

UNIVERZITET U BEOGRADU

POLJOPRIVREDNI FAKULTET

Tatjana D. Šoštarić

UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ
VODENIH RASTVORA BIOSORBENTOM
NA BAZI KOŠTICA KAJSIJA KAO
OTPADNE BIOMASE

doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF AGRICULTURE

Tatjana D. Šoštarić

HEAVY METALS REMOVAL FROM
AQUEOUS SOLUTION BY BIOSORBENT
BASED ON APRICOT STONES WASTE
BIOMASS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije:

Mentor:

Dr Časlav Lačnjevac, redovni profesor,

Univerzitet u Beogradu,

Poljoprivredni fakultet, Zemun

Članovi komisije:

dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu

dr Zora Dajić Stevanović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu,

Poljoprivredni fakultet

dr Blažo Lalević, vandredni profesor

Univerzitet u Beogradu,

Poljoprivredni fakultet

dr Milan Kragović, naučni saradnik

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu

Datum odbrane:

Zahvaljujući Projektu 31003, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, pod nazivom "Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane", omogućen mi je naučno-istraživački rad iz oblasti biosorpcije, koji je uobličen u ovoj doktorskoj disertaciji. Ovom prilikom zahvaljujem se rukovodiocu projekta dr Mirjani Stojanović i celom projektnom timu. Takođe, se zahvaljujem svom mentoru Časlavu Lačnjevcu i profesorki Zori Stevanović Dajić na svesrdnoj pomoći i angažovanju. Zahvaljujem se kolegi dr Milanu Krgoviću na nesebičnoj pomoći i savetima.

Pošto je eksperimentalni rad vršen u laboratorijama za hemijska, fizičko-hemijska ispitivanja i pripremu mineralnih sirovina ITNMS-a, želim da se od srca zahvalim svim ljudima koji su mi pomogli: Snežani Zildžević, Jeleni Petrović, Dobrili Janković, Ljiljani Petronijević, Jovici Stojanoviću, Mariji Đošić, Ljubiši Andriću, Sonji Milićević, Vladanu Miloševiću, Miroslavu Ćosoviću, Blaženku Rašković i dr.

Zahvaljujem se dr Ferencu Pastoru sa Hemijskog fakulteta i dr Davoru Lončareviću sa IHTM-a na savetima i sugestijama.

Na strpljenju i velikoj podršci se zahvaljujem svojim kolegama i bliskim prijateljima Aleksandru Ćosoviću, Vladimiru Adamoviću, Zorici Lopičić i Jeleni Avdalović.

Veliko hvala Mariji Petrović sa kojom sam delila dobro i zlo tokom laboratorijskih ispitivanja.

Hvala mojim roditeljima na neiscrpnj podršci i neizmernoj ljubavi.

Doktorska disertacija je posvećena Šoletu, Sofiji i Marti bez kojih ništa ne bi imalo smisao.

Naslov doktorske disertacije: Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora biosorbentom na bazi koštice kajsije kao otpadne biomase

Rezime

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je mogućnost upotrebe biosorbenta na bazi endokarpa koštica kajsije *Prunus armeniaca* L. u svrhu uklanjanja Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora. Koštice kajsija (KK) su poreklom iz fabrike za preradu sokova „Vino Župa” iz Aleksandrovca, gde su klasifikovane kao otpadni materijal iz procesa prerade voća. U cilju dobijanja biosorbenta sa što boljim sorpcionim karakteristikama KK je tretiran rastvorom NaOH. Serijom eksperimenata odabrani su optimalni parametri modifikacije (početna koncentracija NaOH 1 mol/L; odnos čvrsto/tečno 1:20; vreme kontakta 180 minuta) i dobijen je modifikovani materijal KKM. Izvršena je karakterizacija i upoređivanje KK i KKM. Rezultati hemijskih analiza su potvrdili da je posledica baznog tretmana razlaganje hemiceluloze (19,23 i 3,52% kod KK i KKM, respektivno), što su i FT-IR spektri potvrdili (pik na 1730 cm⁻¹, koji ukazuje na C=O vezu koja potiče od estarske grupe u hemicelulozi, se kod KKM gubi). Takođe, bazni tretman je doveo do uklanjanja masti i voskova sa površine biomaterijala, što je potvrđeno hemijskom analizom i FT-IR i SEM analizama. Posledica baznog tretmana je i povećanje tačke nultog naelektrisanja i promena odnosa količine kiselih i baznih grupa na površini KKM. Kod KK sadržaj ukupnih kiselih grupa je veći u odnosu na KKM (1,619 mmol/g i 0,317 mmol/g, respektivno), dok je kod KKM obrnuto: sadržaj ukupnih baznih grupa je veći nego kod KK (0,309 mmol/g i 0,037 mmol/g, respektivno). Rezultati živine porozimetrije su potvrdili da je nakon baznog tretmana kod KKM došlo do povećanja zapremine pora (sa 218 na 270 mm³/g), povećanja prosečnog prečnika pora (sa 393 na 468 nm) i poroznosti (sa 25 na 30 %). KKM je ispitano kao biosorbent za uklanjanje Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora. Ispitani su osnovni parametri koji utiču na proces biosorpcije (pH, kontaktno vreme, koncentracija biosorbenta, granulacija). Utvrđeni su optimalni parametri: pH=5,0; vreme kontakta 120 minuta, odnos čvrsto/tečne faze

0,1g/50mL, granulacija <0,8mm. Tokom sorpcije jona metala od strane KKM, utvrđeno je otpuštanje izmenjivih katjona alkalnih i zemno alkalnih metala, a rezultati su pokazali da je kapacitet katjonske izmene kod KKM (29,51 meq/100g) skoro 5 puta veći nego kod KK (6,72 meq/100g). Vezivanje jona ispitivanih metala na KKM je kompleksno, tako da se pri nižim polaznim koncentracijama odvija jonska izmena sa jonima natrijuma, dok na višim polaznim koncentracijama ovo nije jedini mehanizam. Rezultati su pokazali da je sorpcioni kapacite viši kod KKM u odnosu na KK i da se eksperimentalno dobijeni rezultati kod KKM poklapaju sa Freundlich-ovim modelom izotermi za sve tri vrste ispitivanih jona metala. Eksperimentalno dobijeni kinetički podaci odgovaraju modelu pseudo-drugog reda. Uticaj temperature je mali ali dovoljan da sa porastom raste sorpcioni kapacitet za sve ispitivane metale. Sa ciljem da se utvrdi efikasnost biosorbenta KKM u složenim sistemima nalik realnim efluentima, ispitan je međusobni uticaj jona metala na efikasnost biosorpcije u binarnim i ternarnim sistemima. Kao posledica kompeticije za dostupna aktivna mesta na površini KKM među jonima postoji antagonizam. Supresija sorpcije drugim jonima metala najmanje je izražena kod olova a najviše kod cinka, tako da adsorpcija jona na KKM opada u sledećem nizu: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II). Radi praktične primene biomasa KKM je imobilisana u Na alginatu. Kao vezivno sredstvo za dobijanje kompaktnih granula pogodnih za realni sistem pridodat je bentonit i dobijene granule su ispitane u šaržnom i realnom sistemu. Predloženi model konvertovanja i modifikacije koštice kajsije, kao otpada iz prehrambene industrije, u biosorbente odabranih teških metala iz vodenih sistema, ujedno doprinosi zaštiti životne sredine kroz održivo upravljanje i zbrinjavanje otpada poreklom iz prehrambenog sektora.

Ključne reči: otpadna biomasa, *Prunus armeniaca* L., lignocelulozni materijali, biosorpcija, teški metali

Naučna oblast: Biotehničke nauke

Uža naučna oblast: Biotehnologija

UDK: 628.4.042+634.21]:628.35(043.3)

Title: Heavy metals removal from aqueous solution by biosorbent based on apricot stones waste biomass

Abstract

In this doctoral thesis, use of apricot (*Prunus armeniaca* L.) stone endocarp as possible biosorbent for the removal of Cu(II), Zn(II) and Pb(II) ions from aqueous solution was examined. Apricot stones are from "Vino Župa" Inc. Aleksandrovac where it is classified as a waste product from fruit processing. In order to get biosorbent with highest sorption performances this waste material was treated with solution of NaOH. In a series of experiments optimal modification parameters were determined (initial concentration 1mol/L NaOH; solid/liquid ratio 1:20; contact time 180 minutes) and modified material was obtained (KKM).

Characterization and comparison of both material, native (KK) and modified (KKM), was performed. Results of chemical analysis as well as FT-IR spectra, showed that disintegration of hemicellulose occurs as a result of alkaline treatment (decrease of hemicellulose content from 19.23% in KK to 3,52% in KKM; FT-IR spectrum shows loss of 1730 cm^{-1} peak in KKM, that shows -C=O group in hemicellulose). FT-IR and SEM analysis showed that with alkaline treatment wax and oils are removed from the surface of the biomaterial. Point of zero charge also rose as a consequence of alkaline treatment. Concentration of total acidic groups is higher in KK than in KKM (1.619 mmol/g and 0.317 mmol/g, respectively), while in KKM total concentration of basic groups is higher than in KK (0.309 mmol/g and 0.037 mmol/g, respectively). Results of porosimetry confirmed that after alkaline treatment pore volumes increased in KKM (from 218 to 270 mm^3/g), as well as pore diameters (from 393 to 468 nm) and porosity (from 25 to 30%). KKM was examined as a biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II) and Pb(II) ions from water solutions. Parameters that affect biosorption were varied (pH, contact time, concentration of biosorbent, granulation) and optimum values for each parameter were established: pH=5,0; contact time 120 minutes; solid/liquid ratio 0,1g/50mL; granulation <0,8mm. During sorption of metal ions by KKM, release of alkali and

earth alkali cations occurred and results showed that cation exchange capacity is 5 times higher in KKM (29,51 meq/100g) than in KK (6,72 meq/100g). Bonding mechanism of investigated metal ions to KKM is complex, hence in lower initial concentrations it is conducted by ion exchange between metal ions and Na ions, while at higher initial concentrations this is not the only mechanism. Results showed that sorption capacity is higher in KKM than in KK and the experimentally obtained results fit well with Freundlich isotherm model for all three metal ions. Experimentally obtained kinetic results fit well to pseudo-second order model. Although temperature affect is not very high still contributes to increase of sorption capacity for all three investigated metal ions.

In order to establish efficiency of KKM as a biosorbent in complex systems similar to real effluents, mutual influence of metal ions was investigated in binary and ternary systems. As a result of competition between ions for active sites on KKM surface antagonism exist. The affinity of the target metals to the KKM surface was in descending order: Pb(II)>Cu(II)>Zn(II). For practical application KKM biomass was immobilized in sodium alginate. To get compact granules suitable for real systems bentonite was added as a bonding agent. Obtained granules were investigated in batch system and in real effluents. Suggested model of conversion and modification of apricot stones, as a waste material from food industry, in to efficient biosorbent for investigated heavy metals from water solutions, also contributes to environment protection through sustainable management and care for food industry waste.

Kew words: waste biomass, *Prunus armeniaca* L., lignocellulosic biomaterials, biosorption, heavy metals

Scientific area: Biotechnical Science

Scientific sub-area: Biotechnology

UDC number: 628.4.042+634.21]:628.35(043.3)

Sadržaj

1. UVOD	1
2. PREGLED LITERATURE	4
2.1 Teški metali u životnoj sredini	4
2.1.1 Poreklo teških metala u atmosferi	4
2.1.2 Poreklo teških metala u vodama	5
2.1.3 Poreklo teških metala u zemljištu	5
2.2 Toksičnost teških metala	7
2.2.1 Bakar (Cu)	7
2.2.2 Cink (Zn)	9
2.2.3 Olovo (Pb)	9
2.3 Ponašanje teških metala u vodenoj sredini	10
2.3.1 Upravljanje vodama u Republici Srbiji	13
2.3.2 Poreklo zagađenja teškim metalima u akvatičnim ekosistemima u RS ..	16
2.3.3 Posledice zagađenja teškim metalima u akvatičnim ekosistemima	23
2.3.4 Prečišćavanje otpadnih voda zagađenih teškim metalima	24
2.4 Biosorpcija	26
2.4.1 Faktori koji utiču na proces biosorpcije	28
2.4.2 Hemijske grupe odgovorne za biosorpciju	31
2.4.3 Mehanizmi biosorpcije	34
2.4.4 Primena biosorpcionih tehnologija	35
2.4.5 Prednosti i nedostaci biosorpcije	37
2.5 Modelovanje procesa biosorpcije	38
2.5.1 Langmuir-ova sorpciona izoterma	38
2.5.2 Freundlich-ova sorpciona izoterma	40
2.5.3 Hemijska kinetika	41
2.5.4 Termodinamika	45
2.6 Biosorbenti	47
2.6.1 Otpadna biomasa kao značajan izvor biosorbenata	49
2.6.2 Fizičke i hemijske karakteristike lignocelulozne biomase	52
2.6.3 Celuloza	53
2.6.4 Hemiceluloza	59
2.6.5 Lignin	60
2.6.6 Hemijske interakcije između komponenti lignoceluloze	63
2.6.7 Lignocelulozni otpad kao potencijalni biosorbent	65
2.6.8 Funkcionalne grupe odgovorne za vezivanje teških metala i mehanizmi biosorpcije kod lignoceluloznih materijala	66
2.6.9 Modifikacije lignoceluloznih biomaterijala	67
2.7 Endokarp kajsije (<i>Prunus armeniaca</i> L.) kao biosorbent za uklanjanje teških metala	72
2.7.1 Mesto kajsija u sistematici biljaka	72
2.7.2 Morfološke osobine kajsija - <i>Prunus armeniaca</i> L.	72
2.7.3 Proizvodnja i upotreba kajsija	75
2.7.4 Biosorpcija teških metala pomoću endokarpa kajsija	78

3. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA.....	79
4. MATERIJAL I METODE.....	80
4.1 Materijali.....	81
4.2 Dobijanje biosorbenta (KK).....	81
4.3 Dobijanje modifikovanog biosorbenta (KKM).....	81
4.3.1 Ispitivanje parametara modifikacije.....	81
4.4 Uporedna karakterizacija biosorbenta KK i KKM.....	83
4.4.1 Određivanje sadržaja vlage.....	83
4.4.2 Određivanje sadržaja suve materije.....	83
4.4.3 Određivanje sadržaja pepela.....	84
4.4.4 Određivanje sadržaja sirovih proteina.....	84
4.4.5 Određivanje sadržaja sirove masti.....	84
4.4.6 Određivanje hemijskog sastava KK i KKM.....	85
4.4.7 Određivanje sadržaja supstanci rastvornih u acetonu.....	86
4.4.8 Određivanje sadržaja lignina.....	86
4.4.9 Određivanje sadržaja holoceluloze.....	86
4.4.10 Određivanje sadržaja celuloze.....	87
4.4.11 Određivanje sadržaja hemiceluloze.....	87
4.4.12 Elementarna analiza.....	87
4.4.13 Određivanje sadržaja metala u KK i KKM.....	88
4.4.14 Određivanje kapaciteta izmene katjona kod KK i KKM.....	88
4.4.15 Određivanje pH suspenzije.....	88
4.4.16 Određivanje pH nultog naelektrisanja (pH_{PZC}).....	89
4.4.17 Boehm-ove titracije.....	89
4.5 Instrumentalne metode korišćene za uporednu karakterizacije biosorbenata KK i KKM.....	90
4.5.1 Rendgenska difrakciona analiza (XRD).....	90
4.5.2 Termijska analiza.....	91
4.5.3 Određivanje specifične površine i poroznosti živinom porozimetrijom.....	91
4.5.4 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzivnim detektorom X-zraka (SEM-EDS).....	92
4.5.5 Infracrvena spektroskopijasa Furijeovom transformacijom (FTIR).....	93
4.6 Biosorpcija Cu(II), Pb(II) i Zn(II) jona upotrebom KKM.....	93
4.6.1 Priprema osnovnih i radnih rastvora.....	93
4.6.2 Eksperiment u šaržnom sistemu.....	94
4.7 Ispitivanje uticaja različitih parametara na proces biosorpcije.....	95
4.7.1 Uticaj granulacije na sorpciju Cu(II), na uklanjanje jona metala.....	95
4.7.2 Uticaj pH vrednosti na uklanjanje jona metala.....	95
4.7.3 Uticaj koncentracije biosorbenta na uklanjanje jona metala.....	95
4.7.4 Uticaj kontaktnog vremena i kinetika sorpcije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona pomoću KKM.....	96
4.7.5 Uticaj početne koncentracije ispitivanih metala na biosorpcioni kapacitet KKM.....	96
4.7.6 Međusobni uticaj jona metala na njihovo uklanjanje upotrebom KKM.....	97
4.8 Regeneracija i ponovna upotreba biosorbenta.....	98
4.9 Imobilizacija biomase u alginatu.....	99
4.9.1 Eksperimenti sa imobilisanom biomasom.....	99

4.9.2 Eksperimenti sa imobilisanom biomasom i bentonitom	100
5. REZULTATI I DISKUSIJA	102
5.1 Optimizacija uslova modifikacije biosorbenta	103
5.1.1 Uticaj koncentracije NaOH	103
5.1.2 Uticaj odnosa čvrste i tečne faze tokom procesa modifikacije	105
5.1.3 Uticaj vremena tretmana	106
5.2 Karakteristike prirodne (KK) i modifikovane biomase (KKM).....	108
5.2.1 Ispitivanje hemijskog sastava i strukture KK i KKM.....	109
5.2.2 Tačka nultog naelektrisanja	113
5.2.3 Boehm-ove titracije	115
5.2.4 Rendgenska difrakciona analiza (XRD)	120
5.2.5 Termijske analize	122
5.2.6 Određivanje specifične površine i poroznosti uzoraka	125
5.2.7 SEM-EDX analize.....	128
5.2.8 FTIR analiza biosorbenta KK i KKM	133
5.3 Primena biosorbenta KKM za uklanjanje Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona.....	139
5.3.1 Uticaj granulacije na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona	139
5.3.2 Uticaj pH na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona.....	140
5.3.4 Uticaj koncentracije biosorbenta na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona	143
5.3.3 Uticaj kontaktnog vremena na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona	144
5.3.4 Kinetika sorpcije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona na KKM.....	146
5.3.5 Uticaj početne koncentracije jona teških metala u rastvoru na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona	156
5.3.6 Izoterme sorpcije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona na KKM	157
5.3.7 Jonska izmena prilikom sorpcije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona na KKM.....	164
5.3.8 Termodinamika sorpcije na KKM	167
5.4 Međusobni uticaj jona metala na proces biosorpcije.....	173
5.5 Desorpcija i regeneracija biosorbenta KKM.....	177
5.6 Imobilizacija biomase KKM.....	178
5.7 Da li je biosorpcija pogodna za uklanjanje teških metala iz realnih efluenata?	183
6. ZAKLJUČAK.....	187
7. LITERATURA.....	191
BIOGRAFIJA.....	213

1. UVOD

U industriji prerade voća generišu se znatne količine čvrstog organskog otpada (koštice, voćna pulpa, ljuske, itd) koje mogu biti isplative sa ekonomskog i ekološkog aspekta. U cilju minimizacije ove vrste otpada, moguće je izvršiti reciklažu i izdvojiti komponente koje se mogu dalje upotrebljavati kao što su pektin, vlakna, antioskidanti i dr. Međutim, često lignocelulozni deo čvrstog otpada ostaje u velikim količinama neupotrebljen. Eliminacija ovakvog otpada i njegova ponovna upotreba doprinela bi rešavanju problema deponovanja, te je s toga u eksperimentalnom radu ove doktorske disertacije korišćena otpadna biomasa (endokarp koštica kajsija), poreklom iz fabrike sokova „Vino Župa“ Aleksandrovac, gde se prema dostupnim podacima, samo tokom letnje sezone generiše oko 2500 t različitih otpadnih koštica, na mesečnom nivou.

Kako se poslednjih godina velika pažnja posvećuje ispitivanju mogućnosti upotrebe različitih otpadnih biomaterijala u svrhu uklanjanja teških metala (zbog njihove visoke toksičnosti, postojanosti i tendencije ka bioakumulaciji), istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji usmerena su na ispitivanja mogućnosti razvoja biosorbenta na bazi endokarpa koštica kajsija, kao otpadne biomase u svrhu uklanjanja Cu(II), Pb(II) i Zn(II) jona iz vodenih rastvora.

Imajući u vidu navedeno, plan rada ove doktorske disertacije sastojao se iz nekoliko segmenata: pripreme sirove biomase i odabira adekvatnog predtretmana; uporedne karakterizacije prirodnog i modifikovanog materijala; ispitivanje modifikovanog materijala za uklanjanje odabranih jona teških metala iz vodenih rastvora i ispitivanje uticaja procesnih parametara u šaržnom sistemu; modelovanje biosorpcionih eksperimentalnih rezultata (primena kinetičkih i izotermkih modela) kao i ispitivanje termodinamike biosorpcionog procesa radi utvrđivanja prirode interakcija jona teških metala sa aktivnim mestima na površini biosorbenta; odabir najefikasnijeg desorpcionog sredstva za rekuperaciju vezanih metala i regeneracija biosorbenta; definisanje optimalnih parametara za dobijanja biosorbenta u formi granula i primene razvijenog biosorbenta u realnom efluentu.

Tokom realizacije istraživanja, za karakterizaciju biomaterijala primenjene su različite fizičko-hemijske analize (elementarna analiza, određivanje sadržaja vlage, pepela, suve materije, proteina, sirove masti, celuloze, lignina i hemiceluloze, sadržaja makro i mikro elemenata, određivanje tačke nultog naelektrisanja) kao i različite instrumentalne tehnike: Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FT-IR) za determinacija funkcionalnih grupa na površini biosorbenta; Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je korišćena za dterminaciju morfoloških karakteristika površine biosorbenta i energetska disperziona spektroskopija (EDS) za ispitivanje kvalitativnog i semikvantitativnog elementarnog sastava površine čvrstih uzoraka; Rendgenska difrakciona analiza (XRD) je korišćena za karakterizaciju prirodnog i modifikovanog biosorbenta; Razlike u termičkoj stabilnosti biosorbenta pre i posle procesa modifikacije utvrđene su termijskom analizom (TG/DTA); Živina porozimetrija je korišćena za određivanje specifične površine i poroznosti prirodnog i tretiranog materijala; Određivanje koncentracija ispitivanih metala tokom svih ispitivanja vršena su primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS).

Istraživanjima tokom realizacije teme razvijena je metoda modifikacije za dobijanje biosorbenta boljih adsorpcionih svojstva u odnosu na početni prirodni materijal. Proširena su fundamentalna znanja u vezi posledica koji alkalni tretman ima na lignocelulozne biomaterijale. Takođe, istraživanja u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju doprinos u razumevanju mehanizama biosorpcije ispitivanih jona teških metala od strane lignoceluloznih materijala.

Ova doktorska disertacija je realizovana u okviru projekta Ministarstva za nauku i tehnološkog razvoja Republike Srbije TR 31003 pod nazivom „Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane“ (2011-2016).

Eksperimentalni rad je realizovan u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, u laboratorijama za hemijska, fizičko-hemijska ispitivanja i pripremu mineralnih sirovina. Deo karakterizacije koji se odnosi na XRD, i analizu morfoloških karakteristika metodom elektronske mikroskopije izvođena su na Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu, dok su

analize živine porozimetrije rađene na IHTM-u, na Prirodno-matematičkom fakultetu u Beogradu.

Rezultati proistekli iz ove doktorske disertacije su objavljeni u međunarodnim i domaćim časopisima.

2. PREGLED LITERATURE

2.1 Teški metali u životnoj sredini

Prisustvo teških metali u životnoj sredini je posledica neminovnih procesa u prirodi, kao što su rastvaranje minerala, vulkanske erupcije, šumski požari i sl. Međutim, mnogo veći i dramatičniji uticaj na prisustvo teških metala u životnoj sredini ima ljudska delatnost, putem eksploatacije ruda, prerade metala, sagorevanjem fosilnih goriva, kroz upotrebu organskih i mineralnih đubriva, kroz odlaganje komunalnog otpada itd. (*Šćiban, 2013*). Prirodni procesi oslobađaju razne elemente iz zemljine kore, a migracije ovih elemenata (uključujući metale i njihove soli) iz litosfere u hidrosferu, atmosferu i biosferu, predstavljaju biogeochemijske cikluse metala (*Kastori, 1997*). Čovek je svojom aktivnošću poremetio biogeochemijske cikluse mnogih teških metala, što je dovelo do toga da je odnos između antropogene i prirodne emisije za mnoge metale veći od 1 (Cu, Hg, V, Zn), oko 5 (Cd) i čak preko 20 (Pb) (*Nriagu i Pacyna, 1988*).

2.1.1 Poreklo teških metala u atmosferi

Najveći antropogeni izvori teških metala u atmosferi su termoenergetski objekti koji sagorevaju fosilna goriva i industrijski objekti obojene i crne metalurgije. Sagorevanjem uglja u termoelektranama, industrijskim kotlovima, raznim ložištima, emituju se značajne količine Hg, Mo, Se, kao i As, Cr, Mn, Sb i Tl u atmosferskim aeroslima (*Kastori, 1997*). Sagorevanjem nafte emituju se V, Ni i Sn, dok proizvodnja obojenih metala daje dobrinos emisiji Pb, As, Cd, Cu i Zn. Iz industrije gvožđa i čelika emituju se Cr i Mn (*Nriagu i Pacyna, 1988*).

Teški metali kao što su As, Cd, Cu, Pb i Zn se prvenstveno putem atmosfere transmituju u biosferu (*Nriagu, 1992*). Sa izuzetkom Hg koja se u atmosferi nalazi u gasovitoj fazi, čak 70% mase As, Cd, Pb i Zn se emituje u atmosferu kao fine čestice, prečnika manjeg od 0,95 μm (*Bartinicki i sar., 1993*). Ove čestice se zadržavaju u atmosferi duže od 24 časa i mogu se transportovati na rastojanja od 1000 do 2000

km pre nego što se uklone depozicijom iz donjih slojeva atmosfere (*Alcamo, 1992*). Dakle, u troposferi (čija je visina 10 km od površine Zemlje) odigravaju se najintenzivniji procesi transporta suve i mokre depozicije.

Od posebnog ekološkog značaja su „kisele kiše“ koje osim što mogu da sadrže teške metale, mogu da utiču na transport teških metala iz zemljišta i sedimenata u podzemne vode (*Nriagu i sar., 1982*).

2.1.2 Poreklo teških metala u vodama

Sastav prirodnih voda je definisan mnoštvom procesa koji se odigravaju u životnoj sredini (fizičkih, hemijskih i bioloških). Erozijska, rastvaranje minerala, procesi taloženja i/ili promene jonske sile (ulivanje u more), aktivnost vodenih organizama, razmena gasova sa atmosferom i ljudska aktivnost – sve su to procesi koji utiču na sastav voda, pa stoga i na sadržaj teških metala (*Kastori, 1997*). Ako se za sastav podzemnih voda može reći da je konstantan, onda za sastav atmosferskih vode možemo reći da je veoma podložan brzim i složenim promenama. Rečna voda, pored činjenice da se nalazi u stalnoj interakciji sa atmosferom, u svom toku dolazi u kontakt sa raznovrsnim geološkim materijalom i njen sastav je podložan krupnim promenama, posebno su intenzivne promene na granicama različitih sredina slatkovodne/slane, oksidne/anoksidne i sl. (*Kastori, 1997*). Faktori koji utiču na prisustvo teških metala u vodama mogu biti već pomenuti atmosferski, zatim geološki, biološki i antropogeni.

2.1.3 Poreklo teških metala u zemljištu

Teški metali u zemljištu predstavljaju veliku opasnost za životnu sredinu, jer mnogi od njih su postojani duži niz godina. Neki od glavnih izvora teških metala u zemljištima su: atmosferski polutanti iz motornih vozila, deponije pepela nastale nakon sagorevanja fosilnih goriva, mineralna đubriva i pesticidi, organska đubriva, deponije urbanog i industrijskog otpada, metalurške industrije, rudnici i topionice obojenih metala, atmosferski talozi i sl.

Rast i razviće biljaka zavisi od plodnosti zemljišta, koja je uslovljena sadržajem organske materije i delatnošću mikroorganizama. Zahvaljujući mikroorganizmima u zemljištu se stvaraju različite fiziološki aktivne materije neophodne biljkama: vitamini, auksine, giberalini, enzime, aminokiseline itd. Ove stimulatívne materije povećavaju intenzitet disanja biljnog tkiva, aktivnost enzima, stimuliše fotosintezu, pospešuju iskorišćavanje hranjivih materija od strane korenastog sistema, povećavaju otpornost i prinos biljaka (*Kastori, 1997*). Nažalost, sa naglim razvojem savremenih tehnologija, u zemljište dospevaju, pored korisnih, opasne i štetne materije, koje direktno ili indirektno deluju na mikroorganizme (*Kastori, 1997*). Među njima se izdvajaju teški metali koji mogu da imaju izrazito toksičan efekat na mikroorganizme, stoga ako se ne spreči njihovo unošenje u zemljište, to može da ima katastrofalne posledice po biogenost i plodnost zemljišta. Stepén delovanja teških metala na mikroorganizme zavisi od koncentracije i vrste elemenata, samog zemljišta, grupe mikroorganizama, od prisustva drugih hemijskih jedinjenja i sl.

Premda, su mikroorganizmi razvili mehanizme zaštite od nepovoljnog uticaja teških metala (bioadsorpcija, bioakumulacija i vezivanje teških metala pomoću produkata metabolizma) i sposobni su da umanje njihovu toksičnost te omoguće da se odvija proces humifikacije i dehumifikacije, sa druge strane mikroorganizmi mogu da transformišu neorganska jedinjenja teških metala u veoma toksična organometalna jedinjenja, što predstavlja veliku opasnost za živi svet.

* * *

Pošto se atmosfera, hidrosfera i litosfera međusobno prožimaju, teški metali dospeli u životnu sredinu će se distribuirati u svakom od ovih medijuma na osnovu svojih različitih fizičko-hemijskih osobina i postojanosti. Distribucija teških metala je uslovljena, pored njihovih fizičko-hemijskih karakteristika, i procesima transporta i transformacija u životnoj sredini. Transport se odvija putem različitih hemijskih (rastvaranje u vodi, volatilizacija u atmosferu, adsorpcija na sedimentu i inkorporacija u lance ishrane) i fizičkih procesa (advekcija, difuzija i disperzija). Od najznačajnijih transformacija svako je bioakumulacija i biomagnifikacija. Bioakumulacija se javlja u organizmima kada brzina unosa polutanta prevaziđe

sposobnost organizma da ga ukloni kroz metaboličke funkcije, razblaženje ili ekskreciju, tako da se višak skladišti u organizmu (*Dalmacija i Agbaba, 2008*). Kao posledica bioakumulacije može doći do pojave biomagnifikacije kroz lance isharane. Biomagnifikacija se dešava putem transfera polutanta sa jednog organizma na drugi organizam koji je na višem trofičkom nivou.

2.2 Toksičnost teških metala

Toksičnost metala potiče od njihove hemijske prirode. Veoma lako se apsorbuju od strane živih organizama, kroz interakcije sa makromolekulima bioloških materijala formirajući jonske i vodonične veze. Takođe, moguće je i formiranje organometalnih jedinjenja i helata sa različitim konstituentima bioloških materijala. Posledica je ometanje i/ili inhibicija normalnih funkcija proteina, enzima, nukleinskih kiselina i destabilizacija ćelijskih funkcija.

2.2.1 Bakar (Cu)

U ljudskoj delatnosti, upotreba bakra veoma rasprostranjena, najviše kao provodnik električne struje, u izmenjivačima toplote, zatim za dobijanje legura, za delove vodovodnih instalacija. Jedinjenja bakra se koriste u sredstvima za zaštitu bilja, u industriji boja i veštačkih đubriva, kao aditivi u ishrani i sl. Najčešći put kojim bakar dospeva u životnu sredinu je iz rudničkih drenažnih voda i putem otpadnih tokova iz pogona za preradu metala. Potrebe za bakrom su u stalnom porastu, što utiče i njegovo povećano prisustvo u životnoj sredini (*Šćiban, 2013*).

Sa druge strane, bakar spada u neophodne mikroelemente, te je esencijalan za aktivnost različitih enzima, kao što su katalaze, superoksid dismutaze, peroksidaze, citohrom c oksidaze, feroksidaze, monoamin oksidaze i dopamin β monoooksigenaze (*Stern, 2010; Harvey i McArdle, 2008.*).

Međutim, u većim koncentracijama je izuzetno toksičan za žive organizme. Vodeni organizmi mogu da akumuliraju rastvoreni bakar direktnom apsorpcijom preko površine tela, dok se čestični oblik bakra unosi ingestijom kontaminirane hrane (*Wang i Fisher, 1999*). Ovo je razlog zašto je važno razmotriti i mogućnost

prenosa bakra putem lanaca ishrane jer putem biomagnifikacije veće koncentracije bakra će se pojaviti na višim trofičkim nivoima (*Magnusson i sar., 2007*). Poznato je da je veoma toksičan za cijanobakterije, zelene alge i gljive. Sa porastom koncentracije, bakar može biti toksičan i za biljke i za životinje. Bakar ima srednje izražen potencijal ka bioakumulaciji u biljkama, ali bez uočene biomagnifikacije (*Dalmacija i Agbaba, 2008*). Normalne koncentracije u biljnim tkivima su male (2-20 µg/g suve mase), ali u višim koncentracijama postaje toksičan za biljku (*Dalmacija i Agbaba, 2008*). Iako sisari nisu osetljivi na toksično dejstvo bakra kao vodeni organizmi, kod njih trovanje bakrom se manifestuje preko ciroze jetre, nekroze u bubrezima i moždanoj masi.

Ukoliko se nađe u površinskim vodama, bakar ima sposobnost da se veoma lako vezuje za minerale i organske materije. Naime bakar stvara vrlo stabilan kompleks sa huminskim materijama. Zbog toga su u slučaju bakra slobodni joni u vodi toksičniji od kompleksiranih jona (*Lövgren i Sjöberg, 1989*). U zemljištu bakar se vezuje za organsku materiju, gvožđe i mangan – okside, zemljišne silikate, glinu i druge minerale, a količina i distribucija ukupnog i pristupačnog bakra zavisi od tipa zemljišta i matičnog supstrata. Ovaj metal se dugotrajno zadržava u površinskom sloju zemljišta. Zemljišta bogata humusom fiksiraju i imobilišu bakar, formirajući organske komplekse čak i u uslovima visoke kiselosti, smanjujući njegovu dostupnost biljkama (*Mickovski-Stefanović, 2012*).

Zbog tretiranja plavim kamenom, površine koje su bile pod vinogradima u dalekoj prošlosti i dalje imaju značajno povišen sadržaj bakra, pa zemlje Evrope koje su poznate po uzgoju vinove loze imaju ozbiljne probleme zbog visoke akumulacije bakra u zemljištu i često bivaju prinuđeni da pristupe postupcima remedijacije zemljišta. Ovaj problem nije zaobišao ni vinograde u Vojvodini i u većini analiziranih vinograda sadržaj bakra se nalazi iznad zone rizika od 60 mg kg⁻¹, međutim još uvek ove količine nisu drastično povišene do te mere da zahtevaju remedijaciju zemljišta i izmeštanje vinograda (*Mickovski-Stefanović, 2012*). Maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) bakra u zemljištu iznosi 100 mg kg⁻¹ (*Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja, Sl. Glasnik RS 23/1994*).

2.2.2 Cink (Zn)

Poslednjih decenija prisustvo cinka u prirodi značajno je povećano kao posledica ljudske delatnosti. Ukupan sadržaj ovog elementa u zemljištu u velikoj meri zavisi od matičnog supstrata zemljišta, dok su glavni izvori zagađenja: rudnici, železare, otpadni muljevi iz poljoprivrede, kompostirani materijali, pesticidi i mineralna đubriva (*Mickovski-Stefanović, 2012*). Povećane koncentracije cinka u vodi, poreklom od otpadnih industrijskih voda, dovode do povećanja kiselosti voda. Ribe akumuliraju cink u svom telu i putem biomagnifikacije cink može da uđe u lance ishrane.

U rečnim sedimentima veći deo cinka se nalazi u rastvorenom obliku, vezan za okside gvožđa i mangana, karbonat i organske supstance, dok je svega 30% u nerastvornom obliku. Udeo cinka u sedimentu zavisi najviše od pH vrednosti i redoks potencijala. Ukoliko je sredina anoksičana cink se nalazi u nerastvornom, bionedostupnom obliku, on je imobilizovan i ne predstavlja opasnost po biotu. U kiseloj sredini i u oksidujućim uslovima povećava se sadržaj rastvornih oblika cinka (*Dalmacija i Agbaba, 2008*).

Toksične doze jona cinka vrlo je teško precizirati pošto su u zavisnosti od koncentracije i interakcije sa drugim mikroelementima prisutnim u hrani, prvenstveno sa jonima Fe, Cu i Ca (*Mickovski-Stefanović, 2012*).

Sa druge strane, cink kao i bakar spada u neophodne mikroelemente koji ulaze u sastav mnogih enzima. Primarna uloga jona cinka ogleda se u procesu ćelijske replikacije i u metabolizmu nukleinskih kiselina (*Škrbić i sar., 2002*). Kod ljudi je čak učestaliji slučaj deficita jona cinka, koji se naročito negativno odražava na ćelije i tkiva koja imaju brzo rastenje.

2.2.3 Olovo (Pb)

Olovo se javlja u zemljinoj kori u malim koncentracijama i to u neorganskom obliku kao oksid, sulfid, karbonat, sulfat ili hromat. Takođe, može formirati soli sa organskim kiselinama, uključujući mlečnu i sirćetnu kiselinu.

Međutim, antropogene aktivnosti kao što su sagorevanje fosilnih goriva, rudarstvo, metalurgija, pesticidi, štamparska industrija, industrija stakla itd. doprinose njegovom sve većem prisustvu u životnoj sredini. Posebno su gradske sredine veliki zagađivači zbog gustog saobraćaja i atmosferskih voda koje se spiraju sa saobraćajnica, parkinga i gradskih površina. Do skoro su se tetraetil i tetrametil olovo koristili kao antidetonatori ili sredstva protiv udara u motoru sa unutrašnjim sagorevanjem pri sagorevanju benzina. Po litri benzina dodavalo se od 0,5 do 1,1 g tetraetil olova. Kao aditiv benzinu još uvek se koristi u manje razvijenim zemljama, dok je u razvijenim zemljama kao antidetonator u bezolovnom benzinu koristi se metil-terc-butil eter $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$. (Dietmar, 2003).

Olovo dospeva u organizam putem hrane (65%), vode (20%) i iz vazduha (15%) (Šćiban, 2013). Olovo nema nikakvo pozitivno dejstvo na žive organizme i izaziva mnoge neželjene efekte kao što su: poremećaj sinteze hemoglobina i anemiju, oštećenje bubrega, oštećenje centralnog nervnog sistema itd. Jedan od glavnih mehanizama na koji način olovo pokazuje svoju toksičnost je kroz biohemijske procese koji uključuju sposobnost olova da ihibira ili imitira aktivnost kalcijuma i da reaguje sa proteinima (<http://www.atsdr.cdc.gov/22.02.2016>). Olovo se inkorporira u skelet na mesto kalcijuma. Olovo se vezuje za biološke molekule i ometa njihovo funkcionisanje na različite načine. Olovo se vezuje za sulfhidril i amidnu grupu enzima i menja njihovu konfiguraciju i umanjuje njihovu aktivnost. Takođe, može da dođe do kompeticije između olova i esencijalnih metalnih katjona za mesta vezivanja te na taj način isto da umanje aktivnost enzima, ili da utiču na transport esencijalnih katjona kao što već pomenuti slučaj sa kalcijumom (Flora i sar., 2007).

2.3 Ponašanje teških metala u vodenoj sredini

Poznavanje globalnih ciklusa kretanja teških metala u prirodi nema za cilj samo određivanje nivoa kontaminacije i konstatovanje posledica, već sticanje saznanja uz pomoć kojih možemo predvideti sve procese koji utiču na njihov transport i fikscaciju i tako razviti modele zaštite životne sredine (Veselinović i sar., 1995).

Distribucija teških metala u litosferi i hidrosferi odvija se u uslovima složenih hemijskih i fizičko-hemijskih prirodnih procesa, uključujući i mehanizme degradacije minerala koji ih prirodno sadrže. Rastvorljivost u zemljištu prvenstveno zavisi od pH sredine, redoks potencijala, a zatim od građe i mineralnog sastava, koncentracije neorganskih jedinjenja, količine i tipa organskih jedinjenja u zemljištima i zemljišnim rastvorima, temperature, pritiska, sadržaja vlage i mikrobiološke aktivnosti. Transport teških metala u sistemu zemljište – voda odvija se uglavnom u rastvornom ili suspendovanom obliku, difuzijum ili masenim prenosom a procesi koji ih uklanjaju iz zemljišnih rastvora su precipitacija, koprecipitacija, adsorpcija i ugrađivanje u biološke sisteme (Veselinović i sar., 1995).

Hemijska raznovrsnost teških metala uslovlila je najrazličitije oblike njihovog pojavljivanja u vodenoj sredini, kao i učešće u najrazličitijim interakcijama koje utiču na rastvorljivost, mobilnost, toksičnost i dr (Kastori, 1997). Objašnjenje ove pojave može se pronaći u činjenici da teški metali interaguju kako sa rastvorenim supstancama u vodi, tako i sa čvrstim (stenom, zemljištem, sedimentom).

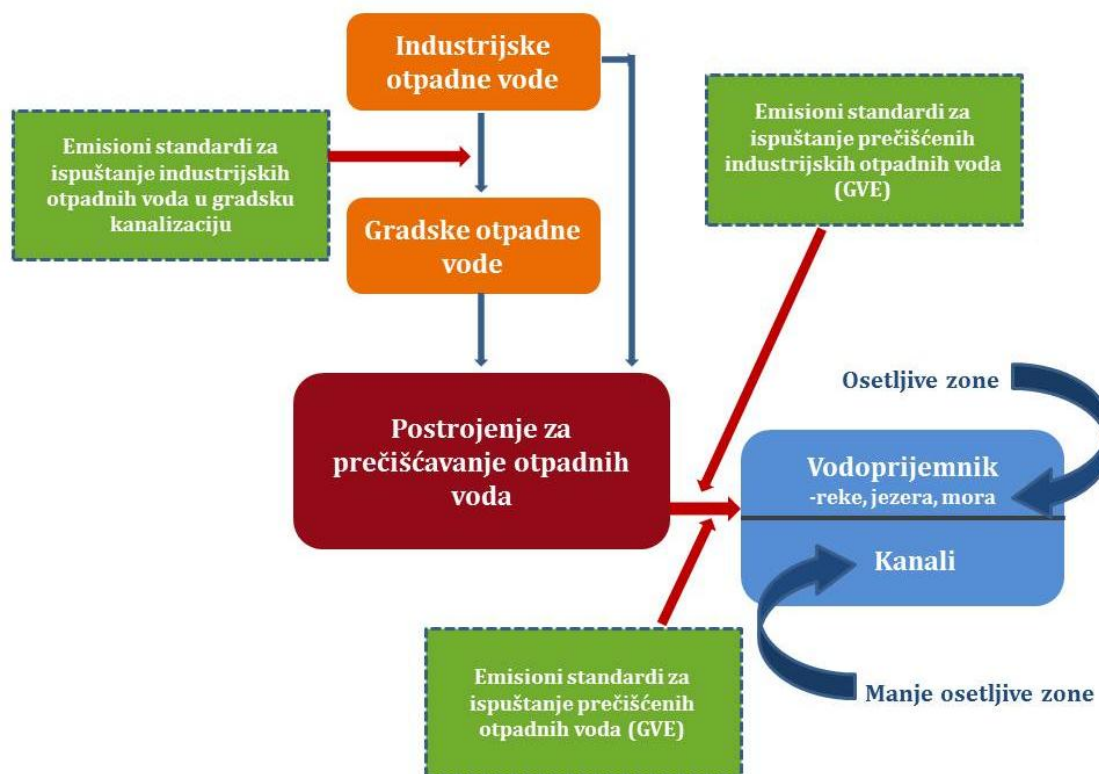
Najupečatljiviji primer je gvožđe, koje se može posmatrati i kao potencijalni supstrat teških metala. Upravo je gvožđe substrat koji često određuje dalju sudbinu teških metala u vodenoj sredini, kroz proces sorpcije i koprecipitacije u oksidacionoj sredini i ponovne remobilizacije mikroelementa pri reduktivnom rastvaranju gvožđe-hidroksida (Amonette i Rai, 1990; Smith i Jenne, 1991; Kastori, 1997). Takođe i mangan u oksidovanom obliku (kao hidroksid) predstavlja značajan supstrat teških metala ali i njihov potencijalni izvor pri sniženju redoks-potencijala (Balisterieri i Chao, 1990; Shaw i sar., 1990; Kastori, 1997). Stoga veliki broj teških metala u vodama se često nalazi i transportuje u obliku finih koloida adsorbovanih i koprecipitiranih na koloidnim hidroksidima gvožđa i mangana (Hart i Hines, 1995). Teški metali se kroz vodu mogu transportovati sorbovani i na organskim supstratima. Takođe, mineralne gline, zbog svoje velike rasprostranjenosti u životnoj sredini, predstavljaju nezaobilazne karike u ciklusu teških metala, jer fino dispergovane čestice gline predstavljaju važne supstrate teških metala zbog svojih izraženih adsorptivnih i jonoizmenjivačkih osobina

(Kastori, 1997). Karbonati i sulfidi, takođe mogu predstavljati substrate teških metala.

Prema Kastoriju (1997) kod procene ponašanja teških metala u vodenoj sredini, treba imati u vidu:

- Oblike u kojima se metali javljaju u zavisnosti od njihove hemijske prirode, uslova sredine, prisustva kompleksirajućih agenasa, koloidnih disperzija itd.;
- Moguće mehanizme imobilizacije koji mogu da smanje koncentraciju metala u vodi – koagulacija, adsorpcija, koprecipitacija;
- Moguće mehanizme mobilizacije, koji mogu da utiču na otpuštanje teške metale iz čvrste u vodenu fazu – desorpcija, jonska izmena, reduktivno rastvaranje hidroksida, rastvaranje karbonata itd.

Međutim, činjenica da su teški metali prisutni u životnoj sredini ne podrazumeva uvek da su oni i dostupni za usvajanje od strane živih organizama. Biodostupnost je deo ukupnih metala koji je dostupan za inkorporaciju u biotu (bioakumulaciju) (Dalmacija i Agbaba, 2008). Od najvećeg značaja za razmatranje studija biodostupnosti su metali dispergovani u sedimentu i zemljištu, rastvoreni u površinskoj i podzemnoj vodi, kao i u pornoj (intersticijalnoj) vodi sedimenta (slika 2.1). U površinskoj i podzemnoj vodi, sedimentu i vazduhu biodostupnost je kompleksna funkcija na koju utiču mnogi faktori: ukupnu koncentraciju i specijaciju metala, minerologiju, pH, redoks potencijal, temperatura, ukupni sadržaj organskih materija (rastvornih i nerastvornih), sadržaj suspendovanih materija, zapremina vode, brzina vode i vreme dostupnosti vode (naročito u sušnim predelima) (Louma, 1989). Promena nekog od faktora lančanom reakcijom uticaće na niz drugih faktora.



Slika 2.2 Šema upravljanja otpadnim vodama (preuzeto i modificirano prema Dalmacija i Agbaba, 2008)

U našem zakonodavstvu republički zakoni i propisi koji se odnose na vode su:

- Zakon o vodama (*Sl. glasnik RS, br. 30/10 i 93/12*);
- Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (*Sl. glasnik RS, br. 67/2011 i 48/2012*);
- Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (*Sl. glasnik RS, br. 50/2012*);
- Uredba o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (*Sl. glasnik RS, br. 24/2014*);
- Pravilnik o načinu i minimalnom broju ispitivanja kvaliteta otpadnih voda (*Sl. glasnik RS, br. 47/83 i 13/84*);
- Pravilnik o opasnim materijama u vodi (*Sl. glasnik SRS br. 31/82*);

- Pravilnik o parametrima ekološkog i hemijskog statusa površinskih voda i parametrima hemijskog i kvantitativnog statusa podzemnih voda (*Sl. glasnik RS, br 74/11*);

- Pravilnik o utvrđivanju vodnih tela površinskih i podzemnih voda (*Sl. glasnik RS, br. 96/10*);

Prema Pravilniku o načinu i minimalnom broju ispitivanja kvaliteta otpadnih voda (*Službeni glasnik RS, br. 47/83 i 13/84*), kvalitet otpadnih voda se ispituje za svaki izliv i to pre mešanja otpadnih voda sa vodama prijemnika. U Pravilniku su dati parametri koje je potrebno pratiti, kao i minimalan broj potrebnih uzoraka godišnje.

Pravilnik o opasnim materijama u vodi (*Sl. glasnik SRS br. 31/82*), propisuje opasne materije koje se ne smeju direktno ili indirektno unositi u vode. To su one materije koje zbog svog sastava, količine, stepena radioaktivnosti ili drugih osobina mogu dovesti u opasnost život i zdravlje ljudi, riba i životinja. U Pravilniku su date maksimalne količine opasnih materija u vodama izražene u miligramima po litru (mg/l) za vode po klasama koje su određene propisima o klasifikaciji voda.

Prema Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (*Sl. glasnik RS, br. 67/2011 i 48/2012*) utvrđene su granične vrednosti emisije za određene grupe ili kategorije zagađujućih materija za

- tehnološke otpadne vode pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju,
- tehnološke i druge otpadne vode koje se neposredno ispuštaju u recipijent,
- vode koje se posle prečišćavanja ispuštaju iz sistema javne kanalizacije u recipijent i
- otpadne vode koje se iz septičke i sabirne jame ispuštaju u recipijent.

Članom 19 ove Uredbe razmatrani su rokovi za dostizanje graničnih vrednosti. Prema stavu 1 člana 19, pravna lica, preduzetnici i fizička lica koja imaju postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda i/ili koja svoje otpadne vode ispuštaju u recipijent ili javnu kanalizaciju dužna su da svoje emisije usklade sa GVE zagađujućih materija u vode propisanih ovom uredbom, najkasnije do 31. decembra 2030. godine.

Prema stavu 2 člana 19, postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda iz aglomeracija

sa opterećenjem većim od 2000 ekvivalent stanovnika (ES) koja svoje komunalne otpadne vode ispuštaju u recipijent uskladiće svoje emisije sa graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija propisanih ovom uredbom najkasnije do 31.12.2045. godine, a za komunalne otpadne vode koje se ispuštaju iz aglomeracija sa opterećenjem manjim od 2000 ekvivalent stanovnika (ES) uskladiće svoje granične vrednosti emisije zagađujućih materija u skladu sa planom upravljanja vodama.

U toku je postupak izmene i dopune Uredbe o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (*Sl. glasnik RS, br. 67/2011 i 48/2012*), kako bi se uskladili rokovi za dostizanje graničnih vrednosti (GVE) sa Post-skrining dokumentom.

Prema Izveštaju o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2014. godinu, aproksimacioni troškovi u oblasti životne sredine koji obuhvataju investicione, operativne i administrativne troškove procenjuju se na preko 10,5 milijardi evra u periodu od 20 godina uključujući investicije državnog ali i privatnog sektora. Najveći deo ulaganja očekuje se u sektorima voda i otpada. Direktiva o deponijama i direktiva o tretmanu komunalnih otpadnih voda se smatraju najtežim i najskupljim i podrazumevaju troškove javnog sektora. Dostupni izvori finansiranje su predviđeni 70% EU fondovi i 30% nacionalni izvori (IPA, donatorska pomoć, krediti, sredstva nacionalnog i lokalnog budžeta, direktne industrijske i komercijalne investicije) (<http://www.sepa.gov.rs/05.01.2016>).

2.3.2 Poreklo zagađenja teškim metalima u akvatičnim ekosistemima u RS

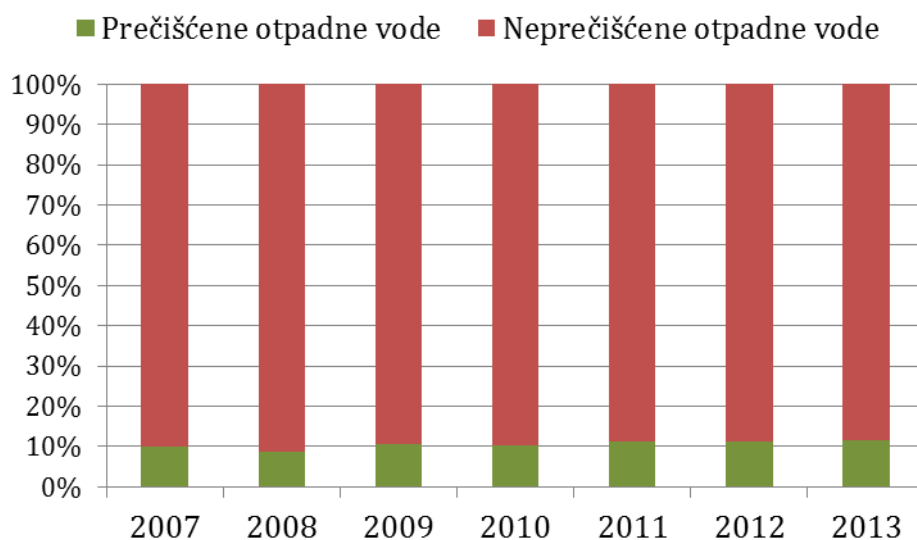
Prema zvaničnim podacima Agencije za zaštitu životne sredine R. Srbije, netretirane, odnosno neprečišćene komunalne i industrijske otpadne vode predstavljaju ključne izvore zagađivanja površinskih i podzemnih voda u Republici Srbiji. Pored neprečišćenih industrijskih i komunalnih otpadnih voda, značajni izvori zagađenja voda teškim metalima u Srbiji su: procedne vode sa oranica, procedne vode sa deponija, zagađenje od transporta i iz toplana (<http://www.cedeforum.org/23.02.2016>). Nekoliko industrijskih i rudarskih oblasti u Srbiji i iz okruženja predstavljaju „vruće tačke“ zbog upotrebe zastarelih

tehnologija, dok uređaji za prečišćavanje zagađenja nisu adekvatni ili uopšte ne postoje. Drugu stalnu pretnju predstavlja mogućnost rušenja brana u rudnicima, što bi izazvalo dospevanje velikih količina teških metala u vodotokove. S obzirom na to da postoji sve veće razumevanje problema čišćenje ovih oblasti se smatra hitnim zadatkom (<http://www.cedeforum.org/23.02.2016>).

Zakonskim propisima je određeno da se otpadne vode ne smeju ispuštati u recepijent bez prečišćavanja. Međutim, u Srbiji se prerađuje samo 5-10% otpadnih voda. Više od 50% industrijskih postrojenja u Srbiji ne prečišćava otpadne vode, jer nema sisteme za prečišćavanje. Od svih gradova i opština u Republici Srbiji, samo 23 imaju postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda u funkciji (PPOV), od kojih 3 imaju samo mehaničko prečišćavanje, dok je u 18 opština/gradova u toku rekonstrukcija ili izgradnja postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Samo 20% opština ima postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda. Veliki urbani centri kao što su Beograd, Novi Sad i Niš ih nemaju (<http://www.sepa.gov.rs/04.12.2015>). Takođe, veliki broj JKP (javno komunalnih preduzeća) nema ugrađene merače za kontinualno merenje količine otpadnih voda, što su u obavezi po zakonu. Dalje, utvrđeno je da velika količina industrijskih otpadnih voda se bez hemijske analize ispušta u septičke jame a ovakav način odlaganja otpadnih voda nosi veliki rizik za podzemne vode.

Prema Izveštaju o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2014. godinu, kaže se da procenat zagađenih (neprečišćenih) otpadnih voda ima povoljan (opadajući) trend u periodu od 2007 do 2013. godine (*slika 2.3*). Drugim rečima u 2013. godini prečišćeno je najviše otpadnih voda (11,5 %). Indikator prati udeo ispuštenih neprečišćenih otpadnih voda u površinska vodna tela u odnosu na ukupnu količinu ispuštenih otpadnih voda i izračunava se kao količnik zapremine ispuštenih neprečišćenih otpadnih voda i ukupne zapremine ispuštenih otpadnih voda pomnožen sa 100 i izražava se u procentima. Grafik na *slici 2.3* ilustruje stanje u našoj zemlji, koje nije zadovoljavajuće. Međutim, još više obezhrabljuje kada se procenti predstave preko količine otpadnih voda. Prosečna količina ukupnih otpadnih voda za navedeni period iznosila je 450.000.000 m³/god, dok je prosečna količina neprečišćenih otpadnih voda u istom periodu iznosila 403.000.000 m³/god (89,6 % od ukupnih otpadnih voda). Prosečna količina prečišćenih

otpadnih voda u istom periodu iznosila je svega 47.000.000 m³/god (10,4 % od ukupnih otpadnih voda) i imala je beznačajan trend u poslednjih 7 godina t.j nije bilo značajnih promena u količini prečišćenih otpadnih voda (<http://www.sepa.gov.rs/04.12.2015.>).



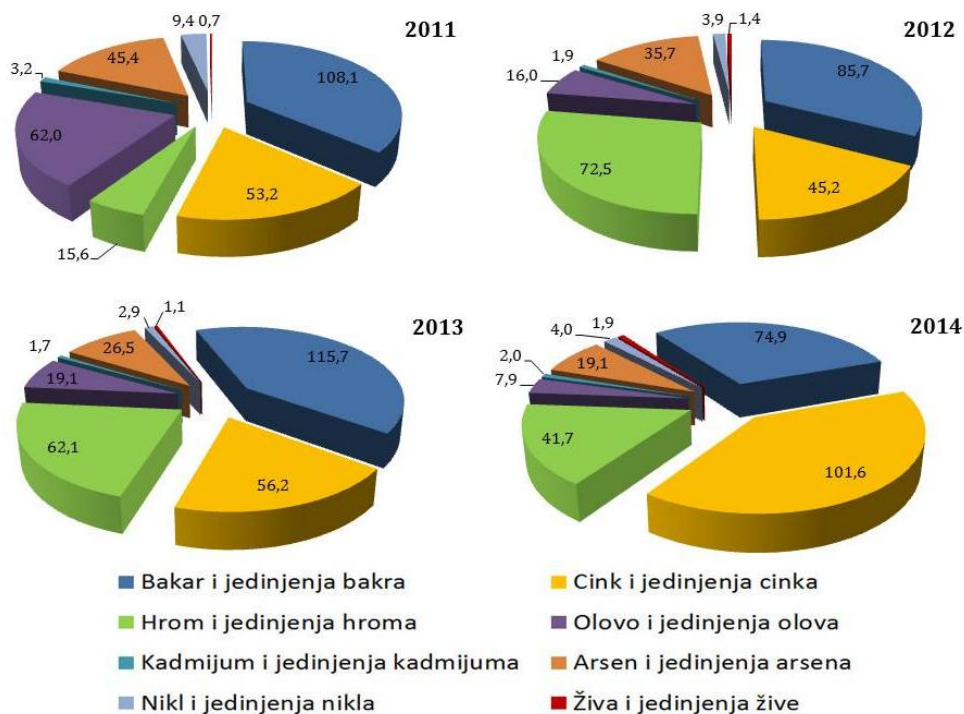
Slika 2.3 Odnos prečišćenih i neprečišćenih otpadnih voda u periodu 2007-2013

Analizom podataka koji su dostavljeni kroz informacioni sistem Nacionalnog registra izvora zagađivanja na slici 2.4, prikazani su podaci o bilansu emisija teških metala u otpadnim vodama u poslednje četiri godine. Veoma je važno napomenuti da su prikazani podaci o emitovanim količinama teških metala, dobijeni samo na osnovu pristiglih izveštaja od velikih zagađivača životne sredine PRTR¹ postrojenja i od JKP o industrijskim i komunalnim otpadnim vodam. Premda se iz godine u godinu povećava broj pristiglih izveštaja informacionom sistemu Nacionalnog registra izvora zagađivanja, i dalje postoji nezadovoljavajući odziv zagađivača na ispunjavanje zakonske obaveze izveštavanja o emisijama u vode.

Upravo zbog nepotpunih informacija teško je dobiti adekvatnu i realnu sliku. Čak i pristigli izveštaji vrlo često nisu kompletni. Na primer u 2011. godini svega 26,1% JKP je dostavilo obrazce za Nacionalni registar izvora zagađivanja, od čega je 64% bilo delimično popunjeno, 29% je popunjeno i 7% je nepopunjeno.

¹PRTR je skraćenica sa engleskog ekvivalenta ovog termina: Pollutant release and transfer register

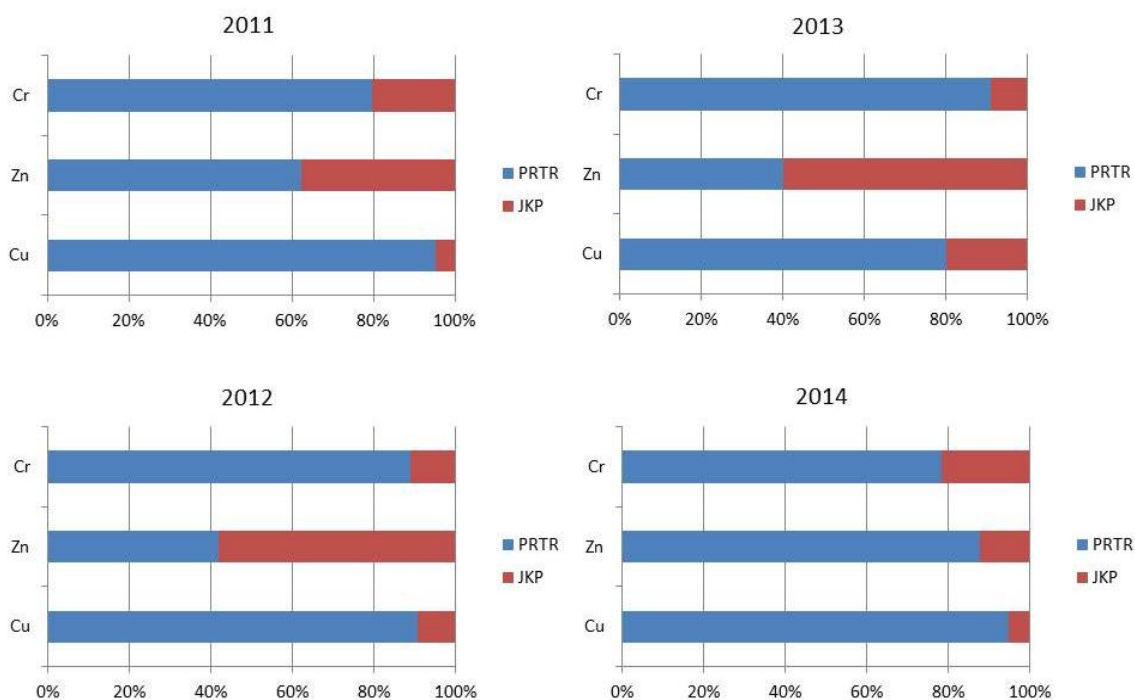
Analizom samo pristiglih izveštaja (koji su bili ili nisu adekvatno popunjeni) može se uočiti da u emisiji teških metala u otpadnim vodama dominiraju bakar, cink i hrom.



Slika 2.4 Emitovane količine teških metala u otpadnim vodama izražene u tonama u Republici Srbiji u poslednje četiri godine

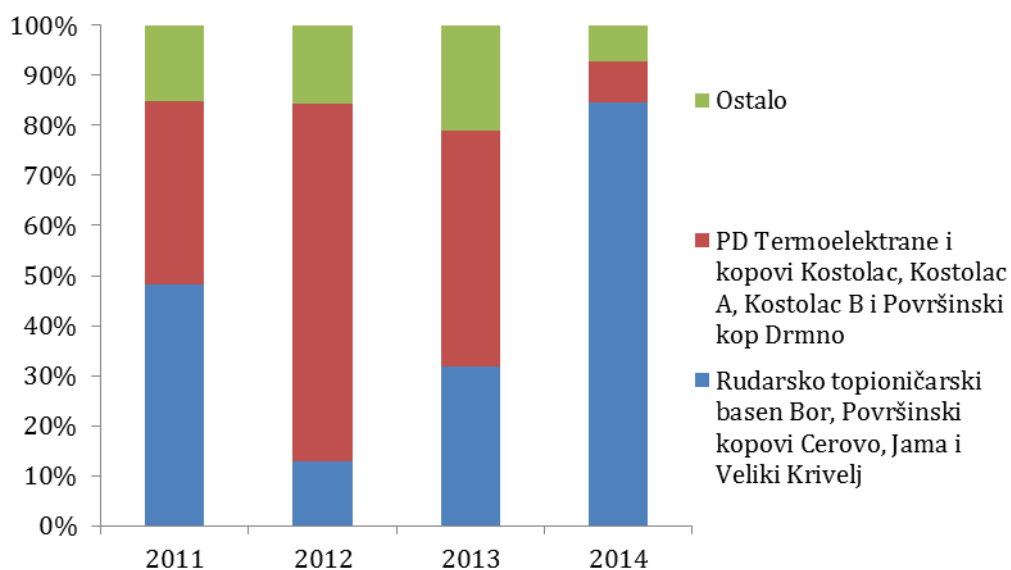
Radi utvrđivanja porekla bakra, cinka i hroma, otpadne vode svih preduzeća (koja su podnela izveštaje) su razdvojene na komunalne i industrijske otpadne vode (slika 2.5). Uočava se da zagađenje bakrom i hromom je poreklom iz industrijskih otpadnih voda. Što se tiče cinka može se reći da prema pristiglim izveštajima, javna komunalna preduzeća više doprinose emisiji cinka, nego emisiji bakra i olova, sem u 2014. godini. Kao što se vidi na slici 2.5 grafik koji se odnosi na 2014. godinu odudara od grafika iz predhodnih godina. Stoga možda treba potražiti objašnjenje u nezapamćenim poplavama koje su se desile u maju te godine. Poplave su nanele ogromne štete u mnogim oblastima pa i u sektoru životne sredine. Poplavne i podzemne vode koje su bile u porastu poplavile su neke industrijske zone i dovele do izlivanja opasnih materija. Takođe, odlagališta u rudnicima su bila poplavljena i otpadni materijal je otekao u reke. Na nekim

poljoprivrednim zemljištima je došlo do povećanja sadržaja nekih od teških metala (<http://www.sepa.gov.rs/04.12.2015>).

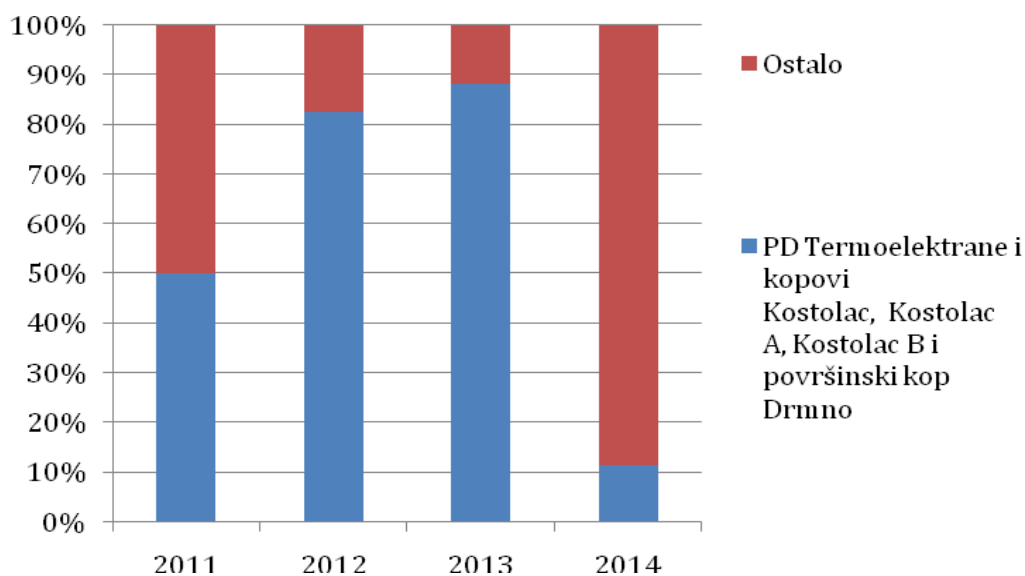


Slika 2.5 Procentualni udeo bakra, cinka i hroma u industrijskim i komunalnim otpadnim vodama

U celokupnoj emisiji bakra (analizirajući izveštaje pristigle Agenciji za zaštitu životne sredine) izdvojila su se dva velika zagađivača, Rudarsko topioničarski basen Bor (površinski kopovi Cerovo, Jama i Veliki Krivelj) i PD Termoelektrane i kopovi Kostolac (Kostolac A, Kostolac B i Površinski kop Drmno) koji u emisiji bakra učestvuju sa oko 85% (slika 2.6).



Slika 2.6 Procentualno učešće dva najveća zagađivača u celokupnoj emisiji bakra



Slika 2.7 Procentualno učešće PD Termoelektrane i kopovi Kostolac u celokupnoj emisiji hroma

Dok se u celokupnoj emisiji hroma izdvojilo PD Termoelektrane i kopovi Kostolac (Kostolac A, Kostolac B i Površinski kop Drmno) (slika 2.7). Kao što je već istaknuto pristigli izveštaji često nisu adekvatno popunjeni, što je dovelo do toga da vrednosti u 2014. godini posebno odskaču u odnosu na predhodne godine.

Objašnjenje za ovo odstupanje je firma Lafarge iz Beočina koja predhodnih godina nije dostavljala rezultate emisije hroma, već u evidenciji postoji izveštaj samo za 2014. godinu gde je emisija hroma bila 27300 kg što je čak 65,4% od celokupne emisije za tu godinu.

Na svim graficima uočavaju se odstupanja analiziranih vrednosti u 2014. godini. Ova odstupanja mogu da se objasne kao posledice poplava u toj godini koja su imala velike posledice na životnu sredinu. Radi boljeg razumevanja važno je pomenuti par ekoloških incidenata koji su se tada desili kao posledica poplava. U rudniku Stolice u Kostajniku (Krupanj) dogodio se incident sa jalovinom. Jalovište, zatvoreno još 1987. godine, na kojem se nalazi 1,2 miliona tona rudnog otpada, bilo je pogođeno jakim kišama koje su pokrenule klizište koje je oštetilo branu i dovelo do izlivanja preko 100 000 m³ mulja od jalovine koja je otišla u potok Kostajnik koji je sezonska pritoka reke Jadar (pritoke Drine). Nizvodno od rudnika poplavni talas je prekrrio površinu zemljišta širine između 50-75 metara sa sedimentnom naslagom čija je debljina bila 5-10 cm, a u nekim slučajevima i 70 cm. Analiza zemljišta je pokazala da naslage sadrže izuzetno visoke nivoe arsena, antimona, barijuma, cinka i olova. Rezultati analiza uzoraka okolnog poljoprivrednog zemljišta pokazale su ekstremno visoke koncentracije As, Pb i Zn.

Hemijske i opasne supstance uskladištene u industrijsim objektima su se takođe našle pod udarom velikih poplava. Jedna je od takvih je i "Prva Iskra" iz Bariča (35 km udaljena od Beograda uzvodno neposredno uz obalu Save gde se čuva 460 tona opasnog hemijskog otpada), zajedno sa fabrikom mineralnih đubriva "Elixir Group" u Šapcu koja je bila izložena podzemnim vodama.

Poplavni talas nije štedito ni komunalne deponije te je od ukupnih 25 javno komunalnih deponija 5 je bilo pod uticajem poplavnog talasa i to: Obrenovac, Koceljevo, Ub, Vrnjačka Banja i Varvarin (<http://www.sepa.gov.rs/04.12.2015.>).

2.3.3 Posledice zagađenja teškim metalima u akvatičnim ekosistemima

Kao posledica ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda dolazi do pojave intenzivne eutrofizacije i akumulacije teških metala u akvatičnim ekosistemima. Koncentracija teških metala prelazi ciljne vrednosti i najizraženij problem je njihova depozicija u sedimentu. Može se reći da je sediment skladište i potencijalni izvor teških metala.

Koncentracija metala zavisi od fizičke i hemijske prirode sedimenta i vode. Intersticijalna voda sedimenta (porna voda) u slučaju naglih promena uslova sredine (pH, redoks-potencijala), može da mobiliše značajne količine teških metala iz čvrste sedimentne faze u površinske ili podzemne vode (*Kastori, 1997*). Ovo je od posebnog značaja kod prirodnih i veštačkih akumulacija pijaće vode, vodonosnih slojeva vodosnabdevanja itd. koji na ovaj način mogu da se zagađuju (*Jacobs i sar., 1988*).

Posebno su osetljivi Raney bunari koji su smešteni najčešće u gusto naseljenim i/ili industrijskim mestima, jer se tokom visokog vodostaja rečna voda infiltrira u priobalje i tada može doći do akumulacije teških metala u sedimentu. Takođe, veoma ugrožene deonice su mali vodotoci i kanalska mreža zbog niske sposobnosti samoprečišćavanja (*Bovan i sar., 2015*). Na osnovu podataka iz monitoringa Gradskog zavoda za javno zdravlje Beograd u tabelarnom pregledu predstavljene su izmerene vrednosti teških metala za merne stanice prema граниčnim vrednostima za ocenu kvaliteta sedimenata (tabela 2.1).

Tabela 2.1 Status sedimenata u vodotocima na teritoriji Beograda (<http://www.sepa.gov.rs/04.12.2015.>).

Vodotok	Mesto uzorkovanja	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
Sava	Zabran								
Sava	Makiš								
Dunav	Batajnica								
Dunav	Vinča								
Kolubara	Most za putu za Obrenovac								
Kolubara	Most u selu Čelije								
Kanal Galovica	Dobanovački zabran								
Kanal Galovica	Crpna stanica								
Topčiderska reka	Most kod hipodroma								
Železnička reka	Most kod fabrike Lola								
Barička reka	Most u fabrici Prva Iskra								
Peštan	Most na Ibarskoj magistrali								
Turija	Most na putu za Lazarevac								
Beljanica	Most na putu za Lazarevac								
Lukavica	Most na Ibarskoj magistrali								
Bolečica	Most na smederevskom putu								
Gročica	Most na Gročici kod pijace								
Veliki Lug	Most na putu za Jagnjilo								
Ralja	Most kod sela Umčari								
Kanal Kalovita	Crpna stanica								
Kanal Sibnica	Most na pančevačkom putu								
Kanal Vizelj	Crpna stanica								
Barajevska reka	Most za Baždarevac								
Sopotska reka	Most u Čurincima								
Kanal Karaš	Most kod Čente								
Kanal PKB	Crpna stanica								
	≤ Ciljna vrednost	≤ MDK	≤ remedijaciona vrednost			> remedijaciona vrednost			

2.3.4 Prečišćavanje otpadnih voda zagađenih teškim metalima

Teške metale, za razliku od organskih polutanata, mikroorganizmi iz zemljišta, vodenih tokova i u mulju iz postrojenja za tretman otpadnih voda, ne mogu da razgrade. Stoga fizički i hemijski tretman je jedini metod za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Konvencionalne metode za uklanjanje metala iz vodenog rastvora su: taloženje, filtracija, jonska izmena, elektrohemijski tretman, membranska filtracija, floatacija, adsorpcija na aktivnom uglju, fotokataliza itd. (Gautam i sar., 2014). Hemijsko taloženje i elektrohemijski tretman su metode koje su neefikasne, posebno kada je koncentracija metala niska u vodenom rastvoru.

Pored toga primenom ovih tehnika proizvodi se velika količina otpadnog taloga koji zahteva dalji tretman (*Wang i Chen, 2006*). Jonska izmena, membranske tehnologije i adsorpcija aktivnim ugljem su izuzetno skupe tehnologije kada se koriste za tretiranje ogromnih količina industrijskih efluenata i otpadnih voda koje sadrže teške metale u niskim koncentracijama, stoga se ne mogu koristiti za široku industrijsku primenu (*Gautam i sar., 2014*).

Vremenom, potreba za čistom pijaćom vodom i za ekonomski isplativim metodama za tretman otpadnih voda koje sadrže teške metale, usmerila je istraživanja u pravcu pronalaženja jeftine i ekološke alternative komercijalnim adsorbentima na bazi aktivnog uglja (*Gautam i sar., 2014*). Među zelenim remediacionim tehnologijama, izdvojila se **biosorpcija**, koja se proučava kao ekonomska i ekološka alternativna tehnologija za prečišćavanje otpadnih voda.

Tabela 2.2 Neke od karakteristika konvencionalnih tehnologija koje se koriste za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda (*Gadd, 2009*).

Tehnologija	Promena pH	Selektivnost	Uticaj suspendovanih čestica	Radni nivo koncentracija za različite metale (mg/L)
Adsorpcija	Ograničene tolerancije	Umerena	Ne tolerantan	<10
Elektrohemijski tretman	Tolerantan	Umerena	Može da bude	>10
Jonska izmena	Ograničene tolerancije	Selektivna	Ne tolerantan	<100
Membranska filtracija	Ograničene tolerancije	Umerena	Ne tolerantan	>10
Taloženje-hidroksidi	Tolerantan	Nije selektivna	Tolerantan	>10
Taloženje-sulfidi	Ograničene tolerancije	Ograničena	Tolerantan	>10
Ekstrakcija rastvaračem	Neki sistemi su tolerantni	Selektivna	Ne tolerantan	>100

2.4 Biosorpcija

Adsorpcija u širem smislu označava promenu koncentracije neke od komponenti na graničnoj površini faza heterogenog sistema (*Nikolić i Mitić, 2007*). U sistemu tečno/čvrsto adsorpcija predstavlja proces nakupljanja neke materije na graničnoj površini između ove dve faze. Adsorpciona moć čvrstih supstanci objašnjava se time da privlačne sile molekula, atoma ili jona na površini čvrste faze nisu zasićene. U težnji da zasite neuravnotežene privlačne sile, čvrste supstance vezuju za svoju površinu molekule ili jone rastvora, čime svoju površinsku energiju smanjuju na minimum (*Malešev, 2008*). Pošto se na graničnoj fazi adsorbuju one komponente sistema čijim prisustvom se smanjuje specifična površinska energija sistema, proces adsorpcije je spontan. Faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije neke od komponenti se naziva *adsorbent* a komponenta koja se adsorbuje *adsorbat* (*Nikolić i Mitić, 2007*).

Priroda veze između adsorbata i adsorbenta određuje tip adsorpcije: fizička (fizisorpcija) i hemijska (hemisorpcija).

- Fizička adsorpcija se dešava usled pojave slabih fizičkih sila, kao što su Van der Valsove sile privlačenja i vodonične veze, te se energija koja se oslobađa pri adsorpciji kreće u opsegu od 10 do 20 kJ/mol (*Malešev, 2008*). Ova energija nije dovoljna za kidanje hemijskih veza, pa molekul koji je sorbovan zadržava svoj indentitet (*Kostić, 2014*). Ovako mala promena entalpije omogućava da je fizička sorpcija najčešće reverzibilan i brz proces (*Kostić, 2014*). Ova energija se oslobađa kroz vibracije rešetke sorbenta i biva rasuta kao toplota koju prihvataju čestice sorbata. Zahvaljujući njoj čestice sorbata se kreću po površini sorbenta, postepeno gube energiju da bi se na kraju sorbovale u stupnju koji se naziva akomodacija (*Lazarević, 2012*). Količina adsorbovane supstance, koja u ovom slučaju može da se adsorbuje i u više molekulskih slojeva, opada sa porastom temperature (*Nikolić i Mitić, 2007*).

U fizičku sorpciju spada i jonska izmena, koja je takođe reverzibilan proces, pošto privlačne sile između sorbenta i sorbata prilično slabe. U slučaju jonske izmene, dobro su definisani faktori koji utiču na to da li će doći do reakcije. Kod

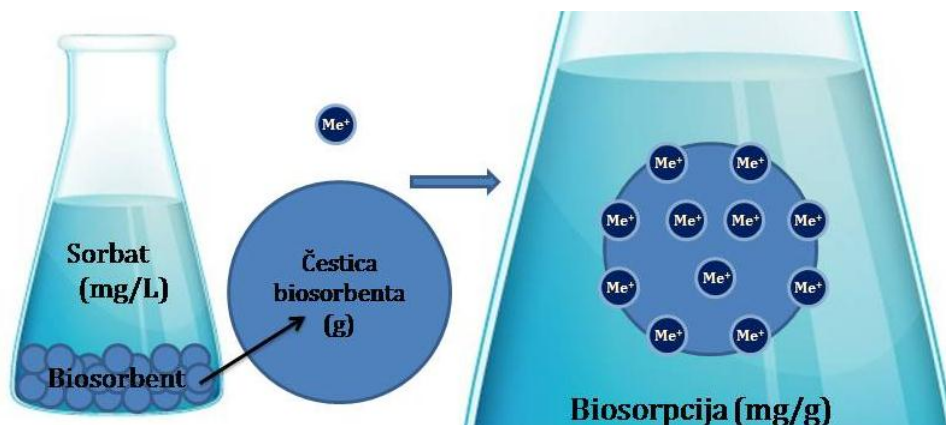
jona iste veličine, valenca će uticati na jačinu kulonove sile između sorbenta i sorbata, tako da joni više valence će pokazivati veći afinitet ka česticama sorbenta. Kod jona iste valence, hidratisani jonski radijus je taj koji će diktirati afinitet prema sorbentu, tako da joni manjeg hidratisanog radijusa imaju veće preference u odnosu na one sa većim.

- Pojava hemijske adsorpcije je rezultat formiranja jakih hemijskih veza u graničnom sloju između adsorbata i funkcionalnih grupa na površini adsorbenta (Malešev, 2008). Hemijske veze koje se formiraju uglavnom su kovalentnog karaktera, ali mogu da budu i jonske veze. Ove veze uslovljavaju da se hemisorpcija odvija samo do formiranja monosloja. Promena entalpije hemisorpcije se kreće u rasponu od 40 do 400 kJ/mol. Brzina hemisorpcije se može povećati povišenjem temperature, što je karakteristično za proces koji zahteva energiju aktivacije. Hemisorpcija je sporija od fizisorpcije i ireverzibilnog je karaktera (Kostić, 2014).

Pojavu adsorpcije treba razlikovati od pojave apsorpcije, pod kojom se podrazumeva ravnomerna raspodela gasne ili tečne faze po celoj zapremini čvrste supstance, stoga nije isključivo površinska pojava. (Malešev, 2008). Kod nekih sistema su prisutni i adsorpcija i apsorpcija, te se ponekad ne može pouzdano utvrditi koja se od ovih pojava dešava. U takvim slučajevima se koristi najpouzdanij izraz a to je sorpcija.

U izrazu biosorpcija, prefiks *bio* ukazuje na učešće biološkog entiteta, bilo da je živi organizam, komponenta ili produkt živog organizma. Veza između reči *bio* i fizičko hemijskog izraza *sorpcija* takođe upućuje na učešće biotičkog faktora, ali ne mora da znači da je ovaj proces drugačiji od sorpcije u abiotičkom sistemu (Gadd, 2009). Može se reći da je biosorpcija podkategorija adsorpcije gde je adsorbent biološki matriks (Michalak i sar., 2013).

Kao i u procesu adsorpcije tako i u procesu biosorpcije učestvuju čvrsta faza koja se u ovom slučaju naziva *biosorbent* i tečna faza (*sorbat*) u kojoj su rastvoreni joni koji treba da budu sorbovani od strane biosorbenta (slika 2.8).



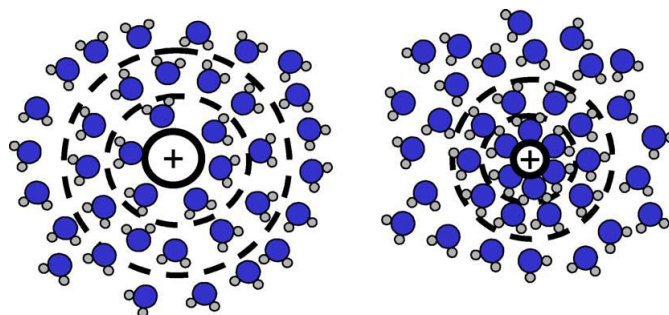
Slika 2.8 Šematizovani prikaz procesa biosorpcije (preuzeto i modificovano prema Monge-Amaya i sar., 2015)

2.4.1 Faktori koji utiču na proces biosorpcije

Proces biosorpcije teških metala zavisi od:

1. fizičkih i hemijskih karakteristike jona metala (molekulska težina, jonski radius, elektronegativnost, oksidaciono stanje),
2. osobina biosorbenta (površina, poroznost i sl.) i
3. procesnih parametara (pH, temperatura, koncentracija biosorbenta, koncentracija sorbata i sl.).

1. Najznačajniji faktori koji utiču na sorpciju jona metala na površini čvrste faze su: elektronegativnost metala (što je veća elektronegativnost, jača je veza koja se uspostavlja između jona metala i atoma kiseonika iz površinskih grupa), naelektrisanje jona metala (sa porastom naelektrisanja raste i afinitet površine prema jonu), jonski radijus (sa porastom radijusa raste i sorpcija), konstanta hidrolize jona metala (što je konstanta hidrolize veća bolja je sorpcija na površini čvrste faze) (McBride, 1994; Milojković, 2015).



Slika 2.9 Šematski prikaz hidratisanih radijusa kod velikih i malih katjona. Crni krugovi predstavljaju primarnu i sekundarnu hidratisanu ljusku (Tansel i sar., 2006)

2. Od specifične površine biosorbenta zavisi sorpciona moć, tako što sa povećanjem površine raste i moć adsorpcije. Što se oblika čestica tiče, adsorpcija se uglavnom odvija na neravnim, pre nego na ravnim površinama adsorbenta (Malešev, 2008). Neporozni adsorbenti imaju pore samo na površini čestica, tako da njihova specifična površina iznosi 1-100 m²/g (celuloza, skrob, grafitna ćađ, bela ćađ i dr.) (Malešev, 2008). Porozni adsorbenti su šupljikavi, imaju pore i unutar čestica pa im je specifična površina veća (100-1000 m²/g (silikagel, aktivni ugljevi i dr.) (Malešev, 2008). Velika zastupljenost mikropora obezbeđuje veliku specifičnu površinu, ali to ne mora da dovede do velikog kapaciteta sorpcije, jer su često molekuli zagađujućih supstanci takvih dimenzija da ne mogu da uđu u mikropore (Lazarević, 2012).

Dubinina (1960) je predložio sledeću klasifikaciju pora (Tabela 2.3), koja je kasnije usvojena od strane IUPAC-a (International Union of Pure and Applied Chemistry).

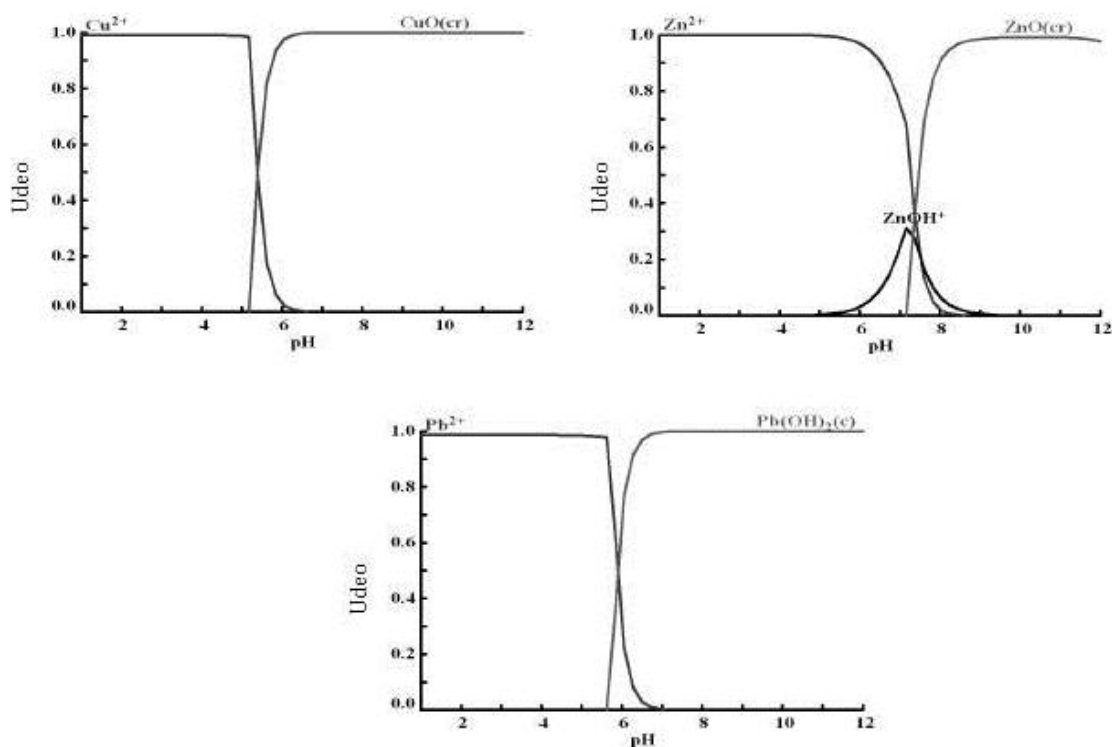
Tabela 2.3 Klasifikacija pora (Dubinina, 1960).

Klasifikacija pora	Širina pora
Mikropore	Manje od 2nm
Mezopore	Između 2 i 50 nm
Makropore	Veće od 50 nm

3. Kod procesnih parametara ključni faktor koji utiče, ne samo na ponašanje funkcionalnih grupa na površini biosorbenta, već i na ponašanje teških metala u rastvoru je pH vrednost rastvora.

Sa promenom pH vrednosti rastvora, ponašanje funkcionalnih grupa se menja: u kiseloj sredini, one su protonovane i ponašaju se kao da su pozitivno naelektrisane dok se sa povećanjem pH vrednosti dešava suprotno - postaju deprotonovane (Gardea-Torresdey i sar., 1990). U rastvoru dolazi do konkurencije između vodoničnih i pozitivno naelektrisanih jona metala. Što je veća vrednost pK_a (konstanta disocijacije), to je manji stepen disocijacije. U tabeli 2.5 su navedene pK_a vrednosti za neke funkcionalne grupe koje su u biomasi često zastupljene.

Takođe i ponašanje jona teških metala u rastvoru je pod velikim uticajem pH vrednosti. Sa povećanjem pH vrednosti može doći do formiranja hidroksida metala i procesa taloženja. Hemijska specijacija teških metala je određena pH vrednošću rastvora, stoga su na slici 2.10 predstavljene specijacije teških metala od interesa (Cu, Zn i Pb) u rastvoru pri različitim pH vrednostima.



Slika 2.10 Oblici bakra, cinka i olova i njihova zastupljenost u rastvoru u zavisnosti od pH vrednosti (Vieira i sar., 2012)

2.4.2 Hemijske grupe odgovorne za biosorpciju

Jedinstvena i raznovrsna hemijska struktura bioloških materijala koja se ogleda kroz prisustvo različitih funkcionalnih grupa na površini (alkoholne, aldehidne, ketonske, karboksilne, etarske, fenolne i sl.) koje imaju visok afinitet prema vezivanju teških metala, čini ove materijale pogodnim i privlačnim adsorbentima za uklanjanje teških metala. Metali mogu da se vežu za biomasu procesima adsorpcije, kompleksacije na površini pora, jonskom izmenom i hemisorpcijom (*Bilal i sar., 2013*).

Prema klasifikaciji metala koju je predstavio Pearson (1963), zatim i Nieboer i Richardson (1980), prikazan je afinitet metala prema različitim ligandima (tabela 2.4) (*Pearson, 1963, Nieboer i Richardson, 1980*). Simbol R predstavlja alkil radikal kao što su na pr. CH_2^- , CH_3CH_2^- . Metali iz grupe A, teže da formira vezu sa ligandima iz grupe I preko kiseonika. Metali iz grupe B, ima visok afinitet ka ligandima iz grupe III, ali takođe mogu da formiraju jake veze i sa ligandima iz grupe II. Granični joni mogu da grade veze sa sve tri grupe liganda sa različitim afinitetima (*Liu i Wang, 2009*).

Tabela 2.4 Ligandi u biološkim sistemima i njihovi afiniteti prema različitim klasama metala (*Pearson, 1963, Nieboer i Richardson, 1980; Remacle, 1990*).

	Ligandi	Klasa metala
I: ligandi koje preferira klasa metala iz grupe A	F^- , O_2^- , OH^- , H_2O , CO_3^{2-} , SO_4^- , ROSO_3^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ROH , RCOO^- , $\text{C}=\text{O}$, ROR	Klasa A: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y; Cs, Ba, La, Fr, Ra, Ac, Al, lantanoidi, aktinoidi
II: drugi važni ligandi	Cl^- , Br^- , N_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , NH_3 , N_2 , RNH_2 , R_2NH , R_3N , $=\text{N}^-$, $-\text{CO}-\text{N}-\text{R}$, O_2 , O_2^- , O_2^{2-}	Granični joni: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As
III: ligandi koje preferira klasa metala iz grupe B	H^- , I^- , R^- , CN^- , CO , S^{2-} , RS^- , R_2S , R_3As	Klasa B: Rh, Pd, Ag, Lr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Prema HSAB (Hard and Soft Acid and Bases) principima, joni iz klase A kao što su joni alkalnih i zemnoalkalnih metala na pr. Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , sposobni su da formiraju stabilne veze sa ligandima koji sadrže kiseonik kao na pr. OH^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , RCOO^- i $=\text{C}=\text{O}$. Joni koji pripadaju klasi B (neki joni teških metala) kao na primer Hg^{2+} , Pb^{2+} , plemeniti metali, grade jake veze sa CN^- , R-S-, -SH-, RNH_2^- i imidazol grupom, grupama koje sadrže atome azota i sumpora. Prelazni ili granični joni, kao što su većina teških metala (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} itd.) mogu da grade veze sa već pomenutim ligandima, ali i sa R_2NH , R_3N , $=\text{N}-$, $-\text{CO}-\text{N}-$ grupama. Joni metala klase A uglavnom grade jonske veze, dok joni klase B grade kovalentne veze (Pearson, 1963, Nieboer i Richardson, 1980; Remacle, 1990).

Razlike u efikasnosti biosorpcije, potiču od prirode biosorbenta tj. od prisustva različitih hemijskih komponenti na površini ćelija. Peptidoglikan, tejhajna kiselina, lipotejhajna kiselina su hemijske komponente ćelijskog zida kod bakterija, za koje se pokazalo da imaju veoma važnu ulogu u vezivanju jona metala. Takođe, različiti polisaharidi koji su komponente ćelijskog zida gljiva i algi su pokazali slična svojstva (Wang i Chen, 2009). Dobar primer je hitin, koji se nalazi u ćelijskom zidu gljiva i u egzoskeletu ljuskara, a sadrži NH_2 grupu koja je česta i aktivna u pogledu vezivanja jona teških metala (Niu i Volesky, 2006), dok je u ćelijskom zidu algi izuzetan afinitet prema jonima teških metala pokazao biopolimer alginat jer sadrži karboksilne grupe odgovorne za vezivanje ovih jona (Davis i sar., 2003, Figueira i sar., 2000). Kod različitih bioloških materijala pokazalo se da su i proteini uključeni u vezivanje jona metala (Wang i Chen, 2009).

Mnoge funkcionalne grupe direktno učestvuju u vezivanju jona teških metala, kao npr. već pomenuta karboksilna ili grupe koje sadrže O-, N-, S- ili P- (Wang i Chen, 2009). Volesky (2007) je zbirno predstavio najvažnije funkcionalne grupe zastupljene u različitim biološkim sistemima, sa aspekta biosorpcije, (tabela 2.5).

Tabela 2.5 Prikaz funkcionalnih grupa odgovornih za biosorpciji (Volesky, 2007).

Grupa	Strukturna formula	pKa	HSAB klasif.	Ligand atom	Zastupljenost u pojedinim biomolekulima
Hidroksilna	-OH	9,5-13	Jaka	O	PS, UA, SPS, AA
Karbonilna	>C=O	-	Jaka	O	PS, aldehidi, ketoni
Karboksilna	$\begin{array}{c} -C=O \\ \\ OH \end{array}$	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	$\begin{array}{c} O \\ \\ -S=O \\ \\ O \end{array}$	1,3	Jaka	O	SPS
Tioetar	>S	-	Slaba	S	AA
Amini	-NH ₂	8-11	<i>Srednje-jaka</i>	N	Cto, AA, proteini, nukleinske kiseline
Sekundarni amini	>NH	13	<i>Srednje-jaka</i>	N	PG, peptidna veza
Amidi	$\begin{array}{c} -C=O \\ \\ NH_2 \end{array}$	-	<i>Srednje-jaka</i>	N	AA
Imini	=NH	11,6-12,6	<i>Srednje-jaka</i>	N	AA
Imidiazol	$\begin{array}{c} -C-N-H \\ >CH \\ H-C-N \end{array}$	6,0	Slaba	N	AA
Fosfonat	$\begin{array}{c} OH \\ \\ -P=O \\ \\ OH \end{array}$	0,9-2,1 6,1-6,8	Jaka	O	PL
Fosfatna	$\begin{array}{c} OH \\ \\ -O-P=O \\ \\ OH \end{array}$	6,1-6,8	Jaka	O	DNA, RNA, ATP
Fosfodiestar	$\begin{array}{c} >P=O \\ \\ OH \end{array}$	1,5	Jaka	O	TA, LPS

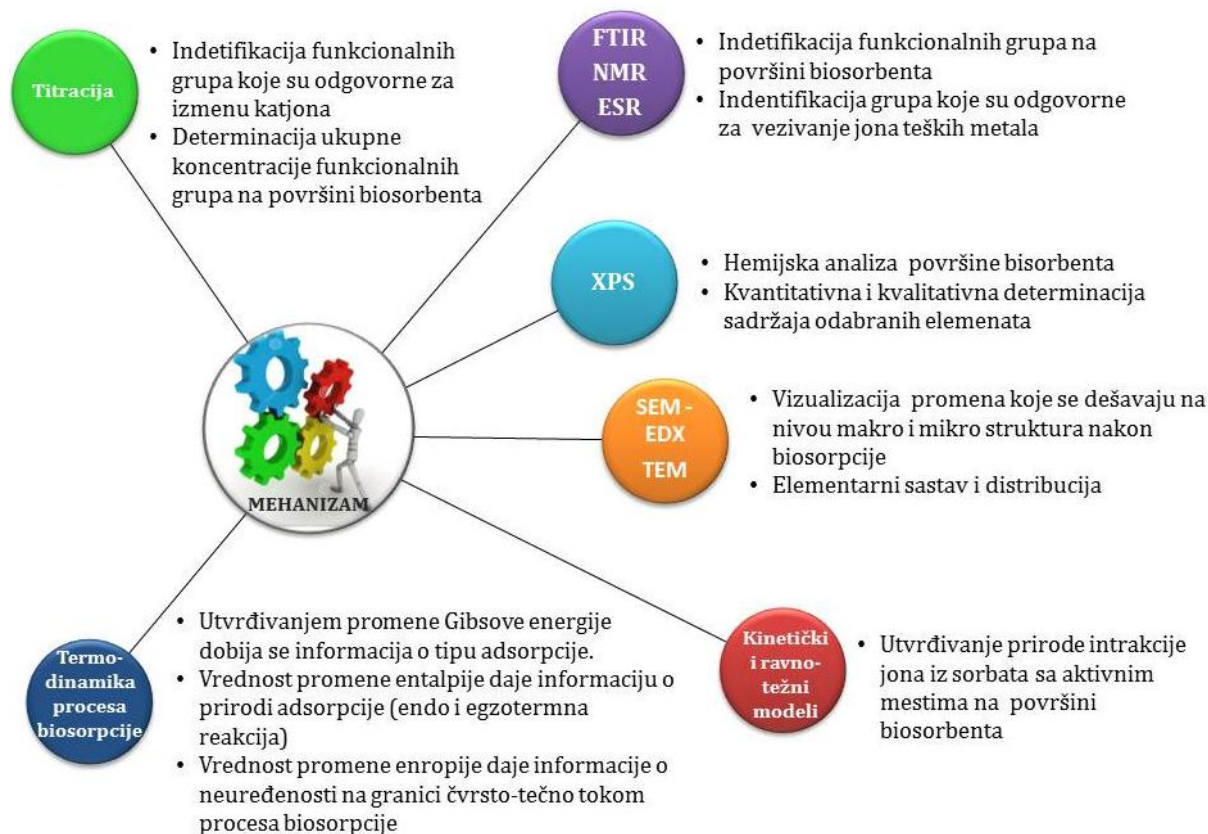
PS - polisaharidi; UA - uronske kiseline; SPS - sulfatni PS; Cto - hitozan; PG - peptidoglikan; AA - amino kiseline; TA - tejhajna kiselina; PL - fosfolipidi; LPS - lipo PS.

2.4.3 Mehanizmi biosorpcije

Uklanjanje metala procesom biosorpcije je složen proces koji se vrlo često ne bazira samo na jednom mehanizmu, već uključuju kombinaciju nekoliko mehanizama kao što su elektrostatičko privlačenje, kompleksacija, jonska izmena, formiranje kovalentnih veze, prisustvo Van der Valsovih sila privlačenja, adsorpcija i mikroprecipitacija (*Abdolali i sar., 2014*). Koji će od mehanizama biti dominantan i u kom obimu, zavisi od hemijskog sastava i strukture biosorbenta i od hemijskog sastava i karakteristika rastvora.

Da bi se izučio i shvatio mehanizam biosorpcije, potrebno je imati informacije o strukturi i sastavu biomase, ali i poznavati hemijski sastav rastvora u kojem se dešava proces. Karakterizacija materijala može se ispitati raznim metodama, zajedno sa determinacijom hemijskih procesa koji se odigravaju na površini biosorbenta.

U zavisnosti od prirode biosorbenta, raznovrsne tehnike se mogu primeniti za karakterizaciju: konvencionalne tehnike kao što je titracija (*Fourest i sar., 1996*) ili sofisticiranije instrumentalne analize kao što su: FT-IR (*Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom*), SEM (*Skenirajuća elektronska mikroskopija*), Ramanska mikroskopija, EDX (*Rendgenska difrakciona analiza*), XPS (*Rendgenska fotoelektronska spektroskopija*), XRD (*Rendgenska strukturna analiza*), NMR (*Nuklearna magnetna rezonantna spektroskopija*) i dr (*Nakbanpote i sar., 2007*). Svaka od ovih tehnika otkriva delić „slagalice“ upotpunjujući sliku o mehanizmu vezivanja jona teških metala za biosorbent (*slika 2.11*).



Slika 2.11 Analitičke tehnike i metode koje se koriste za identifikaciju mehanizma biosorpcije. FT-IR (Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom), NMR (Nuklearna magnetna rezonantna spektroskopija), ESR (Elektron spin rezonantna spektroskopija), XPS (Rendgenska fotoelektronska spektroskopija), SEM (Skenirajuća elektronska mikroskopija), Ramanska mikroskopija, EDX (Rendgenska difrakciona analiza), TEM (Transmisiona elektronska mikroskopija).

2.4.4 Primena biosorpcionih tehnologija

Iako je biosorpcija naučnoj javnosti poznata već neko vreme i dalje je veoma aktuelna. Međutim, većina ovih ispitivanja je vršena isključivo na laboratorijskom nivou u šaržnim sistemima ili u mini kolonama. Transfer znanja i iskustva sa laboratorijskog nivoa do primene u industriji teče veoma sporo. Ipak, pojavilo se nekoliko komercijalnih proizvoda koji su dizajnirani u svrhu uklanjanja teških metala iz industrijskih i rudničkih otpadnih voda.

Među njima najpoznatiji su: BIO-FIX, AMT-BIOCLAIM™, AlgaSORB™ i dr. (Michalak

i sar., 2013).

Firma "US Bureau of Mines" je stvorila sorbent pod nazivom BIO-FIX. Ove granule su predviđene za uklanjanje teških metala iz industrijskih, rudničkih otpadnih voda i površinskih voda (*Michalak i sar., 2013*). Biosorbent je sastavljen od različitih bioloških materijala: cianobakterija (*Spirulina* sp.), kvasaca, algi i biljaka kao što su (*Lemna* sp, *Sphagnum* sp.), koje su imobilisane u porozne granule (*Tsezos i sar., 2012*). Pokazalo se da je ovaj biosorbent jako efikasan i koristan za tretman otpadnih voda koje sadrže teške metale, kao i da je veoma postojan i da može da se regeneriše čak i u preko 200 ciklusa (*Jeffers i sar., 1993*).

Advanced Mineral Technologies, Inc (AMT) razvila je biosorbent AMT-BIOCLAIM™ upotrebivši ostatke iz industrijskih procesa fermentacije. Biosorbent je na bazi bakterije *Bacillus subtilis* (*Brierley i sar., 1986; Brierley 1990*). Ovaj biosorbent, koji je takođe u formi granula (veličine 0,1 mm), efikasno uklanja jone teških metala i može da se koristi za izdvajanje zlata iz cijanidnih rastvora (*Michalak i sar., 2013*). Ekonomske analize su pokazale da je ovaj postupak jeftiniji 50% od hemijskog taloženja i 25% jeftiniji u poređenju sa jonoizmenjivačima (*Eccles, 1995*).

Kompanija B. V. SORBEX (Kanada) proizvela je biosorbenat BV-SORBEX™ za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, baziran na upotrebi različitih algi: *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, 1990; Milojković 2015*).

Biosorbent AlgaSORB™ na bazi imobilisane slatkovodne alge *Chlorella vulgaris* razvila je firma Bio-Recovery System Inc. (SAD). Ovaj materijal efikasno uklanja jone metala iz rastvora koncentracija 1-100 mg/L i može izdržati više od 100 ciklusa regeneracije (*Kuyucak, 1990; Garnham, 1997; Milojković, 2015*).

2.4.5 Prednosti i nedostaci biosorpcije

U literaturi biosorpcija se predstavlja kao veoma efikasan proces, koji ne zahteva visoka kapitalna ulaganja, a operativni troškovi nisu veliki stoga je interesantna prevashodno sa ekonomskog aspekta (*Michalak i sar., 2013*). Istovremeno, ekološki aspekt biosorpcionih procesa ogleda se kroz upotrebu bioloških materijala koji su vrlo često jeftini i/ili su otpadni materijal (ili nus-proizvod) iz različitih industrija. Stoga prednosti biosorpcije u odnosu na konvencionalne metode su: niska ulaganja, visoka efikasnost, minimizacija hemijskog i/ili biološkog mulja, lako održavanje, mogućnost regeneracije biosorbenta i mogućnost izdvajanja korisnih komponenti kao što su zlato, platina i paladijum (*Kratochvil i Volesky, 1998*).

Biosorbenti se često porede sa jonoizmenjivačkim smolama, a proces biosorpcije se naziva i pseudo jonoizmenjivački proces (*Gadd, 2009*). Međutim, jonoizmenjivačke smole mogu da budu dizajnirane tako da budu strogo selektivne za metal od interesa. Dok biomasa, koju karakteriše izuzetna hemijska složenost (više od jedne vrste funkcionalnih grupa učestvuje u procesu biosorpcije), prema jonima metala često nije selektivna, što otežava upotrebu u multimetalnim i realnim sistemima.

Upotreba sprasene biomase u svrhu uklanjanja polutanata ima i svojih nedostataka a to su: loše mehaničke karakteristike, gubitak mase nakon regeneracije i otežana separacija sitnih čestica upotrebljene biomase iz tretiranog efluenta (*Liu i Liu, 2008*). Međutim, imobilizacija i/ili granulacija biomase u mnogome prevazilazi ovaj problem. Upotreba prirodnih ili sintetičkih polimerima (alginat, agar, siliilica gel, polisulfoni, agarosni gel i poliakrilamid) se pokazala veoma efikasna za imobilizaciju različitih bioloških materijala u svrhu uklanjanja metala iz vode.

2.5 Modelovanje procesa biosorpcije

Kada se adsorbent unese u rastvor u kojem su prisutne neke organske ili neorganske materije, one teže da pređu iz rastvora na graničnu površinu adsorbenta i da se vežu za njega (*Šćiban, 2002*). U određenom trenutku nastupiće ravnoteža između količine adsorbata u rastvoru i onog koji se vezao na površini adsorbenta. Kapacitet adsorbenta se može odrediti eksperimentalno, varirajući parametre (različite koncentracije adsorbata i adsorbenta). Odnos adsorbovane količine adsorbata i koncentracije adsorbata u rastvoru u ravnoteži predstavlja se grafički, krivom adsorpcione izoterme (*Šćiban, 2002*). Plato na krivi označava da je došlo do zasićenja adsorbenta adsorbatom, te je odatle moguće dobiti podatak o maksimalnom kapacitetu adsorpcije ispitivanog adsorbenta. Pored toga, nagib krive na grafiku ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbatu (*Šćiban, 2002*). Da bi se opisala adsorpcija u sistemu adsorbent-adsorbat, primenjuju se jednačine adsorpcionih izotermi i u tu svrhu razvijeno je više matematičkih modela, među kojima se najpoznatije i najčešće korišćene Langmuir-ova i Freundlich-ova jednačina. Pored njih koriste se i Redlich-Peterson-ova, Temkin-ova, Dubinin-Radushkevich-ova, Elovich-ova, Kiselev, Toth-ova, Sips-ova, Brunauer-Emmett-Teller-ova, i druge.

2.5.1 Langmuir-ova sorpciona izoterma

Langmuir-ova adsorpciona izoterma je prvobitno izvedena za opisivanje fizičke adsorpcije gasova na čvrstim supstancama, a kasnije je utvrđeno da se može uspešno koristiti i za kvantitativno opisivanje adsorpcije iz rastvora, kao i hemisorpcije ukoliko se proces odigrava pod sledećim uslovima:

- na površini adsorbenta postoji određen broj mesta za adsorpciju molekula adsorbata i ta mesta su energetski identična bez obzira do koje mere je površina adsorbenta pokrivena adsorbatom
- adsorpcija je reverzibilan proces,

- maksimalna količina adsorbata vezana na adsorbentu je količina potrebna za formiranje monomolekulskog sloja (na svako aktivno mesto se može smestiti samo jedan molekul - adsorpcija je jednoslojna),
- oblasti svih aktivnih mesta su jednake i definisane samo geometrijom površine (homogena površina),
adsorbovani molekuli ne mogu da se kreću po površini ili da međusobno reaguju (*Nikolić i Mitić, 2007*).

U slučajevima kada su ispunjeni navedeni uslovi, Langmuir-ova jednačina adsorpcione izoterme ima sledeći oblik:

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

gde je:

q adsorbovana količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta [mmol/g ili mg/g],

C_e je ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru [mmol/L ili mg/L],

q_m je masimalna količina adsorbata koja može da se veže na adsorbent (odnosno količina adsorbata potrebna da površinu adsorbenta prekrije monomolekulskim slojem) [mmol/g ili mg/g],

K_L je Langmuir-ova konstanta izoterme koja opisuje odnos konstante brzine adsorpcije i konstante brzine desorpcije adsorbata, a brojno je jednaka recipročnoj vrednosti koncentracije pri kojoj je zauzeta polovina ukupnog broja raspoloživih mesta na površini adsorbenta [L/mmol] (*Nikolić i Mitić, 2007*).

Ako je vrednost Langmuir-ove konstante K_L poznata, može se odrediti separacioni faktor R_L definisan kao:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (2)$$

gde je:

C_i je početna koncentracija metala (mmol/L ili mg/L),

K_L je Langmuir-ova konstanta izoterme,

R_L je bezdimenzionalna konstanta koja ukazuje na tip izoterme: nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$) (Hall i sar., 1966, Milojković, 2015). Vrednost R_L ukazuje i na pogodnost i/ili selektivnosti za biosorpciju određenih jona metala odabranim biosorbentom (Ho i sar., 2002), što je značajno za planiranje eksperimenata biosorpcije iz rastvora u kojima se nalazi više jona metala (Farooq i sar., 2010).

2.5.2 Freundlich-ova sorpciona izoterma

Funkcionalna zavisnost između količine adsorbovane supstance i koncentracije predstavlja adsorpcionu izotermu (Nikolić i Mitić, 2007). Kada su koncentracije sorbata niske ova zavisnost je linearna, na višim koncentracijama sorbata dolazi do zasićenja površine, a u području srednjih koncentracija površina adsorbenta se postepeno pokrivala sorbatom pa se u velikom broju slučajeva izoterma može predstaviti na sledećim izrazom:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Ovaj empirijski izraz predstavlja Freundlich-ovu adsorpcionu izotermu i važi prvenstveno za fizičku adsorpciju, gde je:

q_e adsorbovana količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta (mmol/g ili mg/g),

C_e je ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mmol/L ili mg/L),

K_f je Freundlich-ova konstanta, koja je proporcionalna sorpcionom kapacitetu,

$1/n$ je empirijski parametar intenziteta sorpcije.

Empirijski parametar $1/n$ ukazuje na energetska heterogenost površine.

Ako je $1/n=1$ - 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.

Ako je $1/n < 1$ - oblik izoterme je konveksan, 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.

Ako je $1/n > 1$ - oblik izoterme je konkavan, kako raste koncentracija sorbata, opada slobodna energija za dalju sorpciju. Karakteristična je za sisteme kod kojih sorbovane čestice sorbata pospešuju dalju sorpciju (*Lazarević, 2012; Milojković, 2015*).

2.5.3 Hemijska kinetika

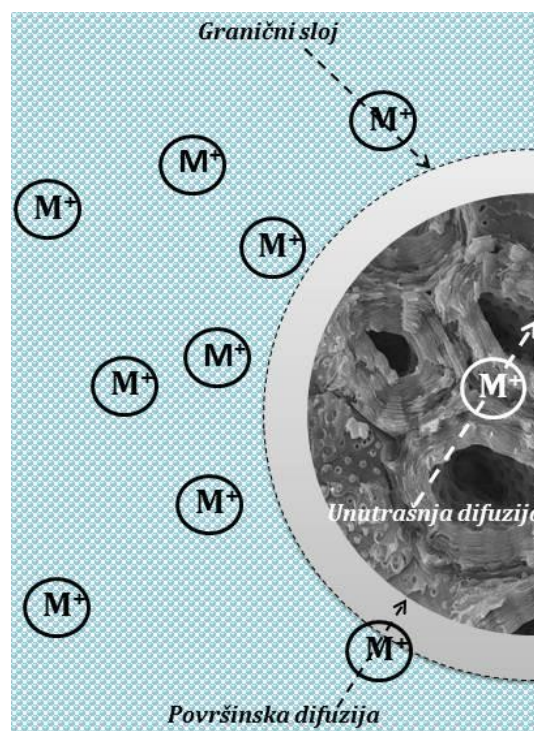
Hemijska kinetika se bavi ispitivanjem brzine i mehanizama hemijskih reakcija od početnog do krajnjeg stupnja reakcije. U fizičkoj hemiji česta je podela na homogene i heterogene reakcije, koje se dalje mogu podeliti na konačne (nepovratne) i ravnotežne (povratne) (*Malešev, 2008*). Prema mehanizmu hemijske reakcije mogu podeliti na proste i složene, gde se proste odigravaju u jednom stupnju, a složene se odigravaju kroz više stupnjeva. Prema mehanizmu odigravanja reakcija, složene reakcije mogu biti ravnotežne, paralelne, uzastopne (konsekutivne), lančane i katalitičke (*Malešev, 2008*).

U kinetici heterogenih reakcija ne vladaju isti zakoni kao u homogenim sistemima, jer se hemijske reakcije odigravaju na površini dve faze, a ne u svakom delu reakcione smeše (*Malešev, 2008*). Brzine mnogih reakcija u homogenim sistemima mogu da budu nemerljivo spore, nasuprot tome u heterogenim sistemima na površini čvrste faze mogu da se brzo odvijaju. Veća brzina heterogene reakcije se objašnjava fenomenom adsorpcije molekula reaktanata na površini čvrste faze, zbog čega je njihova koncentracija na tom mestu veća nego u rastvoru (*Malešev, 2008*).

Reakcije na površini čvrste faze se odigravaju kroz nekoliko konsekventnih faza: transport sorbata iz unutrašnjosti tečne faze do graničnog sloja čestice, faza transporta sorbata kroz granični sloj oko čestice (spoljašnja difuzija), faza transporta unutar pora čestica biosorbenta (unutrašnja difuzija) i poslednja faza, faza sorpcije sorbata za aktivna mesta na biosorbentu (*Lazarević, 2012*). Svaka od

faza ima određenu brzinu kojom se odigrava, a ukupna brzina procesa definisana je brzinom najsporije faze.

Veliki broj kinetičkih modela definiše i razmatra brzine procesa adsorpcije. Modeli koji se koriste za ispitivanje eksperimentalnih podataka razvrstavaju se na modele zasnovane na reakciji i modele zasnovane na difuziji (Al-Degs i sar., 2006). Reakcioni modeli kinetike adsorpcije jona iz vodenih rastvora zasnivaju se na fizičko-hemijskim principima iz oblasti hemijske kinetike, tako da red brzine hemijske reakcije predstavlja broj parametara koji utiču na brzinu njenog odvijanja (Milićević, 2015). Među modelima koji se zasnivaju na difuziji kroz film i/ili uključuju međučestičnu difuziju najčešće korišćen model je Weber-Morris-ov model.



Slika 2.12 Faze transporta molekula sorbata (M^+ -metal)

Postoji poseban tip prostih reakcija kod kojih jedan od reaktanata je prisutan u velikom višku, tako da ne određuje brzinu reakcije (njegova koncentracija tokom reakcije ostaje gotovo konstantna) (Malešev, 2008). Reakcije koje se odigravaju brzinom reakcija prvog ili drugog reda, a kod kojih je jedan od reaktanata u velikom višku, zovu se reakcije pseudo prvog i drugog reda. Ovi kinetički modeli primenjeni su i ispitivani u ovoj disertaciji (tabela 2.6).

Tabela 2.6 Kinetički modeli koji su primenjeni u ovoj doktorskoj disertaciji

Model	Jednačina	Parametri
Model pseudo-prvog reda	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_s - q_t)$	k_1, q_e
Model pseudo-drugog reda	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_s - q_t)^2$	k_2, q_e
Model difuzije unutar čestice	$q = K_{id}t^{0.5} + C$	k_{id}, C

Kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, zasnovani na reakciji i Weber i Morrisov model, zasnovan na difuziji, su modeli koji su najviše korišćeni za proučavanje kinetike biosorpcije teških metala (*Febrianto i sar., 2009*).

Lagergren-ov (*Lagergren*) model pseudo-prvog reda

Model pseudo prvog reda je jedan od najčešće korišćenih modela koji opisuje adsorpciju rastvorene supstance iz rastvora na adsorbentu. Po ovom modelu jedna vrsta adsorbata reaguje sa jednim aktivnim centrom formirajući adsopcioni kompleks (*Pérez-Ramirez i sar., 2002*).

Jednačina kinetičkog pseudo-prvog modela za sorpcione sisteme čvrsto-tečno se može predstaviti sledećom relacijom:

$$dq_t/dt = k_1(q_s - q_t) \quad (4)$$

gde je:

q_e količina adsorbovanih jona u ravnotežnom stanju [mg/g, mmol/g],

q_t količina adsorbovanih jona na sorbentu nakon određenog vremena t [mg/g, mmol/g],

k_1 je konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda [g/mg min].

Integracijom jednačine 4 za granične uslove kada je $q_t=0$ za $t=0$ i $q_t=q_t$ za $t=t$ dobija se:

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

Za praktičnu primenu jednačina 5 se prevodi u linearni oblik:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (6)$$

Konstanta k_1 se dobija sa grafika zavisnosti $\ln(q_e - q_t)$ od t (Bulut i Aydin, 2006).

Ovaj model dobro opisuje početnu fazu adsorpcije, kada je adsorbovano 20-30% od ukupno adsorbovanih jona, ali nakon ovog perioda i usled površinske adsorpcije dolazi do značajne promene koncentracije jona u rastvoru i smanjenja broja adsorpcionih mesta, pa ovaj model u toj fazi ne opisuje proces u zadovoljavajućoj meri (Tarasevich i Polyakov, 2001; Milićević, 2015)

Ho-ov (Ho) model pseudo-drugog reda

Model pseudo drugog reda se izražava sledećom jednačinom:

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

gde je:

q_t – količina adsorbovanih jona nakon određenog vremena [mg/g]

q_e – količina adsorbovanih jona u ravnotežnom stanju [mg/g]

t – vreme [min]

k_2 - ravnotežna konstanta brzine adsorpcije pseudo drugog reda, [g/mg min]

Integracijom jednačine 7 za granične uslove, $q_t=0$ za $t=0$ i $q_t=q_t$ za $t=t$, dobija se:

$$q_t = t / \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \right) \quad (8)$$

Garfički prikaz t/q_t u funkciji t daje linearnu zavisnost odakle se određuju q_e i k_2 kao nagib i odsečak. Model pseudo drugog reda naročito dobro opisuje hemisorpciju na čvrstim materijalima (Hoa i Ofomaja, 2006; Hameed i sar., 2007).

Veber-Moris-ov (*Weber-Morris*) model difuzije unutar čestice

Jedan od najpoznatijih modela koji opisuju mehanizam transporta molekula u procesu adsorpcije je model Weber-Morris:

$$q = k_p \sqrt{t} + C_p \quad (9)$$

gde je:

k_p - konstanta brzine difuzije unutar čestice biosorbenta [$\text{mg}/\text{gmin}^{1/2}$],

C_p - konstanta modela koja je funkcija debljine graničnog sloja [mg/g].

Ukoliko je $C_p=0$, odnosno ukoliko prava prolazi kroz koordinati početak, unutrašnja difuzija je dominantan mehanizam transporta molekula adsorbata. Ukoliko je zavisnost q vs. $t^{1/2}$ predstavljena izlomljenom linijom (sastavljenom od dve ili više pravih linija), koja ne prolazi kroz koordinati početak, to ukazuje da unutrašnja difuzija nije dominantan proces i da na mehanizam i brzinu adsorpcije utiče i difuzija u graničnom sloju. Koji je od navedenih mehanizama transporta molekula dominantan i do koje mere utiče na ukupnu brzinu procesa adsorpcije može se odrediti na osnovu eksperimentalnih podataka primenom drugih modela.

2.5.4 Termodinamika

Za određivanje spontanosti nekog procesa, prirode reakcije i tipa sorpcije, u obzir se moraju uzeti neki termodinamički parametri 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; Milojković, 2015*).

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

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (10)$$

gde je:

K - ravnotežna konstanta na temperaturi T (K) koja je jednaka odnosu ravnotežne koncentracije jona metala vezane za adsorbent i koncentracije jona u rastvoru.

Promena Gibsove slobodne energije pokazuje stepen spontanosti sorpcije, pri čemu veća negativna vrednost pokazuje da je sorpcija povoljnija (Aksu, 2002). Konstanta ravnoteže se može izraziti kao promena entalpije sorpcije u funkciji temperature:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (11)$$

prema jednačini 11, uticaj temperature na konstantu ravnoteže K određuje ΔH , što znači kada je ΔH pozitivna, odnosno kada je sorpcija endotermna, povećanje T utiče na povećanje ravnotežne konstante K . Suprotno, kada je ΔH negativna, reakcija je egzotermna i povećanje temperature dovodi do smanjenja ravnotežne konstante K - što podrazumeva pomeranje sorpcione ravnoteže na levu stranu i nepovoljnu sorpciju (Kostić, 2014).

Termodinamički parametri su međusobno s povezani jednačinom:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

Promena entalpije i entropije određuje se sa grafika $\ln K$ sa $1/T$. Kada su vrednosti ΔG negativne, sorpcija je spontan proces. Za vrednosti ΔG do -20 kJ/mol, govori se o fizičkoj adsorpciji; za ΔG manje od -40 kJ/mol, radi se o hemisorpciji. Kada su vrednosti $\Delta H < 0$, adsorpcioni proces ima egzotermnu prirodu. Pozitivne vrednosti ΔS , potvrđuju da je reč o fizičkoj sorpciji, što je u skladu sa relativno niskim vrednostima ΔG (Sawalha i sar., 2007; Liu i Liu, 2008; Mitić, 2012).

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

2.6 Biosorbenti

Prva istraživanja u vezi sa biosorpcijom započela su otkrićem sposobnost nekih mikroorganizama da akumuliraju jone metala metaboličkim putem. Ovo otkriće pokrenulo je veliki broj istraživanja, najpre sa toksikološke tačke gledišta, u cilju ispitivanja uticaja polutanata na metaboličku aktivnost ćelija i posledice akumulacije na lance ishrane (Volesky, 1990). Međutim, upotreba živih organizama u svrhu uklanjanja polutanata iz otpadnih voda se pokazala ne održiva iz više razloga:

- polutanti iz industrijskih efluenata mogu da uspore rast i onemoguće održavanje aktivne mikrobne populacije;
- kao izvor energije za rast i razmnožavanje mikroorganizmi koriste ugljenik, azot i fosfor iz hranjivih substrata, a u industrijskim sredinama ovakvi zahtevi nisu lako izvodljivi;
- kiseline ili baze koje se koriste za regeneraciju biosorbenata mogu ugroziti rast i razviće mikroorganizama.

U nastavku istraživanja pokazalo se da i neživa mikrobna biomasa je u stanju da pasivnim putem veže polutante putem različitih fizičko-hemijskih mehanizama. Kao rezultat ovog otkrića, istraživači širom sveta su pokrenuli istraživanja na neživim biološkim materijalima različitog porekla sa ciljem uklanjanja polutanata iz otpadnih voda.

Prema Volesky (1990) prednosti neživih u odnosu na žive biosorbente su sledeće:

- Nema potrebe za održavanjem biomase u cilju rasta i razmnožavanja. Kod nežive biomase ćelije nisu osetljive na toksičnost polutanata, niti su im neophodni posebni uslovi za njihov rast i razmnožavanje.
- Tokom vođenja procesa nema stvaranja taloga poreklom od odumrlih ćelija i metaboličkih produkata, koji bi samo dodatno opteretili i ugrozili životnu sredinu.
- Kratko vreme kontakta. Kao i kod jonoizmenjivača, neživa biomasa adsorbuje jone metala brzo (u prvih nekoliko minuta do nekoliko sati), što za praktičnu

primenu ima veliki značaj jer velike količine otpadnih voda mogu da se tretiraju u kratkom vremenskom periodu.

- Moguće je primeniti širok spektar operativnih parametara. Pošto ćelije nisu žive, nije potrebno voditi računa da procesni parametri budu ograničeni na one koji neće ugroziti rast i razviće živih ćelija.
- Postoji mogućnost recikliranja jona metala. Pošto je adsorpcija reverzibilan proces, adsorbovani joni metala na biosorbentima mogu se desorbovati.
- Ako je vrednost i količina jona metala beznačajna, a biosorbent je lako dostupan i ima ga u velikim količinama, može se spaliti, tj nema potrebe za regeneracijom zasićenog biosorbenta.

Međutim, upotreba neživih biosorbenata ima i svojih nedostataka:

- Nizak adsorpcioni kapacitet. Neživi biosorbenti u poređenju sa aktivnim ugljevima i jonoizmenjivačkim smolama, često imaju manji adsorpcioni kapacitet, što za posledicu ima brzo zasićenje biosorbenta, pa je neophodna česta regeneracija (što između ostalog povećava operativne troškove).
- Nema mogućnosti da se ćelije genetički modifikuju. Genetičkim inženjeringom ćelije mogu da se prilagode specifičnim potrebama.
- Nema biodegradacije i promene hemijske valentnosti. Nakon biosorpcije, joni metala niti podležu degradaciji niti dolazi do promene njihove valence.

Biološki materijali koji su ispitivani kao biosorbenti mogli bi da se svrstaju u nekoliko kategorija: mikroorganizmi (bakterije, gljive, kvasci, alge), biljni ostaci, životinjski ostaci, industrijski otpad, agro-industrijski otpad, različiti polisaharidi itd. Tokom ispitivanja, različiti biomaterijali su bili testirani kao biosorbenti za uklanjanje polutanata bilo organske ili neorganske prirode. Među ispitivanim polutantima, poslednjih godina posebno se velika pažnja posvećuje teškim metalima, zbog njihove visoke toksičnosti, postojanosti i tendencije ka bioakumulaciji. Dok su se sa druge strane među biosorbentima posebno izdvojili otpadni biomaterijali različitog porekla, pre svega iz ekoloških i ekonomskih razloga (*Gala i Sanak-Rydlewska, 2009; Kazemipour i sar., 2008;. Kostić i sar., 2013; Mansooreh i Tahereh, 2008; Trevino-Cordero i sar., 2013; Villaescusa i sar., 2004*). Najjeftinija biomasa je otpad ili nus-proizvod poreklom iz industrije i eliminacija

ovakvog otpada i njegova ponovna upotreba doprinose rešavanju problema odlaganja otpada, čime se sprečava zagađenje ekosistema na globalnom, regionalnom i lokalnom nivou. Posebno se izdvojio agro-industrijski otpad, koji pored već nabrojanih, ima i dodatne prednosti u odnosu na komercijalne smole:

- laka dostupnost velikih količina,
- ne uzgaja se namenski i
- vrlo niska cena.

2.6.1 Otpadna biomasa kao značajan izvor biosorbenata

Prema Direktivi EU broj 2003/30/EC, biomasa je biorazgradiva frakcija proizvoda, otpada i ostataka iz poljoprivrede (biljnog i životinjskog porekla), šumarstva i drvne industrije, kao i biorazgradive frakcije iz komunalnog i industrijskog otpada. Premda se biomasa najčešće pominje u kontekstu obnovljivih izvora energije, zajedno sa hidropotencijalnom, geotermalnom energijom i energijom vetra i sunca, ona može da bude i potencijalni izvor biosorbenata koji bi se koristili za prečišćavanje otpadnih voda. Zemlje EU sve više koriste svoje potencijale u pogledu biomase (tabela 2.7).

Iz navedenih primera uočava se da u Finskoj, Švedskoj, Austriji dominira drvena biomasa, dok u Danskoj šumskog zemljišta ima svega 10% i veliki potencijal leži u obradivom zemljištu kojeg ima 62%.

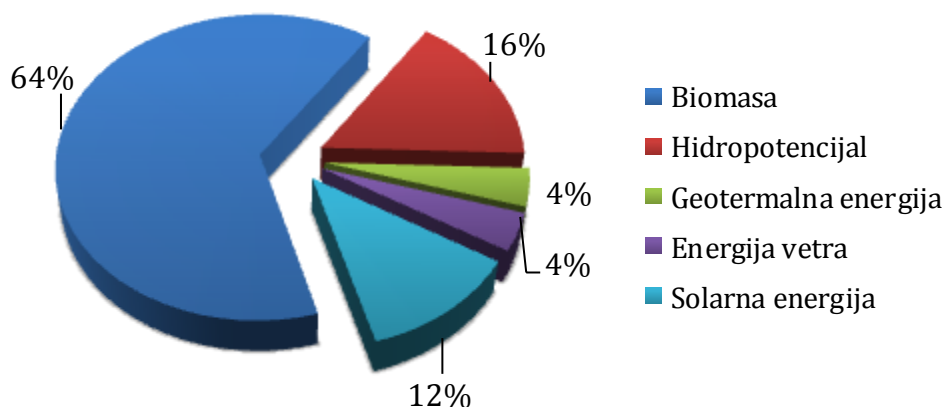
Većina studija i analiza koje se bave obnovljivim izvorima energije se slaže da najveći potencijal koji Republika Srbija ima, leži upravo u biomasi i to pre svega u otpadnoj biomasi poreklom iz poljoprivrede (*slika 2.13*).

Tabela 2.7 Poređenje Srbije i nekih zemalja EU prema prirodnom potencijalu biomase(<http://www.greenpartnerships.eu/wp/wp-content/uploads/Biomasa-31.pdf>/12.10.2015.).

	Jedinice / mere	Austrija	Danska	Srbija bez KiM	Švedska	Finska
Površina	1000 km ²	83.9	43.1	77.5	450	338
Stanovništvo	milion	8.1	8.1	7.5	8.9	5.2
Obradivo zemljište	1000 km ²	14 (17%)	26,8 (62%)	42,5 (55%)	28 (6%)	21,3 (6%)
Šumsko zemljište	1000 km ²	37,8 (45%)	4,3 (10%)	23,2 (30%)	301 (67%)	230 (68%)
Proizvodnja žitarica (pšenica+kukuruz)	1000 t	1285 +1730	NP	2035+6135	1780	NP
Proizvodnja rezane građe	1000 m ³	10150	375	900	14700	12900
Potrošnja biomase	Mtoe*	3.1	1.7	0,8**	8.3	6.7

*Mtoe (ton of oil equivalent) količina energije koja se otpušta izgaranjem jedne tone sirove nafte

**procena za Srbiju (nema podataka o potrošnji u domaćinstvima)



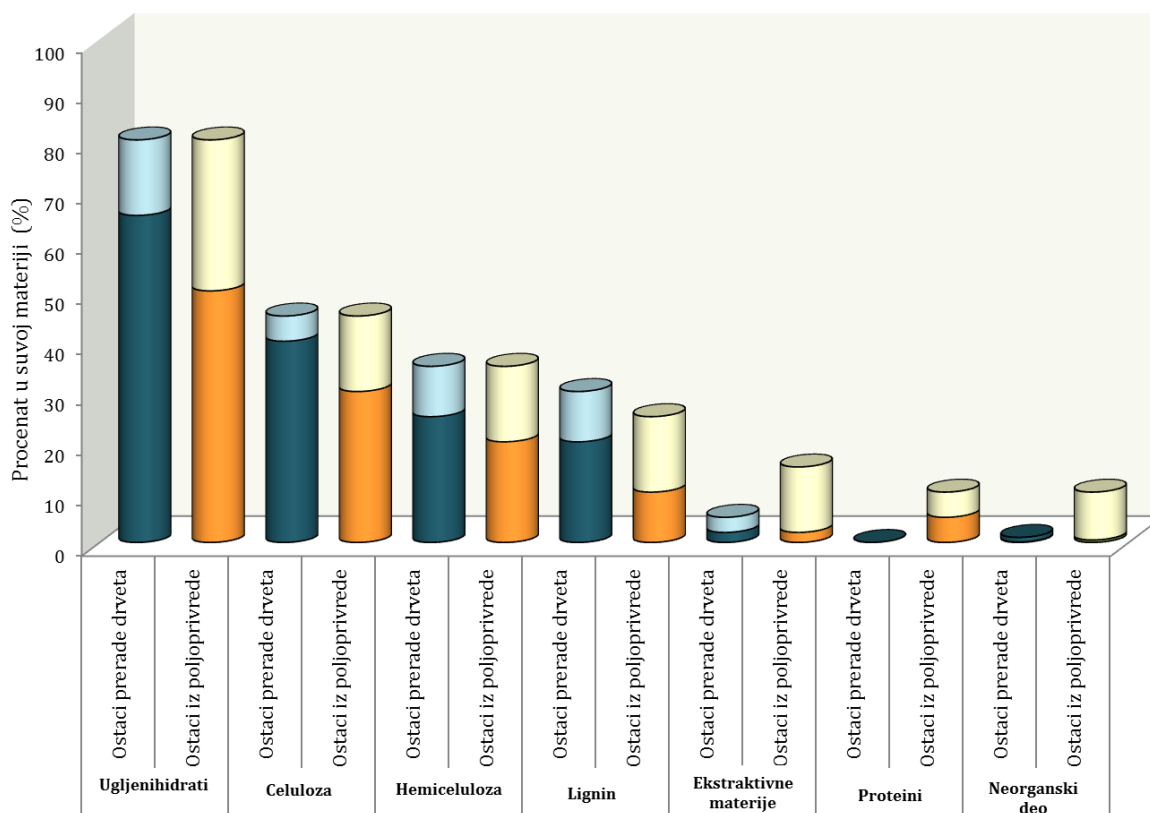
Slika 2.13 Struktura obnovljivih izvora energije u Republici Srbiji

(http://www.tf.ni.ac.rs/IPA_Bul_Ser/PDF6.pdf/12.10.2015.)

Otpadnu biomasu poreklom iz poljoprivrede čine ostaci različitih poljoprivrednih kultura: slama, kukuruzovina, oklasak, stabljike, ljuške, koštice i sl. Ova vrsta biomase može imati višenamensku upotrebu: za zaoravanje (u cilju stvaranja humusa i poboljšanja plodnosti zemljišta), kao stočna hrana, za dobijanje toplotne energije, u proizvodnji građevinskog materijala, alkohola, biogasa, papira i ambalaže, sredstva za čišćenje metalnih površina i sl.

Često se u praksi javljaju problemi sa korišćenjem poljoprivredne biomase i radi održivog rešenja kompromis je da se četvrtina zaorava, četvrtina koristi za ishranu stoke, četvrtina za proizvodnju energije i četvrtina u ostale svrhe.

Iako najvećim delom, biomasu čine ugljenik, vodonik i kiseonik, razlike svakako postoje i u sastavu i u poreklu. Na slici 2.14 su upoređene i prikazane razlike u hemijskom sastavu (sadržaj ugljenih hidrata, celuloze, hemiceluloze, lignina, ekstraktivnih materija, proteina i neorganskog dela) kod dve najveće i najznačajnije grupe otpadne biomase: ostataka iz prerade drveta i ostataka iz poljoprivrede. Ove dve grupe koje mogu da se svrstaju u lignoceluloznu biomasu (u njihovom sastavu dominiraju celuloza, hemiceluloza i lignin), međusobno se najviše razlikuju u pogledu sadržaja lignina kojeg ima više kod ostataka iz prerade drveta, dok kod ostataka iz poljoprivrede ima značajno više ekstraktivnih materija, proteina i neorganskog dela.



Slika 2.14 Razlike u hemijskom sastavu između ostaka iz prerade drveta i ostataka iz poljoprivrede (Douglas i sar., 2014). Tamnijom bojom je označen minimalni udeo a svetlijom bojom maksimalni udeo svake od navedenih komponenti.

2.6.2 Fizičke i hemijske karakteristike lignocelulozne biomase

Termin "lignocelulozna biomasa" se odnosi na više biljke, drvenu masu golosemenica i drvenu masu cvetnica (*Sánchez i sar., 2011*). Kao što je već rečeno glavne komponente lignoceluloznih materijala su celuloza, hemiceluloza i lignin.

U Tabeli 2.8 predstavljen je udeo celuloze, lignina, hemiceluloze i pepela kod nekih lignoceluloznih materijala (*Abdolali et al, 2014*). Očigledno je da sastav biomase u velikoj meri zavisi od porekla i vrste, tako da postoje značajne razlike u udelu strukturnih komponenti kod različitih lignoceluloznih mterijala.

Tabela 2.8 Hemijski sastav lignoceluloznih materijala (*Abdolali et al, 2014*).

	Celuloza (%)	Lignin (%)	Hemiceluloza (%)	Pepeo (%)
Pirinčana slama	25-35	10-15	20-30	15-20
Pšenična slama	30-35	16-21	26-32	4,5-9
Ječmena slama	30-35	14-15	24-29	5-7
Bambus	26-43	21-31	15-26	1,7-5
Klip kukuruza	35-45	5-15	35-45	1-2
Tvrdo drvo	40-55	20-25	25-40	<1
Meko drvo	40-50	25-35	25-35	<1
Koštica maslina	30-35	20-25	20-30	<1
Ljuske i koštice orašastog voća	25-35	30-40	25-30	-

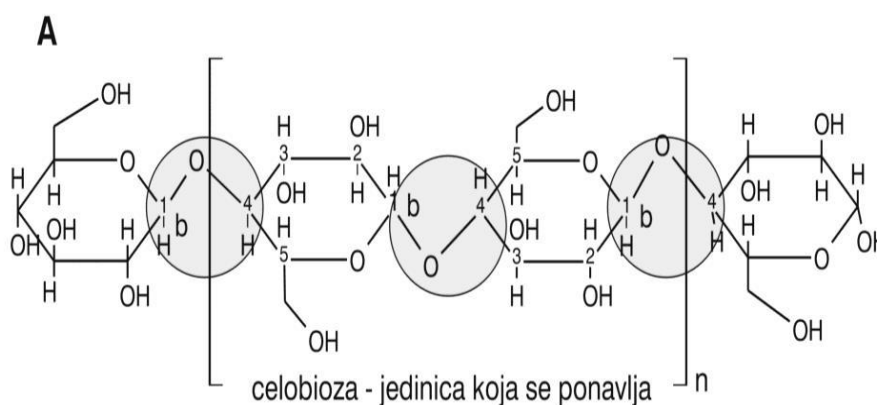
U lignoceluloznom kompleksu, celuloza čini jezgro kompleksa sa svojom kristalnom strukturom, hemiceluloza je pozicionirana između mikro i makrofibrila celuloze, dok lignin ima strukturna ulogu matriksa u kojem su celuloza i hemiceluloza uronjeni (*Faulon i sar., 1994*). Pored njih u sastav lignoceluloznih materijala ulazi voda, mala količina proteina, minerali i dr.

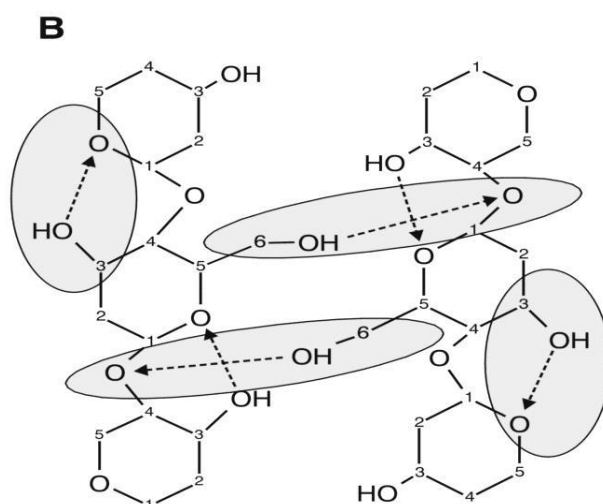
Lignocelulozna biomasa ima veoma složenu unutrašnju strukturu i da bi se dobila jasnija slika o ovoj vrsti materijala u nastavku teksta dat je prikaz svake od pomenutih komponenti, kao i na koji način one doprinose kompleksnoj strukturi i hemijskim osobinama lignocelulozne biomase.

2.6.3 Celuloza

Celuloza je najzastupljeniji biopolimer na Zemlji i čak 40% vezanog ugljenika u biosferi se nalazi u obliku celuloze (*Fengel i Wegener, 1983*). Procene su da se godišnje 10^{11} tona celuloze sintetiše i razloži na globalnom nivou (*Stenius, 2000*).

Celuloza je strukturni element ćelijskog zida biljaka. Celuloza je polisaharid opšte formule $(C_6H_{10}O_5)_x$. Vrednost x se naziva stepen polimerizacije i kreće se u širokom opsegu od nekoliko stotina do preko 10.000 glukozidnih jedinica u zavisnosti od tipa i dobijanja celuloze (*Klemm i sar., 2005*). Po hemijskom sastavu je poliglukan različite dužine lanca kod koga su molekuli glukoze vezani β -1,4 glikozidnom vezom. (*Gray i sar., 2003*). Glukozidni ostatak na desnom kraju naziva se redukujući kraj, koji ima aldehidnu grupu, dok na levom kraju je neredukujući kraj sa četiri hidroksilne grupe koje su po reaktivnosti slične sa hidroksilnim grupama na ostalim glukozidnim ostacima (*Prskalo, 2010*). Monosaharidne jedinice su vezane 1,4- β -D glukozidnim vezom između C1 i C4 što omogućava linearno prostiranje makromolekula celuloze (*slika 2.15-A*). Svaki drugi glukozidni ostatak u celuloznom lancu je zarotiran za 180° u ravni (*slika 2.15-B*).





Slika 2.15 Celuloza (http://www.bio.bg.ac.rs/materijali_predmeta/celjski-zid-2015.pdf/20.01.2016.)

Svaki osnovni deo celuloze izuzev krajnjih delova sadrži tri slobodne hidroksilne grupe koje se ponašaju kao alkoholne grupe i to jedna kao primarna (na šestom C-atomu) i dve kao sekundarne (na drugom i trećem C-atomu). Sve tri hidroksilne grupe u celulozi mogu se esterifikovati, eterifikovati ili oksidovati. Sekundarne hidroksilne grupe ispoljavaju kiseli karakter i u znatnom stepenu disosuju, naročito hidroksilne grupe na drugom C-atomu (*Nikolić, 2011*). Prema polarosti (ili reaktivnosti) u vodi, one se mogu poređati na sledeći način: C2-OH > C6-OH > C3-OH (*Kondo, 2005*). Veliki broj ovih hidroksilnih grupa nije slobodan jer formira intermolekulske i intramolekulske vodonične veze, što dovodi do različitih uređenja kristalne strukture celuloze. Smatra se da je sistem vodoničnih veza u celulozi taj koji ima najveći uticaj na karakteristike celuloze (*Prskalo, 2010*).

Molekuli celuloze su linearni pri čemu se više takvih linearnih molekula međusobno povezuju Van der Valsovim silama, a ako se nalaze na međusobnom odstojanju manjem od 0,27 nm povezuju se međusobno vodničnim vezama, koje su znatno jače od Van der Valsovih sila. Pored toga što su odgovorne za zavojnu osu drugog reda, intramolekulske vodonične veze su osnovni uzrok relativne krutosti makromolekula celuloze. Krutosti lanca doprinosi i β -glikozidna veza, koja određuje linearnu prirodu lanaca, kao i konformacija stolice piranoznog prstena (*Krässig, 1996*). Glukopiranozni prsten može da zauzme osam energetski povoljnih

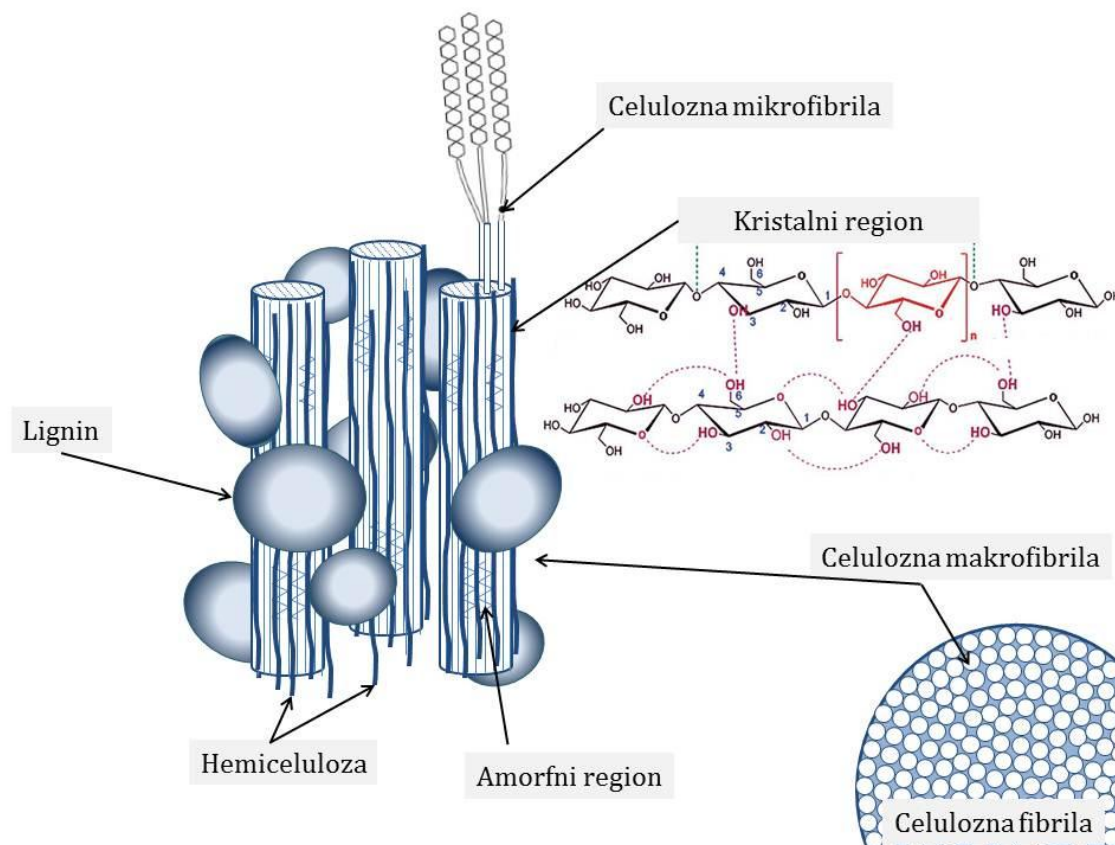
konformacionih oblika stolice i kade, koji utiču na reakcionu sposobnost hidroksilnih grupa i na polikristalnu strukturu celuloze (*Stojanović i Stojanović, 2000*).

Karakteristična svojstva celuloze koja potiču od molekulske strukture su: hidrofilnost, hiralnost, degradabilnost i široka hemijska raznovrsnost koju inicira visoka donorska reaktivnost OH grupa (*Nikolić, 2011*).

Kao posledica linearnosti makromolekula celuloze, postojanja intra i intermolekulskih vodoničnih veza, kao i van der Waals-ovih veza, nastaje složena nadmolekulska struktura celuloze. Celulozni molekuli se nalaze u paralelnim ravnima i povezani su vodoničnim vezama gradeći strukture koja se zovu mikrofibrile, prečnika 4,5-8,5 nm. Oko 50 molekula celuloze čini centralno jezgro mikrofibrila i tako gradi pravilnu trodimenzionalnu strukturu. (http://www.bio.bg.ac.rs/materijali_predmeta/celijski-zid-2015.pdf/20.01.2016).

Na periferiji mikrofibrila nalazi se manje pravilno raspoređeni molekuli celuloze jer se između njih umeće hemiceluloza (*slika 2.16*).

Nadmolekulska struktura vlakana utiče na reaktivnost celuloze, pristupačnost celuloze za hemijske agense, za mikroorganizme i na tekstilna svojstva vlakana. Navedena svojstva su utoliko jače izražena ukoliko je veća poroznost i prečnik pora u vlaknima (*Nikolić, 2011*).



Slika 2.16 Shematski prikaz lignocelulozne biomase

Kao posledica dislokacija u kristalnoj rešetki, postojanja savijenih delova i krajeva makromolekula, unutar i između fibrila pojavljuju se manje sređena (amorfna) područja (Prskalo, 2010). Amorfna mesta mogu da se posmatraju kao „slabe tačke“ u hemijskom i u mehaničkom pogledu, jer ova mesta najlakše bubre i hemijski reagensi u njih najlakše prodiru. Gipkost, jačina i elastičnost vlakana, kao i otpornost vlakana prema hemikalijama, zavise od procentnog udela amornih i kristalnih područja (Prskalo, 2010). Može se reći da na fizička i hemijska svojstva celuloznih materijala podjednak uticaj imaju i kristalni i amorfni region. Interakcije između čvrstih celuloznih materijala i vode, i drugih reaktivnih ili adsorptivnih supstanci pojavljuju se prvo u amornim područjima (Prskalo, 2010).

Prisustvo kristalnih područja je dokazano rentgenografskim metodama i može se reći da se razlikuju četiri glavna kristalna polimorfa celuloze: celuloza I, II, III i IV (Nikolić, 2011). Najrasprostranjenija kristalna forma celuloze u prirodi je celuloza I i sreće se u prirodnim vlaknima, algama, bakterijama, a može se

konvertovati i u druge polimorfe različitim obradama. Nativna celuloza I ima dva različita kristalna oblika I_{α} i I_{β} . Oba oblika celuloze I imaju istu konformaciju molekulskih lanaca ali se razlikuju prema vodoničnim vezama (Wiley i Atalla, 1987). U celulozi algi i bakterija dominira celuloza I_{α} , dok kod viših biljaka i životinja dominira I_{β} (Atalla, 1990). Svaki od ova dva alomorfa celuloze I može se transformisati u celulozu II, tretmanom sa alkalijama ili regenerisanjem iz rastvora (Kolpak i Blackwell, 1976; Langan et al. 1999). U prirodi se celuloza II nalazi kao proizvod sinteze nekih algi i bakterija (Jonas i Farah, 1998).

Reaktivnost celuloze

S obzirom na to da je celuloza, u lignoceluloznim materijalima supstanca koja je kvantitativno najviše zastupljena, u odnosu na ostale komponente, ali pri tome najmanje reaktivna, potrebno je razmotriti najvažnija pitanja vezana za reaktivnost i aktiviranje celuloze.

Reaktivnost celuloze zavisi od pre svega od same njene strukture, tj. konfiguracije i konformacije monomernih jedinica, rasporeda makromolekulskih lanaca, jačine i rasporeda unutar- i međumolekulskih veza, kao i od rasporeda i položaja funkcionalnih grupa (Pejić, 2009). Funkcionalne grupe makromolekula celuloze ili centri napada na celulozu su hidroksilne grupe, jedna primarna i dve sekundarne. Ove grupe su sposobne za hemijske reakcije tipične za hidroksilne grupe kao što su esterifikovanje i etrifikovanje. Međutim, kao što je već pomenuto, zbog mikrostrukture celuloze koja ima visok stepen kristalnosti pristupačnost hidroksilnim grupama je limitirana (Nikolić, 2011). Pristupačnost hidroksilnih grupa za reagense zavisi od kristalnosti celuloze (Tasker i sar., 1994) Hidroksilne grupe u amorfnim područjima su veoma pristupačne i reaktivne, dok hidroksilne grupe koje se nalaze u kristalnim područjima sa jakim intermolekulskim vezama mogu biti potpuno nepristupačne (Sjöström, 1993; Nikolić, 2011).

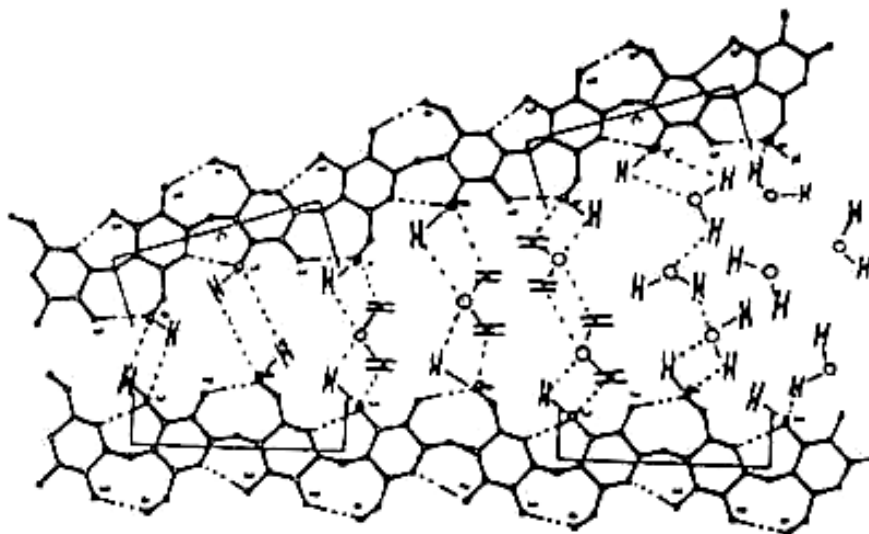
Prema Krässig-u (1993) pristupačnost celuloze uglavnom zavisi od broja i dimenzija pora u strukturi celuloze, tipa rastvarača ili reagensa, unutrašnje pristupačne površine i strukture molekula celuloze, od čega zavisi koje će hidroksilne grupe biti dostupne. Prema tome, da bi se povećala pristupačnost

celuloze, pore moraju biti otvorene, a fibrilni agregati i kristalne oblasti izmenjene (Nikolić, 2011).

Sve reakcije celuloze mogu se klasifikovati u dve grupe. Prvu grupu čine reakcije u koje su uključene hidroksilne grupe. Prema kiselosti, hidroksilne grupe se mogu poredati na sledeći način: C2-OH > C3-OH > C6-OH. Kada su hidroksilne grupe na drugom C-atomu jonizovane ili supstituisane, kiselost C3-OH se smanjuje i hidroksilne grupe na C-6 mogu ispoljiti veći stepen kiselosti (Nikolić, 2011). Druga grupa obuhvata reakcije praćene destrukcijom molekulskih lanaca (Mishra, 2000).

Pošto celulozu karakteriše visok sadržaj hidroksilnih grupa (31,48 % masenih) celuloza sa vodom obrazuje vodonične veze i ponaša se kao hidrofilna supstanca (Nikolić, 2011). Naravno, vodonične veze sa molekulima vode mogu da uspostave samo hidroksilne grupe koje se nalaze u amorfnim regijama celuloze, što nije dovoljno da bi se celuloza rastvorila u vodi. Prema tome nerastvorljivost celuloze u vodi je posledica visokog stepena kristaličnosti (Nikolić, 2011). Slika 2.17 prikazuje amorfnu područje celuloze u kome adsorbovani molekuli vode vrše razmicanje makromolekulskih lanaca, što dovodi do povećanja zapremine, a time i bubrenja celuloze (Nikolić, 2011).

U alkalnim uslovima dolazi do bubrenja celuloze i do delimičnog rastvaranja. Pri tretmanu celuloze alkalijama, najčešće rastvorima natrijum-hidroksida, celuloza bubri, povećava se debljina vlakana i smanjuje njihova dužina, menja se nadmolekulska i morfološka struktura i rastvaraju se i udaljavaju iz celuloze niskomolekulske frakcije, hemiceluloze (Nikolić, 2011). Efekat alkalnog tretmana na celulozu zavisi od vrste alkalija, njihove koncentracije, temperature rastvora i vremena delovanja. Hladni razblaženi alkalni rastvori ne dovode do destrukcije celuloze, ali izazivaju strukturne i razne hemijske i fizičko-hemijske promene (Nikolić, 2011). Pri visokim temperaturama (130-140°C) ubrzava se dejstvo kiseonika na celulozu u alkalnoj sredini. Na visokim koncentracijama alkalija celuloza prelazi i formira novo jedinjenje, koje se naziva alkaliceluloza (Pejić, 2009).



Slika 2.17 Formiranje vodoničnih veza sa molekulima vode unutar amorfno područja celuloze (Kremer, 1990; Nikolić, 2011).

2.6.4 Hemiceluloza

Hemiceluloza okružuje celulozne fibrile i ujedno omogućava vezu između lignina i celuloze, gradeći rigidnu strukturu lignoceluloznih materijala (Laureano-Perez i sar., 2005). Hemiceluloza je ugljenihidrat koji grade različiti polimeri kao što su pentoze (ksiloza i arabinoza), heksoze (manoza, glukoza i galaktoza) i šećerne kiseline (monosaharidi sa karboksilnom grupom). Hemiceluloza ima manju molekulsku masu u odnosu na celuloza. Takođe, postoje razlike i u strukturi koje se odnose na kraće bočne lance koji su sastavljeni od drugačijih šećera, te čini polimer koji lako podleže hidrolizi (Fengel i Wegener, 1984).

Hemiceluloze pokazuju veću rastvorljivost za razliku od celuloze. Rastvorljivost hemiceluloza može da se objasni na više načina:

- a) Heterogeni sastav u koji mogu da ulaze i takve monosaharidne jedinice kao što su uronske kiseline, koje povoljno utiču na povećanje njihove rastvorljivosti;
- b) Kraći makromolekulski nizovi, što može povoljno da utiče na rastvorljivost hemiceluloze;
- c) Nepravilnost makromolekulske građe uslovljena heterogenim sastavom i razgranatošću (Pejić, 2003).

Rastvorljivost različitih komponenti hemiceluloze opada u sledećem nizu: manoza, ksiloza, glukoza, arabinoza i galaktoza. Takođe, rastvorljivost se povećava sa povećanjem temperature. Rastvorljivost lignoceluloznih komponenti ne zavisi samo od temperature, već i od sadržaja vlage i od pH (*Fengel i Wegener, 1984*). Ksilan iz hemiceluloze može se lako ekstrahovati u kiseloj ili baznoj sredini, dok glukomanani se teško ekstrahuje u kiseloj sredini i potrebna je jača alkalna sredina da bi došlo do ekstrakcije (*Balaban i Ucar, 1999; Fengel i Wegener, 1984; Lawther i sar., 1996*). Između celuloze, hemiceluloze i lignina, hemiceluloza je najosetljivija na termička i hemijska rastvaranja (*Levan i sar., 1990; Winandy, 1995*). Prilikom izlaganja hemiceluloze termo-hemijskom predtretmanu najpre reaguju bočne grupe, a zatim i centralni lanac hemiceluloze (*Sweet i Winandy, 1999*).

2.6.5 Lignin

Lignin je veoma složeni 3D polimer sastavljen od različitih jedinica fenilpropana povezanih međusobno etarskim i C-C vezama. Ovaj polimer je izveden iz koniferil (G), sinapil (S) i *p*-kumaril (H) alkohola kao monomera i sadrži aromatične i alifatične konstituente. Lignin kod golosemenica je uglavnom potpuno sastavljen od G lignina, kod skrivenosemenica dikotila je mešavina G i S lignina i kod monokotila lignin je mešavina sve tri vrste G, S i H lignina (*Bornscheuer i sar., 2014*).

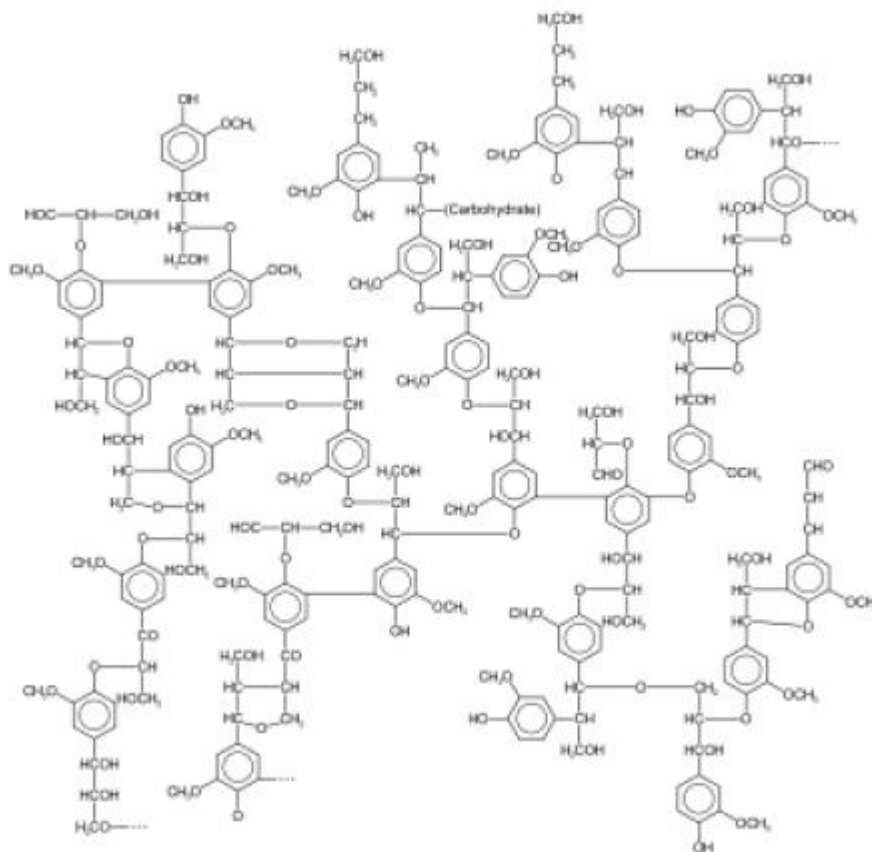
Lignin se nalazi između spoljašnjih slojeva fibrila, te ih na taj način međusobno povezuje, doprinoseći strukturalnoj rigidnosti. Celuloza i hemiceluloza su povezane vodoničnim vezama, dok je lignin i hemiceluloza vezana kovalentnim vezama. (*Anterola i sar., 2002*).

Uloga lignina je da biljkama omogući nepropustljivost, čvrstinu i otpornost na mikroorganizme i oksidativni stres. (*Lairez i sar., 2005*).

Lignin je veoma reaktivan zbog prisustva različitih funkcionalnih grupa. Reaktivnost lignina se najčešće karakteriše reakcijama sa vodom, jedinjenjima hlora, vodonik peroksidom i toplim alkalnim rastvorima.

Amorfna struktura ovog hetreopolimera je u vodi nerastvorna te je degradacija lignina vema zahtevan proces (*Fengel i Wegener, 1984*). Lignin baš kao

i hemiceluloza u vodi počinje da se rastvara na 180 °C na neutralnim uslovima (Bobleter, 1994). Rastvorljivost lignina u kiselini, neutralnoj i alkalnoj sredini zavisi u mnogome od prekursora samog lignina (Grabber, 2005).



Slika 2.18 Struktura lignina

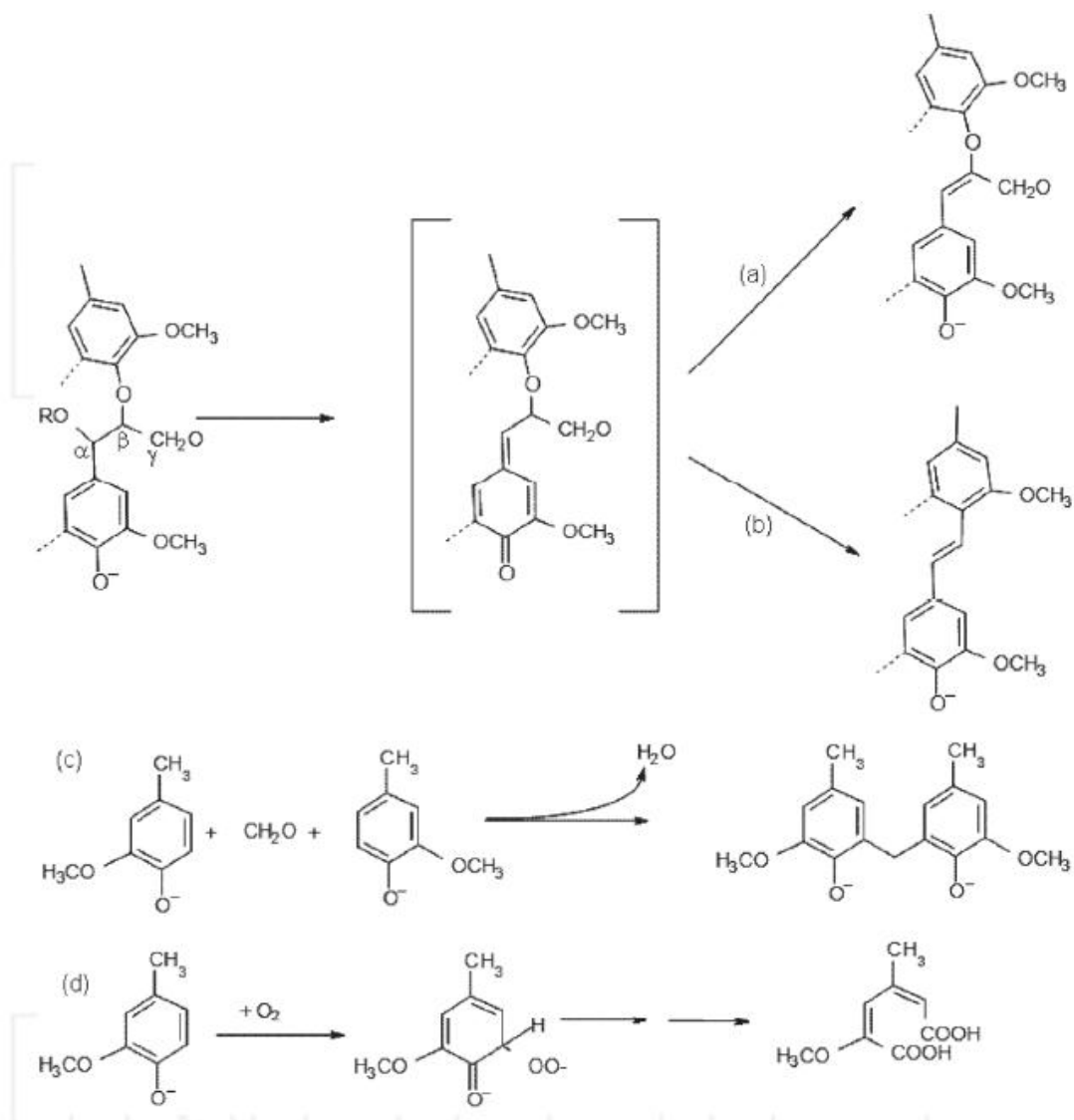
Efekat alkalnog tretmana je delignifikacija lignoceluloznog materijala. Mehanizam alkalne hidrolize se bazira na saponifikaciji intermolekularnih estarskih veza koje spajaju ksilan iz hemiceluloze i lignin (Sun i Cheng, 2002). Iako je degradacija lignina bila predmet mnogih studija tokom mnogo godina, još uvek mehanizam nije kompletno razjašnjen. Kompletna delignifikacija biomase je veoma teška, pre svega, zbog njegove lokacije (lignin je smešte veoma duboko u unutrašnjosti ćelijskog zida), hidrofobnosti, fizičke jačine i tvrdoće, jakih veza unutar prstena (C-O-C i C-C) i tendencije ka rekondenzaciji (Kim i sar., 2003).

Alkalna depolimerizacija lignina uglavnom zavisi od cepanja dva tipa aril etar veza: $C_{aromaticno}-O-C_{aromaticno}$ and $C_{aromaticno}-O-C_{aromaticno}$ (poređane su od najmanje do najviše stabilne) koje uglavnom odgovaraju α - i β - aril etarskim

vezama (u drvetu ih ima 5-70 %) (*Sánchez i sar., 2011*). Primeri tipičnih reakcija delignifikacije (uključeni su samo OH⁻ joni) je predstavljeni na slici 2.19.

Oksidujući agensi povećavaju efekat alkalnog tretmana. Prisustvo kiseonika u alkalnoj sredini vrši redukciju hidroksilnih grupa na fenolima do superoksid radikala (-O₂). Stvaranje ovih grupa zahteva sredinu gde je pH>12. Reakcije koje su uključene u bazno oksidativni tretman su primarno reakcije sa radikalima (*Sánchez i sar., 2011*).

Reakcije delignifikacije uključuju formiranje nekoliko različitih kiselina koje mogu da ubace hidrofilne grupe u strukturu lignina. Takođe, dešava se i nukleofilni napad koji dovodi do otvaranja prstena što utiče dalje na proces degradacije i rastvaranja. Frakcije lignina sadrže mnoge reaktivne grupe na kojima mogu da se dese nepoželjne reakcije kondenzacije i da uspore proces delignifikacije. Ovo se obično dešava u terminalnim fazama procesa delignifikacije i to nezauzetoj poziciji C-5 fenolne jedinice (*Sjöström, 1981*).



Slika 2.19 Degradacija lignina baznim tretmanom: a) cepanje α -aril etar veze, b) cepanje CH_2O grupe, c) primer moguće reakcije kondenzacije, d) Primer alkalne degradacije lignina u prisustvu kiseonika (Gierer i Stockholm, 1985; Guay, 2000)

2.6.6 Hemijske interakcije između komponenti lignoceluloze

Unutar lignoceluloznog kompleksa indetifikovana su četiri osnovna tipa veza: etarske, estarske, C-C veze i vodonične veze (Harmsen, 2010). Ove hemijske veze se javljaju unutar svake od komponenti (intrapolimerne veze) ali se javljaju i na mestima gde povezuju komponente međusobno (interpolimerne veze).

Tabela 2.9 Pregled veza koje postoje između monomernih jedinica koje formiraju polimere lignin, celuloza i hemiceluloza i veza između polimera koji formiraju lignocelulozu (*Harmsen, 2010*).

<i>Intrapolimerne veze</i>	
Etarske veze	Lignin, hemiceluloza
C-C veze	Lignin
Vodonične veze	Celuloza
Estarske veze	Hemiceluloza
<i>Interpolimerne veze</i>	
Etarske veze	Celuloza-lignin
	Hemiceluloza-lignin
Estarske veze	Hemiceluloza-lignin
Vodonične veze	Celuloza-hemiceluloza
	Hemiceluloza-lignin
	Celuloza-lignin

Intrapolimerne veze

Unutar lignina javljaju se dva tipa veza (etarske i C-C veze) koje povezuju gradivne molekule unutar polimera. Etarske veze mogu se javiti između ugljenikovih atoma u okviru alilnih i arilnih grupa, ili između atoma ugljenika u okviru dve arilne grupe, ili čak između atoma ugljenika u okviru dve alilne grupe. Udeo etarskih veza u molekulu lignina je oko 70% u odnosu na sve ostale veze između monomernih jedinica. Veze tipa C-C su zastupljene sa preostalih 30% i one takođe, mogu da se jave između jedne arilne i jedne alilne grupe, ili između atoma ugljenika iz dve alilne ili dve arilne grupe (*Harmsen, 2010*).

U polimeru celuloze, kao što je već pomenuto, zastupljene su dve osnovne veze:

1. 1-4 β glukozidna veza koja povezuje molekule glukoze. Ova veza se može posmatrati i kao etarska veza jer ustavri povezuje dva atoma ugljenika preko atoma kiseonika.

2. Vodonične veze su veze koje su odgovorne za kristalnu strukturu celuloze. Čak je otkriveno da su u celulozi prisutne i karboksilne grupe i to 1 na 100 ili 1000 jedinica glukoze (*Krassig i Schurz, 2002*).

Što se tiče hemiceluloze najzastupljenije veze su etarske. Takođe postoji značajna količina karboksilnih grupa, dok su vodonične veze odsutne. Karboksilne grupe mogu biti predstavljene kao karboksilne ili kao estarske (*Harmsen, 2010*).

Interpolimerne veze

Otkriveno je da vodonične veze povezuju lignin sa celulozom i sa hemicelulozom. Takođe, postoje kovalentne veze između lignina i polisaharida. Preciznije, hemiceluloza se povezuje za lignin preko estarskih veza. Između lignina i polisaharida postoje etarske veze, ali još uvek nije jasno da li etarske veze povezuju lignin sa celulozom ili sa hemicelulozom (*Harmsen, 2010*).

2.6.7 Lignocelulozni otpad kao potencijalni biosorbent

U poslednje vreme lignocelulozni otpad se ispituje i kao adsorbent za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda (*Šćiban, 2013*). Uklanjanje teških metala iz vode putem biosorpcije od strane lignoceluloznih biomaterijala je omogućeno relativno poroznom strukturom i prisustvom različitih funkcionalnih grupa na njihovoj površini. Hidroksilne, karboksilne, fosfatne, amino i tiolne grupe igraju glavnu ulogu u vezivanju teških metala, kod ove vrste biomaterijala. Međutim, prisustvo pomenutih funkcionalnih grupa na površini biomaterijala ne garantuje efikasno uklanjanje jona teških metala, zato što na proces biosorpcije utiču još neki faktori kao što su: broj aktivnih mesta, njihova pristupačnost, njihovo hemijsko stanje i njihov afinitet prema ciljanom metalu, što ukazuje da biosorpcija zavisi u mnogome i od vrste biomase (*Park i sar., 2010; Nguyen i sar., 2013*).

2.6.8 Funkcionalne grupe odgovorne za vezivanje teških metala i mehanizmi biosorpcije kod lignoceluloznih materijala

Prednost lignoceluloznih materijala za tretman otpadnih voda je u tome što celuloza ima dobru hemijsku stabilnost i mehaničku čvrstoću zbog svoje kristalne strukture. Međutim, sa druge strane ima ograničen broj slobodnih hidroksilnih grupa koje su dostupne za vezivanje jona metala. Hidroksilne grupe, prisutne u molekulima celuloze, su uključene u formiranje velikog broja intermolekulskih i intramolekulskih vodoničnih veza i dovode do različitih uređenja kristalne strukture celuloze. Stoga, hemijska reaktivnost celuloze najvećim delom zavisi od visoko donorske reaktivnosti OH grupe.

Sa manjim stepenom polimerizacije u odnosu na celulozu, hemiceluloza je predstavljena hemijskim grupama polisaharidnih polimera i deo koji nije uređen varira, te njegov sastav zavisi u mnogome od vrste biomase.

Lignin, takođe, po strukturi ima veliki potencijal za formiranje vodoničnih veza jer uključuje fenolne i alkoholne hidroksilne grupe, koje mogu da budu donori ili akceptori (*Golubović Đikanović, 2013*). U molekulu lignina su prisutne i karbonilne i metoksi grupe, koje takođe mogu da daju svoj doprinos u formiranju vodoničnih veza sa polisaharidima (*Fengel i Wegener, 1984*).

U lignoceluloznim materijalima postoji mala količina vode, pepela, cikličnih ugljovodonika, organskih i neorganskih materija (lignocelulozni ekstraktivi) koji mogu da sadrže veliki broj lipofilnih i hidrofilnih konstituenata (*O'Connell i sar., 2008; Abdolali et al, 2014*). Funkcionalne grupe prisutne u komponentama lignocelulozne biomase predstavljene su u Tabeli 2.10.

Tabela 2.10 Funkcionalne grupe u lignoceluloznim materijalima (Harmsen, 2010).

<i>Funkcionalne grupe</i>	<i>Celuloza</i>	<i>Lignin</i>	<i>Hemiceluloza</i>
Aromatični prsten		x	
Hidroksilne grupe		x	
C-C veze		x	
Etarske (glukozidne) veze	x	x	x
Estarske veze			x
Vodonične veze*	x		x

*Vodonične veze nisu funkcionalne grupe jer njihove reakcije ne dovode do hemijskih promena molekula, ali utiču na rastvorljivost molekula i stoga su važne za razlaganje lignoceluloznih materijala.

Mehanizmi odgovorni za vezivanje teških metala, koji su najčešći kod celuloznih biosorbenata, su helacija, jonska izmena i stvaranje kompleksa sa funkcionalnim grupama uz oslobađanje $[H_3O]^+$ u vodeni rastvor (Abdolali i sar., 2014). Prema Kumar (2011), vezivanje teških metala iz voda se dešava substitucijom vodonikovih jona sa jonima metala ili formiranjem kompleksa sa jonima metala preko njihovog elektronskog para (Kumar i sar., 2011; Wang i Chen, 2009). Mnoga istraživanja su potvrdila da kod lignoceluloznih materijala, mehanizam jonske izmene je dominantan mehanizam u procesu biosorpcije (pre nego kompleksacija). Takođe, su ukazala na ulogu koju imaju joni prisutni na površini biosorbenta (natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma) u jonskoj izmeni (Krishnani i sar., 2008).

2.6.9 Modifikacije lignoceluloznih biomaterijala

Upotreba lignoceluloznih materijala u svrhu adsorpcije ima i svojih mana, kao što su mali kapacitet biosorpcije kod prirodne (netretirane) biomase i otpuštanje organskih komponenti koje utiču na povećanje hemijske i biološke potrošnje kiseonika (HPK i BPK) kao i ukupnog organskog ugljenika (TOC). Kao posledica navedenog može doći do sekundarnog zagađenja i do eutrofizacije voda (WanNgah i Hanafiah, 2008). U cilju prevazilaženja spomenutih nepogodnosti i poboljšanja adsorpcionih karakteristika (povećanjem potencijala funkcionalnih

grupa i broja aktivnih mesta na površini lignoceluloznih materijala), poželjno je pribеći nekom od predtretmana, bilo da je u pitanju fizička, hemijska ili fizičko-hemijska modifikacija.

Modifikacijom biomase taj problem se rešava u vrlo zadovoljavajućoj meri, što donekle može da opravda troškove ovakvog predtretmana. Modifikacijom biomase izluživanje organskih materija iz lignoceluloznih materijala tokom procesa adsorpcije značajno se smanjuje i u isto vreme se povećava efikasnost sorpcije polutanata (Šćiban, 2013). Međutim, pored toga što tretman biomase može da poveća troškove samog procesa, može da dovede do značajnog gubitka mase tokom tretmana, kao i do ispuštanja nepoželjnih organskih jedinjenja (Nguyen i sar., 2013).

Mnoga istraživanja su vršena u cilju poboljšanja sorpcionih karakteristika lignoceluloznih biosorbenata i povećanja biosorpcionog kapaciteta prema jonima metala različitim predtretmanima. Fizički tretmani se mogu vršiti zagrevanjem, kuvanjem, zamrzavanjem, sušenjem i ultrazvučnom i mehanohemijском aktivacijom, dok se hemijski tretmani mogu vršiti sa različitim mineralnim ili organskim kiselinama, bazama, organskim jedinjenjima i oksidacionim agensima (na pr. NaOH, CaO, CaCl₂, limunska kiselina, formaldehid, Na₂CO₃, NaHCO₃, HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₂O₂, EDTA, metanol i td.) (WanNgah i Hanafiah, 2008; Velazquez-Jimenez i sar., 2013).

Predtretmanom se menja površina biosorbenta bilo uklanjanjem, maskiranjem funkcionalnih grupa ili povećanjem broja aktivnih mesta (Pehlivan i sar., 2012). Prema istraživanjima sprovedenim od strane O'Connell et al (2008), hemijska modifikacija se primenjuje u cilju promena izvesnih karakteristika lignoceluloznog materijala, kao što su hidrofилnost ili hidrofobnost, elastičnost, sposobnost upijanja vode, sposobnost jonske izmene, termička otpornosti i otpornost na mikroorganizme (O'Connell i sar., 2008).

Hemijska modifikacija najčešće se bazira na dva osnovna pristupa:

- direktna modifikacija molekularne strukture uvođenjem helatnih ili drugih funkcionalnih grupa koje vezuju jone metala putem: esterifikacije (na pr. sukciniski anhidrid, limunska kiselina), eterifikacije (natrijum metoksid, epihlorohidrin i polietilenimin), halogenacije (na pr. 3-merkaptopropionska

kiselina) i oksidacije.

- kalemljenjem kopolimera (grafting) - vezivanjem odabranih monomera za matični lanac polimera, te direktnim uvođenjem funkcionalnih grupa koje imaju afinitet da vežu metale (helirajući agensi) (*Abdolali i sar., 2014*).

U cilju boljeg uklanjanja jona bakra iz otpadnih voda, slama ječma je esterifikovana termo-hemijskom modifikacijom sa limunskom kiselinom (*Pehlivan i sar., 2012*). Sa povećanjem temperature i efikasnost reakcije je rasla ali je došlo do pada sadržaja karboksilnih grupa. Sa povećanjem koncentracije limunske kiseline povećao se broj slobodnih karboksilnih grupa. Rezultat je pokazao da značajna količina slobodnih karboksilnih grupa ostaje zarobljena u strukturi biomase i da tek nakon 4 sata reakcionog vremena dolazi do aktivacije.

Nasuprot tome neki istraživači preporučuju da se kiseline kao modifikujuća sredstva koriste u razblaženom obliku jer se tako sprečava narušavanje struktura celuloze. Miretzky i Cielli (2010) su uočili da je alkalni tretman u poređenju sa kiselinskim tretmanom mnogo efikasniji za uklanjanje jona metala jer dovodi do razlaganja ćelijskog zida a samim tim i do bolje difuzije kroz ćelijski zid (*Miretzky i Cielli, 2010*). Povećanje efikasnosti uklanjanja jona Cd(II) i Cu(II) pomoću pšenične slame sa porastom temperature je pripisano porastu dostupnih aktivnih mesta na površini adsorbenta zahvaljujući "otvaranju" celuloznih fibrila kada je slama potapana u topao rastvor (*Muhamad i sar., 2010*).

U sledećim tabelama (tabele 2.11-1.13) dat je pregled ispitivanih lignoceluloznih biosorbenata za uklanjanje bakra, cinka i olova, kao i njihovi sorpcioni kapaciteta i determinisani mehanizmi.

Tabela 2.11 Korišćenje različitog otpadnog biomaterijala za izdvajanje Cu(II) jona

Adsorbent/modifikujući agens	Mehanizam	Q _{max} (mg/g)	Ref.
Ljuska semena suncokreta	-	57,14	(Witek-Krowiak, 2012)
Slama ječma	Jonska izmena, helacija	4,64	(Pehlivan i sar., 2012)
Slama ječma (limunska kiselina)	Jonska izmena, helacija	31,71	(Pehlivan i sar., 2012)
Ljuska kokosa	-	41,36	(Sousa i sar., 2010)
Semenjača sočiva	-	9,59	(Aydin i sar., 2008)
Pirinčane mekinje	-	2,95	(Aydin i sar., 2008)
Pirinčane mekinje (NaOH)	Jonska izmena	10,9	(Krishnani i sar., 2008)
Pšenične mekinje	-	17,42	(Aydin i sar., 2008)
Piljevina	-	6,88	(Šćiban i sar., 2007)
Pirinčana slama (HNO ₃ -NaOH)	-	8,13	(Rocha i sar., 2009)
Košnice maslina	-	20,2	(Fiol i sar., 2006)
Ljuska lešnika	Kompleksacija	6,6	(Demirbas i sar., 2008)
Ljuska indijskog oraha	Kompleksacija	85,7	(Vaghetti i sar., 2009)
Ljuska oraha	Jonska izmena, helacija	6,74	(Altun i Pehlivan, 2007)
Ljuska lešnika	Jonska izmena, helacija	6,65	(Altun i Pehlivan, 2007)
Ljuska badema	Jonska izmena, helacija	3,62	(Altun i Pehlivan, 2007)
Ljuska badema ^a	-	9,44	(Ronda i sar., 2013)
Ljuska badema ^b	-	8,95	(Ronda i sar., 2013)
Pšenična slama	Jonska izmena	5,0	(Gorgievski i sar., 2013)
Ječmena slama	-	4,64	(Pehlivan i sar., 2009)
Otpad od grožđa	Jonska izmena	9,58	(Villaescusa i sar., 2004)

^a-singl sistem^b-binarni sistem

Tabela 2.12 Korišćenje različitog otpadnog biomaterijala za izdvajanje Zn(II) jona

Adsorbent/modifikujući agens	Mehanizam	Q _{max} (mg/g)	Ref.
Otpad od agave	Jonska izmena, kompleksacija	7,84	(Velazquez-Jimenez i sar., 2013)
Otpad od agave (HCl)	Jonska izmena, kompleksacija	14,43	(Velazquez-Jimenez i sar., 2013)
Otpad od agave (NaOH)	Jonska izmena, kompleksacija	20,24	(Velazquez-Jimenez i sar., 2013)
Otpad od agave (EDTAD)	Jonska izmena	105,26	(Pereira i sar., 2010)
Piljevina (EDTAD)	Jonska izmena	80	(Pereira i sar., 2010)
Piljevina	-	0,96	(Šćiban i sar., 2007)
Pirinčane mekinje (alkalni tretman)	Jonska izmena	8,14	(Krishnani i sar., 2008)
Pirinčana slama (HNO ₃ -NaOH)	-	8,63	(Rocha i sar., 2009)
Ljuska kokosa	-	17,08	(Sousa i sar., 2010)
Pšenična slama	Jonska izmena	3,25	(Gorgievski i sar., 2013)

Tabela 2.13 Korišćenje različitog otpadnog biomaterijala za izdvajanje Pb(II) jona

Adsorbent/modifikujući agens	Mehanizam	Q _{max} (mg/g)	Ref.
Otpad od agave	Jonska izmena, kompleksacija	35,6	(Velazquez-Jimenez i sar., 2013)
Otpad od agave (HCl)	Jonska izmena, kompleksacija	54,29	(Velazquez-Jimenez i sar., 2013)
Otpad od agave (HNO ₃)	Jonska izmena, kompleksacija	42,31	(Velazquez-Jimenez i sar., 2013)
Otpad od agave (NaOH)	Jonska izmena, kompleksacija	50,12	(Velazquez-Jimenez i sar., 2013)
Pirinčane mekinje (NaOH)	Jonska izmena	58,1	(Krishnani i sar., 2008)
Oklasak kukuruza	-	16,22	(Tan i sar., 2010)
Oklasak kukuruza (CH ₃ OH)	-	43,4	(Tan i sar., 2010)
Oklasak kukuruza (NaOH)	-	7,89	(Tan i sar., 2010)
Piljevina	Jonska izmena, kompleksacija	15,9	(Bulut i Tez, 2007a)
Koštice maslina	-	92,6	(Fiol i sar., 2006)
Ljuska kokosa	-	54,62	(Sousa i sar., 2010)
Ljuska indijskog oraha	-	28,6	(Coelho i sar., 2014)
Ljuska lešnika	Jonska izmena	16,23	(Bulut i Tez, 2007b)
Ljuska badema	Jonska izmena	5,43	(Bulut i Tez, 2007b)
Ljuska indijskog oraha	Kompleksacija	195,8	(Vaghetti i sar., 2009)
Ljuska lešnika	Jonska izmena, helacija	28,18	(Pehlivan i sar., 2009)
Ljuska badema	Jonska izmena, helacija	8,08	(Pehlivan i sar., 2009)
Ljuska badema ^a	-	26,55	(Ronda i sar., 2013)
Ljuska badema ^b	-	13,71	(Ronda i sar., 2013)
Tikva (ksantanovana)	Jonska izmena	33,21	(Kostić i sar., 2014)
Ječmena slama	-	23,20	(Pehlivan i sar., 2009)

^a-singl sistem^b-binarni sistem

2.7 Endokarp kajsije (*Prunus armeniaca* L.) kao biosorbent za uklanjanje teških metala

2.7.1 Mesto kajsija u sistematici biljaka

Regnum: *Plantae*

Subphylum: *Magnoliidae*

Classis: *Magnoliopsida*

Superordo: *Rosanae*

Ordo: *Rosales*

Familia: *Rosaceae*

Subfamilia: *Prunoideae*

Genus: *Prunus*

Sectio: *Armeniaca*

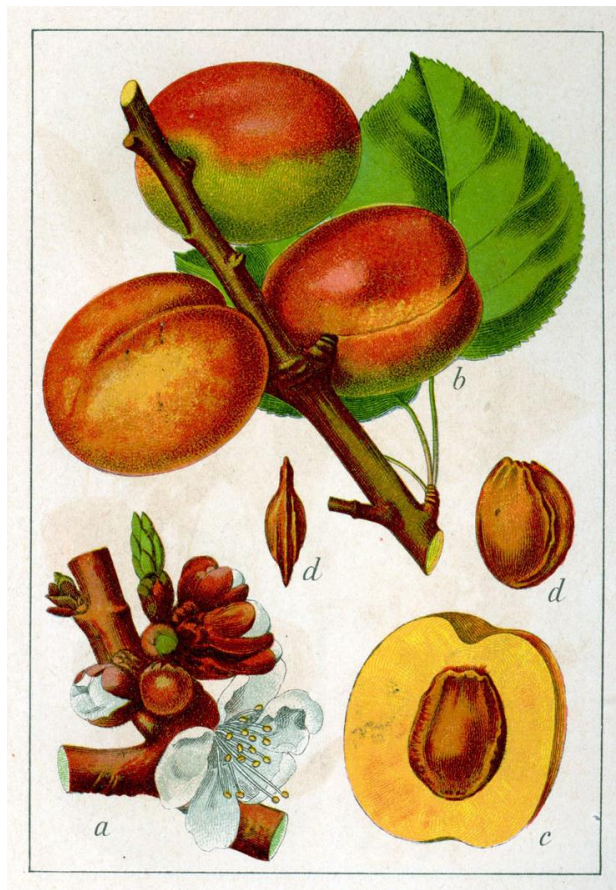
Species: *P. armeniaca* L.

Prema taksonomskoj klasifikaciji koju je dao Karl Line vrste koje danas se ubrajaju u rod *Prunus* su bile svrstane u četiri roda. Danas su molekularna filogenetska istraživanja pokazala da postoji samo jedan rod *Prunus*. Ovo je veliki i raznovrstan rod koji obuhvata mnoge poznate i ekonomski značajne biljke kao što su šljiva, trešnja, višnja, breskva, kajsija i badem. Broj vrsta unutar roda *Prunus*, zavisno od autora varira od 70 do preko 200. Smatra se da rod *Prunus*, vodi poreklo od zajedničkog pretka iz centralne Azije (Milatović, 2013).

2.7.2 Morfološke osobine kajsija - *Prunus armeniaca* L.

Kajsija u divljini raste u planinskom području severne i severoistočne Kine i u centralnoj Aziji na obroncima planina Tjan Šan i Altaj, na nadmorskoj visini od 800 do 3000 m. Ova područja se odlikuju izrazito kontinentalnom klimom sa dugim i hladnim zimama i toplim letima. Tokom proleća su retki mrazevi. Kajsija uspeva na suvim i kamenitim, dobro dreniranim zemljištima (Milatović, 2013).

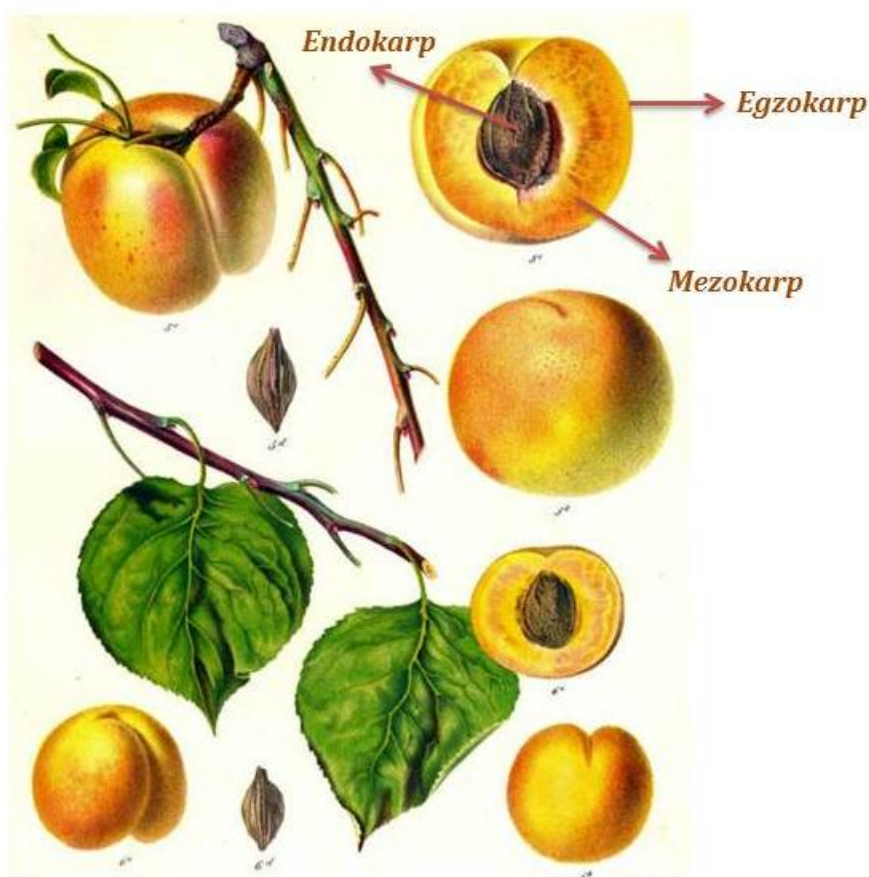
Kod evropskih sorti, stablo kajsije dostiže visinu do 7 m, dok kod azijskih sorti i do 15 m. Stablo je prečnika do 30 cm sa debelom korom sivo-braon boje koja uzdužno puca. Kruna stabla je okruglasta ili okruglasto-pljosnatog oblika. Listovi su krupni, dužine 5-9 cm i širine 4-8 cm, široko ovalnog, jajastog, okruglastog ili srcastog oblika, sa izraženim vrhom, fino nazubljeni po obodu glatki sa lica i sa naličja (Milatović, 2013).



Slika 2.20 *Prunus armenica*: a) cvet, b) grana sa plodovima i listovima, c) plod, d) koštica i d) izgled koštice sa strane

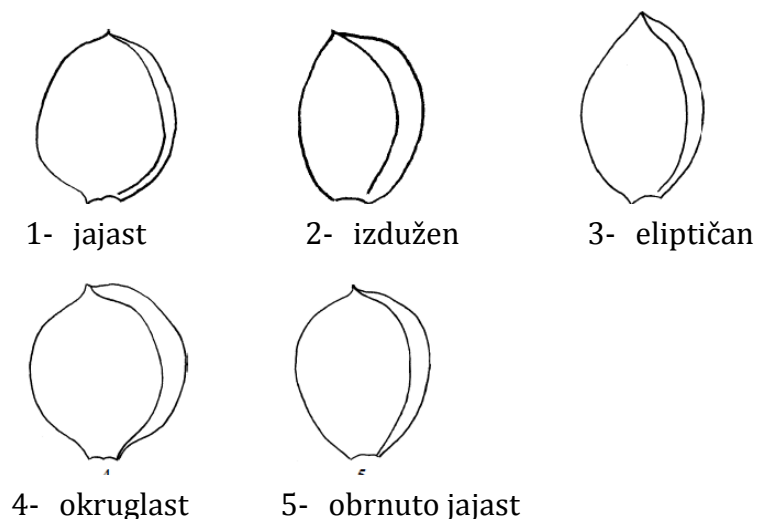
Cvetovi su pojedinačni, ređe grupisani po dva, prečnika 2-4 cm, bele ili ružičaste boje. Kajsija cveta rano u martu ili aprilu, pre listanja. Plod sazreva od juna do avgusta. Plod je koštunica, prečnika do 3 cm, mase 3-25 g, krem-beličaste, žute, narandžaste ili narandžasto - crvene boje. S obzirom da je plodov omotač (perikarp) izgrađen od jednog oplodnog listića (karpele) ova koštunica je po tipu monokarpna. *Perikarp* je jasno diferenciran na tri sloja: *egzokarp* (pokožicu),

mezokarp (mesnati deo) i *endokarp* (koštica). *Egzokarp* je tanak i sastoji se od epidermisa i nekoliko slojeva ćelija ispod njega. *Mezokarp* je najveći, mesnati, sočni deo ploda. Izgrađen je od parenhimskih ćelija tankih zidova, sa krupnim vakuolama ispunjenim ćeliskim sokom. *Endokarp* je odrveneo i izgrađen je od sklernih ćelija. On formira košticu (*putamen*), čija uloga je zaštita semena.



Slika 2.21 Delovi perikarpa kajsije

Koštica je okruglastog, jajastog ili elipsoidnog oblika, spljoštena sa strane. Masa koštice varira kod različitih sorti od 1-5 g. Prema veličini koštice mogu biti male (masa ispod 2 g), srednje krupne (masa 2-3 g), krupne (mase 3-4 g) i vrlo krupne (masa iznad 4 g) (*Milatović, 2013*). Prema UPOV deskriptoru razlikuje se nekoliko oblika koštice: jajast, izdužen, eliptičan, okruglast i obrnuto jajast (*slika 2.22*).



Slika 2.22 Oblik koštica kajsije (UPOV, 2008)

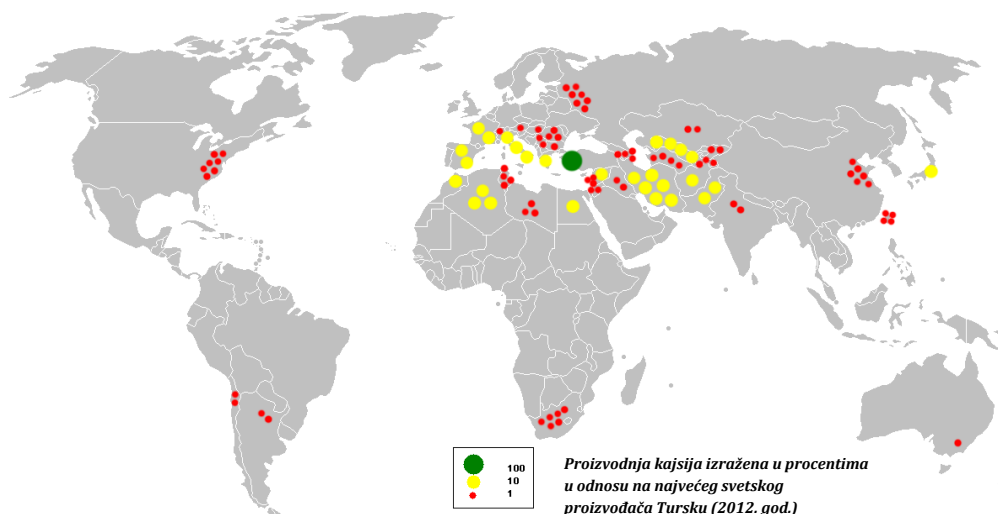
Učešće koštice u ukupnoj masi ploda kod evropskih sorti kajsije iznosi 4-12% (Milatović, 2005). Kod centralnoazijskih sorti učešće koštice u masi ploda je 6-14%, a kod divljih formi je 8-40% (Smikov, 1989). Na osnovu udela koštice u masi ploda kajsije mogu se podeliti u tri grupe:

- sorte sa malim udelom koštice (manje od 6,50%),
- sorte sa srednjim udelom koštice (od 6,51% do 8,50%),
- sorte sa velikim udelom koštice (više od 8,51%) (Milatović, 2013).

Seme (jezgro) može biti gorkog ili slatkog ukusa. Među sortama koje se gaje u našoj zemlji preovlađuju one sa slatkim jezgrom (Milatović, 2013).

2.7.3 Proizvodnja i upotreba kajsija

Kajsije se po proizvodnji nalaze na petom mestu među kontinentalnim voćkama u svetu, posle jabuke, kruške, breskve i šljive. Kajsije se uglavnom gaje na severnoj hemisferi, sa glavnim područjem proizvodnje Mediteranom, zatim sledi područje centralna Azija (slika 2.23).



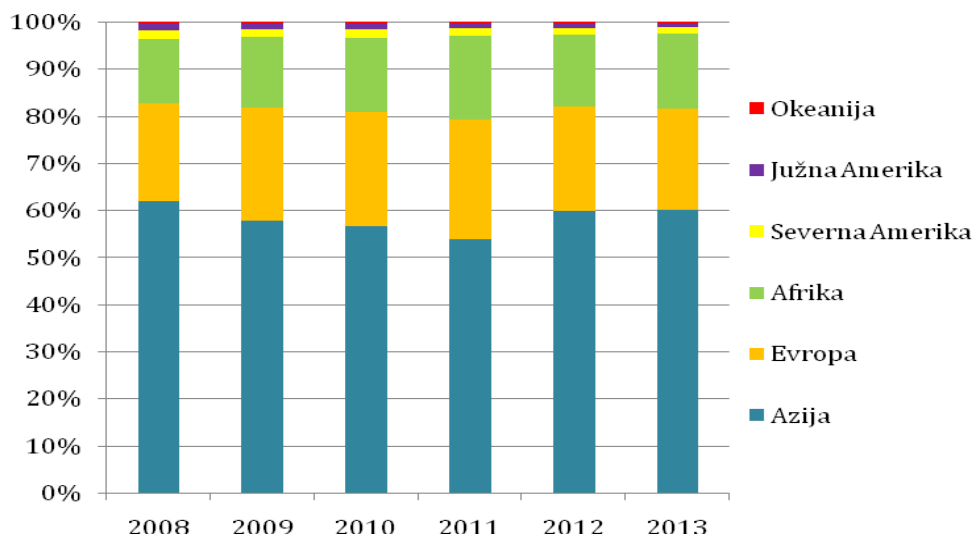
Slika 2.23 Proizvodnja kajsija u svetu

Evropa je bila vodeći kontinent po proizvodnji kajsija do početka devedesetih godina, a onda je Azija postala vodeći kontinent po proizvodnji kajsija u svetu (slika 2.24). (Milatović, 2013).

Tabela 2.14 Proizvodnja kajsija u svetu u periodu od 2008. do 2013. godine

Godina	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Proizvodnja (t)	3730544	3660528	3311114	3687105	3957392	4111076

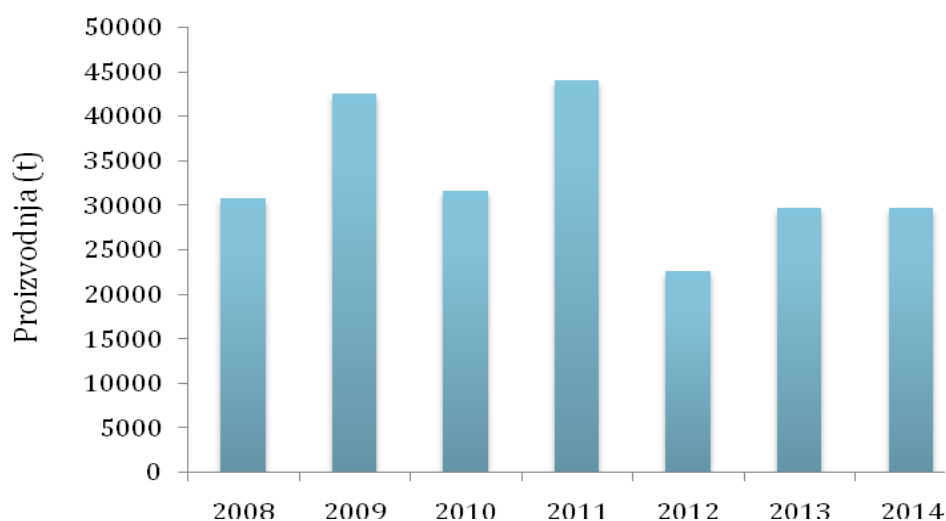
Vodeće zemlje u proizvodnji kajsija su Turska, Iran, Uzbekistan, Alžir, Italija, Pakistan, Francuska, Maroko, Španija, Egipat (<http://faostat3.fao.org/15.12.2015>). Turska je trenutno najveći proizvođač kajsija u svetu, posebno suvih kajsija.



Slika 2.24 Udeo u svetskoj proizvodnji kajsija po kontinentima
(<http://faostat3.fao.org/15.12.2015>.)

Broj rodni stabala kajsija u Srbiji iznosi oko 1,7 miliona (Milatović, 2013). Po proizvodnji kajsija, Srbija se nalazi na 31. mestu u svetu (<http://faostat3.fao.org/15.12.2015>). Na slici 2.25 je prikazana proizvodnja kajsija u Srbiji u poslednjih sedam godina (Republički zavod za statistiku Srbije, 2014). Očigledne su oscilacije u proizvodnji, do kojih dolazi zbog kasnih prolećnih mrazeva ili zbog prerodavanja u predhodnoj godini (Milatović, 2013). U Srbiji se ističu dva glavna proizvodna regiona: smederevsko Podunavlje i Subotičko-Horgoška peščara. Kajsije se gaje i u drugim delovima Vojvodine, zatim u dolinama Zapadne Morave (oko Čačka) i Južne Morave, oko Niša, Prokuplja i Vranja (Milatović, 2013). Plodovi kajsije se najčešće prerađuju i to sušenjem, smrzavanjem, ili se prerađuju u komplete, sokove, džemove i rakiju. Najveći deo proizvedenih plodova kajsije (oko 70%) u Srbiji se koristi za preradu i to najvećim delom u rakiju, a zatim slede sok, džem i kompot.

Lignocelulozni deo kajsija (endokarp) se može upotrebljavati: u farmaceutskoj industriji (za pravljenje različitih pilinga); u proizvodnji praha koji se koristi za čišćenje avionskih motora, kao i u stolarstvu za glačanje i presovanje (Đurić, 1999). Takođe, ugalj koji se dobija ugljenisanjem koštice kajsije se upotrebljava u gas maskama za prečišćavanje vazduha (Đurić, 1999).



Slika 2.25 Proizvodnja kajsija u Srbiji u periodu od 2008. do 2014. Godine

2.7.4 Biosorpcija teških metala pomoću endokarpa kajsija

Određen broj istraživača (najčešće iz regiona koji su vodeći u proizvodnji kajsija) se bavio ispitivanjem koštica kajsija kao potencijalnog biosorbenta za uklanjanje različitih vrsta polutanata. Međutim, sva ispitivanja su rađena isključivo na aktivnom uglju dobijenim od koštica kajsija (tabela 2.15). U literaturi nema podataka o upotrebi koštica kajsija u nativnom ili modifikovanom obliku za svrhu uklanjanja teških metala.

Tabela 2.15 Metali ispitivani na aktivnom uglju dobijenom od koštica kajsija

Polutant	Adsorbent - aktivni uglj	Reference
Cu(II)	koštice kajsija	(Kobyia i sar., 2005; Kazemipour i sar., 2008; Demirbas i sar., 2008; Tsibranska i Hristova, 2010)
Zn(II)	koštice kajsija	(Kazemipour i sar., 2008; Tsibranska i Hristova, 2010;
Pb(II)/Cd(II)	koštice kajsija	(Kobyia i sar., 2005; Kazemipour i sar., 2008; Tsibranska i Hristova, 2010)
Ni(II)	koštice kajsija	(Demirbas i sar., 2008; Kobyia i sar., 2005)
Mn(II)	koštice kajsija	(Savova i sar., 2003)
Au(II)	koštice kajsija	(Mansooreh i Tahereh, 2008)
Co(II)	koštice kajsija	(Kobyia i sar., 2005)
Cd(II)	koštice kajsija	(Tsibranska i Hristova, 2010)

3. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA

U Srbiji, gde je prosečna proizvodnja kajsija u poslednjih pet godina bila 25035 t godišnje (prema Republičkom zavodu za statistiku Republike Srbije) generiše se oko 1577 t godišnje samo otpadnih koštica kajsija. Iako lignocelulozni deo kajsija (endokarp) se može upotrebljavati u farmaceutskoj industriji i u proizvodnji abrazivnih prahova, trenutno ne postoji sistematizovano prikupljanje i korišćenje ovakve vrste otpada, već se najčešće odlaže na deponije ili se spaljuje. Eliminacija ovakvog otpada i njegova ponovna upotreba doprinela bi rešavanju problema deponovanja čime bi se sprečilo zagađenje ekosistema na globalnom, regionalnom i lokalnom nivou.

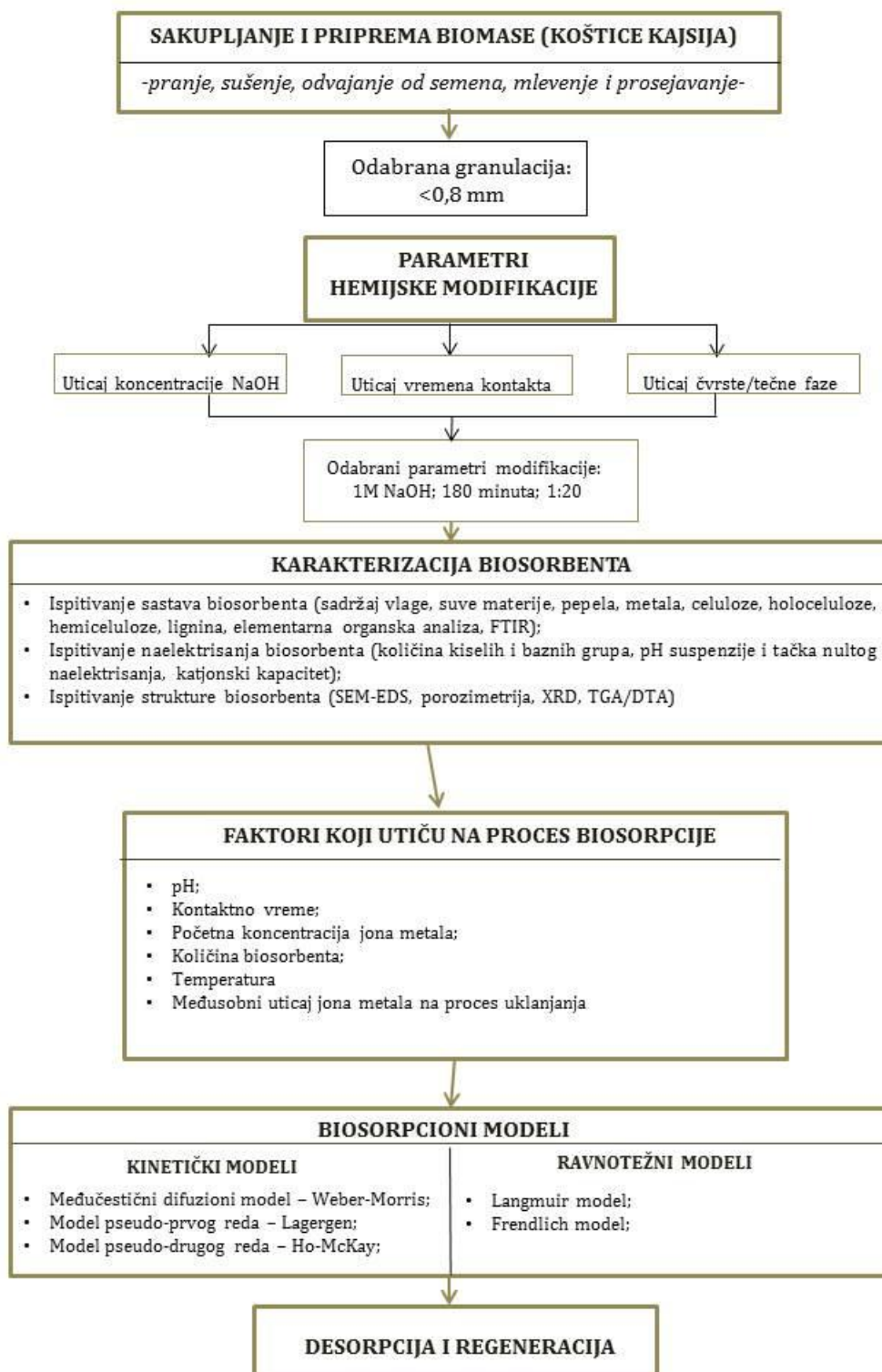
Predmet istraživanja ove teze je bio ispitati mogućnost upotrebe ovakve vrste otpadnog materijala (endokarp kajsija) kao biosorbenta za uklanjanje Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora.

Kako bi se unapredile adsorpcione karakteristike prirodnog materijala, cilj rada je bio usmeren na ispitivanje alkalno modifikovanog lignoceluloznog endokarpa kajsija i na definisanje i optimizaciju ključnih parametara za primenu biosorbenta za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora, kao i razumevanju mehanizama biosorpcije ispitivanih teških metala pojedinačno i u smeši.

Rezultati ove doktorske disertacije je jeftin, efikasan i ekološki bezbedan biosorbent koji je primenjiv za prečišćavanje otpadnih voda kontaminiranih teškim metalima.

Pregledom literaturnih podataka, do sada je endokarp koštica kajsija korišćen isključivo u formi aktivnog uglja ali ne i u svojoj prirodnoj formi što je tema i originalnost ove doktorske disertacije.

4. MATERIJAL I METODE



Slika 4.1 Šematski prikaz eksperimenta

4.1 Materijali

Tokom eksperimentalnog rada sve hemikalije koje su korišćene su p.a. stepena čistoće, proizvođača Sigma Aldrich Co.

4.2 Dobijanje biosorbenta (KK)

Kao biosorbent za uklanjanje jona teških metala iz vodenog rastvora korišćen je endokarp koštica kajsija *Prunus armeniaca* L. Koštice kajsija (KK) su poreklom iz fabrike za preradu sokova „Vino Župa” iz Aleksandrovca, gde su klasifikovane kao otpadni materijal iz procesa prerade voća.

Koštice su očišćene od zaostalih nečistoća i sušene više dana na sobnoj temperaturi. Nakon sušenja materijal je opran u destilovanoj vodi, ponovno sušen i potom je manuelno odvajanje lignocelulozni deo (endokarp) od semena. Za sva ispitivanja je korišćen samo usitnjeni endokarp (KK). Usitnjavanje je vršeno korišćenjem vibro mlina (KHD Humbolt Wedag AG) nakon čega je uzorak prosejan na tri frakcije čestica dimenzije: 1,25-2,5 mm, 0,8-1,25 mm i <0,8 mm. Uzorak je osušen na temperaturi od 50°C i uskladišten u hermetički zatvoren sud za dalje potrebe ispitivanja.

4.3 Dobijanje modifikovanog biosorbenta (KKM)

4.3.1 Ispitivanje parametara modifikacije

U cilju dobijanja biosorbenta sa što boljim sorpcionim karakteristikama ispitivani su sledeći uslovi modifikacije:

- U prvom setu eksperimenata varirana je koncentracija NaOH (0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 i 4,0 mol/L). Vreme reakcije je bilo 120 minuta a odnos čvrsto tečne faze je bio 1:20.
- U drugom setu eksperimenata variran je odnos čvrste i tečne faze (1:20; 1:40; 1:60; 1:80 i 1:100). Vreme reakcije je bilo 120 minuta, a koncentracija NaOH je bila 1 mol/L.
- U trećem setu eksperimenata varirano je vreme kontakta biosorbenta sa rastvorom NaOH odabrane koncentracije iz tačke 1 i odabranog odnosa čvrste i tečne faze iz tačke 2. Ispitana su sledeća vremena: 30; 60; 90; 120; 180; 240 i 300 minuta.

Nakon svakog seta eksperimenata, tretirana biomasa je sušena na 50 °C tokom 24 časa. Nakon toga su rađeni eksperimenti gde je praćena promena pH vrednosti i sorpcionog kapaciteta za Cu(II) jone na različito tretiranim uzorcima. Tokom ovih eksperimenata početna koncentracija Cu(II) jona je bila 60 mg/L, početna pH vrednost je bila 5,0, odnos čvrsto/tečno je bio 0,1g/50mL. Uzorci su mešani na orbitalnoj mešalici na 250 obrt/min, na 298K i u vremenskom intervalu od 120 minuta. Nakon ovog vremena suspenzija je filtrirana i koncentracija Cu(II) jona u filtratu nakon sorpcije kao i u polaznim rastvorima određivana je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer AAnalyst 300.



Slika 4.2 Uzorak KK (levo) pre modifikacije i uzorak KKM (desno) posle modifikacije

Nakon odabira optimalnih parametara modifikacije, modifikovani biosorbent je dobijen tako što je samleveni uzorak (KK) granulacije <0,8 mm, tretiran sa 1 mol/L NaOH, u odnosu čvrsto/tečno 1:20, uz neprekidno mešanje na magnetnoj mešalici (IKA C-MAG HS 7) na 250 obrt/min, na sobnoj temperaturi 180 minuta. Nakon baznog tretmana uzorak je ispiran destilovanom vodom do ustaljene vrednosti pH (pH=5,70) i sušen na 50°C tokom 24 časa. Ovako dobijeni uzorak je označen kao KKM.

4.4 Uporedna karakterizacija biosorbenta KK i KKM

Kako bi se utvrdile promene koje su nastale kao posledica alkalnog tretmana vršena je uporedna karakterizacija nativnog materijala KK i materijala koji je dobijen nakon alkalnog tretmana KKM. U tu svrhu primenjene su različite fizičko-hemijske analize, kao i različite instrumentalne tehnike.

4.4.1 Određivanje sadržaja vlage

Sadržaj vlage u biomasi određivan je gravimetrijskom metodom. Vegeglasi su sušeni 120 minuta na temperaturi od 105°C, zatim su hlađeni u eksikatoru 60 minuta i mereni na analitičkoj vagi dok se masa nije ustalila. Nakon toga, vegeglasi sa odmerenim uzorcima su sušeni na temperaturi od 105°C, 120 minuta. Nakon sušenja vegeglasi su prenešeni u eksikator, hlađeni 60 minuta i izmereni sa tačnošću od 0,001g.

4.4.2 Određivanje sadržaja suve materije

Sadržaj suve materije je izračunat na sledeći način: % SM = 100 - % vlage

4.4.3 Određivanje sadržaja pepela

Sadržaj neorganskih materija određivan je gravimetrijskom metodom, žarenjem biomase na visokoj temperaturi u peći za žarenje. Organske materije su sagorevanjem prešle u CO₂ i vodenu paru, a supstance mineralnog porekla zaostale su u vidu nesagorivog ostatka – pepela. U unapred izmereni kvarcni tigl odmereno je 5,0 g biomase. Biomasa je lagano žarena, najpre na rešou preko azbestne mrežice, a zatim direktno na plamenu Bunzenovog plamenika, pažljivo da ne dođe do pojave plamena. Zatim je tigl prebačen u zagrejanu laboratorijsku peć i žaren na temperaturi od $900 \pm 10^{\circ}\text{C}$, do konstantne mase.

4.4.4 Određivanje sadržaja sirovih proteina

Metoda se sastoji u razlaganju organske materije sumpornom kiselinom u prisustvu katalizatora. Razloženom uzorku dodaju se alkalije u višku, a oslobođeni amonijak se destiliše i titrira. Odmereni uzorak (0,5 do 1,0 g) je kvantitativno prenešen u kjeldal-tikvicu sa dodatkom 10 g katalizatora. Nakon toga je dodato 25 mL koncentrovane sumporne kiseline i vršeno je razlaganje uzorka razaranjem na temperaturi od 420°C . U razloženi uzorak dodato je 250 mL vode kako bi se sulfati potpuno rastvorili. Uzorak se ostavljen da se ohladi. Nakon toga vršena je destilacija, a destilat je hvatan u 25 mL borne kiseline sa smešom indikatora. Nakon toga je vršena titracija rastvorom 0,2 mol/L hlorovodonične kiseline. Dobijeni sadržaj azota preračunava se sa faktorom 6,25 na sadržaj proteina.

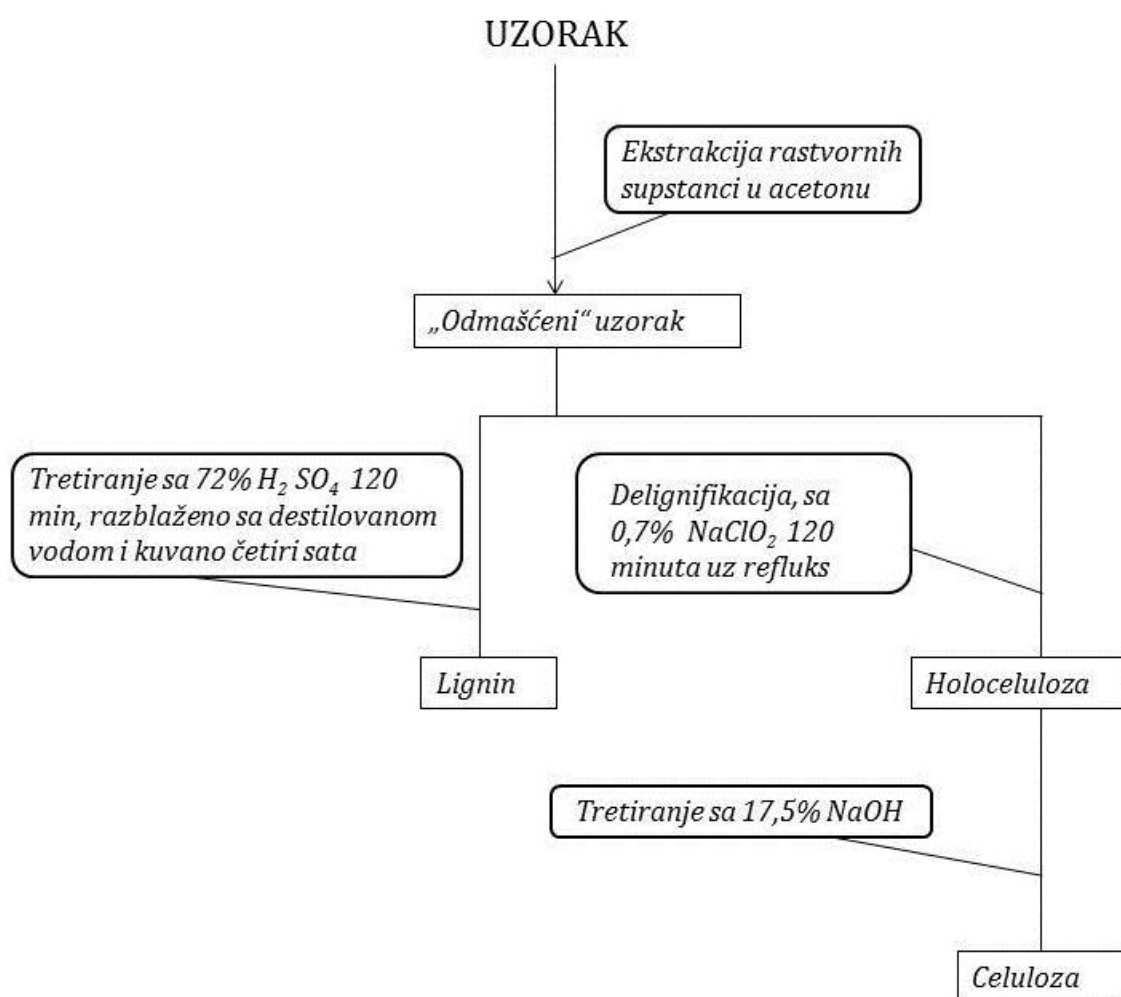
4.4.5 Određivanje sadržaja sirove masti

Metoda se zasniva se na ekstrakciji dietil-etrom, odstranjenju rastvarača, sušenju i merenju ostatka. Odmerenih 5,0 g uzorka je prenešeno u čahuru ekstraktora i prekriveno vatom. Čahura je prenešena u eksikator i vršena je ekstrakcija dietil-etrom u trajanju od 6 sati. Prilikom korišćenja sohlet-ekstraktora temperatura je regulisana tako da je postignuto 15 sifoniranja na sat. Po završetku ekstrakcije, dietil-etar je iz balona predestilisan i zatim je balon sušen 1 sat na

temperaturi 105°C, ohlađen u eksikatoru 45 minuta i meren sa tačnošću 0,001 g. Ponovo je sušen 30 min, do konstantne mase.

4.4.6 Određivanje hemijskog sastava KK i KKM

Određivanje hemijskog sastava KK i KKM vršeno je prema preuzetoj i modifikovanoj šemi koju su dali Soutar i Bryden (*Garner, 1966*) (Slika 4.3). Postupak se zasniva na postepenom uklanjanju jedne po jedne komponente iz biomase.



Slika 4.3 Šema za određivanje hemijskog sastava KK i KKM

4.4.7 Određivanje sadržaja supstanci rastvornih u acetonu

U Erlenmajer od 250 mL koji ima nastavak za refluks, 1,0 g uzorka je odmeren i pomešan sa 44 mL acetona. Sadržaj je mešan na vodenom kupatilu uz lagano zagrevanje. Kada je dostignuta temperatura od 58°C, uzorak je neprekidno mešan tri sata na magnetnoj mešalici sa termostatom (IKA C-MAG HS 7). Nakon toga, suspenzija je filtrirana kroz ranije odmereni guč pomoću vakuum pumpe. Uzorak je ispran sa 10 mL acetona, a zatim i sa destilovanom vodom dok se rastvor u guč boci nije izbistrio i dok nije nestao miris acetona (oko 2000 mL destilovane vode). Sadržaj u acetonu rastvornih materija je određivan gravimetrijski.

4.4.8 Određivanje sadržaja lignina

Odmerenih 1,0 g uzorka je tretirano sa 15 mL 72% H₂SO₄ i ostavljeno na sobnoj temperaturi 120 minuta. Nakon toga uzorku je dodato 560 mL destilovane vode da bi se razblažila sumporna kiselina na 3%. Suspenzija je kuvana u vremenskom periodu od 4 sata potom je uzorak ostavljen da se ohladi. Uzorak je filtriran kroz unapred odmereni guč i ispran sa vrućom vodom do neutralizacije. Nakon toga uzorak je sušen u sušnici na 105°C a sadržaj lignina je određivan gravimetrijski.

4.4.9 Određivanje sadržaja holoceluloze

Da bi se odredio sadržaj holoceluloze neophodno je najpre bilo ukloniti lignin iz uzorka. U Erlenmajer od 250 mL 1,0 g uzorka je pomešan sa 50 mL destilovane vode i dodato je 5 mL 0,7% NaClO₂. Sirćetnom kiselinom pH vrednost bila podešena na 4,0. Suspenzija je stavljena na rešo da lagano ključa na 75°C uz refluks, 120 minuta. Zatim je suspenzija filtrirana kroz odmereni guč i ispirana sa 750 mL destilovane vode, zatim sa 250 mL 2% NaHSO₃ i na kraju ponovo sa 1000 mL destilovane vode.

Uzorak je sušen u sušnici na 105°C i sadržaj lignina je određivan gravimetrijski.

4.4.10 Određivanje sadržaja celuloze

U odmerenih 1,0 g uzorka holoceluloze dodato je 35 mL 17,5% NaOH i ostavljeno je da stoji 10 minuta. Nakon toga dodato je još 40 mL istog rastvora i ostavljeno je da stoji još 35 minuta. Uzorak je filtriran kroz unapred odmereni guč i ispiran sa 750 mL destilovane vode. Zatim je uzorak potopljen u 15 mL 10% sirćetne kiseline i ostavljen da stoji 10 minuta, da bi se nakon toga vršilo ispiranje sa 750 mL destilovane vode. Nakon ispiranja uzorku je dodato 15 mL 0,5% NaHCO₃ i ponovo je vršeno ispiranje sa destilovanom vodom do neutralne reakcije. Sadržaj celuloze je određivan gravimetrijski.

4.4.11 Određivanje sadržaja hemiceluloze

Sadržaj hemiceluloza je određivana iz razlike holoceluloze i celuloze.

4.4.12 Elementarna analiza

Organska supstanca i njen elementarni sastav (ugljenik, vodonik, azot i sumpor) određivani su iz suve sprasene supstance elementarnom organskom mikroanalizom u automatskom analizatoru "VARIO-EL III CHNS-O Analyzer" proizvođača Elementar (Hanau, Germany). Radni opseg uređaja je bio sledeći: C: 0,03-20 mg; H: 0,03-3 mg; N: 0,03-2 mg; S: 0,03-6 mg.

Postupak rada je bio sledeći: mala količina tačno odmerenog uzorka ($\pm 0,01$ mg) je spaljena na visokoj temperaturi (1150°C) u struji helijuma, sa ubrizgavanjem kiseonika i uz prisustvo katalizatora, pri čemu se sav ugljenik konvertovao u ugljen-dioksid, vodonik u vodenu paru, sumpor u sumpor-dioksid, a organski azot se redukovao do gasovitog N₂.

Metoda je limitirana time što se sadržaj kiseonika dobija tako što se zbir udela ostalih elemenata sabere i oduzme od sto.

4.4.13 Određivanje sadržaja metala u KK i KKM

Hemijski sastav uzoraka je određivan primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer AAnalyst 300. Uzorci su najpre podvrgnuti kiselinskom rastvaranju: u Erlenmajeru od 100 mL odmereno je 2,0 g uzorka i dodato je 30 mL koncentrovane HNO₃. Poklopljen Erlenmajer je ostavljen da stoji 24 časa. Uzorak je nakon toga, kuvan na umerenoj temperaturi u vremenskom periodu od 120 minuta. Nakon hlađenja dodato je 5 mL koncentrovane HClO₄ i nastavljeno je sa kuvanjem 120 minuta na 180-200°C sve dok se rastvor nije izbistrio. Erlenmajer je potom odklopljen i suspenzija je kuvana na nešto nižoj temperaturi od 80°C sve do izlaska belih para. Nakon hlađenja, suspenziji je dodato 10 mL 5 mol/L HCl pa je ostavljena da prokuva. Nakon hlađenja uzorak je prebačen u normalni sud od 50 mL, dopunjen sa destilovanom vodom, da bi se nakon kratkotrajnog mućkanja uzorak procedio kroz plavu traku u normalni sud od 50 mL i analizirao na AAS.

4.4.14 Određivanje kapaciteta izmene katjona kod KK i KKM

Kapacitet izmene katjona uzoraka je određen standardnom metodom sa 1 mol/L NH₄Cl. Uzorak mase 0,2 g je dodat u 100 mL amonijačnog rastvora koncentracije 1 mol/L i ostavljen na magnetnoj mešalici 120 minuta. Nakon toga suspenzija je profiltrirana i količina izmenljivih katjona (K⁺, Na⁺ i Ca²⁺ i Mg²⁺ jona) izluženih iz biomaterijala određena je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer AAnalyst 300. Kapacitet katjonske izmene je predstavljenu u jedinicama mikroekvivalent u 100g uzorka (meq/100g).

4.4.15 Određivanje pH suspenzije

Prilikom određivanja pH_{SUS} 0,2 g uzorka biomase je suspendovano u 30 mL destilovane vode. Mešanje je vršeno na orbitalnoj mešalici tokom 72 h nakon čega je merena pH vrednost koja predstavlja pH vrednost suspenzije, pH_{SUS}. Korišćen je pH-metar SensION3 (Hach, SAD).

4.4.16 Određivanje pH nultog naelektrisanja (pH_{PZC})

Metoda za određivanje pH vrednosti tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) je preuzeta od Milonjić i sar., (1975). Kao osnovni elektrolit korišćen je KNO_3 . Eksperiment je rađen u tri serije i to na tri različite jonske jačine koje su dobijene sa različitim koncentracijama KNO_3 0,1; 0,01 i 0,001 mol/L. U 10 čaša od 100 mL odmereno je po 50 mL rastvora KNO_3 određene koncentracije. Zatim je početna pH vrednosti rastvora u čašama podešavana dodavanjem 0,1 mol/L HNO_3 ili KOH na pH vrednosti od 2 do 10. Kada su početne pH vrednosti rastvora (pH_i) podešene, rastvorima je dodato po 0,1 g biomase i suspenzije su mešane 24 časa na orbitalnoj mešalici ("Heidolph Unimax 1010") pri 250 obrt/min. Nakon toga suspenzije su filtrirane i u filtratu je merena finalna pH vrednost rastvora (pH_f). Na osnovu izmerenih vrednosti crtan je grafik $pH_f = f(pH_i)$.

Tačka nultog naelektrisanja biosorbenta je određena iz platoa na grafiku (Kragović i sar., 2009).

4.4.17 Boehm-ove titracije

Određivanje kiseoničnih kiselih grupa

Kiseonične kisele funkcionalne grupe na površini biosorbenta su određivane potenciometrijskom titracijom i to Boehm-ovom metodom koja je bazirana na upotrebi baznih rastvora 0,05 N $NaOH$, Na_2CO_3 i $NaHCO_3$.

Da bi bazni rastvori bili sveže pripremljeni Na_2CO_3 je sušen tri sata na $270^{\circ}C$, a $NaHCO_3$ je ostavljen da stoji nekoliko dana u eksikatoru. Eksperiment je rađen na sledeći način: po 1,0 g svakog od uzoraka (KK i KKM) je suspendovan u 50 mL svakog od tri bazna rastvora. Nakon 24 sata mešanja na orbitalnom šejkeru na 250 obrt./min, uzorci su profiltrirani i nakon toga je rađena titracija filtrata, tako što je 20 mL filtrata titrovano sa rastvorom 0,05 N HCl .

Određivanje ukupnih baznih grupa

Ukupna koncentracija baznih funkcionalnih grupa je određivana tako što je 1,0 g uzoraka suspendovan u 50 mL rastvora 0,05N HCl i nakon mešanja u trajanju od 24 h, na orbitalnom šejkeru na 250 obrt/min, suspenzija je profiltrirana. Filtrati zapremine 20 mL su titrovani sa rastvorom 0,05N NaOH.

4.5 Instrumentalne metode korišćene za uporednu karakterizacije biosorbenata KK i KKM

Za uporedna ispitivanja karakteristika površine biosorbenata korišćene su sledeće instrumentalne metode:

- rendgenska difrakciona analiza (XRD);
- termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna termijska analiza (DTA);
- živina porozimetrija.
- skenirajuća elektronska mikroskopija sa energo disperzivnim detektorom X-zraka (SEM-EDS);
- infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR);

4.5.1 Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Rendgenska difrakciona analiza korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava uzoraka. Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru marke "PHILIPS", model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Inteziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda=1.54178\text{\AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ 2\theta$ i vremenu od 1s, a u opsegu od 4° do $40^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40kV i struji 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm.

Indeks kristaliniteta izračunat je na osnovu formule:

$$CrI = 100 \times [(I_{002} - I_{am}) / I_{002}] \quad (13)$$

gde je: I_{002} intenzitet kristalnog dela biomase koji odgovara celulozi, I_{am} intenzitet amornog dela biomase koji odgovara hemicelulozi i ligninu

Veličina kristalita celuloze merene na difrakcionom maksimumu (002) je izračunata na osnovu Šererovog izraza:

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (14)$$

gde je: D_{hkl} - prosečna dimenzija kristalita u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih difraktuju rendgenski zraci, K-faktor oblika, λ - talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja, β - širina difrakcione linije nastala usled strukturnih faktora, θ - Bragov ugao.

4.5.2 Termijska analiza

Termijska analiza TGA/DTA rađena je na aparatu Netzsch STA 409 EP (Nemačka). Da bi se gubici mase mogli kvantitativno uporediti, uzorci su sušeni tokom 120 minuta na 40°C i nakon toga držani u eksikatoru 24 h pri vlažnosti vazduha od 75 % i nakon toga su zagrevani u temperaturnom 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 30 mg.

4.5.3 Određivanje specifične površine i poroznosti živinom porozimetrijom

Živina porozimetrija se zasniva na principu utiskivanja žive u pore pod dejstvom pritiska. Na taj način se može odrediti poroznost nekog materijala kao i raspodela veličina pora po prečnicima makro i mezoporoznih čvrstih materijala. Određivanje ukupne zapremine pora kao i raspodele zapremine pora po prečnicima pora je vršeno na živinom porozimetru Pascal 140/440 firme Thermo

Scientific. Radni pritisak je bio od 0,1-400 MPa za određivanje prečnika pora u intervalu od 0,001 do 1000 μm .

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

Površinska morfologija uzoraka KK i KKM je analizirana skenirajućim elektronskim mikroskopom model SEM Joel JSM-6610LV (Joel, Japan) sa integrisanim energetske-disperzivnim spektrometrom za X-zrake (EDS) model Oxford Instruments Xmax SDD 20 mm² (Oxford Instruments, Velika Britanija). Uzorci su pre SEM analize pripremani naparavanjem tankim provodnim slojem zlata debljine 15 nm na uređaju Leica EM SCD005 u atmosferi argona i pri pritisku od 5 Pa. Ispitivani uzorci su snimani pri različitim uvećanjima koja su navedena na samim mikrografijama.

Energetska disperzna spektroskopska (EDS) metoda je korišćena za ispitivanje kvalitativnog i semi-kvantitativnog elementarnog sastava površine ispitivanih uzoraka, kao i za određivanje lokacije ispitivanih elemenata na površini. EDS sistem je povezan sa SEM mikroskopom, tako da se analize vrše istovremeno. EDS analiza je rađena snimanjem tri do pet različitih površina ispitivanih uzoraka kako bi se što bolje mogla detektovati heterogena raspodela elemenata na površini biomaterijala.

Snimljeni su i analizirani uzorci endokarpa kajsije u nativnom obliku (KK), nakon modifikacije (KKM) i nakon tretmana vodenim rastvorima koji su sadržali jone Cu(II), Zn(II) i Pb(II) čija je koncentracija bila 2 mmol/L. Svi ostali operativni parametri tokom procesa uklanjanja jona teških metala iz rastvora su bili isti: pH vrednost početnog rastvora 5,0, vreme kontakta 120 min, brzina mešanja 250 obrt/min i temperatura od 298K.

4.5.5 Infracrvena spektroskopija Furijeovom transformacijom (FTIR)

Kako bi se indetifikovale promene koje modifikacijom nastaju u polaznom materijalu, urađene su uporedne FTIR analize uzoraka KK i KKM. Takođe, kako bi se ispitalo da li joni ispitivanih teških metala (Cu(II), Zn(II) i Pb(II)) imaju uticaja na strukturne osobine adsorbenta, urađena je FTIR analiza uzoraka pre i nakon adsorpcije jona teških metala. Pre analize, uzorci su sušeni na 50°C tokom 24 časa a snimanje je rađeno na sobnoj temperaturi. Uzorci koji su zasićeni jonima ispitivanih teških metala dobijeni su pod sledećim operativnim parametrima: početna koncentracija rastvora ispitivanih metala je bila 2 mmol/L; pH rastvora je bila 5,0; odnos čvrste/tečne je bio 1g/50 mL; vreme kontakta 120 minuta na orbitalnoj mešalici na 250 obrt/min i na 298 K.

FTIR analiza je rađena na uređaju Thermo Fisher Scientific Nicolet IS-50. Snimanje je rađeno ATR (Attenuated Total Reflectance) tehnikom u opsegu od 4000 do 400 cm^{-1} i 32 skena pri rezoluciji 4. Po završenom merenju urađene su korekcije: automatska korekcija bazne linije, kao i atmosferska (za eliminaciju signala gasova CO_2 i H_2O) i ATR korekcija.

4.6 Biosorpcija Cu(II), Pb(II) i Zn(II) jona upotrebom KKM

4.6.1 Priprema osnovnih i radnih rastvora

Pripremljeni su osnovni rastvori ispitivanih teških metala koncentracije 1000 mg/L od kojih su neposredno pre eksperimenta pravljene radni rastvori odgovarajućih koncentracija. Osnovni rastvori su pravljene rastvaranjem soli odgovarajućeg metala, i to:

- standardni rastvor Cu(II) jona od bakar-nitrata $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$;
- standardni rastvor Zn(II) jona od cink-sulfata $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$
- standardni rastvor Pb(II) jona od olovo-nitrata $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;

Početna pH vrednost rastvora (pH=5,0) je podešavana upotrebom 0,1 mol/L rastvora HNO₃ ili KOH, na uređaju pH-metru (Senslon 3, Hach, SAD). Rastvori nisu puferisani zbog mogućeg kompleksirajućeg delovanja sastojaka pufera, što bi uticalo na efikasnost sorpcije metala biosorbentom.

4.6.2 Eksperiment u šaržnom sistemu

Uklanjanje jona teških metala biosorbentom izvođeno je u šaržnom sistemu, mešanjem 0,1 g uzorka sa 50 mL sorbata (pH=5,0) na orbitalnoj mešalici na 250 obrt/min, tokom 120 minuta i na 298K. Nakon uravnotežavanja, suspenzija je filtrirana i koncentracija jona ispitivanih metala (Cu(II), Zn(II) i Pb(II)) u filtratu nakon sorpcije kao i u polaznim rastvorima određivana je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer AAnalyst 300.

Sorpcija jona ispitivanih teških metala praćena je određivanjem sorpcionih izoterma i praćenjem jonske izmene.

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

$$q=(C_i-C_f)\cdot V/m \quad (15)$$

gde je:

q - sorpcioni kapacitet jona metala (mg/g), C_i i C_f su početna i krajnja koncentracija jona metala u filtratu (mg/L), V je zapremina rastvora jona metala (L) i m je masa biosorbenta (g).

Dok je efikasnost uklanjanja metalnih jona je izračunata na osnovu sledeće jednačine:

$$(\%)=100-C_f\times 100/C_i \quad (16)$$

Kontrolni eksperimenti su izvedeni u identičnim uslovima bez biosorbenta. Svi eksperimenti su rađeni u duplikatu, statistička analiza, proračun i obrada podataka su sprovedeni upotrebom softvera Origin Pro 8 (Origin Lab Corporation, SAD).

4.7 Ispitivanje uticaja različitih parametara na proces biosorpcije

4.7.1 Uticaj granulacije na sorpciju Cu(II), na uklanjanje jona metala

Ispitivanje uticaja veličine čestica KKM na biosorpcioni kapacitet je rađen na sledećim granulacijama: 1,25-2,5 mm, 0,8-1,25 mm i <0,8mm. Eksperiment je rađen pri odnosu čvrsto/tečno 0,1g/50mL, pri početnoj koncentraciji Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona od 100 mg/L, početne pH vrednosti 5,0 koja je podešena upotrebom 0,1 mol/L rastvora HNO₃ ili KOH. Suspenzije su mešane na orbitalnom šejkeru na 250 obrt/min i na temperaturi od 298 K, tokom 120 minuta. Nakon ovog vremena suspenzije su profiltrirane i filtrat je analiziran na sadržaj ispitivanih jona metala upotrebom AAS.

4.7.2 Uticaj pH vrednosti na uklanjanje jona metala

Uticaj početne pH vrednosti rastvora na uklanjanje jona metala pomoću biosorbenta KKM granulacije <0,8 mm, ispitivan je u rastvorima u kojima je početna koncentracija Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona bila 100 mg/L. Početne pH vrednosti su podešene na: 2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 i 6,0 upotrebom 0,1 mol/L rastvora HNO₃ ili KOH. Odnos čvrsto/tečne faze je bio 0,1 g/50 mL. Suspenzije su mešane na orbitalnom šejkeru ("Heidolph Unimax 1010") na 250 obrt/min, na 298 K i u vremenskom intervalu od 120 minuta. Nakon toga suspenzije su profiltrirane i filtrat je analiziran na sadržaj ispitivanih jona metala upotrebom AAS.

4.7.3 Uticaj koncentracije biosorbenta na uklanjanje jona metala

Uticaj koncentracije biosorbenta KKM granulacije <0,8 mm, na uklanjanje Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona iz rastvora je ispitivan varirajući masu biosorbenta (0,1; 0,2; 0,3, 0,4 i 0,5 g), dok je zapremina sorbata bila uvek ista (50 mL).

Početna koncentracija jona ispitivanih metala je bila 100 mg/L, a početna pH vrednost (pH=5,0) rastvora je podešavana upotrebom 0,1 mol/L rastvora HNO₃ ili KOH. Suspenzije su mešane na orbitalnom šejkeru na 250 obrt/min i na

temperaturi od 298 K, tokom 120 minuta. Nakon ovog vremena suspenzije su profiltrirane i filtrat je analiziran na sadržaj ispitivanih jona metala upotrebom AAS.

4.7.4 Uticaj kontaktnog vremena i kinetika sorpcije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona pomoću KKM

Eksperimenti su rađeni sa 50 mL radnog rastvora ispitivanog jona metala sa 0,1 g biosorbenta KKM granulacije <0,8 mm. Ispitivanja su rađena na tri različite početne koncentracije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona: 0,3 mmol/L; 0,6 mmol/L i 1 mmol/L, što za jone Cu(II) i Zn(II) odgovara koncentracijama od 20 mg/L, 40 mg/L i 60 mg/L, dok za jone Pb(II) odgovara koncentracijama od 60 mg/L, 120 mg/L i 200 mg/L. Kako bi se ispitaio uticaj temperature na kinetiku vezivanja jona ovih teških metala, ispitivanja su rađena na temperaturama od 298, 308 i 318K.

Rastvori su tokom eksperimenta mešani na orbitalnom šejkeru brzinom od 250 obrt/min i termostatirani na navedenim temperaturama. Uzorci su filtrirani kroz brzu-crnu traku (vreme koje je potrebno za razdvajanje faza je bilo oko 20 s) u sledećim vremenskim intervalima: 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 i 180 minuta i filtrati su analizirani na sadržaj ispitivanih jona metala upotrebom AAS.

Dobijeni rezultati su fitovani prema tri kinetička modela: prema modelu pseudo prvog i drugog reda i prema modelu međučestične difuzije. Za obradu podataka korišćen je program OriginPro 8,0 (OriginLab Corporation, SAD). Najpodobniji model je izabran na osnovu koeficijenta korelacije, koji predstavlja meru slaganja eksperimentalnih podataka sa korišćenim modelom.

4.7.5 Uticaj početne koncentracije ispitivanih metala na biosorpcioni kapacitet KKM

Najpre je ispitan uticaj početne koncentracije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona na adsorpcioni kapacitet polaznog (KK) i modifikovanog uzorka (KKM). Vršeni su eksperimenti sa uzorcima granulacije <0,8 mm, u odnosu čvrsto/tečno 0,1 g/50 mL, na početnim koncentracijama metala od 0,1 do 2 mmol/L i na početnoj pH

vrednosti 5,0. Suspenzije su mešane na orbitalnom šejkeru na 250 obrt/min tokom 120 minuta. Nakon ovog vremena suspenzije su profiltrirane i filtrat je analiziran na sadržaj ispitivanih jona metala.

Sorpcione izterme su rađene pod istim operativnim uslovima s tom razlikom da početni pH nije podešavan (ali su i početni i ravnotežni pH mereni) i da su eksperimenti vršeni na tri različite temperature (298, 308 i 318 K) da bi se ispitao i uticaj temperature. Nakon ovog vremena suspenzije su profiltrirane i filtrat je analiziran na sadržaj ispitivanih jona metala, kao i na sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih jona metala (Na, K, Mg i Ca) upotrebom AAS.

Kako bi se razumeo mehanizam uklanjanja Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona upotrebom KKM, dobijeni rezultati su fitovani prema dva najčešće korišćena adsorpciona modela Langmuir-ov i Freundlich-ov model.

Iz sorpcionih izoterma određeni su termodinamički parametri: promena Gibsove slobodne energije (ΔG), promena entalpije (ΔH) i promena entropije (ΔS). Promena entalpije i entropije su određene iz nagiba i odsečka linearne zavisnosti $\ln K = f(1/T)$.

4.7.6 Međusobni uticaj jona metala na njihovo uklanjanje upotrebom KKM

Međusobni uticaj jona ispitivanih metala na efikasnost njihovog uklanjanja upotrebom KKM granulacije <0,8 mm, ispitivan je u rastvorima binarnih i ternernih smeša metala. Ispitivani su sledeći binarni rastvori metalnih jona: Pb(II) i Cu(II); Pb(II) i Zn(II); Zn(II) i Cu(II), pri koncentracijama svakog metala od 0,2 i 0,5 mmol/L. Takođe, na istim koncentracijama, ispitani su i ternerni rastvor metalnih jona: Pb(II), Cu(II) i Zn(II). Eksperimenti su rađeni pri odnosu čvrsto/tečno 0,1g/50mL, početne pH vrednosti sorbata (pH=5,0) su podešavane upotrebom 0,1 mol/L rastvora HNO₃ ili KOH. Suspenzije su mešane na orbitalnom šejkeru na 250 obrt/min na 298 K, tokom 120 minuta. Nakon ovog vremena suspenzije su profiltrirane i filtrat je analiziran na sadržaj ispitivanih jona metala upotrebom AAS.

4.8 Regeneracija i ponovna upotreba biosorbenta

U cilju ispitivanja desorpcionog agensa koji je najpogodniji za desorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona iz zasićenog biosorbenta KKM granulacije <0,8 mm, ispitani su sledeći desorpcioni agensi: 0,1 mol/L HCl; 0,1 mol/L HNO₃; destilovanom vodom čija pH vrednost je podešena na pH=2,0 pomoću 0,1 mol/L HCl i destilovanom vodom pH=5,6.

Najpre je biosorbent bio zasićen ispitivanim jonima metala tako što je 0,1g KKM pomešan sa sorbatom koji je sadržao navedene jone metala u koncentraciji od 1mmol/L. Početne pH vrednosti sorbata (pH=5,0) su podešavane upotrebom 0,1 mol/L rastvora HNO₃ ili KOH. Suspenzija je mešana na orbitalnoj mešalici na 250 obrt/min, na 298K u vremenskom periodu od 120 minuta. Nakon toga faze su odvajane filtriranjem i filtrat je analiziran upotrebom AAS, dok je zasićeni talog ispiran sa destilovanom vodom i sušena na 50°C tokom 24h.

Desorpcija zasićenog biosorbenta, ispitivana je tako što je osušena biomasa tretirana sa odabranim desorpcionim agensom (0,1 mol/L HCl). Eksperimenti desorpcije su vršeni pod istim operativnim uslovima kao i eksperimenti biosorpcije: onos čvrsto/tečno je bio 0,1g/50mL, suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici sa termostatom na 250 obrt/min u periodu od 120 minuta i na temperaturi od 298 K.

Kako bi se ispitala mogućnost regeneracije i ponovnog korišćenja biosorbenta KKM procesi sorpcije i desorpcije su ponavljani u tri ciklusa. Filtrati su nakon svakog ciklusa biosorpcije/desorpcije odvajani i analizirani primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer AAnalyst 300, dok je talog ispiran sa destilovanom vodom i sušena na 50°C tokom 24h.

4.9 Imobilizacija biomase u alginatu

Postupak imobilizacije KKM je zasnovan na proceduri izrade granula opisanoj u istraživanjima Mahamadi i Zambara (2012).

Odmerenih 2,0 g natrijum-alginata je rastvoreno u 100 mL destilovane vode i mešano 24 h na orbitalnoj mešalici na 300 obrt/min i na 298 K. U cilju dobijanja granula sa različitim udelom biomase, biosorbent KKM je dodat u suspenziju u odnosu: 4,0g/100mL 6,0/100mL i 8,0g/100mL. Suspenzija je zatim, pažljivo ukapavana u rashlađeni rastvor 0,1 mol/L kalcijum hlorida (CaCl_2) koji je istovremeno mešan na magnetnoj mešalici na 150 obrt/min. U zavisnosti od količine dodatog KKM dobijene granule su bile različitih veličina i izmerene su nonijusom (meren je uzorak od 50 granula). Granule koje su bile ispunjene vazduhom i koje su plutale po površini su odbačene.

Granule su ostavljene 24 časa u frižideru u 2% rastvoru kalcijum hlorida. Nakon toga su ispirane destilovanom vodom u pet ciklusa na orbitalnoj mešalici na 100 obrt/min u vremenskom intervalu od po 30 minuta. Nakon toga dobijene granule označene kao AKKM, su sušene u sušnici na 50°C tokom 24 časa i nakon toga su korišćene za dalja ispitivanja.

Fotografije granula pre i posle sušenja su snimljene korišćenjem lupe Nikon SMZ 18, kamera Nikon Digital Sight DS-Fi1c.

4.9.1 Eksperimenti sa imobilisanom biomasom

Ispitivanja uklanjanja Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona imobilisanim granulama u alginatu (AKKM) sa različitim udelom biomase su vršena u šaržnom sistemu na sledećim operativnim uslovima: odnos čvrsto/tečno je bio 0,1g/50 mL, početna koncentracija ispitivanih metala je bila 1 mmol/L, početna vrednost pH rastvora 5,0, vreme kontakta 120 minuta, temperatura 298K. Eksperimenti su rađeni na orbitalnoj mešalici na 250 obrt/min.

4.9.2 Eksperimenti sa imobilisanom biomasom i bentonitom

Kada su vlažne granule proučene pod lupom primećeno je da biomasa nije homogeno raspoređena unutar granula AKKM, te je prvobitni postupak imobilizacije preuzet od Mahamadi i Zambara (2012) izmenjen i u 2% Na-alginat je dodat bentonit kao vezivno sredstvo.

Ispitivanje uticaja bentonita na uklanjanje Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora

U cilju ispitivanja uticaja bentonita na uklanjanje svakog ispitivanog metala pojedinačno iz vodenog rastvora, rađeni su eksperimenti u kojima je variran odnos bentonita i KKM, kao i slepe probe. Ispitani su uzorci u kojima je bilo 100, 75, 50, 25 i 0% bentonita. Početna koncentracija rastvora sa Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jonima je bila 1mmol/L, početna pH vrednost podešavana je na pH=5,0 upotrebom 0,1 mol/L rastvora HNO₃ ili KOH. Suspenzije su mešani na orbitalnom šejkeru na 250 obrt/min u vremenskom intervalu od 120 min i na 298 K. Nakon ovog vremena suspenzije su profiltrirane i filtrat je analiziran na sadržaj ispitivanih jona metala upotrebom AAS.

Izmenjeni postupak imobilizacije biomase u alginat

Postupak dobijanja granula koji je opisan u 4.9 je utoliko izmenjen što je tokom mešanja na magnetnoj mešalici i pre dodavanja biomase KKM u 2% Na-alginat dodat bentonit (poreklom iz Šipova) u odnosu 1:4 bentonit/KKM. Dobijeni biosorbent je nazvan ABKKM.

Imobilisana biomase koja je predhodno pomešane sa bentonitom (ABKKM), je ispitana na tri različita uzorka realnog efluenta: otpadne vode iz rudarskog kombinata Trepča, otpadne vode iz rudarsko – topioničarskog basena Bor i otpadne vode iz pogona za uslužnu galvanizaciju. Početna vrednost pH je podešavana na 5,0 upotrebom 0,1 mol/L rastvora HNO₃ ili KOH. Operativni uslovi eksperimenata bili su kao i u drugim eksperimentima: odnos čvrsto/tečno 0,5g/50

mL, vreme kontakta 120 minuta, temperatura 298K. Suspenzije su mešani na orbitalnom šejkeru na 250 obrt/min u vremenskom intervalu od 120 min i na 298 K. Nakon ovog vremena suspenzije su profiltrirane i filtrat je analiziran na sadržaj jona bakra i cinka, kao i na sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih jona metala (Na, K, Mg i Ca) upotrebom AAS, dok je sadržaj olova bio ispod granice detekcionog limita ove metode.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

Lignocelulozni deo koštica kajsija (endokarp) je odabran za istraživanje jer ispunjava kriterijume nekonvencionalnog biosorbenta: otpadni je materijal kojeg ima u velikim količinama (posebno u sezoni), jeftin je i lako dostupan. Prednost upotrebe ovakvih lignoceluloznih materijala za tretman otpadnih voda kontaminiranih teškim metalima je u tome što celuloza (koja uglavnom dominira u sastavu ovih materijala) ima dobru hemijsku stabilnost i mehaničku čvrstoću zbog svoje kristalne strukture. Međutim, sa druge strane ima ograničen broj slobodnih hidroksilnih grupa dostupnih za vezivanje jona metala, zbog toga što su većim delom ove grupe uključene u formiranje velikog broja inter i intramolekulskih vodoničnih veza. Prema Abdolali (2014), veći deo celuloze (65%) je predstavljen visoko uređenom kristalnom strukturom koja nije dostupna molekulima vode i drugim rastvaračima, dok je ostatak manje uređenih lanaca povezan sa hemicelulozom (20-40%) i ligninom (15-25%).

Pošto su preliminarna ispitivanja pokazala da endokarp kajsija ima nizak afinitet kako prema Cu(II) jonima (Šošćarić, 2015), tako i prema drugim jonima teških metala, ukazala se potreba za modifikacijom ovog biomaterijala. U tu svrhu odabran je tretman sa NaOH, jer je poznato da ovakav tretman dovodi do bubrenja celuloznih vlakana, raskidaju se vodonične veze i tom prilikom se oslobađaju hidroksilne grupe celuloze (čime ona postaje reaktivnija), uklanjaju se površinske nečistoće, voskovi i masti i aktivni centri postaju dostupniji (Stevanović Janežić, 1993; Šćiban, 2002).

Kako bi se dobio što efikasniji biosorbent izvršena je modifikacija endokarpa kajsija KK, pri čemu su najpre ispitani optimalni parametri modifikacije, koji imaju uticaj na hemijske, strukturne i morfološke promene.

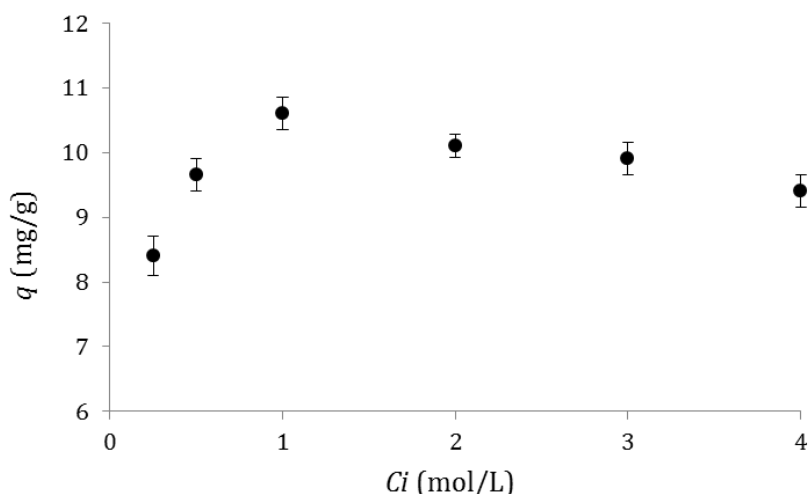
5.1 Optimizacija uslova modifikacije biosorbenta

Pregledom literaturnih podataka utvrđeno je da na rezultat alkalnog tretmana imaju uticaj koncentracija alkalija, vreme delovanja alkalija kao i reakciona temperatura (Šćiban, 2013). U ovoj disertaciji, uticaj reakcione temperature nije ispitivan, već je tretman rađen na sobnoj temperaturi, zbog ekonomičnosti (posebno kod praktične primene). Umesto ovog parametra, ispitan je uticaj odnosa čvrste i tečne faze tokom alkalnog tretmana.

Kako bi se dobio biosorbent unapređenih adsorpcionih karakteristika, ispitani su sledeći parametri modifikacije: uticaj koncentracije NaOH, uticaj odnosa čvrste i tečne faze i uticaj vremena tretmana.

5.1.1 Uticaj koncentracije NaOH

Ispitan je uticaj koncentracije baze (NaOH) na biosorpcioni kapacitet biosorbenta za Cu(II) jone i dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.1. Kao što se može videti, sa porastom koncentracije baze od 0,25 do 1 mol/L, sorpcioni kapacitet raste od 8,4 do 10,6 mg/g. Daljim povećanjem koncentracije baze sorpcioni kapacitet opada tako da je na koncentraciji baze od 4 mol/L, adsorpcioni kapacitet 9,4 mg/g. Očigledno, povećanje koncentracije baze nema značajnijeg uticaja na adsorpcioni kapacitet polaznog materijala u odnosu na Cu(II) jone. Ipak, nešto niži kapacitet dobijen pri većoj koncentraciji NaOH, ukazuje da je zbog delovanja drastičnijih uslova došlo do delimičnog razlaganja hemiceluloze ali i do delimične depolimerizacije lignina, što je uticalo na pad biosorpcionog kapaciteta jer se smanjuje broj aktivnih mesta koja učestvuju u vezivanju Cu(II) jona. Do sličnih rezultata došla je Šćiban (2002) ispitujući adsorpciju Cu(II) jona pomoću piljevine topole. S obzirom da je za koncentraciju NaOH od 1 mol/L dobijen najveći adsorpcioni kapacitet, ova koncentracija je izabrana za postupak modifikacije i korišćena za dalja ispitivanja.



Slika 5.1 Uticaj koncentracije NaOH na sorpcioni kapacitet materijala. Operativni parametri: odnos čvrste i tečne faze 1:20, vreme kontakta 120 min, koncentracija Cu(II) jona 60 mg/L, temperatura 298 K.

Da bi se proverilo da li je materijal nakon modifikacije dobro ispran, tj. da u materijalu nije zaostala izvesna količina baze koja bi mogla da dovede do formiranja i taloženja hidroksida teških metala tokom procesa sorpcije na $\text{pH} > 5,0$ i da na taj način doprinese uklanjanju jona bakra iz sorbata, izmerene su krajnje pH vrednosti filtrata (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 Promena pH vrednosti nakon adsorpcije Cu(II) jona na modifikovanoj KK pri razičitim koncentracijama NaOH

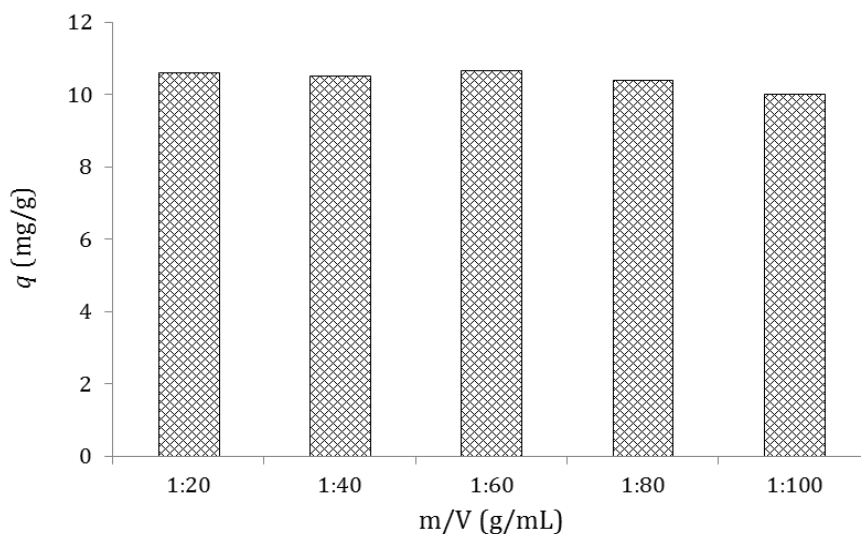
pH _i /koncentracija NaOH	pH _f					
	0,25mol/L	0,50mol/L	1,0mol/L	2,0mol/L	3,0mol/L	4,0mol/L
5,00	4,25	4,27	4,28	4,31	4,30	4,37

Iz Tabele 5.1 se vidi da upotrebom materijala koji su tretirani bazama različitim koncentracija, nakon sorpcionih eksperimenata, nema veće i značajnije promene pH vrednosti sorbata. Ovo znači da je materijal nakon moifikacije dobro ispran i da do povećanja adsorpcionog kapaciteta dolazi usled veće prisupačnosti aktivnim mestima.

5.1.2 Uticaj odnosa čvrste i tečne faze tokom procesa modifikacije

Kako bi se ispitalo da li odnos čvrste i tečne faze ima uticaja na adsorpcioni kapacitet, u nastavku istraživanja urađeni su eksperimenti uklanjanja Cu(II) jona pri različitom odnosu čvrste i tečne faze (od 1:20 do 1:100) i dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.2.

Kao što se sa slike može videti odnos čvrste i tečne faze ne utiče značajnije na sorpciju Cu(II) jona. Povećanjem udela tečne faze sorpcioni kapacitet se ne menja u eksperimentima gde je ispitivani odnos bio od 1:20 do 1:60 (10,6 mg/g). Međutim, daljim povećanjem udela tečne faze, sorpcioni kapacitet biosorbenta počinje vrlo malo da opada na 10,4 i 10,0 mg/g za ispitivani odnos 1:80 i 1:100, respektivno. S obzirom da za različite odnose čvrsto-tečne faze nije dobijena značajnija razlika u vrednostima adsorpcionih kapaciteta za proces modifikacije odabran je odnos 1:20, da bi postupak bio ekonomski i ekološki opravdan.



Slika 5.2 Uticaj odnosa čvrste i tečne faze tokom tretmana na biosorpciju Cu(II) jona.

Operativni parametri: koncentracija NaOH 1 mol/L; vreme kontakta 120 min, koncentracija Cu(II) jona 60 mg/L, temperatura 298 K.

Kao i u predhodnom setu eksperimenta i ovde su izmerene krajnje pH vrednosti filtrata nakon sorpcionog eksperimenta. Rezultati su predstavljeni u

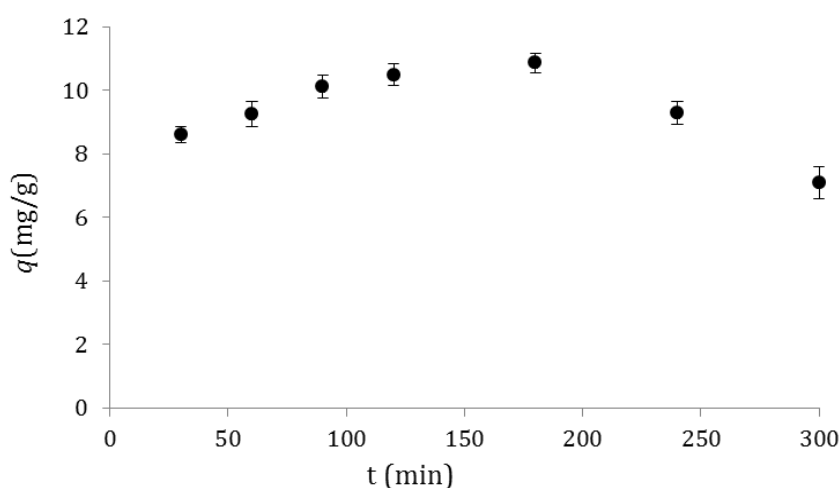
Tabeli 5.2, odakle se vidi da se nakon sorpcionih eksperimenata, krajnja pH vrednost sorbata ne menja.

Tabela 5.2 Promena pH vrednosti nakon adsorpcije Cu(II) jona upotrebom KK koji je modifikovan variranjem odnosa KK i baze

pH _i /odnos čvrste i tečne faze	Krajnja pH vrednost				
	1:20	1:40	1:60	1:80	1:100
5,00	4,28	4,25	4,32	4,25	4,24

5.1.3 Uticaj vremena tretmana

Poslednji set eksperimenata je rađen u cilju ispitivanja uticaja vremena kontakta biosorbenta sa bazom. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.3.



Slika 5.3 Uticaj vremena baznog tretmana na biosorpciju Cu(II) jona. Operativni parametri: $C_i = 1 \text{ mol/L}$; odnos čvrste i tečne faze 1:20, koncentracija Cu(II) jona 60 mg/L, temperatura 298 K.

Produžavanjem vremena kontakta između biosorbenta i rastvora, raste i sorpcioni kapacitet od 8,63 do 10,88 mg/g u vremenskom intervalu od 30 do 180 minuta, respektivno. Međutim, nakon 240 i 300 minuta baznog tretmana sorpcioni kapacitet pada na 9,30 i 7,10 mg/g, respektivno. Očigledno vremena kontakta između KK i baze nakon 180 minuta nepovoljno utiče na adsorpcioni kapacitet

dobijenog materijala. Vreme kontakta utiče tako što dovodi do produženog dejstva agresivnog tretmana i posledica toga je narušavanje nekih struktura u materijalu (na kojima se verovatno nalaze aktivni centri) koje doprinose povećanju adsorpcionog kapaciteta.

Izmerene su krajnje pH vrednosti filtrata i rezultati su predstavljeni u Tabeli 5.3, odakle se vidi da se nakon sorpcionih eksperimenata, krajnja pH vrednost sorbata se ne menja značajnije do 180 minuta i iznosi oko 4,25, međutim nakon ovog vremenskog perioda, sa smanjenjem adsorpcionog kapaciteta, pH vrednost počinje da opada tako da je nakon 300 minuta krajnje $pH < 4,0$.

Tabela 5.3 Promena pH vrednosti nakon adsorpcije Cu(II) jona na KK koji je modifikovan tako što je varirano vreme tretmana

pH _i / vreme tretmana	pH _f						
	30min	60min	90min	120min	180min	240min	300min
5,00	4,31	4,24	4,22	4,20	4,25	4,16	3,98

S obzirom da je pri vremenu od 180 minuta dobijen najveći adsorpcioni kapacitet ispitivanog adsorbenta prema Cu(II) jonima, za proces modifikacije u ostalim eksperimentima odabrano je upravo ovo vreme tretmana.

* * *

Na osnovu dobijenih rezultata u predhodnim ispitivanjima, odabrani su sledeći optimalni parametri modifikacije prirodnog materijala KK: koncentracija modifikujućeg agensa 1 mol/L NaOH, odnos čvrste/tečne faze 1:20 i vreme tretmana od 180 minuta. Nakon mešanja na 250 obrt/min na magnetnoj mešalici i na temperaturi od 298 K, talog je ispiran destilovanom vodom do ustaljene vrednosti pH ($pH \sim 5,70$). Talog je sušen 24 h u sušnici na 50°C. Ovako dobijen uzorak nazvan je KKM.

5.2 Karakteristike prirodne (KK) i modificovane biomase (KKM)

Kako bi se objasnile razlike i utvrdilo kako modifikacija utiče na osobine polaznog uzorka, izvršena je detaljna uporedna karakterizacija polaznog KK i modificovanog KKM uzorka. U tu svrhu primenjene su brojne fizičko-hemijske analize i različite instrumentalne tehnike. Od fizičko-hemijskih analiza korišćene su analize za određivanje sadržaja vlage, pepela, suve materije, proteina, sirove masti, celuloze, lignina i hemiceluloze, sadržaja makro i mikro elemenata. Kako bi se ispitalo da li je alkalni tretman uticao na površinsko naelektrisanje biomaterijala određene su tačke nultog naelektrisanja polaznog i tretiranog uzorka. U cilju određivanja kiselo/baznog karaktera funkcionalnih grupa na površini prirodnog i modificovanog biosorbenta rađene su Boemove titracije. Ispitan je i kapacitet katjonske izmene kod prirodnog KK i modificovanog materijala KKM.

Takođe, korišćene su različite instrumentalne tehnike. Elementarna organska analiza je korišćena za određivanje sadržaja ugljenika, kiseonika, vodonika, azota i sumpora u uzorcima, kao i promena u sadržaju istih nakon alkalnog tretmana. Za utvrđivanje promena koje su se dogodile nakon baznog tretmana na nivou funkcionalnih grupa korišćena je infracrvena spektroskopska analiza sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Za determinisanje morfoloških promena na površini materijala nakon tretmana, korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), dok je za ispitivanje promena u kvalitativnom i semikvantitativnom elementarnom sastavu površine pre i posle tretmana, korišćena energetska disperziona spektroskopija (EDS). Rendgenska difrakciona analiza (XRD) upotrebljena je za utvrđivanje strukturnih promena (na nivou kristalnog i amornog regiona) do kojih je došlo nakon baznog tretmana. Termijskom analizom (termogravimetrijskom TG i diferencijalnom termijskom analizom DTA) su ispitivane promene hemijskih i fizičkih osobina biosorbenta pre i posle procesa modifikacije na koje je uticala temperatura. Živina porozimetrija je korišćena da bi se utvrdilo da li je bazni tretman uticao na povećanje specifične površine i poroznosti materijala.

5.2.1 Ispitivanje hemijskog sastava i strukture KK i KKM

Hemijskom analizom strukturnih komponenti polaznog materijala, preuzetog od Soutar i Bryden (*Garner, 1966*) (detaljno opisane u delu 4.4), utvrđeno je da je endokarp kajsija (*Prunus armeniaca* L.) lignocelulozne prirode tj. da u njegovom sastavu dominiraju celuloza, hemiceluloza i lignin što se može videti u Tabeli 5.4. Nakon alkalnog tretmana polaznog uzorka KK došlo je do gubitka mase od 16%, što je posledica razlaganja hemiceluloze i pratećih komponenti.

Tabela 5.4 Strukturni sastav KK i KKM (vrednosti su preračunate na suhu materiju)

	KK(%)	KKM (%)
Suva materija	92,39	93,64
Vlaga	7,30	4,50
Sirovi proteini	1,57	1,12
Sirova mast	0,85	0,23
Sadržaj komponenti rastvornih u acetonu	2,56	1,41
Pepeo	1,62	1,76
Lignin	22,72	22,21
Holoceluloza	74,46	60,75
Hemiceluloza	19,23	3,52
Celuloza	55,23	57,23
Gubitak mase nakon modifikacije	-	16

Kao što je već detaljno opisano u delu 4. (materijal i metode), određivanju sadržaja lignina, prethodila je Soxhletova ekstrakcija da bi se uklonile u acetonu rastvorne supstance kao što su voskovi, masti, smole i slični gradivni blokovi koji su se nalazili u biomasi. Prema rezultatima prikazanim u Tabeli 5.4, udeo pomenutih komponenti, kako je i za očekivati, je veći u KK (2,56%) nego u tretiranom KKM (1,41%) gde je deo rastvoren i ispran tokom baznog tretmana.

Iz Tabele 5.4 se vidi da udeo celuloze kod prirodnog materijala KK je 55,23 %, hemiceluloze 19,23 % i lignina 22,72 % i da se nakon baznog tretmana kod KKM uočavaju kvantitativne promene u sadržaju analiziranih komponenti. Došlo je do povećanja udela celuloze sa 55,23 na 60,75% i do smanjanja udela hemiceluloze sa 19,23 na 3,52% i lignina sa 22,72 na 22,21% kod KK i KKM, respektivno. Iz

literature je poznato da se baznim tretmanom uklanja veća količina hemiceluloze, jer dolazi do cepanja estarskih veza između lignina i hemiceluloze (*de Groot, 1998; Šćiban, 2002*). Takođe, ovim tretmanom se iz biomase uklanjaju i degradacioni produkti što dovodi do smanjenja sadržaja pratećih komponenata (gubitak mase je nakon tretmana bio 16%), na osnovu čega se povećava sadržaj celulozne komponente u njima (*Pejić, 2009*). Lin i sar., (1985) su, nakon tretmana kukuruzovine sa 1,5N NaOH, dobili da se sadržaj celuloze dva puta povećao, dok se sadržaj hemiceluloze tri puta smanjio. Slične rezultate su dobili i Ben Sghaier i sar., (2012) kada su vlakna agave (*Agave americana* L.) tretirali sa 1mol/L NaOH.

Rezultati elementarne analize su prikazani u Tabeli 5.5 i pokazuju da se biosorbenti uglavnom sastoje iz ugljenika, kiseonika i vodonika, što je bilo za očekivati. Takođe, kao što se vidi iz Tabele 5.5, endokarp kajsija odlikuje vrlo mali udeo azota i potpuno odsustvo sumpora, usled malog sadržaja proteina (*Mitić, 2012*).

Tabela 5.5 Elementarni sastav nativnog (KK) i modifikovanog (KKM) biosorbenta

	C%	N%	H%	S%	O%
KK	47,61	0,12	6,24	-	46,03
KKM	46,05	<0,1	6,52	-	47,43

U Tabeli 5.6 su prikazani rezultati ispitivanja elementarnog sastava sličnih lignoceluloznih biomaterijala (endokarp šljive, masline i badema i perikarp lešnika), dobijenih od strane drugih istraživača.

Tabela 5.6 Poređenja elementarnog sastava pronađenog u literaturi

	Endokarp kajsije ^a	Endokarp šljive ^b	Perikarp lešnika ^c	Endokarp badema ^c	Endokarp masline ^d
C %	47,33	52,00	48,92	48,17	52,34
H %	6,37	6,20	5,65	5,89	7,11
N %	0,37	0,30	-	-	0,03
O %	45,93	45,2	45,43	45,94	40,47
S %	-	-	-	-	<0,1

a - Demiral i Kul, 2014

b-Trevino-Cordero et al., 2013,

c- Pehlivan et al., 2009

d- Ronda et al., 2015

Dobijene vrednosti elementarnog sastava enokarpa kajsije, prikazane u Tabeli 5.5, u saglasnosti su sa vrednostima dobijenim od strane istraživača Demiral i Kul (2014) koji su, takođe, ispitivali elementarni sastav endokarpa kajsije i čiji su rezultati prikazani u Tabeli 5.6.

Iz Tabele 5.5 se vidi da nakon modifikacije saržaj ugljenika, kiseonika, azota i vodonika se donekle menja. Kod tretiranog biosorbenta KKM došlo je do blagog smanjenja sadržaja ugljenika (sa 47,61 na 46,05 %) kao i do blagog povećanja sadržaja vodonika (sa 6,24 na 6,52 %) i kiseonika (sa 46,03 na 47,43 % kod KK i KKM, respektivno). Dobijeni rezultati su u korelaciji sa rezultatima koje su dobili Asadi i sar., (2008) tretirajući pirinčane mekinje sa NaOH. Dobijene razlike u elementarnom sastavu KK i KKM su relativno male, ali su značajne. Imajući u vidu da je posledica alkalne hidrolize, saponifikacija intermolekularnih estarskih veza koje povezuje ksilan hemiceluloze i lignin (pri čemu dolazi do njihovog delimičnog razlaganja), što može uticati na pad sadržaja ugljenika (*Asadi et al., 2008*). Kao što je već rečeno, bazni tretman utiče na bubrenje celuloze, do raskidanja vodoničnih veza i formiranja novih (reorganizacije kristalne rešetke), što može da utiče na blago povećanje udela vodonika. Pošto se sadržaj kiseonika ovom metodom određuje tako što se zbir udela ostalih ispitivanih elemenata sabere, a potom oduzima od sto, promena sadržaja kiseonika je posledica promene sadržaja drugih komponenti.

U nastavku istraživanja ispitan je i kapacitet katjonske izmene prirodnog KK i modifikovanog biosorbenta KKM. S obzirom da kod biljnih materijala, u jonskoj izmeni učestvuju joni natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma merene su koncentracije ovih katjona nakon tretmana uzorka sa 1 mol/L NH₄Cl. Suma oslobođenih katjona određuje ukupan kapacitet koji se najčešće izražava u jedinicama meq/100g (*Kragović, 2014*).

Dobijeni rezultati ispitivanja kapaciteta izmene katjona kod KK i KKM i su predstavljeni u Tabeli 5.7.

Tabela 5.7 Sadržaj izmenjivih katjona kod KK i KKM

	Na ⁺ meq/100g	K ⁺ meq/100g	Ca ²⁺ meq/100g	Mg ²⁺ meq/100g	Σ meq/100g
KK	4,03	0,48	0,80	1,41	6,72
KKM	25,4	0,22	2,29	1,60	29,51

Prema rezultatima iz Tabele 5.7 vidi se da se kod KK joni natrijuma u najvećoj meri izmenjuju sa NH₄ jonima iz rastvora, (4,03 meq/100g), dok se joni kalijuma izmenjuju u najmanjoj meri (svega 0,48 meq/100g). Dakle, prema izmerenoj koncentraciji izmenjivih katjona kod KK dobijeno je da je redosled izmenljivosti i dostupnosti za jonsku izmenu sledeći: Na>Mg>Ca>K.

Takođe, iz Tabele 5.7 vidi se da je alkalni tretman značajno uticao na povećanje kapaciteta katjonske izmene, tako da je kod KKM (29,51 meq/100g) skoro pet puta veći u odnosu na KK (6,72 meq/100g). Ovo je, pre svega, posledica povećanog sadržaja natrijumovih jona usled tretmana sa 1mol/L NaOH. Kod KKM dostupnost i izmenljivost natrijumovih jona se povećala skoro 6,5 puta u odnosu na prirodni materijal (sa 4,03 na 25,4 meq/100g kod KK i KKM, respektivno), dok se doprinos jona kalijuma u jonskoj izmeni smanjio sa 0,48 kod KK na 0,22 meq/100g kod KKM. Međutim, primetno je da se kod KKM izmenljivost kalcijumovih jona, nakon alkalnog tretmana, povećala skoro tri puta (sa 0,8 na 2,29 meq/100g kod KK i KKM, respektivno), kao i da se doprinos magnezijumovih jona u ukupnom kapacitetu katjonske izmene neznatno povećao (sa 1,41 na 1,60 meq/100g kod KK i KKM, respektivno). Prema Miles i sar., (1996) u hemicelulozi lignoceluloznih materijala se mogu naći neki od metala kao što su Ca, S, P, Mg i K. Prema tome, blago povećanje udela magnezijuma i kalcijuma, se može objasniti time da je rastvaranje hemiceluloze baznim tretmanom dovelo do otpuštanja magnezijuma iz biomaterijala.

Ovako dobijeni rezultati su pokazali da je nakon alkalnog tretmana, koji je uticao na razlaganje nekih od komponenti lignoceluloznog materijala, došlo do povećanja dostupnosti za jonsku izmenu pomenutih katjona koji su kod prirodnog materijala bili nedostupni a samim tim i manje pokretljivi.

Stoga je redosled izmenljivosti katjona je nakon tretmana kod KKM sledeći: Na>Ca>Mg>K.

S obzirom da sadržaj teških metala u adsorbentu može biti ograničavajući faktor u njegovoj praktičnoj primeni, u nastavku ispitivanja ispitan je sadržaj teških metala u nativnom (KK) i modifikovanom materijalu (KKM) i rezultati analize su prikazani u Tabeli 5.8.

Tabela 5.8 Koncentracija metala u KK i KKM

	KK (mg/L)	KKM(mg/L)
Pb	0,4	0,2 ↓
Mg	6,8	7,5 ↑
Zn	0,63	0,48 ↓
Ni	0,1	<0,1 ↓
Fe	5,1	1,31 ↓
Mn	0,16	0,10 ↓
Ca	56	11,8 ↓
K	41,2	1,27 ↓

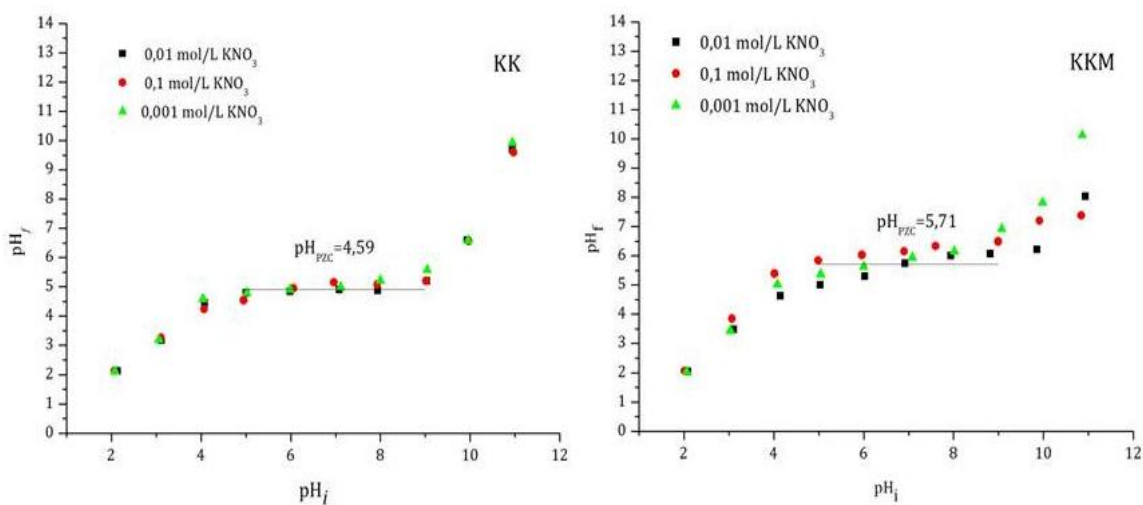
Kao što se može videti nakon tretmana je došlo do smanjenja sadržaja svih ispitivanih teških metala iz polazne biomasi, što može da doprinese oslobađanju dodatne količine kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini KK (Mitić, 2012). Sa druge strane, jedino se sadržaj magnezijuma povećao. Blago povećanje udela magnezijuma se može objasniti time da je rastvaranje hemiceluloze baznim tretmanom dovelo do otpuštanja magnezijuma iz biomaterijala. Udeo kalijuma je mnogo viši kod KK (41,2 mg/L) nego kod KKM (1,27 mg/L), jer je kalijum veoma mobilan jon koji je ispran baznim tretmanom.

5.2.2 Tačka nultog naelektrisanja

Poznato je da pH ima važnu ulogu u adsorpciji katjona teških metala. Naime, od pH zavisi u kom obliku se oni mogu nalaziti u vodenom rastvoru ali i kakvo je površinsko naelektrisanje samog adsorbenta. Poznato je da naelektrisanje površine može imati uticaj na adsorpcione procese pa određivanje protoniziranog ili deprotoniziranog ponašanja adsorbenta može biti korisno za objašnjenje mehanizma uklanjanja katjona od interesa. Iz tog razloga bilo je od značaja odrediti tačku nultog naelektrisanja uzoraka KK i KKM. Vrednost pH na kojem je površina nulto naelektrisana se zove tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc}), kada je pH ispod

pH_{PZC} onda je površina pozitivno naelektrisana, kada je pH iznad pH_{PZC} onda je površina negativno naelektrisana. Da bi se ispitalo kako modifikacija biomaterijala utiče na naelektrisanje površine samog materijala, određene su tačke nultog naelektrisanja prirodnog (KK) i modifikovanog (KKM) materijala i dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.4.

Promene koje su usledile nakon hemijske modifikacije, odrazile su se na površinsko naelektrisanje biomaterijala. Kao što se sa slike 5.4 može videti krive zavisnosti $pH_f=f(pH_i)$ su veoma bliske za različite koncentracije elektrolita, (KNO_3), što ukazuje na to da jonska jačina nema, odnosno koncentracija jona u rastvoru nema uticaja na površinsko naelektrisanje adsorbenata. Plato odgovara opsegu gde površina biomaterijala pokazuje karakteristike pufere. U ovom opsegu finalna pH vrednost (pH_f) ne zavisi od početne vrednosti pH (pH_i) i jednaka je vrednosti tačke nultog naelektrisanja.



Slika 5.4 Promena pH_f sa promenom pH_i kod KK i KKM za različite jonske jačine rastvora KNO_3

Sa slike 5.4 vidi se da je pH_{PZC} kod KK=4,59 i kod KKM=5,71. Ispod ovih vrednosti površine biosorbenata će biti pozitivno naelektrisane i imaće veći afinitet prema negativnim jonima, dok će iznad definisanih vrednosti biti negativno naelektrisani i imaće afinitet prema pozitivno naelektrisanim katjonima. Dobijeni rezultati pokazuju da je površina pri $pH_i < 5,0$ pozitivno naelektrisana; elektro

neutralna pri $5,0 < \text{pH}_i < 9,0$ i negativno naelektrisana pri $\text{pH}_i > 9,0$ kod oba biosorbenta.

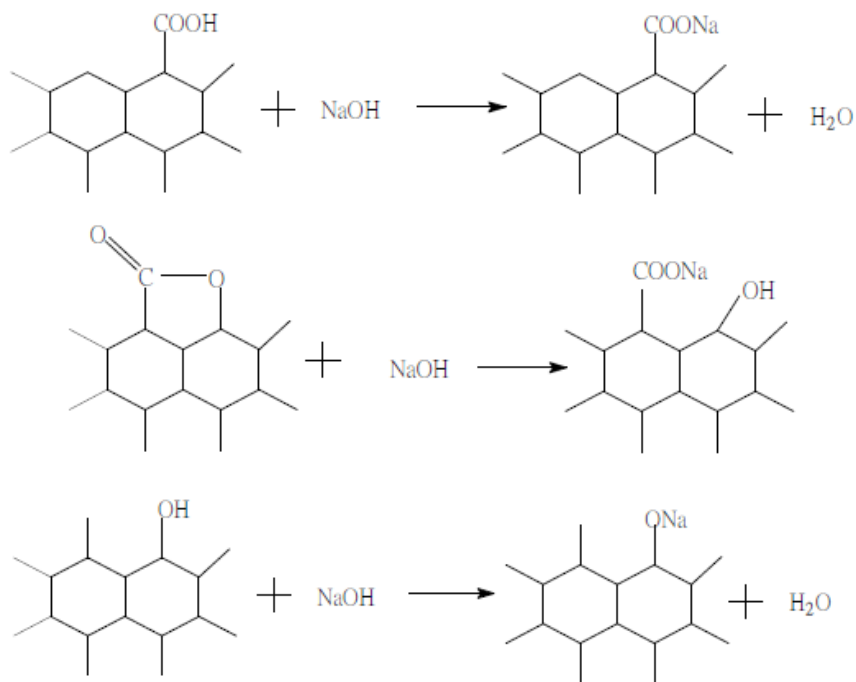
Kao rezultat alkalnog tretmana sa 1mol/L NaOH, došlo je do porasta vrednosti tačke nultog naelektrisanja ($5,71 \pm 0,1$) u odnosu na prirodni biosorbent ($4,59 \pm 0,1$) što ukazuje i na porast baznosti površine materijala.

Iako su rezultati određivanja pH_{pzc} pokazali da je površina adsorbenata negativno naelektrisana i da pokazuje veći afinitet prema pozitivno naelektrisanim jonima, kako bi se izbeglo formiranja hidroksida i taloženja teških metala, sva ispitivanja uklanjanja katjona teških metala u šaržnim sistemima su rađena na $\text{pH}=5,0$. Pri ovoj pH vrednosti, površina adsorbenata je elektroneutralna, pa je izbegnuto delovanje odbojnih elektrostatičkih sila koje bi postojale pri vrednostima $\text{pH} < 5,0$.

5.2.3 Boehm-ove titracije

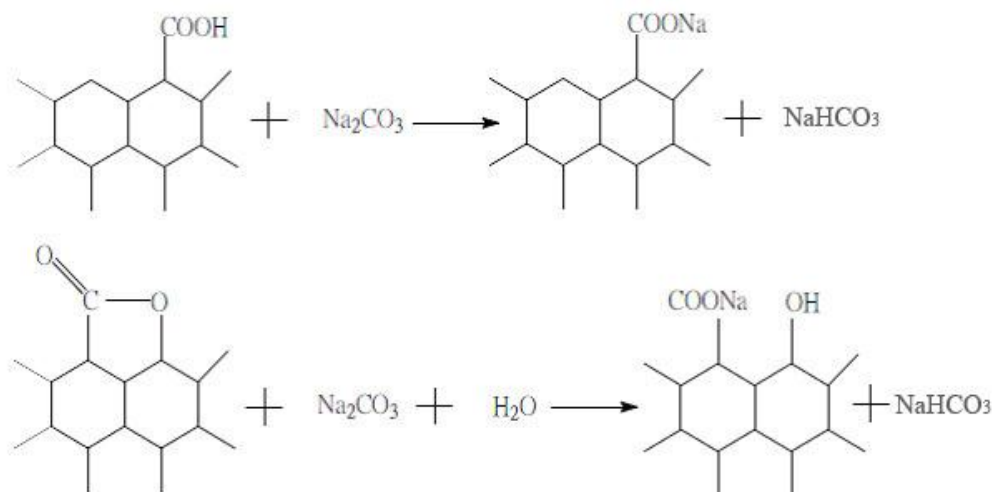
Boehm-ova metoda služi za određivanje sadržaja kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini sorbenata (Boehm, 1966). Metoda je zasnovana na selektivnoj neutralizaciji kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa titracijom bazama različite jačine (Mitić, 2012). Metoda se zasniva na pretpostavci da se svaka kiselna funkcionalna grupa date konstante pKa može neutralizovati bazom koja ima veću vrednost ove konstante, pa se stoga u metodi koriste baze: natrijum hidrogenkarbonat ($\text{pKa} = 6,37$), natrijum karbonat ($\text{pKa} = 10,25$) i natrijum hidroksid ($\text{pKa} = 15,74$) (Mitić, 2012). Pretpostavka je da natrijum hidrogenkarbonat neutralizuje samo karboksilne grupe, natrijum karbonat karboksilne i fenolne grupe, a natrijum hidroksid sve prisutne kisele grupe na površini sorbenta.

Prilikom reakcije natrijum hidroksida sa karboksilnim grupama i fenolnim grupama, vodonikov jon karboksilne grupe i fenolne grupe se izmeni sa jonima natrijuma, formirajući natrijum karboksilate i natrijum fenolate. U reakciji natrijum hidroksida sa laktonskim grupama, formira se natrijum karboksilat i fenolna grupa (Bingzheng, 2012).



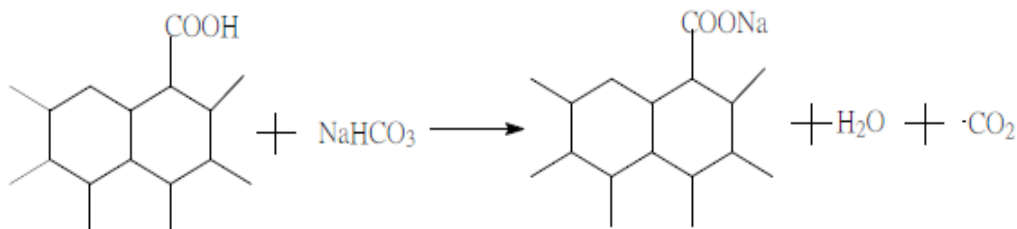
Slika 5.5 Reakcija natrijum hidroksida sa karboksilnim, laktonskim i fenolnim grupama, respektivno

Zbog slabijeg baznog karaktera natrijum karbonata u odnosu na natrijum hidroksid, natrijum karbonat neutralizuje samo karboksilne i laktonske grupe:



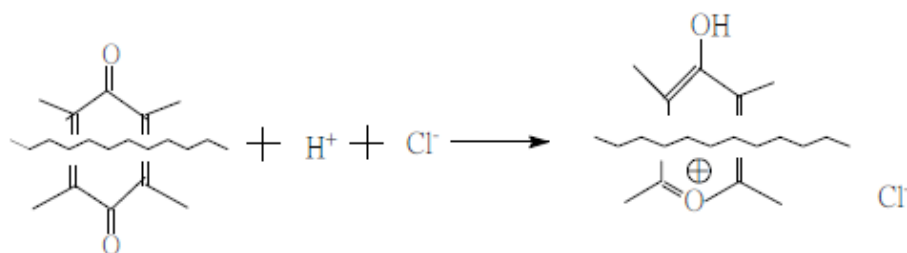
Slika 5.6 Reakcija natrijum karbonata sa karboksilnim i laktonskim grupama, respektivno

Pošto je bazni karakter natrijum bikarbonata još slabiji u odnosu na natrijum hidroksid i natrijum karbonat, natrijum bikarbonat reaguje samo sa karboksilnim grupama, pri čemu nastaje natrijum karboksilat:



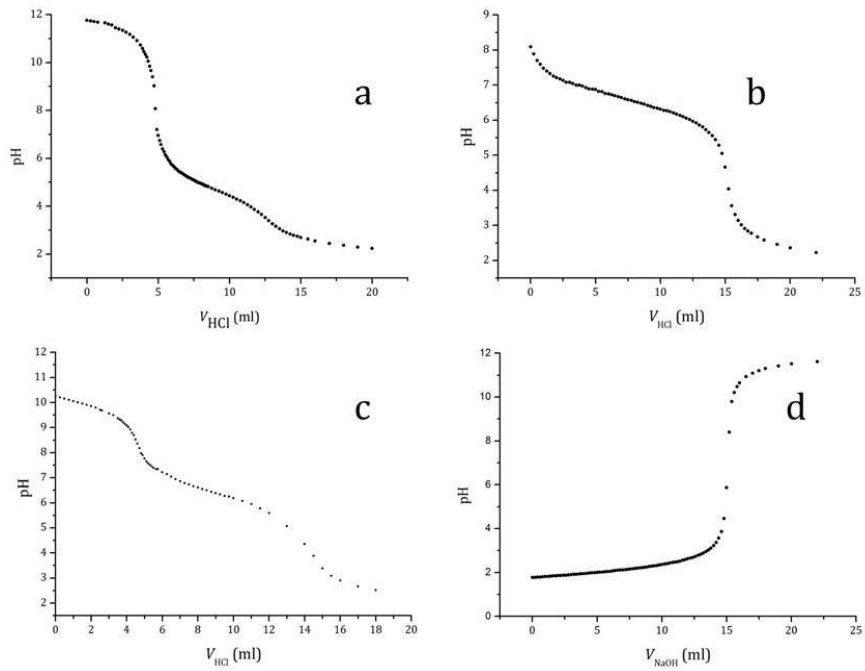
Slika 5.7 Reakcija natrijum bikarbonata sa karboksilnim grupama

Obrnuto, pomoću kiseline neutralizacijom se može odrediti udeo baznih grupa, te se u tu svrhu vrši titracija rastvorom HCl na osnovu koje se određuju samo ukupne bazne funkcionalne grupe sorbenata. Reakcija je prikazana na slici 5.8.

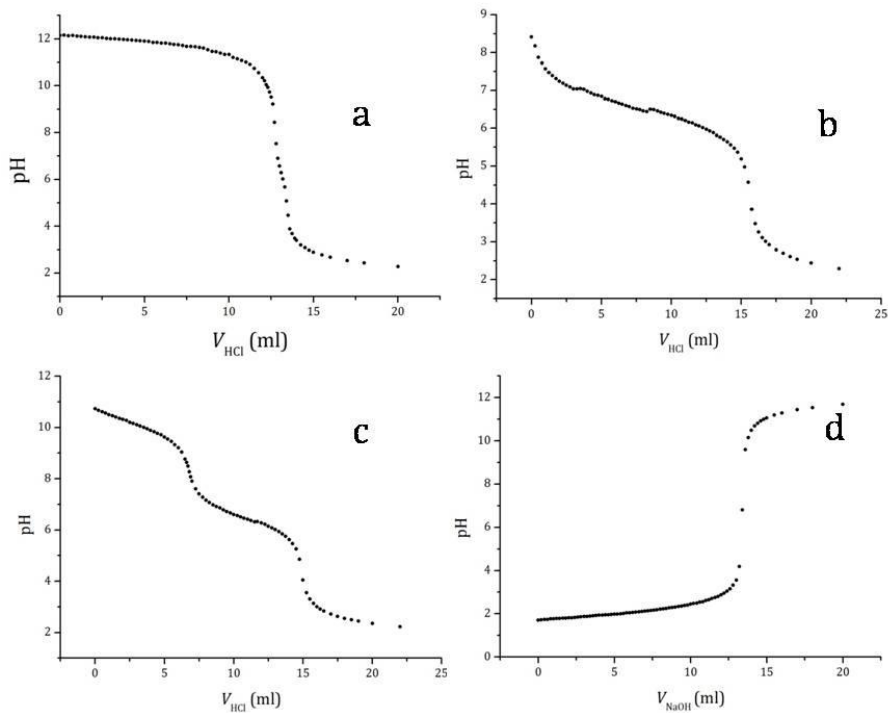


Slika 5.8 Reakcija hlorovodonične kiseline sa baznim grupama (preuzeto i modifikovano prema Bingzheng, 2012).

U cilju određivanja kiselo/baznog karaktera funkcionalnih grupa na površini biosorbenata KK i KKM, rastvori za titraciju koji su pripremljeni prema proceduri opisnoj u delu 4. (Materijal i metode) titrisani su pomenutim bazama i hlorovodoničnom kiselinom, a dobijene krive su prikazane na slikama 5.9 i 5.10.



Slika 5.9 Krive titracije za uzorak KK: a) suspendovan u NaOH, b) suspendovan u NaHCO_3 , c) suspendovan u Na_2CO_3 i d) suspendovan u HCl.



Slika 5.10 Krive titracije za uzorak KKM: a) suspendovan u NaOH, b) suspendovan u NaHCO_3 , c) suspendovan u Na_2CO_3 i d) suspendovan u HCl.

U Tabeli 5.9 su predstavljeni rezultati očitani sa kriva titracije i kao što se vidi kod KK je prisutan veći broj ukupnih kiselih nego baznih funkcionalnih grupa, dok je kod KKM situacija obrnuta.

Tabela 5.9 Količina kiselih i baznih grupa na površini biosorbenata KK i KKM

	Ukupne kisele grupe (mmol/g)	Karboksilne grupe (mmol/g)	Laktonske grupe (mmol/g)	Fenolne grupe (mmol/g)	Ukupne bazne grupe (mmol/g)
KK	1,619	0,017	0,465	1,137	0,037
KKM	0,317	-0,057	0,193	0,181	0,309

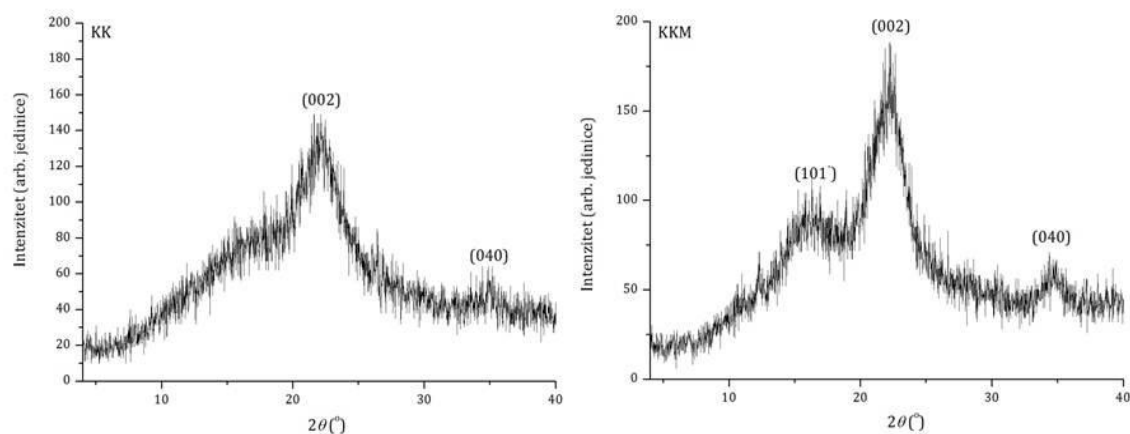
Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima određivanja tačke nultog naelektrisanja gde je pokazano da je kod KK pH_{PZC} niže vrednosti u odnosu na KKM ($pH_{PZC}=4,59$ i $pH_{PZC}=5,71$ kod KK i KKM, respektivno). Merenjem pH vrednosti suspenzije, uočava se da KKM ima višu pH vrednost suspenzije ($pH_{SUS}=5,79$) u poređenju sa KK ($pH_{SUS}=4,16$), što je u saglasnosti sa znatno većim brojem ukupnih baznih grupa prisutnih na površini ovog materijala. U Tabeli 5.9 uočava se da kod KKM količina karboksilnih grupa ima negativnu vrednost što se može objasniti time da deo laktonskih grupa ostaje u svom baznom obliku i taj bazni oblik reaguje sa bikarbonatom i prevodi ga u karbonat. Minus je dakle, posledica toga što bikarbonat reaguje sa baznim oblikom laktonskih grupa pri čemu bazni prelazi u kiseli a bikarbonat u karbonat.

Kod nativnog materijala KK udeo baznih funkcionalnih grupa je manji od ukupne količine kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa, što je u skladu sa strukturnim sastavom biosorbenta koji pretežno čine celuloza i lignin, kao i odsustvom azota (Mitić, 2012). Kod KKM je došlo do promena koja ukazuje da nakon baznog tretmana ima više kiseoničnih funkcionalnih grupa koje imaju bazni karakter. Najverovatnije je tokom modifikacije došlo do toga da su se natrijumovi joni vezali umesto protona na aktivnim mestima na biomaterijalu.

Kao posledica toga za očekivati bi bilo da upotreba KKM za uklanjanje katjona teških metala nije adekvatna, jer što je sadržaj baznih grupa na površini veći, to su jača elektrostatička odbijanja između jona metala i pozitivno naelektrisane površine biosorbenta (Calero i sar., 2013). Međutim, dalja ispitivanja su potvrdila suprotno.

5.2.4 Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Kako bi se ispitalo kako alkalna modifikacija utiče na kristalnu strukturu nativnog materijala (KK), urađena je rendgenska difrakciona analiza (XRD) KK i KKM i rezultati su prikazani na slici 5.11.



Slika 5.11 Difraktogrami uzoraka KK i KKM

Na difraktogramima sa slike 5.11, kod oba uzorka, vide se pikovi karakteristični za lignocelulozne materijale: dominantni pik na oko 23° koji se uglavnom opisuje kao “visoko kristalni” region celuloze i široki pik na $2\theta \approx 16^\circ$ koji je proporcionalan manje organizovanoj polisaharidnoj strukturi.

Međutim, postoje vidljive razlike na difraktogramu uzorka KKM, koje se ogledaju u jasnije definisanim, oštrijim i većim pikovima u odnosu na pikove koji se vide na difraktogramu uzorka KK, što pokazuje da je došlo do povećanja kristaliniteta nakon tretmana sa NaOH. Izračunate vrednosti indeksa kristaliniteta CrI su to potvrdile i iznose 39,2 i 47% za uzorke KK i KKM, respektivno. Veličina kristalita celuloze merene na difrakcionom maksimumu (002) na osnovu Šererovog izraza (jednačina 13) iznose $D_{002}=24 \text{ \AA}$ za KK i $D_{002}=43 \text{ \AA}$ za KKM.

Transformacija lignoceluloznog materijala usled bazog tretmana se dešava u tri faze: najpre dolazi do razmicanja (bubrenja) celuloznih vlakana, zatim alkalni rastvor prodire u amorfni region celuloze prouzrokujući njenu saturaciju, a potom dolazi do narušavanja kristalnog regiona što ima za posledicu formiranje nove

rešetke (*Ben Sghaier i sar., 2012*). Prema tome, povećanje indeksa kristaliniteta posle tretmana sa NaOH može da se objasni na dva načina: ili da je došlo do uklanjanja amorfnih regiona; ili da je došlo do preuređenja kristalnih regiona na takav način da fibrili pokazuju sada veću kristalnu prirodu.

Mnogi istraživači su ispitivali promene koje se dešavaju sa vrednošću kristaliniteta celuloze tokom hemijskog tretmana i dobili su slične rezultate (*Stewart i Foster, 1976; Hattula, 1986; Sashilov i sar., 1986*). Prema Chakraborty i sar., (2011) povećanje indeksa kristaliniteta je pokazatelj da NaOH uklanja prirodne voskove, lignin i hemicelulozu sa površine celuloznih fibrila.

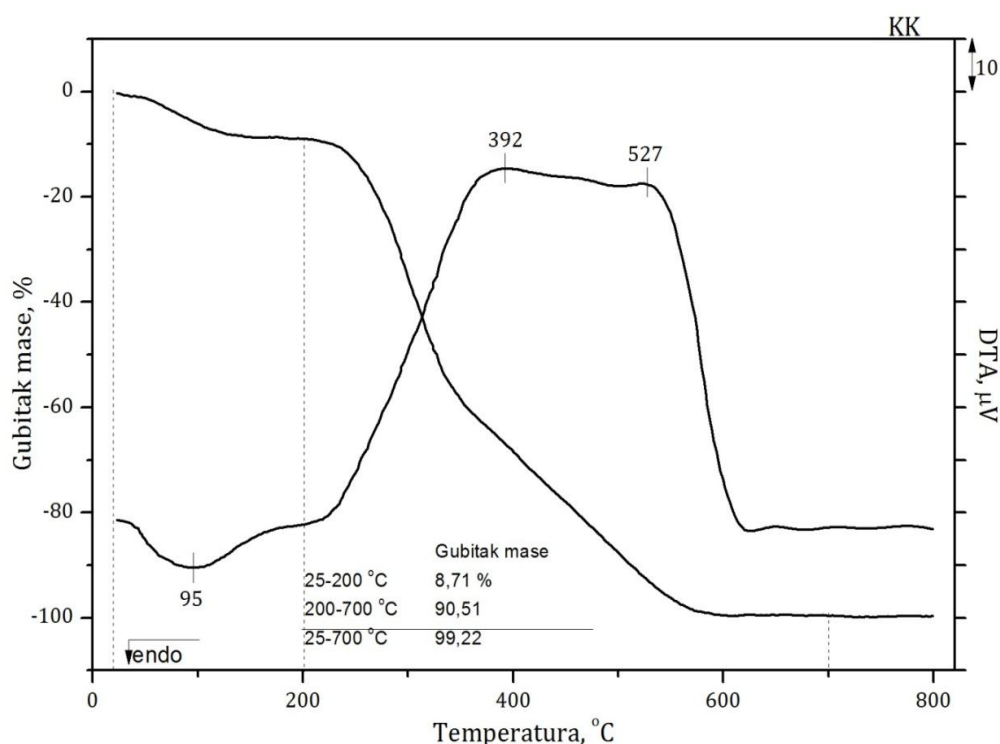
Takođe, povećanje kristalita nakon baznog tretmana može biti pokazatelj da je došlo do smanjenja udela amorfne regije (*Matheus i sar., 2011*). Isti autori objašnjavaju ovu pojavu time da je amorfni region celuloze "napadnut" tokom tretmana, što je dovelo do redukcije ukupnog udela amorfne regije i samim tim do uvećanja veličine kristalita (*Matheus i sar., 2011*). Perel (1990) tvrdi da povećanje veličine kristalita se dešava zato što amorfni region koji se nalazi na površini ili blizu kristalita može da se pomeri i da prilagodi svoju orijentaciju i lokaciju tako da se uklopi u kristalite.

Na osnovu svega iznetog može se zaključiti da je alkalni tretman nativnog materijala KK doveo do smanjenja udela amorfnih regija, na račun povećanja kristalnog regiona.

5.2.5 Termijske analize

U cilju ispitivanja kako postupak modifikacije utiče na termijske osobine polaznog materijala urađena je termijska analiza polaznog KK i tretiranog uzorka KKM, a dobijeni rezultati su prikazani na slikama 5.12 i 5.13.

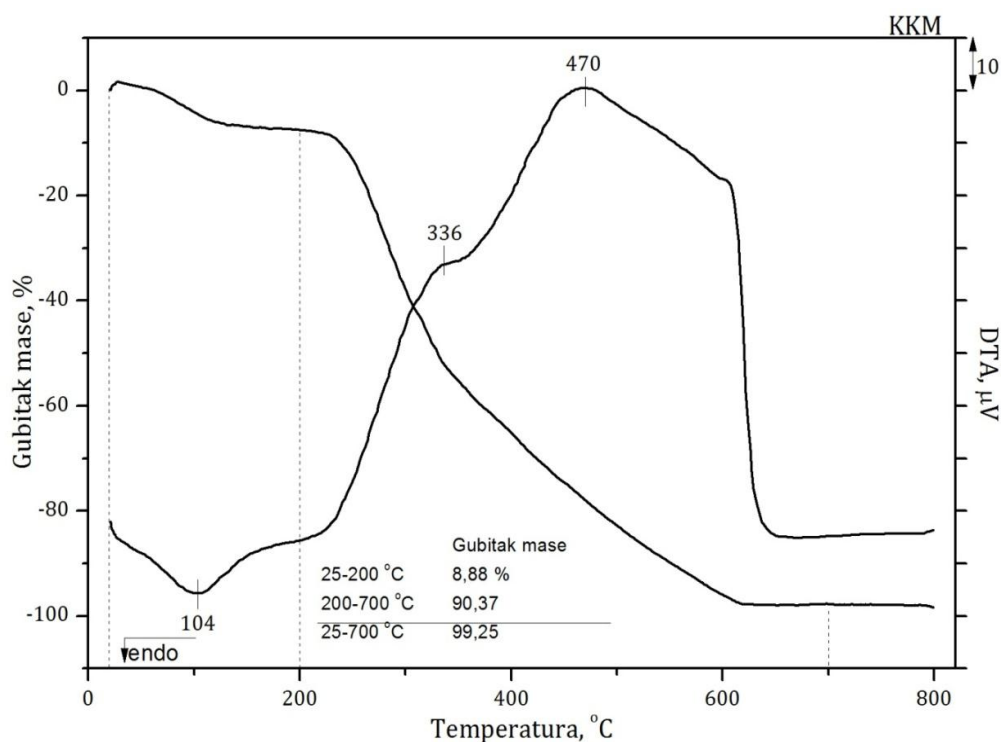
Ako se posmatra najpre TG kriva polaznog uzorka KK, na slici 5.12, u temperaturnom intervalu od 25 do 200°C primećuje se gubitak mase od 8,71% kao posledica gubljenja fizički vezane (adsorbovane) vode na uzorku biomase. Takođe, na ovoj slici se vidi da je proces praćen pojavom endoternog pika na DTA krivoj sa minimumom na temperaturi od 95°C. Dalje, u temperaturnom intervalu od 200 do 700°C na TG krivoj uzorka KK primećen je gubitak mase od 90,51% koji potiče od degradacije lignoceluloznih komponenti. Ovaj proces je praćen pojavom egzotermnih pikova na 392 i 527°C na DTA krivoj. Nakon 600°C ne uočavaju se nikakve promene ni na TG ni na DTA.



Slika 5.12 TG i DTA kriva za KK

Sa TG krive uzorka KKM na slici 5.13, se uočava da u temperaturnom intervalu od 25 do 200°C se javlja gubitak mase od 8,88% koji potiče od gubitka

vode vazane za površinu uzorka, što je praćeno pojavom endoternog pika na krivi DTA sa minimumom na temperaturi od 104°C. Kod uzorka KKM, u temperaturnom intervalu od 200 do 700°C na TG krivi, primećen je gubitak mase od 90,37% što, takođe, potiče od degradacije lignoceluloznih komponenti. U ovom opsegu na DTA krivi pojavljuju se dva pika na 336 i 470°C. Kao i kod prehodnog uzorka i kod ovog nakon 600°C nema nikakvih uočljivih promene ni na TG ni na DTA.



Slika 5.13 TG i DTA krive za KKM

Dva egzotermna pika kod oba uzorka ukazuju da se razgradnja organske materije dešava iz dva dela (Daković, 2001). Niži temperaturni režim utiče na razlaganje hemiceluloze i na početno razlaganje celuloze, viši režim ima značajniji uticaj na kasniju fazu razlaganja celuloze, dok se lignin sporo i postepeno razlaže (Williams i Basler, 1993). Yang i sar., (2007) su se bavili pirolizom celuloze, hemiceluloze i lignina i došli su do zaključka da hemiceluloza koja se sastoji od različitih saharida (ksiloze, manoze, glukoze, galaktoze itd.) i koja poseduje amorfnu granatu strukturu, najpre i vrlo lako se degradira na povišenim temperaturama oslobađajući CO, CO₂ i neke ugljovodonike (Yang i sar., 2007). Za

razliku od hemiceluloze, celuloza ima višu termijsku stabilnost, jer je polimer sastavljen od velikog broja glukoznih jedinica, pri tome nije razgranat, dobro je organizovane i čvrste strukture (Yang i sar., 2007). Degradacija lignina odvija sporo i dugo na različitim temperaturama, jer je lignin sastavljen od velikog broja aromatičnih prstenova sa mnoštvom grana, koju pri tom karakteriše velika raznovrsnost hemijskih veza (Yang i sar., 2007).

U Tabeli 5.10 sumarno su prikazani gubici mase sa termogravimetrijskog dijagrama, kod polaznog (KK) i tretiranog uzorka (KKM) u navedenim temperaturnim opsezima: 25-200, 200-700 i 25-900°C.

Tabela 5.10 Gubici mase u određenim temperaturnim intervalima kod KK i KKM

Uzorak	Gubitak mase(%)		
	25 – 200°C	200 – 700°C	25 – 900°C
KK	8,71	90,51	99,22
KKM	8,88	90,37	99,25

Posmatrajući dobijene rezultate koji su predstavljeni u Tabeli 5.10 uočava se velika sličnost u ponašanju oba materijala. Međutim, razlike postoje na DTA dijagramima gde se uočavaju razlike u egzotermnim maksimumima: kod KK oni se pojavljuju na 392 i 527°C, a kod KKM na 336 i 470°C. Evidentno je da kod KKM pikovi egzotremnog maksimuma imaju niže vrednosti što se može objasniti time da za termičku degradaciju tretiranog uzorka KKM, gde je već narušena prirodna struktura biomase i gde je hemiceluloza u manjem udelu, za razlaganje je potrebna nešto niža temperatura. Drugim rečima KKM je manje stabilan na termičku razgradnju.

5.2.6 Određivanje specifične površine i poroznosti uzoraka

Poroznost kod čvrstih materijala predstavlja odnos između zapremine šupljina i ukupne zapremine čestice. Specifična površina čvrstih materijala se definiše kao ukupna površina pristupačana za adsorpciju po jedinici mase čvrstog materijala. Ukupnu površinu nekog materijala čine spoljašnja i unutrašnja površina. Spoljašnja površina obuhvata površinu svih neravnih delova površine koje imaju veću širinu nego dubinu, dok unutrašnja površina obuhvata sve pukotine i šupljine koje imaju veću dubinu nego širinu, kao i pore (*Rouquerol i sar., 1999, Leofanti i sar., 1998*). Porozna tela pored spoljašnje površine imaju i unutrašnju površinu.

Porozna struktura u čvrstim materijalima može da nastane iz više razloga: kao posledica uklanjanja isparljivih jedinjenja iz materijala tokom termičkih tretmana; selektivnim rastvaranjem nekih od komponenti što dovodi do toga da na tom mestu ostane pora; u toku oblikovanja katalizatora i adsorbensa na primer pri tabletiranju, ekstruziji, sprej-sušenju (*Vuković, 2010*).

Teksturalna svojstva poroznih materijala (specifična površina, zapremina pora i raspodela zapremine pora po prečnicima pora) mogu se odrediti različitim metodama a izbor metode zavisi od prirode materijala i od veličine pora. Za ispitivanje specifične površine uzoraka i njihove poroznosti, u ovoj disertaciji odabrana je metoda živine porozimetrije, jer se adsorpciono-desorpciona metoda (BET metoda) pokazala neadekvatnom za ispitivanje uzoraka jer između biomase i molekula azota nije bilo adekvatne interakcije koja bi omogućila upotrebu ove metode za ispitivanje.

Takođe, pošto je živina porozimetrija pogodnija za determinaciju makropora, pokazala se adekvatnija u odnosu na BET metodu koja je pogodnija za determinaciju mezo i mikro pora (<50 nm).

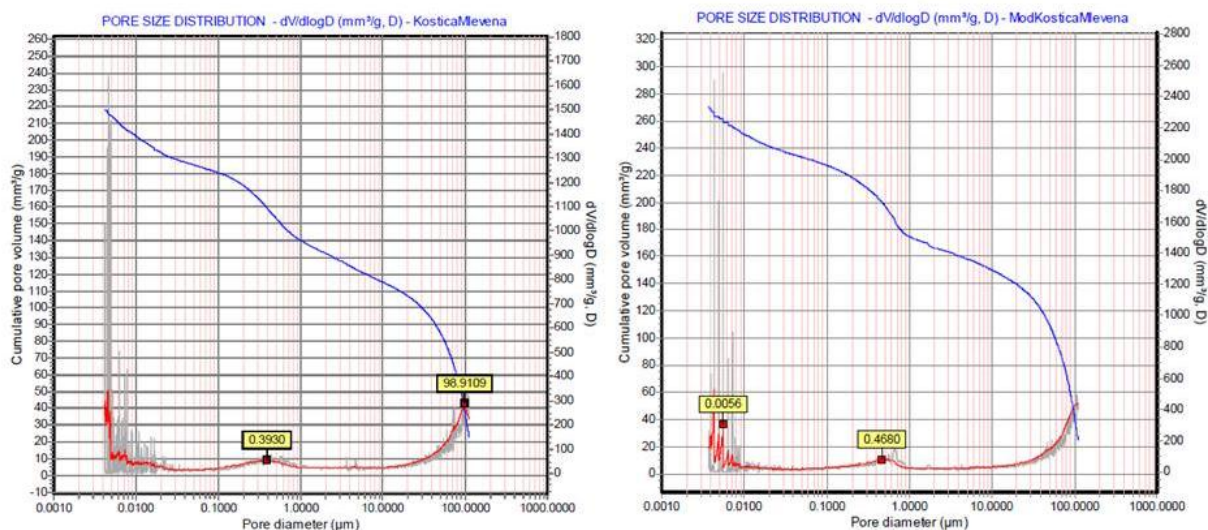
Poroznost kod lignoceluloznih materijala kakav je endokarp kajsije, potiče od same strukture koja nastaje preplitanjem tri gradivne komponente: celuloze, hemiceluloze i lignina.

U tabeli 5.11 su prikazani rezultati analiza dobijenih ispitivanjem uzoraka KK i KKM metodom živine porozimetrije, dok su rezultati određivanja zapremine pora i raspodele zapremine pora po prečnicima pora prikazani su na slici 5.14.

Tabela 5.11 Usporedni rezultati dobijeni korišćenjem metode živine porozimetrije za uzorke KK i KKM

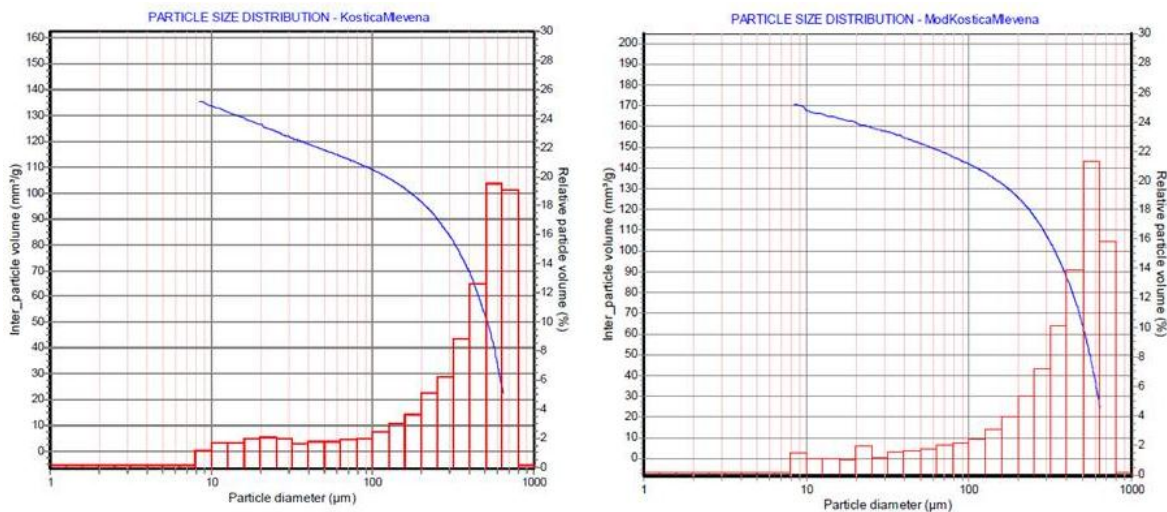
	Nasipna gustina (g/cm ³)	Poroznost (%)	Ukupna zapremina pora (mm ³ /g)	Ukupna specifična površina (m ² /g)	Prosečni prečnik pora (nm)
KK	1,13	25	218	15	393
KKM	1,11	30	270	20	468

Kao što se vidi iz dobijenih rezultata koji su predstavljeni u tabeli 5.11. kao posledica modifikacije kod tretiranog KKM uzorka ne dolazi do značajnije promene nasipne gustine. Sa druge strane poroznost se povećala sa ~25 na ~30%, kao posledica povećanja zapremine pora sa 218 na 270 mm³/g, kod KK i KKM, respektivno. Nakon baznog tretmana kod KKM, je došlo do povećanja zapremine pora zbog delimičnog rastvaranja nekih od komponenti (hemiceluloze) dejstvom NaOH, što je uticalo da na takvim mestima ostanu prostori – pore.



Slika 5.14 Zapremina pora i raspodela zapremine pora po prečnicima pora kod KK (levo) i KKM (desno)

Metoda živine porozimetrije daje i informacije o zapremini i raspodeli pora u unutrašnjosti čestica (intrapartikularna poroznost) i o slobodnom prostoru između čestica (interpartikularna poroznost). Rezultati ovih analiza su predstavljeni je na slici 5.15.



Slika 5.15 Interpartikularna zapremina i raspodela veličine čestica kod KK i KKM

Prvi deo krive (od 100 do $1\mu\text{m}$) je predstavljen očiglednim kontinualnim trendom i prevojem koji označava završetak porasta zapremine utisnute žive i posledica je deaglomeracije čestica. Ovaj deo krive predstavlja prodiranje žive u interpartikularni prostor (prostor između čestica).

Analiza je pokazala da je interpartikularna zapremina manja kod KK $136\text{ mm}^3/\text{g}$ u odnosu na KKM gde je $171\text{ mm}^3/\text{g}$. Objašnjenje se može videti u Tabeli 5.12 gde se uočava razlika u raspodeli veličine čestica kod KK i KKM. Kod KKM je nakon tretmana sa bazom došlo do rastvaranja nekih od komponenti biomaterijala što je uticalo da se smanji udeo najkrupnije frakcije od 0,5-0,8 mm (sa 38 na 36% kod KK i KKM, respektivno) dok je ispiranje uzorka nakon modifikacije dovelo do gubitka najsitnije frakcije od 0,008-0,1 mm (sa 19 na 16% kod KK i KKM, respektivno) i samim tim do drugačije raspodele čestica.

Tabela 5.12 Raspodela veličine čestica kod KK i KKM

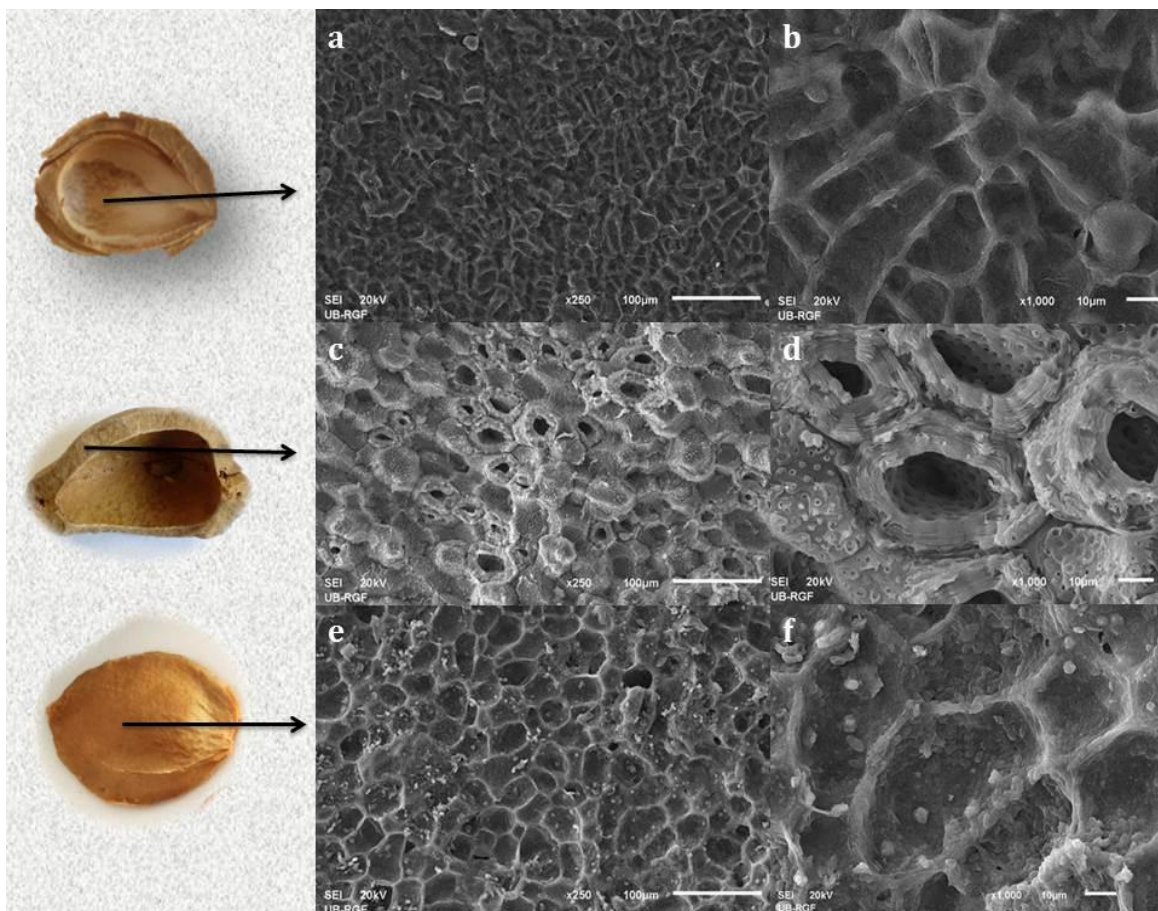
	<i>Veličina čestica</i>		
	0,008-0,1 mm	0,1-0,5 mm	0,5-0,8 mm
KK	19 %	41 %	38 %
KKM	16 %	45 %	36 %

Kako se na osnovu dobijenih podataka o specifičnoj površini, ukupnoj poroznosti i zapremini pora dobija procena o dostupnoj reaktivnoj površini koja doprinosi biosorpcionim procesima, može se očekivati kod tretiranog uzorka KKM veći afinitet ka jonima teških metala, zbog blagog porasta poroznosti usled povećanja zapremine pora.

5.2.7 SEM-EDX analize

SEM mikrofografije sorbenta na bazi endokarpa kajsije u nativnom obliku (KK), nakon modifikacije (KKM) kao i nakon tretmana vodenim rastvorima koji su sadržali jone Cu(II), Zn(II) i Pb(II) čija je koncentracija bila 2 mmol/L, su snimljene i analizirane. Na osnovu urađenih SEM analiza, na kojima je sagledana morfologija ispitivanih uzoraka, uočene su razlike u strukturi KK i KKM koje su posledica modifikacije, kao i razlike u strukturi KKM, nakon adsorpcije jona ispitivanih metala.

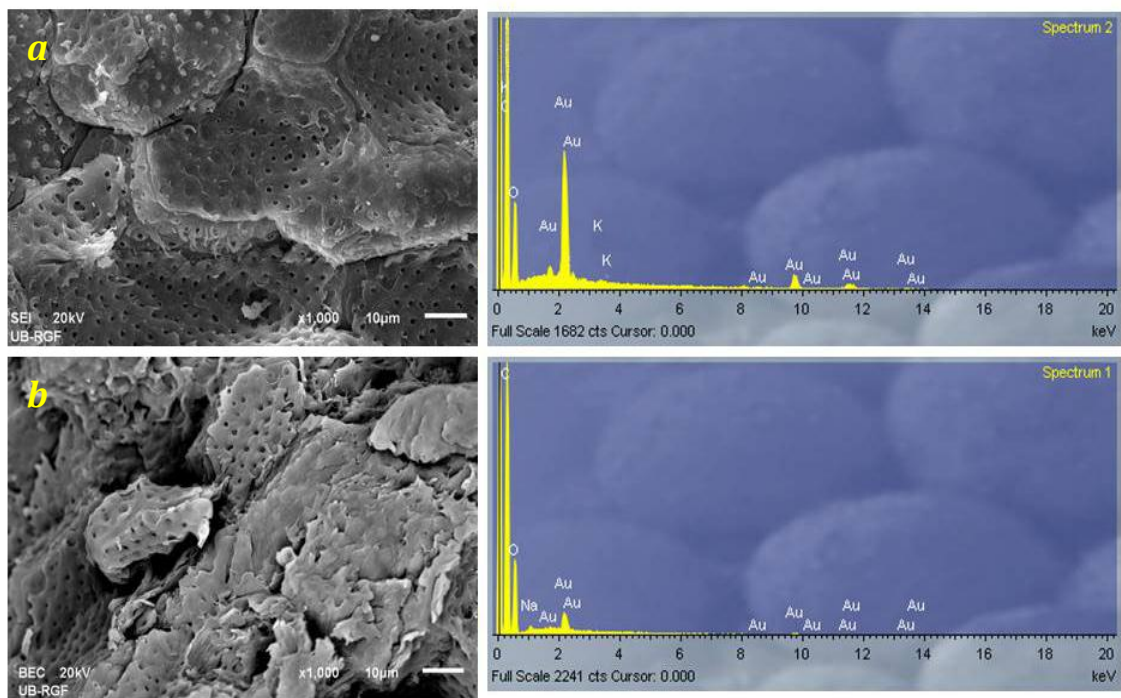
Endokarp kajsije je vrlo složene strukture i vrlo dobro je prilagođen funkciji koju vrši. Njegova čvrstina koja potiče od lignocelulozne građe pruža dobru zaštitu semenu od nepovoljnih faktora spoljašnje sredine. Radi boljeg sagledavanja njegove kompleksne građe, najpre su urađene SEM mikrofografije krupnijeg komada prirodnog endokarpa sa unutrašnje i spoljašnje strane, kao i poprečni presek, što je prikazano na slici 5.16.



Slika 5.16 SEM mikrografije endokarpa kajsije (KK): unutrašnji sloj uvećan a) 250x i b) 1000x; poprečni presek uvećan c) 250x i d) 1000x; spoljašnji sloj uvećan e) 250x i f) 1000x;

Uočljive su razlike u morfologiji unutrašnjeg glatkog i sjajnog sloja koji sadrži voskove i masti (Slika 5.16-a i b), spoljašnjeg rapavijeg sloja (Slika 5.16-e i f) i dela koji se nalazi između ova dva sloja (Slika 5.16-c i d). Na mikrografiji se uočavaju pore jedino na poprečnom preseku endokarpa, što može da ukaže da je unutrašnjost endokarpa porozna. Ove pore spadaju u kategoriju makropora veličine oko 1µm, kao što se vidi sa slike 5.16-d.

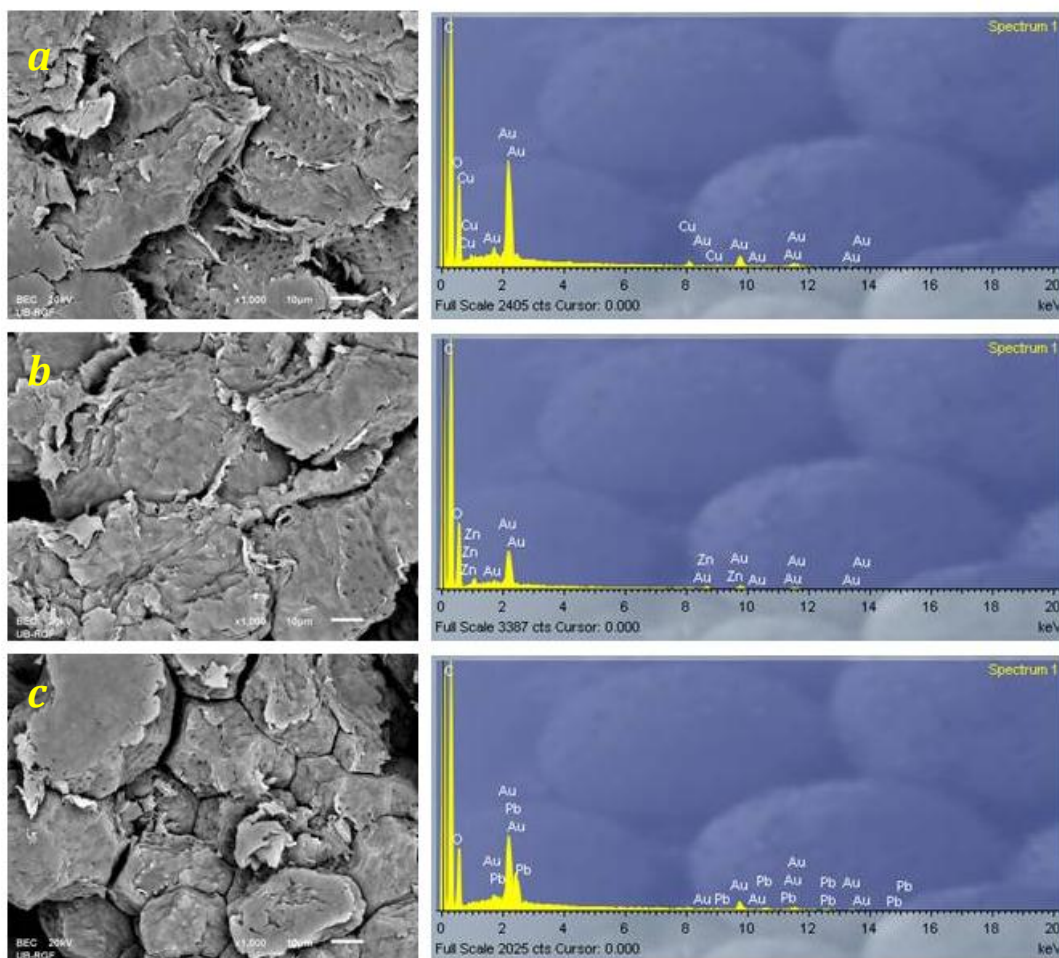
U cilju sagledavanja morfoloških promena koje su posledica baznog tretmana, polazni (KK) i modifikovani materijal (KKM) su snimljeni pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije sa energodisperzivnim detektorom X-zraka i rezultati ovih analiza su predstavljeni na slici 5.17.



Slika 5.17 SEM mirografija KK (a) i KKM(b) uvećane 1000x i njihovi odgovarajući EDX spektri

Na slici 5.17 se vidi da je nakon baznog tretmana, struktura materijala rapavija i na izgled krta, što je posledica uklanjanja voskova, masti i ostalih nečistoća i samim tim je pristupačnija molekulima vode i jonima teških metala. Kao što je već rečeno u predhodnim razmatranjima, prisustvo nečistoća, voskova, i masti može da ometa sorpciju maskirajući aktivna mesta na površini materijala.

Kako bi proces biosorpcije postao vizuelno jasniji, tj. kako bi se determinisale morfološke promene na površini materijala do kojih je došlo nakon sorpcije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona, snimljene su SEM mikrografije i urađene su EDX analize. Posmatrajući sa slike 5.18, mikrografije nakon sorpcije metala moguće je uočiti morfološke promena na površine KKM do kojih je došlo. One se ogledaju u tome da je površina KKM nakon sorpcije rapavija sa mnogo više pukotina, kao i da postoji neka vrsta sloja koji maskira površinu KKM tako da ona deluje kao da je bez pora, što je najverovatnije posledica površinske adsorpcije jona teških metala.



Slika 5.18 SEM mirografija KKM nakon sorpcije Cu(II) jona (a), Zn(II) jona (b) i Pb(II) jona (c) uvećane 1000x i njihovi odgovarajući EDX spektri

Da je došlo do sorpcije jona ispitivanih metala od strane modifikovane biomase KKM potvrdili su i EDX spektri, koji su predstavljeni na slici 5.18, na kojima se nakon adsorpcije vide pikovi ispitivanih metala, koji pre sorpcije nisu postojali na površini KKM. Takođe EDX spektri sa slike 5.18 pokazuju, nakon sorpcije sve tri vrste ispitivanih metala, na EDX spektrima odsustvo natrijumovih jona a prisustvo vezanih jona metala.

U Tabeli 5.13 sumarno su predstavljeni dobijeni rezultati EDX analiza polaznog (KK) i modifikovanog materijala (KKM), kao i modifikovanog materijala nakon tretmana sa rastvorima koji su sadržali jone ispitivanih teških metala. Kao što se vidi iz Tabele 5.13, dobijeni rezultati pokazuju da sastav biosorbenta čine najvećim delom ugljenik i kiseonik. Takođe, EDX analize su pokazale odsustvo

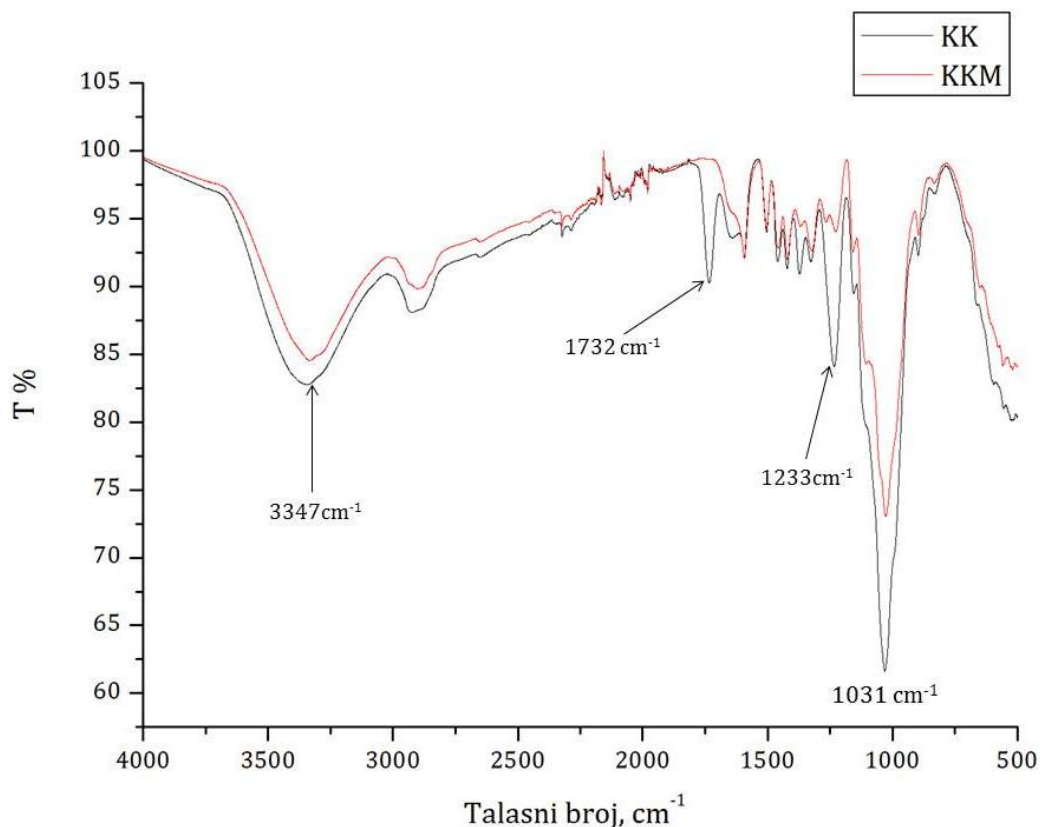
sumpora i azota, što je u skladu sa elementarnom organskom analizom. Iz Tabele 5.13 se od zemnoalkalnih i alkalnih metala, kod native biomase KK, uočava prisustvo samo kalijumovih jona. Za razliku od KK, kod KKM nakon baznog tretmana, na površini materijala, od zemnoalkalnih i alkalnih metala, uočava se prisustvo samo natrijumovih jona.

Tabela 5.13 EDX analize koje pokazuju sastav površine kod KK i KKM, kao i nakon sorpcije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona

Materijal/ mas %	C	N	O	Na	Mg	S	K	Ca	Cu	Zn	Pb
KK	59,65	0,00	40,11	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	-	-	-
KKM	59,29	0,00	40,29	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
KKM-Cu	57,93	0,00	39,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,20	-	-
KKM-Zn	53,06	0,00	44,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	2,79	-
KKM-Pb	57,96	0,00	36,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	6,03

5.2.8 FTIR analiza biosorbenta KK i KKM

Kako bi se utvrdilo da li ima promena na nivou funkcionalnih grupa, koje su nastale kao posledica hemijskog tretmana sa natrijum hidroksidom, urađena je FTIR analiza KK i KKM i dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.19.



Slika 5.19 FTIR-ATR prirodnog (KK) i tretiranog uzorka (KKM)

Na slici 5.19 kod uzorka KK se najpre uočavaju četiri trake koje su karakteristične za lignocelulozne biomaterijale i koje potiču od funkcionalne grupe: OH ($3400-3200\text{ cm}^{-1}$), C=O ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$), C-O-C ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) i C-O-(H) ($\sim 1050\text{ cm}^{-1}$) (Yang i sar., 2007). Međutim, prema istom autoru, najviše FTIR absorbanci za OH i C-O grupe potiče od celuloze, C=O grupe potiču od hemiceluloze, dok se FTIR spektar lignina najviše razlikuje u "finger print" regionu ($1830-730\text{ cm}^{-1}$) (Yang i sar., 2007).

Na slici 5.19 kod oba materijala se uočava široka intenzivna traka u rasponu od $3200\text{ do }3600\text{ cm}^{-1}$, koja pripada valencionoj vibraciji O-H grupe, koja potiče od

alkoholnih, fenolnih i karboksilnih funkcionalnih grupa prisutnih u sastavu celuloze i lignina (*Iqbal i sar., 2009*).

Dok široka traka između 2800 i 3000 cm^{-1} potiče od simetrične ili asimetrične -C-H valencione vibracije kod CH i CH₂ u celulozi i hemicelulozi (*Pehlivan i sar., 2009*), kao i trake na 1372 i 1327 cm^{-1} , koje se mogu pripisati -C-H asimetričnoj i simetričnoj valencionoj vibraciji, resepektivno (*Poletto i sar., 2013*).

U spektru KK vide se trake registrovane na talasnim brojevima 1732 i 1638 cm^{-1} koje potiču od karbonilne valencione vibracije -C=O veze, poreklom od estarske grupe u hemicelulozi i -C=C veza unutar aromatičnog prstena u ligninu, respektivno (*Pehlivan i sar., 2009; Xiao i sar., 2001, Yang i sar., 2007*).

U početnom delu „finger print“ regiona kod oba materijala nema vidljivih razlika i trake koje se vide na 1593 i 1504 cm^{-1} se javljaju usled pojave C=C veze u aromatičnom prstenu lignina (*Pehlivan i sar., 2009; Faix, 1991; Martinez i sar., 2006*).

Slična situacija je i kod sledeće dve trake koje se slažu kod oba materijala, to su trake na 1459 i na 1421 cm^{-1} i koje potiču od fenolne -OH grupe i -COO veza (*Calero i sar., 2013*).

Razlike između dva uzorka, se vide na trakama 1372 i 1327 cm^{-1} kod KK. Nakon modifikacije uzorka, došlo je ne samo do promene u intenzitetu traka već i do njihovog pomeranja. Vrednosti talasnih brojeva ovih traka kod KKM su se pomerile na 1368 i 1323 cm^{-1} .

Takođe, u spektru KK vidi se traka na 1233 cm^{-1} , koja je nestala i na njenom mestu, na spektru KKM, su se pojavile dve nove trake 1266 i 1227 cm^{-1} . Traka na 1233 cm^{-1} potiče od C-O-C valencione vibracije aril-alkil etarska veza (*Yang i sar., 2007*). Trake od 1160 do 1000 cm^{-1} su valenci one vibracije -C-O-C- ili -O-H koja se može pripisati polisaharidima (*Calero i sar., 2013*).

Sumarni prikaz talasnih brojeva i funkcionalnih grupa na KK i KKM dat je u Tabeli 5.14.

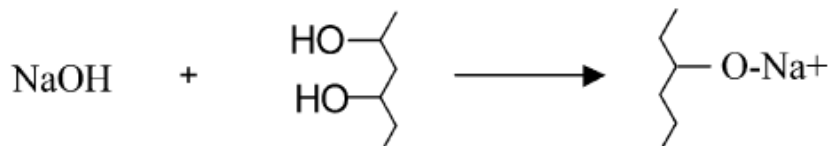
Tabela 5.14 Talasni brojevi i funkcionalne grupe FT-IR traka KK i KKM

	KK	KKM
-O-H	3347	3333
-CH _n	2923	2897
-C=O	1732	-
-C=C	1639	-
-C=O	1593	1592
-C=C	1504	1504
-OH	1459	1458
-C=O	1421	1420
-CH	1372	1368
-CH	1327	1323
		1266
C-O-C	1233	1227
C-O-C	1155	1158
-OH	1105	1105
-C-O	1031	1027
-C-H	896	896

Najuočljivije promene, do kojih je došlo nakon modifikacije se vide na trakama 1732 i 1639 cm⁻¹ (kod KK), pri čemu je nakon tretmana kod KKM prva traka nestala, a druga je značajno redukovana. Ovo ilustruje efekat koji baza ima na prirodni materijal, dovodeći do degradacije hemiceluloze, jer traka na 1732 cm⁻¹ je karakteristična za veze zastupljene u hemicelulozi, u kompleksu hemiceluloza-lignin, kao i kod voskova i masti (*Shishir i sar., 2007*).

Takođe, kod traka na 1372, 1327 i 1233 cm⁻¹ na spektru KK, došlo je do značajnih promena, već navedenih, što bi moglo da ukaže da je došlo do alkalne depolimerizacije lignina.

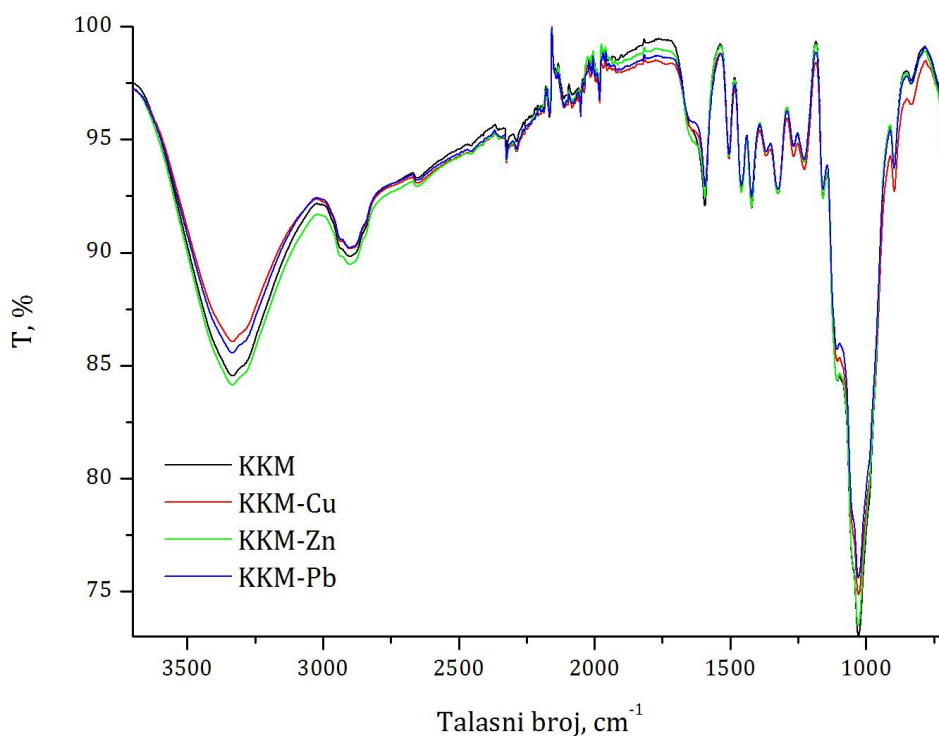
Kao što je već pomenuto u predhodnim razmatranjima, pošto bazni tretman uklanjanja prirodne masti i voskove sa površine celuloznih vlakana i samim tim dostupnost funkcionalnim grupama kao što je -OH se povećava, NaOH će reagovati sa dostupnim -OH grupama prema predloženoj hemijskoj reakciji (*Ndazi i sar., 2007; Mohanty i sar., 2000; Sreekala i Thomas, 2003*).



Slika 5.20 Promene koje su se desile na KKM kao posledica baznog tretmana (Sreekala i Thomas, 2003)

Ovo potvrđuje i FTIR spektri na slici 5.19, gde se vidi smanjenje intenziteta traka u regionu oko 3400 cm^{-1} i u predelu $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$, što se objašnjava smanjenjem udela slobodnih $-\text{OH}$ grupa na površini KKM kao posledica reakcije između dostupnih $-\text{OH}$ grupa i NaOH , prema hemijskoj reakciji, prikazanoj na slici 5.20.

Kako bi se utvrdilo da li joni teških metala utiču na strukturne osobine biosorbenata snimljeni su FTIR spektri uzoraka KKM nakon tretmana sa rastvorima koji su sadržali Cu(II) , Zn(II) ili Pb(II) jone u koncentraciji od 2 mmol/L . FTIR spektri KKM nakon sorpcije Cu(II) , Zn(II) i Pb(II) jona su predstavljeni na slici 5.21.



Slika 5.21 FTIR-ATR: modifikovanog uzorka KKM i uzorka KKM nakon tretmana sa Cu(II) jonima (KKM-Cu), sa Zn(II) jonima (KKM-Zn) i sa Pb(II) jonima (KKM-Pb)

Kao što se uočava sa slike 5.21 FTIR spektri nakon biosorpcije su veoma slični spektru uzorka KKM, uz postojanje promena u intenzitetu pojedinih traka. Najupadljivija promena je promena intenziteta u oblasti $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ i u 1200 do 1000 cm^{-1} što ukazuje da -OH grupa učestvuje u vezivanju jona ispitivanih metala.

* * *

Rezultati prikazani u potpoglavlju 5.2 koji se odnose na karakterizaciju polaznog KK i modifikovanog materijala KKM, su pokazali na koji način je uticao alkalni tretman na polazni materijal i do kakvih je sve fizičkih i hemijskih promena doveo.

Tokom alkalnog tretmana polaznog uzorka KK došlo je do gubitka mase od 16 %, što je posledica razlaganja hemiceluloze (udeo je smanjen sa 19,23 na 3,52 %) i pratećih komponenti, kao i do depolimerizacije lignina. Ove rezultate hemijskih analiza potvrdili su i rezultati dobijeni analizom FTIR spektara. Traka na 1732 cm^{-1} kod polaznog materijala KK, nakon alkalnog tretmana je nestala, što je pokazatelj razgradnje hemiceluloze, jer je ova traka karakteristična za veze zastupljene u hemicelulozi, tj. u kompleksu hemiceluloza-lignin. Da je došlo do depolimerizacije lignina pokazale su promene koje su se desile sa trakama na 1372 , 1327 i 1233 cm^{-1} na spektru KK, nakon modifikacije. Da bazni tretman uklanja prirodne voskove, lignin i hemicelulozu sa površine celuloznih fibrila potvrdio je rezultat rendgenske difrakcione analize kojom je ustanovljeno da je kod KKM došlo do povećanje indeksa kristaliniteta (CrI je 39,2 i 47%, za uzorke KK i KKM, respektivno).

SEM analize su potvrdile na morfološkom nivou da je došlo do uklanjanja voskova, masti i ostalih nečistoća jer je kod KKM, u odnosu na KK, struktura materijala rapavija i na izgled krta, što se slaže sa rezultatima rendgenske difrakcione analize. U širem smislu, prisustvo nečistoća, voskova, i masti može da ometa sorpciju maskirajući aktivna mesta na površini materijala, stoga se kod KKM može očekivati veća reaktivna površina za sorpciju teških metala.

Promene koje su usledile nakon hemijske modifikacije, odrazile su se i na površinsko naelektrisanje biomaterijala. Da je materijal nakon alkalne modifikacije KKM postao bazniji potvrdilo je povećanje vrednosti tačke nultog naelektrisanja kod KKM ($\text{pH}_{\text{PZC}}=4,59$ i $\text{pH}_{\text{PZC}}= 5,71$ kod KK i KKM, respektivno), što je u saglasnosti sa 10 puta većim sadržajem baznih grupa kod KKM (sa 0,037 na 0,309 mmol/g kod KK i KKM, respektivno). Veća baznost je potvrđena i merenjem pH vrednost suspenzije (uzorka i vode) čija vrednost je $\text{pH}_{\text{SUS}}= 4,16$ i $\text{pH}_{\text{SUS}}= 5,79$ kod KK i KKM, respektivno.

Živinom porozimetrijom je pokazano da je nakon baznog tretmana kod KKM, u odnosu na KK, došlo do porasta poroznosti (sa ~25 na ~30%,) kao posledica povećanja zapremine pora (sa 218 na 270 mm^3/g). Ovo se desilo zbog delimičnog rastvaranja nekih od komponenti (hemiceluloze) dejstvom NaOH, što je uticalo da na takvim mestima ostanu prostori – pore. Zbog veće dostupnosti reaktivnoj površini koja doprinosi biosorpcionim procesima, može se očekivati kod tretiranog uzorka KKM veći afinitet ka jonima teških metala.

Termijske analize polaznog i modifikovanog materijala su pokazale da je nakon modifikacije KKM manje termički stabilan.

Nakon karakterizacije polaznog materijala KK i modifikovanog materijala KKM, usledila su ispitivanja koja se odnose na upotrebu biosorbenta KKM u biosorpcionim eksperimentima uklanjanja Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora.

5.3 Primena biosorbenta KKM za uklanjanje Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona

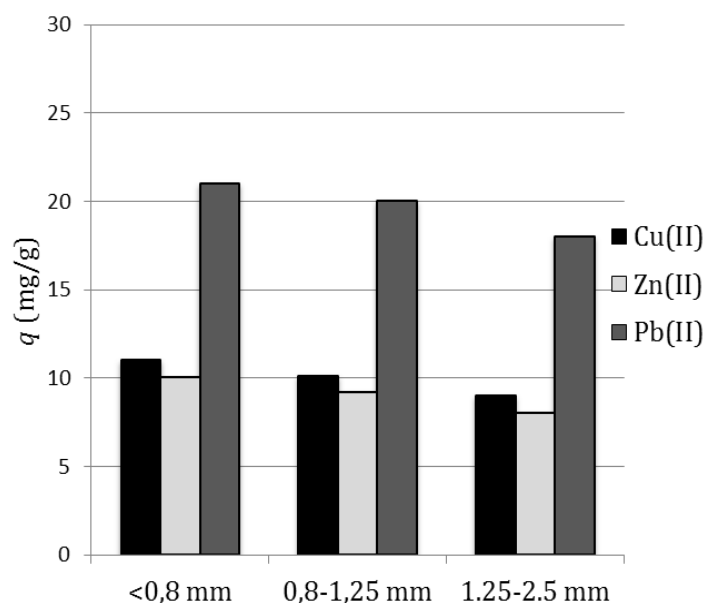
Prilikom ispitivanja adsorpcionih procesa neophodno je definisati uslove pod kojima su ispitivanja rađena, kao što su: veličina čestica biosorbenta, početni pH sorbata, vreme kontakta, odnos čvrste i tečne faze, temperatura, jer svi ovi faktori utiču na efikasnost procesa. Iz tog razloga u poglavljima koja slede biće prikazani rezultati pomenutih ispitivanja.

5.3.1 Uticaj granulacije na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona

Endokarp koštica kajsija je samleven u vibro mlinu (KHD Humbolt Wedag AG) sa čeličnim prstenima i radi dobijanja homogenog uzorka samleveni uzorak je nakon postupka modifikacije, prosejan kroz sita. Dobijene su tri granulacije: 1,25-2,5 mm, 0,8-1,25 mm i <0,8 mm. Sitnija granulacija od navedene, nije ispitna, zato što je nakon procesa modifikacije uočeno da je ostatak sitnih čestica jako mali, najverovatnije zato što je dejstvo baze najjače izraženo na ovoj frakciji.

U cilju utvrđivanja uticaja veličine čestica na biosorpcioni kapacitet KKM prema Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jonima, sve tri frakcije su ispitane i rezultati su prikazani na slici 5.22.

Sa slike 5.22 se uočava da se adsorpcioni kapacitet biosorbenta KKM prema ispitivanim jonima povećava, kako se veličina čestica smanjuje. Kod sitnijih čestica specifična površina je veća i samim tim je veći i broj aktivnih mesta odgovornih za vezivanje katjona teških metala (*Sengil i Özacar, 2008, Kostić, 2014*). Takođe, kod sitnijih čestica, veća je dostupnost pora i aktivnih mesta u unutrašnjosti materijala, pa samim tim dolazi do olakšane difuzije i veće efikasnosti procesa (*Pavasant i sar., 2006, Kostić, 2014*).



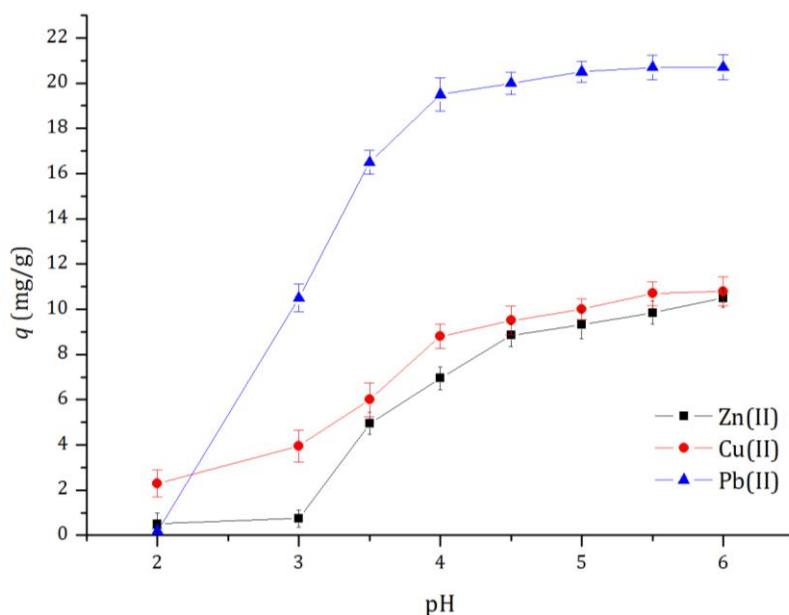
Slika 5.22 Uticaj granulacije na biosorpcioni kapacitet KKM prilikom uklanjanja ispitivanih jona metala. $C_i=100$ mg/L, temperatura 298 K, pH=5,0 i vreme kontakta 120 minuta, brzina mešanja 250 obrt/min.

Za primenu KKM u šaržnom sistemu izabrana je najsitnija ispitana granulacija (<0,8 mm), jer je sa jedne strane dovoljno krupna za rad i eventualnu praktičnu primenu, a sa druge strane je pokazala najbolje rezultate tokom ovog ispitivanja.

5.3.2 Uticaj pH na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona

Mnoga istraživanja su pokazala da pH rastvora predstavlja parametar koji ima značajan uticaj na proces biosorpcije, jer pH vrednost rastvora utiče ne samo na hemijska svojstva rastvora već i na stanje funkcionalnih grupa prisutnih na površini biosorbenta (Lopičić i sar., 2013; Singha i Das, 2013; Tong i sar., 2011).

Kako bi se utvrdilo da li i na koji način početni pH rastvora utiče na adsorpcioni kapacitet uzorka KKM u ovoj disertaciji urađeni su eksperimenti uklanjanja Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona pri različitim početnim vrednostima pH sorbata i dobijeni rezultati su predstavljeni na slici 5.23.



Slika 5.23 Uticaj pH rastvora na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb (II) jona upotrebom KKM. $C_i = 100$ mg/L, odnos čvrsto/tečno je 0,1g/50 mL, temperatura 298 K, vreme kontakta 120 min, brzina mešanja 250 obrt/min.

Sa slike 5.23 se uočava da sa povećanjem pH vrednosti sorbata raste sorpcioni kapacitet KKM prema ispitivanim jonima metala. Na početnoj pH vrednosti 2,0 kapacitet biosorpcije je prilično mali (što se vidi u rezultatima prikazanim u Tabeli 5.15), zbog protonizacije funkcionalnih grupa na površini adsorbenta jonima vodonika iz rastvora. Sa porastom pH vrednosti rastvora raste biosorpcioni kapacitet za sve tri vrste jona teških metala i pri pH vrednostima 5,0 i 6,0 dostiže svoj maksimum, što se vidi u Tabeli 5.15, gde su tabelarno prikazane promene biosorpcionih kapaciteta u odnosu na početno pH rastvora. Razlog je što na površini biosorbenta, sa porastom pH vrednosti dolazi do deprotonovanja funkcionalnih grupa, pri čemu površina postaje manje pozitivno naelektrisana pa samim tim ima i veći afinitet prema katjonima iz rastvora. Slični rezultati su potvrđeni i od strane drugih autora. Singha i Das (2013) su u svojim istraživanjima pokazali da usled povećanja pH vrednosti rastvora dolazi do povećanje efikasnosti uklanjanja Cu(II) jona iz rastvora. Do ovih zapažanja su došli i Tong i sar., (2011) čije istraživanje ukazuje da se efikasnost uklanjanja Cu(II) jona iz rastvora povećava za 60 % sa povećanjem pH vrednosti od 2,0 do 6,0. Pošto pri višim pH

vrednostima može doći do formiranja hidroksida i do taloženja jona teških metala, eksperimenti nisu rađeni na pH vrednostima iznad 6,0.

Poznavanje pH_{PZC} biosorbenta omogućava da se postavi hipoteza o jonizaciji funkcionalnih grupa i o njihovim interakcijama sa jonima metala u rastvoru: ako je vrednost pH sredine viša od pH_{PZC} , površina biosorbenta je negativno naelektrisana i ima afinitet prema katjonima, ali na pH vrednosti rastvora koja je ispod pH_{PZC} površina je pozitivno naelektrisana i ima afinitet ka interakciji sa anjonima (*Fiol i Villaescusa, 2009*). Prema tome, ako je pH vrednost rastvora ispod pH_{PZC} elektrostatičke sile privlačenja ne učestvuju u mehanizmu već je u pitanju neki drugi mehanizam koji je uključen u proces biosorpcije (*Fiol i Villaescusa, 2009*). Stoga, trend promene adsorbovane količine jona metala u funkciji pH koji je prikazan na slici 5.23 se može objasniti preko tačke nultog naelektrisanja. Kako su prethodna ispitivanja (slika 5.4) pokazala da je površina KKM pri početnom pH od 5,0 do 9,0 elektroneutralna, uočava se da su maksimalni kapaciteti za sva tri teška metala upravo na početnim pH vrednostima $pH=5,0$ i $pH=6,0$. Pri nižim početnim pH vrednostima ($pH<5,0$) na kojima je površina KKM pozitivno naelektrisana, usled delovanja odbojnih sila zabeleženi su niži adsorpcioni kapaciteti, kao što se vidi iz Tabele 5.15.

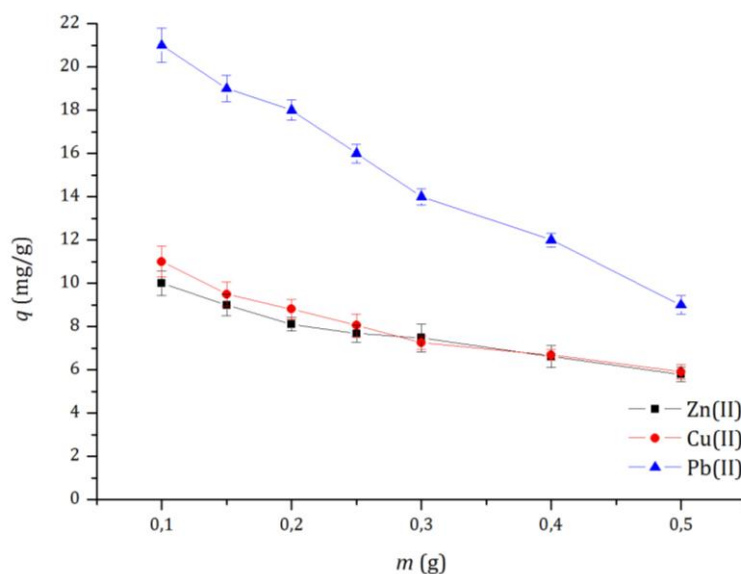
Tabela 5.15 Sorpcioni kapaciteti (mg/g) KKM na različitim pH vrednostima.

Biosorbent	Kapacitet biosorpcije	pH					pH_{PZC}
		2	3	4	5	6	
KKM	$q_{Cu(II)}$ (mg/g)	2,3	3,95	8,8	10,1	10,8	5,71
	$q_{Zn(II)}$ (mg/g)	0,5	0,75	6,95	9,32	10,5	
	$q_{Pb(II)}$ (mg/g)	0,2	10,5	19,5	20,5	20,7	

Ovakvi rezultati pokazuju da površinsko naelektrisanje može imati uticaja na uklanjanje jona teških metala. Kako bi se izbegao negativni uticaj površinskog naelektrisanja i kompeticija vodonikovih jona sa jonima teških metala (koncentracije vodonikovih jona u rastvoru treba da bude mala) izabrana je početna pH vrednost od 5,0 na kojoj su rađena dalja ispitivanja u šaržnom sistemu.

5.3.3 Uticaj koncentracije biosorbenta na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona

Kako bi se odredio najbolji odnos čvrste i tečne faze pri kojoj je adsorpcija ispitivanih jona metala najefikasnija, vršena su ispitivanja uticaja koncentracije biosorbenta KKM, dodavanjem različite mase biosorbenta (od 0,1 do 0,5 g) u 50 ml sorbata u kojem je početna koncentracija ispitivanih teških metala bila 100 mg/L. Rezultati su predstavljeni na slici 5.24.



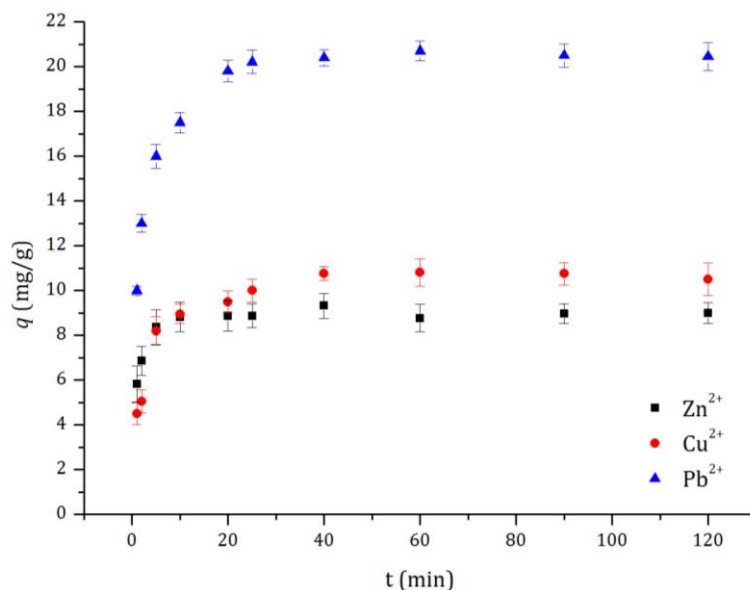
Slika 5.24 Uticaj odnosa čvrsto/tečno na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb (II) jona upotrebom KKM. $C_i=100$ mg/L, $V=50$ ml, vreme kontakta 120 minuta, temperatura 298 K, $pH=5,0$, brzina mešanja 250 obrt/min.

Kao što se sa slike 5.24 može videti pri promeni mase adsorbenta od 0,1 do 0,5 g adsorpcioni kapacitet kod KKM opada sa 10,0 na 5,8 mg/g, sa 11,0 na 5,91 mg/g i sa 21,0 na 9,0 mg/g za Zn(II), Cu(II) i Pb(II) jone, respektivno. Znatno veći pad krive na grafiku 5.24 ukazuje da je efekat znatno više izražen kod jona olova, što se podudara sa najdrastičnijim padom adsorpcionog kapaciteta. Iako je očekivano da se sa povećanjem mase adsorbenta (zbog većeg broja aktivnih centara) u rastvoru adsorpcioni kapacitet povećava, zabeležen je suprotan trend. Ovako dobijeni trend može da se objasni na dva načina: pri većoj količini čvrste faze može doći do agregacije i/ili aglomeracije, što za posledicu ima smanjenje efektivne površine i dostupnosti aktivnih centara biosorbenta (Yu, i sar., 2000).

Takođe, sa povećanjem mase biosorbenta može doći do smanjenja efikasnosti mešanja, pa je to razlog što dolazi do usporavanja razmene mase (Kostić, 2014). Petrović i sar., (2015) su ispitivali uticaj količine biosorbenta na bazi kukuruzne svile: odnos čvrste/tečne faze je bio u opsegu od 0,05 do 0,8 g/50 ml rastvora sa Pb(II) jonima i pokazano je da se adsorpcioni kapacitet smanjuje sa povećanjem udela čvrste faze (sa početnih 67,0 na krajnjih 11,1 mg/g). S obzirom da su za odnos čvrste/tečne faze od 0,1 g /50 ml sorbata, dobijeni najveći adsorpcioni kapaciteti za jone sva tri teška metala, za dalja ispitivanja odabran je upravo ovaj odnos čvrsto/tečne faze. Takođe, uočeno je da finalna pH vrednost filtrata nakon sorpcije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona, se povećava, sa povećanjem mase biosorbenta KKM u rastvoru. S obzirom da je uklanjanje jona teških metala u katjonskom (Cu(II), Pb(II), Zn(II)) obliku, kako bi se izbeglo eventualno taloženje i prevođenje jona teških metala u neki drugi oblik koji nije predmet ovih ispitivanja izabran je odnos čvrsto/tečno od 0,1 g/50 ml.

5.3.4 Uticaj kontaktnog vremena na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona

Ispitivanja kinetike vezivanja jona teških metala na biosorbent KKM su veoma važna, jer mogu dati značajne informacije koje mogu pomoći pri objašnjenju mehanizma adsorpcije. Isto tako, određivanje vremena pri kojem se postiže maksimalna adsorpcija je od značaja i sa aspekta potencijalne praktične primene ovog materijala za uklanjanje jona teških metala iz kontaminiranih voda. Iz tih razloga u ovoj disertaciji urađeni su eksperimenti uklanjanja Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona na KKM pri početnoj koncentraciji od 100 mg/L, početnom pH=5,0 i u vremenskom periodu od 0 do 120 minuta. Rezultati ispitivanja uticaja kontaktnog vremena između sorbenta i sorbata na uklanjanje ispitivanih jona teških metala iz vodenog rastvora predstavljeni su na slici 5.25.



Slika 5.25 Uticaj kontaktnog vremena na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb (II) jona pomoću KKM. $C_i=100$ mg/L, odnos čvrsto/tečno je 0,1g/50 mL, temperatura 298 K, pH=5,0, brzina mešanja 250 obrt/min.

Kao što se sa slike 5.25 može videti sa povećanjem vremena od 0 do 10 minuta adsorpcioni kapacitet se povećava sa 5,82; 4,5 i 10,0 mg/g na 8,82; 8,95 i 17,5 mg/g za Zn(II), Cu(II) i Pb(II) jone, respektivno. U vremenskom intervalu od 10 do 25 minuta, adsorpcioni kapacitet se menja znatno sporije, da bi nakon 25 minuta kod sva tri katjona došlo do uspostavljanja ravnoteže, pri čemu se postiže adsorpcioni kapacitet od 8,87; 10,0 i 20,2 mg/g za Zn(II), Cu(II) i Pb(II) jone, respektivno.

Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da se proces biosorpcije odabranih jona metala odvija u tri faze: početne brže (od 0 do 10 minuta), druge znatno sporije faze (od 10 do 25 minuta) i treće faze (nakon 25 minuta) gde dolazi do uspostavljanja ravnoteže. Prva faza je brza zbog velike koncentracije slobodnih aktivnih mesta na površini biosorbenta i zbog visoke inicijalne koncentracije metala. Druga faza je sporija jer dolazi do smanjenja broja slobodnih aktivnih centara, rezidualna koncentracija jona metala je niža, a može doći i do pojave elektrostatičkog odbijanja, od strane vezanih katjona (Hossain i sar., 2012). U trećoj fazi, nakon 25 minuta, kontakta, velika većina aktivnih mesta na površini

biosorbenta je zaposednuta katjonima ispitivanih metala i mala je verovatnoća da će se adsorpcija nastaviti (Šćiban, 2002).

Utvrđeno je da je kod mnogih lignoceluloznih materijala inicijalna faza vezivanja jona teških metala iz vodenih rastvora veoma brza, jer su i drugi istraživači koji su ispitivali ovakve materijale, došli do sličnih rezultata. Witek-Krowiak (2012) ispitujući ljske suncokreta, Blazquez i sar., (2012) ispitujući šišarke bora, Lopičić i sar., (2013) ispitujući endokarp breskve, Petrović i sar. (2015) ispitujući kukuruznu svilu, gde se zasićenje biosorbenata postiže nakon 20, 20, 30 i 30 minuta, respektivno. Prema Šćiban (2002), adsorpcija je brza kada nije limitirana prenosom mase, što znači da se adsorpcija kod većine lignoceluloznih materijala odvija većim delom na površini čestica. Ovo je slučaj i kod adsorpcije ispitivanih teških metala na biosorbentu KKM.

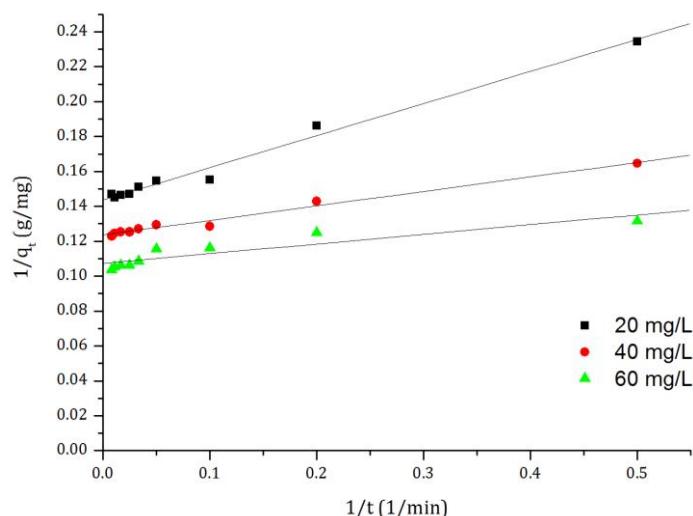
5.3.5 Kinetika sorpcije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona na KKM

U cilju boljeg i potpunijeg objašnjenja mehanizma adsorpcije, rezultati su fitovani prema najčešće korišćenim kinetičkim modelima: model pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda čije su matematičke formule predstavljene jednačinama 6 i 8. Takođe, kako bi se odredio uticaj procesa na površini i uticaj difuzije ispitivanih jona metala do untrašnjih kanala i šupljina, na ukupnu brzinu adsorpcije i samim tim još bolje razumeo mehanizam, upotrebljen je i model međučestične difuzije.

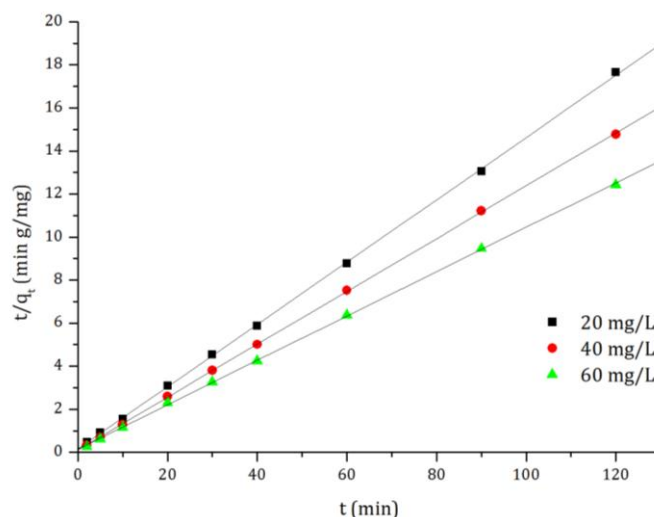
Ispitivanja su vršena na tri početne koncentracije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona: od 0,3 mmol/L; 0,6 mmol/L i 1 mmol/L, što za Cu(II) i Zn(II) jone odgovara koncentracijama od 20 mg/L, 40 mg/L i 60 mg/L, dok za Pb(II) jone odgovara koncentracijama od 60 mg/L, 120 mg/L i 200 mg/L. Kako bi se ispitaio uticaj temperature na kinetiku vezivanja jona ovih teških metala i odredila energija aktivacije, ispitivanja su rađena na temperaturama od 298, 308 i 318 K u trajanju od 120 minuta. Najpodobniji model je izabran na osnovu koeficijenta korelacije, koji predstavlja meru slaganja eksperimentalnih podataka sa korišćenim modelom. Na kraju potpoglavlja 5.3.5 data su tumačenja rezultata za sve tri vrste ispitivanih jona teških metala.

Kinetika sorpcije Cu(II) jona upotrebom KKM

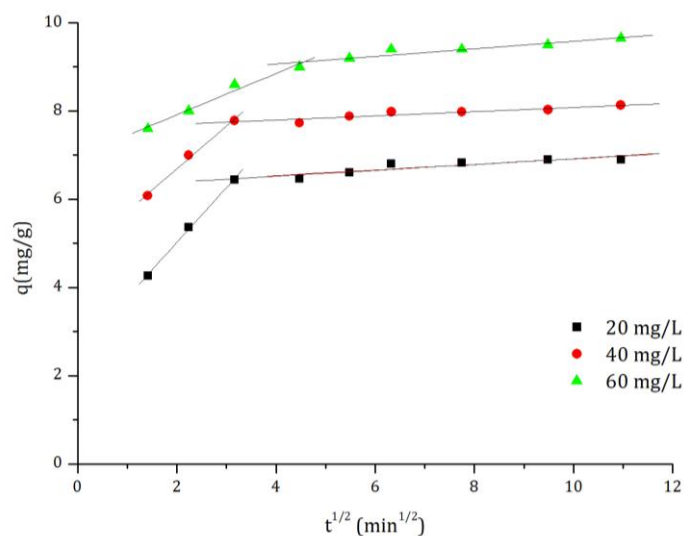
Na slikama (5.26-5.28) grafički su predstavljena slaganja eksperimentalno dobijenih podataka sorpcije Cu(II) jona upotrebom KKM, sa modelima pseudo prvog i drugog reda, kao i modelom međučestične difuzije, dok je u tabeli 5.16 dat prikaz parametara izračunatih iz nagiba i odsečka pravih dobijenih primenom ispitivanih kinetičkih modela.



Slika 5.26 Slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata sorpcije Cu(II) jona upotrebom KKM sa modelom pseudo-prvog reda (vreme kontakta 120 minuta, temperatura 298 K, odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50mL)



Slika 5.27 Slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata biosorpcije Cu(II) jona upotrebom KKM sa modelom pseudo-drugog reda (vreme kontakta 120 minuta, temperatura 298 K, odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50mL)



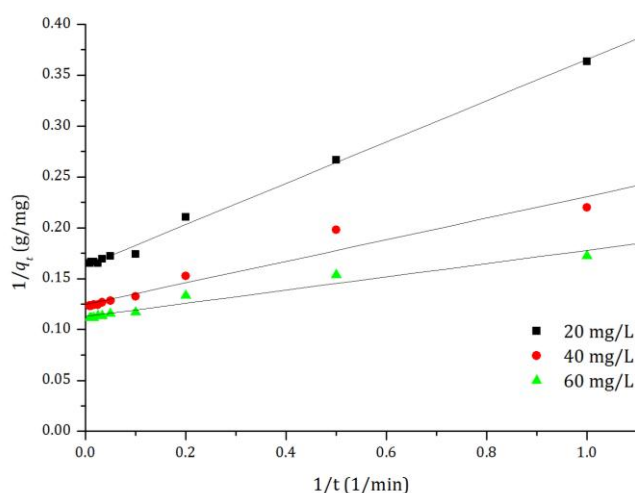
Slika 5.28 Weber-Morris-ov model, međučestična difuzija Cu(II) jona pri različitim početnim koncentracijama (temperatura 298 K, odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50mL)

Tabela 5.16 Dobijeni parametri primenjenih kinetičkih modela u zavisnosti od različitih temperatura i početnih koncentracija Cu(II) jona

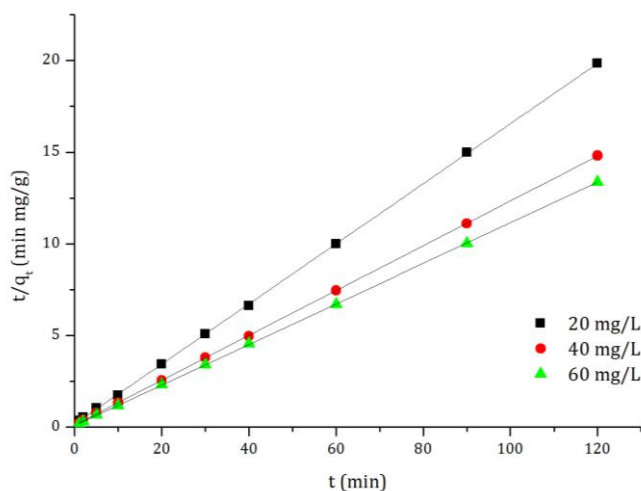
Temperatura (K)	298			308			318					
	Koncentracija (mg/l)			20	40	60	20	40	60	20	40	60
Cu	Model pseudo-prvog reda											
	$q_{e, cal}$ (mg/g)	6,965	8,089	9,311	7,150	8,219	9,393	7,298	8,409	9,489		
	k_1 (1/min)	1,232	0,673	0,515	1,399	0,705	0,434	1,508	0,461	0,421		
	R^2	0,992	0,992	0,909	0,993	0,992	0,886	0,987	0,989	0,903		
	Model pseudo-drugog reda											
	$q_{e, cal}$ (mg/g)	6,911	8,145	9,702	6,966	8,263	9,821	7,021	8,398	9,889		
	k_2 (g/mg min)	0,135	0,141	0,071	0,177	0,148	0,079	0,177	0,223	0,091		
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999		
	Međučestična difuzija											
1	kp (mg/(min ^{1/2} g))	1,244	0,970	0,468	1,344	0,942	0,294	1,293	0,770	0,291		
	Cp (mg/g)	2,533	4,751	6,979	2,475	4,831	7,586	2,780	5,721	7,663		
	R^2	0,999	0,997	0,988	0,998	0,998	0,977	0,994	0,997	0,978		
2	kp (mg/(min ^{1/2} g))	0,066	0,048	0,087	0,016	0,053	0,054	0,027	0,031	0,054		
	Cp (mg/g)	6,257	7,604	8,714	6,743	7,693	9,142	6,702	8,052	9,218		
	R^2	0,925	0,936	0,939	0,614	0,899	0,992	0,927	0,965	0,990		

Kinetika sorpcije Zn(II) jona upotrebom KKM

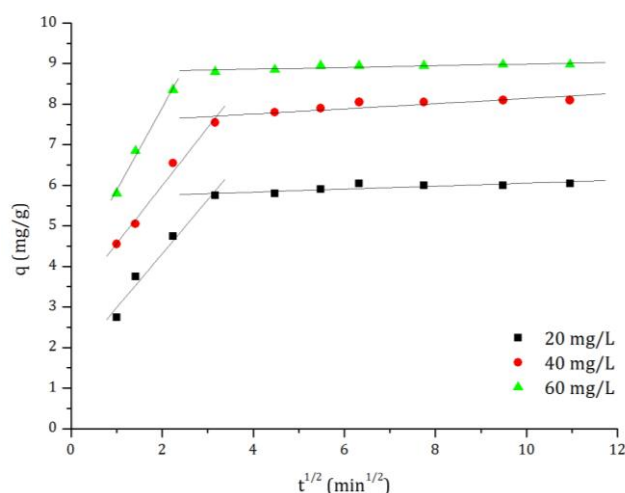
Na slikama (5.29-5.31) grafički su predstavljena slaganja eksperimentalno dobijenih podataka sorpcije Zn(II) jona upotrebom KKM, sa modelima pseudo prvog i drugog reda, kao i modelom međučestične difuzije, dok je u tabeli 5.17 dat prikaz parametara izračunatih iz nagiba i odsečka pravih dobijenih primenom ispitivanih kinetičkih modela.



Slika 5.29 Slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata sorpcije Zn(II) jona upotrebom KKM sa modelom pseudo-prvog reda (vreme kontakta 120 minuta, temperatura 298 K, odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50mL)



Slika 5.30 Slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata biosorpcije Zn(II) jona upotrebom KKM sa modelom pseudo-drugog reda (vreme kontakta 120 minuta, temperatura 298 K, odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50mL)



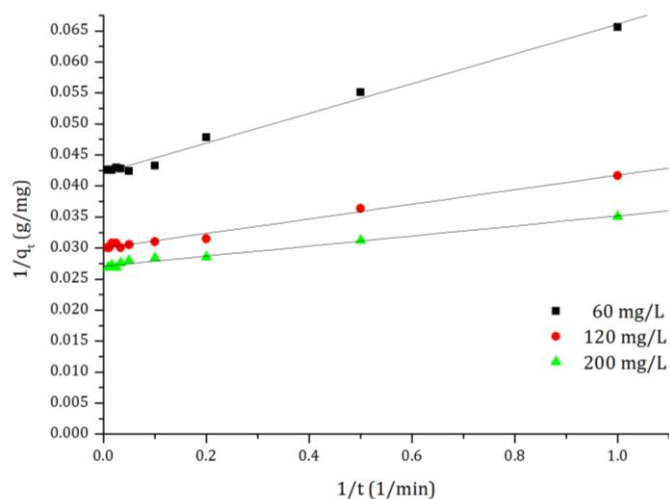
Slika 5.31 Weber-Morris-ov model, međučestična difuzija Cu(II) jona pri različitim početnim koncentracijama (temperatura 298 K, odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50mL)

Tabela 5.17 Dobijeni parametri primenjenih kinetičkih modela u zavisnosti od različitih temperatura i početnih koncentracija Zn(II) jona

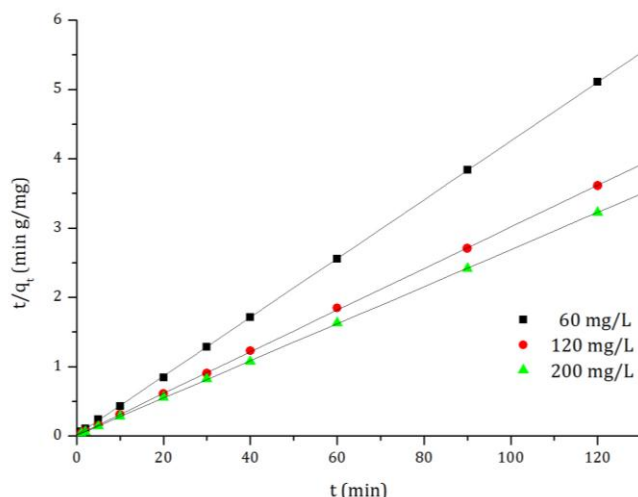
Temperatura (K)	298			308			318					
	Koncentracija (mg/L)			20	40	60	20	40	60	20	40	60
Zn												
Model pseudo-prvog reda												
$q_{e, cal}$ (mg/g)	5,825	8,270	8,869	5,864	8,503	9,171	6,225	8,568	9,896			
k_1 (1/min)	1,921	1,270	0,577	1,052	1,102	0,432	1,168	0,751	0,428			
R^2	0,998	0,998	0,978	0,987	0,996	0,970	0,981	0,990	0,978			
Model pseudo-drugog reda												
$q_{e, cal}$ (mg/g)	6,060	8,223	9,040	6,256	8,610	9,244	6,331	8,720	9,995			
k_2 (g/mg min)	0,060	0,086	0,141	0,080	0,087	0,173	0,123	0,119	0,201			
R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999			
Međučestična difuzija												
1	kp (mg/(min ^{1/2} g))	1,223	1,431	1,251	0,939	1,661	1,115	1,243	1,399	1,131		
	Cp (mg/g)	1,049	3,129	4,644	2,166	2,767	5,522	1,859	3,804	6,092		
	R^2	0,977	0,994	0,997	0,983	0,978	0,998	0,967	0,991	0,995		
2	kp (mg/(min ^{1/2} g))	0,102	0,064	0,057	0,141	0,082	0,024	0,043	0,064	0,019		
	Cp (mg/g)	4,897	7,500	8,426	4,760	7,699	8,970	5,828	8,021	9,751		
	R^2	0,964	0,871	0,939	0,896	0,972	0,899	0,876	0,954	0,953		

Kinetika sorpcije Pb(II) jona upotrebom KKM

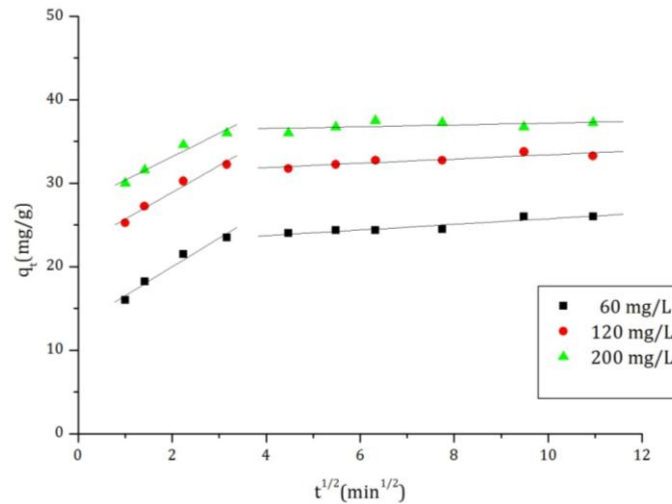
Na slikama (5.32-5.34) grafički su predstavljena slaganja eksperimentalno dobijenih podataka sorpcije Pb(II) jona upotrebom KKM, sa modelima pseudo prvog i drugog reda, kao i modelom međučestične difuzije, dok je u tabeli 5.18 dat prikaz parametara izračunatih iz nagiba i odsečka pravih dobijenih primenjenih ispitivanih kinetičkih modela.



Slika 5.32 Slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata sorpcije Pb(II) jona upotrebom KKM sa modelom pseudo-prvog reda (vreme kontakta 120 minuta, temperatura 298 K, odnos čvrsto/tečno 0,1g/50mL)



Slika 5.33 Slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata biosorpcije Pb(II) jona upotrebom KKM sa modelom pseudo-drugog reda (vreme kontakta 120 minuta, temperatura 298 K, odnos čvrsto/tečno 0,1g/50mL)



Slika 5.34 Weber-Morris-ov model, međučestična difuzija Pb(II) jona pri različitim početnim koncentracijama (temperatura 298 K, odnos čvrsto/tečno 0,1g/50mL)

Tabela 5.18 Dobijeni parametri primenjenih kinetičkih modela u zavisnosti od različitih temperatura i početnih koncentracija Pb(II) jona

Temperatura (K)	298			308			318			
	60	120	200	60	120	200	60	120	200	
Model pseudo-prvog reda										
$q_{e, cal}$ (mg/g)	23,753	33,389	36,563	24,444	33,445	36,643	23,815	33,898	36,996	
k_1 (1/min)	0,570	0,374	0,136	0,562	0,314	0,119	0,466	0,289	0,126	
R^2	0,996	0,991	0,919	0,973	0,978	0,881	0,984	0,976	0,884	
Model pseudo-drugog reda										
$q_{e, cal}$ (mg/g)	23,590	33,288	37,355	26,050	33,456	37,230	23,640	33,810	37,722	
k_2 (g/mg min)	0,011	0,068	0,050	0,019	0,081	0,055	0,158	0,074	0,059	
R^2	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	
Međučestična difuzija										
1	kp (mg/(min ^{1/2} g))	4,398	6,115	5,032	3,434	3,211	2,807	4,102	5,075	3,989
	Cp (mg/g)	11,282	18,271	24,034	13,106	22,479	27,567	12,508	21,634	26,149
	R^2	0,979	0,991	0,973	0,983	0,987	0,979	0,999	0,982	0,997
2	kp (mg/(min ^{1/2} g))	0,030	0,097	0,253	0,336	0,254	0,109	0,003	0,106	0,209
	Cp (mg/g)	23,195	32,162	34,815	22,386	30,868	36,109	23,543	32,607	35,612
	R^2	0,502	0,630	0,865	0,935	0,887	0,499	0,024	0,765	0,767

Kao što se vidi iz predstavljenih rezultata dobijeno je da se u datim eksperimentalnim uslovima najbolje slaganje postiže sa modelom pseudo-drugog reda, jer koeficijenti korelacije korišćenjem modela pseudo-drugog reda pri

različitim početnim koncentracijama i na različitim temperaturama su blizu 1 ($R^2=0,999$) kod sva tri ispitivana teška metala. Najbolje slaganje rezultata sa modelom pseudo drugog reda ukazuje da se na površini, adsorpcija odvija složenim mehanizmom, kao i da hemisorpcija može imati najznačajniju ulogu u određivanju ukupne brzine reakcije (Coleman i sar., 1956). Poredeći dobijene rezultate sa rezultatima drugih autora uočava se da se kod sličnih lignoceluloznih materijala kinetika uklanjanja teških metala uglavnom najbolje opisuje modelom pseudo drugog reda (Mitić, 2012; Petrović, i sar., 2016; Kostić, 2014).

Međutim, pošto se iz modela pseudo drugog reda ne može odrediti kad se koji proces dešava bilo je od interesa primeniti kinetički model međučestične difuzije za fitovanje dobijenih rezultata. Prema modelu međučestične difuzije, proces vezivanja jona metala se odvija preko spoljašnje i unutrašnje difuzije, tj. kretanja jona iz rastvora do površine čestica, formiranja filma na površini biosorbenta, adsorpciji jona na aktivnim mestima i difuziji jona sorbata kroz unutrašnje kanale, šupljine i pore. Ukoliko prave prolaze kroz kordinatni početak i linearne su tokom celokupnog vremenskog intervala, na ukupnu brzinu uklanjanja jona utiče jedino unutrašnja difuzija, u suprotnom pored difuzije dešavaju se svi pomenuti procesi i na ukupnu brzinu utiču i procesi na površini i difuzija u unutrašnjost kanala i šupljina (Kragović, 2014).

Rezultati ispitivanja modela međučestične difuzije su predstavljeni na slikama 5.28; 5.31 i 5.34. Kod sva tri teška metala, na graficima se uočavaju dva linearna segmenta: prvi (sa većim nagibom), predstavlja spoljašnju difuziju jona metala kroz rastvor ka spoljašnjoj površini biosorbenta i adsorpciju i drugi, koji odgovara difuziji jona metala u pore i međučestične prostore, kao i uspostavljanju ravnoteže (gde se brzina sorpcionog procesa značajno smanjuje, zbog sve niže rezidualne koncentracije jona metala u rastvoru i zasićenja aktivnih mesta) (Mitić, 2012; Waranusantigul i sar., 2003; Ofomaja, 2010; Cheung i sar., 2007). Veći nagibi prava koji se uočava u prvom segmentu grafika, ukazuje da se u ovom vremenskom intervalu uklanjanje jona metala dešava većom brzinom. Konstante brzine za vremenski interval 1 su veće nego u segmentu 2, što potvrđuje da se zbog veće dostupnosti, vezivanje metala odvija većim delom na površini. Šćiban (2002) je

ispitujući adsorpciju Cu(II) jona na piljevini topole došla do sličnog zaključka, tj. da se adsorpcija odvija većim delom na površini čestica i površini makropora.

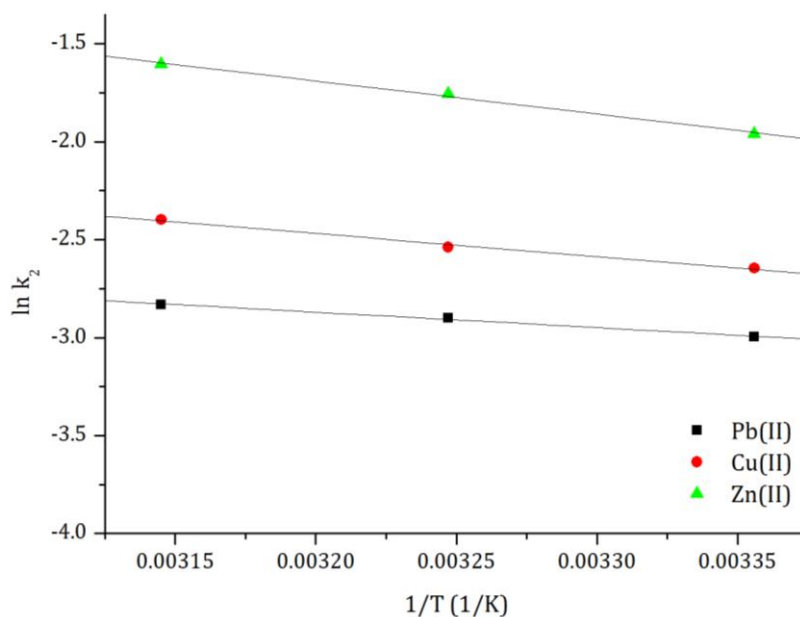
Pošto vrednost energije aktivacije može da ukaže na tip adsorpcije, iz rezultata ispitivanja uticaja temperature na kinetiku uklanjanja Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona iz vodenog rastvora upotrebom KKM, od interesa je bilo odrediti energiju aktivacije uklanjanja navedenih jona. S obzirom da na početnoj koncentraciji od 1mmol/L (koja odgovara koncentraciji od 60 mg/L za Cu(II) i Zn(II) jone i 200 mg/L za Pb(II) jone) mehanizam adsorpcije uključuje i jonsku izmenu i hemisorpciju, energije aktivacije su određivane na ovoj koncentraciji (5.3.7).

Energija aktivacije se može odrediti iz Arenijusove jednačine:

$$k_2 = k_0 \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] \quad (17)$$

gde je k_0 (g/(mg min)) faktor nezavistan od temperature, E_a (kJ/mol) energija aktivacije, R molarna gasna konstanta (8,314 J/(K mol)) i T apsolutna temperatura (K).

Iz literature je poznato da vrednosti energije aktivacije može da ukaže na to da li je adsorpcija fizičke ili hemijske prirode. Ukoliko je E_a manja od 4,2 kJ/mol, dešava se fizisorpcija, dok je kod hemijske adsorpcije energija aktivacije veća (Šćiban, 2013). Hemijska adsorpcija, uključuje sile znatno jačeg intenziteta i može biti aktivirana i neaktivirana: kod aktivirane hemijske adsorpcije, energija aktivacije je obično u intervalu od 8,4 do 83,7 kJ/mol, dok je kod neaktivirane, energija aktivacije ispod 8,4 kJ/mol (Aksu, 2002; Kragović, 2014).

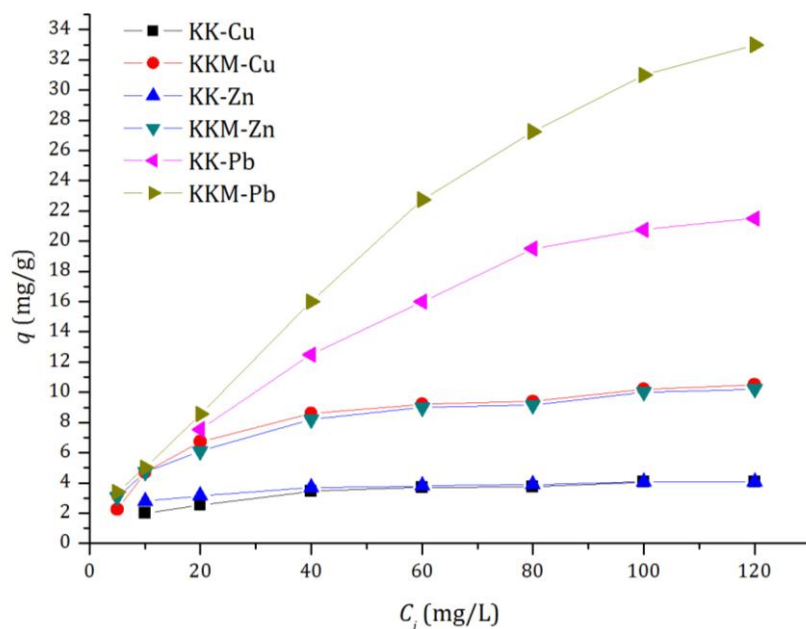


Slika 5.35 Dijagram zavisnosti konstante brzine k_2 od temperature pri uklanjanju ispitivanih jona teških metala

Na slici 5.35 prikazana je zavisnost konstante brzine k_2 od temperature pri uklanjanju ispitivanih jona teških metala, pri čemu je E_a za svaki katjon određena iz nagiba prikazanih kriva. Pri tome je dobijeno da je E_a za uklanjanje jona olova 6,53, bakra 9,76 i cinka 13,99 kJ/mol. Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da joni olova treba da prevaziđu nižu energetska barijeru da bi se vezali za KKM, u odnosu na jone bakra i cinka, dok vrednosti energije aktivacije koja je niža od 8,4 kJ/mol ukazuje da se uklanjanje odvija neaktiviranom hemisorpcijom. Kod druga dva ispitivana jona metala vrednosti energije aktivacije su veće od 8,4 kJ/mol što ukazuje da se njihovo uklanjanje iz vodenih rastvora upotrebom KKM odvija aktiviranom hemisorpcijom. Najniža vrednost E_a , odnosno najniža energetska barijera za vezivanje na KKM dobijena za olovo i najveća vrednost dobijena za Zn, dodatno objašnjavaju prethodne rezultate, gde je pokazano da KKM ima najveći adsorpcioni kapacitet za Pb, a najniži za Zn, kao i najveći afinitet vezivanja jona olova iz multikomponentnog sistema.

5.3.6 Uticaj početne koncentracije jona teških metala u rastvoru na sorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona

Pošto efikasnost uklanjanja jona ispitivanih teških metala zavisi od njihove početne koncentracije u rastvoru, ispitivano je kako početne koncentracije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona utiče na adsorpcioni kapacitet polaznog (KK) i modifikovanog uzorka (KKM). Na slici 5.36 su prikazana ispitivanja na nativnom materijalu (KK) radi lakšeg sagledavanja i poređenja adsorpcionih kapaciteta nativnog i modifikovanog materijala.



Slika 5.36 Uticaj početne koncentracije ispitivanih jona teških metala na adsorpcioni kapacitet KK i KKM. Odnos čvrsto/tečno je 0,1g/50 mL, temperatura 298 K, pH vrednost je 5,0, vreme kontakta 120 min, brzina mešanja 250 obrt/min.

Sa grafika 5.36 se najpre uočava da je zahvaljujući alkalnom tretmanu adsorpcioni kapacitet, u odnosu na polazni materijal KK, značajno povećan kod KKM: sa 4,05 na 10,2 mg/g, sa 4,08 na 10,0 mg/g i sa 20,76 na 31,0 mg/g za Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jone, respektivno. Takođe, rezultati su pokazali da sa povećanjem koncentracije ispitivanih jona teških metala adsorpcioni kapacitet raste i da sa povećanjem početne koncentracije od 5 do 120 mg/L adsorpcioni kapacitet za

Cu(II) jone raste od 2,24 do 10,2 mg/g, za Zn(II) jone raste od 3,08 do 10,0 mg/g, dok za Pb(II) jone raste od 3,4 do 33,0 mg/g, kod KKM.

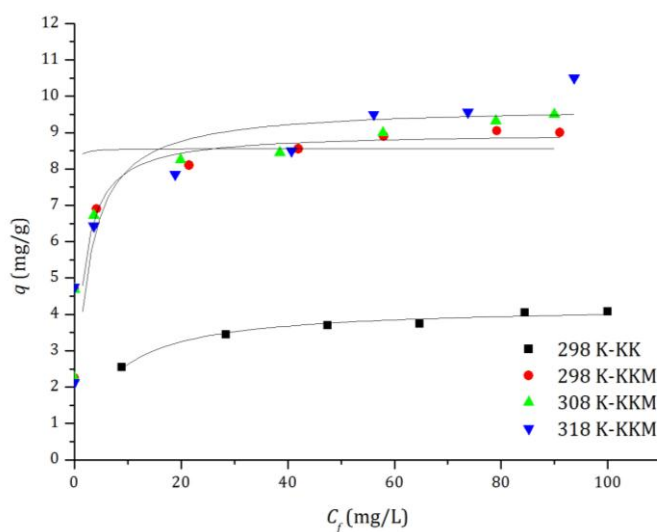
Pošto početna koncentracije jona metala, u sorpcionim procesima, ima ključnu ulogu kao pokretačka sila koja ima za cilj prevazilaženje otpora u prenosu mase između vodene i čvrste faze (*Bayramoglu i sar., 2009, Kostić, 2014*), za očekivati je da se količina adsorbovanih jona povećava sa povećanjem početne koncentracije jona metala u rastvoru. Naime, pri nižim početnim koncentracijama ima dovoljno funkcionalnih grupa koje mogu da vežu ako ne sve prisutne jone onda makar veliku većinu istih. Adsorpcioni kapacitet raste sa povećanjem početne koncentracije jona metala zbog povećane verovatnoće sudara teških metala sa aktivnim centrima, na biosorbenatu (*Kostić, 2014*). Međutim kako početna koncentracija jona metala u rastvoru raste tako dolazi do zasićenja aktivnih mesta na površini biosorbenta KKM, tako da u jednom momentu ne dolazi više do povećanja adsorpcionog kapaciteta.

5.3.7 Izoterme sorpcije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona na KKM

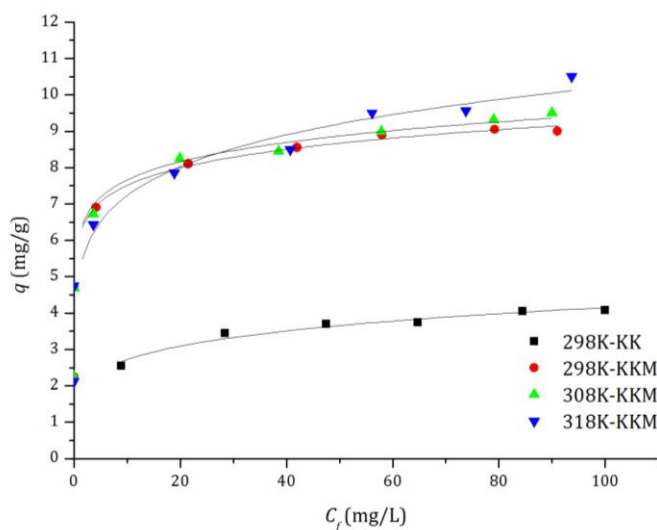
U cilju određivanja maksimalnog sorpcionog kapaciteta KKM prema Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jonima i definisanja prirode interakcija između biosorbenta i sorbata, rađena su ispitivanja u kojima je praćena promena adsorpcionog kapaciteta sa povećanjem početne koncentracije jona teških metala u vodenom rastvoru. Zatim, su eksperimentalno dobijeni rezultati ispitivani Langmur-ovim i Freundlich-ovim modelima izoterma. Matematičke formule ova dva modela su prikazane jednačinama 1 i 3. Sorpcione izoterme su određivane na 298, 308 i 318 K. Kako otpadne vode poreklom iz različitih industrija imaju zbog različitog sastava, različite pH vrednosti, ispitivanja u ovom setu eksperimenata su vršena bez predhodnog podešavanja početne pH vrednosti. Rezultati ispitivanja za sve tri vrste metala su prikazani na slikama 5.37-5.42, dok su tumačenja rezultata za sve tri vrste ispitivanih jona data na kraju potpoglavlja 5.3.7.

Sorpcione izoterme Cu(II) jona na KKM

Na slikama 5.37 i 5.38 su prikazane promene sorpcionog kapaciteta (q) u funkciji promene ravnotežne koncentracije jona bakra (C_f) u rastvoru, koje su fitovane Langmur-ovim i Freundlich-ovim modelima izotermi, respektivno. Dok, su u Tabeli 5.19 prikazani parametri adsorpcionih izotermi dobijenih fitovanjem pomenutih modela. Na kraju potpoglavlja data su zaključna razmatranja za sva tri ispitivana metala.



Slika 5.37 Slaganje eksperimentalnih podataka dobijenih ispitivanjem biosorpcije Cu(II) jona sa Langmuir-ovim modelom. Odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50ml; pH=5,0; vreme kontakta 120 min, brzina mešanja 250 obrt/min.



Slika 5.38 Slaganje eksperimentalnih podataka dobijenih ispitivanjem biosorpcije Cu(II) jona sa Freundlich-ovim modelom. Odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50ml; pH=5,0; vreme kontakta 120 min, brzina mešanja 250 obrt/min.

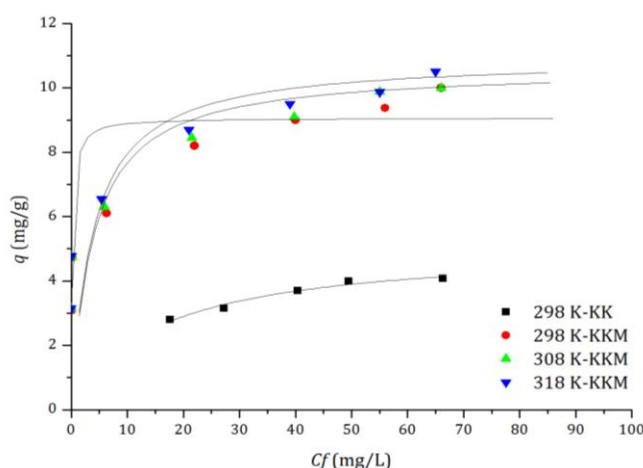
Tabela 5.19 Dobijeni parametri iz sorpcionih modela za Cu(II) jone na KK i KKM

T (K) /biosorbent	<i>Langmuir-ov model</i>					<i>Freundlich-ov model</i>			
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	χ^2	K_F (mg/g)	1/n	R^2	χ^2
298-KK	4,83	0,279	0,152	0,987	0,0068	0,178	0,183	0,965	0,0138
298-KKM	9,00	0,738	0,213	0,929	0,0602	6,123	0,089	0,988	0,0102
308-KKM	8,56	39,47	0,005	0,725	0,9811	6,217	0,091	0,990	0,0353
318-KKM	9,72	0,455	0,305	0,769	0,6075	5,121	0,150	0,958	0,1109

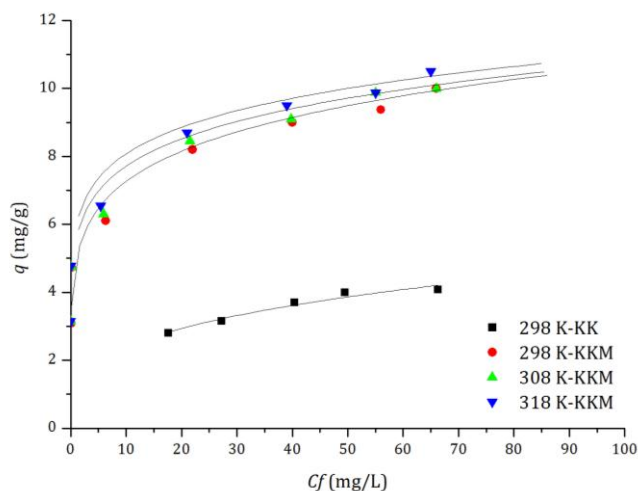
Sorpcija Cu(II) jona na KKM se bolje opisuje Freundlich-ovim modelom, koji ima veće korelacione koeficijente u poređenju sa Langmuir-ovim modelom (0,988; 0,990 i 0,958 na 298, 308 i 318 K, respektivno). Kod prirodnog materijala KK situacija je obrnuta, te je slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata sa Langmuir-ovim modelom neznatno bolje ($R^2=0,987$) nego sa Freundlich-ovim modelom ($R^2=0,965$).

Sorpcione izoterme Zn(II) jona na KKM

Promene sorpcionog kapaciteta (q) u funkciji promene ravnotežne koncentracije jona cinka (C_f) u rastvoru su fitovane Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelima izotermi i rezultati su grafički predstavljeni na slikama 5.39 i 5.40. Primenom pomenutih modela na eksperimentalno dobijene rezultate, dobijeni su i karakteristični parametri za oba modela, a njihove vrednosti su predstavljene u Tabeli 5.20.



Slika 5.39 Slaganje eksperimentalnih podataka dobijenih ispitivanjem biosorpcije Zn(II) jona sa Langmuir-ovim modelom. Odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50ml; pH=5,0; vreme kontakta 120 min, brzina mešanja 250 obrt/min.



Slika 5.40 Slaganje eksperimentalnih podataka dobijenih ispitivanjem biosorpcije Zn(II) sa Freundlich-ovim modelom. Odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50ml; pH=5,0; vreme kontakta 120 min, brzina mešanja 250 obrt/min.

Tabela 5.20 Dobijeni parametri iz sorpcionih modela za Zn(II) jone na KK i KKM

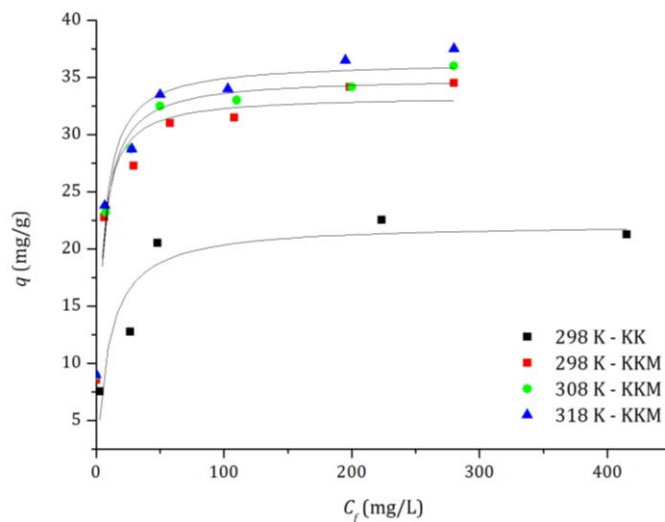
T (K) /biosorbent	<i>Langmuir-ov model</i>					<i>Freundlich-ov model</i>			
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	χ^2	K_F (mg/g)	1/n	R^2	χ^2
298-KK	5,06	0,067	0,459	0,973	0,0109	1,196	0,300	0,960	0,0162
298 -KKM	8,653	5,365	0,036	0,776	1,839	4,956	0,166	0,956	0,3942
308-KKM	8,809	11,025	0,018	0,621	2,119	5,548	0,143	0,935	0,4025
318-KKM	10,370	0,346	0,366	0,110	5,428	5,952	0,133	0,935	0,4309

Sorpcija Zn(II) jona na KKM se bolje opisuje Freundlich-ovim modelom, koji ima znatno veće korelacione koeficijente u poređenju sa Langmuir-ovim modelom (0,956; 0,935 i 0,935 za 298, 308 i 318K, respektivno). Dok je kod nativnog materijala KK slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata (poredeći koeficijente korelacije) malo bolje sa Langmuir-ovim ($R^2=0,973$) nego sa Freundlich-ovim modelom ($R^2=0,960$).

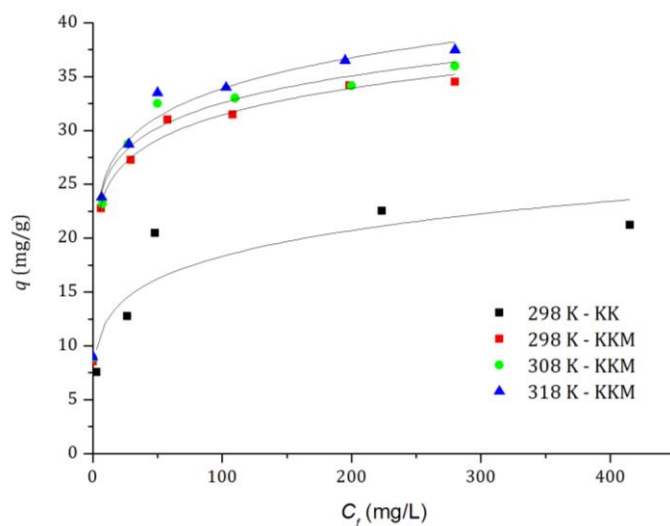
Sorpcione izoterme Pb(II) jona na KKM

Na slikama 5.41 i 5.42 grafički je prikazano slaganje eksperimentalno dobijenih vrednosti sorpcije Pb(II) jona sa Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelima izoterma, na KKM na tri temperature (298, 308 i 318K) i na KK na temperaturi od 298 K. Fitovanjem eksperimentalno dobijenih rezultata sa

pomenutim modelima dobijeni su karakteristični parametri za oba modela, a njihove vrednosti su predstavljene u Tabeli 5.21.



Slika 5.41 Slaganje eksperimentalnih podataka dobijenih ispitivanjem biosorpcije Pb(II) sa Langmuir-ovim modelom. Odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50ml; pH=5,0; vreme kontakta 120 min, brzina mešanja 250 obrt/min.



Slika 5.42 Slaganje eksperimentalnih podataka dobijenih ispitivanjem biosorpcije Pb(II) sa Freundlich-ovim modelom. Odnos čvrsto/tečno: 0,1g/50ml; pH=5,0; vreme kontakta 120 min, brzina mešanja 250 obrt/min.

Tabela 5.21 Dobijeni parametri iz sorpcionih modela za Pb(II) jone na KK i KKM

T (K) /biosorbent	<i>Langmuir-ov model</i>					<i>Freundlich-ov model</i>			
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	χ^2	K_F (mg/g)	1/n	R^2	χ^2
298-KK	22,19	0,11	0,305	0,849	8,4547	8,10	0,177	0,790	11,424
298-KKM	31,35	1,00	0,046	0,516	9,7521	18,95	0,110	0,971	0,7220
308-KKM	32,40	1,00	0,046	0,488	10,924	19,89	0,107	0,920	2,1399
318-KKM	33,58	1,00	0,046	0,471	14,164	19,75	0,117	0,949	1,6975

I u slučaju sorpcije Pb(II) jona na KKM, eksperimentalno dobijeni rezultati se bolje poklapaju sa Freundlich-ovim modelom. Korelacioni koeficijenti u poređenju sa Langmuir-ovim modelom su znatno viši (0,971; 0,920 i 0,949 na 298, 308 i 318 K, respektivno). Kod prirodnog materijala KK slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata (poredeći koeficijente korelacije) se i u ovom slučaju bolje opisuje Langmuir-ovim ($R^2=0,849$) nego sa Freundlich-ovim modelom ($R^2=0,790$).

* * *

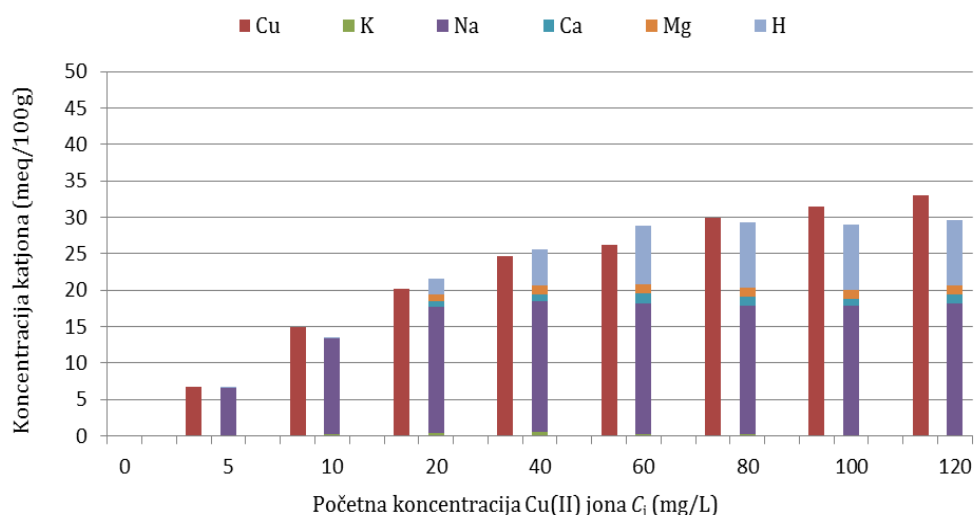
Kada se rezultati sumiraju uočava se da se eksperimentalno dobijeni rezultati sorpcije za sva tri ispitivana jona metala upotrebom KKM, bolje opisuju Freundlich-ovim modelom, što pokazuje da se u sva tri slučaja adsorpcija ne odvija u monosloju, da je površina biosorbenta KKM heterogena i da se vezivanje jona odvija na složen način (*Kragović, 2014*). Vrednosti parametra intenziteta adsorpcije 1/n na temperaturi od 298 K iznose 0,089, 0,166 i 0,110; na temperaturi od 308 K iznose 0,091, 0,143 i 0,107 i na najvišoj ispitivanoj temperaturi od 318 K iznose 0,150, 0,133 i 0,117, za Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jone respektivno. Pošto je u svim slučajevima parametar intenziteta adsorpcije $1/n < 1$, ovo ukazuje da sa porastom koncentracije sorbata raste slobodna energija sorpcije i površina sorbenta je heterogenija. Nedostatak Freundlich-ovog sorpcionog modela je što jednačina ne predviđa postojanje maksimuma, premda je eksperimentalno dokazano da sorbovana količina sorbata ne raste neograničeno sa porastom koncentracije sorbata u rastvoru (*Kostić, 2014*). Što se tiče prirodnog materijala KK, kada se uporede korelacioni faktori za adsorpciju Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona, može se zaključiti da se eksperimentalno dobijeni rezultati slažu bolje

sa Langmuir-ovim modelom. Vrednosti korelacionih faktora za Langmuir-ov model za Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jone su 0,987, 0,973 i 0,849 dok su vrednosti korelacionih faktora za Freundlich-ov model 0,965, 0,960 i 0,790, respektivno. Takođe, vrednosti separacionog koeficijenta R_L u Langmuir-ovom modelu su u intervalu od 0 do 1 i iznose za Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jone 0,236, 0,459 i 0,305 respektivno, što ukazuje da je proces biosorpcije navedenih metala na KKM povoljan (*Petrović i sar., 2015*). Langmuir-ov model pretpostavlja da biosorbent ima određen broj mesta za koja mogu da se vežu joni iz rastvora. Zatim, da su sva ova mesta homogeno raspoređena i kada su sva okupirana adsorpcija se dalje ne odigrava. Iz ovoga se može zaključiti da se sorpcija jona ispitivanih teških metala na prirodnom materijalu KK odvija na energetski homogenoj površini (monoslojno) bez interakcije između sorbovanih jona (*Kostić, 2014; Kumar i sar., 2009*). Langmuir-ov izotermni model ukazuje na hemijsku prirodu sorpcije, što je najverovatnije posledica prisustva kiselih funkcionalnih grupa (što su eksperimenti Boehm-ovim titracijama potvrdili) kao što su kiseonične grupe (karboksilne i fenolne) koje imaju afinitet za vezivanje jona metala.

5.3.8 Jonska izmena prilikom sorpcije Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona na KKM

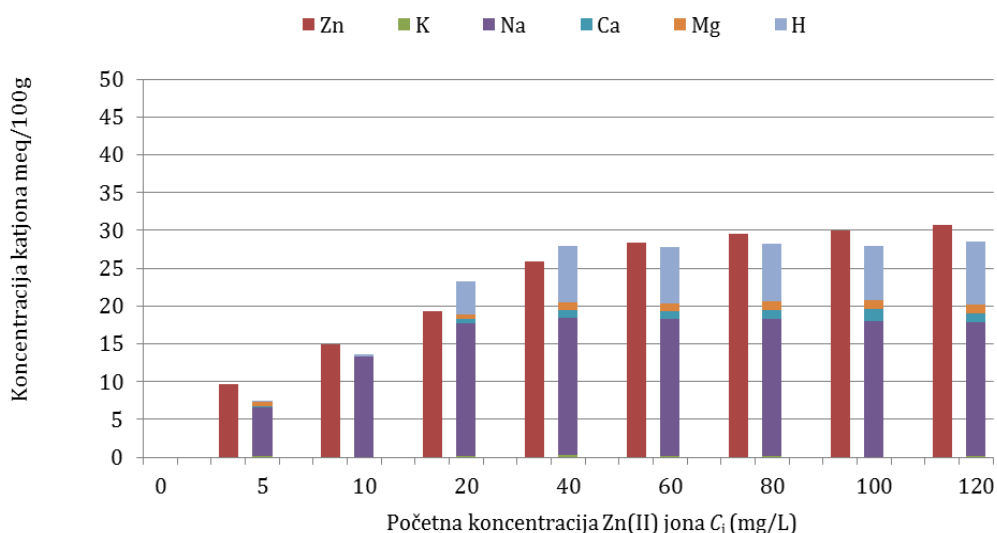
Rezultati predhodnih ispitivanja su pokazali da se uklanjanje ispitivanih metala odvija složenim mehanizmom. Često se u literaturi sreće da su jonska izmena i adsorpcija dominantni mehanizmi uklanjanja jona teških metala iz vodenih rastvora, adsorbentima organskog porekla. Mitić (2012) je kod biosorbenta na bazi kore tikve *Lagenaria vulgaris* pokazala da se prirodno vezani kalcijum u kori biljke izmenjuje sa Pb(II), Cd(II) ili Zn(II) jonima, što je potvrdilo prisustvo mehanizma jonske izmene, ali takođe, rezultati ispitivanja kinetike vezivanja pomenutih metala su pokazali da se oni vezuju na biosorbent i hemisorpcionim mehanizmom. Takođe, autori Iqbal i sar., (2009) su pokazali da je u slučaju kore manga, mehanizam jonske izmene dominantan.

Da bi se utvrdilo da li se joni teških metala uklanjaju iz vodenih rastvora upotrebom KKM putem mehanizma jonske izmene, merene su količine oslobođenih neorganskih katjona (natrijum, kalijum, kalcijum i magnezijum) i vodonikovih jona i njihova suma poređena sa količinom vezanih jona teških metala. Rezultati su predstavljeni na slikama 5.43. 5.44 i 5.45 za bakar, cink i olovo, respektivno.



Slika 5.43 Količina vezanih Cu(II) jona i otpuštenih katjona na različitim početnim koncentracijama rastvora koji sadrže Cu(II) jone

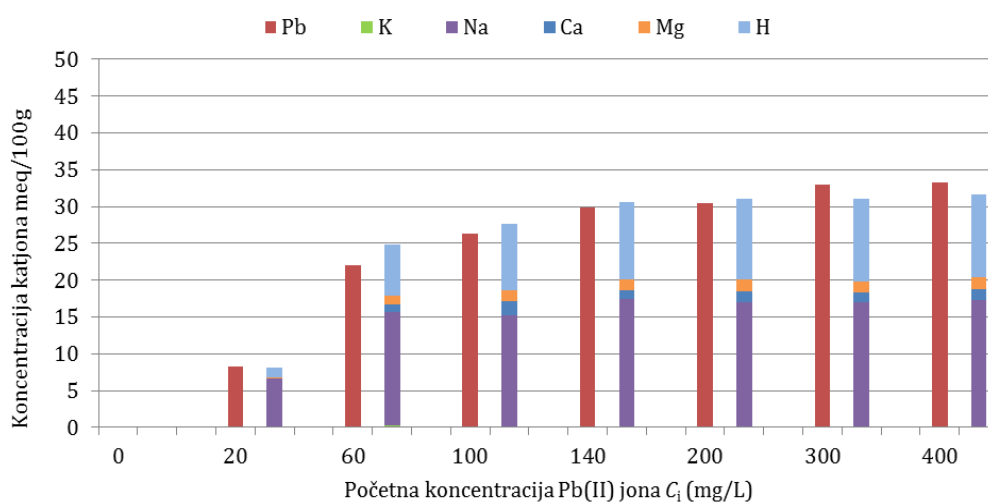
Kao što se vidi sa slike 5.43 pri nižim početnim koncentracijama jona bakra (<80 mg/L), količina oslobođenih katjona je veća od koncentracije vezanih jona bakra, dok je pri višim početnim koncentracijama jona bakra (>80 mg/L) zabeležen suprotan trend. Niža koncentracija vezanih jona bakra u odnosu na količinu izmenjivih katjona ukazuju da je pri ovim uslovima jonska izmena dominantan mehanizam, pri čemu se najviše izmenjuju joni natrijuma i vodonikovi joni a najmanje joni kalijuma. Pri višim početnim koncentracijama uočava se suprotan trend i količina adsorbovanih jona bakra bila je veća u odnosu na ukupni sadržaj oslobođenih katjona. Ovo ukazuje da se pored jonske izmene uklanjanje jona bakra odvija i mehanizmom koji uključuje formiranje hemijskih veza, odnosno hemisorpcijom.



Slika 5.44 Količina vezanih Zn(II) jona i otpuštenih katjona na različitim početnim koncentracijama rastvora koji sadrže Zn(II) jone

Kao što se može videti sa slike 5.44, pri nižim početnim koncentracijama cinka (<60 mg/L), ukupna količina oslobođenih jona neorganskih katjona (kalijuma, natrijuma, kalcijuma i magnezijuma) i vodonika, je veća od koncentracije vezanih jona cinka, što ukazuje na mehanizam jonske izmene, dok je pri višim početnim koncentracijama jona cinka (>60 mg/L) obrnuto, što ukazuje da se pored jonske izmene dešava i hemisorpcija jona cinka na površini KKM. Kao i u prethodnom slučaju, sa jonima cinka iz rastvora najviše se izmenjuju joni natrijuma i vodonikovi joni, a najmanje joni kalijuma.

Kao što se može videti sa slike 5.45 i vezivanje jona olova iz vodenih rastvora koji imaju različite koncentracije ispitivanog metala, od strane KKM, se dešava na sličan način. Do početne koncentracije olova od 200 mg/L, količina oslobođenih jona kalijuma, natrijuma, kalcijuma, magnezijuma i vodonika je ista ili veća od koncentracije vezanih jona olova, dok se pri početnim koncentracijama višim od 200 mg/L dešava suprotno. I ovde kao i u predhodna dva slučaja najviše se izmenjuju joni natrijuma i vodonikovi joni, a najmanje joni kalijuma.



Slika 5.45 Količina vezanih Pb(II) jona i otpuštenih katjona na različitim početnim koncentracijama rastvora koji sadrže Pb(II) jone

Kada se uporede sva tri grafika (5.43 – 5.45) sa rezultatima ispitivanja kapaciteta katjonske izmene (tabela 5.7) uočava se slaganje rezultata: najviše se izmenjuju joni natrijuma i vodonika, zatim kalcijuma i magnezijuma, a najmanje joni kalijuma. Ovi rezultati upućuju na to, da je priroda interakcije između biosorbenta i sorbata pre svega izmena natrijumovih jona sa jonima ispitivanih metala. Takođe značajan je udeo i izmene sa vodonikovim jonima. Međutim, pošto koncentracija vezanih jona metala i oslobođenih katjona nije svuda u stehiometrijskom odnosu, očigledno je da mehanizam jonske izmene nije jedini. Jonska izmena je dominantna na nižim početnim koncentracijama, dok na višim početnim koncentracijama ovo nije jedini mehanizam. Prema Chen i sar., (1996) pri visokoj koncentraciji teških metala u vodi kompleksiranje je oko 10 puta značajniji mehanizam vezivanja od jonske izmene, tako da kod biomaterijala koji

imaju kompleksni hemijski sastav najverovatnije je zastupljeno više mehanizama izmene, s tim da pod određenim uslovima neki od njih su manje ili više izraženi (Šćiban, 2002).

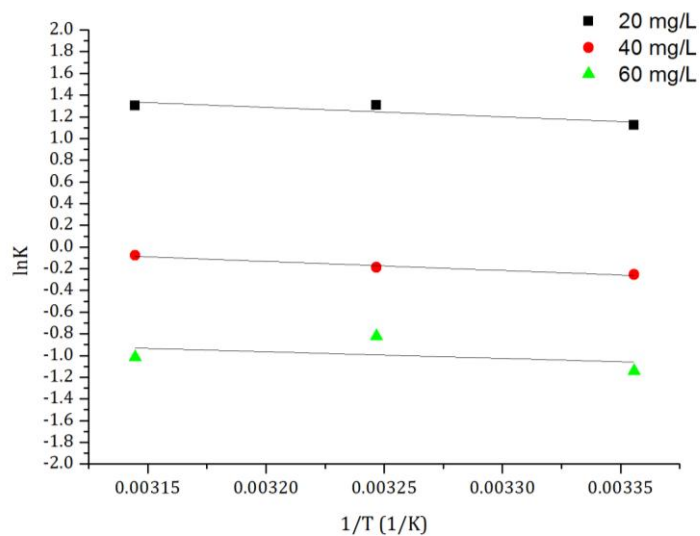
5.3.9 Termodinamika sorpcije na KKM

Ispitivanjem temperaturne zavisnosti procesa adsorpcije, mogu se dobiti informacije o tipu i mehanizmu adsorpcije i steći uvid u to koji je korak limitirajući za adsorpciju nekog adsorbata, što daje mogućnost dalje modifikacije i optimizacije procesa (Šćiban, 2013).

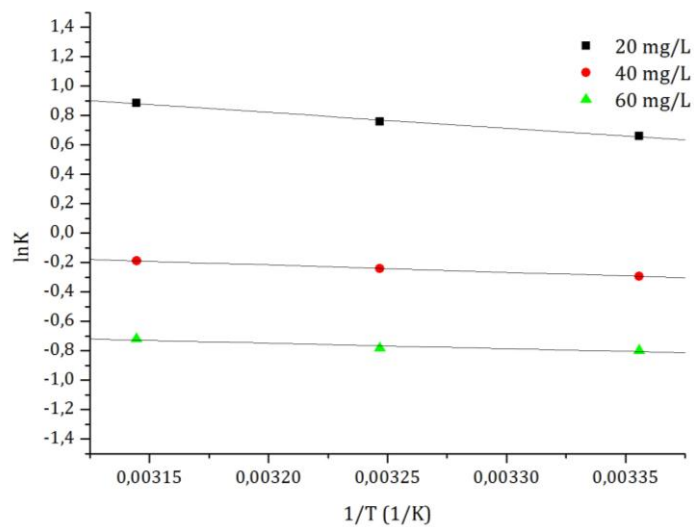
Iz sorpcionih izoterma koje su ispitivane na tri temperature i predstavljene u predhodnom potpoglavlju (slike 5.37-5.42) određeni su termodinamički parametri: promena standardne Gibsove slobodne energije (ΔG°), promena standardne entalpije (ΔH°) i promena standardne entropije (ΔS°). Promena Gibsove slobodne energije (ΔG°) je predstavljena jednačinom 10, dok se ΔH° i ΔS° mogu odrediti iz sledeće jednačine:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (18)$$

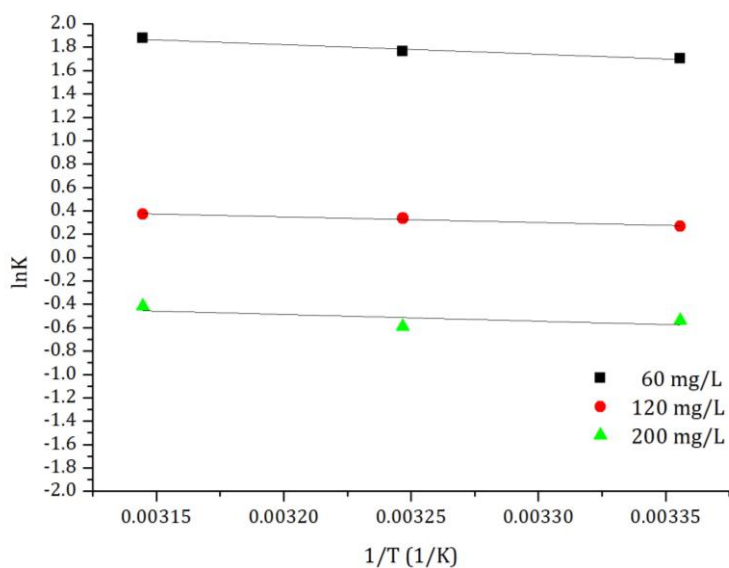
Pri čemu je K ravnotežna konstanta na temperaturi T (K) koja je jednaka odnosu ravnotežne koncentracije jona ispitivanog metala vezane za adsorbent i koncentracije jona u rastvoru (Kragović, 2014). Promena entalpije i entropije određuje se iz nagiba i odsečka linearne zavisnosti $\ln K = f(1/T)$, što je za sve tri vrste ispitivanih jona metala, prikazano na slikama 5.46 - 5.48. Vrednosti termodinamičkih parametara su predstavljene u Tabelama 5.22 - 5.24.



Slika 5.46 Dijagram zavisnosti $\ln K = f(1/T)$ kod KKM. Početne koncentracije Cu(II) jona su 20, 40 i 60 mg/L.



Slika 5.47 Dijagram zavisnosti $\ln K = f(1/T)$ kod KKM. Početne koncentracije Zn(II) jona su 20, 40 i 60 mg/L.



Slika 5.48 Dijagram zavisnosti $\ln K = f(1/T)$ kod KKM. Početne koncentracije Pb(II) jona su 60, 120 i 200 mg/L.

Tabela 5.22 Termodinamički parametri sorpcije Cu(II) jona upotrebom KKM

Cu(II) (mg/L)	ΔG° (kJ/mol) na T (K)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
	289	308	318		
20	-2,85	-3,19	-3,53	7,25	33,91
40	0,65	0,44	0,23	6,96	21,17
60	2,63	2,54	2,46	5,10	8,32

Tabela 5.23 Termodinamički parametri sorpcije Zn(II) jona upotrebom KKM

Zn(II) (mg/L)	ΔG° (kJ/mol) na T (K)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
	289	308	318		
20	-1,62	-1,97	-2,33	8,86	35,18
40	0,73	0,61	0,50	4,16	11,53
60	2,00	1,96	1,92	3,11	3,72

Tabela 5.24 Termodinamički parametri sorpcije Pb(II) jona upotrebom KKM

Pb(II) (mg/L)	ΔG° (kJ/mol) na T (K)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
	289	308	318		
60	-4,20	-4,57	-4,94	6,78	36,84
120	-0,68	-0,83	-0,99	4,78	15,88
200	1,43	1,31	1,20	4,05	11,24

Iz tabela 5.22 - 5.24 se uočava da je za početne koncentracije Cu(II) i Zn(II) jona od 20 mg/L i za početne koncentracije Pb(II) jona od 60 i 120 mg/L, ΔG° negativna na sve tri temperature, ukazujući na to da na ovim koncentracijama, je proces uklanjanja sve tri vrste ispitivanih jona metala, spontan proces. Pri većim početnim koncentracijama ΔG° je pozitivno, ukazujući na to da proces više nije spontan. Pri povećanju temperature na svim koncentracijama i kod sve tri vrste ispitivanih jona teških metala, ΔG° se smanjuje što ukazuje na to da povećanje temperature pozitivno utiče na uklanjanje ispitivanih jona. To se može objasniti povećanjem mobilnosti jona u rastvoru tako da oni dobijaju dovoljno energije da se vežu za ona mesta na površini adsorbenta za koja se na nižoj temperaturi ne mogu vezati zato što sa povećanjem temperature, mobilnost jona u rastvoru raste, ujedno kao i sklonost jona ka sorbentu (Saha i Chowdhury, 2011).

Pozitivne vrednosti ΔH° dobijene pri svim početnim koncentracijama i za sve teške metale, ukazuju da je proces uklanjanja ispitivanih jona teških metala po prirodi endoterman. Prema Nakajima i Sakaguchi (1993) promena entalpije je manja od 8,4 kJ/mol pri jonskoj izmeni, ovo je još jedan pokazatelj prirode mehanizma vezivanja jona KKM.

Pozitivna vrednost standardne entropije ΔS° ukazuje na to da tokom procesa uklanjanja sve tri vrste ispitivanih jona na sve tri koncentracije, dolazi do povećanja stepena neuređenosti na granici čvrstog sorbenta i sorbata (Kragović, 2014). Joni teških metala su hidratizani u vodenom rastvoru i samim tim sistem ima veći stepen uređenosti, međutim kada dospeju u pore KKM dolazi do otpuštanja molekula vode što povećava neuređenost sistema i posledica toga je da ΔS° ima pozitivnu vrednost. Takođe i jonska izmena dovodi do toga da se sa površine KKM katjoni otpuštaju, što dodatno povećava neuređenost sistema i čini da ΔS° ima pozitivnu vrednost (Kragović, 2014). Međutim, ako bi mehanizam adsorpcije bio baziran isključivo na jonskoj izmeni onda bi se sa povećanjem temperature broj vezanih jona teških metala opadao, jer bi sa porastom temperature joni vezani na površini KKM dobili energiju da je mogu i napustiti, što ovde nije slučaj (Kragović, 2014). Ovo samo dodatno potvrđuje da jonska izmena nije jedini mehanizam odgovoran za vezivanje jona ispitivanih teških metala na KKM.

Iz Tabele 5.22 - 5.24 se može uočiti da na najnižim koncentracijama, kod sve tri vrste ispitivanih teških metala, ΔS° ima najviše vrednosti: 33,91; 35,18 i 36,84 J/molK kod Cu(II), Zn(II) i Pb(II), respektivno. Ako se uporede vrednosti ΔS° iz prikazanih tabela sa rezultatima ispitivanja jonske izmene prikazanih na slikama 5.43-5.45 uočava se slaganje rezultata. Naime na koncentracijama gde dominira jonska izmena i gde je količina katjona koji napuštaju KKM veća od koncentracije jona koji se vezuju, vrednosti ΔS° je najveća. Međutim, sa povećanjem početne koncentracije, vrednosti ΔS° usled sve veće hemisorpcije se postepeno smanjuje. Na primeru Zn(II) jona vrednosti ΔS° je najmanja (3,72 J/molK) na najvišoj ispitivanoj koncentraciji (60 mg/L) gde prestaje jonska izmena da bude dominantan mehanizam, što se vidi sa slike 5.44.

* * *

Rezultati prikazani u potpoglavlju 5.3 koji se odnose na primenu biosorbenta KKM na uklanjanje Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora, pokazali su na koji način svaki od ispitanih parametara utiče na proces biosorpcije. Odabrani su optimalni operativni parametri izvođenja biosorpcionih eksperimenata: granulacija KKM <0,8 mm, početna pH vrednost rastvora 5,0, odnos čvrsto/tečno je 0,1g/50mL i kontaktno vreme 120 minuta.

Dobijeni rezultati ispitivanja pokazali su da je KKM znatno efikasniji biosorbent u odnosu na prirodni KK, odnosno, da prisustvo natrijumovih jona značajno povećava adsorpcioni kapacitet.

Poklapanje eksperimentalno dobijenih rezultata sa Freundlich-ovim modelom sorpcionih izoterma, ukazuju da je površina biosorbenta KKM heterogena i da se vezivanje jona odvija na složen način. Kinetička ispitivanja (velika usaglašenost eksperimentalno dobijenih rezultata sa modelom pseudo drugog reda) ukazali su da se uklanjanje ispitivanih jona teških metala odvija po složenom mehanizmu koji uključuje i hemisorpciju i jonsku izmenu. Rezultati ispitivanja su pokazali da se jonskom izmenom kod KKM dominantno izmenjuju joni natrijuma sa ispitivanim katjonima. Rezultati ispitivanja modela međučestične difuzije potvrdila su da se vezivanje metala odvija većim delom na površini, tj. dolazi do

jonske izmene natrijumaovih jona (koji su lako izmenjivi i najslabije vezani) sa jonima metala sa najdostupnijih mesta na površini biosorbenta, a zatim se adsorpcija dešava i na manje dostupnim mestima unutar pora, istim ili drugačijim mehanizmom.

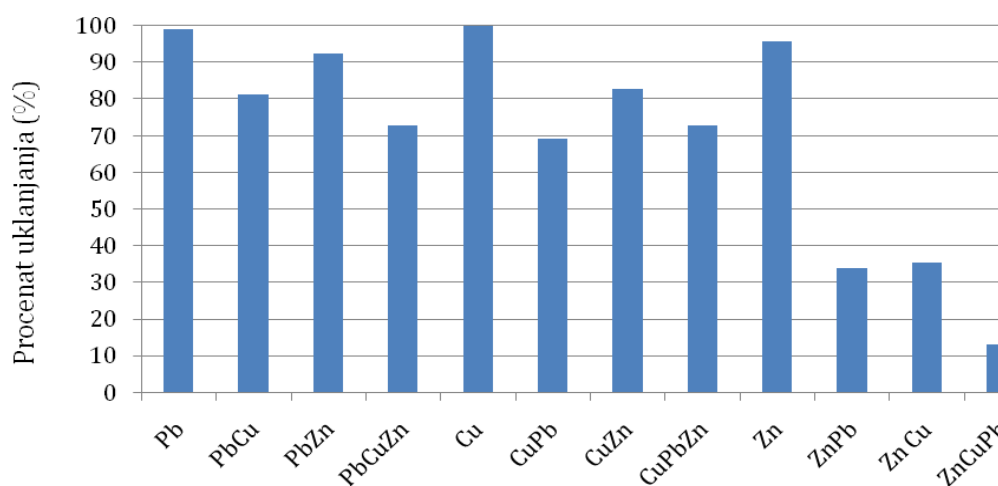
Utvrđeno je da temperatura pozitivno utiče na efikasnost uklanjanja ispitivanih jona teških metala iz vodenih rastvora, upotrebom KKM, što je potvrđeno opadanjem vrednosti ΔG° pri povećanju temperature na svim ispitivanim koncentracijama. Takođe, pokazano je da je proces vezivanja Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona metala endoterman na šta ukazuje promena entalpije ΔH° koja je u svim slučajevima pozitivna.

Pozitivna vrednost standardne entropije ΔS° na tri ispitivane koncentracije, ukazuje na to da tokom procesa uklanjanja sve tri vrste ispitivanih jona, dolazi do povećanja stepena neuređenosti na granici čvrstog sorbenta i sorbata. Povećanje entropije se dešava zbog jonske izmene i oslobađanja molekula vode kojima su katjoni hidratizirani do trenutka njihovog vezivanja za KKM. Na nižim početnim koncentracijama sorbata gde je pokazano da je dominantni mehanizam jonska izmena, entropija sistema ima više vrednosti u odnosu na vrednosti koje su dobijene u sistemima gde su početne koncentracije sorbata više i gde je uključen i mehanizam hemisorpcije.

5.4 Međusobni uticaj jona metala na proces biosorpcije

Sa ciljem da se utvrdi efikasnost biosorbenta KKM u složenim sistemima nalik realnim efluentima, vršena su ispitivanja procesa biosorpcije u multimetalnim smešama sa Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jonima. Kada se više različitih jona metala nalazi u rastvoru može doći do sinergizma (dolazi do povećanja efikasnosti sorpcije), antagonizma (dolazi do smanjenja sorpcije pojedinih jona iz smeše) ili da ne dođe do bilo kakve interakcija (Mitić, 2012).

Međusobni uticaj jona metala na efikasnost biosorpcije ispitan je u binarnim i ternarnim sistemima, tj. u rastvorima koji su sadržili dva ili tri jona metala u različitim kombinacijama. Rezultati su predstavljeni na slikama 5.49 i 5.50.



Slika 5.49 Međusobni uticaj jona metala na efikasnost njihovog uklanjanja iz smeša rastvora pomoću KKM ($C_i=0,2$ mmol/L svakog od metala; vreme kontakta 120 min, $pH=5,0$ i temperatura 298K)

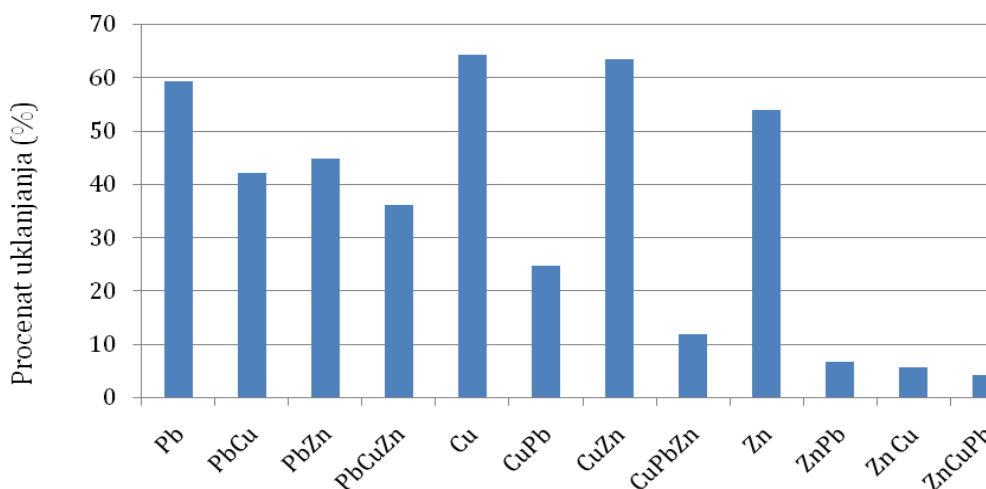
Uočava se da efikasnost uklanjanja jona teških metala iz rastvora koji sadrže pojedinačne jone znatno viša u odnosu na efikasnost uklanjanja jona metala kada se oni nalaze u smešama. Do sličnih rezultata došli su i Mitić (2012) ispitujući uklanjanje Pb(II), Cd(II) i Zn(II) ksantovanom korom tikve, Kostić (2014) ispitujući uklanjanje Cu(II), Pb(II) i Cr(III) ksantovanom korom tikve i oklaskom kukuruza, Milojković (2015) ispitujući uklanjanje Pb(II) upotrebom *Miriophyllum spicatum*.

Evidentno postoji međusobni antagonizam kao posledica kompeticije za dostupna aktivna mesta na površini KKM. Supresija sorpcije drugim jonima metala najmanje je izražena kod olova dok je najviše izražena kod cinka.

Efikasnost sorpcije olova u smeši sa jonima bakra opada za 18% a sa jonima cinka za 6,5% u odnosu na efikasnost sorpcije iz rastvora gde su oni bili pojedinačno prisutni. Efikasnost sorpcije jona olova u ternarnom sistemu opada za 26%.

Efikasnost sorpcije bakra u smeši sa jonima olova opada za 30 % a sa jonima cinka za 17 % u odnosu na efikasnost sorpcije iz rastvora gde su oni bili pojedinačno prisutni. Efikasnost sorpcije jona bakra u ternarnom sistemu opada za 27%.

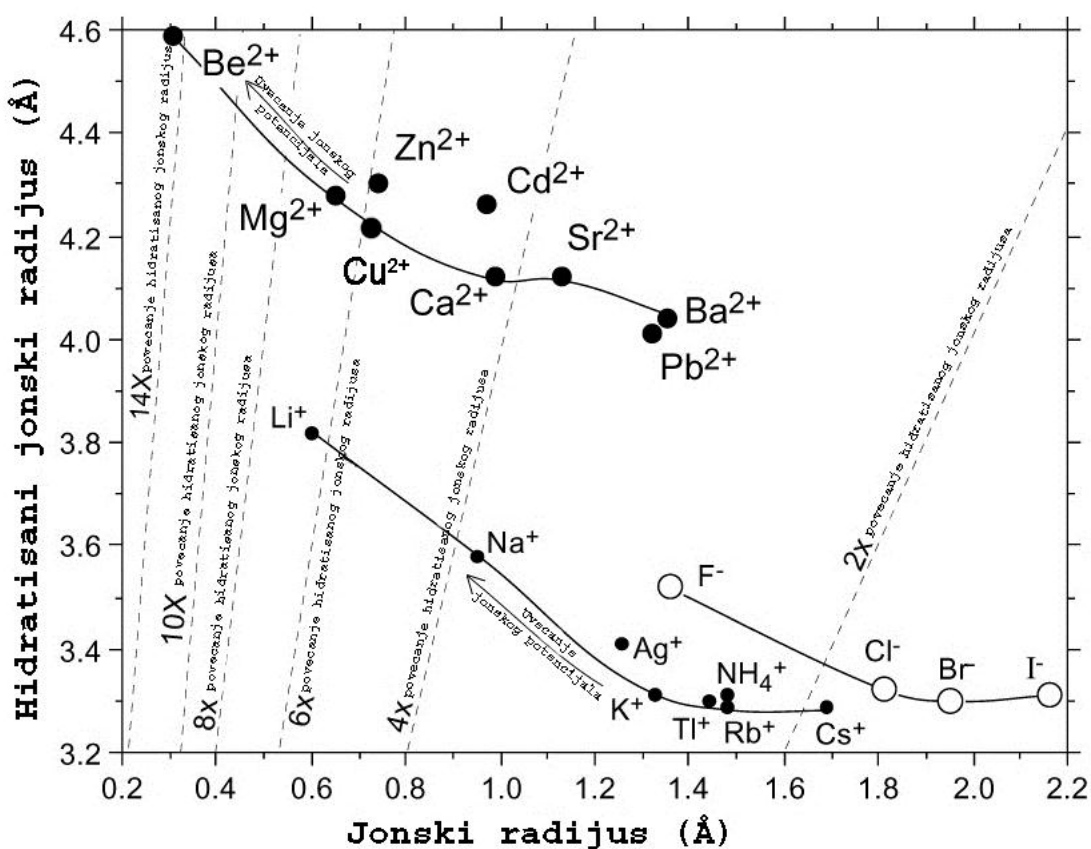
Efikasnost sorpcije cinka u smeši sa jonima olova opada za 62 % a sa jonima bakra za 60 % u odnosu na efikasnost sorpcije iz rastvora gde su oni bili pojedinačno prisutni. Efikasnost sorpcije jona cinka u ternarnom sistemu opada za 82%.



Slika 5.50 Međusobni uticaj jona metala na efikasnost njihovog uklanjanja iz smeša rastvora pomoću KKM ($C_i=0,2$ mmol/L svakog od metala; vreme kontakta 120 min, $pH=5,0$ i temperatura 298K)

U procesu biosorpcije brojni faktori utiču na prvenstvo uklanjanja određenog jona iz rastvora. Vezivanje jona metala za biosorbent zavisi i od fizičko-hemijskih karakteristika samih jona metala: naelektrisanja, hidratisanog jonskog

radijusa, elektronegativnosti itd. Naelektrisanje ispitivanih jona teških metala je isto ali postoje razlike u drugim parametrima. Hillel (1998) je objasnio da što je manji jonski radijus i veća valenca, mnogo bliže i jače se jon adsorbuje. Međutim, sa druge strane što je veća hidratisanost jona to je on udaljeniji od površine adsorbenta i slabija je adsorpcija. Pošto privlačenje molekula vode oko jona zavisi od gustine naelektrisanja jona, manji joni će privući više molekula vode što dovodi do inverznog odnosa između jonskog radijusa i hidratisanog jonskog radijusa (slika 5.51).

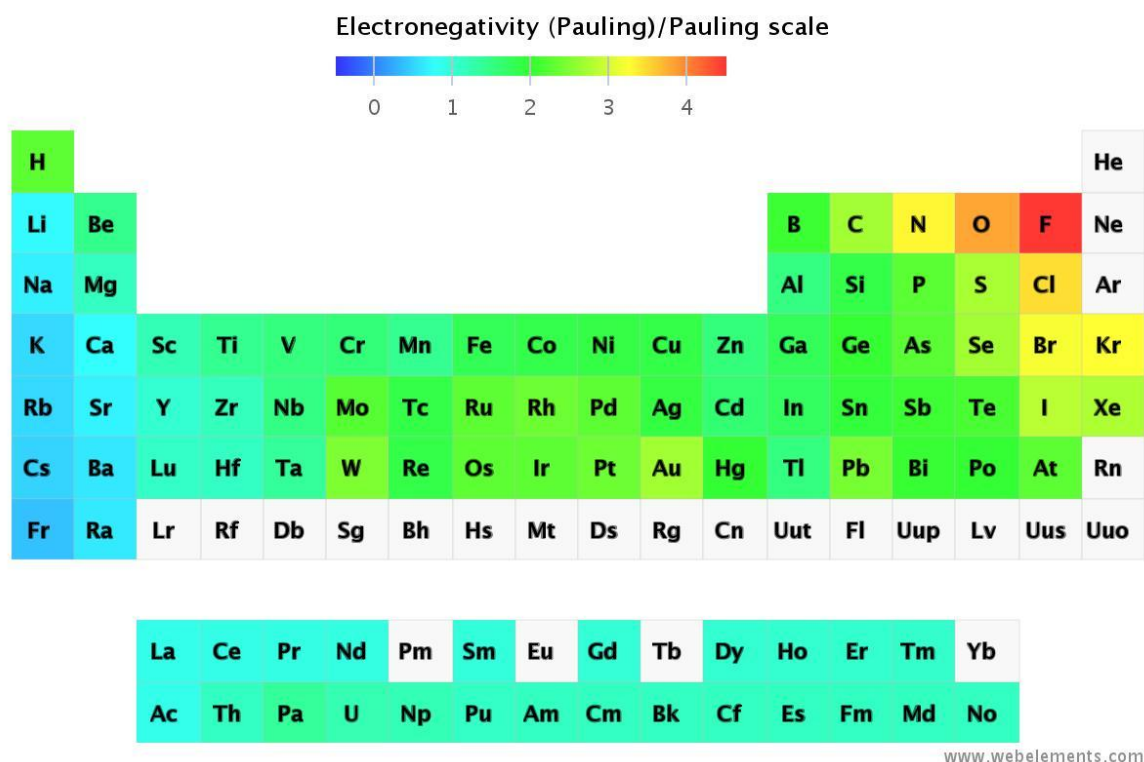


Slika 5.51 Odnos između jonskog radijusa i hidratisanog jonskog radijusa nekih jona (<http://www.gly.uga.edu/railsback/Fundamentals/815HydratedCationRadii04P.pdf> /06.03.2016.

Na slici 5.51 je prikazan odnos između jonskog i hidratisanog jonskog radijusa, odakle se vidi da jonski radijus raste u sledećem nizu: Cu(II)-73 pm>Zn(II)-74 pm

>Pb(II)-120 pm, dok radijus hidratiranih jona opada u sledećem nizu: Zn(II)-430 pm>Cu(II)-419 pm>Pb(II)-401 pm.

Takođe, što je veća elektronegativnost jača je veza koja se uspostavlja između jona metala i atoma kiseonika iz funkcionalnih grupa na površini biosorbenta. Elektronegativnost raste sledećim redom Zn(II)-1,65>Cu(II)-1,9>Pb(II)-2,33.



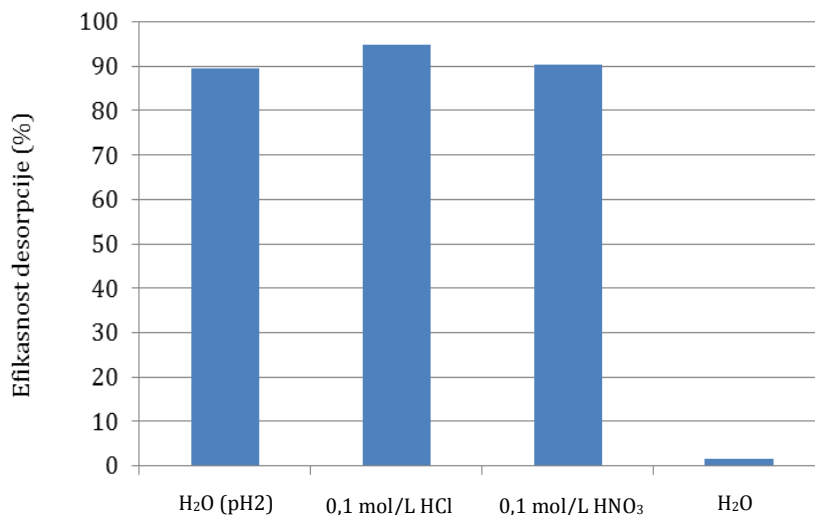
*Slika 5.52 Pauling-ova skala elektronegativnosti
(<http://www.webelements.com/calcium/electronegativity.html>/18.03.2016.)*

Kada se sve ovo uzme u razmatranje adsorpcija jona na KKM opada u sledećem nizu: Pb(II)>Cu(II)>Zn(II).

5.5 Desorpcija i regeneracija biosorbenta KKM

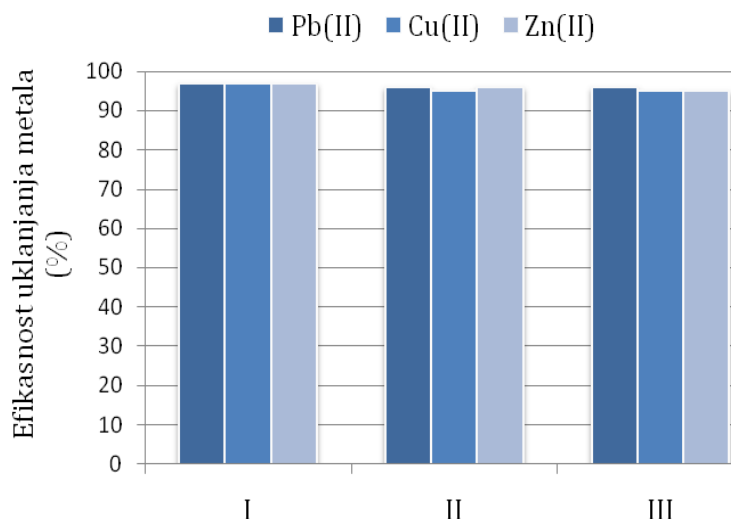
Za praktičnu primenu pored kapaciteta važna je i stabilnost materijala nakon adsorpcije i/ili mogućnost recikliranja biosorbenta. Zato je bilo od velike važnosti ispitati mogućnost desorpcije i ponovne upotrebe biosorbenta KKM. Za ispitivanje je odabrano nekoliko desorpcionih agenasa: H₂O čija pH vrednost je podešena na 2,0 pomoću 0,1mol/L HCl; zatim HCl koncentracije 0,1mol/L, HNO₃ koncentracije 0,1 mol/L i destilovana voda čija pH vrednost je 5,3 (bez naknadnog podešavanja pH vrednosti).

Na slici 5.53 je prikazano uklanjanje Pb(II) jona upotrebom pomenutih desorpcionih agenasa. Kao što se sa slike vidi, osim destilovane vode, svi desorpcioni agensi (osim destilovane vode) su vrlo efikasni u desorpciji jona olova iz KKM. Ipak nešto veća desorpcija je postignuta upotrebom HCl pa je za dalja ispitivanja kao desorpcioni agens odabrana 0,1 mol/L HCl.



Slika 5.53 Uklanjanje Pb(II) jona upotrebom različitih desorpcionih agenasa

Nakon odabira desorpcionog agenasa urađeni su eksperimenti desorpcije sa tim agensom za sve tri vrste ispitivanih jona teških metala u tri ciklusa i rezultati su prikazani na 5.54.



Slika 5.54 Sorpcija/desorpcija ispitivanih jona metala kroz tri ciklusa ($C_i=1\text{mmol/L}$, kontaktno vreme 120 minuta, temperatura 298 K, odnos čvrsto/tečno 0,1g/50mL)

Kao što se sa slike vidi već nakon prvog desorpcionog ciklusa ostvarena je visoka efikasnost desorpcije (98 % kod sva tri ispitana metala), koja nakon tri ciklusa za sve tri vrste ispitivanih jona iz rastvora neznatno opada i iznosi 96, 95 i 95% za Pb(II), Cu(II) i Zn(II) jone, respektivno. Ovakvi rezultati ukazuju na to da joni metala nisu jakim silama vezani za KKM. Bazirajući se na ovim rezultatima biosorbent KKM može se efikasno regenerisati pomoću odabrane kiseline (0,1 mol/L HCl) i kao takav pogodan je za rekuperaciju ispitivanih metala. Nakon desorpcije, metali se mogu odvojiti iz kiselog rastvora u čistom obliku elektrolizom ili hemijskom precipitacijom ako izdvajanje ovih metala nije od značaja (Mitić, 2012). Nakon desorpcije, regenerisani biosorbent može da se odloži bez bojazni da sadrži teške metale i kao takav ekološki je prihvatljiv.

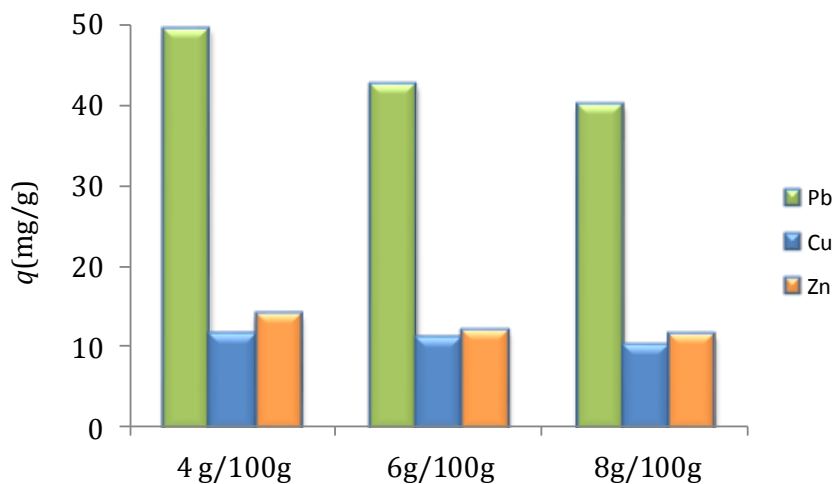
5.6 Imobilizacija biomase KKM

Prethodna ispitivanja su pokazala da je KKM efikasan u uklanjanju teških metala. Međutim, nedostatak može da bude to što su čestice male veličine, pa se kod praktične primene mogu javiti problemi koji se odnose na gubitak mase nakon regeneracije i otežanu separaciju sitnih čestica upotrebljene biomase iz tretiranog efluenta. Ovo se može rešiti ili korišćenjem čestica veće granulacije ili

imobilizacijom na određeni način. U poglavlju 5.3.1 je pokazano da veća granulacija čestica ima manji adsorpcioni kapacitet, stoga je imobilizacija bolje rešenje. S tim što je važno da primenjena imobilizacija nema negativan uticaj na kapacitet vezivanja jona teških metala. S obzirom da je poznato da prirodni polisaharidi imaju visoki afinitet prema teškim metalima (*Mahamadi i Zambara, 2012*) njihova upotreba može biti zanimljiva. Prema podacima kompanije Sigma (www.sigmaaldrich.com/05.03.2016) koja se bavi prodajom hemikalija data je lista materijala koji se koriste u svrhu imobilizacije prema rastućim cenama: alginat, agar, silika gel, polisulfoni, agarosni gel i poliakrilamid (*Chatterjee i Schiewer, 2014*). Za imobilizaciju biosorbenta KKM odabran je natrijum alginat.

Predmet ovog istraživanja je ispitivanje mogućnosti finalne formulacije biosorbenata KKM kombinovanjem sa polimerom Na-alginatom i bentonitom kao vezivnim sredstvom, unapređenih svojstava visoke efikasnosti i otpornosti, u obliku granula pogodnim za primenu u realnim efluentima.

Najpre je ispitan uticaj odnosa biomase KKM i alginata na sorpciju ispitivanih jona, a dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.55.



Slika 5.55 Uticaj odnosa količine KKM i 2% alginata na sorpcioni kapacitet imobilisane biomase

Na grafiku se uočava da alginat ima pozitivan uticaj na sorpciju ispitivanih jona teških metala, te se adsorpcioni kapacitet smanjuje sa smanjenjem udela alginata. Pošto dobijene granule treba da imaju veličinu koja je primenjiva za praktičan rad, prečnici dobijenih granula su izmerene pomoću nonijusa (merenje

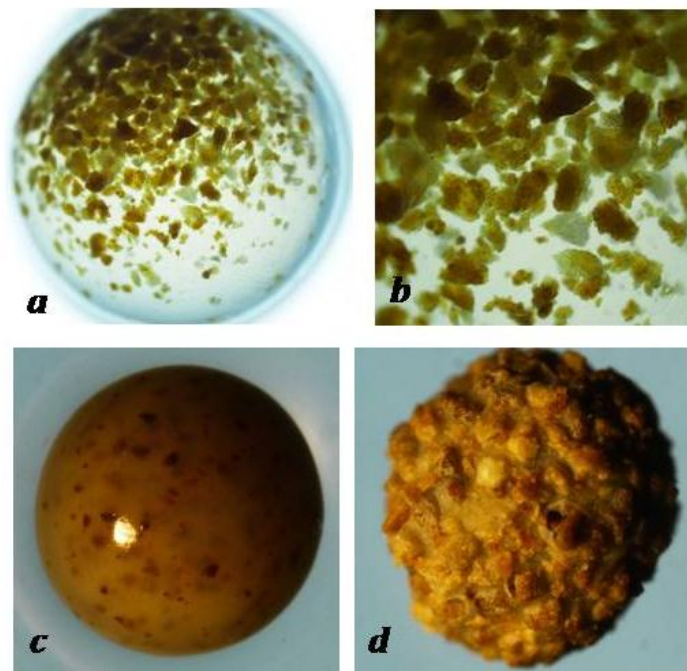
je vršeno na uzorku od 50 granula i izraženo je kao srednja vrednost).

Dobijene vrednosti su prikazane u Tabeli 5.25. Na osnovu ovih vrednosti, za dalja ispitivanja su odabrane granule sa udelom biomase KKM od 6g/100g.

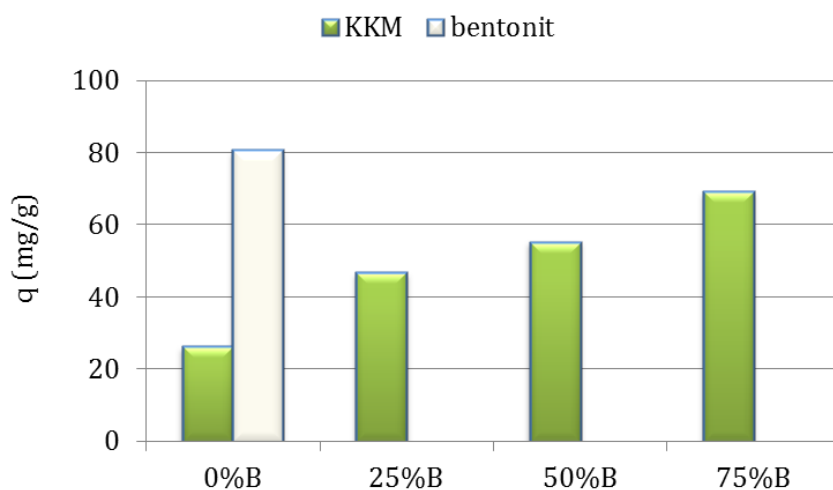
Tabela 5.25 Prečnik granula AKKM u zavisnosti od različitog udela biomase KKM

Odnos KKM i 2% natrijum-alginat	4g/100g	6g/100g	8g/100g
Prečnik (mm)	2,39	2,76	3,00

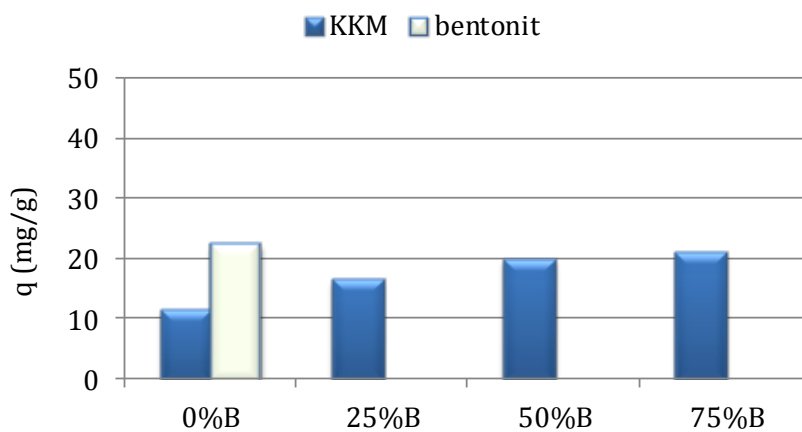
Međutim, na slici 5.56-a i b, se uočava da biomasa nije homogeno raspoređena unutar granula, te je tokom imobilizacije, KKM pomešan sa bentonitom kao vezivnim sredstvom (slike 5.56-c i d). Uticaj bentonita na sorpciju odabranih jona teških metala je ispitan i dobijeni rezultati su predstavljeni na slikama 5.57-5.59.



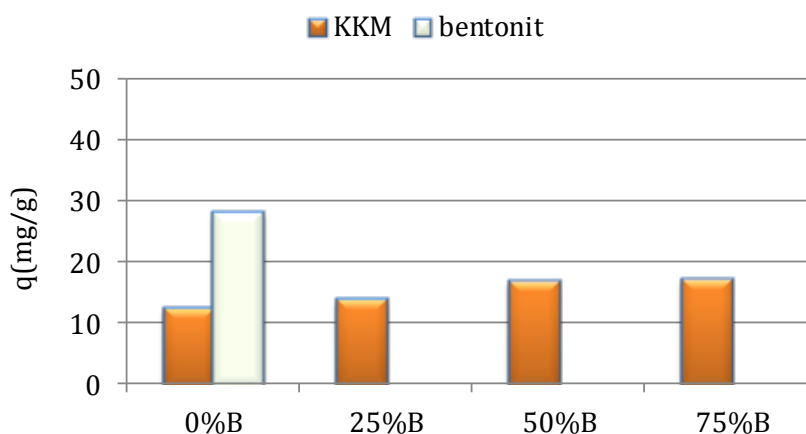
Slika 5.56 -a i b Imobilisana biomasa u alginatu AKKM (odnos KKM i alginata: 6g/100g); Granule imobilisane biomase i bentonita ABKKM pre sušenja (c) i nakon sušenja (d)



Slika 5.57 Uticaj odnosa količine bentonita i KKM na sorpcioni kapacitet Pb(II) jona

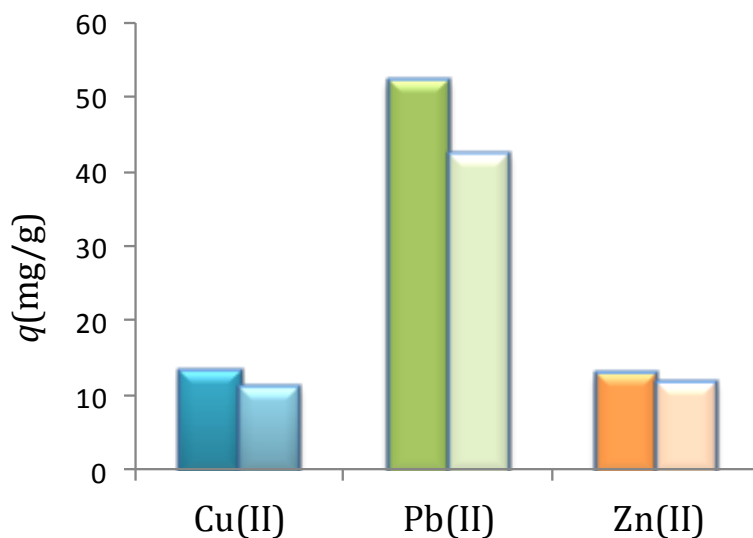


Slika 5.58 Uticaj odnosa količine bentonita i KKM na sorpcioni kapacitet Cu(II) jona



Slika 5.59 Uticaj odnosa količine bentonita i KKM na sorpcioni kapacitet Zn(II) jona

Dobijene granule su ispitane u šaržnom sistemu sa jednodokomponentnim rastvorima jona teških metala i na realnom efluentu. Na slici 5.60 su prikazane razlike u sorpcionim kapacitetima imobilisane KKM u alginatu i imobilisane KKM koja pored alginata ima i bentonit (ispitivani odnos KKM i bentonita je bio 4:1). Uočava se povećanje sorpcionog kapaciteta biomase pomešane sa bentonitom i imobilisane u alginatu (ABKKM), sorpcioni kapacitet je prema jonima olova i bakra povećan za 20%, dok je prema jonima cinka povećan za 10% u odnosu na AKKM.



Slika 5.60 Razlika u sorpcionom kapacitetu imobilisane KKM u alginatu (AKKM- svetlija boja) i imobilisane KKM koja ima i bentonit (ABKKM- tamnija boja). Odnos KKM i alginata: 6g/100g; odnos KKM i bentonita:4:1; Koncentracija rastvora sa Cu(II) i Zn(II)jonima: 60 mg/L i sa Pb(II)jonima: 200 mg/L.

5.7 Da li je biosorpcija pogodna za uklanjanje teških metala iz realnih efluenata?

Bioremediacione metode kao što su bioakumulacija, biosorpcija i fitoremedijacija su prema životnoj sredini sa ekološkog aspekta benigne: ne dovode do sekundarnog zagađenja i ekonomski su isplative. Stoga ne iznenađuje što su toliku pažnju privukle, posebno kada je reč o tretmanu otpadnih voda. Što se tiče biosorpcije, u domenu prečišćavanja otpadnih voda, biosorbenti su prepoznati kao ekonomski i ekološki podobne alternativne jonoizmenjivačke smole. Međutim, zagađene industrijske vode često u svom sastavu sadrže više teških metala različitih koncentracija. Kao posledica ovakve kompleksne sredine, gde postoji veoma visoko izražena kompeticija među jonima, često se dovode u pitanje biosorpcione performanse biosorbenta. Na primer, otpadne industrijske vode često sadrže velike količine lakih metala koji u mnogome ometaju sorpciju ciljanog teškog metala. Stoga, biosorpcioni proces zavisi ne samo od površinskih karakteristika biomase, fizičko-hemijskih karakteristika rastvora kao što su temperatura i pH, već i od količine drugih jona i njihovih koncentracija. Kod mnogih biosorbenta često je dominantni mehanizam uklanjanja jona metala jonoizmenjivački, što za posledicu ima ispuštanje lako izmenjivih jona u vodenu sredinu, koji dalje, mogu da dovedu do promene pH vrednosti, utiču na povećanje provodljivosti i sadržaja suspendovanih materija.

U želji da se ispitaju biosorpcione performanse imobilisane biomase predhodno pomešane sa bentonitom (ABKKM), urađeno je ispitivanje na tri različita uzorka realnog efluenta: otpadne vode iz rudarskog kombinata Trepča, otpadne vode iz rudarsko – topioničarskog basena Bor i otpadne vode iz pogona za uslužnu galvanizaciju. Dobijeni rezultati su predstavljeni u tabeli 5.26.

Tabela 5.26 Hemijski sastav otpadnih voda pre i posle tretmana sa ABKKM

mg/L	Zn	Mg	Ca	K	Cu	Pb
<i>Otpadne vode iz rudarskog kombinata Trepča</i>						
Pre	2.51	150	875	21.2	0.191	0.332
Posle	2.09	136	445	24.5	0.01	/
<i>Otpadne vode iz rudarsko – topioničarskog basena Bor</i>						
Pre	27.6	445	480	1.27	205	0,206
Posle	20.0	374	290	1.76	135	/
<i>Otpadne vode iz pogona za uslužnu galvanizaciju</i>						
Pre	9.0	19.2	64	21	0.251	/
Posle	3.19	13.2	50	20.6	0.03	/

Evidentan je potencijal koji upotrebljeni biosorbenat ima za prečišćavanje realnih efluenta. Očigledno, postoji kompeticija među metalima i objašnjenje treba potražiti u delu 5.4 gde je opisan međusobni uticaj jona metala na proces biosorpcije. Sa slike 5.51 se vidi da jonski radijus raste u sledećem nizu: $Mg^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > Pb^{2+}$; da radijus hidratisanih jona opada u sledećem nizu: $Zn^{2+} > Mg^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > Pb^{2+}$ i da elektronegativnost raste sledećim redom: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$. Kada se uzme u razmatranje veličina jonskog i jonskog hidratisanog radijusa, kao i elektronegativnosti, moguće je objasniti rezultate iz tabele 5.26 gde se kao posledica kompeticije među jonima metala, uočava najmanje uklanjanje cinka. Potrebno je pomenuti da je najviše ovog metala uklonjeno iz otpadnih voda pogona za galvanizaciju iz razloga što je koncentracija drugih jona bila mnogo manja. Imobilisana biomasa je uticala da se značajno smanji sadržaj kalcijuma u svim uzorcima, kao i bakra, sem u slučaju plavih voda iz rudarsko – topioničarskog basena Bor gde je koncentracija ovog metala prilično visoka. Koncentracije metala u uzorcima su određivane metodom AAS, a sadržaj olova je bio ispod granice detekcionog limita ove metode.

Slične rezultate su dobili i drugi istraživači. Na primer, Vijayaraghavan i sar. (2006) je poredio biosorpcioni potencijal *Sargassum wightii* prema jonima nikla u vodenom rastvoru i u realnom efluentu i kao rezultat pokazalo se da je kompleksna priroda realnog efluenta značajno uticala na smanjenje biosorpcionog potencijala ove alge, zbog visoke kompeticije među jonima.

Biosorpcija može da bude adekvatna metoda u slučaju kada uklanjanje jona teških metala nije specifično, već je od značaja da se kvalitet vode generalno

poboljša, pa je stoga važno naći adekvatnu primenu. Jedna od ideja je da se proces biosorpcije koristi za prečišćavanje otpadnih voda iz hemijskih laboratorija. Sa jedne strane pomenute otpadne vode su dovoljno opterećene polutantima da bi se direktno ispuštale u kanalizacioni sistem, dok sa druge strane u pitanju su najčešće vrlo razblaženi rastvori za čiji tretman upotreba biosorpcije je opravdana i adekvatna. Vijayaraghavan i Joshi (2013) su uspešno upotrebili biosorbent na bazi alge *Sargassum* sp. u cilju prečišćavanja laboratorijskih otpadnih voda koje nastaju upotrebom metode indukovanе kuplovane plazme sa optičkim emisionim spektrofotometrom (ICP-OES).

Biosorpcija može da ponudi tehnička rešenja u problematici koja je tek od skoro postala aktuelna u svetu a to je problem oticanje atmosferskih voda u urbanim sredinama, koje osim što su obilne, često transportuju značajne količine suspendovanih čestica, organskih čestica i metala sa površina urbanog zemljišta. Tek od skoro se pojavila svest o štetnom delovanju oticanja atmosferskih voda na kvalitet vode recipijenta, tako da se teži ka poboljšanju kvaliteta ovih voda pre njihovog upuštanja u recipijent, što se postiže usvajanjem metoda koje su se u praksi pokazale kao najefikasnije (engl. Best Management Practise) (*Sofilj, 2015*). Ove metode se baziraju na biofiltraciji (bioretencioni sistemi) koji vrše filtriranje ove vode kroz gustu vegetaciju zajedno sa vertikalnim filterima sačinjenim od peska, kore i komposta. Usled povišenog sadržaja teških metala u ovim vodama upotreba ovakvih filtera često se dovodi u pitanje. Biosorbenti koji imaju dobar afinitet prema teškim metalima, koji brzo uklanjaju teške metale čak i u uslovima velikog protoka, koji imaju dobra mehanička svojstva mogu da se dodaju u ovakve filtere. Moguće je dodati poseban sloj sačinjen od adekvatnog biosorbenta i to nakon sloja peska koji bi u tom slučaju imao funkciju da zadrži suspendovane čestice. Jednom kada biosorbent veže metale za sebe, oni se neće lako isprati čak i u slabo kiselim uslovima tipičnim za kišnicu (*Vijayaraghavan i Balasubramanian, 2015*).

U poslednje vreme u svetu je trend građenja zgrada sa takozvanim "zelenim krovovima", za koje su istraživači ispitujući kvalitet voda koje otiču sa ovakvih površina, utvrdili da imaju značajno povišene koncentracije teških metala (*Berndtsson i sar. 2006*). I ovde je biosorpcija dobar kandidat da ponudi adekvatno

rešenje. Moguće je da se u zemljište na "zelenim krovovima" dodaju adekvatni biosorbenti, koji bi vršili ujedno i funkciju adsorbenata i funkciju đubriva (*Vijayaraghavan i Balasubramanian, 2015*).

Slično navedenim primerima, neophodno je da istraživači indentifikuju gde bi to biosorpcija našla adekvatnu primenu u zaštiti životne sredine, te da se njeni nedostaci (kao što su: neselektivnost prema metalima, luženje zemnoalkalnih i alkalnih metala i neizvestan životni ciklus bisorbenta) pretvore u njene prednosti.

6. ZAKLJUČAK

Otpadna biomasa (endokarp koštica kajsija-*Prunus armeniaca* L.) iz procesa prerade voća je ispitana u svrhu uklanjanja jona teških metala (Cu(II), Zn(II) i Pb(II)). Pošto je prirodni materijal (KK) pokazivao mali sorpcioni kapacitet prema ispitivanim jonima, materijal je podvrgnut modifikaciji. Odabran je bazni tretman i određeni su optimalni parametri modifikacije: početna koncentracija NaOH 1 mol/L; odnos čvrsto/tečno 1:20; vreme kontakta 180 minuta i dobijen je modifikovani materijal KKM.

Izvršena je uporedna karakterizacija oba materijala. Hemijske analize su potvrdile da je posledica baznog tretmana, smanjeni udeo komponenti rastvornih u acetonu (2,56% kod KK i 1,41% kod KKM) i razlaganje hemiceluloze (19,23% kod KK i 3,52% kod KKM). Rezultati elementarne analize pokazali su da se oba materijala u najvećem delu sastoje iz ugljenika, kiseonika i vodonika. Zbog malog sadržaja proteina (1,57 i 1,12% kod KK i KKM, respektivno) udeo azota je neznatan (0,12 i <0,1% kod KK i KKM, respektivno) a sumpora uopšte nema. Udeo metala posle modifikacije se uglavnom smanjio, sem u slučaju magnezijuma koji je najverovatnije bio vezan u hemicelulozi.

Pomeranje tačke nultog naelektrisanja sa $pH_{PZC}=4,59$ kod KK na $pH_{PZC}=5,71$ kod KKM, ukazuje da je površina biosorbenta KKM postala baznija nakon modifikacije. Boehm-ove titracije su takođe, potvrdile da je došlo do promena u naelektrisanju površine KKM, jer nakon modifikacije sadržaj ukupnih baznih grupa je skoro 10 puta veći nego kod KK (0,309 mmol/g i 0,037 mmol/g).

Na SEM mikrografijama se vide promene do kojih je došlo nakon baznog tretmana a ogledaju se u tome što je struktura materijala rapavija i na izgled krta, usled uklanjanja voskova, masti i ostalih nečistoća. Na EDX spektru native biomase KK uočava se prisustvo jona ugljenika, kiseonika i kalijuma, dok je EDX spektar KKM pokazao da kalijumovih jona nema više i da ovaj materijal karakteriše prisustvo jona natrijuma. Na SEM mikrografijama nakon sorpcije metala vidi se da dolazi do morfoloških promena na površini KKM. Joni natrijuma se nakon sorpcije

sve tri vrste metala gube, što sugeriše da je jedan od mehanizama sorpcije teških metala jonska izmena između natrijumovih jona i jona ispitivanih metala.

Živinom porozimetrijom je pokazano da je nakon baznog tretmana kod KKM, u odnosu na KK, došlo do porasta poroznosti (sa ~25 na ~30%,) kao posledica povećanja zapremine pora (sa 218 na 270 mm³/g). Ovo se desilo zbog delimičnog rastvaranja nekih od komponenti (hemiceluloze) dejstvom NaOH, što je dovelo da na takvim mestima ostanu prostori – pore.

FTIR spektri su pokazali četiri trake karakteristične za lignocelulozne materijale: 3400-3200 cm⁻¹ (OH), ~ 1700 cm⁻¹ (C=O), ~ 1200 cm⁻¹ (C-O-C) i ~1050 cm⁻¹ (C-O-(H)). Nakon modifikacije traka na 1732 cm⁻¹ (kod KK) je kod KKM nestala, dok je traka na 1639 cm⁻¹ značajno redukovana. Ovo ilustruje efekat koji baza ima na prirodni materijal, dovodeći do degradacije hemiceluloze, jer je traka na 1732 cm⁻¹ karakteristična za veze zastupljene u hemicelulozi, u kompleksu hemiceluloza-lignin, kao i kod voskova i masti. Takođe, intenzitet traka na 1233 cm⁻¹ (koji ukazuje na C-O-C valenciona vibraciju aril-alkil etarska veza) je drastično opao i na njeno mesto kod KKM su se pojavile dve trake manjeg intenziteta na 1266 i 1227 cm⁻¹, što potvrđuje alkalnu depolimerizaciju lignina.

Na FTIR spektru smanjenje intenziteta traka u regionu oko 3400 cm⁻¹ i u predelu 1100 - 1000 cm⁻¹ ukazuje na smanjeni udeo -OH grupa kod KKM, što može da se objasni izmenom protona sa jonima natrijuma u okviru -OH grupa, kao posledica tretmana sa 1 mol/L NaOH.

Najupadljivije promene nakon biosorpcije teških metala od strane KKM jesu promene intenziteta traka u oblasti 3500-3000 cm⁻¹ i 1200 do 1000 cm⁻¹ što ukazuje da -OH grupa učestvuje u vezivanju jona ispitivanih metala.

Da bazni tretman uklanja prirodne voskove, lignin i hemicelulozu sa površine celuloznih fibrila potvrdio je rezultat rendgenske difrakcione analize kojom je ustanovljeno da je kod KKM došlo do povećanje indeksa kristaliniteta (*CrI* je 39,2 i 47%, za uzorke KK i KKM, respektivno).

Termička razgradnja ispitivanog lignoceluloznih materijala KK i KKM pokazuje da se najveći gubitak mase (90,51 i 90,37 % kod KK i KKM, respektivno) dešava u opsegu od 200 do 700°C i posledica je degradacije lignoceluloznih komponenti. Razgradnja organske materije se dešava iz dva dela, na šta ukazuju

dva egzotermna pika. Niži temperaturni režim utiče na razlaganje hemiceluloze i na početno razlaganje celuloze, dok viši režim više ima uticaja na kasniju fazu razlaganja celuloze i na lignin koji se postepeno i sporo razlaže. Rezultati su pokazali da je KKM manje stabilan, u odnosu na KK, na termičku razgradnju.

KKM je ispitan kao biosorbent za uklanjanje Cu(II), Zn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora. Ispitani su osnovni parametri koji utiču na proces biosorpcije (pH, kontaktno vreme, koncentracija biosorbenta, granulacija). Utvrđeni su optimalni parametri: granulacija <0,8mm, pH=5,0, odnos čvrsto/tečne faze 0,1g/50mL i vreme kontakta 120 minuta.

Eksperimentalno dobijeni rezultati sorpcije na KKM i kod sva tri ispitivana jona metala, bolje se opisuju Freundlich-ovim modelom, ukazujući da je površina biosorbenta KKM heterogena i da se vezivanje jona odvija na složen način. Ovo su potvrdila i kinetička ispitivanja (velika usaglašenost eksperimentalno dobijenih rezultata sa modelom pseudo drugog reda) ukazujući da se uklanjanje ispitivanih jona teških metala odvija po složenom mehanizmu koji uključuje i hemisorpciju i jonsku izmenu. Rezultati ispitivanja su pokazali da se jonskom izmenom kod KKM dominantno izmenjuju joni natrijuma sa ispitivanim katjonima. Rezultati ispitivanja modela međučestične difuzije potvrdila su da se vezivanje metala odvija većim delom na površini, tj. dolazi do jonske izmene natrijumovih jona (koji su lako izmenjivi i najslabije vezani) sa jonima metala sa najdostupnijih mesta na površini biosorbenta, a zatim se adsorpcija dešava i na manje dostupnim mestima unutar pora, istim ili drugačijim mehanizmom.

Sa porastom temperature raste sorpcioni kapacitet za sve ispitivane metale. Negativna vrednost promene slobodne Gipsove energije ukazuje na to da je proces vezivanja ispitivanih jona metala spontan, dok pozitivna vrednost promene entalpije ukazuje na to da je proces endoterman. Pozitivna vrednost standardne entropije ukazuje na to da tokom procesa vezivanja ispitivanih jona dolazi do povećanja stepena neuređenosti na granici čvrsto/tečno.

Međusobni uticaj jona metala na efikasnost biosorpcije ispitan je u binarnim i ternarnim sistemima i uočeno je da je supresija sorpcije drugim jonima metala najmanje izražena kod olova dok je najviše izražena kod cinka. Rezultati dobijeni

tokom ovih ispitivanja pokazali su da adsorpcija jona na KKM opada u sledećem nizu: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II).

Bazirajući se na rezultatima dobijenim iz sorpciono/desorpcionih eksperimenata biosorbent KKM se može efikasno regenerisati pomoću odabrane kiseline (0,1 mol/L HCl) i kao takav pogodan je za rekuperaciju ispitivanih metala. Nakon desorpcije, regenerisani biosorbent može da se odloži na ekološki prihvatljiv način bez bojazni da sadrži teške metale.

Radi praktične primene biomasa KKM je inkapsulirana natrijum alginatom i bentonitom kao vezivnim sredstvom. Dobijene granule su ispitane u šaržnom sistemu i na sledećim realnim efluentima: otpadne vode iz rudarskog kombinata Trepča, otpadne vode iz rudarsko – topioničarskog basena Bor i otpadne vode iz pogona za galvanizaciju. Imobilisana biomasa je uticala da se značajno smanji sadržaj kalcijuma u svim uzorcima, kao i bakra, sem u slučaju plavih voda iz rudarsko – topioničarskog basena Bor gde je koncentracija ovog metala prilično visoka.

7. LITERATURA

- Abdolali, A., Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C., Tung, K.L., Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Bioresource Technology*, 160 (2014) 57–66.
- Aksu Z., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 38 (2002) 89-99.
- Alcamo J., Transboundary Air Pollution in Central Europe and Eastern Europe, in: Alcamo, J. (ed) *Coping with Crisis in Eastern Europe's Environment*, IIASA Book, Parthenon Publishing Group, Carnforth, (1992) 87-101.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A.A., Khraisheh, M. A., Walker, G. M., Sorption of Zn(II), Pb(II) and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40 (2006) 2645–2658.
- Altun T., Pehlivan E., Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solutions by Walnut, Hazelnut- and Almond-Shells. *Clean* 35 (2007) 601 – 606.
- Amine Moubarik, Nabil Grimi, Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution, *Food Research International*, 73 (2015) 169–175.
- Amonette, J.A., Rai, D., Identification of noncrystalline (Fe,Cr)(OH)₃ by Infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* 38 (1990) 129-136.
- Antal, M. J., Friedman, H. L. and Rogers, F. E., Kinetics of Cellulose Pyrolysis in Nitrogen and Steam. *Combustion Science and Technology*, 21, (1980) 141-152.
- Anterola A. M., Jeon J. H., Davin L. B., Lewis N. G., Transcriptional control of monolignol biosynthesis in *Pinus taeda*: factors affecting monolignol ratios and carbon allocation in phenylpropanoid metabolism. *The Journal of Biological Chemistry*, 277 (2002) 18272-18280.

- Asadi F., Shariatmadari H., Mirghaffari N., Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater. *Journal of hazardous materials*, 154 (2008) 451-458.
- Atalla, R.H., The structures of cellulose, in *Materials interactions relevant to the pulp, paper, and wood industries: Proceedings*, Eds. D. F. Caulfield, J. D. Passaretti, S. F. Sobczynski, Materials Research Society symposium, 1990 April 18-20, San Francisco, CA. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 197 (1990) 89-98.
- Aydin, H., Bulut, Y., Yerlikaya, C., Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 87 (2008) 37-45.
- Balaban, M., Ucar, G., The effect of the duration of alkali treatment on the solubility of polyoses. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 23 (1999) 667-671.
- Balisterieri, L.S., Chao, T.T. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (1990) 739-751.
- Bartinicki, J., Modzelewski, H., Szewczyk-Bartnicki, H., Saltbones, J., Berge, E., Bot, A., An Eulerian Model for Atmospheric Transport of Heavy Metals over Europe: Model Development and Testing, Det Norske Meteorologiske Institutt, Technical Report no 117, Oslo (1993).
- Bayramoglu G., Altintas B., Arica M. Y., Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chemical Engineering Journal*, 152 (2009) 339-346.
- Ben Sghaier A.E.O., Chaabouni Y., Sakli F., Morphological and crystalline characterization of NaOH and NaOCl treated *Agave americana* L. fiber, *Industrial crops and products*, 36 (2012) 257-266.
- Berndtsson, J.C., Emilsson, T., Bengtsson, L., The influence of extensive vegetated roofs on runoff water quality, *Science of the Total Environment*, 355 (2006) 48-63.
- Bilal M., Ali Shah, Ashfaq T., Gardazi S.M.H., Tahir A.A., Pervez A., Haroon H., Mahmood Q., Waste biomass adsorption for copper removal from industrial

- wastewater - A review, *Journal of Hazardous Materials*, 263 (2013) 322-333.
- Bingzheng Li, Characterization of Pore Structure and Surface Chemistry of Activated Carbons – A Review, *Fourier Transform - Materials Analysis*, Dr Salih Salih (Ed.), ISBN: 978-953-51-0594-7, InTech, DOI: 10.5772/37460 (2012).
- Blazquez, G., Martin-Lara, M.A., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G., Calero, M., Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 1741–1750.
- Bobleter, O., Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Progress in Polymer Science*, 19 (1994) 797–841.
- Boehm, H.P., Functional groups on the surface of solids, *Angewandte Chemie, International edition*, 5 (1966) 533-622.
- Bornscheuer U., Buchholz K., Seibel J., Enzymatic degradation of (ligno)cellulose, *Angewandte chemie international edition*, 53 (2014) 10876-10893.
- Bovan A.B., Barać Stojanović M., Dalmacija B., Radovanović Jovin H., Korišćenje i tretman komunalnih i industrijskih otpadnih voda u RS, izdavač Centralno-evropski forum za razvoj, CEDEF, Pokrajinski Sekretarijat za urbanizam, graditeljstvo i zaštitu životne sredine (2015).
- Brierley, J.A., Production and application of a Bacillus - based product for use in metals biosorption. In B. Volesky (Ed.), *Biosorption of heavy metals*. Boca Raton: CPC Press (1990) 305-311.
- Brierley, J.A., Brierley, C.L., Goyak, G.M., AMT-BIOCLAIM: A new wastewater treatment and metal recovery technology. In R.W. Lawrence, R.M.R. Branion, H.G. Ebner (Eds.), *Fundamental and applied biohydrometallurgy* Amsterdam: Elsevier. (1986) pp. 291-308.
- Bulut, Y. Aydin, H., A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination* 194 (2006) 259-267.
- Bulut, Y., Tez, Z., Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Science*, 19 (2007a) 160–166.
- Bulut, Y., Tez, Z., Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond *Journal of hazardous materials*, 149 (2007 b) 35-41.

- Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead, *Ecological Engineering* 58 (2013) 344-354.
- Chakraborty Sagnik, Chowdhury Shamik, Das Saha Papita, Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 86 (2011) 1533– 1541.
- Chatterjee, A., Schiewer, S., Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns, *Chemical engineering journal* 244 (2014) 105-116.
- Chen, J.P., Chen, W.R., Hsu, R.S., Biosorption of copper from aqueous solutions by plant root tissues. *Journal of fermentation and bioengineering*, 81 (1996) 458-463.
- Cheung W.H., Szeto Y.S., McKay G., Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 2897-2904.
- Coelho G.F., Gonçalves A.C., Tarley C.R.T., Casarin J., Nacke H., Francziskowski A., Removal of metal ions Cd(II), Pb(II) and Cr(III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L., *Ecological Engineering* 73 (2014) 514-525.
- Coleman, N.T.; McClung, A.C., Moore, D.P. Formation constants for Cu(II)-peat complexes. *Science*, 123 (1956) 330-331.
- Daković, A., Adsorpcija mikotoksina na mineralnim adsorbentima. Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju: doktorska disertacija (2001).
- Dalmacija, B., Agbaba, J., Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi, Prirodno-matematički fakultet, (2008) Novi Sad.
- Davis, T.A., Llanes, F., Volesky, B., Mucci, A., Metal selectivity for *Sargassum* spp. and their alginates in relation to their α -L-guluronic acid content and coformation. *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 261-267.
- de Groot, B., Alkaline hemp woody core pulping - impregnation characteristic, kinetic, modelling and papermaking qualities. Ph Thesis, Laandbouwuniversiteit (1998) Wageningen, Netherlands.

- Demiral, I., Kul, S.C., Pyrolysis of apricot kernel shell in fixed-bed reactor: characterization of bio-oil and char. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 107, (2014) 17-24.
- Demirbas, O., Karadag, A., Alkan, M., Dogan, M., Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 677–684.
- Dietmar S., The Rise and Fall of Tetraethyllead. 2, *Organometallics*, 22 (2003) 5154-5178.
- Douglas D. Stokke, Qinglin Wu, Guangping Han, Christian V. Stevens (Eds) *Introduction to wood and natural fiber composites*, John Wiley & Sons, Ltd. Published by John Wiley & Sons, Ltd. (2014).
- Dubinin, M.M., The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews* 60 (1960) 235-241.
- Đurić, B., *Gajenje kajsije. Partenon*, (1999) Beograd.
- Eccles, H., *International Biodeterioration and Biodegradation*, 35 (1995) 5-16.
- Faix, O., Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy, *Holzforschung*, 45 (1991) 21-27.
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A., Athar, M., Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101 (2010) 5043–5053.
- Faulon, J., Carlson G.A., A three-dimensional model for lignocellulose from gymnospermous wood. *Organic Geochemistry* 21 (1994) 1169-1179.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., Ismadji, S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 616–645.
- Fengel D., Wegener G., *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter & Co (1983) New York.
- Fengel, D., Wegener, G., *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. De Gruyter, (1984) Berlin.

- Fernfindez, J.B., Felizon, B., Heredia, A., Guillen, R., Jimenez, A., Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. *Bioresource Technology* 68 (1999) 121–132.
- Figueira M.M., Volesky, B., Ciminelli, V.S.T., Roddick, F.A., Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Research* 34 (2000) 196-204.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*, 50 (2006) 132–140.
- Flora SJS, Saxena G, Gautam P, Kaur P, Gill KD., Lead induced oxidative stress and alterations in biogenic amines in different rat brain regions and their response to combined administration of DMSA and MiADMSA. *Chemico-Biological Interactions* 170 (2007) 209–220.
- Fourest, E. Serre, A. Roux, J.C., Contribution of carboxyl groups to heavy metal binding sites in fungal wall. *Toxicological and Environmental Chemistry* 54 (1996) 1-10.
- Gadd, G.M., Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84 (2009) 13–28.
- Gala, A. Sanak-Rydlewska S., The use of organic waste for removing Pb²⁺ ions from aqueous solution, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 25 (2009) 47-58.
- Gardea-Torresdey, J. L., Becker-Hapak, M. K., Hosea, J. M., Darnall, D. W., Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. *Environmental Science and Technology*, 24 (1990) 1372–1378.
- Garner, W., *Textile Laboratory Manual*, American Elsevier P. K. I. New York (1966) 92-93.
- Garnham, G. W., The use of algae as metal biosorbents. In: *Biosorbents for metal ions*. Wase, J., & Forster, C. (Ed.). CRC Press, (1997) London, 11–37.
- Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C., Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 239–259.

- Golubović Đikanović D. Strukturna ispitivanja ćeliskog zida i lignina različitog porekla – Doktorska disertacija Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju (2013).
- Gorgievski M., Božić D., Stanković V., Štrbac N., Šerbula S., Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions biosorption using wheat straw. *Ecological Engineering*, 58 (2013) 113– 122.
- Grabber, J.H., How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability? A review of cell wall model studies. *Crop Science* 45 (2005) 820–831.
- Gray, M.C., Converse, A.O., Wyman, C.E., Sugar monomer and oligomer solubility. Data and predictions for application to biomass hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, (2003) 179–193.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T., Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5 (1966) 212–223.
- Hameed, B.H. Ahmad, A.L. Latiff, K.N.A., Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 143-149.
- Harmsen, P.F.H., Huijgen, W.J.J., Bermúdez López, L.M., Bakker, R.R.C., Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass, Food & biobased research, (2010) <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2010/e10013.pdf>.
- Hart, B.T., Hines, T., Trace elements in rivers. In „Trace elements in natural waters“ (1995).
- Harvey L.J., McArdle H.J., Biomarkers of copper status: a brief update. *Journal of Nutrition Cambridge Journals*, 99 (2008) 10–13.
- Hattula, T., Effect of kraft cooking on the ultra structure of wood cellulose. *Paperi ja Puu*, 68 (1986) 926–931.
- Hillel, D., *Environmental Soil Physics*. Academic Press, (1998) San Diego, CA.
- Ho, Y. S., Huang, C. T., Huang, H. W., Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry*, 37 (2002) 1421– 1430.

- Hoang, Y., Ofomaja, A.E., Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *Journal of Hazardous Materials* 129, (2006) 137-142.
- Hossain, M.A., Ngo, H.H., Guo, W.S., Nguyen, T.V., Biosorption of Cu(II) from water by banana peel based biosorbent: Experiments and models of adsorption and desorption. *Journal of Water sustainability*, 2 (2012) 87-104.
- Hosseini, S., Malekbala, R.M., Hosseini, S., Babadi, F.E., Balavandy, S.K., Shavandi M.A., Biosorption of azoimide on almond integument: Kinetics, isotherm and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 696–702.
- <http://faostat3.fao.org/>15.12.2015
- <http://www.atsdr.cdc.gov/>22.02.2016
- http://www.bio.bg.ac.rs/materijali_predmeta/celijski-zid-2015.pdf/20.01.2016
- <http://www.cedeforum.org/>23.02.2016
- <http://www.greenpartnerships.eu/wp/wpcontent/uploads/Biomasa31.pdf/>12.10.2015
- <http://www.sepa.gov.rs/>04.12.2015).
- <http://www.sepa.gov.rs/>05.01.2016
- http://www.tf.ni.ac.rs/IPA_Bul_Ser/PDF6.pdf/12.10.2015
- <http://www.webelements.com/calcium/electronegativity.html/>18.03.2016.
- <http://www.sigmaaldrich.com/>05.03.2016.
- Iqbal M., Saeed A., Zafar S.I., FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. *Journal of Hazardous Material*, 164 (2009) 161-171.
- VanDyk, J.S. Gama, R. Morrison, D. Swart, S. Pletschke, B.I., Food processing waste: Problems, current management and prospects for utilization of the lignocellulose component through enzyme synergistic degradation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 26 (2013) 521–531.
- Jacobs, L.A., von Gunten, H.R., Keil, R., Kuslys, M., Geochemical changes along a river-groundwater infiltration flow path: Glattfelden, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52 (1988) 2693-2706.

- Jeffers, T.H., Bennett, P.G., Corwin, R.R., Biosorption of metal contaminants using immobilised biomass - field studies. US Bureau of Mines, Report of investigations 9461, (1993).
- Jonas, R., Farah, L.F., Production and application of microbial cellulose, *Polymer Degradation and Stability*, 59 (1998) 101-106.
- Kastori R., Teški metali u životnoj sredini, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo (1997) Novi Sad.
- Kazemipour, M. Ansari, M. Tajrobehkar, S. Majdzadeh, M. Kermani H.R., Removal of lead, cadmium, zinc and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell and apricot stone. *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008) 322-327.
- Kim, T.H., Kim, J.S., Sunwoo, C. Lee, Y.Y., Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia. *Bioresource Technology*, 90 (2003) 39-47.
- Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A., Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 3358-3393.
- Kobya M., Demirbas E., Senturk E., Ince M., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource Technology* 96 (2005) 1518-1521.
- Kolpak, F.J., Blackwell, J., Determination of the structure of cellulose II, *Macromolecules*, 9 (1976) 273-278.
- Kondo, T., Hydrogen bonds in cellulose and cellulose derivatives, in *Polysaccharides: structural diversity and functional versatility*, Ed. S. Dumitriu, Marcel Dekker, New York, (2005) 69-98.
- Kostić M.M., Sinteza i karakterizacija ksantovanih biosorbenta i njihova primena za uklanjanje katjonskih polutanata iz vodenih rastvora, Doktorska disertacija, Univerzitet u Nišu, Prirodno matematički fakultet (2014).
- Kostić M., Radović M., Mitrović J., Antonijević M., Bojić D., Petrović M., Bojić A., Using xanthated *Lagenaria vulgaris* shell biosorbent for removal of Pb(II) ions from wastewater. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 11 (2014) 565-578.

- Kostić, M. Radović, M. Mitrović, J. Bojić, D. Milenković, D. Bojić A., Application of new biosorbent based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell for the removal of copper(II) from aqueous solutions: Effects of operational parameters. *Hemijska Industrija* 67 (2013) 559-567.
- Kragović M. Daković A., Milićević S., Sekulić Ž., Milonjić S., Uticaj sorpcije organskog katjona na tačku nultog naelektrisanja prirodnog zeolite. *Hemijska Industrija*, 63 (2009) 325-330.
- Kragović M.M., Uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III) modifikovanog zeolite, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, doktorska disertacija (2014).
- Krässig, H.A., Cellulose: structure, accessibility and reactivity, Gordon and Breach Science Publishers (1996) New York.
- Krässig, H., Schurz J., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, Weinheim, Germany, Wiley-VCH (2002).
- Krässig, H.A., Effect of structure and morphology on accessibility and reactivity, in Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity, Ed. H. A. Krässig, Gordon and Breach Science Publishers, Yverdon, 11 (1993) 167-324.
- Kratochvil D., Volesky B., Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass, *Water Research*, 32 (1998) 2760-2768.
- Krishnani, K.K., Meng, X., Christodoulatos, C., Boddu, V.M., Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 1222-1234.
- Kumar, J., Balomajumder, C., Mondal, P., Application of agro-based biomasses for zinc removal from wastewater - a Review. *Clean - Soil, Air, Water*, 39 (2011) 641-652.
- Kuyucak, N., Feasibility of biosorbents application. In: Biosorption of heavy metals. Volesky, B. (Ed.) CRC press, Florida (1990) 372-378.
- Lairez D., Cathala B., Monties B., Bedos-Belval F., Duran H., Gorrichon L., Aggregation during coniferyl alcohol polymerization in pectin solution: A biomimetic approach of the first steps of lignification. *Biomacromolecules*, 6 (2005) 763-774.

- Langan, P., Nishiyama, Y., Chanzy, H., A revised structure and hydrogen bonding system in Cellulose II from a Neutron fiber diffraction analysis. *Journal of American Chemical Society*, 121 (1999) 9940-9946.
- Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H., Dale, B.E., Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology* (2005) 1081-1099.
- Lawther, J.M., Sun, R., Banks, W.B., Effects of extraction conditions and alkali type on yield and composition of wheat straw hemicellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 60 (1996) 1827-1837.
- Lazarević S.S., Proučavanje uticaja različitih postupaka modifikacije na fizičko-hemijske karakteristike i sorpciona svojstva sepiolita, Doktorksa disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet (2012).
- Leofanti, G. Padovan, M. Tozzola, G. Venturelli, B., Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.
- Levan, S.L., Ross, R.J., Winandy, J.E., Effects of fire retardant chemicals on bending properties of wood at elevated temperatures. Research Paper FPL-RP- 498. Madison, WI: U.S. Department of agriculture, Forest service, Forest Products Laboratory (1990) p.24.
- Lin, K.W., Ladisch, M.R., Voloch, M., Patterson, J.A., Noller, C.H., Effect of pretreatment and fermentation on pore size in cellulosic materials. *Biotechnology and bioengineering*, 27 (1985) 1427-1433.
- Lin, S.Y., Lin I.S., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, Wein-heim, Germany, Wiley-VCH (2002).
- Liu Y., Liu Y.J., Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Separation and Purification Technology*, 61 (2008) 229-242.
- Liu Yu, Wang J., Fundamentals and applications of biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, Nova Science Publishers, Inc, (2009) New York.
- Lopičić, Z.R. Milojković, J.V. Šoštarić, T.D. Petrović, M.S. Mihajlović, M.L. Lačnjevac, Č.M. Stojanović M.D., Uticaj pH vrednosti na biosorpciju jona bakra otpadnom lignoceluloznom masom koštice breskve, *Hemijska industrija*, 67 (2013) 1007-1015.

- Lövgren, I., Sjöberg S., Equilibrium approaches to natural water systems, 7. Complexation reactions of copper(II), cadmium(II) and mercury(II) with dissolved organic matter in concentrated bog-water. *Water Research*, 23 (1989) 327-332.
- Luoma, S.N., Bioavailability of trace metals to aquatic organisms—A review. *Science of the Total Environment*, 28 (1989) 1-22.
- Magnusson, K., Magnusson, M., Ostberg, P., Granberg, M., Tiselius, P., Bioaccumulation of ¹⁴C-PCB101 and ¹⁴C-PBDE 99 in the marine planktonic copepod *Calanus finmarchicus* under different food regimes. *Marine Environmental Research*, 63 (2007) 67–81.
- Mahamadi, C., Zambara, P., Adsorption of Cu(II) from Aquatic Systems using Alginate-Immobilized Water Hyacinth Beads. *European Journal of Scientific Research*, 71 (2012) 581-589.
- Malešev D., Odabrana poglavlja fizičke hemije, Grafopan, (2008) Beograd.
- Mansoorh, S., Tahereh K., Activated Hard Shell of Apricot Stones: A Promising Adsorbent in Gold Recovery. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16 (2008) 112-118.
- Mansoorh, S., Tahereh K., Low-cost adsorbents from agricultural by-products impregnated with phosphoric acid. *Advanced Chemical Engineering Research* 3 (2014) 34-41.
- Marković, S., Stanković, A., Lopčić, Z., Lazarević, S., Stojanović, M., Uskoković, D., Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 716–724.
- Martinez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I., Poch J., Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Material*, 133 (2006) 203-211.
- Matheus, P., Vinicios, P., Mara, Z., Ademir, J.Z., Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 679–685.
- McBride, M.B., Chemisorption and precipitation of inorganic ions, *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford Univ. Press, New York, (1994) 121-168.

- Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., State of the art for the biosorption process-a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170 (2013) 1389–1416.
- Mickovski-Stefanović, V.Ž., Uticaj genotipa i lokaliteta na dinamiku akumulacije teških metala u vegetativnim organima pšenice. Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet. Doktorska disertacija, (2012) Beograd.
- Milatović D., Pomološke osobine i izoenzimski polimorfizam kao elementi za determinaciju sorti kajsije (*Prunus armeniaca* L.). Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet. Doktorska disertacija (2005) Beograd.
- Milatović D., Kajsija, Naučno voćarsko društvo Srbije, (2013) Čačak.
- Miles T.R., Jenkins B.M., Baxter L., Miles T.R.J., Bryers R.W., Oden L.L., Boiler deposits from firing biomass fuels. *Biomass and Bioenergy* 10 (1996) 125-138.
- Milićević S., Adsorpcija jona bakra iz rudničkih otpadnih voda na različitim mineralnim adsorbentima, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet. Doktorska disertacija (2015) Beograd.
- Milojković, V.J., Biosorpcija odabranih teških metala kompostom *Myriophyllum spicatum*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Doktorska disertacija (2015) Beograd.
- Miretzky, P., Cirelli, A.F., Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180 (2010) 1– 19.
- Mishra, S.P., A text book of fibre science and technology, New Age International, (2000) New Delhi.
- Mitić D.L.D., Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet. Doktorska disertacija (2012) Niš.
- Mohanty A.K., Khan M.A., Hinrichsen G., Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute/biopol composites. *Composites Science and Technology* 60 (2000) 1115–1124.
- Monge-Amaya O., Certucha-Barragán M.T., Almendariz-Tapia F.J., Figueroa-Torres G.M., Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Aerobic and

- Anaerobic Biomass, Biomass Production and Uses, Edited by Eduardo Jacob-Lopes and Leila Queiroz Zepka, Publisher: InTech (2015).
- Muhamad, H., Doan, H., Lohi, A., Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺. *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 369–377.
- Nakajima, A., Sakaguchi, T., Uptake and recovery of gold by immobilized persimmon tannin. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 57 (1993) 311-326.
- Nakbanpote, W., Goodman, B.A., Thiraventyan P., Copper adsorption on rice husk derived materials studied by EPR & FTIR. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 304 (2007) 7-13.
- Ndazi, B.S., Karlsson, S., Tesha, J.V., Nyahumwa, C.W., Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38 (2007) 925–935.
- Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y., Nguyen, T.V., Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148 (2013) 574–585.
- Nieboer E., Richardson D.H.S., The replacement of the nondescript term “heavy metal” by biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution Series B*, (1980) 13-26.
- Nikolić G., Mitić Ž., *Praktikum iz fizičke hemije*, Univerzitet u Nišu, Medicinski fakultet, odsek za farmaciju (2007) Niš.
- Nikolić T.J., *Dobijanje biološki aktivnih vlakana na bazi selektivno oksidisane celuloze*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet. Doktorska disertacija (2011) Beograd.
- Niu, C.H., Volesky, B., Biosorption of chromate and vanadate with waste crab shells. *Hydrometallurgy* 84 (2006) 28-36.
- Nriagu J.O., Contamination of the atmosphere with toxic metals, in: Verry E.S., Vermette, S.J. (eds) „The deposition and fate of trace metals in our environment“, General Technical Report, NC-150, St. Paul, Mn. U.S.

- Department of Agriculture. Forest Service, North-Central Experimental Station (1992) 171.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333 (1988) 134-139.
- Nriagu, J.O., Wong, H.K.T., Coker R.D., Deposition and chemistry of particulate metals in lakes around the smelters at Sudbury, Ontario. *Environmental Science and Technology*, 16 (1982) 551-560.
- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T.F., Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6709-6724.
- Ofomaja A.E., Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresource Technology*, 101 (2010) 5868-5876.
- Park, D., Yun, Y.S., Park, J.M., The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15 (2010) 86-102.
- Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba T.F., Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technology* 97 (2006) 2321-2329.
- Pearson R.G., Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society* 85 (1963) 3533-3539.
- Pehlivan, E., Altun, T., Cetin, S., Iqbal, B.M., Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 1203-1208.
- Pehlivan, E., Altun, T., Parlayici S., Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chemistry*, 135 (2012) 2229-2234.
- Pejić, B.M., Uticaj različitih faktora fizičko-hemijskog modifikovanja na strukturnu i svojstva vlakana konoplje, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet. Doktorska disertacija (2009) Beograd.
- Pejić, B.M., Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Magistarski rad (2003) Beograd.

- Pereira, F.V., Gurgel, L.V.A., Gil, L.F., Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Journal of Hazardous Material*, 176 (2010) 856–863.
- Perel, J., An X-ray study of regain-dependent deformations in cotton crystallites. *The Journal of the textile institute*, 81 (1990) 241–244.
- Pérez-Ramirez, J., Mul, G., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Overweg, A.R., Doménech, A., Ribera, A., Arends (2002) I.W.C.E., *J. Catal.*, 207, 113-126.
- Petrović, M., Šoštarić, T., Stojanović, M., Milojković, J., Mihajlović, M., Stanojević, M., Stanković, S., Removal of Pb²⁺ ions by raw Corn silk (*Zea Mays* L.) as a novel biosorbent, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, DOI: 10.1016/j.jtice.2015.06.025
- Poletto, M., Pistor, V., Zattera, A.J., Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose. In: Van de Ven T., GodboutL. (Eds) *Cellulose – Fundamental Aspects*. In Tech. DOI:10.5772/50452 (2013).
- Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja, *Sl. Glasnik RS* 23/1994.
- Prskalo J.Ž., Dobijanje celuloznih vlakana specijalnih svojstva metodama hemijskog modifikovanja. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet. Doktorska disertacija (2010) Beograd.
- Remacle J., In: *biosorption of heavy metals*. Edited by volesky B. Boca Raton: CRC Press (1990).
- Rocha, C.G., Zaia, D.A.M., Alfaya, R.V.S., Alfaya, A.A.S., Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. *Journal of Hazardious Materials*, 166 (2009) 383–388.
- Ronda A., Martín-Lara M.A., Dionisio E., Blázquez G., Calero M., Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (2013) 466-473.
- Ronda, A., Mart´in-Lara, M.A., Calero, M., Bl´azquez, G., Complete use of an agricultural waste: application of untreated and chemically treated olive stone as biosorbent of lead ions and reuse as fuel. *Chemical Engineering*

- Research and Design <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.10.021>, (2015).
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, (1999).
- Saha P., Chowdhury S. In: Tadash M. (Eds.), Insight into adsorption thermodynamics, Thermodynamics In Tech, (2011).
- Salbu, B., Steinnes, E., eds. CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 203-221.
- Sánchez, J.O., Sierra, R., Alméciga-Díaz, C.J., Alternative Fuel, Chapter 6: Delignification Process of Agro-Industrial Wastes an Alternative to Obtain Fermentable Carbohydrates for Producing Fuel, INTECH, ISBN 978-953-307-372-9, (2011).
- Sashilov, A.A., Evstigneev, E.I., Shalimova, T.V., Zacharov, V.I., Changes in the structure of spruce wood cellulose during soda and soda-AQ pulping. *Khimiya Drevesiny* 2 (1986) 7–11.
- Savova, D., Petrov, N., Yardim, M.F., Ekinci, E., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V., The influence of the texture and surface properties of carbon adsorptions obtained from biomass production on the adsorption of manganese ions from aqueous solution. *Carbon*, 41 (2003) 1897-190.
- Sawalha M.F., Peralta-Videa J.R., Romero-Gonzalez J., Duarte-Gardea M., Gardea-Torresdey J.L., 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 (2007) 488-492.
- Singha, B., Das, S.K., Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 107 (2013) 97–106.
- Šćiban M., Uklanjanje teških metala iz vode piljevinom drveta, celulozom i ligninom, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet. Doktorska disertacija, (2002) Novi Sad.
- Šćiban M., Biosorpcija teških metala iz vode, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, urednik: dr Zoltan Zavargo, recenzenti: dr Božo Dalmacija, dr Zorica Knežević Jugović, dr Mile Klačnja, Futura (2013) Petrovaradin.

- Šćiban, M., Radetić, B., Kevrešan, Ž., Klašnja, M., Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresource Technology*, 98 (2007) 402–409.
- Sengil I. A., Özacar, M., Biosorption of Cu(II) from aqueous solutions by mimosa tannin gel. *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 277-285.
- Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A., Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore waters. *Geochimica Cosmochimica Acta* 54 (1990) 1233-1246.
- Shishir P.S., Chundawat, Balan Venkatesh, Bruce E. Dale, Effect of Particle Size Based Separation of Milled Corn Stover on AFEX Pretreatment and Enzymatic Digestibility. *Biotechnology and Bioengineering* 96 (2007) 219–231.
- Singha, B., Das, S.K., Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 107 (2013) 97-106.
- Sjöström, E., The chemistry of oxygen delignification. *Paperi ja puu*. 63 (1981) 438-442.
- Sjöström, E., Wood chemistry: fundamentals and applications. Academic Press, (1993) London.
- Škrbić, B., Čupić, S., Cvejanov, J., Determination of heavy metals in wheat samples. *Fiziologija-Physiology*, 12 (2002) 12-15.
- Smikov V.K., *Abrikos*. Agropromizdat (1989) Moskva.
- Smith, R.W., Jenne, E.A., Compilation, evaluation and prediction of triple-layer model constants for ions on Fe(III) and Mn(IV) hydrous oxides. *Environmental Science and Technology*, 25 (1991) 525-531.
- Sofilj Vesna Analiza različitih modela za proračun kišnog oticaja na urbanim slivovima i dimenzionisanje sistema atmosfere kanalizacija. Univerzitet Crne Gore, Građevinski fakultet u Podgorici. Magistarski rad (2015) Podgorica.
- Šoštarić, T., Petrović, M., Milojković, J., Lačnjevac, Č., Ćosović, A., Stanojević, M., Stojanović, M., Application of waste apricot stones from fruit processing

- industry in environmental clean-up: copper biosorption study. *Fruits*, 70 (2015) 271-280.
- Sousa, F.W., Oliveira, A.G., Ribeiro, J.P., Rosa, M.F., Keukeleire, D., Nascimento, R.F., Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, 91 (2010) 1634–1640.
- Sreekala MS, Thomas S., Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres. *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 861–869.
- Stenius P., editor. *Forest Products Chemistry*. Helsinki, Finland: Fapet Oy/Finnish Paper Engineers Association/TAPPI, (2000).
- Stern B.R., Essentiality and toxicity in copper health risk assessment: overview, update and regulatory considerations. *Journal of Toxicology and Environmental Health A*, 73 (2010) 114–127.
- Stewart, C.M., Foster, R.C., X-ray diffraction studies related to forest products research. *Appita Journal*, 29 (1976) 440–448.
- Stojanović, O., Stojanović, N., *Hemija ugljenih hidrata*. Univerzitetska štampa (2000) Beograd.
- Sun, Y., Cheng, J., Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83 (2002) 1-11.
- Sweet, M.S., Winandy, J.E., Influence of degree of polymerization of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire-retardant-treated southern pine. *Holzforschung* 53 (1999) 311–317.
- Tan, G., Yuan, H., Liu, Y., Xiao, D., Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 740–745.
- Tansel B., Sager J., Rector T., Garland J., Strayer R.F., Levine L., Roberts M., Hummerick M., Bauer J., Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and Cross flow modes. *Separation and Purification Technology*, 51 (2006) 40–47.
- Tarasevich, Z.I., Polyakov, V.E., Pilot plant of ammonium removal from: AGalarneu, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vadrine (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at*

- the Down of the 21st Century, Elsevier, Amsterdam Stud. Surf. Sci. Catal. (2001) 135.
- Tasker, S., Badyal, J.P.S., Backson, S.C.E., Richards, R.W., Hydroxyl accessibility in celluloses. *Polymer*, 35 (1994) 4717-4721.
- Tong, K.S. Kassim, M.J. Azraa, A., Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 170 (2011) 145–153.
- Trevino-Cordero, H. Suárez-Aguilar, L.G. Mendoza-Castillo, D.I. Hernández-Montoya, V. Bonilla-Petriciolet, A. Montes-Morán M.A., Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Industrial Crops and Products*, 42 (2013) 315-323.
- Tsezos M., Hatzikioseyan, A., Remoudaki, E., Biofilm reactors in mining and metallurgical effluent treatment: biosorption, bioprecipitation, bioreduction processes. [Http://www.metal.ntua.gr/uploads](http://www.metal.ntua.gr/uploads), (2012).
- Tsibranska I., Hristova E., Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49 (2010) 1122-1127.
- UPOV 2008, Protocol for distinctness, uniformity and stability tests, *Prunus L.* European union, Community plant variety office: http://www.vaad.gov.lv/UserFiles/file/%C5%A0%C4%B7irnes%20p%C4%81rbaudes%20CPVO%20protokoli%20un%20UPOV%20vadl%C4%ABnijas/auglu_koki/plumes_potcelmi_TP_187_1.pdf
- Vaghetti J.C.P., Lima E.C., Royer B., da Cunha B., Cardoso N.F., Brasil J.L., Dias S.L.P., Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 270–280.
- Velazquez-Jimenez, L.H., Pavlick, A., Rangel-Mendez J.R., Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*, 43 (2013) 200-206.
- Veselinović S.D., Gržetić I., Đarmam A.Ž. Marković A.D., Stanja i procesi u životnoj sredini, I knjiga, Fakultet za fizičku hemiju (1995) Beograd.

- Vieira M.G.A., de Almeida Neto A.F., Carlos da Silva M.G., Nóbrega C.C., Melo Filho A.A., Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents. *Brazilian Journal of chemical engineering*, 29 (2012) 619-633.
- Vijayaraghavan K., Palanivelu, K., Velan, M., Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii*. *Process Biochemistry*, 41(2006) 853-859.
- Vijayaraghavan K., Joshi, U.M., Hybrid *Sargassum*-sand sorbent: a novel adsorbent in packed column to treat metal-bearing wastewaters from inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health A*, 48 (2013) 1685-1693.
- Vijayaraghavan K., Balasubramanian R., Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of environmental management*, 160 (2015) 283-296.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Pocj, J., Serarols J., Removal of copper and nickel ions from aqueous solution by grape stalks wastes. *Water Research*, 38 (2004) 992-1002.
- Volesky B., Biosorption and me. *Water Research*, 41 (2007) 4017-4029.
- Volesky, B., Biosorption and biosorbents. In: *Biosorption of Heavy Metals*. Volesky, B. (Ed.). Florida, CRC press (1990) 3-5.
- Volesky, B., Removal and recovery of heavy metals by biosorption. In: *Biosorption of Heavy Metals*. Volesky, B. (Ed.). Florida, CRC press (1990) 8-43.
- Wang, J., Chen, C., Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a Review. *Biotechnology Advances*, 24 (2006) 427-451.
- Wang, J., Chen, C., Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances*, 27 (2009) 195-226.
- Wang, W.X., Fisher, N.S., Delineating metal accumulation pathways for marine invertebrates. *Science of the Total Environment*, 237/238 (1999) 459-472.
- WanNgah, W.S.M., Hanafiah A.K.M., Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99 (2008) 3935-3948.

- Waranusantigul P., Pokethitiyook P., Kruatracchue M., Upatham E.S., Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by gany duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental Pollution*, 125 (2003) 385-392.
- Wiley, J.H., Atalla, R.H., Raman spectra of celluloses, in *The structures of cellulose*, Ed. R. H. Atalla, (ACS Symposium Series, Vol. 340) American Chemical Society, Washington, DC (1987) 151-168.
- Williams, P.T., Basler, S., The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor. *Fuel*, 72 (1993) 151-159.
- Winandy, J.E., Effects of fire retardant treatments after 19 months of exposure at 150F (66°C). Res. Note FPL-RN-0264. U.S. Department of agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI. (1995) p. 13.
- Witek-Krowiak, A., Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu²⁺ ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. *Chemical Engineering Journal*, 192 (2012) 13–20.
- Xiao, B., Sun, X.F., Run, C.S., Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polymer Degradation and Stability*, 74 (2001) 307–319.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86 (2007) 1781–1788.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L., The removal of heavy metal from aqueous solution by saw dust adsorption–removal of copper. *Journal of Hazardous Material*, 80, (2000) 33–42.

BIOGRAFIJA

Mr Tatjana D. Šoštarić, dipl biolog, istraživač saradnik, rođena je 18 marta 1973. godine u Zemunu. Završila gimnaziju 1991. godine u Beogradu i stekla zvanje saradnik u prirodnim naukama. Iste godine upisala se na Biološki fakultet Univerziteta u Beogradu, smer opšta biologija. Diplomirala je 2001. godine sa prosečnom ocenom 8,25 (osam dvadesetpet). Upisala poslediplomske studije na Biološkom fakultetu u Beogradu, smer Zaštita i unapređivanje životne sredine. Na Biološkom fakultetu u Beogradu, 2007. godine je, odbranila magistarsku tezu pod nazivom „Ekološki značaj sumpornih bakterija u biogeohemijskim ciklusima sumpora i gvožđa u nekim staništima koja sadrže sulfide“.

Od 16.01.2002. godine zaposlena je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralni sirovina (ITNMS) u Beogradu. Kandidatkinja je učestvovala u realizaciji više projekata finansiranih od strane Ministarstva za prosvetu i nauku. U projektnom ciklusu od 2011 do 2016. godine kandidat je angažovan na projektu Ministarstva prosvete i nauke TR 31003 „Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane“ u okviru teme 2 „Razvoj biosorbenata na bazi otpadne biomase i mineralnih sirovina“, odakle je i proizašla ova doktorska disertacija.

Mr Tatjana D. Šoštarić je koautor više radova u naučnim časopisima, od čega 10 radova u časopisima međunarodnog značaja, 8 radova u časopisima nacionalnog značaja, kao i više desetina radova saopštenih na međunarodnim i nacionalnim naučnim skupovima.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Татјана Шоштарић
број индекса или пријаве докторске дисертације _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

Уклањање тешких метала из водених раствора биосорбентом на бази коштица
кајсија као отпадне биомасе

- 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, 2016. године

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Татјана Шоштарић

Број индекса или пријаве докторске дисертације _____

Студијски програм _____

Наслов докторске дисертације Уклањање тешких метала из водених раствора
биосорбентом на бази коштица кајсија као отпадне биомасе

Ментор др Часлав Лачњевац, редовни професор, Универзитет у Београду,
Пољопривредни факултет

Потписани/а Татјана Шоштарић

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације 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, 2016. године

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Уклањање тешких метала из водених раствора биосорбентом на бази коштица кајсија као отпадне биомасе

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, _____

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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.