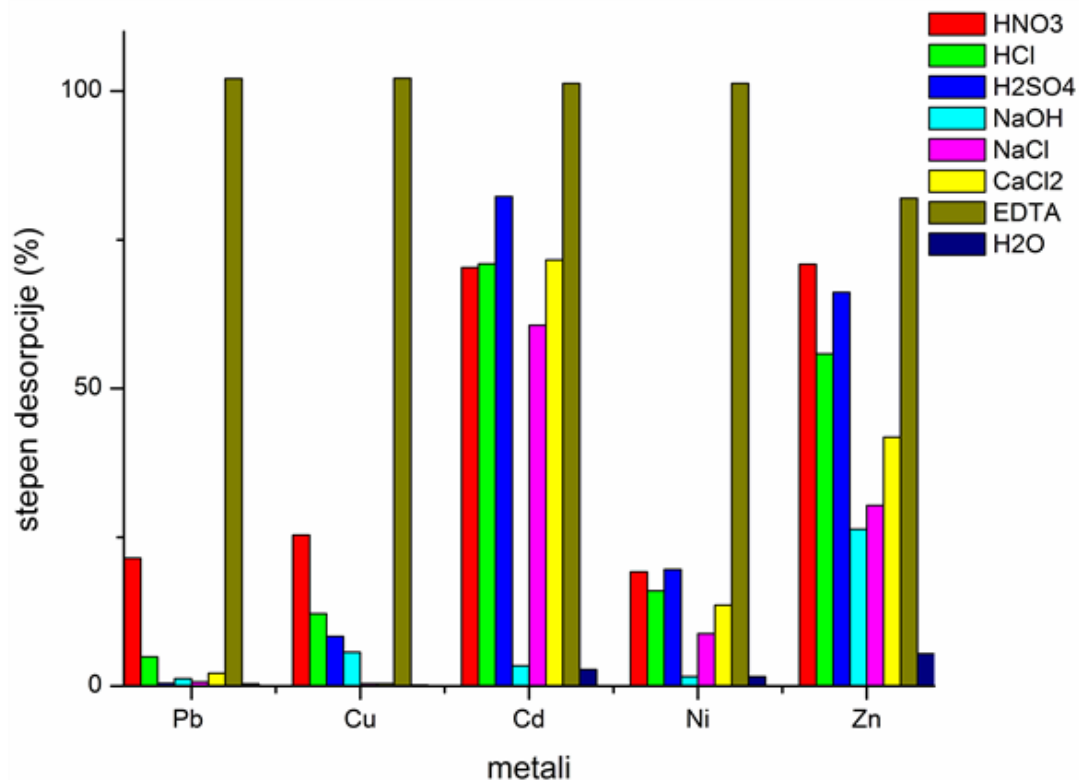
Slika 4.50. FTIR spektar komposta pre biosorpcije (compost); posle biosorpcije iz rastvora u kome su bili prisutni svi metali, koncentracija svakog metala 2,5 mmol/L (multi) i iz rastvora sa samo jednim metalom, Pb, Cu, Ni, Cd i Zn (početna koncentracija 2,5 mmol/L) (pH=5, vreme kontakta 2 h, brzina mešanja 250 o/min)

4.3.5. Desorpcija metala sa biosorbenta, komposta *M. spicatum*, i regeneracija

Jedan od ciljeva biosorpcije, pored separacije zagađujućih materija, je desorpcija i iskorišćenje, kao i ponovna upotreba biosorbenta u nekoliko ciklusa sorpcije/desorpcije. Efikasan desorpcioni agens je onaj koji potpuno desorbuje metale bez oštećenja biomase, a posle eluiranja ostaje koncentrovani rastvor metala iz koga je moguće povratiti metale korišćenjem elektrohemijskih ili drugih konvencionalnih tehnika (Mata et al., 2009). Azotna kiselina je izabrana za desorpcione eksperimente

(koncentracije 0,1 mol/L) kao najefikasniji desorpcioni agens u biosorpcionim ispitivanjima (Chojnacka et al., 2005).

Stepen desorpcije metala sa biosorbenta sa ispitivanim agensima prikazan je na Slici 4.51.



Slika 4.51. Stepen desorpcije metala (%) sa biosorbenta, komposta *M. spicatum*, različitim desorpcionim agensima (koncentracija 0,1 mol/L)

Nakon simultanog uklanjanja metala biosorpcijom kompostom *M. spicatum* (koncentracija svakog 2,5 mmol/L Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II)), ispitivana je mogućnost desorpcije sa različitim desorpcionim agensima, koncentracije 0,1 mol/L: rastvori mineralnih kiselina (HNO₃, HCl, H₂SO₄), baze (NaOH), soli (NaCl i CaCl₂) EDTA, kao kompleksirajući agens i destilovana voda (H₂O).

Desorpcija sa ispitivanim agensima je za većinu metala opadala prema sledećem nizu: EDTA > HNO₃ > HCl > H₂SO₄ > CaCl₂ > NaOH > NaCl > H₂O. Stepen desorpcije sa EDTA, koja sa metalima gradi komplekse, a sa Cu(II) i Pb(II) formira

jake komplekse (Fang et al., 2011), je veći od 100% za Pb, Cu, Cd i Ni, verovatno zato što i metali vezani u strukturu biosorbenta napuštaju čvrstu fazu.

Stepen desorpcije metala (%) sa HNO_3 bio je oko 70% za Zn i Cd, a zatim je opadao u nizu $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$, za koje je bio 25,4%, 21,5% i 19,2%, redom. Desorpcija sa HCl i H_2SO_4 je opadala u sledećem nizu: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$. Metali za koje je procenat uklanjanja biosorbentom, kompostom *M. spicatum*, iz rastvora u kome su bili prisutni svi ispitivani metali, bio najmanji (Slika 4.45.), i opadao u nizu $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni}$, karakteristično je da je najveći stepen desorpcije sa primenjenim kiselinama, sem sa CaCl_2 za Cd, i da su relativno male razlike u stepenu desorpcije. Kod olova i bakra, stepen desorpcije je nešto viši za bakar nego za olovo, sa svakom od ispitivanih kiselina, najviši je za HNO_3 , a najniži za H_2SO_4 . Disocijacijom kiselina u rastvoru raste koncentracija protona (H^+), koji mogu da istiskuju jone metala sa biosorbenta tokom jonske izmene, tako da dolazi do desorpcije jona metala (Nasreen, et al., 2008).

Desorpcija sa NaOH je bila najefikasnija za Zn (26,4%), a manje efikasna za Cu (5,7%) i Cd (3,4%), dok je za Ni i Pb bila svega 1,6% i 1,2%. NaCl kao desorpcioni agens pokazao se kao najefikasniji za Cd (60,6%), zatim za Zn (30,4%) i Ni, 8,8%, a za Pb i Cu su dobijene veoma niske vrednosti stepena desorpcije, 0,7% i 0,4%. Nešto viši stepen desorpcije dobijen je sa CaCl_2 , a uočen je isti trend kao i kod NaCl , $\text{Cd} (71,6\%) > \text{Zn} (41,8\%) > \text{Ni} (13,6\%) > \text{Pb} (2,1\%) > \text{Cu} (0,4)$. Neke od metala je bilo moguće delimično desorbovati i destilovanom vodom, Zn, Cd i Ni.

Poredeći stepene desorpcije metala sa primenjenim desorpcionim agensima, može se zaključiti da je jačina veze između biosorbenta i metala najveća za olovo, a zatim za bakar. Najslabijim vezama vezan je kadmijum, odnosno jačina veze sa kompostom *M. spicatum* opada u nizu: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$ (Milojković, Stojanović, Mihajlović, i sar., 2014). Joni metala koji se lako desorbuju su bili vezani za kompost mehanizmom jonske izmene dok je vezivanje olova i bakra složenije, odnosno uključuje više različitih mehanizama.

Najveći stepen desorpcije za Cd, Zn i Ni sa većinom desorpcionih agenasa je verovatno zbog toga što je koncentracija ovih metala na biomasi relativno niska, u poređenju sa Pb i Cu, kao i zbog relativno slabih veza koje su uspostavljene između

ovih metala i biosorbenta. Samo 0,2-2,7% od Cu(II)<Pb(II)<Ni(II)<Cd(II) je uklonjeno sa destilovanom vodom. Teški metali su vezani za biosorbent fizičkom adsorpcijom, ukoliko se desorbuju destilovanom vodom (Fang et al., 2011). Rezultati ukazuju na minimum učešća fizičke adsorpcije u vezivanju odabranih teških metala za kompost *M. spicatum*.

Veći stepen desorpcije je dobijen i kod primene rastvora kiselina na otpadni mulj nakon biosorpcije jonima teških metala (Qodah, 2006).

Biosorpcija/desorpcija u 3 ciklusa izvedena je nakon desorpcije vezanih metala sa HNO₃, koncentracije 0,1 mol/L. Kao što je već istaknuto, metali vezani u prvom biosorpcionom ciklusu ne mogu biti potpuno eluirani u prvom desorpcionom koraku. Količine metala vezanih/otpuštenih nakon tri sorpciona/desorpciona ciklusa su prikazane u Tabeli 4.20. i na Slici 4.52.

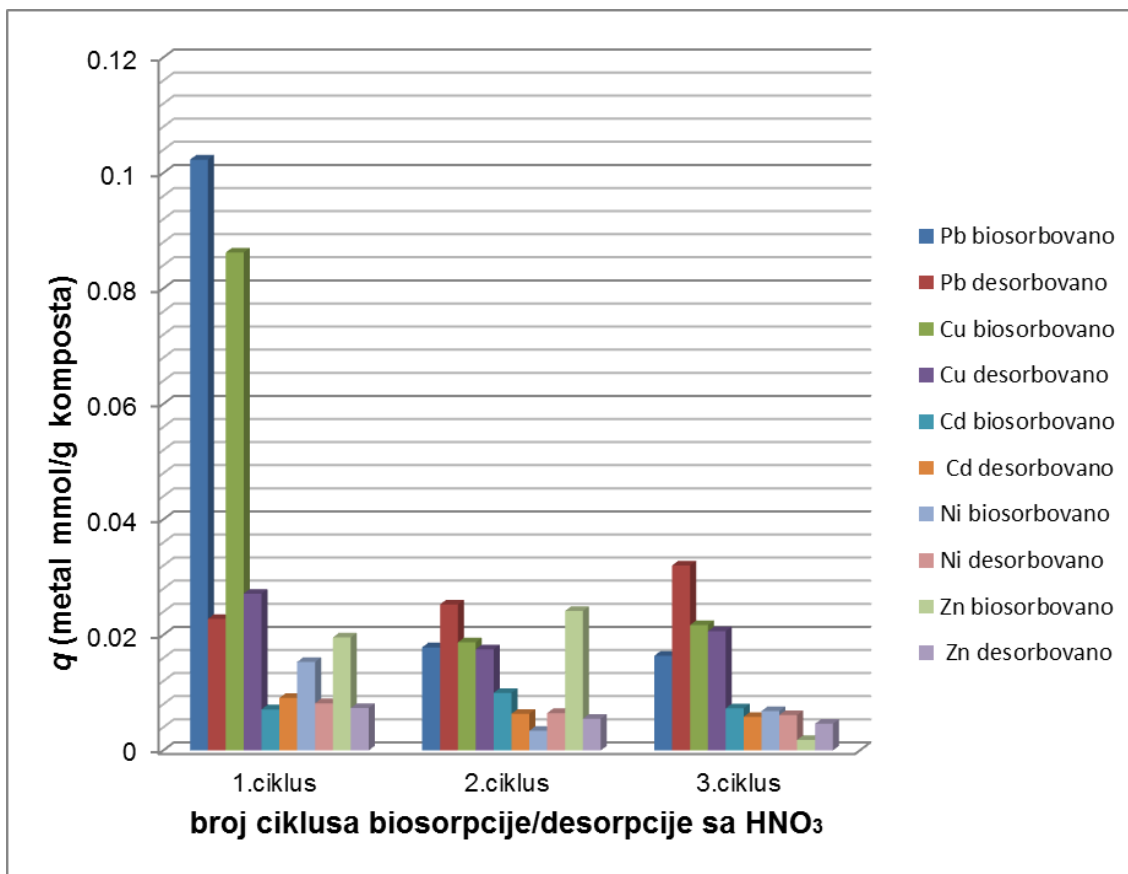
Tabela 4.20.

Količine metala vezanih/otpuštenih nakon tri sorpciona/desorpciona ciklusa sa HNO₃, koncentracije 0,1 mol/L.

metal	Broj ciklusa					
	1.		2.		3.	
	B (metal mmol/g)	D (metal mmol/g)	B (metal mmol/g)	D (metal mmol/g)	B (metal mmol/g)	D (metal mmol/g)
Pb(II)	0,10	0,023	0,018	0,025	0,016	0,032
Cu(II)	0,08	0,027	0,019	0,017	0,022	0,021
Cd(II)	0,007	0,009	0,01	0,006	0,007	0,006
Ni(II)	0,015	0,008	0,003	0,006	0,007	0,006
Zn(II)	0,012	0,007	0,024	0,005	0,002	0,005

B-biosorbovano kompostom *M. spicatum*

D-desorbovano sa komposta *M. spicatum*



Slika 4.52. Biosorpcioni-desorpcioni ciklusi za odabrane metale Pb(II) Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom *M. spicatum*

Biosorpcija metala nije u potpunosti reverzibilan proces, što je takođe potvrđeno sledećim biosorpcionim/desorpcionim ciklusima. U prvom ciklusu, količina biosorbovanih jona olova i bakra je znatno viša od količine desorbovanih jona, izraženo preko kapaciteta biosorpcije/desorpcije q (mmol/g). To znači da jonska izmena nije jedini mehanizam već je još neki mehanizam uključen u biosorpciju Pb(II) i Cu(II) kompostom *M. spicatum*. Kod biosorpcije Cd(II), Ni(II) i Zn(II) kompostom, jonska izmena je dominantniji mehanizam pošto je manja razlika između količine biosorbovanih i desorbovanih jona.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da biosorpcija odabranih jona metala kompostom *M. spicatum* nije reverzibilan proces.

4.3.6. Primena iskorištenog biosorbenta

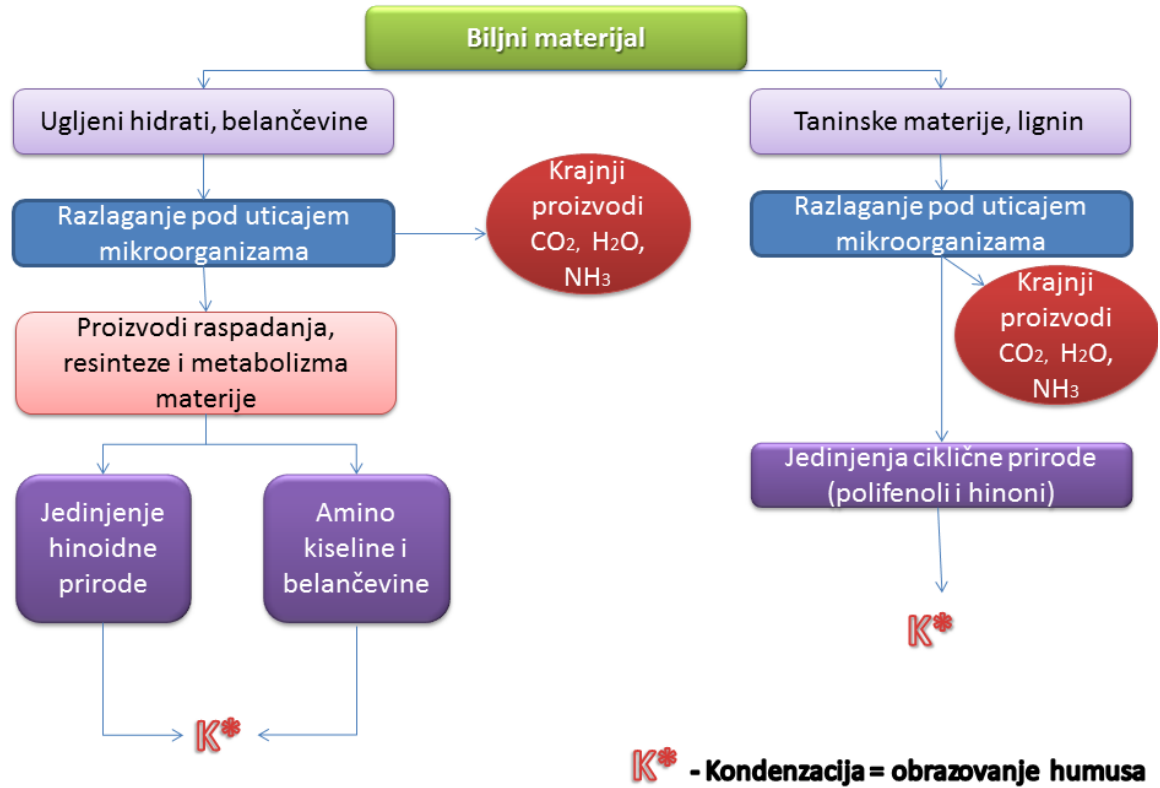
Efikasnost komposta *M. spicatum* za biosorpciju metala iz rastvora, koji je ispitan u okviru ove doktorske disertacije, opada sledećim redosledom: Pb>Cu>Zn>Cd>Ni. Potpuna desorpcija nije bila moguća ni sa jednim od ispitivanih desorpcionih agenasa, sem sa EDTA, tako da upotreba ovog materijala za separaciju metala iz vodenog rastvora u nekoliko ciklusa sorpcije/desorpcije nije moguća. Primenom komposta *M. spicatum* kao biosorbenta moguće je do izvesne mere prečistiti vodu/sniziti koncentraciju metala u rastvoru. Određena količina metala je ostala vezana za kompost, odnosno nije se desorbovala 100% sa 0,1 M HNO₃. Ovakvi rezultati ukazuju da proces biosorpcije ne predstavlja povratan proces, odnosno jonska izmena nije jedini mehanizam. Nakon biosorpcije metala iz rastvora kompost *M. spicatum* ima sledeće kapacitete: Pb(II) 0,08 mmol/g; Cu(II) 0,074 mmol/g; Cd(II) 0,0101 mmol/g; Ni(II) 0,01 mmol/g; i Zn(II) 0,00765 mmol/g. Pošto je relativno mala količina metala biosorbovana, kompost korišćen u biosorpcionom procesu može se potencijalno primeniti za poboljšanje kvaliteta zemljišta.

Na Slici 4.53. je dat šematski prikaz mogućih transformacija biljnih materijala u procesu humifikacije.

Primena komposta sa povišenim koncentracijama teških metala i toksičnih supstanci je opasna po čoveka jer se ove materije mogu akumulirati u biljkama i/ili životinjama i tako ući u lanc ishrane. U Tabeli 4.21. date su propisane granične vrednosti za sadržaj teških metala u kompostu u nekim zemljama EU, Kanadi i SAD. Pravilnik o metodama organske proizvodnje u Srbiji (Sl. list SRJ 51. 2002. godine) propisuje kvalitet komposta koji je za neke teške metale strožiji u odnosu na ostale zemlje (Milošev i sar., 2005).

Nakon biosorpcije kompost *M. spicatum* ima manju količinu (mg/kg/SM) sorbovanih metala nego što je vrednost limita teških metala za kompost u Austriji. Velike količine komposta *M. spicatum* su dostupne u mnogim zemljama gde se ova biljka kosi i odlaže. Stoga, predlaže se dvostepena primena komposta. U prvom koraku materijal se može koristiti kao biosorbent za teške metale u vodi a onda se može

primeniti kao đubrivo u drugom koraku. Ovaj pristup može unaprediti pitanje upravljanja otpadom kada se radi o tretmanu otpadne vode sa teškim metalima.



Slika 4.53. Šema mogućih transformacija biljnih materijala u procesu humifikacije (Jakovljević i Pantović, 1991)

Tabela 4.21.

Granične vrednosti sadržaja teških metala u kompostu (Milošev i sar., 2005)

Država	Propis	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	As
Nemačka (Annex 2, 2004)	Bio waste ordinance (class I)	1	70	70	0,7	35	100	300	-
	Bio waste ordinance (class II)	1,5	100	100	1	50	150	400	-
Holandija (Annex 2, 2004)	BOOM (kompost)	1	50	60	0,3	20	100	200	15
	BOOM (veoma čist kompost)	0,7	50	25	0,2	10	65	75	5
Austrija (European Compost network ECN)	Austrian Compost Ordinance								-
Class A ⁺ (vrhunski kvalitet; granične vrednosti uzete iz Council Regulation (EGS) br 2092/91 namenjeno organskoj poljoprivredi)		0,7	70	70	0,4	25	45	200	-
Class A (visokog kvaliteta, minimalni zahtevi po deklaraciji 'Quality Compost' namenjeno za poljoprivredu)		1	70	150	0,7	60	120	500	
Class B (minimum kvaliteta, pogodno za nepoljoprivrednu upotrebu)		3	25	400/500	3	100	200	1200/ 1800	-
Švajcarska (Annex 2, 2004)	(Nr. 814.013,9.1986; rev. 28.12.01)	1	100	100	1	30	120	400	-
Velika Britanija (Annex 2, 2004)	UKROFS fertile. org. farming "Composted household waste"	0,7	70	70	0,4	25	45	200	-
	Composting Association Quality Label	1,5	100	200	1	50	150	400	-
EU ECO Label (Annex 2, 2004)	Soil improvers and growing media	1	100	100	1	50	100	300	10
(EC Reg. 2092/91) (Annex 2, 2004)	Compost from source separated biowaste	0,7	70	70	0,4	25	45	200	-
Kanada (Annex 2, 2004)		20	-	-	5	180	500	1850	75
SAD (Annex 2, 2004)	NY State DEC Class I	10	100	1000	10	200	250	2500	-
	WA State Dept of Ecology, Grade A	10	600	750	8	210	150	1400	20
	Rodale Organic Seale of Compost Quality	4	100	300	0,5	50	150	400	10
Srbija	Pravilnik o metodama org. proiz. (Sl. List SRJ 51. 2002)	0,7	70	70	0,7	42	70	210	10

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je mogućnost primene invazivne korovske akvatične biljke *Myriophyllum spicatum* i komposta nastalog mikrobiološkom razgradnjom ove biljke, kao biosorbenata za uklanjanje odabranih teških metala iz vodenog rastvora. Biljka potiče iz Savskog jezera, Beograd, Srbija, a kompost sa deponije na koju se odlaže ova biljka, posle košenja. Analiziran je proces biosorpcije u šaržnom sistemu, variran je veći broj parametara koji utiču na proces, izvršena je karakterizacija primenjenih biosorbenata, određeni su model adsorpcione izoterme i kinetički model, kojima se može najbolje opisati proces biosorpcije. Za biosorpciju Pb(II) primenjeni su *Myriophyllum spicatum* i kompost, dok je simultano uklanjanje odabranih teških metala, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II), iz vodenog rastvora vršeno korišćenjem komposta kao biosorbenta.

Oba primenjena biosorbenta su prvi put okarakterisana u okviru ovih istraživanja, primenom većeg broja instrumentalnih tehnika, SEM, EDS, XRD, FTIR, TGA/DTA. Određivanje koncentracije metala u vodenom rastvoru vršeno je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS). Mogućnost desorpcije biosorbovanih metala ispitivana je primenom više desorpcionih agenasa, kiselina, baza, soli i EDTA, kao kompleksirajućeg agensa.

Najbolje slaganje eksperimentalnih vrednosti dobijenih ispitivanjem biosorpcije Pb(II) sa biljkom *Myriophyllum spicatum* i njenim kompostom bilo je sa Sipsovim modelom izoterme, a za oba materijala kinetika procesa je pratila model pseudo-drugog reda. Kapacitet biosorpcije Pb(II) bio je 0,287 mmol/g za kompost, a 0,234 mmol/g za biljku.

Na osnovu ispitivanja biosorbenata, pre i nakon biosorpcije, raznim instrumentalnim tehnikama, zaključeno je da se olovo vezuje jonskom izmenom i hemisorpcijom i da je kompost pogodniji, iz više razloga: 1) viši kapacitet biosorpcije; 2) materijal je dostupan u velikim količinama tokom cele godine i 3) nakon biosorpcije se može primeniti za popravljjanje kvaliteta zemljišta u parkovima, jer količina

vezanog olova za kompost posle biosorpcije nije viša od maksimalno dozvoljenih za ovu namenu

Simultano uklanjanje odabranih teških metala, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Zn(II), koji se najčešće nalaze zajedno u otpadnim vodama, kompostom *M. spicatum*, pokazalo je da prisustvo drugih jona utiče na smanjenje kapaciteta biosorpcije. Afinitet primenjenog biosorbenta prema ispitivanim elementima opadao je u nizu: Pb(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Ni(II). Najbolje slaganje eksperimentalno dobijenih vrednosti je bilo sa Sipsovim modelom, za koji su vrednosti koeficijenta determinacije bile bliske 1. Kinetika biosorpcije prati model pseudo-drugog reda, za koji je dobijeno i najbolje slaganje eksperimentalno određenih kapaciteta biosorpcije sa vrednostima dobijenim modelom.

Veći broj reagenasa, koncentracije 0,1 mol/L, primenjen je za desorpciju biosorbovanih metala, a njihova efikasnost je opadala na sledeći način: EDTA>HNO₃>HCl>H₂SO₄>CaCl₂>NaOH>NaCl>H₂O. Jedino je sa EDTA bilo moguće izvršiti potpunu desorpciju svih metala. Stepens desorpcije sa HNO₃, koja se u ispitivanjima vezanim za biosorpciju najčešće koristi kao desorpcioni agens, je bio oko 70% za Zn i Cd, a zatim je opadao u nizu Cu>Pb>Ni, za koje je bio 25,4%, 21,5% i 19,2%, redom.

Na osnovu rezultata dobijenih u ovom delu istraživanja i ispitivanja biosorbenta nakon biosorpcije, primenom SEM-EDS analize, FTIR i XRD analize, zaključeno je da mehanizam vezivanja metala za kompost uključuje jonsku izmenu i hemisorpciju.

Primenom biosorpcije može se izvršiti selektivno uklanjanje metala iz otpadne vode, ako su prisutni u relativno niskim koncentracijama, do nivoa koji su definisani odgovarajućim propisima. Kompost korovske akvatične biljke *Myriophyllum spicatum*, koji je kao biosorbent ispitan u ovom radu, je posebno interesantan za zemlje u kojima je dostupan u većim količinama, a nastao je mikrobiološkom razgradnjom pod aerobnim/anaerobnim uslovima, na deponijama na kojima se ovaj vodeni korov, krocanj, odlaže posle košenja.

Zasićen kompost posle biosorpcije je moguće primeniti za popravljjanje kvaliteta zemljišta na zelenim površinama i u parkovima, jer je koncentracija metala u njemu niža od propisanih nacionalnom regulativom za kompost koji se koristi u organskoj proizvodnji. Predloženim rešenjem obezbeđuje se uklanjanje metala iz vode jeftinim, lako dostupnim, obnovljivim biosorbentom; nije potrebno koristiti sredstva za regeneraciju, koja mogu da utiču štetno na životnu sredinu, a istrošeni (zasićeni) biosorbent ima upotrebnu vrednost, za kondicioniranje zemljišta.

Pravci daljeg istraživanja

Teorijski i eksperimentalni rad u okviru ove disertacije, pored izloženih rezultata, daje mogućnost i za nove pravce istraživanja u budućem radu, a to bi bili:

- Modifikacija korišćenih biosorbenata sa ciljem povećanja kapaciteta biosorpcije;
- Uklanjanja teških metala ispitivanim biosorbentima u protočnom sistemu;
- Primena ispitivanih biosorbenata za uklanjanje drugih neorganskih polutanata, kao i organskih zagađujućih materija iz vode;
- Razvoj nove generacije biosorbenata hibridnom tehnologijom, kombinovanjem više biosorbenata, sa višim kapacitetom biosorpcije i sinergičkim dejstvom;
- Imobilizacijom biomase sa odgovarajućim polimerima (alginat, hitozan, derivati celuloze i dr.) dobijaju se stabilne granule biosorbenata pogodne za primenu u protočnim sistemima, sa boljom mehaničkom čvrstoćom, lakšom regeneracijom i odvajanjem iz tečnosti. Takođe, prevlačenjem granula postupkom inkapsulacije se sprečava otpuštanje organskih materija iz biosorbenata, a za to koriste se različiti polimeri: polivinilalkohol, alginat, hitozan, hidrofilna poliuretanska pena, itd.;
- Razvoj i primena komercijalnog biosorbenta za uklanjanje teških metala;
- Razvoj novih materijala na bazi biosorbenata i alumosilikatnih materijala (zeolit, bentonit, diatomit, kalcit...) u vidu granula ili paleta, visoke efikasnosti.

6. LITERATURA

- Aderhold, D., Williams, C. J., Edyvean, R. G. J. (1996). The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. *Bioresource Technology*, 58, 1–6.
- Ahamed, M., & Siddiqui, M. K. J. (2007). Low level lead exposure and oxidative stress: current opinions. *Clinica Chimica Acta; International Journal of Clinical Chemistry*, 383(1-2), 57–64.
- Ahmady-Asbchin, S., Andrès, Y., Gérente, C., & Cloirec, P. Le. (2008). Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresource Technology*, 99(14), 6150–6155.
- Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1-2), 36–59.
- Ahrland, S., Chatt, J., & Davies, N. R. (1958). The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Quarterly Review of the Chemical Society*, 12, 265–276.
- Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., & MacCarthy, P. (1985). *Humic substances in soil, sediment and water: Geochemistry, isolation and characterization*. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Aiken, S. G., Newroth, P. R., & Wile, I. (1979). The biology of Canadian weeds. 34. *Myriophyllum spicatum* L. *Canadian Journal of Plant Science*, 59, 201-215.
- Akar, S. T., Arslan, D., & Alp, T. (2012). Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate anchored *Symphoricarpus albus* biomass for lead(II) removal: Batch and column biosorption study. *Journal of Hazardous Materials*, 227– 228, 107–117.
- Akar, T., Ozkara, E., Celik, S., Turkyilmaz, S., & Akar, S. T. (2013). Chemical modification of a plant origin biomass using cationic surfactant ABDAC and the biosorptive decolorization of RR45 containing solutions. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 101, 307–314.
- Aksentijević, S. (2011). *Model distribucije rezidua hazardnih teških metala između čvrste i tečne faze*. Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka u Novom Sadu: doktorska disertacija.

- Aksu, Z., & Gönen, F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, *39*, 599–613.
- Al-Asheh, S., & Duvnjak, Z. (1997). Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials*, *56*, 35–51.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A., & Walker, G. M. (2006). Sorption of Zn(II), Pb(II) and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, *40*, 2645–2658.
- Alhakawati, M. S., & Banks, C. J. (2004). Removal of copper from aqueous solution by *Ascophyllum nodosum* immobilised in hydrophilic polyurethane foam. *Journal of Environmental Management*, *72*, 195–204.
- Ali, M. M., & Soltan, M. A. (2006). Expansion of *Myriophyllum spicatum* (Eurasian water milfoil) into Lake Nasser, Egypt: invasive capacity and habitat stability. *Aquatic Botany*, *84*(3), 239–244.
- Alkorta, I., Hernández-Allica Becerril, J. M., Amezaga, I., Albizu, I., & Garbisu, C. (2004). Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, *3*, 71–90.
- Allouche, F.-N., Mameri, N., & Guibal, E. (2011). Pb(II) biosorption on *Posidonia oceanica* biomass. *Chemical Engineering Journal*, *168*(3), 1174–1184.
- Al-Mashaqbeh, O. A., & McLaughlan, R. G. (2014). Effect of compost aging on zinc adsorption characteristics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(1), 392–397.
- Ambashta, R. D., & Sillanpää, M. (2010). Water purification using magnetic assistance: a review. *Journal of Hazardous Materials*, *180*(1-3), 38-49.
- Ames Crosta Mills & Company Ltd. and Sanderson J. R. (1973). Apparatus for the biological treatment of waste water by the biosorption process. *Great Britain Patent GB1324358*.
- Anastopoulos, I., Massas, I., & Ehalotis, C. (2013). Composting improves biosorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved. *Chemical Engineering Journal*, *231*, 245–254.
- Annex, 2. (2004). ANNEX 2 Compost quality definition – legislation and standards. *Heavy metals and organic compounds from wastes used as organic fertilisers*. REF.NR.: TEND/AML/2001/07/20

- Ansari, R., Keivani, M. B., & Delavar, A. F. (2011). Application of polyaniline nanolayer composite for removal of tartrazine dye from aqueous solutions, *Journal of Polymer Research*, *18*, 1931–1939.
- Antanasijević, D. Z. (2014). *Modelovanje indikatora kvaliteta životne sredine primenom veštačkih neuronskih mreža*. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet: doktorska disertacija.
- Apiratikul, R., & Pavasant, P. (2008). Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, *99*, 2766–2777.
- Arief, V. O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2008). Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *Clean - Soil, Air, Water*, *36*(12), 937–962.
- Atanasow, O., & Rustschev, D. (1985). Thermal analysis of peat and peat soils. *Thermochimica Acta*, *90*, 373–377.
- Atkinson, B. W., Bux, F., & Kasan, H. C. (1998). Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA*, *24*, 129–135.
- ATSDR (2002). *Toxicological profile for copper (draft for public comment)*. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Subcontract No. ATSDR-205-1999-00024).
- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Various treatment technologies to remove arsenic and mercury from contaminated groundwater: an overview. *Proceedings of the first International symposium on Southeast Asian Water Environment*, Bangkok, Thailand, 24–25 October, 433–440.
- Baffi, C., Dell'Abate, M. T., Nassisi, A., Silva, S., Benedetti, A., Genevini, P. L., & Adani, F. (2007). Determination of biological stability in compost: A comparison of methodologies. *Soil Biology and Biochemistry*, *39*(6), 1284–1293.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, *33*, 2469–2479.
- Banerjee, K., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., Nidheesh, P. V., & Bharathi, K. S. (2012). A novel agricultural waste adsorbent, watermelon shell for the removal of copper from aqueous solutions. *Iranica Journal of Energy and Environment*, *3*(2), 143–156.

- Baral, S. S., Das, S. N., & Rath, P. (2006). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochemical Engineering Journal*, *31*, 216–222.
- Baras, J. (2008). *Prerada i odlaganje otpadnih voda*. Nikolić-Dobrić, M. (Ed.). Zavod za udžbenike Beograd, Beograd.
- Basha, S. Murthy, Z. V. P., & Jha, B. (2008). Sorption of Hg(II) from aqueous solutions onto *Carica papaya*: application of isotherms. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *47*, 980–986.
- Bayramoğlu, G., & Arica, M. Y. (2009). Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn (II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, *100*, 186–193.
- Beckwith, R. S. (1959). Titration curves of soil organic matter. *Nature*, *184*, 745–746.
- Bernard, A. (2008). Cadmium and its adverse effects on human health. *Indian Journal of Medical Research*, *128*, 557–564.
- Bhatnagar, A., Minocha, A. K., & Sillanpaa, M. (2010). Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, *48*, 181–186.
- Blanco, M. J., & Almendros, G. (1994). Maturity assessment of wheat straw composts by thermogravimetric analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *42*, 2454–2459.
- Blaženčić, J. (1995). Florističke karakteristike makrofitske vegetacije Savskog jezera kod Beograda (Srbija, Jugoslavija), *Glasnik instituta za botaniku i botaničke bašte Univerziteta u Beogradu*, *XXIX*, 167-173.
- Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G., & Martín-Lara, M. A. (2010). Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. *Chemical Engineering Journal*, *160*(2), 615–622.
- Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., & Jarudilokkul, S. (2004). Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology*, *35*, 11–22.
- Boota, R., Bhatti, H. N., & Hanif, M. A. (2009). Removal of Cu(II) and Zn(II) using lignocellulosic fiber derived from *Citrus reticulata* (Kinnow) waste biomass. *Separation and Purification Technology*, *44*, 4000–4022.

- Borda, M. J., & Sparks, D. L. (2008). Kinetics and mechanisms of sorption-desorption in soils: a multiscale assessment. In: *Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments*. Violante, A., Huang, P.M., & Gadd, G.M. (Ed.), Wiley, New Jersey, 97–124.
- Boulinguez, B., Le Cloirec, P., & Wolbert, D. (2008). Revisiting the determination of Langmir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon. *Langmir*, 24, 6420–6424.
- Bunluesin, S., Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P., Upatham, S., & Lanza, G. R. (2007). Batch and continuous packed column studies of cadmium biosorption by *Hydrilla verticillata* biomass. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 103(6), 509–513.
- Butter, T. J., Evison, L. M., Hancock, I. C., Holland, F. S., Matis, K. A., Philipson, A. Sheikh, A. I., & Zouboulis, A. I. (1998). The removal and recovery of cadmium from dilute aqueous solutions by biosorption and electrolysis at laboratory scale. *Water Research*, 32, 400–406.
- CAIP Faculty (2015). - Center for Aquatic and Invasive Plants, University of Florida <http://plants.ifas.ufl.edu/node/278> Pristupljeno 22. marta 2015.
- Carballo, T., Gil, M. V., Gomez, X., Gonzalez-Andres, F., & Moran, A. (2008). Characterization of different compost extracts using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis. *Biodegradation*, 19, 815–830.
- Cempel, M., & Nikel, G. (2006). Nickel: A Review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(3), 375–382.
- Cerino-Córdova, F. J., García-León, A. M., Soto-Regalado, E., Sánchez-González, M. N., Lozano-Ramírez, T., García-Avalos, B. C., & Loredó-Medrano, J. A. (2012). Experimental design for the optimization of copper biosorption from aqueous solution by *Aspergillus terreus*. *Journal of Environmental Management*, 95Suppl S, 77–82.
- Chen, C., & Wang, J. (a), (2009). Factors influencing biosorption process. In: *Fundamentals and applications of biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics*. Liu, Y., & Wang, J. (Ed.). Nova Science Publishers, Inc., New York, 213-229.
- Chen, C., & Wang, J. (b), (2009). General mechanisms of biosorption. In: *Fundamentals and Applications of Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics*. Liu, Y., & Wang, J. (Ed.) Nova Science Publishers, Inc. New York, 155-212.

- Chen, G., Zeng, G., Tu, X., Huang, G., & Chen, Y. (2005). A novel biosorbent: characterization of the spent mushroom compost and its application for removal of heavy metals. *Journal of Environmental Sciences*, 17(5), 756–760.
- Chilton, N., Jack, N., Losso, N., Wayne, E., & Marshall, R. (2002). Freundlich adsorption isotherm of agricultural by product based powdered activated carbon in geosmin water system. *Bioresource Technology*, 85(2), 131–135.
- Choi, C., Bareiss, C., Walenciak, O., & Gross, E. M. (2002). Impact of polyphenols on growth of the aquatic herbivore *Acentria ephemerella*. *Journal of Chemical Ecology*, 28, 2245–2256.
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., & Górecka, H. (2005). Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions by blue–green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, 59, 75–84.
- Chuttani, H. K., Gupta, P. S., Gulati, S., & Gupta, D. N. (1965). Acute copper sulfate poisoning. *American Journal of Medicine*, 39, 849–854.
- Couch, R., & Nelson, E. (1985). *Myriophyllum spicatum* in North America. *Proceedings of the First International Symposium on Watermilfoil (Myriophyllum spicatum) and related Haloragaceae species*, Vancouver, British Columbia, Canada, July 23-24., 8-18.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1), 38-70.
- Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F., & Robert, C. (2007). Removal of C.I. basic green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53, 97-110.
- Čerović, Lj., Milonjić, S., Todorović, M., Trtanj, M., Pogozhev, Y., Blagoveschenskii, Y., & Levashov, E. (2007). Point of zero charge of different carbides. *Colloids Surfaces A Physicochemical And Engineering Aspects*, 297(3) 1-6.
- Ćurčić, S., Đurić, M., Milunović, S., i Mandić, L. (2008). Kompostiranje kao savremeni vid tretmana čvrstog komunalnog otpada u funkciji zaštite životne sredine, *Festival kvaliteta 2008. 3 Konferencija o kvalitetu života Kragujevac*, 13.-15. maj.
- Daković, (2001). *Adsorpcija mikotoksina na mineralnim adsorbentima*. Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju: doktorska disertacija.
- Dalmacija, B., Bečelić-Tomić, M., Dalmacija, M., Tričković, J., Agbaba, J., Rončević, S., i Maletić, S. (2012). *Parametri kvaliteta vode i sedimenta i tumačenje*

- standarda (imisioni standardi)*. Dalmacija, B. (Ed.). Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
- Dalmacija, B., Bečelić-Tomin, M., Klačnja, M., Dalmacija, M., Maletić, S., Rončević, S., i Krčmar, D. (2011). *Granične vrednosti emisije za vode*. Dalmacija, B. (Ed.). Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
- Das, N. (2010). Recovery of precious metals through biosorption - A review. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 180–189.
- Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37(18), 4311–4330.
- De Bertoldi M. (1993). The biology of composting: a review. *Waste Management & Research*, 1, 157–176.
- De Boer, J. H. (1968). *The Dynamical Character of Adsorption*. Oxford University Press, London.
- Demirbas, A., Kucuk, M. M. (1993). Delignification of *Ailanthus altissimo* and *Spruce orientalis* with glycerol or alkaline glycerol at atmospheric pressure. *Cellulose Chemistry and Technology*, 27, 679–686.
- De Philippis, R., & Micheletti E. (2009). Heavy Metal Removal with Exopolysaccharide-Producing Cyanobacteria. In: *Heavy Metals in the Environment*. Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y.-T., & Shammas, N. K. (Ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Derkacheva, O., & Sukhov, D. (2008). Investigation of lignins by FTIR spectroscopy. *Macromolecular Symposia*, 265, 61–68.
- Dhankhar, R., & Hooda, A., (2011). Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental Technology*, 32, 467–491.
- Ding, D., Zhao, Y., Yang, S., Shi, W., Zhang, Z., Lei, Z., & Yang, Y. (2013). Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Water Research*, 47(7), 2563–2571.
- Discover Life (2015). <http://www.discoverlife.org/mp/20m?kind=Myriophyllum+spicatum>
Pristupljeno 15.03.2015.
- Djeribi, R., & Hamdaoui, O. (2008). Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination*, 225, 95–112.

- Dondur, V. (1992). *Hemijska kinetika*. Fakultet za fizičku hemiju, Beograd
- Dubinina, M. M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chemical Reviews*, 60, 235–266.
- Duffus, J. H. (2002). “Heavy metals”—A meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807.
- Dupont, L., & Guillon, E., (2003). Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environmental Science & Technology*, 37, 4235–4241.
- Eccles, H., & Hunt, S. (1986). *Immobilization of Ions by Biosorption*. Ellis Horwood Limited, Chichester.
- Egerton, R. F. (2005). *Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer-Verlag US.
- Elinder, C. G. (1986). Zinc. In *Handbook on the Toxicology of Metals* (2nd ed., pp.): Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 664–679.
- Elkady, M. F., Mahmoud, M. M., Abd-El-Rahman, H. M. (2011). Kinetic approach for cadmium sorption using microwave synthesized nano-hydroxyapatite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 1118–1129.
- Environment Canada (2015) www.ec.gc.ca
http://www.cwsscf.ec.gc.ca/publications/inv/p1_f.cfm Pristupljeno 19.02.2015.
- Epstein, E. (1997): *The science of composting*. Technomic Publishing Company. Lancaster, Pennsylvania, 487.
- Eren, E., Gumus, H., & Sarihan, A. (2011). Synthesis, structural characterization and Pb(II) adsorption behavior of K- and H-birnessite samples. *Desalination*, 279, 75–85.
- Erol, P., Turkan, A., & Serife, P. (2009). Utilization of barley straws as biosorbents for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 982–986.
- Esposito, A., Pagnanelli, F., & Veglià, F. (2002). pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. *Chemical Engineering Science*, 57, 307–313.
- EUBIA European Biomass Industry Association (2015). <http://www.eubia.org/>
<http://www.eubia.org/index.php/about-eubia/projects/ongoing-projects/161-newapp>

Pristupljeno 20.04.2015.

- European Compost network ECN www.compostnetwork.info, Josef Barth, Quality and markets for compost and digestion residues in Europe. Pristupljeno 19.02.2015.
- Evans, J. R., Davids, W. G., MacRae, J. D., & Amirbahman, A. (2002). Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Research*, *36*, 3219–3226.
- Fang, L., Zhou, C., Cai, P., Chen, W., Rong, X., Dai, K., Liang, W., Gu, J. D., Huang, Q. (2011). Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*, *190*, 810–815.
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A., & Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, *101*(14), 5043–5053.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, *162*(2-3), 616–645.
- Ferrat, L., Pergent-Martini, C., & Romeo, M. (2003). Assessment of the use of biomarkers in aquatic plants for the evaluation of environmental quality: Application to seagrasses. *Aquatic Toxicology*, *65*(2), 187–204.
- Ferreira, B. C. S., Teodoro, F. S., Mageste, A. B., Gil, L. F., de Freitas, R. P., & Gurgel, L. V. A. (2014). Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products*, doi:10.1016/j.indcrop.2014.10.020
- Fifield, F. W., & Haines, P. J. (2000). *Environmental analytical chemistry*. Blackwell Science Ltd, Oxford.
- Figueira, M. M., Volesky, B., & Mathieu, H. J. (1999). Instrumental analysis study of iron species biosorption by *Sargassum* biomass. *Environmental Science and Technology*, *33*, 1840–1846.
- Filipović, I., i Lipanović, S. (1988). *Opća i anorganska kemija, II dio, Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi*. Školska knjiga, Zagreb.
- Fomina, M., & Gadd, G. M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, *160*, 3–14.

- Fomina, M., & Gadd, G. M. (2002). Metal sorption by biomass of melanin producing fungi grown in clay-containing medium. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 23–34.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- Francioso, O., Rodriguez-Estrada, M. T., Montecchio, D., Salomoni, C., Caputo, A., & Palenzona, D. (2010). Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 740–746.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–470.
- Frimmel, F. H., & Christman, R. F. (1988). *Humic Substances and Their Role in the Environment*. Wiley-Interscience, Chichester.
- Gaćeša, S. i Klašnja, M. (1994). *Tehnologija vode i otpadnih voda*. Jugoslovensko udruženje pivara, Beograd.
- Gadd, G. M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(1), 13–28.
- Galal, T. M., & Shehata, H. S. (2014). Evaluation of the invasive macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. as a bioaccumulator for heavy metals in some watercourses of Egypt. *Ecological Indicators*, 41, 209–214.
- Garbarino, J. R., Hayes, H. C., Roth, D. A., Antweiler, R. C., Brinton, T. I., & Taylor, H. E. (1995). Heavy Metals in the Mississippi River. *U.S. Geological Survey Circular 1133*. <http://water.er.usgs.gov/pubs/circular1133/heavy-metals.html>
- García-Mendieta, A., Olguín, M. T., & Solache-Ríos, M. (2012). Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica* Lam) for iron, manganese and iron–manganese from aqueous systems. *Desalination*, 284, 167–174.
- Gardea-Torresdey, J. L., Becker-Hapak, M. K., Hosea, J. M., & Darnall, D. W. (1990). Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. *Environmental Science & Technology*, 24, 1372–1378.
- Garnham, G. W. (1997). The use of algae as metal biosorbents. In: *Biosorbents for metal ions*. Wase, J., & Forster, C. (Ed.). CRC Press, London, 11–37.

- Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 239–259.
- Gerente, C., Lee, V. K. C., Cloirec, P. Le, & McKay, G. (2007). Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(1), 41–127.
- Geyer, W., Hemidi, F.A.-H., Brüggemann, L., & Hanschmann, G. (2000). Investigation of soil humic substances from different environments using TG–FTIR and multivariate data analysis. *Thermochimica Acta*, 361(1–3), 139–146.
- Gibert, O., de Pablo, J., Cortina, J. L., & Ayora, C. (2005). Sorption studies of Zn(II) and Cu(II) onto vegetal compost used on reactive mixtures for in situ treatment of acid mine drainage. *Water Research*, 39(13), 2827–2838.
- Giles, C. H., Macewans, T. H., Nakhwa, N., & Smith, D. (1960). Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 111, 3973–3993.
- Giraldo, L., & Moreno-Pirajan, J.C. (2008). Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, 143–151.
- Godelitsas, A., Astilleros, J. M., Hallam, K., Harissopoulos, S., & Putnis, A. (2003). Inter- action of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environmental Science & Technology*, 37, 3351–3360.
- Goletić, Š. (2005). *Teški metali u okolišu*. Univerzitet u Zenici, Mašinski fakultet, Zenica.
- Gómez del Río, J. A., Morando, P. J., & Cicerone, D. S. (2004). Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments. *Journal of Environmental Management*, 71, 169–177.
- Google maps. (2015). <https://www.google.rs/maps/place/Ada+Ciganlija,+Belgrade/@44.7840099,20.3946356,14z/data=!3m1!4b1!4m2!3m1!1s0x475a6fb141f8cb6f:0xb76e977db0ba8356> Pristupljeno 24.02.2015.

- Gorgievski, M., Božić, D., Stanković, V., Štrbac, N., & Šerbula, S. (2013). Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions biosorption using wheat straw. *Ecological Engineering*, 58, 113–122.
- Goyal, P., Sharma, P., Srivastava, S., & Srivastava, M. M. (2008). *Saraca indica* leaf powder for decontamination of Pb: removal, recovery, adsorbent characterization and equilibrium modeling. *Environmental Science & Technology*, 5(1), 27-34.
- Goyal, P., & Srivastava, S. (2009). Characterization of novel *Zea mays* based biomaterial designed for toxic metals biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 1206–1211.
- Grace, J. B., & Wetzel, R. G. (1978). The production biology of Eurasian watermilfoil (*Myriophyllum spicatum* L.): A Review. *Journal of Aquatic Plant Management*, 16, 1–11.
- Grandjean, P. (1984). Human exposure to nickel. *IARC Scientific Publications, International Agency for Research on Cancer Scientific Publications*, 53, 469–485.
- Grimes, S. M., Taylor, G. H., & Cooper, J. (1999). The availability and binding of heavy metals in compost derived from household waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (74), 1125–1130.
- Gunay, A., Arslankaya, E., & Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 362–371.
- Gupta, R., Ahuja, P., Khan, S., Saxena, R. K., & Mohapatra, H. (2000). Microbial biosorbents: meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Current Science*, 78, 967–973.
- Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface*, 162, 39–58.
- Gupta, V. K., Rastogi, A. (2008). Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 347–354.
- Gupta, V. K., Rastogi, A., Saini, V. K., & Jain, N. (2006). Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(1), 59–63.

- Gupta, V. K., & Rastogi, A. (2009). Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, *163*, 396–402.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T. (1966). Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, *5*, 212–223.
- Harikishore, D., Reddy, K., Lee, S. M., & Sessaiah, K. (2012). Biosorption of toxic heavy metal ions from water environment using honeycomb biomass - an industrial waste material. *Water, Air and Soil Pollution*, *223*, 5967-5982.
- Haudrechy, P., Foussereau, J., Mantout, B., & Baroux, B. (1994). Nickel release from nickel-plated metals and stainless steels. *Contact Dermatitis*, *31*, 249–255.
- He, J., & Chen, J. P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, *160*, 67–78.
- Health Canada. (1992). Copper. In: *Guidelines for Canadian drinking water quality. Supporting documentation*. Ottawa, Ontario.
- Hermana, J., & Nurhayati, E. (2010). Removal of Cr³⁺ and Hg²⁺ using compost derived from municipal solid waste. *Sustainable Environment Research*, *20*(4), 257–261.
- Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, *34*(5), 451–465.
- Ho, Y. S., Huang, C. T., & Huang, H. W. (2002). Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry*, *37*, 1421–1430.
- Ho, Y. S. (2006). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, *40*(1), 119–125.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, *76*(B2) 183–191.
- Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, *34*(5), 451–465.
- Hojka, Z. (2007). *Pedologija i agrohemija*. Megatrend univerzitet, Beograd.

- Hosseini, S., Malekbala, R. M., Hosseini, S., Babadi, F. E., Balavandy, S. K., & Shavandi M. A. (2013). Biosorption of azoimide on almond integument: Kinetics, isotherm and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 696–702.
- Howell, D. C. (2002). *Statistical Methods for Psychology*. Duxbury/Thomson Learning.
- Huang, G. F., Wu, Q. T., Wong, J. W. C., & Nagar, B. B. (2006). Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. *Bioresource Technology*, 97(15), 1834–1842.
- Humet Product Documentation and Technical Information*. (1999). Horizon Multiplan LTD.: Budapest.
- Invasive.org - Center for Invasive Species and Ecosystem Health (2015). <http://www.invasive.org/>
<http://www.invasiveplantatlas.org/subject.html?sub=3055> Pristupljeno 15.03.2015.
- IPAMS Invasive Plant Atlas of the MidSouth (2015). <http://www.gri.msstate.edu/>
<https://www.gri.msstate.edu/ipams/species.php?CName=Eurasian%20watermilfoil> Pristupljeno 24.02.2015.
- IPCS (1998) *Copper*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 200)
- Iqbal, M., & Edyvean, R. G. J. (2004). Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Minerals Engineering*, 17(2), 217–223.
- ISI Web of Science (2015). http://apps.webofknowledge.com/UA_GeneralSearch_input.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&SID=N2EVM8GdmLEbSvbqqdF&preferencesSaved Pristupljeno 24.02.2015.
- Izquierdo, M., Gabaldón, C., Marzal, P., & Álvarez-Hornos, F. J. (2010). Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanica*. *Bioresource Technology*, 101, 510–517.
- Jain, C. K. (2001). Adsorption of zinc onto bed sediments of the river Ganga: adsorption models and kinetics. *Hydrological Sciences Journal*, 46, 419–434.
- Jakovljević, M., i Pantović, M. (1991). *Hemija zemljišta i voda*. Petrović, Đ., i Jelenić, M. (Ed.). Naučna knjiga, Beograd:

- Janković M. M. (1973). *Myriophyllum*. *Flora SR Srbija vol V*. Josipović, M. (Ed.). Sanu, Beograd, 50-51.
- Jantsch, W., Kulig, K., & Rumack, B. H. (1984–1985). Massive copper sulfate ingestion resulting in hepatotoxicity. *Journal of Toxicology — Clinical Toxicology*, 22(6), 585–588.
- Jiménez-Cedillo, M. J., Olgún, M. T., Fall, C., & Colin-Cruz, A. (2013). As(III) and As(V) sorption on iron-modified non-pyrolyzed and pyrolyzed biomass from *Petroselinum crispum* (parsley). *Journal of Environmental Management*, 117, 242–252.
- Johri, N., Jacquillet, G., & Unwin, R. (2010). Heavy metal poisoning: the effects of cadmium on the kidney. *Biometals: An International Journal on the Role of Metal Ions in Biology, Biochemistry, and Medicine*, 23(5), 783–792.
- Jung, J. H., Lee, J. H., & Shinkai, S. (2011). Functionalized magnetic nanoparticles as chemosensors and adsorbents for toxic metal ions in environmental and biological fields. *Chemical Society Reviews*, 40, 4464–4474.
- Kamal, M., Ghaly, A. E., Mahmoud, N., & Coté, R., (2004). Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants. *Environment International*, 29, 1029–1039.
- Kannan, N., & Veemaraj, T. (2010). Batch adsorption dynamics and equilibrium studies for the removal of Cd(II) ions from aqueous solution using jack fruit seed and commercial activated carbons – a comparative study. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 9, 327–336.
- Kapoor, A., & Yang, R. T. (1989). Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents. *Gas Separation & Purification*, 3, 187–192.
- Kar, Y. (2011). Co-pyrolysis of walnut shell and tar sand in a fixedbedreactor. *Bioresource Technology*, 102(20), 9800-9805.
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M., & Ozturk, M. (2007). A comparative study of linear and nonlinear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 432–437.
- Karanović, Lj. (1996). *Primenjena kristalografija*. Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Kaushik, P., & Malik, A. (2009). Fungal dye decolourization: recent advances and future potential. *Environment International*, 35, 127–141.

- Keskinkan, O. (2005). Investigation of heavy metal removal by a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*) in a batch system. *Asian Journal of Chemistry*, 17(3), 1507-1517.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., & Basibuyuk, M. (2007). Comparison of the adsorption capabilities of *Myriophyllum spicatum* and *Ceratophyllum demersum* for zinc, copper and lead. *Engineering in Life Sciences*, 7(2), 192–196.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., & Forster, C. F. (2003). Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry*, 39(2), 179–183.
- Kikuchi, T., Tanaka, S. (2012). Biological removal and recovery of toxic heavy metals in water environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 1007–1057.
- Klimmek, S., Stan, H. J., Wilke, A., Bunke, G., & Buchholz, R. (2001). Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. *Environmental Science & Technology*, 35(21), 4283-4288
- Kocasoy, G., & Güvener, Z. (2009). Efficiency of compost in the removal of heavy metals from the industrial wastewater. *Environmental Geology*, 57(2), 291–296.
- Kongsricharoern, N., & Polprasert, C. (1995). Electrochemical precipitation of chromium Cr(VI) from an electroplating wastewater. *Water Science and Technology*, 31, 109–117.
- Kongsricharoern, N., & Polprasert, C. (1996). Chromium removal by a bipolar electrochemical precipitation process. *Water Science and Technology*, 34, 109–116.
- Kononova, M. M. (1963). *Organičeskoe veščestvo počvi-jevo priroda, svojstva i metodi izučenia*. Izd-vo Akademii nauk SSSR, Moskva.
- Kononova, M. M., i Bjeličkova, N. P. (1961). *Uskorenje metodi opredelenija sostava gumusa mineraljnih počv*. Počvovedenie, br. 10. Moskva
- Kragović, M. (2014). *Uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)- modifikovanog zeolita*. Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju: doktorska disertacija.
- Kragović, M. M., Daković, A. S., Milićević, S. Z., & Sekulić, Ž. T. (2009). Uticaj sorpcije organskog katjona na tačku nultog naelektrisanja prirodnog zeolita. *Hemijska Industrija*, 63(4), 325–330.

- Kumar, J., Balomajumder, C., & Mondal, P. (2011). Application of agro-based biomasses for zinc removal from wastewater - a Review. *Clean - Soil, Air, Water*, 39(7), 641–652.
- Kumar, K. V. (2006). Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 197–202.
- Kumar, K. V. S., Sivanesan, S. (2006). Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and nonlinear regression methods. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 721–726.
- Kumar, P. S., Ramalingam, S., Sathyaselvabala, V., Kirupha, S. D., Murugesan, A., Sivanesan, S. (2012). Removal of Cd(II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, 756–768.
- Kumar, Y. P., King, P., & Prasad, V. S. R. K. (2006). Zinc biosorption on *Tectona grandis* L.f. leaves biomass: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 124(1-3), 63–70.
- Kumar, K. V., Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 158–165.
- Kuyucak, N. (1990). Feasibility of biosorbents application. In: *Biosorption of heavy metals*. Volesky, B. (Ed.) CRC press, Florida, 372–378.
- Kuyucak, N., & Volesky, B. (1989). Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnology Letters*, 10, 137–142.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of solute substances. *Kungliga Svenska Vetenskapakademiens Handlingar*, 24, 1–39.
- Landner, L. & Lindstrom, L. (1999) *Copper in society and in the environment*. Vasteras, Swedish Environmental Research Group (MFG) (SCDA S-721 88).
- Langmuir, I. (1916). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361–1368.
- Lataye, D. H., Mishra, I. M., Mall, I. D. (2008). Adsorption of 2-picoline onto bagasse fly ash from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 138(1–3), 35–46.

- Lazarević, S. (2012). *Proučavanje uticaja različitih postupaka modifikacije na fizičko-hemijske karakteristike i sorpciona svojstva sepiolita*. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet: doktorska disertacija
- Leita, L., & De Nobili, M. (1991). Water-soluble fractions of heavy metals during composting of municipal solid waste. *Journal of Environmental Quality*, 20, 73–78.
- Lesage, E., Mundia, C., Rousseau, D. P. L., Van de Moortel, A. M. K., Du Laing, G., Meers, E., Verloo, M. G. (2007). Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. *Ecological Engineering*, 30(4), 320–325.
- Lesage, E. Mundia, C. D. P. L. R., Anelies M.K. van de Moortel, Gijs du Laing, Filip M.G. Tack, & Niels De Pauw, and M. G. V. (2008). Removal of heavy metals from industrial effluents by the submerged aquatic plant *Myriophyllum spicatum* L. In: *Wastewater Treatment, Plant Dynamics and Management in Constructed and Natural Wetlands* Vymazal, J. & C. A. of Sciences (Ed.). Springer Science + Business Media B.V., 211–223.
- Leu, E., Krieger-liszakay, A., Goussias, C., & Gross, E. M. (2002). Polyphenolic allelochemicals from the aquatic angiosperm *Myriophyllum spicatum* inhibit photosystem II 1. *Plant Physiology*, 130(4), 2011–2018.
- Lewis, G. N. (1923). *Valence and the Structure of Molecules*. The Chemical Catalogue Company, New York.
- Lewis, M. A. (1995). Use of freshwater plants for phytotoxicity testing: a review. *Environmental Pollution*, 87, 319–336.
- Li, G., Xue, P., Yan, C., & Li, Q. (2010). Copper biosorption by *Myriophyllum spicatum*: Effects of temperature and pH. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(4), 1239–1245.
- Li, G. X., Yan, C. Z., Zhao, C., & Wang, L. (2013). Characteristics and mechanisms of lead biosorption on *Myriophyllum spicatum*. *Research of Environmental Sciences*, 26(8), 892–898.
- Li, Y. K., Yu, D., & Yan, X. (2004). Are polyphenolics valuable in anti-herbivory strategies of submersed freshwater macrophytes? *Archiv fur Hydrobiologie*, 161, 391–402.
- Li, G., Zhang, D., Li, Q., & Chen, G. (2014). Effects of pH on isotherm modeling and cation competition for Cd(II) and Cu(II) biosorption on *Myriophyllum spicatum* from aqueous solutions. *Environmental Earth Sciences*, 72(11), 4237–4247.

- Liu, Y. (2006). Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 274, 34–36.
- Liu, Y., & Liu, Y. J. (2008) Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61, 229–242.
- Lončarić, Z., Kadar, I., Jurković, Z., Kovačević, V., Popović, B., i Karalić, K. (2012). Teški metali od polja do stola. *Proceedings 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture*, Opatija, 13. – 17. februar, 14–23.
- Lytle, J. S., & Lytle, T. F. (2001). Use of plants for toxicity assessment of estuarine ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(1), 68–83.
- Mackenzie, R. C. (1979). Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Thermochimica Acta*, 28, 1–6.
- Madaeni, S. S., & Mansourpanah, Y. (2003). COD removal from concentrated wastewater using membranes. *Filtration and Separation*, 40, 40–46.
- Manojlović, M., Bogdanović, D., Lazić, S., i Nešić, L. (2014.). *Plodnost i opterećenost zemljišta u pograničnom području*. Manojlović, M. (Ed.). Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad.
- Malek, A., Farooq, S. (1996). Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon, *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, 42(11), 3191–3201.
- Maletin, S., i Stojanović, S. (2006). Suzbijanje vodenih korova primenom biomanipulacije belim amurom. *Savremena poljoprivreda*, 55(3–4), 29–36.
- Malik, A. (2004). Metal bioremediation through growing cells. *Environment International*, 30, 261–278.
- Manaham, S. E. (1994). *Environmental chemistry*. Boca Raton, CRC Press.
- Manzoor, Q., Nadeem, R., Iqbal, M., Saeed, R., & Ansari, T. M. (2013). Organic acids pretreatment effect on *Rosa bourbonia* phyto-biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous media. *Bioresource Technology*, 132, 446–452.
- Marhuenda-Egea, F. C., Martínez-Sabater, E., Jordá, J., Sánchez-Sánchez, A., Moral, R., Bustamante, M. A., Pérez-Murcia, M. D. (2007). Evaluation of the aerobic composting process of winery and distillery residues by thermal methods. *Thermochimica Acta*, 454(2), 135–143.
- Marin, P., i Tatić, B. (1997). *Etimološki rečnik flore Evrope*. Leksikon, Beograd.

- Marjanović, V. (2013). *Proučavanje sorpcije hroma(VI) iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim sepiolitima*. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet: doktorska disertacija.
- Marko, M. D., Gross, E. M., Newman, R. M., & Gleason, F. K. (2008). Chemical profile of the North American native *Myriophyllum sibiricum* compared to the invasive *M. spicatum*. *Aquatic Botany*, 88(1), 57–65.
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11, 431–441.
- Martins, B. L., Cruz, C. C. V., Luna, A. S., Henriques, C. A. (2006). Sorption and desorption of Pb^{2+} ions by dead *Sargassum* sp. biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 27, 310–314.
- Mata, Y. N., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., & Muñoz, J. A. (2009). Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 289–301.
- Matos, M. G. N., Diniz V. G., Abreu, C. A. M., Knoechelmann, A., & Silva, V. L. (2009). Bioadsorption and ion exchange of Cr^{3+} and Pb^{2+} solutions with algae. *Adsorption*, 15, 75–80.
- McBride, M. B. (1994). Chemisorption and precipitation of inorganic ions. *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford Univ. Press, New York, 121-168.
- Mehta, S. K., & Gaur, J. (2005). Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25, 113–152.
- Mentus, S., i Mioč, U. (1993). *Odabrane metode fizičko-hemijske analize*. Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.
- Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the art for the biosorption process-a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(6), 1389–1416.
- Milojković, J., Stojanović, M., Grubišić, M., Lopičić, Z., Mihajlović, M., (2011). Lead sorption by compost of *Myriophyllum spicatum*. *Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Science and Technology – CEST 2011*, Rhodes island Dodecanese, Greece, 8-10 September, 1243–1249.
- Milojković, J. V., Stojanović, M. D., Mihajlović, M. L., Lopičić, Z. R. Petrović, M. S. Šoštarić, T. D., & Petrović, J. T. (2014). Cu(II) removal from aqueous solution

by a mixture of zeolite and *Myriophyllum spicatum*. *The 9th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites - Zeolite 2014*, 8-13 June, Belgrade, 153–154.

- Milojković, J. V., Mihajlović, M. L., Stojanović, M. D., Lopičić, Z. R., Petrović, M. S., Šoštarić, T. D., & Ristić, M. Đ. (2014). Pb(II) removal from aqueous solution by *Myriophyllum spicatum* and its compost: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(5), 662–670.
- Milojković, J. V., Stojanović, M. D., Mihajlović, M. L., Lopičić, Z. R., Petrović, M. S., Šoštarić, T. D., & Ristić, M. Đ. (2014). Compost of aquatic weed *Myriophyllum spicatum* as low-cost biosorbent for selected heavy metal ions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(4), 1927, 1-10.
- Milojković, J., Mihajlović, M., Šoštarić, T., Lopičić, Z., Petrović, M., Lačnjevac, Č., i Stojanović, M. (2014). Ispitivanje efikasnosti različitih sorpcionih materijala za uklanjanje Cu(II) jona iz vodenog rastvora. *Zaštita Materijala*, 3, 281–289.
- Milojković, J. V., Stojanović M. D., Mihajlović M. L., Lopičić Z. R., Petrović M. S., Šoštarić T. D., i Petrović J. T. (2014). Primena komposta vodenog korova *Myriophyllum spicatum* kao biosorbenta za odabrane jone teških metala. *Ecologica*, 74, 259–263.
- Milonjić, S. (2007). A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(12), 1363–1367.
- Milonjić, S. K., Ruvarac, A., & Šušić, M. (1975). The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, 11, 261–266.
- Milosavljević, S. M. (1994). *Strukturne instrumentalne metode*. Hemijski Fakultet, Beograd.
- Milošev, D., Šeremešić, S., i Jovanović, Ž. (2005). Kvalitet komposta poreklom od komunalnog čvrstog otpada. *Traktori i Pogonske Mašine*, 10(2), 251–256.
- Minceva, M., Markovska, Lj., & Meshko V. (2007). Removal of Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from binary aqueous solution by natural zeolite and granulated activated carbon. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 26(2), 125–134.
- Mishra, V., Balomajumder, C., & Agarwal, V. K. (2010). Zn(II) ion biosorption onto surface of eucalyptus leaf biomass: Isotherm, kinetic, and mechanistic modeling. *Clean - Soil, Air, Water*, 38(11), 1062–1073.

- Mišović, J., i Ast, T. (1983). *Instrumentalne metode hemijske analize*. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd:
- Mitić, D. L. D. (2012). *Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi Lagenaria vulgaris*. Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet: doktorska disertacija
- Modak, J. M., & Natarajan, K. A. (1995). Biosorption of metals using nonliving biomass—a Review. *Minerals & Metallurgical Processing*, 12, 189–196.
- Mohan, B. S., Hosetti, B. B. (1998). Lead toxicity to *Salvinia natans* grown in macrophyte ponds. *Journal of Eco Toxicology and Environmental Monitoring*, 8, 3–5.
- Monteiro, S. N., Calado, V., Rodriguez, R. J. S., & Margem, F. M. (2012). Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. *Materials Science and Engineering: A*, 557, 17–28.
- Morgan, L.G. Flint, G. N. (1989). Nickel alloys and coatings: release of nickel. In *Nickel and the skin: immunology and toxicology*. Maibach, T., & Menné, H. I. (Ed.). Boca Raton, FL, CRC Press, 45–54.
- Mosquin, T., & Whiting, P. G. (1992). Canada Country Study of Biodiversity: taxonomic and ecological census, economic benefits, conservation costs, and unmet needs. Draft report for delegations to the International Convention on Biological Diversity, Brazil, Canadian Museum of Nature, Ottawa, Ontario.
- Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Nadavala, S. K., Alla, S. R., & Abburi, K. (2010). Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 357–365.
- Murphy, V., Hughes, H., & McLoughlin, P. (2007). Cu(II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae. *Water Research*, 41(4), 731–740.
- Myers, A. L., & Prausnitz, J. M. (1965). Thermodynamics of mixed gas adsorption. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, 11(1) 121–129.
- Nakai, S., Inoue, Y., Hosomi, M., & Murakami, M. (1999). Growth inhibition of blue-green algae by the allelopathic effects of macrophytes. *Water Science and Technology*, 39(8), 47–53.
- Nakai, S., Inoue, Y., Hosomi, M., & Murakami, A. (2000). Algal growth inhibition effects of *Myriophyllum spicatum* releasing four allelopathic polyphenols. *Japan Society on Water Environment*, 23, 726-730

- Nameni, M., Moghadam, M. R. A., & Aram, M. (2008). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5, 161–168.
- Nasreen, A., Muhammad, I., Iqbal, Z. S., & Javed, I. (2008). Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr(III), *Journal of Environmental Sciences (China)*, 20(2), 231–239.
- Newroth, P. R. (1985). A review of Eurasian watermilfoil impacts and management in British Columbia. *Proceedings of the First International Symposium on Watermilfoil (Myriophyllum spicatum) and related Haloragaceae species*, Vancouver, British Columbia, 23-24 July, 139-153.
- Ng, J. C. Y., Cheung, W. H., & McKay, G. (2003). Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere*, 52(6), 1021–1030.
- Ng, J. C. Y., Cheung, W. H., & McKay, G. (2002). Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, 64–74.
- Ngayila, N., Basly, J.P., Lejeune, A.H., Botineau, M., & Baudu, M. (2007). *Myriophyllum alterniflorum* DC., biomonitor of metal pollution and water quality, Sorption/accumulation capacities and photo synthetic pigments composition changes after copper and cadmium exposure. *The Science of the total environment*, 373(2-3), 564–571.
- Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q. Y., & Nguyen, T. V. (2013). Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148, 574–585.
- Nieboer, E., & Richardson, D. H. S. (1980). The replacement of the no-descript term ‘heavy metals’ by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1, 3-26.
- Nightingale, E. R. (1959). Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *Journal of Physical chemistry*, 63(9), 1381–1387.
- Nimptsch, J., Wunderlin, D. A., & Dollan, A., (2005). Antioxidant and biotransformation enzymes in *Myriophyllum quitense* as biomarkers of heavy metal exposure and eutrophication in Suquía River basin (Córdoba, Argentina). *Chemosphere*, 61(2), 147–157.
- NMW, N. M. W. (2015). Natural Mineral Waters d.o.o. <http://www.nmw.co.rs/nmw/index.php?page=16> Pristupljeno 3.04.2015.

- Norton, L., Baskaran, K., & McKenzie, T. (2004). Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids. *Advances in Environmental Research*, 8, 629–635.
- Ofomaja, A. E. (2010). Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresource Technology*, 101(15), 5868–5876.
- Ofomaja, A. E., & Ho, Y.-S. (2007). Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 356–362.
- Oo, C. W., Kassim, M. J., & Pizzi, A. (2009). Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II). *Industrial Crops and Products*, 30(1), 152–161.
- Otero, M., Calvo, L. F., Estrada, B., García, A. I., Morán, A., (2002). Thermogravimetry as a technique for establishing the stabilization progress of sludge from wastewater treatment plants. *Thermochemica Acta*, 389, 121–132.
- Paradelo, R., & Barral, M. T. (2012). Evaluation of the potential capacity as biosorbents of two MSW composts with different Cu, Pb and Zn concentrations. *Bioresource Technology*, 104, 810–813.
- Park, D., Yun, Y.-S., & Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86–102.
- Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 3533–3542.
- Pehlivan, E., Yanık, B. H., Ahmetli, G., & Pehlivan, M. (2008). Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource Technology*, 99, 3520–3527.
- Pelit, L., Ertaş, F. N., Eroğlu, A. E., Shahwan, T., & Tural, H. (2011). Biosorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solution by natural spider silk. *Bioresource Technology*, 102(19), 8807–8813.
- Pérez-Marín, A. B., Meseguer Zapata, V., Ortuno, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., & Llorens, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 122–131.
- Perić-Grujić, A. (2012). *Osnovi hemometrije*. K. Raić, (Ed.). Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.
- Peuravuori, J., Paaso, N., & Pihlaja, K. (1999). Kinetic study of the thermal degradation of lake aquatic humic matter by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 325(2, 18), 181–193.

- Phipps, D. A. (1981). Effect of heavy metal pollution on plants: effects of trace metals on plant function. In: *Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems*, Lepp, N. (Ed.), Applied Science Publishers Ltd, London and New Jersey, 1–54.
- Poleti, D. (2000). *Opšta hemija drugi deo Hemija elemenata*. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.
- Pratt, C., & Cornely, K. (2004). *Essential Biochemistry*. John Wiley & Sons, Inc.
- Qin, J. J., Wai, M. N., Oo, M. H., & Wong, F. S. (2008). A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating. *Journal of Membrane Science*, 208, 213–221.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10(5), 716–724.
- Qodah, Z. A. (2006). Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge. *Desalination*, 196, 164–176.
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M. S., & Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 398–414.
- Raungsomboon, S., Chidthaisong, A., Bunnag, B., Inthorn, D., & Harvey, N. W. (2006). Production, composition and Pb²⁺ adsorption characteristics of capsular polysaccharides extracted from a cyanobacterium *Gloeocapsa gelatinosa*. *Water Research*, 40, 3759–3766.
- Reddy, D. H. K., Lee, S.-M., & Seshaiiah, K. (2012). Biosorption of Toxic Heavy Metal Ions from Water Environment Using Honeycomb Biomass—An Industrial Waste Material. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(9), 5967–5982.
- Reingruber, H., Zankel, A., Mayrhofer, C., & Poelt, P. (2011). Quantitative characterization of microfiltration membranes by 3D reconstruction. *Journal of Membrane Science*, 372, 66–74.
- Remacle, J. (1990). The cell wall and metal binding. In: *Biosorption of heavy metals*, Volesky, B. (Ed.) Boca Raton, CRC Press, 83–92.
- Rengaraj, S., Joo, C. K., Kim, Y., & Yi, J. (2003). Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *Journal of Hazardous Materials*, 102, 257–275.

- Ridvan Sivaci, E., Sivaci, A., & Sökmen, M. (2004). Biosorption of cadmium by *Myriophyllum spicatum* L. and *Myriophyllum triphyllum* orchard. *Chemosphere*, 56(11), 1043–1048.
- Rincon, J., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M. L., & Munoz, J. A. (2005). Biosorption of heavy metals by chemically-activated alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 1403–1407.
- Rubio, J., Souza, M. L., & Smith, R. W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15, 139–155.
- Safarik, I., Horska, K., & Safarikova, M. (2011). Magnetically responsive biocomposites for inorganic and organic xenobiotics removal. In: *Microbial Biosorption of Metals*. Kotrba, P., Mackova, M., Macek, T. (Ed.),. Springer, Netherlands, Dordrecht, 301–320.
- Sag, Y., & Aktay, Y. (2002). Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan, and *Rhizopus arrhizus*, *Biochemical Engineering Journal*, 12, 143–153.
- Sag, Y., Kaya, A., & Kutsal, T. (1998). The simultaneous biosorption of Cu (II)/and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models. *Hydrometallurgy*, 50, 297–314.
- Sahmoune, M. N., Louhab, K., & Boukhiar, A. (2011). Advanced biosorbents materials for removal of chromium from water and wastewaters. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30, 284–293.
- Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, N. P. B. A., Dushenkov, V., Ensley, B. D., Chet, I., & Raskin, I. (1995). Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Bio-Technology*, 13, 468–475.
- Satapathy, D., & Natarajan, G. S. (2006). Potassium bromate modification of the granular activated carbon and its effect on nickel adsorption. *Adsorption*, 12, 147–154.
- Sawalha, M. F., Peralta-Videa, J. R., Romero-Gonzalez, J., Duarte-Gardea, M., & Gardea-Torresdey, J. L. (2007). Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, 488–492.
- Schenck, H. (1887). Vergleichenden Anatomie. Der submersen Gewächse. *Bibliotheca Botanica* 1:1-94.

- Schneider, I. A. H., Smith, R. W., & Rubio, J. (1999). Effect of mining chemicals on biosorption of Cu(II) by the non-living biomass of the macrophyte *Potamogeton lucens*. *Minerals Engineering*, *12*(3), 255–260.
- Sculthorpe, C. D. (1967). *The Biology of Aquatic Vascular Plants*. St. Martin's Press, New York. 610.
- Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Thilakavathi, M., Iyer, P. V. R., & Velan, M. (2007) Application of seaweeds for the removal of lead from aqueous solution. *Biochemical Engineering Journal*, *33*, 211–216.
- Shen, J., & Duvnjak, Z., (2005). Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles. *Process Biochemistry*, *40*, 3446–3454.
- Shen, L., Wang, Z.-W., Fang, S., & Liu Y. (2009). Biosorption Isotherms and Thermodynamics. In: *Fundamentals and Applications of Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics* (pp.) Liu, Y., & Wang, J. (Ed.). Nova Science Publishers Inc., New York, 81-117.
- Singh, K. K., Hasan, H. S., Talat, M., Singh, V. K., & Gangwar, S. K. (2009). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using wheat bran. *Chemical Engineering Journal*, *151*, 113–121.
- Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *The Journal of Chemical Physics*, *16*, 490–495.
- Skerfving, S. (1993). Criteria documents from Nordic Expert Group. *Arbete och Hälsa*, *1*, 125–235.
- Smidt, E., & Lechner, P. (2005). Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. *Thermochimica Acta*, *438*(1-2), 22–28.
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic group frequencies Tables and chartes*. John Wiley and Sons ltd., London.
- Som, M.-P., Lemée, L., & Amblès, A. (2009). Stability and maturity of a green waste and biowaste compost assessed on the basis of a molecular study using spectroscopy, thermal analysis, thermodesorption and thermochemolysis. *Bioresource technology*, *100*(19), 4404–4416.
- Southichak, B., Nakano, K., Nomura, M., Chiba, N., & Nishimura, O. (2008). Marine macroalga *Sargassum horneri* as biosorbent for heavy metal removal: roles of calcium in ion exchange mechanism. *Water Science and Technology*, *58*(3), 697–704.

- Southichak, B., Nakano, K., Nomura, M., Chiba, N., & Nishimura, O. (2006). *Phragmites australis*: a novel biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, *40*, 2295–2302.
- Staništa Srbije – Priručnik sa opisima i osnovnim podacima (2005). Institut za Botaniku i Botanička Bašta “Jevremovac”, Biološki fakultet. Rezultati projekta “Harmonizacija nacionalne nomenklature u klasifikaciji staništa sa standardima međunarodne zajednice” Beograd.
http://habitat.bio.bg.ac.rs/doc/stanista_srbije/632%20Prirucnik.pdf
- Stankovic, S., & Stankovic, A. R. (2013). Bioindicators of toxic metals. In: *Green Materials for Energy, Products and Depollution* Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., & Robert, D. (Ed.). Springer Netherlands, 151–228.
- Stern, B. R., Solioz, M., Krewski, D., Aggett, P., Aw, T. C., Baker, S., Crump, K., Dourson, M., Haber, L., Hertzberg, R., Keen, C., Meek, B., Rudenko, L., Schoeny, R., Slob, W., & Starr, T. (2007). Copper and human health: biochemistry, genetics, and strategies for modeling dose-response relationships. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, *10*(3), 157–222.
- Stevanović, B. M., i Janković, M. (2001). *Ekologija biljaka sa osnovama fiziološke ekologije biljaka*. Nešković, V. Kojić M., i Stevanović, M. (Ed.). NNK international, Beograd.
- Stevenson, L. H., & Wyman, B. (1991). *The Facts on File Dictionary of Environmental Science*. Facts on File Science Library, New York.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - a Review. *Bioresource Technology*, *99*(14), 6017–6027.
- Suksabye, P., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., & Chayabutra, S. (2007). Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith. *Journal of Hazardous Materials*, *141*, 637–644.
- Suzuki, E. (2002). High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium. *Journal of Microscopy*, *208*(3), 153–157.
- Svilović, S., Rusić, D., & Stipisić, R. (2009). Modeling batch kinetics of copper ions sorption using synthetic zeolite NaX. *Journal of Hazardous Materials*, *170*(2-3), 941–947.

- Talano, K. P., & Talano, A. (2002). *Foundations in microbiology*. McGraw-Hill College, Blacklick, Ohio.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel H. D. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Metcalf & Eddy Inc., New York.
- Tewari, N., Vasudevan, P., & Guha, B. K. (2005). Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*. *Biochemical Engineering Journal*, 23, 185–192.
- Thomé, O. W. (1885). *Flora von Deutschland, Österreich und der Schweiz, Nur Tafeln*. Gera, Germany. <http://www.biolib.de/> Pristupljeno 24.02.2015.
- Torre, M., Rodriguez, A. R., & Saura-Calixtot, F. (1992). Study of the interactions of calcium ions with lignin, cellulose, and pectin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 1762-1766.
- Tunali, S., Akar, T., Ozcan, A. S., Kiran, S., & Ozcan, A., (2006). Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Separation and Purification Technology*, 47(3), 105-112.
- Turgut, C., & Fomin, A. (2002). The ability of *Myriophyllum aquaticum* (Vell.) Verdcourt in the uptake and the translocation of pesticides via roots with a view to using the plants in sediment toxicity testing. *Journal of Applied Botany- angewandte Botanik*, 76, 62–65.
- ul-Haq, N., Arain, M. A., Haque, Z., Badar, N., & Mughal, N. (2009). Drinking water contamination by chromium and lead in industrial lands of Karachi. *Journal of Pakistan Medical Association*, 59, 270–274.
- Ullrich, A. H., & Smith, M. W. (1951) The biosorption process of sewage and waste treatment. *Sewage and Industrial Wastes*, 23, 1248-1253.
- US-EPA (1991) Maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper; final rule. US Environmental Protection Agency. *Federal Register*, 56(110):26460–26564.
- US-EPA United States Environmental Protection Agency (2015). <http://www.epa.gov/airtoxics/hlthef/nickel.html> Pristupljeno 18.03.2015.
- US NRC (2000) *Copper in drinking water*. National Research Council, National Academy Press., Washington, DC.
- Varhegyi, G., Antal, M. J., Szekely, T., & Szabo, P. (1989). Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse. *Energy Fuels*, 3, 329–335.

- Veglio', F., & Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a Review. *Hydrometallurgy*, 44(3), 301–316.
- Veličković, Z. S. (2013). *Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode*. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet: doktorska disertacija.
- Vieira, A. P., Santanaa, S. A. A., Bezerra, C. W. B., Silva, H. A. S., Chaves, J. A. P., de Melo, J. C. P., da Silva Filho, E. C., Airoidi, C. (2009). Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1272–1278.
- Vieira, R. H. S. F., & Volesky, B. (2000). Biosorption: a solution to pollution? *International Microbiology*, 3, 17–24.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology*, 97(12), 1411–1419.
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y.-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26(3), 266–291.
- Villasenor, J., Rodriguez, L., & Fernandez, F. J. (2011). Composting domestic sewage sludge with natural zeolites in a rotary drum reactor. *Bioresource Technology*, 102(2), 1447–1454.
- Volesky, B. (1990a). Biosorption and biosorbents. In: *Biosorption of Heavy Metals*. Volesky, B. (Ed.). Florida, CRC press, 3–5.
- Volesky, B. (1990b). Removal and recovery of heavy metals by biosorption. In: *Biosorption of Heavy Metals*. Volesky, B. (Ed.). Florida, CRC press, 8–43.
- Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 203–216.
- Volesky, B. (2004). Equilibrium biosorption performance. In: *Sorption and biosorption* BV-Sorbex, Inc., Montreal, 103–116.
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water Research*, 41(18), 4017–4029.
- Volesky, B., Weber, J., & Park, J. M. (2003). Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research*, 37, 297–306.
- Vučurović, B., Rajaković, Lj., i Rajković, M. (1994). *Analitička hemija kvalitativna hemijska analiza*. Gligorijević, K., Karljiković-Rajić, V. (Ed.). Grifon, Beograd.

- Vukadinović, S. i Popović, J. (1996). *Matematička statistika*. Jovanović, D., i Teodorović, D. (Ed.). Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Wahab, M. A., Jellali, S., & Jedidi, N. (2010). Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresource Technology*, *101*, 5070–5075.
- Wan Ngah, W. S., & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a Review. *Bioresource Technology*, *99*, 3935–3948.
- Wang, J. L. (2002). *Immobilization techniques for biocatalysts and water pollution control*. Science Press, Beijing.
- Wang, J., & Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a Review. *Biotechnology Advances*, *24*(5), 427–451.
- Wang, J., & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, *27*(2), 195–226.
- Wang, J. (2002). Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Sacchromyces cerevisiae*. *Process Biochemistry*, *37*, 847–850.
- Wang, L. K. Chen, J. P. Shamma, N. K. & Hung, Y. T. (2009). *Heavy Metals in the Environment*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Wang, T. C., Weissman, J. C., Ramesh, G., Varadarajan, R., & Benemann, J. R. (1996). Parameters for removal of toxic heavy metals by water milfoil (*Myriophyllum spicatum*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *57*, 779–786.
- Wang, X. S., Li, Z. Z., & Sun, C. (2008). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by lowcost biosorbents: Marine macroalgae and agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials*, *153*, 1176–1184.
- Warner, C. L., Chouyyok, W., Mackie, K. E., Neiner, D., Saraf, L. V., Droubay, T. C., Warner, M. G., & Addleman, S. R. (2012). Manganese doping of magnetic iron oxide nanoparticles: tailoring surface reactivity for a regenerable heavy metal sorbent. *Langmuir*, *28*, 3931–3937.
- Watertrain (2014). Watertrain. http://www.watertrain.co.uk/why_watertrain.asp
Pristupljeno 31.12.2014.
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption of carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division - American Society of Civil Engineers*, *89*, 31–60.

- Wei, Y.-L., Lee, Y.-C., Yang, Y.-W., & Lee, J.-F. (2004). Molecular study of concentrated copper pollutant with a compost. *Chemosphere*, 57(9), 1201–1205.
- WHO, (1992). *Cadmium-Environmental Aspects*. Geneva: WHO World Health Organization Environmental Health Criteria 135.
- WHO, (2003). Zinc in Drinking-water (Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*).
- WHO, (2004). Copper in Drinking-water (Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*).
- WHO, (2005). Nickel in Drinking-water (Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*).
- WHO, (2007). *Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution* (p. 144).
- WHO, (a). (2011). Guidelines for Drinking-water Quality WHO 2011 fourth edition.
- WHO, (b). (2011). Lead in Drinking-water (Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*).
- WHO/IPCS, (1995). *Inorganic lead*. Geneva: WHO World Health Organization Environmental Health Criteria 165.
- William, F., & Sunderman, J. (1988). Nickel. In: *Biological Monitoring of Toxic Metals*. R. Clarkson, P. R., Friberg, T. W. Gunnar, L., Sager, F. N. (Ed.). Plenum Press, New York and London, 265–282.
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., & Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265(1-3), 126–134.
- Wulfsberg, G. (1987). *Principles of Descriptive Chemistry*. Brooks/Cole Publishing, Monterey CA.
- Xin, H., Nai-yun, G., Qiao-li, Z. (2007). Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1287–1292.
- Xu, D., Tan, X. L., Chen, C. L., & Wang, X. K. (2008). Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Applied Clay Science*, 41(1), 37-46.

- Yakout, S. M., & Elsherif, E., (2010). Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons. *Carbon: Science and Technology*, 1, 144–153.
- Yan, C. Z., Wang, S. R., Zeng, A. Y., Jin, X. C., Xu, Q. J., & Zhao, J. Z. (2005). Equilibrium and kinetics of copper (II) biosorption by *Myriophyllum spicatum* L. *Journal of Environmental Sciences-China*, 17(6), 1025–1029.
- Yan, C. Z., Zeng, A. Y., Jin, X.C., Wang, S. R., Xu, Q. J., & Zhao, J. Z. (2006). Equilibrium sorption isotherm for Cu^{2+} onto *Hydrilla verticillata* Royle and *Myriophyllum spicatum*, *Huan Jing Ke Xue*, 27(6), 1068–1072.
- Yan, C., Li, G., Xue, P., Wei, Q., & Li, Q. (2010). Competitive effect of Cu(II) and Zn(II) on the biosorption of lead(II) by *Myriophyllum spicatum*. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 721–728.
- Yan, G., & Viraraghavan, T. (2003). Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Research*, 37(18), 4486–4496.
- Yang, F., Liu, H., Qu, J., & Chen, J. P. (2011). Bioresource technology preparation and characterization of chitosan encapsulated *Sargassum* sp. biosorbent for nickel ions sorption. *Bioresource Technology*, 102(3), 2821–2828.
- Yetilmezsoy, K., & Demirel, S. (2008). Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera* L.) shells. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1288–1300.
- Yu, J., Tong, M., Sun, X., & Li, B. (2007). Cystine-modified biomass for Cd(II) and Pb(II) biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 277–284.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E., & Resch, C. T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1549–1562.
- Zafar, M. N., Aslam, I., Nadeem, R., Munir, S., Rana, U. A., & Khan, S. U.-D. (2015). Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 46, 82–88.
- Zhang, M. (2011). Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 361–368.
- Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z., & Shi, J. (2006). Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 279(1-3), 238–246.

BIOGRAFIJA AUTORA



Jelena Milojković je rođena 24.02.1977. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i Prvu beogradsku gimnaziju. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 1995. godine, odsek Biohemijско inženjerstvo i biotehnologija. Diplomirala je u decembru 2003. godine (sa prosečnom ocenom 8,05), kada je odbranila diplomski rad pod nazivom „Supresija rasta *Listeria monocytogenes* IM2002 u prisustvu protektivnih agenasa“, sa ocenom 10. Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na studijskom programu Inženjerstvo zaštite životne sredine, upisala je školske 2007/2008. Položila je sve ispite predviđene planom i programom za doktorske studije, sa prosečnom ocenom 9,75.

Jelena Milojković je od 04.02.2008. zaposlena u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina - ITNMS, u Službi sistema menadžmenta kvalitetom, a od 08.09.2010. je šef ove Službe.

Jelena Milojković je koautor dva poglavlja u monografijama međunarodnog značaja, 32 rada objavljenih u naučnim časopisima, od čega 23 rada u časopisima međunarodnog značaja i 9 radova u časopisima nacionalnog značaja i 49 naučnih saopštenja u zbornicima sa međunarodnih skupova.

Govori engleski jezik i koristi ruski jezik.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Јелена Милојковић _____

број индекса _____ 8/2007 _____

Изјављујем

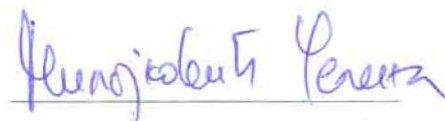
да је докторска дисертација под насловом

БИОСОРПЦИЈА ОДАБРАНИХ ТЕШКИХ МЕТАЛА КОМПОСТОМ *Myriophyllum spicatum*

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација 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 и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____ 19. 06. 2015. _____



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Јелена Милојковић _____

Број индекса _____ 8/2007 _____

Студијски програм _____ Инжењерство заштите животне средине _____

Наслов рада _____ **БИОСОРПЦИЈА ОДАБРАНИХ ТЕШКИХ МЕТАЛА
КОМПОСТОМ *Myriophyllum spicatum*** _____

Ментор _____ др Мирјана Ристић, редовни професор ТМФ _____

Потписани/а _____ Јелена В. Милојковић _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____ 19. 06. 2015.

Милојковић Јелена

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

БИОСОРПЦИЈА ОДАБРАНИХ ТЕШКИХ МЕТАЛА КОМПОСТОМ

Myriophyllum spicatum

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

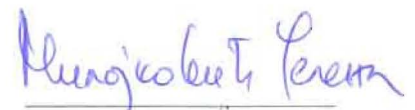
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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 заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____ 19. 06. 2015.



1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом, или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.