

DOKTORSKA DISERTACIJA

Modelovanje i optimizacija kontinualne
biosorpcije jona teških metala iz vode

Nevena Blagojev

Mentori

Prof. dr Marina Šćiban

Prof. dr Oskar Bera



Novi Sad, 2019.

PHD THESIS

Modelling and optimization of continuous biosorption of heavy metal ions from water

Nevena Blagojev

Mentors

Prof. dr. Marina Šćiban

Prof. dr. Oskar Bera



Novi Sad, 2019.

Dugačak je spisak onih kojima dugujem neizmernu zahvalnost za to što danas imam u rukama gotovu doktorsku disertaciju. Bez zasluge mnogih i timskog rada, kako na fakultetu, tako i kod kuće, danas zahvalnicu ne bih ni pisala.

Najpre bih se zahvalila svojim mentorima. Profesorici Marini Šćiban, za svaki savet, predlog, sugestiju, kritiku. A najviše za datu šansu i ukazano poverenje. I profesoru Oskaru Beri, za sve ideje i zamisli, za svu pomoć oko analize i obrade rezultata, za sve što sam od njega naučila, a najviše za svako njegovo „možeš ti to“, bez kojeg bi ceo ovaj put, od prvog eksperimenta do danas, imao više padova nego uspona. Neizmerno sam srećna što sam baš njih imala za mentore, jer su svoju mentorsku ulogu odigrali besprekorno u svim segmentima, i bili sve ono što mentor treba da bude kandidatu - izvor znanja, odgovora na bezbroj pitanja, rešenja za svaki problem, posvećenosti i podrške.

Ogromnu zahvalnost dugujem dr Vesni Vasić. Zato što je sve razumela, otvorila mi vrata i ne postavljajući suvišna pitanja nesebično uložila veliki trud da mi pomogne, najpre oko planiranja i pokretanja eksperimenata, i dalje, kroz sve faze eksperimentalnog rada i pisanja disertacije.

Neizmernu zahvalnost dugujem dragoj kolegini dr Dragani Kukić, za obilje informacija, podataka, smernica, praktičnih saveta, kao i pomoć oko izvođenja samih eksperimenata. Njena neposrednost i otvorenost na koju sam naišla po dolasku u laboratoriju odeljenja za Tehnologiju vode i otpadnih voda, u mnogome su doprinele da se sa sasvim novom energijom i elanom upustim u avanturu zvanu biosorpcija.

Ništa manju zahvalnost dugujem profesoru Aleksandru Takačiju, za pruženu ruku onda kada mi je najviše bila potrebna. On je zaslužan za ostvarivanje ove divne i nadasve uspešne saradnje sa kolegincama sa Vode, čiji je rezultat ova disertacija, i bila bih najsrećnija da znam da sam opravdala ukazano poverenje.

Posebnu zahvalnost upućujem Samostalnoj radnji za proizvodnju sirove gume „Edos“ iz Zrenjanina, za sirovine i određivanje reoloških i mehaničkih svojstava ispitivanih uzoraka.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj porodici.

Najpre roditeljima i sestri, na ljubavi, podršci i svim zamislivim vidovima pomoći, od dana kada sam upisala prvi razred osnovne škole do danas. Njihova uloga u mom školovanju se tokom svih tih godina menjala, prelazila iz jednog oblika u drugi, ali se njen značaj nije smanjivao. Posebno izrada ove doktorske disertacije ne bi bila moguća bez njihovog aktivnog i svakodnevnog učešća i prisutnosti, zahvaljujući kojima sam imala na raspolaganju dovoljno vremena i prostora da posao privedem kraju.

Jesu poslednji na ovom spisku, ali to je baš zato što su i najvažniji. Moja deca, Višnja i Aljoša, i suprug Vojislav. Oni su najviše osetili težinu svakog slova i cifre u ovoj disertaciji, i najviše su „trpeli“ tokom njene izrade. Bez njihove bezgranične ljubavi, strpljenja i razumevanja sve ovo bi bilo mnogo teže, možda čak i nemoguće. A bez njih samih, čini mi se, ne bi imalo ni smisla. Hvala vam, prema Aljošinom omiljenom aršinu za neizrecivo i ogromno – do Meseca i nazad!



Rezime

U disertaciji su prikazani rezultati kontinualne adsorpcije jona bakra izluženim rezancima šećerne repe. Eksperimenti su izvedeni u koloni sa nepokretnim slojem i sa konstantnim silaznim protokom napojnog rastvora, primenom Boks-Benkenovog eksperimentalnog dizajna. Varirane su tri nezavisno promenljive veličine (koncentracija i pH vrednost napojnog rastvora i masa adsorbenta), na tri nivoa sa tri ponavljanja u centralnoj tački. Dobijeni eksperimentalni rezultati su modelovani poznatim matematičkim modelima koji se koriste za opisivanje procesa kontinualne adsorpcije – Boart-Adamsovim i modelom doze i odziva. Međutim, u svim izvedenim eksperimentima je uočena pojava asimetrije u početnom delu prevojne krive koja nije predviđena pomenutim modelima. Iz tog razloga je predložen novi model, nazvan paralelni sigmoidalni model, koji uzima u obzir uočenu asimetriju početnog dela „S“ krive i veoma se dobro poklapa sa eksperimentalno dobijenim podacima. Prosečan koeficijent determinacije svih eksperimenata, R^2 , iznosi 0,9989, a suma kvadrata odstupanja, $SSer$, iznosi 0,0036, što ukazuje na bolje fitovanje eksperimentalnih podataka novim modelom, u odnosu na korišćene poznate modele. Zbog toga je za dalju analizu i optimizaciju korišćen paralelni sigmoidalni model.

Paralelni sigmoidalni model pretpostavlja da se proces adsorpcije sastoji iz dve faze u kojima različiti fenomeni adsorpcije određuju kinetiku celog procesa. Udeo prvog fenomena određen je faktorom p , dok udeo drugog iznosi $1-p$. Ova pretpostavka je u disertaciji objašnjena i dokazana matematički, putem raščlanjivanja prevojne krive na komponente, kao i predstavljanjem i analiziranjem krivih prvog izvoda modela, što zapravo predstavlja brzinu procesa. Faktor p ne varira značajno između eksperimenata sa različitim vrednostima ulaznih promenljivih tako da je zaključeno da je on određen pre svega prirodom adsorbenta.

Analiziranjem promene efikasnosti procesa adsorpcije sa vremenom, uočeno je da ona opada

lagano do određene tačke, nakon koje počinje da opada naglo. Daljom analizom došlo se do saznanja da je trenutak kada se ovo dešava upravo jednak trenutku kada dolazi do smene dominacije dva mehanizma odgovorna za kinetiku procesa, a koji predstavlja novoustanovljenu veličinu, nazvanu kritično vreme. Kritično vreme ima veliki praktični značaj za primenu adsorpcije, jer predstavlja momenat do kojeg je efikasnost procesa na zadovoljavajuće visokom nivou, a nakon kojeg počinje naglo da opada, pa treba pristupiti regeneraciji ili zameni adsorbenta. Vođenjem procesa do kritičnog vremena postiglo bi se znatno bolje iskorišćenje adsorbenta, odnosno uz isti broj ciklusa adsorpcije-regeneracije adsorbenta do njegovog potpunog iskorišćenja i zamene bilo bi uklonjeno znatno više željenih jona iz influenta. Ovaj pristup je opravdano primenjivati u svim slučajevima u kojima zakonska regulativa i dalja namena prečišćene vode dozvoljavaju prisustvo nešto veće količine zagađujućih materija nego što bi to bio slučaj da je proces vođen do tačke proboja.

Optimizacija procesa adsorpcije izvršena je primenom dve metodologije – odzivne površine (RSM) i genetičkog algoritma primenjenog na modelu veštačkih neuronskih mreža (ANN). Kao izlazni parametar za čiju se maksimalnu vrednost traži optimalna kombinacija ulaznih parametara odabrano je upravo kritično vreme. Metodom odzivne površine dobijeno je da pH vrednost napojnog rastvora u ispitivanom opsegu ne utiče značajno na odabrani odziv, dok su optimalne vrednosti druga dva parametra $C_0=50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i $m_a=12 \text{ g}$, pri kojima se dobija maksimalna vrednost kritičnog vremena 314,8 min. Metodom ANN je dobijena maksimalna vrednost odziva 341,4 min, pri istim vrednostima koncentracije rastvora i mase adsorbenta, s tom razlikom što ovom metodom nije sasvim zanemaren uticaj pH, koliko god da je mali, i definisana je optimalna vrednost i za ovaj parametar, pH 4,53.

Pored adsorpcije bakra izluženim rezancima šećerne repe, ispitana je i adsorpcija ovih jona piljevinom topole i pšeničnom slamom. Rezultati su pokazali da se i u ovom slučaju proces sastoji iz dva segmenta čiji su udeli u ukupnom procesu p i $1-p$, ali da je su vrednosti p mnogo veće nego u slučaju repinih rezanaca (približno 0,85, u odnosu na 0,4). Kao rezultat visoke vrednosti p , odnosno njegovim približavanjem jedinici, dvofazna priroda adsorpcionog procesa se teže uočava, i veoma često se aproksimira jednofaznim procesom, čime se čini greška u interpretiranju i analizi rezultata.

Dalje, ispitana je adsorpcija jona hroma na repinim rezancima, kako bi se utvrdilo da li i drugi metali pokazuju sličan obrazac vezivanja za lignocelulozne materijale. Međutim, zbog reakcije svežeg adsorbenta sa napojnim rastvorom kojim je došlo do početnog povećanja pH vrednosti rastvora na iznad 4, što je pH vrednost koja blokira vezivanje jona hroma, nije bilo moguće utvrditi dešavanja i način odvijanja procesa adsorpcije na početku procesa.

Radi utvrđivanja kvalitativne strukture adsorbenata izvršeno je snimanje FTIR spektara sve tri vrste adsorbenata, pre i posle adsorpcije. FTIR spektri izluženih rezanaca šećerne repe, piljevine topole i pšenične slame pokazali su veliki broj adsorpcionih pikova, što ukazuje na heterogenost i kompleksnost strukture ovih materijala i prisustvo različitih funkcionalnih grupa, kao što su hidroksilne, karboksilne, karbonilne, amino, amido, i druge. Razlike između FTIR spektara adsorbenata pre i nakon adsorpcije se ogledaju prvenstveno u smanjenju intenziteta pikova koji odgovaraju hidroksilnim, karboksilnim i karbonilnim grupama, pa se pretpostavlja da pretežno ove grupe učestvuju u procesu vezivanja jona bakra.

S obzirom na činjenicu da bi pri svakoj primeni biosorpcije za uklanjanje teških metala iz vode, iz ovog procesa zaostajala velika količina toksičnog otpada u vidu iskorišćenog adsorbenta, ovo pitanje se mora na neki način rešiti pre bilo kakvog daljeg razmatranja praktične primene biosorpcije za prečišćavanje vode. U okviru ove disertacije predložena je i razrađena jedna mogućnost – spaljivanje iskorišćenog adsorbenta do crnog pepela, koji se dalje koristi kao punilo u proizvodnji gume. Poznato je da se u gumu mogu dodavati različite supstance koje imaju za cilj da smanje količinu kaučuka u gotovoj gumi a time i cenu proizvoda, pa se došlo na ideju da se u tu svrhu upotrebi pepeo dobijen spaljivanjem zasićenog biosorbenta. Rezultati su pokazali da dodatak pepela ne utiče značajno na mehaničke i elastične osobine gume u odnosu na uzorke koji ne sadrže pepeo, a takođe ni u kvalitativnoj strukturi različitih vrsta gume nema značajnijih promena, kako su pokazali FTIR spektri. Jedino na šta dodatak pepela utiče – to je početak procesa vulkanizacije, odnosno dodatak pepela povećava energiju aktivacije hemijske reakcije umrežavanja. Ovo svojstvo se može iskoristiti u svrhu rešavanja jednog od praktičnih problema sa kojim se susreću u gumarskoj industriji – preranog starta vulkanizacije, pre nego što se sirova guma u potpunosti razlila u kalupe. Odlaganjem početka vulkanizacije ostavlja se više vremena da guma sasvim ispunji kalupe i zauzme željenu formu dok je još uvek potpuno plastična.

Na samom kraju, neophodno je utvrditi koliko su ovi proizvodi bezbedni za okolinu, tj, koliko se teški metali ugrađeni u strukturu gume izlužuju iz nje u kontaktu sa vodom. Eksperimenti izluživanja su pokazali da je količina bakra koja se izlužila iz uzoraka gume sa različitim sadržajem pepela tokom 90 minuta, 24 h i 7 dana – veoma niska, i kreće se od manje od 0,001% do najviše 0,012%. Ova količina je zanemarljivo mala, kako u odnosu na bakar koji je ostao trajno umrežen u gumu, tako i u odnosu na zakonsku regulativu koja reguliše granične vrednosti emisije bakra tehnoloških otpadnih voda koje se ispuštaju u javnu kanalizaciju ili neposredno u prirodne recipijente. Pored toga, kada bi se dobijena guma tretirala kao otpad, na osnovu dobijenih rezultata za izluživanje jona bakra i zakonske regulative koja važi za ovu oblast – guma sa dodatkom pepela dobijenog spaljivanjem izluženih rezanaca šećerne repe zasićenih jonima bakra bila bi svrstana u neopasan otpad, pa je mogućnost iskorišćenja zasićenih biosorbenata na ovaj način prihvatljiva i sa stanovišta bezbednosti po okolinu.

Summary

The dissertation presents the results of continuous adsorption of copper ions with sugar beet shreds. The experiments were carried out in a fixed bed column and with a constant downstream flow of the feed solution, using the Box-Behnken experimental design. Three independent variables (concentration and pH value of the feed solution and mass of the adsorbent) were varied, on three levels with three replicates at the central point. The obtained experimental results were fitted with common mathematical models used to describe the continuous adsorption process - Bohart-Adams model and the dose-response one. However, in all experiments performed, an asymmetry phenomenon was observed in the initial part of the breakthrough curve, which is not envisaged by the aforementioned models. For this reason, a new model, called a parallel sigmoidal model, is proposed, which takes into account the observed asymmetry of the initial part of the „S“ curve and very closely matches the experimentally obtained data. The average coefficient of determination of all experiments, R^2 , is 0.9989, and the sum of the squared errors, $SSer$, is 0.0036, which indicates a better fit of the experimental data with the new model, compared to the used known models. Therefore, a parallel sigmoidal model was used for further analysis and optimization.

A parallel sigmoidal model assumes that the adsorption process consists of two phases in which the dominant mechanisms that determine the kinetics of the whole process are different. The share of the first phenomenon is determined by the factor p , while the share of the second is $1-p$. This assumption is explained and proved mathematically in the dissertation, by dividing the model curve into components and presenting and analyzing the curves of the first derivative of the model, which in fact represents the rate of the adsorption. The factor p does not vary significantly between experiments with different values of the input variables, so it is concluded that it is determined primarily by the nature of the adsorbent. Analyzing the change in the

efficiency of the adsorption process with time, it was noticed that it declined slightly to a certain point, after which it began to decline rapidly. Further analysis showed that the moment when this happens is exactly the same moment when there is a change in the dominance of the two mechanisms responsible for the process kinetics, which represents a newly established size, called a critical time. Critical time has a great practical significance for the application of adsorption because it represents the moment in which the process efficiency is at a satisfactory high level, after which it begins to decline rapidly, so regeneration or replacement of the adsorbent should be approached. By conducting the process to critical time, a significantly better utilization of the adsorbent would be achieved, i.e. with the same number of adsorption-regeneration cycles of adsorbent until its full utilization and replacement, considerably more target ions from the influent would be removed. This approach is justifiable in all cases in which the legislation and the further purpose of purified water permit the presence of a slightly higher amount of pollutants than would be the case that the process was led to the breakthrough point.

The optimization of the adsorption process was performed using two methodologies - the response surface methodology (RSM) and the genetic algorithm applied to the model of artificial neural networks (ANN). As the output parameter for which the maximum value is requested for an optimal combination of input parameters, the critical time is selected. By the response surface methodology, it was obtained that the pH value of the feed solution in the investigated range of factors does not significantly affect the selected response, while the optimal values of the other two parameters are $C_0=50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $m_a=12 \text{ g}$, in which the critical value of the critical time is obtained 314,8 min. The ANN method yielded a maximum response value of 341.4 min, at the same values of dissolve concentration and adsorbent mass, with the difference that the ANN method does not neglect the full effect of the pH, however small, and defines the optimal value for this parameter pH 4,53.

In addition to the adsorption of copper by the sugar beet shreds, the adsorption of these ions with poplar sawdust and wheat straw was also examined. The results showed that in this case, the process also consists of two segments whose share in the total process is p and $1-p$, but that the values of p are much higher than in the case of sugar beet shreds (approximately 0.85, compared to 0.4). As a result of the high value of p , that is, its approach to the unit, the two-phase nature of the adsorption process is more and more difficult to observe, and is very often approximated by a single-phase process, making a mistake in interpreting and analyzing the results.

Furthermore, adsorption of chromium ions on sugar beet shreds was investigated to determine whether other metals exhibit a similar binding pattern for lignocellulosic materials. However, due to the reaction of a fresh adsorbent to a feed solution that resulted in an initial increase in the pH of the solution to above 4, which is a pH value that blocks chromium ion binding, it was not possible to determine the way of the adsorption process at the beginning of the process.

In order to determine the qualitative structure of the adsorbents, the FTIR spectra were recorded for all three types of adsorbents before and after adsorption. The FTIR spectra of sugar beet shreds, poplar sawdust and wheat straw showed a large number of absorption peaks, indicating the heterogeneity and complexity of the structure of these materials and the presence of different functional groups, such as hydroxyl, carboxyl, carbonyl, amino, amido, and others. The differences between the FTIR spectra of adsorbents before and after adsorption are

observed primarily in the reduction of the peak intensity corresponding to hydroxyl, carboxylic and carbonyl groups, and it is presumed that these groups are mainly involved in the process of binding copper ions.

Considering the fact that in every application of biosorption for the removal of heavy metals from water, from this process a large amount of toxic waste in the form of used adsorbent lags behind, this issue must be solved in some way before any further consideration of the practical application of biosorption to purify water. Within this dissertation, one possibility was proposed and developed - incineration of used adsorbent to black ash, which is further used as filler in the production of rubber.

It is known that the rubber can handle additives of various substances aimed at reducing the amount of caoutchouc in the finished product and thus the price of the product, and the idea was to use ash for the purpose of burning the saturated biosorbent. The results showed that the addition of ash does not significantly affect the mechanical and elastic properties of rubber compared to the samples that do not contain ash, and also in the qualitative structure of different types of rubber there are no significant changes, as shown by the FTIR spectra. The only thing to which the ash addition affects is the beginning of the vulcanization process, i.e. the addition of ash increases the activation energy of the chemical reaction of vulcanization. This property can be used to solve one of the practical problems encountered in the rubber industry - the premature start of vulcanization, before the raw rubber has completely spilled into molds. By postponing the beginning of vulcanization, there is more time left for the rubber to completely fill the molds and take the desired shape while still fully plastic.

At the very end, it is necessary to determine how these products are safe for the environment, i.e. to what extent are heavy metals built into the structure of the rubber leached from it in contact with water. Leaching experiments have shown that the amount of copper that is leached from rubber samples with different ash content over 90 minutes, 24 hours and 7 days is very low, ranging from less than 0.001% to a maximum of 0.012%. This quantity is negligible, as compared to the copper that has remained permanently built in the rubber, as well as in relation to the legislations that regulate the emission limit values for copper in wastewater discharged into public sewage or directly into natural recipients. In addition, when ash filled rubber is treated as waste, considering the obtained results for the copper ions leachability and the legislation applicable in this area – the rubber filled with ash obtained by incineration of the sugar beet shreds saturated with the copper ions would be classified as non-hazardous waste. Therefore, this novel approach to utilization of the saturated biosorbents is acceptable from the point of environmental safety.

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Teorijski deo	7
2.1	Teški metali u životnoj sredini	7
2.1.1	Izvori i rasprostranjenost teških metala u prirodi	8
	Izvori bakra	10
	Izvori hroma	10
2.1.2	Toksičnost teških metala po živi svet	11
	Uloga bakra u ljudskom organizmu	11
	Uloga hroma u ljudskom organizmu	12
2.1.3	Teški metali u vodi za piće i otpadnim vodama	12
2.1.4	Dozvoljene koncentracije teških metala u vodi	13
	Dozvoljene koncentracije teških metala u vodama u prirodi	13
	Dozvoljene koncentracije teških metala u vodi za piće	14
	Dozvoljene granične vrednosti emisije teških metala u otpadnim vodama	15
2.1.5	Procena kvaliteta vode u odnosu na sadržaj teških metala	15
2.1.6	Metode uklanjanja teških metala iz vode	16
2.2	Adsorpcija	18
2.2.1	Definicija i osnovni principi adsorpcije	19
	Vrste adsorpcije	19
2.2.2	Teorija adsorpcije	20
	Adsorpciona ravnoteža	21
	Kinetika adsorpcije	22
	Dinamika adsorpcije	24
2.2.3	Kontinualna adsorpcija	24

2.2.4	Matematičko modelovanje procesa kontinualne adsorpcije	26
2.2.5	Optimizacija kontinualne adsorpcije	29
	Metoda odzivne površine	29
	Metoda veštačkih neuronskih mreža	30
2.2.6	Biosorpcija i biosorbenti	31
	Mehanizmi biosorpcije	32
	Faktori koji utiču na proces biosorpcije	33
	Biosorbenti	35
	Mogućnosti upotrebe iskorišćenog adsorbenta	38
3	Predmet i ciljevi istraživanja	41
3.1	Osnovne hipoteze	41
3.2	Pomoćne hipoteze	41
3.3	Ciljevi istraživanja	42
4	Eksperimentalni deo	43
4.1	Biosorpcija u koloni	43
4.1.1	Biosorbenti	43
	Izluženi rezanci šećerne repe	43
	Piljevina drveta topole	43
	Pšenična slama	44
4.1.2	Model-rastvori jona teških metala	44
	Cu(II)	44
	Cr(VI)	44
4.1.3	Konfiguracija kolone	44
4.1.4	Dizajn eksperimenta	46
4.1.5	Metode analize dobijenih podataka	46
4.1.6	Modelovanje prevojne krive	47
4.1.7	Optimizacija biosorpcije	49
4.1.8	Dodatne analize biosorpcije u koloni sa nepokretnim slojem	49
	Biosorpcija Cr(VI) izluženim rezancima šećerne repe	49
	Biosorpcija Cu(II) piljevinom drveta topole i pšeničnom slamom	50
4.1.9	Analiza funkcionalnih grupa	50
4.2	Postupanje sa iskorišćenim biosorbentom	51
4.2.1	Spaljivanje zasićenog biosorbenta	51
4.2.2	Analiza pepela	51
4.2.3	Proizvodnja gume sa dodatkom pepela	51
	Sirovine u proizvodnji gume	51
	Postupak namešavanja	53
	Umrežavanje kaučukove smeše – kinetika umrežavanja	54

Analiza mehaničkih svojstava dobijene gume	55
Kvalitativna karakterizacija funkcionalnih grupa dobijene gume	56
4.2.4 Izluživanje jona bakra iz gotovih proizvoda od gume	56
5 Rezultati i diskusija	59
5.1 Biosorpcija u koloni	59
5.1.1 Modelovanje prevojnje krive	59
5.1.2 Paralelni sigmoidalni model	64
5.1.3 Brzina adsorpcije	68
5.1.4 Kritično vreme i efikasnost biosorpcije	70
5.1.5 Optimizacija biosorpcije	72
Metodologija odzivne površine	73
Metodologija veštačkih neuronskih mreža	77
5.1.6 Biosorpcija u koloni – provera modela na drugim sistemima	81
Biosorpcija jona Cu(II) piljevinom drveta topole i pšeničnom slamom . . .	81
Biosorpcija jona Cr(VI) izluženim rezancima šećerne repe	86
5.1.7 FTIR spektri biosorbenata pre i nakon adsorpcije	90
5.2 Postupanje sa IRR nakon adsorpcije	96
5.2.1 Dobijanje pepela spaljivanjem IRR zasićenih jonima bakra	97
5.2.2 Rezultati analize pepela	98
5.2.3 Praćenje proizvodnja gume sa dodatkom pepela	98
Reološka svojstva elastomera bez i sa dodatkom pepela	98
Kinetika umrežavanja kaučukovih smeša	101
5.2.4 Mehanička svojstva dobijene gume	106
5.2.5 Analiza funkcionalnih grupa dobijene gume	112
5.2.6 Izluživanje jona bakra iz dobijene gume	115
6 Zaključak	119
7 Literatura	123
8 Prilozi	139
Prilog I - Fitovanje eksperimentalnih podataka PS modelom	141
Prilog II - PS model i njegove komponente	144
Prilog III - Prvi izvod PS modela i njegovih komponenti	147
Prilog IV - Promena efikasnosti adsorpcije tokom vremena	150
Prilog V - Efikasnost adsorpcije Cu(II) piljevinom topole i pšeničnom slamom	153
Prilog VI - Efikasnost adsorpcije Cr(VI) izluženim rezancima šećerne repe	154
Prilog VII - Proizvodnja gume – podaci sa reometra	155

Slike

2.1	Uporedni prikaz porekla teških metala u životnoj sredini: a) prirodno poreklo; b) antropogeno poreklo	8
2.2	Prirodno i antropogeno poreklo teških metala u prirodnim vodama	9
2.3	Podela membranskih separacionih procesa	17
2.4	Osnovni pojmovi adsorpcije, šematski prikaz	19
2.5	Fizička i hemijska adsorpcija, šematski prikaz	20
2.6	Elementi teorije adsorpcije i veza između njih	21
2.7	Kinetičke krive	23
2.8	Adsorpcija tečno-čvrsto, šematski prikaz	24
2.9	Adsorberi sa nepokretnim slojem (a), sa fluidizovanim slojem (b) i ravnotežni (c)	25
2.10	Prevojna kriva adsorpcionog procesa	26
2.11	Dizajniranje eksperimenta metodologijom RSM	30
2.12	Izvori lignocelulozne biomase, sa nekim primerima	36
2.13	Struktura lignocelulozne biomase	36
4.1	Laboratorijski sistem za izvođenje kontinualne adsorpcije, šematski prikaz	45
4.2	Reometarska kriva umrežavanja	54
5.1	Eksperimentalna prevojna kriva, E09	60
5.2	Šematski prikaz unutarčestične difuzije i adsorpcije – a) površinska difuzija; b) difuzija kroz poru; c) Knudsenova difuzija d) Kombinacija unutarčestične difuzije i adsorpcije (1 – difuzija kroz poru; 2 – površinska difuzija; 3 – adsorpcija; 4 – desorpcija)	61
5.3	(a-c) Eksperimentalne tačke za E09 ($C_0=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_a=10 \text{ g}$; pH 4.5) i model, Boart-Adams (a), doza-odziv (b) i paralelni sigmoidalni (c); (d) SSer	64
5.4	Kriva PS modela i njene komponente, E09	65
5.5	Prvi izvod PS modela i njegovih komponenti, E09	68
5.6	Promena efikasnosti biosorpcije tokom vremena, E09	71

5.7	Značajne tačke adsorpcionog procesa, E09	72
5.8	Pareto-dijagram kvadratnog modela	75
5.9	Regresioni dijagram redukovanog kvadratnog modela	76
5.10	Dijagram odzivne površine redukovanog kvadratnog modela	77
5.11	Šematski prikaz strukture najbolje ANN (sa 3 neurona)	78
5.12	Regresioni dijagram za najbolju ANN (sa 3 neurona)	78
5.13	Dijagram reziduala za ANN i redukovani kvadratni model	79
5.14	Srednja vrednost svih izračunatih RI, sa standardnom devijacijom	80
5.15	Fitovanje eksperimentalnih podataka PS modelom - piljevina drveta topole	82
5.16	Fitovanje eksperimentalnih podataka PS modelom - pšenična slama	83
5.17	Prevojna kriva i njene komponente – piljevina drveta topole	84
5.18	Prevojna kriva i njene komponente - pšenična slama	85
5.19	Prvi izvod prevojne krive i njenih komponenti – piljevina drveta topole	85
5.20	Prvi izvod prevojne krive i njenih komponenti - pšenična slama	86
5.21	Oblici jona hroma, u zavisnosti od koncentracije i pH vrednosti	87
5.22	Eksperimentalni podaci (x) i kriva srednjih vrednosti kubnih splajnova pojedinačnih eksperimenata (—), biosorpcija jona hroma izluženim rezancima šećerne repe	88
5.23	Uporedni prikaz promene koncentracije jona hroma u efluentu i pH vrednosti efluenta tokom adsorpcionog procesa	89
5.24	FTIR spektri izluženih rezanaca šećerne repe, pre adsorpcije, nakon bubrenja i nakon adsorpcije	91
5.25	FTIR spektri piljevine drveta topole, pre adsorpcije, nakon bubrenja i nakon adsorpcije	92
5.26	FTIR spektri pšenične slame, pre adsorpcije, nakon bubrenja i nakon adsorpcije	92
5.27	Minimalni obrtni moment kaučukovih smeša sa različitim sadržajem pepela	99
5.28	Maksimalni obrtni moment vulkaniziranog proizvoda sa različitim sadržajem pepela	100
5.29	Promena stepena vulkanizacije sa vremenom, na različitim temperaturama - PE00, eksperimentalni podaci (tačke) i model (—)	103
5.30	Promena stepena vulkanizacije sa vremenom, na različitim temperaturama - PE05, eksperimentalni podaci (tačke) i model (—)	103
5.31	Promena stepena vulkanizacije sa vremenom, na različitim temperaturama - PE10, eksperimentalni podaci (tačke) i model (—)	104
5.32	Promena stepena vulkanizacije sa vremenom, na različitim temperaturama - PE20, eksperimentalni podaci (tačke) i model (—)	104
5.33	Promena stepena vulkanizacije sa vremenom, za uzorke sa različitim sadržajem pepela, na temperaturi 150 °C	105
5.34	Uticaj dodatka pepela na energiju aktivacije reakcije vulkanizacije	105
5.35	Uticaj dodatka pepela na zateznu čvrstoću pri izduženju 100%, 300% i pri kidanju (MPa), sa standardnom devijacijom	109
5.36	Uticaj dodatka pepela na prekidno izduženje (%), sa standardnom devijacijom	109

5.37	Tvrdoća gume sa različitim sadržajem pepela (Shore A), sa standardnom devijacijom	111
5.38	FTIR spektar uzorka gume sa 0 phr pepela	112
5.39	FTIR spektar uzorka gume sa 5 phr pepela	112
5.40	FTIR spektar uzorka gume sa 10 phr pepela	113
5.41	FTIR spektar uzorka gume sa 20 phr pepela	113
5.42	FTIR spektri neumreženih uzoraka	114
5.43	FTIR spektri umreženih uzoraka	115
P.1	PS model – E01	141
P.2	PS model – E02	141
P.3	PS model – E03	141
P.4	PS model – E04	141
P.5	PS model – E05	141
P.6	PS model – E06	141
P.7	PS model – E07	142
P.8	PS model – E08	142
P.9	PS model – E10	142
P.10	PS model – E11	142
P.11	PS model – E12	142
P.12	PS model – E13	142
P.13	PS model – E14	143
P.14	PS model – E15	143
P.15	Komponente PS modela - E01	144
P.16	Komponente PS modela - E02	144
P.17	Komponente PS modela - E03	144
P.18	Komponente PS modela - E04	144
P.19	Komponente PS modela – E05	144
P.20	Komponente PS modela – E06	144
P.21	Komponente PS modela – E07	145
P.22	Komponente PS modela – E08	145
P.23	Komponente PS modela – E10	145
P.24	Komponente PS modela – E11	145
P.25	Komponente PS modela – E12	145
P.26	Komponente PS modela – E13	145
P.27	Komponente PS modela – E14	146
P.28	Komponente PS modela – E15	146
P.29	Prvi izvodi modela i komponenti - E01	147
P.30	Prvi izvodi modela i komponenti - E02	147
P.31	Prvi izvodi modela i komponenti - E03	147
P.32	Prvi izvodi modela i komponenti - E04	147

P.33 Prvi izvodi modela i komponenti – E05	147
P.34 Prvi izvodi modela i komponenti – E06	147
P.35 Prvi izvodi modela i komponenti – E07	148
P.36 Prvi izvodi modela i komponenti – E08	148
P.37 Prvi izvodi modela i komponenti – E10	148
P.38 Prvi izvodi modela i komponenti – E11	148
P.39 Prvi izvodi modela i komponenti – E12	148
P.40 Prvi izvodi modela i komponenti – E13	148
P.41 Prvi izvodi modela i komponenti – E14	149
P.42 Prvi izvodi modela i komponenti – E15	149
P.43 Pad efikasnosti - E01	150
P.44 Pad efikasnosti - E02	150
P.45 Pad efikasnosti - E03	150
P.46 Pad efikasnosti - E04	150
P.47 Pad efikasnosti – E05	150
P.48 Pad efikasnosti – E06	150
P.49 Pad efikasnosti – E07	151
P.50 Pad efikasnosti – E08	151
P.51 Pad efikasnosti – E10	151
P.52 Pad efikasnosti – E11	151
P.53 Pad efikasnosti – E12	151
P.54 Pad efikasnosti – E13	151
P.55 Pad efikasnosti – E14	152
P.56 Pad efikasnosti – E15	152
P.57 Pad efikasnosti adsorpcije - Cu(II), piljevina drveta topole	153
P.58 Pad efikasnosti adsorpcije - Cu(II), pšenična slama	153
P.59 Pad efikasnosti adsorpcije - Cr(VI), izluženi rezanci šećerne repe	154

Tabele

2.1	Antropogeni izvori teških metala u životnoj sredini	10
2.2	Toksični efekti nekih teških metala po ljudski organizam	12
2.3	Maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala u površinskim vodama, prema odgovarajućim uredbama, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	14
2.4	Maksimalno dozvoljene koncentracije pojedinih teških metala u vodi za piće, prema različitim organizacijama, odborima i zakonskim regulativama, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	14
2.5	GVE teških metala u nekim otpadnim vodama, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	15
2.6	Kriterijumi za razlikovanje fizičke i hemijske adsorpcije	20
2.7	Modeli adsorpcije u koloni	28
4.1	Eksperimentalni opseg i kodirane vrednosti nezavisno promenljivih	46
4.2	Sastav smeša za proizvodnju gume, sa različitim sadržajem pepela	52
5.1	Nezavisno promenljive, odzivi i računski parametri paralelnog sigmoidalnog modela	67
5.2	Analiza varijanse (ANOVA) kvadratnog polinoma	74
5.3	Analiza varijanse (ANOVA) redukovano kvadratnog polinoma	76
5.4	Računski parametri PS modela za eksperimente sa piljevinom i slamom	83
5.5	Eksperimentalni i računski parametri procesa biosorpcije jona hroma izluženim rezancima šećerne repe	90
5.6	Talasni brojevi funkcionalnih grupa karakterističnih za lignocelulozne materijale	91
5.7	Talasni brojevi i funkcionalne grupe IRR, FTIR spektri	94
5.8	Talasni brojevi i funkcionalne grupe piljevine topole, FTIR spektri	95
5.9	Talasni brojevi i funkcionalne grupe pšenične slame, FTIR spektri	95
5.10	Rezultati analize pepela zasićenih IRR	98
5.11	Potrošnja električne energije pri namešavanju kaučukovih smeša bez i sa dodatim pepelom	101
5.12	Kinetički parametri modela vulkanizacije kaučukovih smeša za uzorke sa različitim sadržajem pepela, sa slobodnim (I) i fiksiranim (II) redom reakcije	102

5.13	Zatezna čvrstoća i prekidno izduženje uzoraka gume sa različitim sadržajem pepela	108
5.14	Tvrdoća uzoraka gume sa različitim sadržajem pepela, Shore A	110
5.15	Izluživanje Cu(II) iz gume sa različitim sadržajem pepela	116
5.16	Granične vrednosti emisije bakra za neke tehnološke otpadne vode	118
P.1	Podaci očitani sa reometra tokom procesa umrežavanja kaučukovih smeša	155

1 Uvod

„Ono što je retko, skupo je.

Voda kao najvažnija stvar na svetu, naprotiv, nema cenu.“

(Platon, 427-347. g.p.n.e)

Svest o zaštiti životne sredine je do pre neku deceniju bila na vrlo niskom nivou. Ljudi su dugo verovali da na raspolaganju imaju neograničene količine prirodnih resursa. Kroz čitav civilizacijski razvoj uticali su na svoju okolinu i menjali je, iscrpljujući prirodni kapital i stvarajući otpad. U početku, ove aktivnosti nisu izazivale štetne posledice na životnu sredinu, zbog male gustine naseljenosti stanovništva i niskog stepena tehničko-tehnološkog razvoja. Tek u srednjem veku, razvojem većih gradskih naselja, javljaju se prvi problemi sa snabdevanjem stanovništva čistom pijaćom vodom, odvođenjem otpadnih voda i odlaganjem otpada. Od tada, zagađivanje prirodne sredine i iscrpljivanje prirodnih resursa postaje neodvojivi deo ekonomskog prosperiteta i načina života ljudi, a kad je došlo do industrijske revolucije krajem XVIII veka - dostigli su ogromne razmere. Do danas, učinjena je velika šteta biosferi, uništene su mnoge biljne i životinjske vrste, neobnovljivi prirodni resursi se prebrzo i nekontrolisano iscrpljuju, obnovljivi prirodni resursi se iscrpljuju brže nego što se obnavljaju, klima se globalno menja, količine ispuštenih zagađujućih materija odavno su prevazišle kapacitet samoprečišćavanja ekosistema pa se u njima nagomilavaju itd. Zbog srazmerno visokih troškova i neodgovarajućih zakonskih regulativa, dugo je izostajala kontrola ispuštanja otpada u prirodne recipijente. Sve to dovelo je do zagađenja životne sredine ogromnih razmera.

Tek 70-tih godina XX veka društvo je postalo svesno dotadašnjeg nemara prema prirodnom okruženju i resursima koje je nemilosrdno iscrpljivalo. Suočen sa činjenicom da je uz takav odnos prema planeti razvoj ljudske populacije dugoročno neodrživ, pa čak i da je njen sam opstanak doveden u pitanje, čovek je hitno morao da pristupi ublažavanju posledica učinjene štete i da

preduzme mere kako bi sprečio dalje uništavanje sredine u kojoj živi. Tada se prvi put pominje pojam *održivog razvoja*. Kako društvo mora i dalje ekonomski da napreduje i da se razvija, a imajući u vidu da taj razvoj ne sme prevazilaziti okvire i kapacitete koje nude životna sredina i prirodni resursi, razvijen je tzv. ekonomsko-ekološki pristup, koji čine tri osnovna elementa: ekonomska održivost (odn. efikasnost), socijalna adekvatnost i ekološka prihvatljivost. Da bi razvoj bio održiv, ova tri elementa moraju biti u ravnoteži. Prva dva su prepoznata i definisana još u posleratnom periodu kada je osnovni cilj bio što pre obnoviti društvene i ekonomske resurse kroz nezaustavljivi razvoj industrije, a treći je nov. Prepoznat je tek decenijama kasnije, kada su posledice nekontrolisanog industrijskog razvoja postale vidljive, odražavajući se na zdravlje i kvalitet života.

Jedan od najvećih problema u tom smislu predstavlja voda za piće. Zbog brzog porasta broja ljudi u svetu, zbog prirodno ograničene dostupnosti vode za piće u određenim delovima planete, zbog klimatskih promena, a najviše zbog intenzivne eksploatacije i zagađivanja vodenih ekosistema, sve veći broj država se suočava sa nedostatkom vode za piće. Očekuje se da će se količina slatke vode dostupne za snabdevanje stanovništva u narednih nekoliko decenija smanjiti za trećinu. Prema podacima UNICEF-a i Svetske zdravstvene organizacije, procenjuje se da 844 miliona ljudi u svetu nema pristup svežoj vodi za piće, dok 5 do 6 hiljada dece svake godine umre zbog nekog problema povezanog sa vodom – nedostatak vode, bolesti izazvane vodom neodgovarajućeg hemijskog i mikrobiološkog kvaliteta, itd [1].

Voda spada u obnovljive resurse. Međutim, ona u prirodi kruži kroz cikluse iskorišćavanja, upotrebe, ispuštanja u prirodne recipijente pre ili nakon prečišćavanja i povratka u ciklus kroz atmosfersku ili tekuću vodu, pri čemu se njen kvalitet konstantno pogoršava opterećivanjem raznim štetnim materijama hemijskog, biološkog i radiološkog porekla.

Sačuvati preostalu čistu vodu i smanjiti zagađenje prilikom njenog eksploatacija u XXI veku predstavlja pitanje opstanka, pa je čovek najzad pristupio rešavanju ovog problema na svim nivoima. Pored prečišćavanja vode koja će biti direktno namenjena za piće, moraju se prečišćavati i svi otpadni tokovi koji se ispuštaju u prirodne recipijente, kako ne bi došlo do zagađenja površinskih i podzemnih voda različitim organskim i neorganskim štetnim materijama. Jedna od mogućnosti uštede vode i smanjenja iscrpljivanja izvorišta jeste ponovno korišćenje otpadnih voda nakon odgovarajućeg prečišćavanja, a osnovni preduslov za to je razvoj tehnologija, materijala i opreme koji su efikasni, isplativi i pouzdani. Intenzivnim naučnim istraživanjima došlo se do velikog broja ovakvih metoda, čija priroda može biti fizička, hemijska i biološka, a pojedini postupci se međusobno ne isključuju već se često kombinuju i dopunjuju, čineći kompleksan sistem za prečišćavanje vode. Taloženje, koagulacija i flokulacija, jonska izmena, membranski procesi, elektrohemijske metode i adsorpcija su u praksi najzastupljeniji postupci prečišćavanja vode. Nedostaci ovih metoda su visoki operativni troškovi, niska efikasnost, slaba selektivnost i specifičnost prema određenim zagađujućim materijama, kao i zaostajanje toksičnog mulja i/ili čvrstog otpada nakon procesa prečišćavanja.

Ono što izdvaja adsorpciju iz ove grupe postupaka je jednostavno izvođenje procesa, prilagodljivost različitim tehničkim i operativnim mogućnostima, niska potrošnja energije i dobar koeficijent isplativosti. Najveća prednost adsorpcije ogleda se u mogućnostima korišćenja široke palete prirodnih i sintetičkih materijala u svojstvu adsorbenta, što dalje omogućava

kreiranje procesa prečišćavanja prema konkretnim potrebama i povećanje ekonomičnosti i ekološke prihvatljivosti ovog procesa.

Kada je u pitanju uklanjanje teških metala kao zagađujućih materija iz vode, postoji čitav niz adsorbenata koji se uspešno koriste za ovu svrhu. To su razni ugljeni materijali, aktivni ugalj pre svega, prirodne gline i zeoliti. Visoka cena proizvodnje, aktivacije i regeneracije ovih materijala ograničava njihovu širu komercijalnu primenu. Rešenje za ovaj problem je viđeno u upotrebi različitih vrsta poljoprivrednog, šumarskog i industrijskog otpada koji sa različitom efikasnošću i selektivnošću mogu da adsorbuju određene teške metale iz vodenih rastvora. Tako dolazimo do pojma biosorpcije, koja za uklanjanje zagađujućih materija iz vode koristi različite vrste biomase, uglavnom otpadne. Otpadna biomasa je lako dostupna, jeftina, pa čak i besplatna, a može ispoljiti sasvim zadovoljavajući kapacitet adsorpcije organskih i neorganskih materija, pre svega teških metala. Uočavanje potencijala iskorišćenja biomase u svrhu adsorpcije pokrenulo je veliki broj istraživača da ispituju mogućnosti prečišćavanja različitih supstrata, a na prvom mestu vode, primenom dostupnih prirodnih materijala.

Osnovna prepreka široj komercijalnoj primeni otpadne biomase u svrhu prečišćavanja vode jesu neuniforman hemijski sastav i struktura, zbog čega je teško predvideti njeno ponašanje prilikom primene za adsorpciju nekog jedinjenja. Teško je sagledati i razjasniti sve mehanizme prema kojima se odvija proces adsorpcije, i neophodno je za svaki materijal i polutant ispitati kapacitet i kinetiku biosorpcije. Takođe, za svaki konkretan slučaj je potrebno utvrditi optimalne radne uslove pri kojima se postiže maksimalna efikasnost adsorbenta, uz minimalni utrošak vremena i energije. Pri svemu tome, posebnu pažnju treba obratiti na to da li otpadna biomasa izlužuje neke materije u vodu, koje vrste i u kojoj meri.

Iako se potencijalni biosorbenti veoma intenzivno istražuju poslednjih godina, nezahvalno je porediti rezultate dobijene za različite, pa čak i za istu vrstu biosorbenata, jer biološki materijal u zavisnosti od porekla i mnogih drugih faktora može ispoljavati svoje specifičnosti, koje se onda odražavaju na kapacitet adsorpcije i optimalne radne uslove. Ipak, biološki materijal može biti razvrstan u nekoliko osnovnih grupa, spram svoje strukture i hemijskog sastava, tako da se neka osnovna predviđanja njihovog potencijala za biosorpciju određenih polutanata i karakteristike procesa mogu dobiti iz literaturnih podataka. Na osnovu toga se kreira plan eksperimenta kojim će se detaljno ispitati i definisati svi neophodni parametri procesa i izvesti zaključak o tome da li je ekonomično koristiti neki materijal kao biosorbent i pod kojim optimalnim uslovima se postižu najbolji rezultati.

Izluženi rezanci šećerne repe, koji nastaju kao otpad u industriji šećera, u literaturi su već poznati kao potencijalno efikasan biosorbent za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora. Spadaju u lignocelulozne materijale, i mogu se naći opširni podaci o njihovoj karakterizaciji, potencijalu za adsorbovanje jona teških metala, adsorpcionim izotermama i kinetici procesa u šaržnim uslovima. Ono što nedostaje u literaturi jesu podaci o ponašanju izluženih rezanaca šećerne repe u uslovima kontinualne adsorpcije, koja je sa stanovišta praktične primene interesantnije rešenje u odnosu na šaržni proces.

Okosnica ove doktorske disertacije bila je upravo ispitivanje mogućnosti korišćenja izluženih rezanaca šećerne repe u svrhu biosorpcije jona teških metala, konkretno jona bakra, Cu(II), u

dinamičkim uslovima kontinualnog procesa. Eksperimenti su dizajnirani odabirom nezavisnih promenljivih za koje se očekuje da značajno utiču na ispitivani odziv, a dobijeni eksperimentalni podaci su matematički i statistički obrađeni. Opisani su kinetičkim modelima na osnovu kojih se može pretpostaviti mehanizam odvijanja adsorpcije u koloni, brzina i korak koji određuje brzinu procesa, a nakon evaluacije i verifikacije modela na osnovu odabranog kriterijuma veličine odstupanja predložene jednačine, izvršena je optimizacija nezavisnih parametara u odnosu na željeni izlazni parametar. Kako bi se bolje razjasnili i dokazali pretpostavljeni mehanizmi adsorpcije, eksperimenti su dalje prošireni na još dva lignocelulozna otpadna biološka materijala – pšeničnu slamu i piljevinu drveta topole, a ispitano je i ponašanje jona hroma, Cr(VI), prilikom adsorpcije izluženim rezancima šećerne repe. U svrhu boljeg razumevanja načina vezivanja jona bakra na rezance, urađena je i analiza funkcionalnih grupa i strukture adsorbenta pre i posle adsorpcije jona bakra, infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom signala (FTIR). Ovim je zaokružena analiza mehanizama kontinualne adsorpcije jona bakra iz vodenih rastvora izluženim rezancima šećerne repe, i definisani su radni uslovi pri kojima se postiže najbolje iskorišćenje adsorbenta. Ono što se postavlja kao veliki problem nakon primene adsorpcije za uklanjanje toksičnih supstanci uopšte – jeste postupanje sa iskorišćenim adsorbentom. Većina adsorbenata, uključujući i biosorbente, može da se regeneriše desorpcijom vezanih jona i zatim ponovo koristi. Međutim, u praksi desorpcija ima ozbiljne nedostatke, u vidu korišćenja rastvora jakih kiselina koji, opterećeni onim istim jonima teških metala koji su uklonjeni iz vode, zaostaju kao otpad procesa. Čak i kada se ovaj izlazni efluent na odgovarajući način zbrine, treba imati u vidu da se svakim krugom adsorpcije-desorpcije kapacitet adsorbenta u manjoj ili većoj meri smanjuje. To znači da će u nekom trenutku, posle određenog broja ciklusa, kapacitet adsorbenta opasti toliko da više neće biti ekonomično koristiti ga za uklanjanje štetnih materija iz vode. Tada se taj adsorbent mora odložiti i zameniti novim. Iskorišćeni adsorbenti se danas uglavnom spaljuju, a pepeo se zatim odlaže na deponije, što može biti opasno i rezultovati vraćanjem teških metala u životnu sredinu, ukoliko se deponovanje pepela ne izvede na odgovarajući način. Neke od mogućnosti rešavanja ovog problema su korišćenje dobijenog pepela kao punila u proizvodnji keramike, boja, plastičnih masa, gume, cementa.

Ukoliko bi se dokazalo da dodatak pepela ne utiče negativno na reološke, elastične i mehaničke osobine dobijenih materijala, kao i da oni prilikom upotrebe ne izlužuju jone teških metala – time bi se rešio problem odlaganja toksičnog otpada iz procesa adsorpcije, dobili bi se proizvodi sa dodatom vrednošću, a teški metali bi se trajno uklonili iz ekosistema jer se guma nakon isteka radnog veka potpuno reciklira i vraća u proizvodnju gume kao punilo. Time se bavi drugi deo istraživanja u okviru ove doktorske disertacije. Pepeo dobijen spaljivanjem izluženih rezanaca šećerne repe nakon zasićenja jonima bakra umešan je u elastomernu matricu za dobijanje proizvoda od gume, pri čemu su praćeni parametri umešavanja i vulkanizacije, a zatim su određivane karakteristike dobijenih proizvoda, na osnovu čega se procenjuje koliko dodatak određene količine pepela utiče na svojstva gotovog proizvoda.

Na kraju, izvršeno je ispitivanje izluživanja jona bakra iz gume u vodu, kako bi se mogao zaokružiti ceo ciklus ispitivanja potencijalnog korišćenja izluženih rezanaca šećerne repe kao biosorbenta. Time su dobijeni podaci o efikasnosti adsorpcije, mehanizmima po kojima se ona odvija, šta na njih utiče i koji korak određuje kinetiku procesa, koji su optimalni uslovi pri kojima se postiže najefikasnije uklanjanje jona bakra iz vodenih rastvora, na koji način se iskorišćeni

biosorbent zasićen opasnim supstancama može bezbedno ukloniti iz životne sredine, i to tako da se dobiju proizvodi sa dodatom vrednošću, koji ispunjavaju zadate parametre kvaliteta i potpuno su bezbedni po okolinu. Dobijeni rezultati mogu poslužiti kao dobra osnova za kreiranje praktične primene izluženih reznaca šećerne repe za uklanjanje jona bakra iz otpadnih voda kontinualnim procesom adsorpcije, od samog postavljanja kolone do iskorišćenja zasićenog adsorbenta.

2 Teorijski deo

Teški metali u životnoj sredini predmet su multidisciplinarnih naučnih istraživanja. Kada se razmatra prirodno poreklo teških metala u životnoj sredini, njima se bave geologija, mineralogija i geochemija. Kada je predmet izučavanja detekcija teških metala i njihova interakcija sa elementima životne sredine, kao što su voda, vazduh i zemljište, to je tema za analitičku, fizičku i koloidnu hemiju. Problemom uticaja teških metala na ekosisteme i zdravlje živog sveta bave se biologija, ekologija, ekotoksikologija i medicina, dok se smanjenjem zagađenja životne sredine teškim metalima i njihovim uklanjanjem iz različitih ekosistema ujedinjeno bave ekološko, tehnološko i hemijsko inženjerstvo [2].

Voda, kao najvažniji faktor života na Zemlji, može biti zagađena teškim metalima iz prirodnih i antropogenih izvora. Tokom poslednja dva veka antropogeno zagađenje vode, prouzrokovano različitim ljudskim delatnostima, predstavlja mnogo značajniji izvor zagađenja od prirodnog, uzrokovanog sastavom geološke podloge [3]. Zagađenje vode teškim metalima predstavlja veoma značajno ekološko i socio-ekonomsko pitanje, za koje je moderna nauka ponudila brojne strategije i rešenja, a neprekidno se radi na njihovom unapređenju.

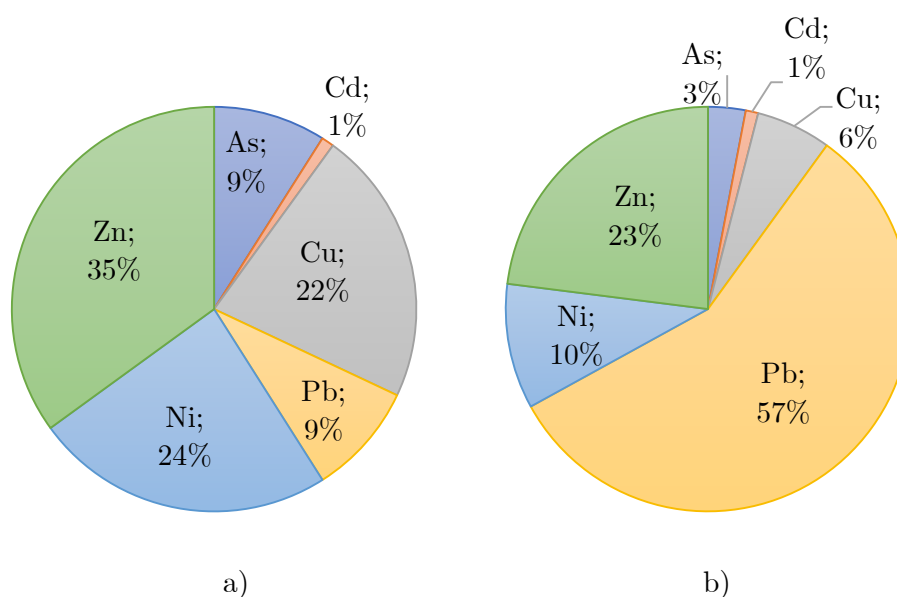
2.1 Teški metali u životnoj sredini

Iako je termin „teški metali“ u širokoj upotrebi već više od 60 godina, ne postoji precizna definicija koji elementi spadaju u ovu grupu, niti je ijedno regulatorno telo, poput IUPAC-a, ikada priznalo ovu klasifikaciju [4]. Uopšteno, to su elementi koji imaju specifičnu težinu veću od $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [5], atomski broj veći od 20 [6] i uobičajene osobine metala, kao što su rastegljivost, provodljivost, specifičnost za građenje liganada, stabilnost u obliku katjona itd [7]. Ima oko 40 elemenata koji ispunjavaju ove kriterijume.

Spram svoje uloge u biološkim sistemima, teški metali se dele na esencijalne i neesencijalne [8]. Esencijalni teški metali su neophodni živim ćelijama kao mikronutrijenti za normalno odvijanje metaboličkih procesa i u određenim malim koncentracijama moraju biti prisutni u organizmu. Oni su neophodni konstituenti nekoliko ključnih enzima i imaju važnu ulogu u različitim oksido-redukcionim reakcijama u ćeliji. U ovu grupu spadaju bakar (Cu), cink (Zn), mangan (Mn), nikel (Ni), gvožđe (Fe), hrom (Cr), molibden (Mo), kobalt (Co) i selen (Se) [9]. Njihov nedostatak u živim ćelijama dovodi do opadanja ili blokiranja metaboličke aktivnosti [10]. Neesencijalne teške metale živi organizmi ne koriste za svoje fiziološke i biohemijske procese u metabolizmu, i već pri niskim koncentracijama su veoma štetni za biološki sistem, utičući negativno na funkcionisanje ćelijskog metabolizma i ekspresiju gena. U ovu grupu spadaju kadmijum (Cd), živa (Hg), olovo (Pb), arsen (As) i drugi [11, 12]. Bili esencijalni ili ne, svi teški metali su preko određene koncentracije toksični za živi svet.

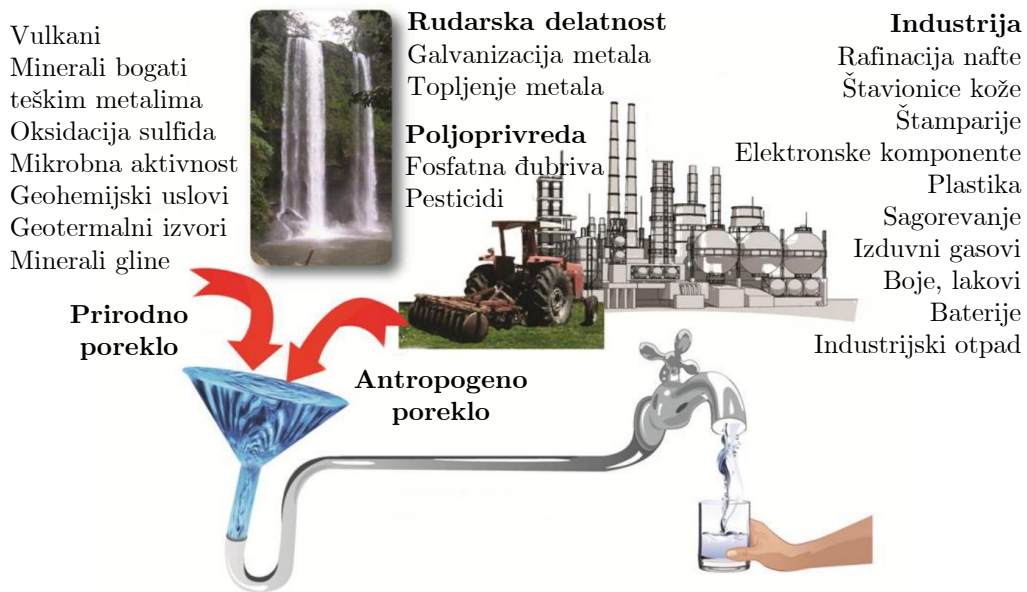
2.1.1 Izvori i rasprostranjenost teških metala u prirodi

Poreklo teških metala u životnoj sredini može biti prirodno i antropogeno. Teški metali koji se prirodno nalaze u zemljištu vode poreklo od matične stene, odnosno supstrata na kojem je zemljište nastalo [13]. Oni se kroz različite ekosisteme rasprostiru putem vulkanskih erupcija, erozija mineralnih depozita, isparavanja okeana i opštih procesa pedogeneze. Metali prirodno prisutni u životnoj sredini ne utiču na povećanje zagađenja, jer iako njihova količina varira od mesta do mesta, ona je skoro uvek ispod granice dozvoljenog [2]. Tek mešanjem čoveka u prirodne procese njihovog deponovanja i distribuiranja u prirodi kroz različite delatnosti, pre svega industriju, poljoprivredu i urbanizaciju, oni postaju zagađivači [14, 15]. Na Slici 2.1 je dat uporedni prikaz prirodnog i antropogenog porekla nekih teških metala u životnoj sredini, dok Slika 2.2 predstavlja poreklo teških metala u vodi za piće.



Slika 2.1 Uporedni prikaz porekla teških metala u životnoj sredini: a) prirodno poreklo; b) antropogeno poreklo [14]

Teški metali se danas veoma široko koriste za elektrolitičko presvlačenje predmeta od gvožđa, za



Slika 2.2 Prirodno i antropogeno poreklo teških metala u prirodnim vodama [10]

izradu kablova i raznih upotrebnih predmeta, u hemijskoj industriji, u elektronici, neizostavni su deo svih naprednih tehnologija itd. Obzirom na to da svaka od ovih grana industrije generiše određenu količinu otpada tokom proizvodnog procesa, koji se vrlo često ne prerađuje i ne odlaže na odgovarajući način, teškim metalima se preko zemljišta i vodenih ekosistema otvara prolaz u lanac ishrane [6].

Različite grane industrije oslobađaju veoma velike količine teških metala u prirodu, Tabela 2.1. Neke od njih, kao što je metalurgija, direktno zagađuju okolinu tako što ekstrahuju, prerađuju i koriste metale, dok neke druge okolinu zagađuju indirektno, koristeći, na primer, fosilna goriva [16]. Fabrike tekstila i štavionice kože, kao i rudnici prilikom ekstrahovanja rude i ispiranja jalovine, izbacuju velike količine vode kontaminirane teškim metalima, koja dospeva u vodotokove, te se oni na taj način inkorporiraju u lanac ishrane [17]. Velike količine teških metala nastaju u industriji pesticida, herbicida, veštačkih đubriva, boja, lakova, lekova, u destilerijama, fabrikama akumulatora itd [18, 19].

Primena savremenih agrotehničkih mera za unapređenje poljoprivredne proizvodnje takođe doprinosi zagađenju okoline teškim metalima, jer mnoga đubriva, pre svega mineralna, sadrže teške metale u vidu nečistoća, pa njihovom kontinuiranom primenom dolazi do akumulacije teških metala u zemljištu [16].

Pojačan saobraćaj emituje u životnu sredinu značajnu količinu teških metala, a najviše bakar, molibden, olovo, antimon (Sb) i cink [20]. Razvoj elektronskih tehnologija u mnogome je doprineo zagađenju životne sredine teškim metalima, jer se neadekvatnim rukovanjem elektronskim otpadom oni lako otpuštaju u okolinu. U elektronskom otpadu najviše ima bakra i kadmijuma [21].

Za razliku od većine organskih zagađujućih materija, koje će se vremenom pod dejstvom određenih faktora razgraditi do ugljen-dioksida i vode, teški metali se ne razgrađuju, već se akumuliraju u životnoj sredini, tako što se deponuju u vodi, sedimentu, zemljištu i živim

organizmima. Takođe, teški metali mogu da migriraju iz jednog ekosistema u drugi, što dodatno komplikuje njihovu detekciju i uklanjanje [22].

Tabela 2.1 Antropogeni izvori teških metala u životnoj sredini

	Izvori	Literatura
Esencijalni	Zn Industrija čelika; prerada rude uglja; galvanizacija; sagorevanje otpada	[2, 23, 24]
	Ni Industrija metalne galanterije; sagorevanje fosilnih goriva; prerada rude nikla	[2, 3, 6, 23]
	Cu Industrija boja; farmaceutska industrija; elektronski otpad; sagorevanje fosilnih goriva	[2, 6, 23, 25]
	Cr Industrija čelika, legura, inhibitora korozije, pigmenata, kože, tekstila, stakla, keramike, nosača za audio i video podatke	[2, 22, 23]
Neesencijalni	Pb Industrija baterija, kablova, cevi, boja, legura, aditiva za goriva	[3, 6, 22, 23]
	Hg Industrija hlora, kaustične sode, farmaceutskih proizvoda, ogledala, živinih lampi, nekih fungicida; medicinski otpad	[16, 23, 26, 27]
	Cd Prateći element ruda cinka i bakra; nusproizvod topljenja rude; fosfatna đubriva; deterdženti; naftni derivati; adsorberi neutrona u nuklearnim reaktorima	[2, 3, 16, 23]
	As Industrija pesticida, herbicida, insekticida, stakla, lekova, poluprovodnika, dioda, infracrvenih detektora, boja itd;	[2, 6, 16, 23]
	topionice metala; laserska tehnologija	

Izvori bakra

Bakar (*lat.* cupprum) ima atomski broj 29 i nalazi se u 4. periodu IB grupe periodnog sistema elemenata. To je crvenkast metal koji se lako oblikuje i rasteže, odličan provodnik toplote i elektriciteta. Atomska masa mu je 63,55 i u prirodi se nalazi uglavnom kao dvovalentan. Gradi različite sulfide, sulfate, karbonate, a može se naći i u elementarnom stanju [2]. U zavisnosti od pH vrednosti, u vodi se nalazi kao slobodan jon ili kao hidroksid [23, 28].

Bakar se široko koristi u proizvodnji kablova. Ulazi u sastav raznih legura, kao što su mesing i bronza. Koristi se u proizvodnji đubriva, baktericida i fungicida, komponenti stočne hrane itd. U životnu sredinu dospeva najviše kroz veštačka đubriva, ali i kroz različite otpadne tokove metalurgije, proizvodnje čelika i sagorevanja uglja [2].

Izvori hroma

Hrom (*lat.* chromium) ima atomski broj 24 i nalazi se u 4. periodu i VIB grupe periodnog sistema elemenata. To je srebrnkast, sjajan metal, atomske mase 52,00. U prirodi je najstabilniji trovalentni hrom, najčešće u obliku katjona Cr^{3+} i anjona CrO_2^- , a sledi ga šestovalentni hrom koji se najčešće nalazi u obliku anjona $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i CrO_4^{2-} [9]. Dobro se rastvara u neoksidujućim mineralnim kiselinama, ali se ne rastvara u hladnoj vodi i azotnoj kiselini, tako da ima namenu za proizvodnju antikorozijskih legura [2]. Hrom u prirodnu sredinu dospeva iz različitih prirodnih i antropogenih izvora, a najveće količine hroma emituju industrijski pogoni za proizvodnju čelika, hromata, ferohromatnih i hromatnih boja, oksidativnih sredstava, katalizatora, đubriva itd. Hrom koji se ispušta u životnu sredinu iz ovih izvora je pretežno u obliku šestovalentnih jona [29].

2.1.2 Toksičnost teških metala po živi svet

Za 35 metala je poznato da mogu imati štetan uticaj na živi svet od kojih 23 spadaju u grupu teških metala [30]. Pojedini teški metali, koji su već definisani kao esencijalni, u niskim koncentracijama su neophodni za pravilno funkcionisanje bioloških sistema [8]. Oni igraju važnu ulogu u biohemijskim i fiziološkim procesima u ćeliji, ključni su za funkcionisanje nekih enzima a učestvuju i u mnogim oksido-redukcionim reakcijama. Međutim, pri višim koncentracijama i ovi metali ispoljavaju toksično dejstvo prema živom svetu, te postaju podjednako opasni kao i neesencijalni [9,19]. Posebnu opasnost predstavlja uključivanje teških metala u lanac ishrane, jer je većina njih veoma toksična i može izazvati brojna akutna oštećenja. Pored toga, teški metali imaju osobinu da se akumuliraju u živim ćelijama jer imaju dug biološki poluživot i otporni su na degradacione procese unutar ćelije, tako da su potencijalno opasni čak i kada su u okolini prisutni u veoma niskim koncentracijama [22].

Postoji nekoliko mehanizama štetnog dejstva teških metala na žive ćelije. Oni mogu izazvati oksidativni stres formiranjem slobodnih radikala, čija količina u nekom momentu prevazilazi antioksidativni kapacitet odbrane ćelije, što dovodi do njenog oštećenja i smrti [9]. Dalje, joni metala kada dospeju u žive ćelije vezuju se za različite biomolekule, kao što su proteini i nukleinske kiseline, utičući na njihove funkcije [31]. Takođe, oni mogu zameniti esencijalne metale u molekulima pigmenta i enzima, ometajući njihovu funkciju [8].

Ovim i drugim mehanizmima ometanja fizioloških i biohemijskih funkcija živih ćelija, teški metali mogu izazvati različita oboljenja živih organizama, a koja i kakva, to zavisi od vrste metala, njegove koncentracije, oksidativnog stanja, prisustva drugih komponenata u okolini sa kojima stupaju u interakciju itd. Pored toga, osobine samih organizama, kao što su biološka prilagođenost i fiziološko stanje, igraju veoma važnu ulogu u ispoljavanju toksičnosti teških metala [9]. Do čega najčešće dovodi izloženost visokim koncentracijama pojedinih teških metala u organizmu čoveka, prikazano je u Tabeli 2.2.

Uloga bakra u ljudskom organizmu

Bakar je jedan od važnijih mikronutrijenata, neophodan ljudskom organizmu u količini 1-1,5 mg kroz hranu, dnevno [34]. Različita jedinjenja bakra igraju značajnu fiziološku ulogu u živim organizmima, učestvujući u procesima fotosinteze, disanja, metabolizmu ugljenih hidrata, azota i proteina. U ljudskom organizmu, bakar je sastavni deo oko 30 enzima, kao što su feroksidaze I i II, koji katalizuju oksidaciju Fe(II) u Fe(III), citohrom C oksidaza, koja predstavlja krajnju oksidazu u respiratornom lancu, i drugih [2]. Nedovoljna količina bakra u ljudskom telu dovodi do anemije, poremećaja skeletnog i kardiovaskularnog sistema, oštećenja nervnog sistema, keratinizacije kose, deficita neurotransmitera dopamina i norefedrina itd.

Bakar ima svojstvo da se deponuje u različitim organima, pre svega mozgu, koži, jetri i pankreasu, sve dok ne dostigne nivo pri kojem ispoljava toksične efekte po organizam. Visoke koncentracije bakra doprinose poremećajima kao što su anoreksija, migrena, alergije, hiperaktivnost kod dece i poremećaji učenja itd [35].

Tabela 2.2 Toksični efekti nekih teških metala po ljudski organizam

	Izvori	Literatura
Esencijalni	Zn U većim koncentracijama izaziva grčeve u stomaku, umor, vrtoglavicu, iritaciju kože, mučninu, konvulzije, anemiju, čak i smrt	[6, 10, 23]
	Ni Pri visokim koncentracijama karcinogen, izaziva plućni edem, pneumoniju, probleme sa bubrezima i gastrointestinalnim traktom, ekceme, oštećenje DNK	[6, 10, 14, 23]
	Cu Pri većim koncentracijama izaziva anemiju, oštećenja jetre i bubrega, iritaciju intestinalnog trakta, iritaciju centralnog nervnog sistema praćenu depresijom, itd	[6, 10, 23, 30]
	Cr Heksavalentni hrom je karcinogen; alergijski dermatitis, opadanje kose	[22, 23, 32]
Neesencijalni	Pb Toksičan za centralni nervni sistem, bubrege, reproduktivni i gastrointestinalni trakt; izaziva kratkotrajne gubitke pamćenja, problem sa koordinacijom, smanjenje sposobnosti učenja kod dece, neurodegenerativne poremećaje itd.	[3, 6, 14, 23]
	Hg Neurotoksin, izaziva oštećenja bubrega i pluća, bolove u grudima	[9, 14, 16, 22, 23]
	Cd Ometa funkciju enzima, izaziva bolnu osteomalaciju u kombinaciji sa disfunkcijom bubrega; mutagen i karcinogen; prodire kroz placentu, oštećuje ćelijsku membranu i DNK	[3, 10, 14, 16, 23]
	As Karcinogen, mutagen; ometa ćelijske procese, izaziva melanoze, keratoze, hiperpigmentaciju; imunotoksin	[23, 32, 33]

Uloga hroma u ljudskom organizmu

Za životinjske organizme hrom je takođe esencijalan mikronutrijent. Cr(III) je neophodan za pravilno funkcionisanje metabolizma glukoze, a njegov nedostatak dovodi do poremećaja tolerancije na glukozu kao i do porasta nivoa insulina, holesterola i triglicerida u krvi [2].

Za razliku od Cr(III), Cr(VI) je toksičan. On spada u grupu I humanih karcinogena, sa respiratornim organima kao najčešćom metom [36]. Pored toga, Cr(VI) je drugi najčešći kožni alergen posle nikla, i izaziva alergijski kontaktni dermatitis. Pri višim koncentracijama šestovalentni hrom izaziva abnormalnu enzimsku aktivnost, promenu hemijskog sastava krvi, smanjuje otpornost prema patogenim mikroorganizmima, promene u ponašanju, poremećaje osmoregulacije itd [35]. Šestovalentni hrom je jak oksidans i može da se redukuje u živim ćelijama pomoću različitih redukujućih supstanci kao što su tioli ili askorbati. U reakciji između Cr(VI) i ovih supstanci nastaju reaktivna kiseonična jedinjenja, kao što su superoksidni jon, vodonik peroksid i hidroksilni radikali, koji dovode do oksidativnog stresa ćelije i oštećenja ćelijske DNK i proteina [29].

2.1.3 Teški metali u vodi za piće i otpadnim vodama

U vodenim ekosistemima teški metali se mogu prirodno naći kao posledica suvog ili mokrog taloženja atmosferskih soli i interakcije voda-zemljište i voda-stene. Sadržaj teških metala

u vodi poreklom iz prirodnih izvora zavisi od lokalne geologije, hidrogeologije i geohemijskih karakteristika akvifera [3]. Izvor koji daleko značajnije generiše porast sadržaja teških metala u prirodnim vodama i ovde predstavljaju različite ljudske delatnosti, industrijalizacija i urbanizacija.

Danas se veliki deo vode namenjene preradi u vodu za piće crpi iz podzemnih izvora. Javno snabdevanje vodom za piće u Vojvodini se gotovo isključivo zasniva na podzemnim vodama [37]. Iako su manje podložne varijacijama u kvalitetu i zaštićenije od spoljašnjih uticaja u odnosu na površinske vode, kvalitet podzemne vode je sve više ugrožen ljudskom aktivnošću. Teški metali, pre svega Cd, Cu, Ni, Pb i Cr, nagomilavaju se u površinskim slojevima zemlje kao posledica različitih poljoprivrednih, rudarskih i industrijskih delatnosti, nakupljanja komunalnog i industrijskog otpada, primene veštačkih đubriva, herbicida i pesticida, odakle prodiru do akvifera i zagađuju izvorišta podzemnih voda [22]. Neki teški metali, kao što su Hg i Pb, dospevaju u atmosferu putem saobraćajnog zagađenja, odakle se izlučuju u zemljište putem padavina, a zatim prodiru u akvifere ili površinskim oticanjem dospevaju u izvorišta površinske vode. Industrija čelika, plastike, akumulatora i baterija posebno doprinose povećanju koncentracije ovih metala u vodi namenjenoj za piće. Prisustvo arsena u vodi za piće je u najvećoj meri geogenog porekla, mada i neke grane industrije i poljoprivrede mogu takođe biti odgovorne za povećanu koncentraciju ovog metala u pijaćoj vodi. Korozija cevi, cevni obloga, hladnjaka, rezervoara za vodu i ostalih elemenata sistema za vodosnabdevanje predstavlja značajan izvor Cu, Pb, Ni, Cr, Fe i Zn u vodi za piće [30].

Iako neki metali mogu biti delimično uklonjeni pre nego što dospeju do akvifera zahvaljujući izmeni jona sa komponentama zemljišta, zagađenja akvifera teškim metalima su sve značajnija. Kretanje teških metala kroz akvifer zavisi od interakcije jona određenog metala sa okolinom. Ta interakcija će zavisiti od pH sredine, hidrolize, redoks potencijala i formiranja kompleksa.

2.1.4 Dozvoljene koncentracije teških metala u vodi

Imajući u vidu značaj vode za živi svet i njenu široku namenu, od vode za piće, vode za navodnjavanje, preko vode namenjene održavanju higijene na svim nivoima, pa sve do otpadnih voda koje dospevaju u prirodne recipijente i mogu zagađiti površinska i podzemna izvorišta, sadržaj zagađujućih materija je strogo regulisan propisima. Teški metali, kao supstance koje se ne razgrađuju u prirodi, imaju tendenciju bioakumulacije i toksični su za živi svet, obuhvaćeni su sve strožijim propisima koji za cilj imaju sprečavanje njihove dalje emisije u životnu sredinu i prekoračenje određenih koncentracija u vodama u prirodi [28].

Dozvoljene koncentracije teških metala u vodama u prirodi

U cilju zaštite životne sredine i zdravlja ljudi, sadržaj zagađujućih materija u vodama u prirodi koje se koriste za dobijanje vode za piće regulisan je propisima. U Republici Srbiji to je Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje [38], a usklađivanje sa njenim odredbama predviđeno je do 2032. godine. Kada su u pitanju teški metali, Uredba određuje njihov maksimalan sadržaj samo u površinskim vodama, ne i u podzemnim [23]. Evropski propis koji uređuje ovu oblast

je Direktiva koja se odnosi na standarde kvaliteta životne sredine u oblasti politike voda [39]. Granične vrednosti Ni, Cd, Hg i Pb u površinskim vodama definisani su posebno, Uredbom o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje [40]. U Tabeli 2.3 prikazane su maksimalno dozvoljene koncentracije nekih teških metala, definisane pomenutim uredbama.

Tabela 2.3 Maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala u površinskim vodama, prema odgovarajućim uredbama, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Uredba	Metal	Klasa vode				
		I	II	III	IV	V
[38]	Arsen, As	5	10	50	100	>100
	Hrom, Cr	25	50	100	250	>250
	Bakar, Cu	5-112	5-112	500	1000	>1000
	Cink, Zn	30-500	300-2000	2000	5000	>5000
[40]	Živa, Hg	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
	Nikal, Ni	34	34	34	34	34
	Olovo, Pb	14	14	14	14	14
	Kadmijum, Cd	$\leq 0,45$	0,45	0,6	0,9	1,5

Dozvoljene koncentracije teških metala u vodi za piće

Različita regulatorna tela, uključujući razne organizacije, odbore i agencije koje se bave zdravstvenom bezbednošću hrane i vode, propisale su maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala u vodi za piće [10]. U zavisnosti od toga koje je regulatorno telo u pitanju, ove koncentracije mogu biti preporuka, kao što je to u slučaju Svetske Zdravstvene Organizacije [41], a mogu biti i obavezujuća zakonska regulativa, kao što su evropska Direktiva o kvalitetu vode za piće [42] i pravilnici na nivou pojedinih država. U Republici Srbiji je važeći Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće [43]. U Tabeli 2.4 prikazane su maksimalno dozvoljene koncentracije najčešćih teških metala u vodi za piće, propisane različitim regulatornim telima.

Tabela 2.4 Maksimalno dozvoljene koncentracije pojedinih teških metala u vodi za piće, prema različitim organizacijama, odborima i zakonskim regulativama, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Metal	Svetska zdravstvena organizacija [41]	USEPA [44]	Council Directive 98/83 EC [42]	Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće [43]
Arsen, As	10	10	10	10
Kadmijum, Cd	3	5	5	3
Hrom, Cr	50	100	50	50
Bakar, Cu	2000	1300	2000	2000
Živa, Hg	6	2	1	1
Nikal, Ni	70	-	20	20
Olovo, Pb	10	15	10	10
Cink, Zn	-	500	-	3000

Dozvoljene granične vrednosti emisije teških metala u otpadnim vodama

Kako su krajnji recipijenti otpadnih voda različiti prirodni ekosistemi, nivo zagađujućih materija u njima mora biti stavljen pod kontrolu, kako bi se sprečilo zagađivanje životne sredine. U našoj zemlji postoji Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje [45]. Ova uredba se odnosi na tehnološke otpadne vode po proizvodnim sektorima, a u zavisnosti od toga da li se ove vode ispuštaju u javnu kanalizaciju ili direktno u recipijent definisane su različite granične vrednosti emisije (GVE) zagađujućih materija. Uredbom su obuhvaćene i ocedne vode deponija, vode iz septičkih i sabirnih jama, otpadne vode od biološkog prečišćavanja otpada itd. U Tabeli 2.5 prikazane su GVE nekih teških metala u tehnološkim otpadnim vodama koje se ispuštaju u kanalizaciju i u procednim vodama deponija.

Tabela 2.5 GVE teških metala u nekim otpadnim vodama, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, [45]

Metal	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u kanalizaciju	0,2	0,1	1	2	0,05	1	0,2	2
Procedne vode deponija	0,1	0,1	0,5	0,5	0,05	1	0,5	2

2.1.5 Procena kvaliteta vode u odnosu na sadržaj teških metala

U cilju smanjenja štetnog uticaja teških metala na životnu sredinu i zdravlje ljudi, neophodno je najpre sprovesti adekvatnu procenu kvaliteta vode, kako bi se utvrdio izvor i stepen zagađenja. Kao najbolja metoda za procenu ukupnog kvaliteta vode u odnosu na koncentraciju teških metala pokazao se indeks zagađenja teškim metalima, *HPI* (*eng.* Heavy metal Pollution Index). On omogućava da se na jednostavan način uporedi stepen zagađenja različitih voda i mesta uzorkovanja, a uzima u obzir kumulativan uticaj svakog pojedinog prisutnog metala na ukupan kvalitet vode [46, 47]. *HPI* se računa preko sledećih izraza:

$$Q_i = \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - I_i|}{S_i - I_i} \cdot 100 \quad (2.1)$$

gde je:

- n - broj razmatranih parametara
- M_i - izmerena vrednost i -tog parametra
- I_i - idealna (najviša željena) vrednost i -tog parametra
- S_i - propisana najviša dozvoljena vrednost i -tog parametra

Ovako izračunata veličina se zove sub-indeks izračunat za zadati parametar i potrebna je da bi se na kraju došlo do vrednosti *HPI* u odnosu na taj parametar:

$$HPI = \frac{\sum_{i=1}^n W_i \cdot Q_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (2.2)$$

gde je W_i značaj i -tog parametra koji se dodeljuje svakom metalu ponaosob, ima vrednosti između 0 i 1 i uglavnom je obrnuto proporcionalan standardnom dozvoljenom sadržaju tog parametra u vodi. Na primer, gvožđu se spram njegove toksičnosti po živi svet i štetnog uticaja na životnu sredinu dodeljuje niska vrednost značaja, pa i kada ga u vodi ima u većim koncentracijama, to mnogo ne doprinosi povećanju HPI vode. S druge strane, veoma opasni i toksični metali, kao što su Cd, Pb i As, se procenjuju kao veoma značajni i imaju visoku vrednost W , tako da će čak i niske koncentracije ovih metala u vodi značajno povećati HPI [46].

Kvalitet vode na osnovu vrednosti HPI može biti procenjen kao: nisko zagađenje teškim metalima ($HPI < 100$), zagađenje na granici rizika ($HPI = 100$) i visoko zagađenje teškim metalima ($HPI > 100$) [3].

2.1.6 Metode uklanjanja teških metala iz vode

Kada je HPI 100 ili veći, smatra se da je voda neprihvatljivo kontaminirana teškim metalima, pa se u proces pripreme ovakve vode za piće moraju uključiti metode uklanjanja teških metala. To se odnosi i na otpadne vode koje se ispuštaju u prirodne recipijente, jer teški metali na ovaj način mogu lako da se distribuiraju kroz različite ekosisteme i da se uključe u lanac ishrane [30]. Danas je dostupno više različitih metoda kojima se mogu uspešno uklanjati teški metali iz vode namenjene za piće i raznih otpadnih efluenata, među kojima su najznačajnije sledeće [6]:

- Precipitacija
- Flokulacija i koagulacija
- Jonska izmena
- Membranska filtracija
- Bioremedijacija
- Adsorpcija

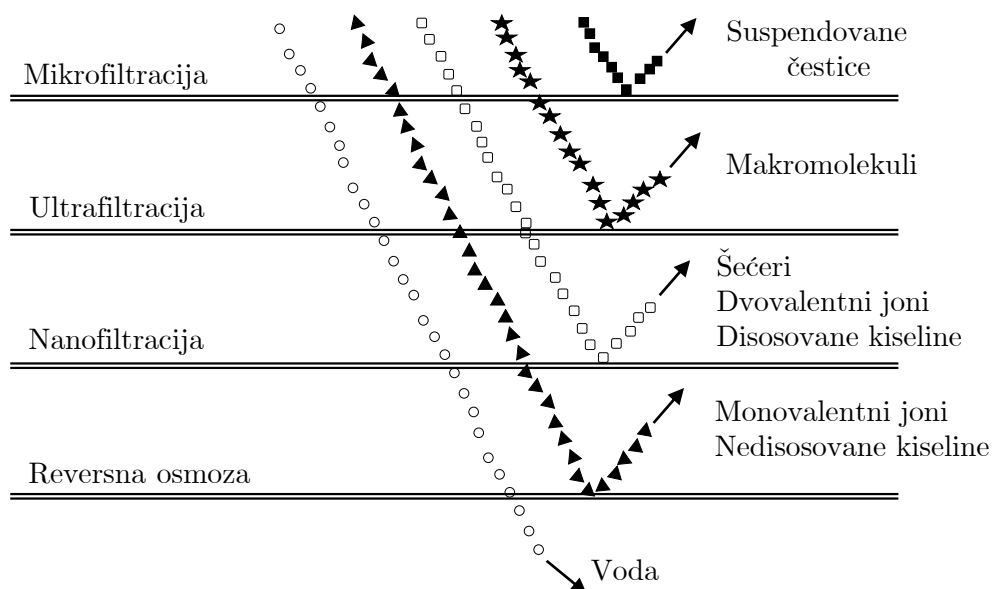
Tehnika precipitacije podrazumeva dodavanje nekog hemijskog reagensa u vodu, kao što su hidroksidi, sulfidi i helati, sa kojim joni metala reaguju i formiraju nerastvornu so. Nerastvorni precipitat se lako izdvaja iz vode jednostavnim separacionim metodama, kao što su sedimentacija i filtracija [48]. Ova tehnika je jednostavna za izvođenje, nije skupa i postiže se zadovoljavajući nivo uklanjanja teških metala iz vode [49]. Osnovna mana ove tehnike jeste što iza nje zaostaje velika količina toksičnog mulja koji zahteva adekvatno rukovanje i odlaganje [50].

Tehnika koagulacije i flokulacije služi za uklanjanje teških metala iz vode, tako što se rastvoreni joni teških metala prvo prevode u odgovarajući oblik (hidroksidi, kompleksi sa ligandima, neke soli) u kojem su koloidno dispergovani u vodi, nakon čega se izvodi njihovo nakupljanje u flokule i izdvajanje iz vode. Najpre se joni destabilizuju dodavanjem pogodnog koagulanta (aluminijum-sulfat, polialuminijum-hlorid, magnezijum-hlorid itd) da bi se omogućilo njihovo nakupljanje u veće agregate čestica – flokule. Proces aglomeracije čestica se može potpomognuti

dodavanjem različitih hemijskih agenasa - flokulanata, kao što su razni organski makromolekuli, poliakrilamid, polialuminijum-hlorid, natrijum-dodecil-sulfat itd [49]. Flokule se dalje izdvajaju iz vode separacionim tehnikama, kao u slučaju precipitacije. Flokulacija se često meša sa precipitacijom, ali postoji suštinska razlika. Kod flokulacije je cilj da se suspendovane koloidne čestice destabilizuju i aglomeriraju tako da se mogu mehanički izdvojiti iz vode, dok kod precipitacije rastvoreni joni metala grade nerastvorno jedinjenje sa dodatim agansom [2].

Jonska izmena je tehnika koja se uspešno primenjuje za izdvajanje jona teških metala iz vodenih rastvora, i jedna je od osnovnih tehnika kojima se teški metali uklanjaju iz efluenta metalurške industrije [2]. Rastvoreni joni metala se vezuju za aktivne grupe na jonoizmenjivačkoj masi, dok se sa te mase u vodu emituju joni istog valentnog stanja i prema kojima masa ima manji afinitet nego prema jonima koje treba ukloniti iz vode [49]. Mana ove tehnike je obično visoka cena jonoizmenjivačkih smola, kao i zaostajanje nekih jona prema kojima metoda nije dovoljno efikasna. U efluentu dobija se obično i povišena koncentracija jona natrijuma i kalcijuma koji se oslobađaju sa smola u procesu izmene jona [50]. Nakon regeneracije jonoizmenjivačkih smola, dobijeni koncentrat metala se može ponovo koristiti u proizvodnji za razne namene.

Membranska filtracija je tehnika kojom se sa visokim procentom efikasnosti uklanjaju teški metali iz vode, što je uz uštedu energije, lako prilagođavanje različitim kapacitetima prerade vode i ekološku prihvatljivost, čini jednom od najpogodnijih metoda za smanjenje koncentracije teških metala u vodi [49]. Na osnovu veličine čestica koje se zadržavaju na membrani razlikuje se više membranskih procesa, a za uklanjanje teških metala od značaja su ultrafiltracija, nanofiltracija i reversna osmoza (Slika 2.3).



Slika 2.3 Podela membranskih separacionih procesa [51]

Ultrafiltracija koristi membrane prečnika 5-20 nm, čime se uklanjaju čestice molekulskih masa 1000-100 000 Da, i da bi se uspešno koristila za uklanjanje teških metala, uglavnom se mora računati na prethodno vezivanje jona metala u komplekse sa nekim makromolekulima, kao što je na primer hitozan [52]. Nanofiltracija podrazumeva membrane veličine pora 0,5-2 nm koje

uklanjanju 90% frakcije čestica veličine 200-1 000 Da, čime se može smanjiti koncentracija teških metala u permeatu za 40-50%. Veličine pora membrana koje se koriste za reverznu osmozu su u opsegu 0,1-1 nm i zadržavaju molekule manjih molekulskih masa od 200 Da, čime se postiže uklanjanje teških metala više od 95%. Svi ovi procesi se odvijaju pod povišenim pritiskom kao pogonskom silom. U slučaju mikro- i ultrafiltracije ovaj pritisak (1-7 bara) je neophodan da bi se savladao otpor membrane i polarizovani sloj koji čine zadržani molekuli, a kod nanofiltracije (10-30 bara) i reverzne osmoze (20-50 bara) on služi da prevaziđe razliku hemijskih potencijala koncentrata i permeata, odnosno osmotski pritisak [51].

Bioremedijacija predstavlja primenu različitih bioloških procesa ili samih živih organizama u cilju imobilizacije polutanata ili njihovog razlaganja do neškodljivih/manje škodljivih oblika [53]. Redukovanje zagađenja podrazumeva degradaciju polutanata, njihovu detoksifikaciju, mineralizaciju ili transformaciju. Kada su u pitanju teški metali, koji se ne mogu poput organskih supstanci razgraditi, bioremedijacija uglavnom podrazumeva promenu njihovog oksidativnog statusa do manje toksične forme, i/ili njihovu imobilizaciju u cilju smanjenja dostupnosti živim organizmima [54]. Bioremedijaciju mogu da sprovode različiti mikroorganizmi, ali i više biljke koje imaju sposobnost da apsorbuju zagađujuće materije iz zemljišta ili vode kroz korenov sistem i da ih kasnije akumuliraju u nadzemnim tkivima. Postoje i različite mogućnosti interakcije mikroorganizama i viših biljaka, što može učiniti postupak bioremedijacije još efikasnijim [8].

Adsorpcija je tehnika koja se danas sve više koristi za prečišćavanje vode od teških metala, a posebno je interesantna zbog efikasnosti uklanjanja čak i malih koncentracija ovih zagađujućih materija, kao i zbog ekološki prihvatljive mogućnosti korišćenja različitih tipova otpadne biomase kao adsorbenta. Prelaskom na biosorbente u svrhu uklanjanja jona teških metala iz vode povećava se ekološka prihvatljivost adsorpcije, a smatra se da su i efekti na ekonomičnost procesa pozitivni [55].

Za uklanjanje jona teških metala iz vode mogu se koristiti sve navedene metode, a najpogodnija metoda se određuje za svaki konkretan slučaj posebno. Na odabir utiče početni nivo zagađenja, stepen do kog se želi prečistiti voda, prisustvo drugih materija u vodi, pouzdanost postrojenja, ekološka prihvatljivost i ekonomski aspekt, koji podrazumeva kapitalnu investiciju za izgradnju postrojenja za prečišćavanje i eksploatacione troškove koji uključuju potrošnju energije i troškove održavanja [56].

2.2 Adsorpcija

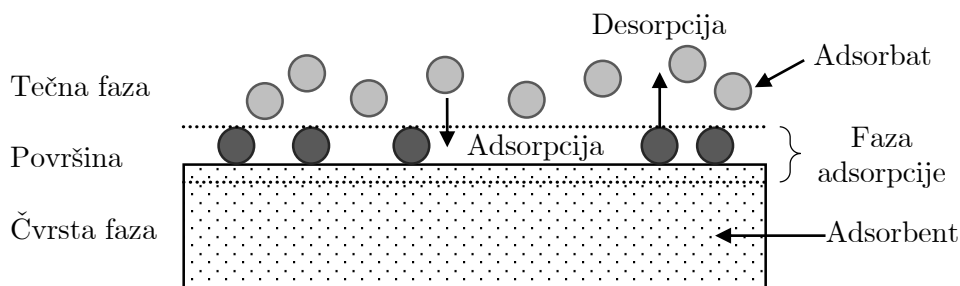
Primena adsorpcije za uklanjanje teških metala iz vode prepoznata je kao održiv pristup u problematici prečišćavanja otpadnih voda, različitih industrijskih efluenata, podzemnih voda, a posebno u procesima pripreme vode za piće [57]. Posebne prednosti adsorpcije se ogledaju u jednostavnom izvođenju procesa, prilagodljivosti različitim tehničkim i operativnim mogućnostima, niskoj potrošnji energije i odličnom koeficijentu isplativosti. Uopšteno, ekonomska i tehnička isplativost celog procesa zavisi od vrste adsorbenta, operativnih uslova, konfiguracije procesa, regeneracije i/ili odlaganja adsorbenta itd [58].

2.2.1 Definicija i osnovni principi adsorpcije

Adsorpcija je proces prenosa mase kojim se supstanca prevodi iz tečne ili gasovite faze na površinu čvrste faze, za koju se vezuje fizičkim ili hemijskim vezama [59]. To je fenomen porasta koncentracije određene supstance na površini čvrste faze ili na granici dveju faza. U svakoj tečnoj ili čvrstoj fazi, atomi koji se nalaze pri površini izloženi su neuravnoteženim privlačnim silama normalnim na površinu. Ove sile su zapravo samo „produženi krak“ sila koje deluju unutar faze i drže čestice faze na okupu, tako da su direktno odgovorne za fenomen adsorpcije [60].

Površina čvrste faze koja može poslužiti za vezivanje različitih supstanci karakteriše se aktivnim mestima bogatim energijom na koja se vezuju rastvorene supstance iz susedne, najčešće tečne faze, zahvaljujući svom naelektrisanju i/ili prostornom orijentisanošću [55].

Osnovni pojmovi koji su od značaja za razumevanje fenomena adsorpcije prikazani su na Slici 2.4.



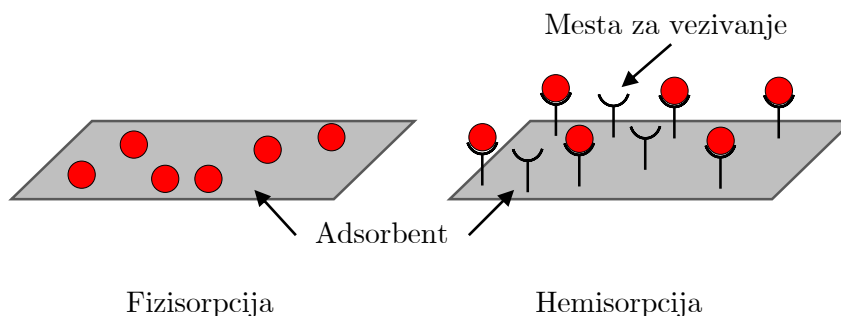
Slika 2.4 Osnovni pojmovi adsorpcije, šematski prikaz [55]

Supstanca koja sadrži aktivna mesta za vezivanje supstanci iz tečne faze naziva se adsorbent, dok se supstanca koja se adsorbuje naziva adsorbat. Proces adsorpcije je zavistan od različitih parametara, kao što su temperatura, vrsta adsorbenta i adsorbata, koncentracija adsorbata u tečnoj fazi, pH vrednost tečne faze, veličina čestica adsorbenta, vreme kontakta itd, tako da promenom nekih od ovih parametara može doći do vraćanja molekula vezanih za površinu adsorbenta nazad u tečnu fazu, što je proces poznat kao desorpcija [60].

Vrste adsorpcije

U zavisnosti od vrste interakcije molekula adsorbata i aktivnih mesta adsorbenta – razlikujemo dve osnovne vrste adsorpcije: fizičku i hemijsku. Fizička adsorpcija podrazumeva fizičke veze koje su slabije u odnosu na hemisorpciju, kod koje dolazi do građenja hemijske veze između adsorbata i adsorbenta [60]. Šematski ova dva procesa prikazana su na Slici 2.5.

Procesi fizičke i hemijske adsorpcije se veoma često odigravaju paralelno, i nije lako napraviti oštru granicu između ovih procesa. Ipak, postoje određeni kriterijumi pomoću kojih je moguće razlikovati ih. Ovi kriterijumi su prikazani u Tabeli 2.6.



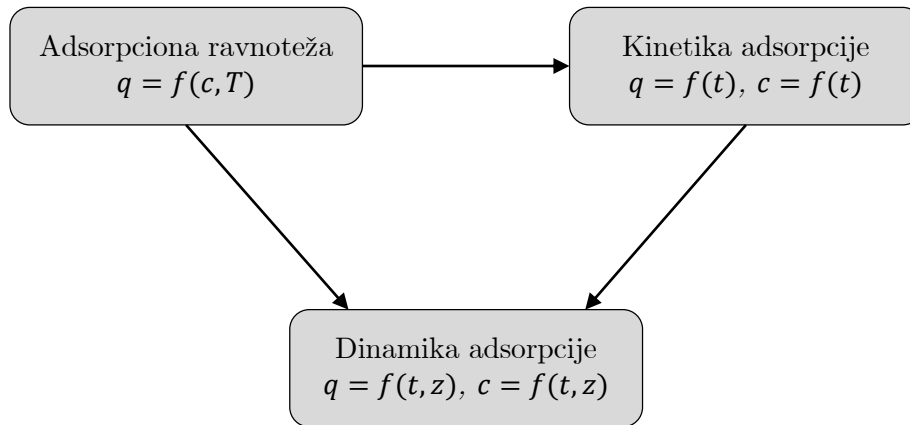
Slika 2.5 Fizička i hemijska adsorpcija, šematski prikaz [61]

Tabela 2.6 Kriterijumi za razlikovanje fizičke i hemijske adsorpcije [60, 61]

Kriterijum	Fizička adsorpcija	Hemijska adsorpcija
Razmena elektrona	Ne uključuje deljenje ni razmenu elektrona, svaka komponenta koja učestvuje u procesu zadržava svoju samostalnost; zbog toga je proces potpuno reverzibilan	Uključuje razmenu elektrona, zbog čega spada u ireverzibilne procese
Specifičnost	Nije specifična za određeno aktivno mesto, već se adsorbat može vezati bilo gde na površini adsorbenta	Specifična za određena aktivna mesta
Toplota adsorpcije	Niska toplota adsorpcije, mada se opsezi toplote fizičke i hemijske adsorpcije u nekim tačkama preklapaju, tako da se ovaj kriterijum za razlikovanje vrsta adsorpcije može primenjivati samo pri veoma niskim vrednostima (fizička) i veoma visokim vrednostima toplote adsorpcije (hemisorpcija)	Visoka toplota adsorpcije

2.2.2 Teorija adsorpcije

Da bi se lakše rasvetlila i razumela teorija adsorpcije, posebno u smislu njene praktične primene, treba je razmotriti preko tri osnovna elementa: ravnoteže adsorpcije, kinetike adsorpcije i dinamike adsorpcije. Slika 2.6 šematski prikazuje međusobnu zavisnost ova tri elementa.



Slika 2.6 Elementi teorije adsorpcije i veza između njih [55]

Adsorpciona ravnoteža

Adsorpciona ravnoteža se postiže kada koncentracija adsorbata u tečnoj fazi i na adsorbentu postane konstantna, a momenat uspostavljanja ravnoteže je u funkciji koncentracije adsorbata i temperature [55, 62]:

$$q = f(c, T) \quad (2.3)$$

Pozicija adsorpcione ravnoteže je drugačija za svaki sistem, i zavisi od jačine i vrste interakcije između adsorbenta i adsorbata, kao i od osobina svih komponentata sistema, uključujući pH, temperaturu, prisustvo konkurentnih molekula itd. Poznavanje ravnoteže adsorpcije daje podatke neophodne za ocenjivanje procesa adsorpcije i dizajniranje adsorbera. Neophodno je ispitati adsorpcionu ravnotežu za svaki konkretan sistem, kako bi se podesili optimalni uslovi za izvođenje adsorpcije i odabrala odgovarajuća konfiguracija adsorbera. Kako je svaka adsorpciona ravnoteža, pored koncentracije adsorbata u tečnoj fazi i na adsorbentu, u tesnoj zavisnosti od temperature, obično se radi pojednostavljenja ispituje pri nekoj odabranoj konstantnoj temperaturi:

$$q = f(c), T = const. \quad (2.4)$$

što je poznato kao adsorpciona izoterma [60]. Adsorpciona izoterma predstavlja odnos količina adsorbata adsorbovanog po jedinici mase adsorbenta i količine adsorbata zaostalog u vodenoj fazi [63]. Izrazi za adsorpcione izoterme dobijaju se na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih izvođenjem adsorpcije na konstantnoj temperaturi, pri čemu se različite količine adsorbenta dovode u kontakt sa rastvorom adsorbata. Kao posledica razlike koncentracija, adsorbat prelazi iz tečne faze na površinu adsorbenta i tu se fizički ili hemijski vezuje. Proces se spontano odigrava sve dok postoji razlika hemijskog potencijala supstance u tečnoj i čvrstoj fazi, tj. do uspostavljanja fazne ravnoteže. Određivanjem preostale koncentracije adsorbata u tečnoj fazi nakon uspostavljanja ravnoteže (C), uz poznavanje početne koncentracije adsorbata u rastvoru

(C_0) i mase adsorbenta (m), može se izračunati količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbenta, q , prema izrazu:

$$q = \frac{C_0 - C}{m} \quad (2.5)$$

Neophodno je obezbediti dovoljno dugo vreme kontakta adsorbenta i adsorbata kako bi se moglo sa sigurnošću tvrditi da je ravnoteža uspostavljena. Na osnovu dobijene adsorpcione izoterme dobijaju se podaci o maksimalnom kapacitetu adsorbenta (plato izoterme) i afinitetu adsorbenta prema adsorbatu (nagib izoterme) [23, 28].

Svaki tip adsorpcije, u zavisnosti od prirode procesa, ima karakterističan oblik zavisnosti q od C , i za svaki se vezuju pretpostavke o mehanizmima po kojima se odvija adsorpcija. Kao i sve druge krive, i adsorpcione izoterme imaju matematičke izraze koji ih približno opisuju, i u ovom slučaju ti izrazi predstavljaju adsorpcione modele, koji imaju svoje konstante. Za svaki pojedini slučaj konstante matematičkih modela će imati specifične vrednosti, jer ukazuju na kapacitet adsorbenta, afinitet adsorbenta prema adsorbatu i osobine površine adsorbenta, a takođe zavise i od eksperimentalnih uslova. Kada se dobije dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa nekim modelom, to ukazuje da se adsorpcija odvija prema mehanizmima koji su tim modelom pretpostavljeni, a kada se jednom odredi model prema kojem se odvija konkretan proces – dalje mogu da se menjaju operativni parametri i optimizuje proces prema željenim vrednostima izlaznih parametara, a takođe može da se izračuna količina adsorbenta potrebna za uklanjanje određene količine adsorbata iz vode [23, 55, 60].

Najpoznatije i najjednostavnije adsorpcione izoterme su Frojndlihova (Freundlich) i Lengmirova (Langmuir), koje su predložene još početkom XX veka [64, 65]. Na osnovu njih su dalje razvijane i mnoge druge, koje uglavnom predstavljaju unapređene Langmirove i Frojndlihove izoterme. Među poznatijima koje se takođe često primenjuju su Temkinova izoterma [66], Dubinin-Raduškevičeva [67], BET (Brunauer-Emmett-Teller) izoterma [68] i druge.

Kinetika adsorpcije

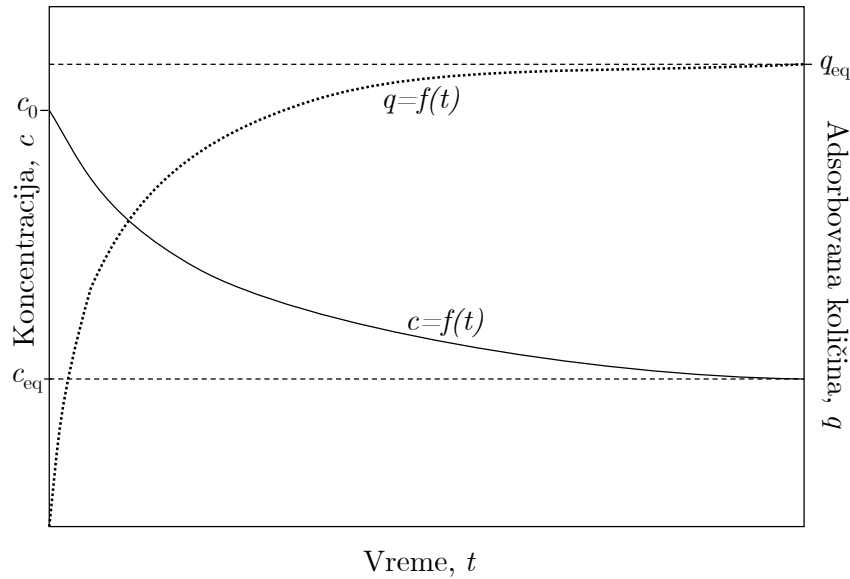
Kinetika adsorpcije opisuje zavisnost adsorpcionog procesa od vremena. Naime, adsorpciona ravnoteža se nikada ne postiže trenutno. Da bi došlo do transfera mase iz tečne faze na aktivna mesta adsorbenta mora da prođe određeno vreme, jer adsorpciju usporava otpor prenosu mase, kao i vreme potrebno za unutarčestičnu difuziju, što posebno važi za porozne adsorbente. Ispitivanje kinetike adsorpcije je neophodno kako bi se odredili mehanizmi koji utiču na brzinu postizanja ravnoteže, kao i da bi se odredili parametri prenosa mase [69].

Poznavanje parametara ravnoteže i kinetike adsorpcije je neophodno kako bi se odredilo vreme kontakta u šaržnim reaktorima, kao i za projektovanje kontinualnih adsorbera [55]. Krive kojima se opisuje kinetika adsorpcije dobijaju se iz sledećih zavisnosti:

$$c = f(t), q = f(t) \quad (2.6)$$

Prva zavisnost pokazuje promenu koncentracije supstance u tečnoj fazi tokom vremena, koja se menja od početne vrednosti C_0 do ravnotežne koncentracije C_{eq} . Druga zavisnost pokazuje promenu količine adsorbovane supstance tokom vremena, koja se menja od 0 do ravnotežne

količine, q [60, 70]. Krive koje prikazuju ove zavisnosti date su na Slici 2.7.



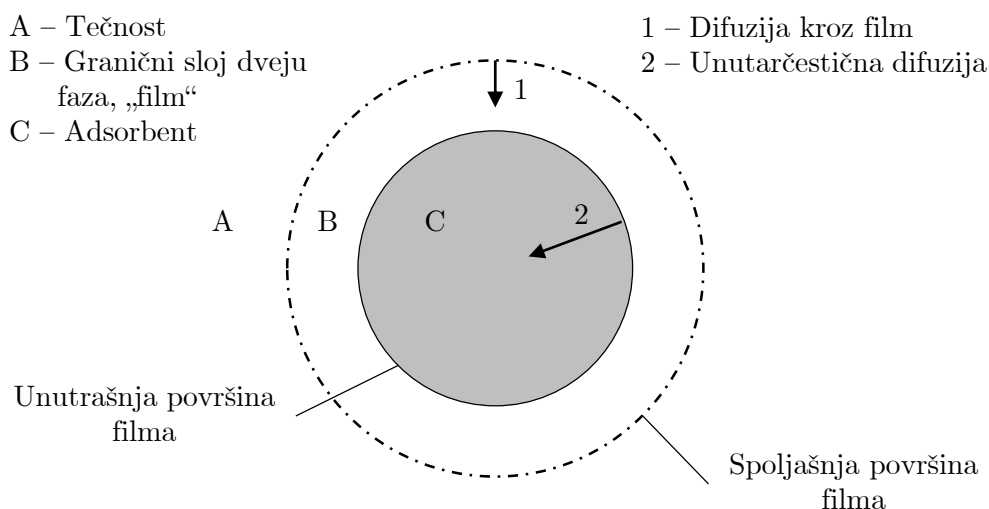
Slika 2.7 Kinetičke krive [55]

Tok adsorpcije se može podeliti na 4 osnovne faze [70]:

- Transport molekula adsorbata iz tečne faze do graničnog sloja koji obavija čestice adsorbenta, koji obuhvata konvektivni prenos mase i difuziju molekula;
- Difuzija molekula adsorbata kroz granični sloj (film), do spoljašnje površine adsorbenta – spoljašnja difuzija;
- Transport u unutrašnjost adsorbenta (unutarčestična difuzija), koji obuhvata difuziju kroz pore i površinsku difuziju;
- Energetska interakcija između molekula adsorbata i aktivnog mesta adsorbenta, koja je u slučaju hemisorpcije jaka (slična kovalentnim vezama), a u slučaju fizičke adsorpcije slabija (slična Van der Valsovim silama).

Ona faza koja se najsporije odvija određuje ukupnu brzinu, odnosno kinetiku adsorpcije. Uglavnom se usvaja da su prvi i poslednji korak veoma brzi, tako da brzina adsorpcije zavisi od difuzije kroz film ili od unutarčestične difuzije [55]. Ova dva koraka se odvijaju jedan za drugim, a koji će se odvijati sporije i time određivati kinetiku celog procesa – zavisi od različitih faktora. Osnovna razlika između difuzije kroz film i unutarčestične difuzije je u zavisnosti od hidrodinamičkih uslova, kao što su brzina mešanja kod šaržne i protok kod kontinualne adsorpcije. Difuzija kroz film je direktno proporcionalna brzini mešanja/protoka, jer veća brzina smanjuje debljinu graničnog sloja, dok je unutarčestična difuzija nezavisna od ovih parametara. Imajući ovo u vidu, uslovi izvođenja procesa se mogu podešavati tako da se favorizuje određena faza i na taj način utiče na kinetiku adsorpcije [55, 69, 70]. Kinetički parametri su posebno značajni za predviđanje brzine adsorpcije i utvrđivanje najsporijeg koraka, i na osnovu njih se predlažu različiti matematički modeli. Modeli kojima se opisuje kinetika adsorpcije mogu biti kinetički, kao

što su modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovičev model itd, i mogu biti difuzioni, kao što su modeli spoljašnje i unutarčestične difuzije i drugi [23]. Šematski prikaz čestice adsorbenta u tečnoj fazi, sa pripadajućim graničnim slojem dat je na Slici 2.8.



Slika 2.8 Adsorpcija tečno-čvrsto, šematski prikaz [71]

Dinamika adsorpcije

Dinamika adsorpcije se odnosi na kontinualne adsorpcione procese, koji su i tema ove doktorske disertacije. Kada je u pitanju kontinualna adsorpcija u koloni, ona ne zavisi samo od vremena, već i od prostora koji zauzima sloj adsorbenta, odnosno od geometrije kolone. Zavisnost od vremena (t) i prostora (z) određuje dinamiku adsorpcije, odnosno dinamiku kolone:

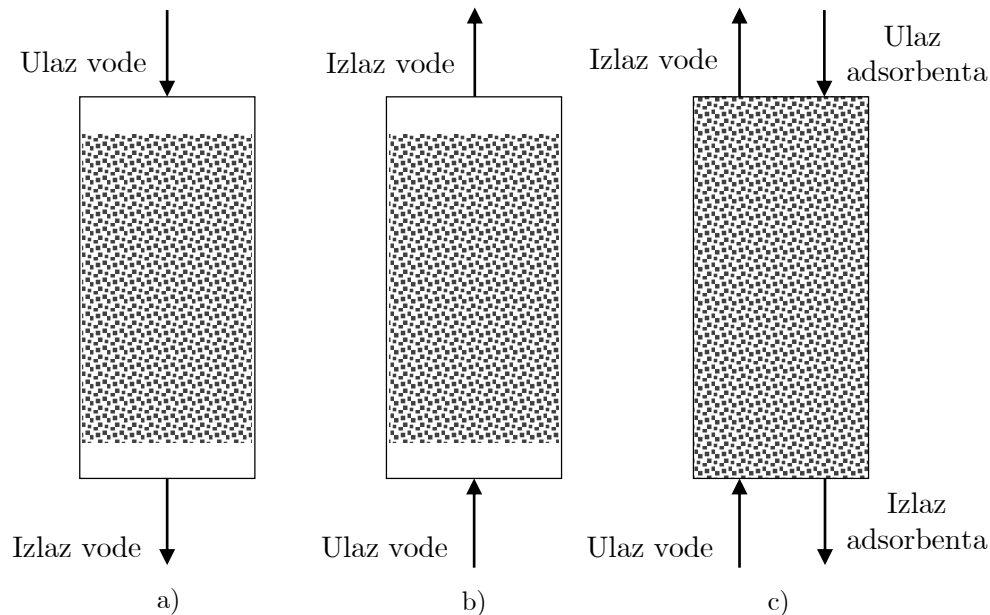
$$q = f(t, z), c = f(t, z) \quad (2.7)$$

Kao što se vidi sa Slike 2.6, da bi se predvidela dinamika adsorpcije, neophodno je poznavati parametre kako ravnoteže, tako i kinetike adsorpcije [55].

2.2.3 Kontinualna adsorpcija

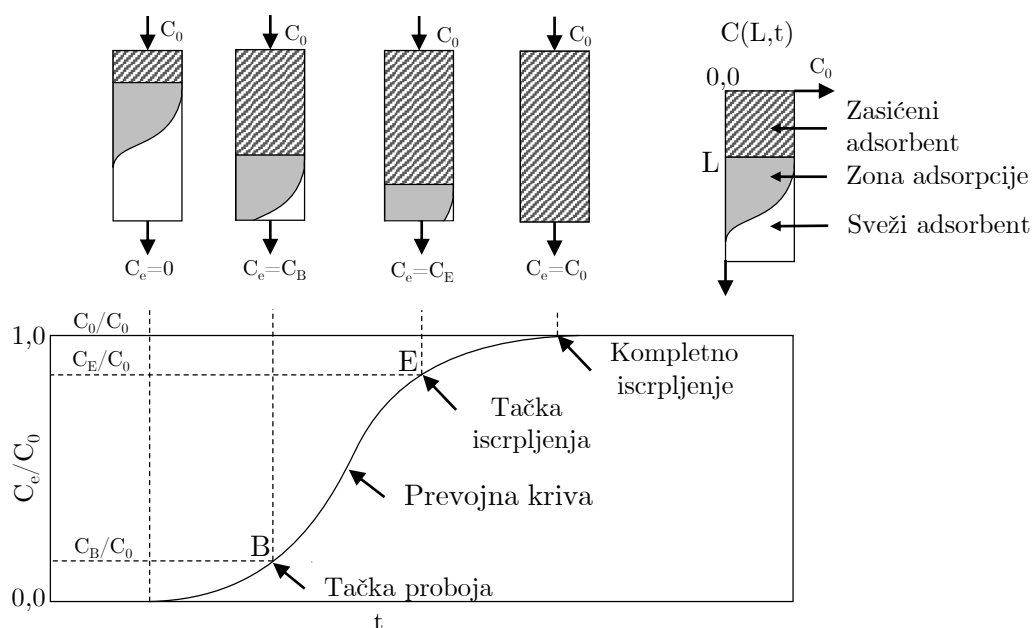
Na osnovu operativnog načina izvođenja adsorpcioni procesi se mogu podeliti na šaržne i kontinualne. Šaržni način izvođenja adsorpcije podrazumeva zatvoren sistem koji sadrži određenu količinu adsorbenta u kontaktu sa rastvorom adsorbata, dok je dinamička adsorpcija proces u otvorenom sistemu kod kojeg rastvor adsorbata kontinualno prolazi kroz kolonu u kojoj se nalazi adsorbent [71]. Šaržni sistemi se pretežno koriste na nivou laboratorijskih ispitivanja koja imaju za cilj definisanje fizičkih i hemijskih karakteristika adsorpcionog procesa kao i sticanje uvida u mehanizme po kojima se on odvija, dok kontinualni sistemi omogućavaju evaluaciju adsorpcije za primenu kod većih kapaciteta obrade vode. Biosorpcija jona teških metala izluženim rezancima šećerne repe u šaržnim uslovima je već ispitivana [28, 72–74], a u okviru ove disertacije biće razmatrana kontinualna adsorpcija u koloni.

Kontinualna adsorpcija se odvija u adsorberima koji mogu biti sa nepokretnim slojem adsorbenta (neravnotežni adsorberi), sa fluidizovanim slojem adsorbenta i sa kontinualnim protokom adsorbenta i vode (ravnotežni adsorberi). Ove tri vrste kontinualnih adsorbera prikazane su na Slici 2.9. Najjednostavniji tip je adsorber sa nepokretnim slojem i on se u praksi najčešće koristi. Adsorberi sa nepokretnim slojem adsorbenta se napajaju rastvorom adsorbata bilo



Slika 2.9 Adsorberi sa nepokretnim slojem (a), sa fluidizovanim slojem (b) i ravnotežni (c) [23]

sa vrha bilo sa dna kolone, pri čemu se formira zona adsorpcije, odnosno sloj adsorbenta u kojem se odigrava proces vezivanja čestica za aktivna mesta adsorbenta. Zona adsorpcije se polako pomera ka izlazu iz kolone, i kad stigne do samog izlaza tada se u izlaznom rastvoru pojavljuju prvi joni adsorbata. Njihova koncentracija u effluentu (C) dalje raste sve dok ne dostigne koncentraciju napojnog rastvora, tj. početnu koncentraciju (C_0). Promena odnosa izlazne koncentracije i inicijalne koncentracije napojnog rastvora (C/C_0) u zavisnosti od vremena (t) ili ukupne zapremine proteklog rastvora (V) predstavlja prevojnu krivu adsorpcije u koloni (Slika 2.10). Prevojna kriva adsorpcije daje podatke o procesnim parametrima, i uvek ima karakterističan „S“ oblik. Značajne tačke prevojne krive su tačka proboja, B (*engl.* break point) i tačka iscrpljenja, E (*engl.* exhaustion point), (Slika 2.10). Tačka proboja se definiše kao trenutak u kojem koncentracija adsorbata u rastvoru koji napušta kolonu dostigne određenu, prethodno definisanu vrednost. Ova vrednost se određuje na osnovu cilja koji se želi postići prečišćavanjem vode ili na osnovu granica određenih zakonskim regulativama [23, 75]. Iz praktičnih razloga, najčešće se tačkom proboja usvaja trenutak kada koncentracija adsorbata u effluentu dostigne 5% koncentracije početnog rastvora. Takođe iz praktičnih razloga, nikad se ne čeka postizanje potpunog iscrpljenja adsorbenta, već se za tačku iscrpljenja adsorbenta uzima momenat kada koncentracija adsorbata u effluentu dostigne 95% inicijalne koncentracije [76].



Slika 2.10 Prevojna kriva adsorpcionog procesa [75]

Vreme potrebno da se dostigne tačka proboja kao i oblik prevojne krive su podaci koji se moraju znati za svaki adsorpcioni proces, jer daju uvid u dinamičke uslove odvijanja procesa kao i izvodljivost i ekonomsku isplativost primene ove metode za prečišćavanje vode [77]. Na ove parametre utiču mnogi činioci. Najznačajniji su sledeći:

- visina sloja adsorbenta
- prečnik kolone
- brzina proticanja vode
- početna koncentracija adsorbata u napojnom rastvoru
- pH vrednost
- veličina čestica adsorbenta itd.

Kod adsorpcije u koloni se koristi adsorbent u vidu čestica većih dimenzija nego u slučaju šaržne adsorpcije, jer se sitnije čestice bolje „pakuju“, dovodeći do prevelikog pada pritiska i smanjenja protoka vode kroz sloj adsorbenta. S druge strane, kod većih čestica je izraženiji otpor prenosu mase adsorbata iz rastvora do površine adsorbenta i kroz unutrašnje pore, što treba imati u vidu prilikom optimizacije adsorbera [23].

2.2.4 Matematičko modelovanje procesa kontinualne adsorpcije

Prevojna kriva, sa parametrima koji je opisuju (tačka proboja, tačka iscrpljenja, oblik i nagib) pruža osnovne i neophodne informacije na osnovu kojih se dizajnira adsorpcioni proces. Bez

podataka koje dobijamo sa prevojne krive ne bi bilo moguće racionalno dimenzionisati adsorber za željenu praktičnu primenu, zbog čega je neophodno za svaki pojedini adsorpcijski proces prvo definisati prevojnu krivu [71]. Postoje dva načina na koja se može dobiti prevojna kriva – eksperimentalno utvrđivanje i matematičko modelovanje. Eksperimentalnim merenjem se dobija direktna i precizna prevojna kriva datog sistema. Međutim, ovakav način utvrđivanja prevojne krive zahteva puno vremena, često nije ekonomičan, a veoma je zavistan od eksperimentalnih uslova, kao što je, recimo, temperatura okoline. S druge strane, matematički modeli prevojne krive su pojednostavljeni i uvek spremni za primenu, ne zahtevaju izvođenje eksperimenata i zato su veoma popularni u poslednjih nekoliko decenija.

Matematički modeli koji opisuju profil koncentracija-vreme jednog adsorpcionog procesa, što je drugim rečima prevojna kriva, zasnivaju se na rešavanju parcijalnih diferencijalnih jednačina prenosa mase u kombinaciji sa kinetičkim izrazima koji opisuju najsporiju fazu transfera mase iz tečne na čvrstu fazu – difuziju kroz film, unutarčestičnu difuziju ili kinetiku vezivanja [78]. Razviti model koji tačno opisuje zadati proces veoma je teško, jer se koncentracijski profili u tečnoj i čvrstoj fazi menjaju kako u vremenu tako i u prostoru. Kada je dovoljno da model opisuje proces što približnije a ne i apsolutno tačno, u tom slučaju se analitička rešenja ovih sistema parcijalnih diferencijalnih jednačina mogu dobiti usvajanjem određenih pretpostavki i aproksimacija. Tako se izbegavaju komplikovani numerički proračuni i ostvaruju značajne praktične prednosti. Na tom principu je definisana i rešena većina poznatih modela koji se uspešno primenjuju za procese biosorpcije teških metala u koloni, kao što su Tomasov model, Boart-Adamsov model, Hočkinsov (poznatiji kao BDST) model, i drugi [79–82]. U Tabeli 2.7 su prikazane jednačine najčešće korišćenih modela, značenje konstanti, kao i pretpostavke na osnovu kojih je izvedeno analitičko rešenje. Najčešće korišćeni modeli adsorpcije u koloni sa nepokretnim slojem, koji su od posebnog interesa u ovim istraživanjima, biće detaljnije razmatrani u odgovarajućem poglavlju.

Tabela 2.7 Modeli adsorpcije u koloni

Model	Jednačina	Značenje konstanti	Pretpostavke
Tomasov (Thomas)	Nelinearizovan	$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} \cdot q_m \cdot M}{Q} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t\right)}$	k_{Th} – Tomasova konstanta brzine q_m – maksimalni kapacitet adsorbenta
	Linearizovan	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \frac{k_{Th} \cdot q_m \cdot M}{Q} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t$	M – masa adsorbenta u koloni Q – zapreminski protok rastvora kroz kolonu
Boart-Adamsov (Bohart-Adams)	Nelinearizovan	$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(k_{BA} \cdot C_0 \cdot t - \frac{k_{BA} \cdot q_m \cdot L}{u_s}\right)$	k_{BA} – Boart-Adamsova konstanta brzine adsorpcije
	Linearizovan	$\ln\frac{C_t}{C_0} = k_{BA} \cdot C_0 \cdot t - \frac{k_{BA} \cdot q_m \cdot L}{u_s}$	q_m – adsorpcioni kapacitet po jedinici zapremine adsorbenta u koloni L – dubina sloja adsorbenta u koloni u_s – površinska brzina
Jun-Nelsonov (Yoon-Nelson)	Nelinearizovan	$\frac{C_t}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN})}$	k_{YN} – konstanta brzine
	Linearizovan	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN}$	τ – vreme potrebno za 50% proboja adsorbata iz kolone
Modifikovani model doza-odziv	Nelinearizovan	$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{eff}}{b_{mdr}}\right)^{a_{mdr}}}$	V_{eff} – zapremina rastvora proteklog kroz kolonu a_{mdr} i b_{mdr} – konstante modela

2.2.5 Optimizacija kontinualne adsorpcije

Različiti parametri utiču na efikasnost adsorpcije jona teških metala na biološkim adsorbentima. Među najznačajnijima su već pomenuta priroda adsorbenta i adsorbata, koncentracija polutanta u ulaznom rastvoru, brzina protoka, pH vrednost sredine, visina sloja adsorbenta itd [83, 84].

Optimizacija je metoda kojom se dolazi do najbolje kombinacije nezavisnih promenljivih sa ciljem da se dobije optimalna vrednost nekog izlaznog parametra. Kada je u pitanju biosorpcija u koloni, cilj je dobiti najbolju kombinaciju uslova sredine i operativnih nezavisnih parametara procesa pri kojima će se postići maksimalan rezultat – najefikasnije usvajanje teških metala iz vode [85]. Najčešće nije previše zahtevno eksperimentalno utvrditi uticaj svakog pojedinog od ovih parametara na odziv. Međutim, ono što je znatno komplikovanije, ali za praktičnu primenu neuporedivo značajnije – jeste ispitivanje kumulativnog uticaja promene nekih od faktora na sveukupan tok procesa adsorpcije, njegovu efikasnost ili neki drugi izlazni parametar. Da bi se utvrdilo kako simultana promena procesnih promenljivih doprinosi promeni odabranog odzivnog parametra, neophodno je primeniti neku od multivarijantnih statističkih alatki [76]. Pomoću njih se može utvrditi međusobni uticaj odabranih ulaznih promenljivih na izlazne parametre procesa, na osnovu čega se može odabrati kombinacija kojom se postiže najpovoljnija vrednost odabranog izlaza. Na taj način se značajno smanjuju troškovi implementacije adsorpcionog procesa jer se smanjuje vreme i broj eksperimenata neophodnih da bi se postigao optimum u primeni tehnike adsorpcije u prečišćavanju vode [86].

Najpoznatije multivarijantne statističke metode koje se danas koriste za modelovanje i optimizaciju procesa biosorpcije su metoda odzivne površine, RSM (*engl.* Response Surface Methodology) i metoda veštačkih neuronskih mreža, ANN (*engl.* Artificial Neural Network). Obe ove metode omogućavaju optimizaciju procesa kod kojih matematička veza između ulaznih i izlaznih promenljivih nije poznata. One omogućavaju uočavanje i definisanje nelinearnih veza između različitih parametara, čime olakšavaju i unapređuju praktičnu primenu kompleksnih procesa [87].

Metoda odzivne površine

Metoda odzivne površine se koristi najpre za dizajniranje eksperimenta, zatim za njegovo modelovanje i na kraju za optimizaciju. To je skup matematičkih tehnika regresione i korelacione analize koje opisuju vezu između nekoliko nezavisnih promenljivih i jednim ili više izlaza, tj. zavisnih promenljivih sistema [88].

Najpre se značajni parametri procesa simultano ispituju setom odabranih eksperimenata, a zatim se dobijeni rezultati kombinuju kako bi se dobio odgovarajući matematički model. Ovakav model se dalje može uspešno primenjivati za optimizaciju, predviđanje i interpretaciju procesa. Krajnji cilj je smanjenje broja promenljivih veličina u nekom procesu, svođenjem na najznačajnije po odziv, čime se značajno smanjuju troškovi i vreme potrebno za izvođenje eksperimenata [87].

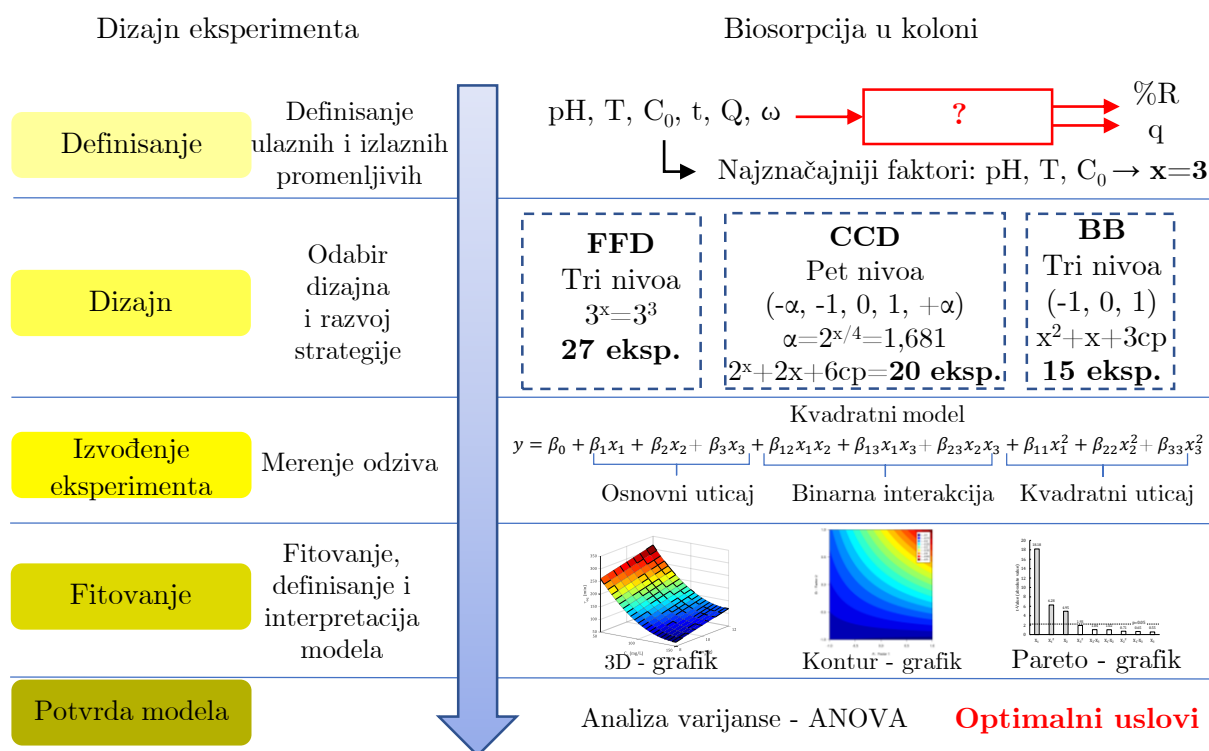
Optimizacija procesa metodom odzivne površine se sastoji se iz 6 faza [86]:

- Odabir nezavisno promenljivih veličina i mogućih odziva – u slučaju biosorpcije u koloni

faktori koji u najvećoj meri utiču na odziv su koncentracija i pH napojnog rastvora, brzina protoka, visina sloja adsorbenta, temperatura itd;

- Odabir strategije dizajniranja eksperimenata – postoji više vrsta eksperimentalnog dizajna, u smislu tačaka u kojima će biti meren odziv tako da se iz tih podataka mogu izvući relevantni zaključci; najpoznatiji su centralni kompozitni dizajn, *CCD* (engl. Central Composite Design), Boks-Benkenov dizajn, *BB* (Box-Behnken), pun ili delimični faktorijalni dizajn, *FFD* (engl. Full/Fractional Factorial Design), Plaket-Burmanov dizajn, *PB* (Plackett-Burman) i drugi;
- Izvođenje eksperimenata i dobijanje rezultata;
- Potvrđivanje modela (primenom ANOVA);
- Determinacija optimalnih uslova.

Ceo postupak od dizajniranja eksperimenata do optimizacije, uopšteno i u slučaju biosorpcije, predstavljen je na Slici 2.11.



Slika 2.11 Dizajniranje eksperimenata metodologijom RSM [86]

Metoda veštačkih neuronskih mreža

Veštačke neuronske mreže su kompjuterski modeli koji se zasnivaju na pojednostavljenim modelima bioloških aktivnosti ljudskog mozga, kao što su sposobnost da razmišlja, uči, pamti i rešava probleme. Modeli neuronskih mreža se sastoje od neurona i težine njihovih veza i zasnivaju se na pretpostavci da se za kontinualni sistem sastavljen od jednostavnih procesnih elemenata može ustanoviti kompleksna povezanost između nezavisno i zavisno promenljivih. Neuronske

mreže su prilagodljiv sistem koji ima sposobnost da uči i usvaja iz podataka kojima raspolaže i da na osnovu toga od seta ulaznih podataka kreira mapu izlaznih parametara, bez poznavanja prirode veze između njih [89]. Zbog toga su neuronske mreže posebno pogodne za utvrđivanje povezanosti ulaznih i izlaznih parametara složenih hemijskih procesa, kao što je biosorpcija raznih jona iz vodenih rastvora.

Kako se koriste za utvrđivanje nelinearnih i potpuno nepoznatih zavisnosti između elemenata složenih sistema, nije nimalo jednostavno definisati model neuronskih mreža, a ceo proces se sastoji od više faza: 1) odabir podataka; 2) obrada podataka; 3) odabir strukture neuronske mreže; 4) odabir algoritma za trening mreže; 5) trening mreže; 6) testiranje mreže 7) primena mreže za simulaciju i validaciju [90].

U mrežnoj arhitekturi, podaci se obrađuju pomoću međusobno povezanih neurona koji su organizovani u najmanje tri sloja: ulazni, jedan ili više skrivenih i izlazni sloj. Broj neurona u ulaznom i izlaznom sloju definisan je brojem parametara sistema koji imaju uticaj na odziv procesa. Svaki neuron predstavlja jednostavni procesor koji ima svoju lokalnu memoriju i sposobnost da pamti podatke koje obrađuje. Neuroni su povezani komunikacionim kanalima (vezama), a podaci koji se njima prenose uglavnom su numerički. Svaki neuron obrađuje samo lokalne podatke i ulaze koje prima preko konekcije. Kao što biološki neuronski sistemi uče i pamte putem regulisanja sinaptičkih veza između neurona, tako i veštačke neuronske mreže „uče“ putem treninga kojim se na osnovu setova podataka ulaza-izlaza podešavaju težinski koeficijenti veza između neurona. Ove veze memorišu znanje neophodno za kasnije rešavanje nekog problema. Većina ANN ima neku vrstu pravila za „obučavanje“ (algoritam treninga) čime se težinski koeficijenti veza podešavaju na osnovu ulaznih podataka. Drugim rečima, ANN „uče“ preko primera (trening mreže) i poseduju sposobnost da nakon sprovedenog treninga izvrše generalizaciju saznanja za rešavanje problema [87, 91].

Rezultat kompleksnog procesa dizajniranja, treniranja i validacije neuronske mreže je nelinearni matematički model koji se može dalje primenjivati za optimizaciju i predviđanje efikasnosti procesa, čime se unapređuje njegova praktična primena [86].

2.2.6 Biosorpcija i biosorbenti

Kao posledica brojnih nedostataka konvencionalnih metoda uklanjanja teških metala iz vode – kao što su visoka cena, zaostajanje toksičnog otpada i neefikasnost pri uklanjanju malih količina zagađujućih materija, javila se potreba za novim rešenjima, koja bi bila jeftinija, efikasnija i ekološki prihvatljivija. Brojni pokušaji da se prevaziđu ograničenja konvencionalnih metoda remedijacije rezultovali su pojavom novog pristupa ekološkom problemu koji podrazumeva korišćenje bioloških tretmana – bioremedijacijom [92].

Osnovni koncept bioremedijacije podrazumeva iskorišćavanje različitih bioloških procesa ili samih živih organizama u cilju imobilizacije polutanata ili njihovog razlaganja do neškodljivih/manje škodljivih formi [53]. Uopšteno, ona se deli na bioakumulaciju i biosorpciju. Bioakumulacija podrazumeva uklanjanje polutanata živim ćelijama, pri čemu se oni aktivno transportuju u ćeliju, intracelularno akumuliraju i uključuju u metabolički ciklus. Kod biosorpcije dolazi do

pasivnog usvajanja polutanata iz rastvora od strane odumrlih ćelija, tj. čestice polutanata se, na bazi afiniteta biosorbenta prema različitim jonima i molekulima, vezuju za njihovu površinu [28].

Kod uklanjanja jona teških metala iz vode, posebno kada je njihova koncentracija niža od $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, adsorpcija je jedna od najpogodnijih tehnika. Međutim, konvencionalna adsorpcija podrazumeva primenu komercijalnih adsorbenata, kao što je na prvom mestu aktivni ugalj, a njegova proizvodnja i aktivacija je izuzetno skupa tehnologija. Biosorpcija stoga predstavlja unapređenje konvencionalne adsorpcije jer se karakteriše niskom cenom i lakom dostupnošću materijala za sorpciju, dobrom efikasnošću uklanjanja jona teških metala, mogućnošću jednostavne desorpcije i recikliranja iskorišćenog adsorbenta, kao i ekološki prihvatljivim tehnološkim operacijama izvođenja procesa [93]. U literaturi postoji veliki broj radova koji opisuju biosorpciju teških metala iz vode [94–100].

Mehanizmi biosorpcije

Biološki materijali sadrže veliki broj različitih funkcionalnih grupa, kao što su hidroksilne, amino, amido, karboksilne, karbonilne, imino, imidazol, sulfonatne, sulfhidrilne, tioetarske, fenolne, fosfatne i mnoge druge. Međutim, prisustvo neke funkcionalne grupe ne garantuje i uspešnu biosorpciju jona teških metala, jer različite sterične i konformacijske barijere mogu biti prisutne, tako da će uspešnost vezivanja jona metala zavisiti koliko od broja toliko i od dostupnosti aktivnih mesta za vezivanje [101].

Vezivanje jona metala u procesu biosorpcije može da se odvija na osnovu nekoliko različitih fizičkih i hemijskih procesa. Od hemijskih su najznačajniji jonska izmena, kompleksiranje jona metala, koordinacija i heliranje, dok su od fizičkih najčešći prosta fizička adsorpcija zasnovana na van der Valsovim silama i mikroprecipitacija. Pored ovih procesa, može doći i do oksido-redukcionih reakcija između jona metala i biosorbenta [102]. Zahvaljujući veoma kompleksnoj strukturi bioloških materijala, veoma je česta pojava da se više ovih procesa odvija u isto vreme. U kojoj meri će koji mehanizam adsorpcije biti zastupljen zavisi od hemijskog sastava i strukture biosorbenta, vrste i broja funkcionalnih grupa na njegovoj površini, kao i uslova sredine.

Fizička adsorpcija predstavlja elektrostatičko privlačenje jona metala i aktivnih grupa biosorbenta van der Valsovim silama. U manjoj ili većoj meri ovakva interakcija se odvija između svih čvrstih površina sa jonima metala. Energija vezivanja kod ovakve adsorpcije je niska, 1-100 meV, a samo vezivanje je nasumično i relativno slabo, posebno u poređenju sa bilo kojim mehanizmom hemisorpcije [23, 28].

Jonska izmena je verovatno najzastupljeniji mehanizam vezivanja jona metala biosorpcijom [103]. To je proces razmene jona između funkcionalnih grupa vezanih za površinu adsorbenta i jona metala iz rastvora. Adsorpcija koja se odvija prema ovom mehanizmu odlikuje se velikim kapacitetom, visokom efikasnošću uklanjanja jona teških metala i velikom brzinom procesa, iako jonska izmena skoro nikada nije jedini mehanizam uključen u proces uklanjanja teških metala iz vode [101, 104].

Kompleksiranje je mehanizam biosorpcije pri kojem se joni metala iz rastvora vezuju za funkcionalne grupe organskih polimera gradeći komplekse. Jon metala se može vezati za jedan

ligand, što je u biopolimerima često trovalentni atom azota ili neutralni divalentni atomi kiseonika i sumpora. Kompleksiranje može biti zasnovano na elektrostatičkim i kovalentnim vezama. Joni teških metala, kao što su Mn(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), uglavnom se vezuju kovalentnim vezama za ligande koji sadrže azot ili sumpor. Ukoliko se više liganada veže za centralni jon metala, formira se kompleks prstenaste strukture, odnosno helat. Helati koji se grade ligandima uobičajeno prisutnim na površini biomase su stabilne strukture, stabilnije u odnosu na komplekse koji sadrže iste ligande [103, 104].

Precipitacija u opštem smislu se odnosi na formiranje nerastvornog neorganskog precipitata metala, a u slučaju biosorpcije moguće je formiranje i organskog precipitata. Precipitacija jona metala koja se odvija nezavisno od ćelijskog metabolizma rezultat je hemijske reakcije između jona metala i funkcionalnih grupa na površini biosorbenta [101, 103].

Utvrđivanje mehanizama prema kojima se odvija biosorpcija metala nije jednostavan zadatak i vrlo često nije moguće u potpunosti rasvetliti sve zastupljene mehanizme. Razlog tome je što biosorbenti nisu jednostavne, uniformne supstance poznate strukture, već je u pitanju masa koja sadrži raznovrsne supstance, kompleksne strukture, koje unutar biomase grade različite gradivne elemente sa raznovrsnim aktivnim mestima za adsorpciju. Pored toga, isto aktivno mesto može učestvovati u nekoliko različitih procesa vezivanja, i vrlo često nekoliko mehanizama istovremeno učestvuje u sekvenciranju metala iz vode. Takođe, mehanizmi mogu da variraju i pod uticajem uslova sredine, kao što su pH, temperatura i sl [103].

Faktori koji utiču na proces biosorpcije

Najznačajniji faktori od kojih zavise parametri adsorpcionog procesa (ravnoteža, kinetika, efikasnost, kapacitet i drugi) su: pH vrednost rastvora, temperatura okoline, jonska jačina rastvora, količina/visina sloja biosorbenta, početna koncentracija metala, brzina mešanja/protoka i veličina čestica biosorbenta.

Uticaj temperature – sa porastom temperature uglavnom se unapređuje proces biosorpcije, jer se povećava aktivnost površine i kinetička energija adsorbata, ali se mora voditi računa o mogućim oštećenjima adsorbenta pri višim temperaturama. Međutim, postoje i primeri u kojima se efikasnost adsorpcije smanjuje sa porastom temperature, za šta je najčešće odgovoran negativni temperaturni koeficijent rastvorljivosti adsorbata, ili strm uporedni pad adsorpcije rastvarača sa porastom temperature. Uopšteno, na fizičku adsorpciju porast temperature ima negativan uticaj, a na hemijsku pozitivan. To se može objasniti činjenicom da u fizisorpciju nije uključena energija aktivacije, dok ona može biti uključena u procese hemijskog vezivanja, tako da se sa porastom temperature ova barijera brže prelazi i proces je efikasniji i brži [105]. U intervalu temperature 20 - 35 °C uticaj temperature na biosorpciju nije izražen, tako da se ovi procesi uglavnom i izvode na sobnoj temperaturi [106].

Uticaj pH vrednosti rastvora ogleda se u promeni afiniteta aktivnih mesta biosorbenta ka jonima metala sa promenom pH vrednosti rastvora. Neki metalni joni se u vodenim rastvorima pri nižim pH vrednostima nalaze u obliku anjona, kao što je to slučaj, na primer, sa hromom ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^-). Ove anjone privlače pozitivno naelektrisane funkcionalne grupe koje se nalaze na površini adsorbenta a koje su pri niskim pH vrednostima protonovane i imaju veliki afinitet prema

anjonima. Kod ovakvih jonskih vrsta adsorpcija će biti veoma efikasna na niskim pH vrednostima. Sa porastom pH vrednosti dolazi do smanjenja pozitivnog naelektrisanja površine adsorbenta, što smanjuje njen afinitet prema anjonima, a takođe se može promeniti i odnos dominantnih jonskih vrsta metala, a sve to smanjuje efikasnost adsorpcije. Sa druge strane, neki metali pri visokim pH vrednostima precipituju, kao na primer bakar koji gradi teško rastvorni bakar-II-hidroksid, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, što će smanjiti količinu jona koji se vezuju za aktivna mesta adsorbenta. Uopšteno, pri nižim vrednostima pH, adsorpcija katjona je slabija i povećava se uporedo sa porastom pH, sve do dostizanja optimalne pH vrednosti, dok je kod adsorpcije anjona ovaj trend obrnut. Optimalna pH vrednost pri kojoj je adsorpcija najefikasnija zavisi, dakle, od vrste biosorbenta i metala [101, 103].

Jonska jačina rastvora je mera prisustva drugih jona u rastvoru, tako da sa njenim porastom slabi efekat biosorpcije ciljanog jona, jer raste elektrostatički naboj sredine i izraženija je kompeticija između svih prisutnih jona za aktivna mesta biosorbenta. Uticaj jonske jačine na biosorpciju je veći kod onih procesa kod kojih preovlađuje mehanizam vezivanja metala elektrostatičkim privlačenjem [103, 106].

Inicijalna koncentracija polutanta u rastvoru svojim povećanjem doprinosi porastu količine adsorbovanog polutanta po jedinici mase adsorbenta, ali i smanjenju efikasnosti njegovog uklanjanja [28, 106]. Koncentracija jona adsorbata u rastvoru svojim povećanjem dovodi do povećanja koncentracionog gradijenta između tečne i čvrste faze, što doprinosi povećanju količine adsorbovanih jona [107]. Zavisnost povećanja efikasnosti adsorpcije od inicijalne koncentracije jona adsorbata je linearna, izuzev pri veoma visokim koncentracijama kada dolazi do odstupanja od linearnosti. To znači da adsorbenti imaju ograničen broj aktivnih mesta za vezivanje, što je određeno njegovom prirodom i eksperimentalnim uslovima, kao što su pH, temperatura itd. Nakon popunjavanja svih dostupnih aktivnih mesta, odnosno nakon zasićenja adsorbenta, povećanje inicijalne koncentracije napojnog rastvora neće imati uticaja na uspostavljenu adsorpcionu ravnotežu [107, 108].

Uticaj količine/visine sloja adsorbenta – kada se govori o šaržnoj adsorpciji količina adsorbenta u rastvoru je značajan parametar, dok je kod adsorpcije u koloni taj parametar određen visinom sloja adsorbenta i geometrijom kolone. Sa povećanjem količine adsorbenta raste efikasnost adsorpcije, odnosno procenat uklonjenog adsorbata, ali opada količina adsorbata vezana po jedinici mase adsorbenta, pa time i iskorišćenost adsorbenta. Oba ova trenda se odnose na slučajeve kada je adsorbent još uvek daleko od stanja zasićenosti i kada na raspolaganju stoji veliki broj aktivnih mesta za vezivanje jona adsorbata. Povećanje efikasnosti adsorpcije sa povećanjem visine sloja adsorbenta, pri jednakom prečniku kolone, rezultat je veće količine dostupnih aktivnih mesta za vezivanje, što produžava servisno vreme kolone [70].

Veličina čestica adsorbenta je veoma važna za efikasnost biosorpcije, jer što su čestice sitnije, odnosno što je veća specifična površina adsorbenta, biće na raspolaganju više aktivnih mesta za vezivanje, pa će i biosorpcija biti brža i efikasnija. Međutim, kod kontinualne adsorpcije treba biti oprezan sa upotrebom sitnijih frakcija biosorbenta, jer suviše sitne čestice mogu dovesti do prevelikog pada pritiska kroz kolonu i njenog zagušenja [28, 106].

Prisustvo drugih jona u rastvoru, u slučaju da pretenduju da se vežu na ista aktivna mesta

biosorbenta, mogu u slučaju većih koncentracija značajno da smanje efikasnost uklanjanja željenog polutanta [106].

Brzina mešanja/protoka svojim povećanjem doprinosi boljoj biosorpciji jer smanjuje debljinu graničnog sloja oko čestica, a time i otpor prenosu mase, ali se i ovde mora voditi računa da se prevelikom brzinom mešanja/protoka fizički ne ošteti struktura biosorbenta. Takođe, povećanjem protoka kod kontinualne adsorpcije smanjuje se vreme kontakta rastvora i adsorbenta, odnosno dolazi do smanjenja hidrauličnog retencionog vremena jona metala u koloni, što može dovesti do smanjenja efikasnosti biosorpcije. Povećanje brzine protoka rastvora kroz kolonu uslovljava povećanje visine zone adsorpcije, a posledica toga je slabije iskorišćenje adsorbenta do prevojnne tačke [101, 103].

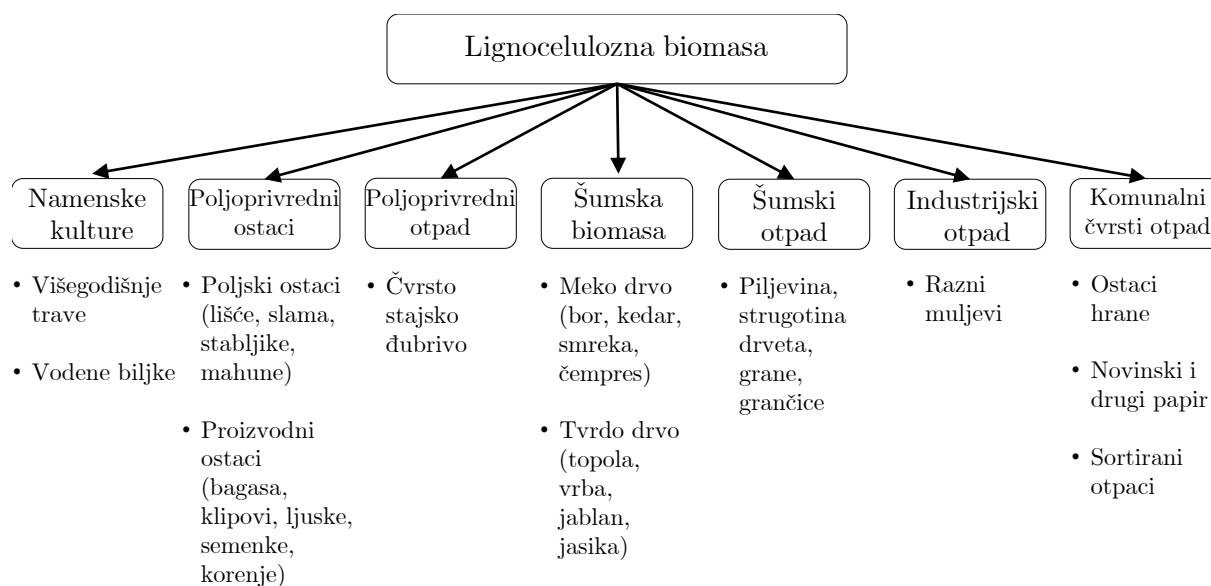
Biosorbenti

Zbog prisustva brojnih i različitih funkcionalnih grupa u svojoj strukturi, gotovo svi biološki materijali imaju sposobnost da privuku jone različitih zagađujućih materija, a posebno jone teških metala, i da ih različitim mehanizmima vežu. Kada se uzme u obzir njihova cena i dostupnost, biosorbenti postaju veoma atraktivna alternativa komercijalnim skupim adsorbentima [106].

Izabrati potencijalne biosorbente iz mnoštva bioloških materijala, najrazličitijih sastava i struktura, nije nimalo lak zadatak. Godine istraživanja i ogroman broj radova objavljenih na temu ispitivanja sposobnosti određenih tipova biomase za adsorpciju jona teških metala iz vode, razvrstalo je potencijalne biosorbente na nekoliko grupa: mikrobna biomasa (bakterije, gljive, alge), biološki otpad (iz industrijske, poljoprivredne i šumarske proizvodnje) prirodni ostaci biljaka (ljuske, kora, i dr) i neki drugi prirodni materijali koji sadrže celulozu, hitozan ili neke druge organske makromolekule [23, 95]. Pri razvoju i planiranju potencijalne primene nekog biološkog materijala u svrhu uklanjanja teških metala iz vode, potrebno je da on bude jeftin i lako dostupan u velikim količinama, da ima što veći kapacitet adsorpcije i poželjno je da bude iz grupe neke vrste otpada, jer bi njegovo iskorišćavanje za adsorpciju time ostvarilo dodatni ekološki benefit.

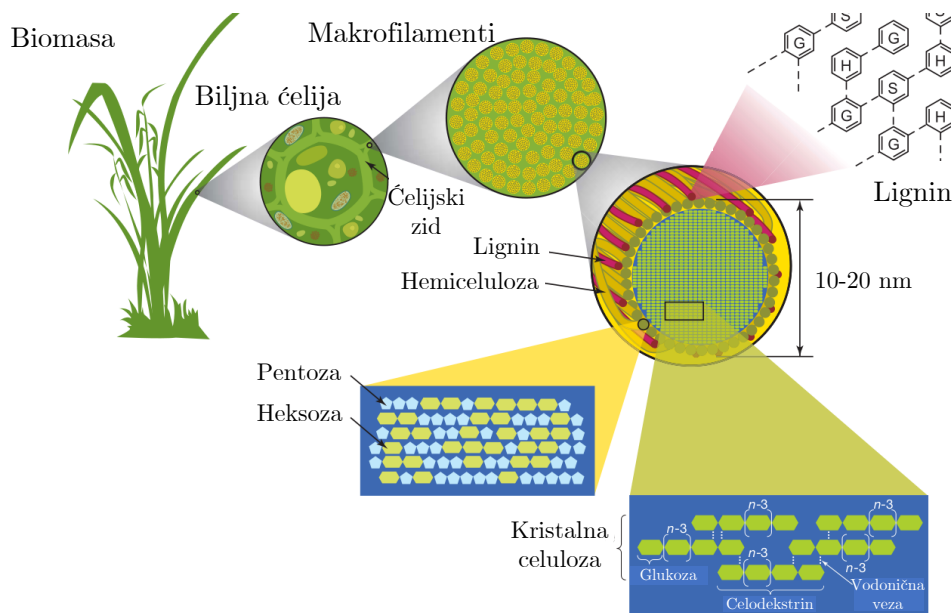
Jedna od najinteresantnijih vrsta bioloških materijala, u smislu rasprostranjenosti, ekonomičnosti i efikasnosti pri uklanjanju teških metala iz vode, svakako su lignocelulozni prirodni materijali.

Lignocelulozni materijali se odnose na biljnu suhu materiju, i kao takvi predstavljaju najrasprostranjeniju organsku materiju na Zemlji. Mogu da vode poreklo od različitih vrsta biomase, kao što šematski prikazuje Slika 2.12.



Slika 2.12 Izvori lignocelulozne biomase, sa nekim primerima [109]

Sastav lignocelulozne biomase čine pretežno tri osnovne komponente: celuloza (30-50%), hemiceluloza (15-35%) i lignin (10-20%), a sastav varira u zavisnosti od vrste biljke i dela biljke od kojeg potiče. Hemiceluloza i celuloza čine prosečno 70% lignocelulozne biomase, i tesno su povezane sa ligninom, čineći strukturu veoma robusnom i otpornom na brojne tretmane. Slika 2.13 ilustruje strukturu lignocelulozne biomase. Celuloza je molekul linearne strukture koji



Slika 2.13 Struktura lignocelulozne biomase [110]

se sastoji od lanca i do nekoliko hiljada monomera glukoze, povezanih $\beta(1 \rightarrow 4)$ -glikozidnim vezama. Zbog prisustva jakih vodoničnih veza između ovih molekula, celuloza ima kristalnu i čvrstu strukturu, nerastvorna je u vodi i otporna na mnoge organske rastvarače. Snopovi celuloze čine mikrovlakna u kojima se pored uređenih, kristalnih, područja mogu naći i manje uređeni, amorfni, delovi. Celuloza je glavna komponenta ćelijskog zida viših biljaka [111, 112].

Hemiceluloza je amorfna i po strukturi varijabilna komponenta lignocelulozne biomase, koja se uglavnom sastoji od heksoza (D-glukoza, D-galaktoza i D-manoza) i pentoza (D-ksiloza i L-arabinoza). Njen osovinski deo čini ksilan, polisaharid koji se sastoji od ksiloze i arabinoze, povezane $\beta(1 \rightarrow 4)$ vezama, u približnom odnosu 9:1. Hemiceluloza se zbog svoje amorfne strukture delimično rastvara u vodi, a nekovalentnim vezama se čvrsto vezuje za celulozna mikrovlakna, ostvarujući vezu između njih i drugih matričnih polimera [111,112].

Lignin je trodimenzionalni aromatični biopolimer koji se sastoji od tri fenolna monomera – kumaril, koniferil i sinapil fenilpropanskih alkohola, i dostiže molekulsku masu od preko 10 000 kDa. Kovalentno se vezuje za ksilan iz hemiceluloze, čineći tako strukturu ćelijskog zida veoma krutom. Biološki je teško razgradiv i ne može se fermentisati [111,112].

Obzirom na to da ove osnovne komponente lignoceluloznih materijala sadrže veliki broj različitih funkcionalnih grupa (hidroksilne, amino, amido, karboksilne, karbonilne, estarske itd), i da one poseduju mogućnost izmene jona vodonika sa jonom metala iz rastvora, kao i da doniraju elektronski par pri formiranju kompleksa sa jonima metala – lignocelulozni materijali predstavljaju potencijalno veoma efikasan materijal za biosorpciju jona metala iz vodenih rastvora [28].

Izluženi rezanci šećerne repe su nusproizvodi proizvodnje šećera iz šećerne repe (*Beta vulgaris*), od koje se danas u svetu podmiruje približno 20% potreba za šećerom. Proces proizvodnje šećera iz šećerne repe je višestepeni proces koji se sastoji od faza pripreme sirovine (pranje, rezanje na rezance), faze ekstrakcije šećernog soka, nakon čega slede prečišćavanje i koncentrisanje ekstrakcionog šećernog soka, kristalizacija šećera i dorada [28]. Nakon ekstrakcije šećera iz repinih rezanaca zaostaje velika količina otpada – izluženi repini rezanci (IRR). U Evropi se godišnje u šećer preradi oko 173 Mt šećerne repe, od čega se dobija oko $6 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ šećera i čak $40 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ IRR. Na godišnjem nivou u Evropskoj Uniji to čini ukupno preko 14 miliona tona IRR, računato na suhu materiju [28].

Repini rezanci se, nakon izluživanja šećera, sastoje pretežno od celuloze, hemiceluloze i pektina, koji čine približno 85% suve materije. Pored njih, tu su i manje količine lignina, proteina, soli i ostataka šećera [113]. Sa takvim hemijskim sastavom, koji obuhvata visokodigestivna vlakna i oko 9% sirovih proteina – IRR su veoma pogodna komponenta stočne hrane, pa se najčešće nakon ekstrakcije šećera suše, peletiraju i koriste za ishranu životinja [28]. Ono što predstavlja nedostatak ove vrste iskorišćenja IRR jeste visok utrošak energije za sušenje, pa se dovodi u pitanje isplativost ovog procesa. IRR se osim toga mogu koristiti za proizvodnju biogoriva, konkretno bioetanola druge generacije, izdvajanje pektina i dobijanje visokovrednih proizvoda na bazi pektina, izdvajanje oligosaharida i dijetalnih vlakana i – za biosorpciju jona teških metala iz vode [28,111,114].

Kroz radove brojnih autora je potvrđeno da IRR poseduju sposobnost da efikasno vezuju jone teških metala iz vodenih rastvora. Pored modelovanja kinetike i adsorpcionih izoterma i ispitivanja uticaja različitih procesnih parametara na efikasnost uklanjanja jona metala, ispitivani su i mehanizmi kojima se oni potencijalno vezuju za lignoceluloznu biomasu repinih rezanaca. Utvrđeno je da dominira izmena jona, ali da je prisutno i kompleksiranje. U radovima koji se bave efikasnošću IRR u svojstvu biosorbenata, ispituju se kako nativni, tako i modifikovani

IRR, kod kojih su nekim fizičkim ili hemijskim tretmanima izmenjene osobine i struktura, u cilju poboljšanja biosorptivnog kapaciteta [72, 73, 113, 115, 116].

Mogućnosti upotrebe iskorišćenog adsorbenta

Jedno od najvažnijih pitanja koja treba rešiti pre bilo kakve praktične primene biosorpcije u svrhu prečišćavanja vode jeste – postupanje sa zasićenim adsorbentom. Mora se imati u vidu da je to biološki materijal, koji je u najvećem broju slučajeva predstavljao otpad pre nego što je korišćen kao adsorbent, podložan je raznim biohemijskim i mikrobiološkim procesima, a nakon upotrebe postaje i toksičan, jer je zasićen zagađujućim materijama koje je adsorbovao iz vode.

Prvi korak koji je potrebno razmotriti je mogućnost regeneracije adsorbenta. Pogodnost nekog biosorbenta za praktičnu primenu ogleda se ne samo u njegovom biosorptivnom kapacitetu već i mogućnosti jednostavne, nedestruktivne desorpcije adsorbovanih zagađujućih materija i njegove ponovne upotrebe. Za većinu bioloških materijala važi da su mehanizmi vezivanja jona metala reverzibilni pa je moguće odgovarajućim tretmanima raskinuti ove veze i osloboditi funkcionalne grupe adsorbenta tako da može ponovo da vrši adsorpciju. Biosorbent se nakon desorpcije može ponovo koristiti za vezivanje novih količina polutanata, ali se mora imati u vidu da se sa svakim krugom adsorpcije-desorpcije njegov kapacitet smanjuje [57].

Metode regeneracije biosorbenta mogu biti termičke, hemijske, mikrobiološke i fizičke, a mogu biti zasnovane na različitim mehanizmima, kao što su hemijske reakcije, ekstrakcija, degradacija i druge. Kada su u pitanju hemijski tretmani, različite kiseline i baze, kao što su HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, NaOH, NH₄OH, zatim organski rastvarači, etanol, metanol, aceton i drugi, kao i neke druge hemikalije, kao što su EDTA, Na₂CO₃, KHCO₃ - mogu uspešno da eluiraju vezane polutante sa adsorbenta. Problem koji se ovde javlja jeste što su ovi tretmani često prilično agresivni po strukturu biosorbenta, a i za kasniju manipulaciju, izdvajanje polutanata i odlaganje [106]. Pored hemijskih, postoje i neki fizički tretmani koji mogu biti uspešni za desorpciju, kao što su mikrotalasi, ultrazvuk, zagrevanje, elektromagnetni talasi i drugi [57, 106].

Desorpcija, kao i sama adsorpcija zavisi od prirode adsorbenta i adsorbata, koncentracije polutanata i drugih operativnih parametara procesa, te stoga i ona zahteva optimizaciju, kako bi se postigla odgovarajuća regeneracija adsorptivnog kapaciteta materijala, a da se pri tom ne povredi njegova struktura. Različitim adsorbentima i adsorbatima pogoduju različite metode i hemikalije, da bi se postigla efikasna desorpcija. Recimo, alkalna jedinjenja su pogodnija za desorpciju teških metala sa sintetičkih adsorbenata, dok se kod biosorbenata mnogo bolji rezultati postižu primenom kiselina i helirajućih jedinjenja, kao što je EDTA. EDTA se pokazala i kao najmanje štetna po strukturu aktivnih mesta na površini adsorbenta, tako da se njenom primenom za desorpciju najmanje utiče na smanjenje adsorpcionog kapaciteta materijala. To je značajno jer se time produžava radni vek adsorbenta i omogućava višestruko ponavljanje ciklusa adsorpcije-desorpcije [117].

Iz rastvora koji se dobija nakon desorpcije, uglavnom je moguće izdvojiti zagađujuće materije, što je posebno interesantno kada su u pitanju teški metali. Njima se na ovaj način omogućava neka nova potencijalna primena. Sam proces izdvajanja metala iz koncentrovanog rastvora desorbovanih jona se sprovodi kao zasebna operacija, u odvojenom uređaju, primenom metoda

potpuno nezavisnih od procesa adsorpcije i desorpcije. Najzastupljenija metoda je elektrolitičko izdvajanje metala iz rastvora, tj. elektroekstrakcija [102].

Nakon nekoliko ciklusa adsorpcije-desorpcije, kapacitet adsorbenta se smanji toliko da više nije ekonomično koristiti ga za vezivanje polutanata, pa se on odbacuje i zamenjuje novim. Metali vezani u poslednjem ciklusu adsorpcije se uglavnom ne desorbuju, iz razloga ekonomičnosti, već se ostavljaju vezanim u masi adsorbenta, tako da on predstavlja veoma opasan i toksičan otpad koji se mora pažljivo i kontrolisano zbrinuti. Takođe, neki organski materijali nemaju dovoljnu mehaničku čvrstinu da mogu da podnesu veći broj ciklusa adsorpcije-desorpcije, nego se moraju nakon upotrebe odmah odbaciti. Malo podataka postoji o tome kako se postupa sa iskorišćenim biosorbentima koji sadrže vezane polutante, ali zna se da se uglavnom odlažu na deponije, pre ili nakon spaljivanja. Ovaj način odlaganja nije ekološki zadovoljavajuć, jer postoji velika mogućnost ponovnog dospevanja teških metala u zemljište i akvatične ekosisteme, putem prirodnog izluživanja i desorpcije [118]. Pri spaljivanju iskorišćene biomase dodatno se zagađuje vazduh tokom sagorevanja, i neophodna je značajna količina energije za izvođenje ovog procesa [94].

U pravcu rešavanja ovog problema, najveći korak napred u ekonomskom i ekološkom smislu je napravljen kada se uvidelo da iskorišćeni adsorbent može da bude upotrebljen kao sirovina u proizvodnji nekih proizvoda sa dodatnom vrednošću. Na taj način se rešava pitanje toksičnog otpada a može se istovremeno ostvariti određena ekonomska dobit. Do sada su poznati primeri ugradnje otpadnih biosorbenata i/ili njihovog pepela u neke materijale, kao što su cigle, cement, beton, keramičke pločice, veštački laki granulati i drugo [94, 119, 120]. Takođe, postoje i primeri umešavanja raznih vrsta pepela u elastomernu matricu u procesu proizvodnje prirodne i sintetičke gume [121–125]. Međutim, u literaturi ne postoje podaci o dodatku pepela dobijenog spaljivanjem zasićenih biosorbenata u elastomerne materijale. Kod ispitivanja te mogućnosti, pored podrazumevanih elastičnih i mehaničkih osobina gotovog proizvoda, neophodno je uraditi i analizu izluživanja. Naime, postoji mogućnost da se teški metali, ugrađeni u strukturu gume kroz pepeo, posle kraće ili duže primene počnu izluživati, tako da to svojstvo dobijenih materijala mora da se testira, jer od toga zavisi potencijalna namena gotovih proizvoda [119].

3 Predmet i ciljevi istraživanja

Imajući u vidu prethodna razmatranja i pregled literature u ispitivanoj oblasti, osnovni ciljevi istraživanja koja su izvršena u okviru ove doktorske disertacije su: 1) da se ispita mogućnost korišćenja izluženih rezanaca šećerne repe kao adsorbenta za uklanjanje jona teških metala iz vode pri kontinualnoj adsorpciji u koloni i 2) da se nađe način za trajno rešavanje problema iskorišćenog adsorbenta.

3.1 Osnovne hipoteze

Da bi se definisali specifični ciljevi istraživanja pošlo se od osnovne hipoteze koja pretpostavlja da se izluženi rezanci šećerne repe mogu koristiti u svojstvu adsorbenta jona teških metala iz vode u uslovima kontinualnog procesa, jednako kao i neke druge vrste lignoceluloznih sirovina koje se već uspešno koriste za tu namenu, i jednako kao sami izluženi rezanci šećerne repe u uslovima diskontinualne (šaržne) adsorpcije, što je takođe već ispitivano i dokazano.

S obzirom da se u gumu mogu, u određenom udelu, ugrađivati različiti otpadni materijali, pošlo se od hipoteze da se i IRR mogu na taj način trajno zbrinuti nakon adsorpcije.

3.2 Pomoćne hipoteze

Na osnovu osnovne hipoteze može se formulisati nekoliko pomoćnih hipoteza:

- Proces biosorpcije jona teških metala izluženim rezancima šećerne repe u koloni se može opisati nekim od postojećih matematičkih modela procesa kontinualne adsorpcije;
- Na osnovu slaganja eksperimentalnih podataka sa određenim matematičkim modelima, a dopunjeno sa strukturnom analizom površine biosorbenta, mogu se pretpostaviti

mehanizmi po kojima se odvija biosorpcija jona teških metala izluženim rezancima šećerne repe u koloni;

- Efikasnost biosorpcije jona teških metala izluženim rezancima šećerne repe u koloni zavisi od mnoštva fizičko-hemijskih faktora, i pronalaženjem njihove optimalne kombinacije može se optimizovati proces, u smislu postizanja najpovoljnije moguće vrednosti željenog izlaznog parametra;
- Spaljivanjem izluženih rezanaca šećerne repe zasićenih jonima teških metala dobija se pepeo, koji se može koristiti kao neaktivno punilo u procesu proizvodnje gume, čime bi se teški metali trajno imobilisali iz životne sredine i rešio problem odlaganja otpada toksičnog iskorišćenog biosorbenta.

3.3 Ciljevi istraživanja

Na osnovu glavne i pomoćnih hipoteza, definisani su specifični ciljevi istraživanja koja su izvršena u okviru ove doktorske disertacije, a to su:

- Ispitivanje adsorpcionih sposobnosti izluženih rezanaca šećerne repe za uklanjanje jona Cu(II) iz vodenih rastvora, u dinamičkim uslovima kontinualne adsorpcije;
- Fitovanje eksperimentalnih podataka matematičkim modelima koji opisuju proces biosorpcije teških metala iz vode u procesu kontinualne adsorpcije;
- Ispitivanje uticaja pojedinih parametara na proces adsorpcije;
- Optimizaciju procesnih parametara, odnosno pronalaženje optimalnih uslova pri kojima se dobija najpovoljnija vrednost odziva; optimizacija se vrši na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka a pomoću statističkih metoda odzivne površine i veštačkih neuronskih mreža;
- Analiza strukture površine adsorbenta i određivanje prisustva specifičnih funkcionalnih grupa, na osnovu čega se, kombinovano sa slaganjem eksperimentalnih rezultata sa nekim od predloženih matematičkih modela, može pretpostaviti mehanizam biosorpcije jona Cu(II) izluženim rezancima šećerne repe;
- Provera pretpostavljenih mehanizama ispitivanjem biosorpcije jona Cr(VI) izluženim rezancima šećerne repe, kao i jona Cu(II) pšeničnom slamom i piljevinom drveta topole, kako bi se potvrdili zaključci o uticaju vrste biosorbenta i/ili prirode adsorbata na mehanizme biosorpcije;
- Ugradnja različitih udela pepela dobijenog sagorevanjem IRR zasićenih jonima Cu(II) u gumu; praćenje kinetike vulkanizacije kaučuka, energije aktivacije, reoloških karakteristika i mehaničkih svojstava dobijenog proizvoda, kako bi se utvrdilo da li dodatak pepela u različitim koncentracijama utiče i kako utiče na osobine dobijenog proizvoda;
- Ispitivanje izluživanja jona Cu(II) iz dobijenog proizvoda u vodu.

4 Eksperimentalni deo

4.1 Biosorpcija u koloni

4.1.1 Biosorbenti

Izluženi rezanci šećerne repe

Izluženi rezanci šećerne repe koji su korišćeni kao adsorbenti dobijeni su kao otpad iz procesa proizvodnje šećera u fabrici šećera A.D. Šajkaška iz Žablja. Osušeni IRR dopremljeni su iz fabrike u papirnoj vreći i čuvani na suvom i hladnom mestu. Za izvođenje eksperimenata adsorpcije u koloni, IRR su samleveni na laboratorijskom mlinu (MiagBraunschweig DOXY 71b/4) i zatim prosejani kroz set sita (Bühler MLU-300), kako bi se izdvojile željene frakcije veličina čestica IRR. Svi eksperimenti su rađeni sa frakcijom veličina čestica 400-600 μm . Odmerena količina IRR je pred izvođenje eksperimenta ostavljena da bubri u demineralizovanoj vodi, preko noći. Ovo je bilo neophodno iz razloga što IRR stajanjem u vodi značajno povećavaju svoju zapreminu, a u uslovima adsorpcije u koloni visina sloja adsorbenta je veoma značajan faktor koji ima uticaja na odziv.

Piljevina drveta topole

Piljevina drveta topole nastala kao otpad u pilani SZR Popov iz Novog Bečaja, dopremljena je u laboratoriju u kartonskim kutijama, osušena na vazduhu, i zatim čuvana na suvom i hladnom mestu. Za izvođenje eksperimenta piljevina je prosejana kroz set sita, i izdvojena je frakcija veličina čestica 400-600 μm . Odmerena količina adsorbenta je takođe ostavljena preko noći u demineralizovanoj vodi, kako bi se omogućilo da svi adsorbenti imaju isti tretman pre izvođenja eksperimenta, iako to u slučaju piljevine nije bilo neophodno jer ona stajanjem u vodi tek neznatno povećava svoju zapreminu.

Pšenična slama

Pšenična slama korišćena u ovim ispitivanjima je prikupljena sa polja u Srednjobanatskom okrugu, nakon žetve 2018. godine. Prikupljena slama je osušena na vazduhu, isečena na sitne komade, zatim samlevena, pa prosejana. Dobijena je željena frakcija veličina čestica 400-600 μm . Pred izvođenje eksperimenta, odmerena količina je ostavljena tokom noći u demineralizovanoj vodi, da bubri. Za slamu je takođe utvrđeno da ne povećava značajno svoju zapreminu stajanjem u vodi, kao ni piljevina drveta topole.

4.1.2 Model-rastvori jona teških metala

Cu(II)

Osnovni rastvor jona bakra koncentracije $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pripremljen je rastvaranjem čvrstog bakar(II) sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) u demineralizovanoj vodi, i čuvan u plastičnoj boci do izvođenja eksperimenata. Neposredno pred eksperimente pripremani su radni rastvori željenih koncentracija, razblaživanjem osnovnog rastvora demineralizovanim vodom, u proračunatom odnosu.

Koncentracija jona Cu(II) u efluentu određivana je metodom kompleksometrijske titracije [126].

Cr(VI)

Osnovni rastvor jona hroma koncentracije $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pripremljen je rastvaranjem čvrstog kalijum-dihromata ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) u demineralizovanoj vodi, i čuvan u plastičnoj boci do izvođenja eksperimenata. Neposredno pred eksperimente pripremani su radni rastvori željenih koncentracija, razblaživanjem osnovnog rastvora demineralizovanim vodom, u proračunatom odnosu.

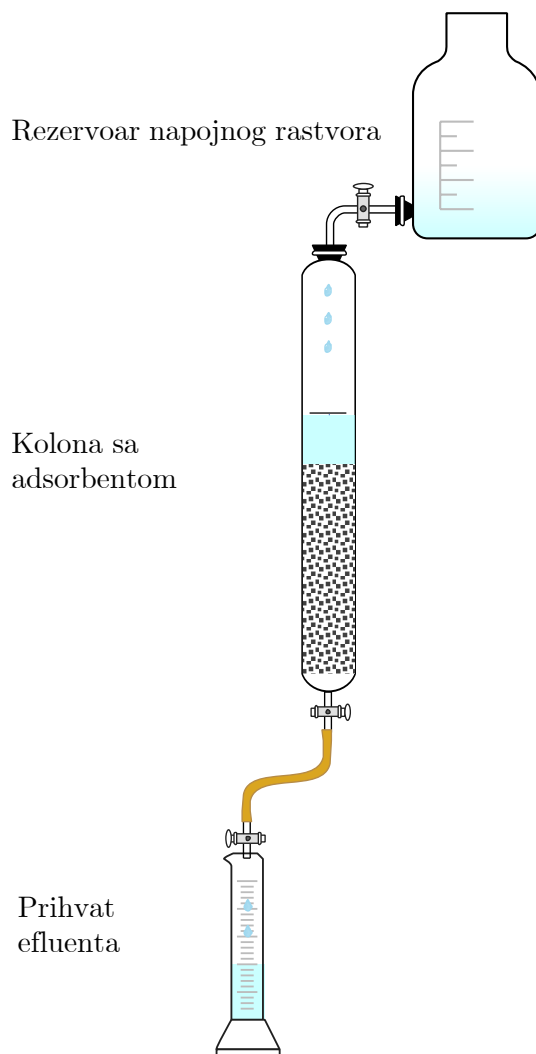
pH vrednost radnih rastvora jona bakra i hroma je podešavana na željenu vrednost pomoću azotne kiseline (HNO_3) i natrijum-hidroksida (NaOH).

Koncentracija jona Cr(VI) u efluentu određivana je metodom jodometrijske titracije [127].

4.1.3 Konfiguracija kolone

Laboratorijska konstrukcija sistema za adsorpciju u kojoj su izvedeni eksperimenti kontinualne adsorpcije postavljena je u laboratoriji za Tehnologiju vode i otpadnih voda na Tehnološkom fakultetu Novi Sad. Aparatura je šematski je prikazana na Slici 4.1.

Eksperimenti su izvođeni u koloni sa nepokretnim slojem adsorbenta, a korišćena je staklena kolona, unutrašnjeg prečnika 2,204 cm i dužine 50 cm. Na dno kolone postavlja se staklena vuna kako bi sprečila iznošenje čestica adsorbenta, a takođe je i preko sloja adsorbenta postavljano malo staklene vune sa ciljem da spreči stvaranje levka i kanala prilikom uvođenja napojnog rastvora i u cilju sprečavanja isplivavanja lakših čestica. Napojni rastvor, koji se nalazi u otvorenom staklenom rezervoaru povezanom sa vrhom kolone, doziran je u kolonu u silaznom režimu. Protok rastvora kroz kolonu je podešen pomoću duple slavine na izlazu iz kolone



Slika 4.1 Laboratorijski sistem za izvođenje kontinualne adsorpcije, šematski prikaz

na vrednost od $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Visina stuba tečnosti iznad sloja adsorbenta je održavana konstantnom, kako bi se osigurala jednakost hidrostatičkog pritiska tokom celog procesa. To je postignuto održavanjem nivoa tečnosti u rezervoaru konstantnim. Naime, rezervoar napojnog rastvora i kolona povezani su preko slavine i gumenog čepa i čine zatvoreni sistem. Kada je hidrostatički pritisak u rezervoaru konstantan, tj. kada se nivo tečnosti u njemu ne menja – tada je i stub tečnosti iznad adsorbenta u koloni konstantan, jer u kolonu ravnomerno pritiče onoliko rastvora koliko je napušta na izlazu. Po potrebi, brzina isticanja rastvora iz kolone je korigovana pomoću slavine, kako bi protok uvek imao zadatu vrednost od $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Adsorbent se pomoću demineralizovane vode prenosi u kolonu, formirajući sloj adsorbenta određene visine. Rezervoar sa napojnim rastvorom se zatim priključuje na kolonu i podešava se protok napojnog rastvora. Kada je protok podešen, nivo vode u koloni se ispušta do gornje ivice sloja adsorbenta, nakon čega se u kolonu dozira napojni rastvor do određene visine. Tada je sistem spreman za početak adsorpcije. Otvaranjem slavine na izlazu iz kolone, napojni rastvor počinje ravnomerno da prolazi kroz kolonu, a na izlazu iz kolone se prihvataju sukcesivni alikvoti efluenta, unapred definisane zapremine. Koja je zapremina potrebna i dovoljna kako bi se dobila dobra pokrivenost prevojnje krive po završetku eksperimenta, zavisi od operativnih parametara

konkretnog eksperimenta, na osnovu kojih se iskustveno procenjuje kojom brzinom će se odvijati adsorpcija. U izvedenim eksperimentima zapremina efluenta koji se prihvata iz kolone kretala se od 50 do 250 mL. Adsorpcija je vođena do trenutka kada koncentracija jona metala u efluentu dostigne 95% koncentracije napojnog rastvora.

Svi eksperimenti izvođeni su na temperaturi 22 ± 1 °C.

4.1.4 Dizajn eksperimenta

Metodologija odzivne površine, RSM (*engl.* Response Surface Methodology) je korišćena za dizajniranje eksperimenta, kako bi se broj neophodnih eksperimenata sveo na broj koji je dovoljan da se ustanovi zavisnost između nezavisno promenljivih procesnih parametara i odziva, i optimizuje proces [87]. Najčešće korišćen dizajn ove metodologije je Boks-Benkenov (*Box-Behnken*) eksperimentalni dizajn drugog reda, BB [128]. U ovim istraživanjima je korišćen BB dizajn sa tri promenljive na tri nivoa. Plan ovog dizajna uključuje tri bloka eksperimenata kod kojih su u svakom varirana dva parametra kroz 4 moguće kombinacije više i niže vrednosti, što daje 12 kombinacija. Kako bi se mogla proceniti prirodna varijabilnost, BB dizajn uključuje i tri ponavljanja u centralnoj tački, odnosno tri identična eksperimenta kod kojih sve promenljive imaju svoju srednju vrednost. Na taj način se dolazi do ukupno 15 eksperimenata koje treba izvesti, sa odgovarajućom kombinacijom vrednosti nezavisno promenljivih parametara.

Prema BB dizajnu je dobijena matrica za izvođenje adsorpcije jona bakra izluženim rezancima šećerne repe u koloni. Nezavisno promenljive veličine su: inicijalna koncentracija jona bakra u napojnom rastvoru (X_1), masa adsorbenta (X_2) i pH napojnog rastvora (X_3), svaka na tri nivoa: nižem, srednjem i višem. BB dizajn zahteva kodirane vrednosti, tako da su nezavisno promenljive bile kodirane kao promenljive (x) primenom sledećih kodirajućih formula: $x_1 = \frac{X_1-100}{50}$; $x_2 = \frac{X_2-10}{2}$; $x_3 = \frac{X_3-4,5}{0,5}$. Eksperimentalni opseg i kodirani nivoi odabranih procesnih parametara su prikazani u Tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Eksperimentalni opseg i kodirane vrednosti nezavisno promenljivih

Promenljiva (faktor)	Jedinica	Eksperimentalni opseg i kodirane vrednosti		
		-1	0	1
X_1 Inicijalna koncentracija Cu(II)	mg·L ⁻¹	50	100	150
X_2 Masa adsorbenta	g	8	10	12
X_3 pH	-	4	4,5	5

4.1.5 Metode analize dobijenih podataka

Proces adsorpcije u koloni opisuje se zavisnošću relativne koncentracije jona metala, C_t/C_0 , od vremena, t , odnosno prevojnog krivom. C_t predstavlja koncentraciju jona metala u efluentu u nekom trenutku t , dok je C_0 početna koncentracija jona metala u napojnom rastvoru. Kada napojni rastvor počne da teče kroz kolonu, formira se zona adsorpcije (deo sloja adsorbenta u kojem se dešava adsorpcija) čija visina može da varira od 0% do preko 100% visine sloja. Operativno vreme kolone, odnosno vreme tokom kojeg se može uspešno izvoditi uklanjanje

ciljanih jona iz vodenog rastvora, ograničava se na momenat kada se u effluentu detektuje određena, odabrana količina jona koji se uklanjaju, odnosno do tačke proboja (Slika 2.10). Odabir tačke proboja zavisi od inicijalne koncentracije jona zagađujućih materija, zakonskih regulativa koje definišu granične vrednosti emisije određenih polutanata u životnu sredinu, namene vode nakon prečišćavanja, eventualne primene nekih dodatnih metoda prečišćavanja nakon adsorpcije itd. Uglavnom se za tačku proboja usvaja momenat kada koncentracija jona metala u effluentu dostigne 5% od C_0 . Adsorbent se smatra zasićenim kada ova koncentracija dostigne 95% C_0 , što je poznato kao tačka iscrpljenja. [76, 129, 130].

Uvid u svojstva adsorpcije u koloni može se dobiti na osnovu podataka o efikasnosti procesa. Izraz za izračunavanje efikasnosti adsorpcije se dobija u nekoliko koraka.

Količina adsorbovanih jona metala [mg] pri zadatoj ulaznoj koncentraciji jona i protoku može se izračunati prema izrazu [131]:

$$q(t) = Q \cdot C_0 \cdot \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (4.1)$$

gde je t vreme proteklo od početka eksperimenta [min], a Q je zapreminski protok [$L \cdot \text{min}^{-1}$]. Maksimalni kapacitet kolone, q_{max} , definisan je kao ukupna količina adsorbovanog metala po gramu adsorbenta (m_a , masa adsorbenta) na kraju procesa adsorpcije, kao što je dato sledećim izrazom:

$$q_{max} = \frac{Q \cdot C_0}{m_a} \cdot \int_0^{t_{total}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (4.2)$$

Teorijski maksimalni kapacitet, kao karakteristika datog adsorbenta, može da se izračuna kada gornja granica intervala teži beskonačnosti, tj. to je maksimalni kapacitet koji bi taj adsorbent ostvario nakon beskonačno dugog vremena adsorpcije. Ova teorijska vrednost može da se izračuna tek kada je usvojen adekvatan matematički model koji opisuje zavisnost C_t/C_0 od t . Količina adsorbata, w [mg], koji je unet u kolonu, računa se iz sledećeg izraza:

$$w(t) = Q \cdot C_0 \cdot t \quad (4.3)$$

Konačno, efikasnost procesa adsorpcije, EAP [%], se može izračunati kao odnos količine adsorbovanog jona i količine koja je uneta u kolonu, kako je dato izrazom:

$$EAP(t) = \frac{q(t)}{w(t)} \cdot 100 = \frac{\int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{t} \cdot 100 \quad (4.4)$$

Efikasnost je prema izrazu 4.4 moguće izračunati samo uz primenu odgovarajućeg modela koji opisuje zavisnost promene koncentracije adsorbata sa vremenom.

4.1.6 Modelovanje prevojnje krive

Vreme dostizanja probodne tačke i oblik prevojnje krive su najznačajnije karakteristike koje opisuju dinamiku adsorpcionog procesa, neposredno ukazujući na efikasnost i ekonomičnost

konkretnog procesa [132]. Za uspešno planiranje i dizajniranje adsorpcije u koloni sa nepokretnim slojem, potrebno je poznavati prevojnju krivu koja opisuje proces pri datim parametrima. Oblik prevojne krive daje uvid u dinamičko ponašanje procesa u kojem inter- i intrafazni prenos mase i difuzija doprinose ukupnom otporu adsorpciji [76].

Različiti matematički modeli se koriste za opisivanje procesa adsorpcije u koloni sa nepokretnim slojem. Jedan od najopštijih i najviše korišćenih modela je Boart-Adamsov model, BA [80]. Pretpostavka na kojoj se zasniva ovaj model jeste da je brzina adsorpcije proporcionalna rezidualnom kapacitetu adsorbenta i rezidualnoj koncentraciji adsorbata, što se može predstaviti sledećim matematičkim izrazom:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{e^{k_{BA}C_0t}}{e^{\frac{k_{BA}C_0t}{u_s}} - 1 + e^{k_{BA}C_0t}} \quad (4.5)$$

U ovom izrazu figuriše konstanta k_{AB} , koja predstavlja koeficijent prenosa mase i ima jedinice $[\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}]$, q_m je maksimalni zapreminski adsorpcioni kapacitet $[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$, L je visina sloja adsorbenta $[\text{cm}]$, a u_s je površinska brzina kroz kolonu, odnosno odnos zapreminskog protoka i površine poprečnog preseka kolone, $[\text{m}\cdot\text{h}^{-1}]$. Kada se izraz 4.5 linearizuje (Tabela 2.7), grafik zavisnosti $\ln(C_t/C_0)$ od vremena se koristi za proveru ispravnosti modela [133].

Model doza-odziv, DR (*engl.* Dose-Response) se zasniva na matematičkim izvođenjima umesto na mehanističkim osnovama, ali se u poslednje vreme često i uspešno koristi za opisivanje adsorpcije jona metala [71, 82, 130]. Ovaj model je već primenjivan i za modelovanje adsorpcije jona bakra u koloni sa nepokretnim slojem [134, 135]. Opšta jednačina modela doza-odziv je data sledećim izrazom:

$$Y = b_0 - \frac{b_0}{1 + \left(\frac{X}{b_2}\right)^{b_1}} \quad (4.6)$$

U ovom izrazu X i Y su doza i odziv, redom, u smislu procenta maksimalno mogućeg odziva [130]. Kada se radi o procesu adsorpcije u koloni, X se odnosi na zapreminu efluenta, dok konstanta b_2 predstavlja zapreminu efluenta kada je postignuta polovina maksimalnog odziva. Drugim rečima, kada je konstanta b_2 jednaka X , koncentracija jona bakra u efluentu iznosi 50% inicijalne koncentracije. Obzirom na to da je protok konstantan, veličine X i b_2 se mogu izraziti kao vreme, t i τ , redom. Odziv je jednak odnosu C_t/C_0 , a b_0 je očekivani odziv kada je postignuto zasićenje. Zbog toga se uzima da ova konstanta ima vrednost 1, jer je maksimalna vrednost odziva jednaka 1 kada zapremina efluenta, odnosno vreme, teže beskonačnosti. Konstanta b_1 predstavlja konstantu koja se odnosi na brzinu procesa, k . Kada se sva ova razmatranja fizičkog smisla pojedinih konstanti u slučaju adsorpcije u koloni sa nepokretnim slojem uvrste u opšti izraz za model doza-odziv, dobija se sledeći izraz:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^k} \quad (4.7)$$

Ima još nekoliko matematičkih modela koji opisuju prevojnju krivu procesa adsorpcije u koloni sa nepokretnim slojem, kao što su Tomasov model, Jun-Nelsonov model (Tabela 2.7), zatim BDST model (*engl.* Bed Depth Service Time) [129, 132]. Međutim, većina ovih modela se može svesti

na Boart-Adamsov model. Na primer, BDST model je dobijen iz ovog modela jednostavnim rekombinovanjem veličina, dok Tomasov model koristi istu jednačinu kao i BA model, samo izraženu u drugom obliku. Parametri koji figurišu u Tomasovom modelu nemaju jedinstveni fizički smisao i mogu se jednostavnim matematičkim pretvaranjima prevesti u parametre BA modela [136]. Dalje, Jun-Nelsonov model je matematički analogan Tomasovom modelu [132]. Iz navedenih razloga, u ovom radu su za modelovanje procesa adsorpcije u koloni sa nepokretnim slojem primenjivani BA i DR modeli, jer predstavljaju dva u osnovi drugačija pristupa opisivanju fenomena adsorpcije.

4.1.7 Optimizacija biosorpcije

Za optimizaciju biosorpcije jona bakra u koloni sa nepokretnim slojem korišćene su dve metodologije, i to odzivne površine i genetskog algoritma primenjenog na modelu veštačkih neuronskih mreža. Obe ove metode se uobičajeno primenjuju za modelovanje i optimizaciju procesa biosorpcije jona metala u koloni sa nepokretnim slojem [87–89, 137–139]. Ovde je cilj bio pronaći optimalnu kombinaciju nezavisno promenljivih parametara – inicijalne koncentracije jona bakra, mase adsorbenta i pH napojnog rastvora, pri kojoj se dobija maksimalna vrednost odabranog odziva. Kao odziv prema kojem se vrši optimizacija procesa obično se bira efikasnost adsorpcionog procesa, ili servisno vreme kolone, tj. vreme do pojavljivanja probojne tačke, međutim u ovim istraživanjima je odabrana jedna novodefinisana veličina, nazvana *kritično vreme*. Naime, prilikom modelovanja adsorpcionog procesa i rasvetljavanja mehanizama prema kojima se ona odvija, a na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, došlo se do određenih saznanja, koja su rezultovala definisanjem potpuno novog matematičkog modela za opisivanje adsorpcije jona bakra na biološkim materijalima u koloni sa nepokretnim slojem. Daljom analizom i dokazivanjem valjanosti i primenljivosti ovog modela, uočene su kritične tačke procesa koje su sa aspekta praktične primene veoma značajne. Definisane ovih kritičnih tačaka i objašnjavanje njihovog fizičkog smisla sledi u delu Rezultati i diskusija.

Svi statistički proračuni, uključujući tu pored modelovanja i optimizacije takođe i dizajn eksperimenta, rađeni su pomoću računarskog programa MATLAB (The Math Works Inc. License number 1108951).

4.1.8 Dodatne analize biosorpcije u koloni sa nepokretnim slojem

Kako bi se produbila analiza adsorpcije jona bakra pomoću IRR, tj. da bi se dodatno potvrdilo šta je od pretpostavljenih mehanizama adsorpcije posledica prirode adsorbenta, a šta je odlika vrste jona koji se adsorbuje, urađene su dodatne analize biosorpcije u koloni.

Biosorpcija Cr(VI) izluženim rezancima šećerne repe

Izvedena su tri eksperimenta biosorpcije jona hroma izluženim rezancima šećerne repe, na istoj aparaturi i pri istom konstantnom protoku adsorbenta, $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. U sva tri ponavljanja su korišćene jednake vrednosti nezavisno promenljivih veličina, i to: inicijalna koncentracija jona hroma $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, masa adsorbenta 10 g i pH vrednost napojnog rastvora 2. Za razliku

od jona bakra, čiji se optimum adsorpcije očekivao na znatno višoj pH vrednosti, u opsegu 4-5, za šestovalentni hrom se očekuje najbolja adsorpcija pri izuzetno niskim pH, čak najbolja pri pH 1. Zbog praktičnih ograničenja primene ovako niskih pH vrednosti, za eksperimente je ipak odabrana nešto viša pH vrednost, pri kojoj se još uvek očekuje zadovoljavajuće efikasna adsorpcija, pH 2 [140].

Biosorpcija Cu(II) piljevinom drvetu topole i pšeničnom slamom

Izvedena su po tri eksperimenta adsorpcije jona bakra u koloni sa nepokretnim slojem piljevine drvetu topole i pšenične slame. Protok napojnog rastvora je održavan na $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, inicijalna koncentracija jona bakra je u svim slučajevima bila $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a pH 4,5. Što se tiče mase adsorbenta, ta veličina je morala biti modifikovana u odnosu na eksperimente sa IRR. Naime, pri adsorpciji u koloni je veoma značajno koliku visinu sloja formira određena masa adsorbenta, zbog vremena kontakta rastvora adsorbirajućih jona sa aktivnim mestima za adsorpciju. Očekuje se da adsorpcija bude efikasnija ukoliko prolazak rastvora kroz sloj duže traje usled veće visine sloja, čak i ako je masa adsorbenta ista. Zato je u eksperimentima sa piljevinom drvetu topole i pšeničnom slamom kao adsorbentima korišćena ista visina sloja adsorbenta, a ne ista masa, kao u slučaju IRR. Piljevina i slama imaju različite specifične mase i sposobnosti bubrenja u odnosu na IRR, pa se prvo moralo izmeriti koliko treba dodati adsorbenta kako bi se dobila visina sloja adsorbenta koju obrazuje 10 g IRR. Iz tog razloga je testirano koliki sloj formira koji adsorbent u odgovarajućoj koloni i koliko bubri. Za piljevinu drvetu topole, koja ima značajno manju specifičnu težinu od IRR, ali zato gotovo da ne bubri u vodi, ili bubri tek neznatno – ispostavilo se da takođe treba odmeriti 10 g adsorbenta da se dobije visina sloja ista kao u slučaju 10 g nabubrenih IRR. Kod slame je drugačije. Ona takođe slabo bubri, ali ima još manju specifičnu težinu i sasvim se drugačije „pakuje“ u sloj u odnosu na rezance i piljevinu, tako da je za dobijanje te visine sloja bilo potrebno odmeriti 6 g uzorka.

4.1.9 Analiza funkcionalnih grupa

Analiza funkcionalnih grupa površine adsorbenta je izvedena primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom signala, FTIR. Infracrvena spektroskopija analizira strukturu površine različitih materijala u elektromagnetnom spektru koji obuhvata talasne brojeve između 4000 i 400 cm^{-1} . Svaki molekul, u zavisnosti od svoje strukture, apsorbira različite frekvencije u infracrvenom spektru, što se registruje u vidu pikova koji čine infracrveni spektar nekog jedinjenja. Na osnovu dobijenih talasnih brojeva pikova u infracrvenom spektru, iz tabličnih podataka se može identifikovati prisustvo određenih funkcionalnih grupa u strukturi nekog materijala. Furijeova transformacija signala u infracrvenoj spektroskopiji omogućava smanjenja šuma, upotrebu viših energija i bolju rezoluciju spektara [141].

U ovim istraživanjima snimljeni su FTIR spektri uzoraka izluženih rezanaca šećerne repe, piljevine drvetu topole i pšenične slame, i to suvog adsorbenta pre adsorpcije, osušenog adsorbenta koji je bubrio u demineralizovanoj vodi preko noći i osušenog adsorbenta nakon zasićenja jonima bakra.

Spektri su snimljeni na FTIR spektrometru Thermo Nicolet 670, Thermo Fisher Scientific, USA,

u infracrvenoj oblasti talasnih brojeva 4000 do 500 cm^{-1} , sa rezolucijom od 2 cm^{-1} .

4.2 Postupanje sa iskorišćenim biosorbentom

4.2.1 Spaljivanje zasićenog biosorbenta

U cilju rešavanja pitanja zasićenog biosorbenta koji se odbacuje, uz dobijanje određenih proizvoda sa dodatom vrednošću, najpre je trebalo spaliti biosorbent zasićen teškim metalima i dobiti pepeo.

Izluženi rezanci šećerne repe su postupkom šaržne adsorpcije zasićeni jonima bakra. U tu svrhu je pripremljeno 50 L rastvora bakra, koncentracije 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i pH 4. Uzet je uzorak rastvora da bi se odredila tačna koncentracija bakra, nakon čega je u lonac sa rastvorom dodato 1500 g IRR, opsega veličina čestica 600-1180 μm . Proces zasićenja rezanaca jonima bakra je trajao 120 minuta, uz mešanje. Podaci prethodnih istraživanja šaržne adsorpcije jona bakra izluženim rezancima šećerne repe pokazuju da se adsorpciona ravnoteža između jona koji se adsorbuju i jona koji se desorbuju postiže u prvih 90 minuta kontakta rastvora sa adsorbentom [28]. Zbog velike količine rastvora i adsorbenta, kao i dimenzija suda i mešalice, to vreme je ovde produženo na 120 minuta, kako bi se sa sigurnošću moglo tvrditi da je ravnoteža uspostavljena. Nakon ovog vremena je celokupna količina rastvora profiltrirana pomoću Bihnerovog levka sa filter papirom i vodene vakuum pumpe. Određena je količina bakra koja se vezala za adsorbent, a izdvojeni zasićeni IRR su sušeni najpre na vazduhu, a zatim u sušnici, na 50 °C. Nakon sušenja, rezanci su spaljivani na plameniku, u malim porcijama i kontrolisano, da ne dođe do pojave plamena. Spaljivanje je vođeno do dobijanja crnog pepela. Dobijeni pepeo je čuvan na suvom mestu u polietilenskoj vrećici.

4.2.2 Analiza pepela

U uzorku crnog pepela je gravimetrijski određivan sadržaj preostale organske materije, žarenjem na 550 °C do konstantne mase.

U uzorku crnog pepela je određivana i koncentracija bakra, gvožđa, magnezijuma, kalcijuma i kalijuma, pomoću atomskog adsorpcionog spektrofotometra, tipa PerkinElmer AAnalyst 700, grafitnom tehnikom (GFAAS), metodom US EPA7010:2007 [142] i plamenom tehnikom, metodom US EPA7000B:2007 [143].

4.2.3 Proizvodnja gume sa dodatkom pepela

Sirovine u proizvodnji gume

Osnovna komponenta gume je prirodni ili sintetički kaučuk. Prirodni kaučuk sadrži u proseku 94% cis-his poliizoprena, dok ostatak čine neke prirodne smole i proteini, sa malim procentom pepela, zemlje i vode. Smole i proteini, zajedno sa poliizoprenom, daju karakteristična svojstva gumi – rastegljivost, fleksibilnost i higroskopnost.

U eksperimentima u ovom radu korišćen je prirodni kaučuk, standard Vietnamese rubber SVR CV60.

Pored kaučuka, gumu čine različiti dodaci. Tu spadaju sredstva za umrežavanje (vulkanizaciju), ubrzivači, aktivatori i usporivači vulkanizacije, punila, plastifikatori i omekšivači, sredstva protiv starenja, boje i specijalni dodaci. Pored omogućavanja vulkanizacije kaučukove smeše, ovi dodaci imaju ulogu da olakšaju dalju preradu, da omoguće postizanje željenih svojstava proizvoda ili da, kao punila, snize cenu gotovog proizvoda [144, 145].

U eksperimentima u ovom radu, sa kaučukom su umešani umreživač sumpor (S), čađ kao punilo, ubrzivač N-cikloheksil-2-benzotiazil-sulfenamid (CBS), aktivatori vulkanizacije cink-oksidi (ZnO) i stearin, i antioksidansi izopropil-N-fenil-1,4-fenilendiamin (IPPD). Sve sirovine korišćene u radu su komercijalne i uobičajeno se koriste u gumarskoj industriji.

Punila su veoma važna komponenta u proizvodnji gume, jer je njihov zadatak da smanje procenat kaučuka u gotovom proizvodu, a time i njegovu cenu, ali mogu značajno da utiču i na osobine proizvoda. Kada utiču na osobine gotovog proizvoda - to su aktivna punila, a kada ne utiču na osobine gotovog proizvoda već samo imaju ulogu da smanje utrošak skupljih komponenti, onda su to neaktivna punila [146]. U ovim ispitivanjima će u gumu biti dodate različite koncentracije pepela, dobijenog spaljivanjem zasićenog biosorbenta, nakon čega će se nizom reoloških i mehaničkih merenja ispitati da li ovaj dodatak pepela utiče na proces vulkanizacije i svojstva gotovog proizvoda.

Relativni sastav smeše se u gumarskoj industriji izražava tako što se količina kaučuka kao osnovnog sastojka smeše označava sa 100, a količina ostalih komponenata se izražava u odnosu na tu količinu kaučuka. Ovako dobijena jedinica se označava sa phr (*engl.* parts per hundred rubber). U Tabeli 4.2 su date recepture za 4 različite kaučukove smeše koje su proizvedene u ovom eksperimentu. Osnovna razlika između ove 4 vrste gume je u sadržaju dodatog pepela. Prvi uzorak nema dodatog pepela, odnosno ima 0 phr, drugi ima 5 phr, treći 10 phr i četvrti 20 phr.

Tabela 4.2 Sastav smeša za proizvodnju gume, sa različitim sadržajem pepela

Komponente		PE00		PE05		PE10		PE20	
		phr	g	phr	g	phr	g	phr	g
	Kaučuk	100	51,34	100	50,07	100	48,86	100	46,61
	Pepeo	0	0,00	5	2,50	10	4,89	20	9,32
Neaktivne komponente	Čađ	30	15,40	30	15,02	30	14,66	30	13,98
	ZnO	5	2,57	5	2,50	5	2,44	5	2,33
	Stearin	2	1,03	2	1,00	2	0,98	2	0,93
	IPPD	1	0,51	1	0,50	1	0,49	1	0,47
Aktivne komponente	Sumpor	2,5	1,28	2,5	1,25	2,5	1,22	2,5	1,17
	CBS	2	1,03	2	1,00	2	0,98	2	0,93

Masa svake komponente je izračunata na osnovu zadate recepture izražene u phr jedinicama, a tako da faktor punjenja komore za namešavanje kaučukove smeše (odnos zapremine smeše i zapremine prazne komore mešača) bude 0,75.

Postupak namešavanja

Postupak namešavanja kaučukove smeše se može podeliti u tri faze:

1. Priprema uređaja
2. Priprema komponenata
3. Namešavanje komponenata

Priprema uređaja - kaučukove smeše su umešane u mešaču HAAKE Rheomix (model 600) sa pogonskom jedinicom Rheocord EU-5 i mešalicama tipa „CAM“, proizvođača HAAKE, Nemačka. Uređaj se pre dodavanja kaučuka zagreva u trajanju od 10 minuta, sa temperaturom u svim zonama zagrevanja podešenom na 90 °C, uz uključen dovod vazduha koji služi za rashlađivanje komore. Radi čišćenja komore tokom zagrevanja se dodaje komad sintetičkog kaučuka, SBR (textitengl. Styren-Butadiene Rubber), koji se potom odbacuje. Nakon zagrevanja mešača, uključuju se računari povezani sa ampermetrom i voltmetrom, sa podešenim programima za praćenje snage i potrošnje energije.

Priprema komponenata – komponente se odmeravaju na tehničkoj vagi, po recepturi datoj u Tabeli 4.2, na sledeći način:

- Kaučuk se pre odmeravanja seče u tanke trake kako bi se što lakše umešao;
- Neaktivne komponente (čad, ZnO, stearin, IPPD) i pepeo se odmeravaju u većoj plastičnoj posudi;
- Aktivne komponente (S, CBS) se odmeravaju u manjoj plastičnoj posudi.

Namešavanje komponenata – namešavanje komponenata se odvija u nekoliko faza:

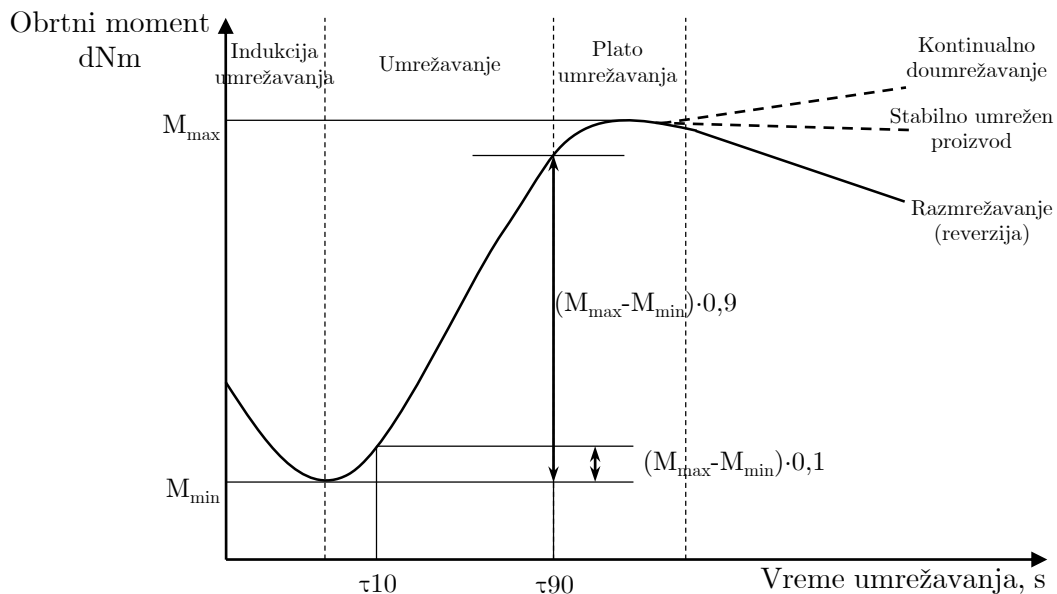
- Najpre se uključuje uređaj uz istovremeno uključivanje ampermetra i voltmetra, nakon čega sledi 1 minut rada mešača bez dodavanja komponenata, brzinom okretanja rotora mešača od 30 obrtaja u minuti ($0 \cdot \text{min}^{-1}$). Tokom ovog minuta praznog hoda dobija se bazna linija na kojoj se ne uočavaju promene snage elektromotora;
- Po isteku 1 minuta, u komoru se dodaje kaučuk, brzina se povećava na $100 \cdot \text{min}^{-1}$, meša se 3 minuta, a zatim se brzina smanjuje na $60 \cdot \text{min}^{-1}$, i meša se još 3 minuta. Tokom ovih 6 minuta dolazi do mastikacije kaučuka, odnosno do kidanja molekulskih lanaca i smanjenja viskoznosti kaučuka. Postupak mastikacije ima za cilj da omogući veću homogenost smeše kaučuka i ostalih dodataka i punila [147];
- Nakon završetka ove faze, u komoru se dodaju neaktivne komponente i pepeo, i spušta se poklopac komore za mešanje. Mešanje u ovoj fazi traje 5 minuta na $60 \cdot \text{min}^{-1}$;
- Po isteku 5 minuta, u komoru se dodaju sredstva za umrežavanje kaučuka i namešavanje se nastavlja pri nepromenjenom broju obrtaja još 2 minuta, sa spuštenim poklopcem. Ukupno vreme trajanja namešavanja je 14 minuta. Po završetku, isključuju se uređaji za beleženje jačine struje i napona, i pogon mešača. Otvara se komora, uređaj se ponovo uključuje sa smanjenim brojem obrtaja rotora ($30 \cdot \text{min}^{-1}$), i smeša se vadi iz komore.

Navedeni uslovi namešavanja su neophodni da bi se postigla optimalna disperzija svih komponentata i optimalna raspodela agregata punila u polimernoj elastomernoj matrici. Ovako dobijena smeša kaučuka i dodataka se najpre hladi, zatim obeležava i pakuje. Do izvođenja vulkanizacije treba da se čuva na hladnom mestu, i to najmanje 24 h, radi kondicioniranja.

Umrežavanje kaučukove smeše – kinetika umrežavanja

Umrežavanje kaučukove smeše (vulkanizacija) je hemijska reakcija poprečnog povezivanja lanaca poliizoprena preko atoma sumpora, čime se dobija umrežena, trodimenzionalna struktura. Kao rezultat procesa umrežavanja dobija se guma, koja za razliku od prirodnog kaučuka nije lepljiva ni mekana, niti je krta na niskim temperaturama, a odlikuje se izvršnom elastičnošću i čvrstoćom [144].

Proces umrežavanja praćen je pomoću oscilatornog reometra MDR-A Rotorless Rheometer, proizvođača Beijing Rade Instrument co., Ltd. Reometarska kriva umrežavanja prikazana je na Slici 4.2.



Slika 4.2 Reometarska kriva umrežavanja [144]

Kao što se vidi sa Slike 4.2, proces umrežavanja nije trenutna, već je to postepena hemijska reakcija koja prolazi kroz nekoliko faza. U prvoj fazi, fazi indukcije, umrežavanje još nije počelo, smeša je još uvek plastična i može se oblikovati u željenu formu. U drugoj fazi počinje umrežavanje i njegov stepen se povećava, dok se mehanička svojstva materijala monotono menjaju. Treću fazu čini plato umrežavanja, odnosno period kada su mehanička svojstva materijala relativno konstantna, i u ovoj fazi guma ima željena karakteristike i upotrebnu vrednost, odnosno postignut je optimum umrežavanja. Ukoliko bi se smeša i dalje zagrevala, došlo bi do reverzije, odnosno razmrežavanja.

Parametri umrežavanja čije se vrednosti mere ovim reometrom su:

- Minimalni obrtni moment, M_{\min} , dNm;

- Maksimalni obrtni moment, M_{max} , dNm;
- Razlika maksimalnog i minimalnog obrtnog momenta, ΔM , dNm;
- Vreme skorča, τ_{s2} , s;
- Optimalno vreme umrežavanja, τ_{90} , s;
- Indeks brzine umrežavanja, CRI (*engl.* Cure Rate Index), s^{-1} .

Oscilatorni reometar prati umrežavanje na sledeći način: uzorak kaučukove smeše se postavlja između dva diska koji osciluju sa malom rotacionom amplitudom, što izaziva određenu smicajnu deformaciju materijala. Obrtni moment neophodan za oscilaciju diska zavisi od otpora deformaciji (modula smicanja) gume, i on se prati reometrom u funkciji vremena.

Vreme skorča (*engl.* scorch) se odnosi na inicijalno formiranje široke trodimenzionalne strukture, što rezultuje elastičnošću materijala. Ovaj podatak je značajan sa industrijske tačke gledišta, jer nakon skorča materijal gubi plastičnost i ne može više da se oblikuje u željenu formu. Zbog toga oblikovanje i sva mehanička obrada smeše kaučuka moraju biti završeni pre vremena skorča, u suprotnom će materijal postati neupotrebljiv [144].

Optimalno vreme umrežavanja, τ_{90} , odnosno vreme potrebno da procenat umreženosti dostigne 90% što je uobičajena laboratorijska praksa, određuje se iz reometarske krive za vrednost obrtnog momenta $M_{\tau_{90}}$, određenog pomoću jednačine:

$$M_{\tau_{90}} = M_{min} + (M_{max} - M_{min}) \cdot 0,9 \quad (4.8)$$

Indeks brzine umrežavanja, CRI , određuje se iz jednačine:

$$CRI = \frac{100}{\tau_{90} - \tau_{s2}} \quad (4.9)$$

Stepen umreženja zavisi od vremena i temperature na kojoj se odvija proces, pa se može opisati različitim kinetičkim modelima koji definišu zavisnost stepena umreženosti od ova dva nezavisna parametra, preko različitih izraza i njihovih konstanti.

Za modelovanje vulkanizacije potrebni su podaci o tome kada se, pri nekoj konstantnoj temperaturi, dostiže određeni stepen umreženosti, a ti podaci se dobijaju sa reometra. U tu svrhu, umrežavanje je praćeno izotermno na pet različitih temperatura: 130, 140, 150, 160 i 170 °C, a očitavani su podaci o vremenima dostizanja definisanog stepena umreženosti ($\tau_{10}, \tau_{30}, \tau_{50}, \tau_{60}, \tau_{90}$). Dobijeni eksperimentalni podaci se mogu fitovati, u cilju dobijanja kinetičkih parametara procesa, primenom nekoliko različitih kinetičkih modela. U ovom radu razvijen je nov multivarijabilni pristup dobijanju kinetičkih parametara vulkanizacije primenom modifikovanog Rafei/Gorejši-jevog modela. Radi boljeg razumevanja, predložena matematička metoda biće razmatrana nakon prikazanih rezultata merenja umrežavanja.

Analiza mehaničkih svojstava dobijene gume

Radi evaluacije uticaja dodatka različitih količina pepela na osobine gotovog proizvoda, ispitivana

su njegova različita mehanička svojstva. Na osnovu dobijenih podataka izvode se zaključci da li i u kojoj meri različite koncentracije pepela utiču na upotrebna svojstva gume, te da li postoji mogućnost primene zasićenih biosorbenata na ovaj način.

Vulkanizirani uzorci, dobijeni presovanjem na 150 °C tokom 15 min, isečeni su na epruvete prema standardima koji se koriste u gumarskoj industriji i ostavljeni da odleže 24 h na sobnoj temperaturi.

Mehanička svojstva dobijenih epruveta merena su na dinamičkoj kidalici Rade, RT5K-2, proizvođača Beijing Rade Instrument co., Ltd, i to zatezna čvrstoća, prekidno izduženje i zatezni naponi pri 100% i 300% izduženja. Zatezna čvrstoća predstavlja opterećenje po jedinici površine poprečnog preseka gumene epruvete koja izaziva kidanje epruvete pri istezanju, i izražava se u MPa. Prekidno izduženje predstavlja izduženje gumene epruvete između mernih linija u momentu kidanja, u odnosu na početno rastojanje mernih linija, i izražava se u procentima [148].

Za karakterisanje žilavosti i stepena umreženosti materijala koristi se zatezni napon pri zadatom izduženju, što predstavlja silu po jedinici površine epruvete, pri datom istezanju, ovde 100% i 300%. Što je veći napon pri istezanju, to je veća žilavost umreženog materijala [144].

Mehanička svojstva su ispitivana na 5 epruveta od svake vrste gume, a rezultati su prikazani kao srednja vrednost i standardna devijacija.

Tvrdoća ispitivanih materijala, kao otpor kojim se materijal suprotstavlja prodiranju drugog tela u njegovu površinu, merena je durometrom po Šoru (Shore A), model Zwick 3100, proizvođača Zwick, Nemačka. Izmerena tvrdoća izražena je u jedinicama po Šoru.

Kvalitativna karakterizacija funkcionalnih grupa dobijene gume

Infracrvena spektrofotometrija sa Furijeovom transformacijom signala (FTIR) je korišćena za kvalitativnu karakterizaciju funkcionalnih grupa uzoraka gume bez i sa različitim sadržajem pepela. Kao i u slučaju karakterizacije strukture površine biosorbenata, spektri su snimljeni na FTIR spektrometru Thermo Nicolet 670, Thermo Fisher Scientific, USA, u infracrvenoj oblasti talasnih brojeva 4000 do 500 cm^{-1} , sa rezolucijom od 2 cm^{-1} .

4.2.4 Izluživanje jona bakra iz gotovih proizvoda od gume

Kako bi se ispitalo koliko je guma proizvedena sa dodatkom pepela koji sadrži teške metale bezbedna za korišćenje, odnosno da li i u kojoj meri ona otpušta jone metala u kontaktu sa vodom, izvedena je serija eksperimenata izluživanja jona bakra.

Od sve četiri vrste dobijene gume (sa 0, 5, 10 i 20 phr pepela) isečena su po 3 parčeta mase 1 g. Obzirom da su sva parčad isečena od ploče gume jednake debljine (1 mm), smatra se da je i površina svih ispitanih uzoraka jednaka u svim probama. Uzorci se stavljaju u erlenmajer tikvice koje sadrže po 200 mL demineralizovane vode, i sadržaj se zatim mućka na mehaničkoj tresilici (MLW THYS 2), jedna serija 90 min, druga 24 h i treća 7 dana. Nakon isteka odgovarajućeg perioda, voda u kojoj su se uzorci mešali se analizira na sadržaj jona Cu(II). Radi eliminacije

eventualne početne kontaminacije, na sadržaj jona bakra analiziran je i uzorak demineralizovane vode korišćene za eksperiment izluživanja.

Zbog očekivanih veoma niskih koncentracija jona bakra, analiza vode nakon izluživanja je izvršena tehnikom grafitne atomske adsorpcione spektrofotometrije (GFAAS), metodom US EPA7010:2007 [142], na atomskom adsorpcionom spektrofotometru tipa PerkinElmer AAnalyst 700.

5 Rezultati i diskusija

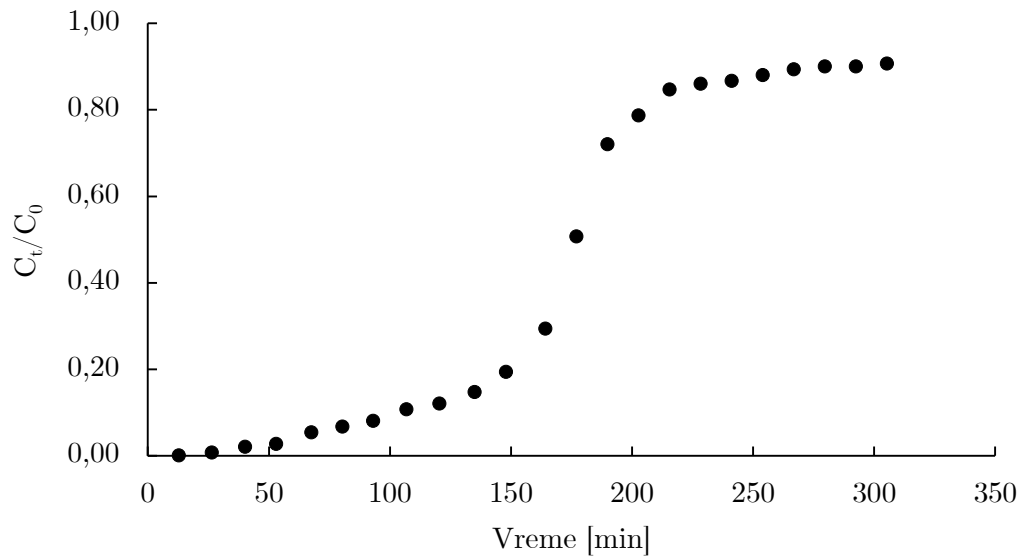
5.1 Biosorpcija u koloni

5.1.1 Modelovanje prevojne krive

Za svaki od 15 izvedenih eksperimenata biosorpcije jona bakra izluženim rezancima šećerne repe u okviru Boks-Benkenove eksperimentalne matrice, dobijen je profil promene koncentracije jona bakra u efluentu u zavisnosti od vremena, odnosno prevojna kriva. Slika 5.1 prikazuje eksperimentalnu krivu dobijenu u eksperimentu br. 9 (E09), koji prema vrednostima nezavisnih promenljivih odgovara centralnoj tački eksperimentalnog dizajna. Radi bolje preglednosti, za prikaz rezultata i diskusiju u daljem radu odabran je jedan, reprezentativan eksperiment (E09), dok su grafici ostalih 14 eksperimenata prikazivani u Prilozima I-IV.

Ono što se odmah uočava, kako kod prikazane prevojne krive E09 tako i kod svih ostalih eksperimentalnih rezultata, jeste da dobijena kriva nema simetričan „S“ oblik. Naime, „S“ kriva koja opisuje proces kontinualne adsorpcije ima horizontalnu osu simetrije u vrednosti relativne koncentracije 0,5. U izvedenim eksperimentima to nije slučaj. Jasno se uočava, manje ili više izraženo, ispupčenje u početnom delu prevojne krive, koje je prisutno bez obzira na vrednosti nezavisno promenljivih veličina.

Nakon detaljnog istraživanja literature u potrazi za sličnim primerima asimetrične prevojne krive, nađeno je dosta radova u kojima je prilikom adsorpcije jona bakra na biološkim materijalima dobijena asimetrična prevojna kriva [75,84,99,135,149–153]. Međutim, ni u jednom od navedenih radova pojava asimetrije nije objašnjena ni prodiskutovana. Eksperimentalno dobijeni podaci su opisivani poznatim kinetičkim modelima, koji ignorišu postojanje asimetrije, a kako kvalitet slaganja eksperimentalnih podataka sa predviđanjem modela nije bio loš uprkos postojanju



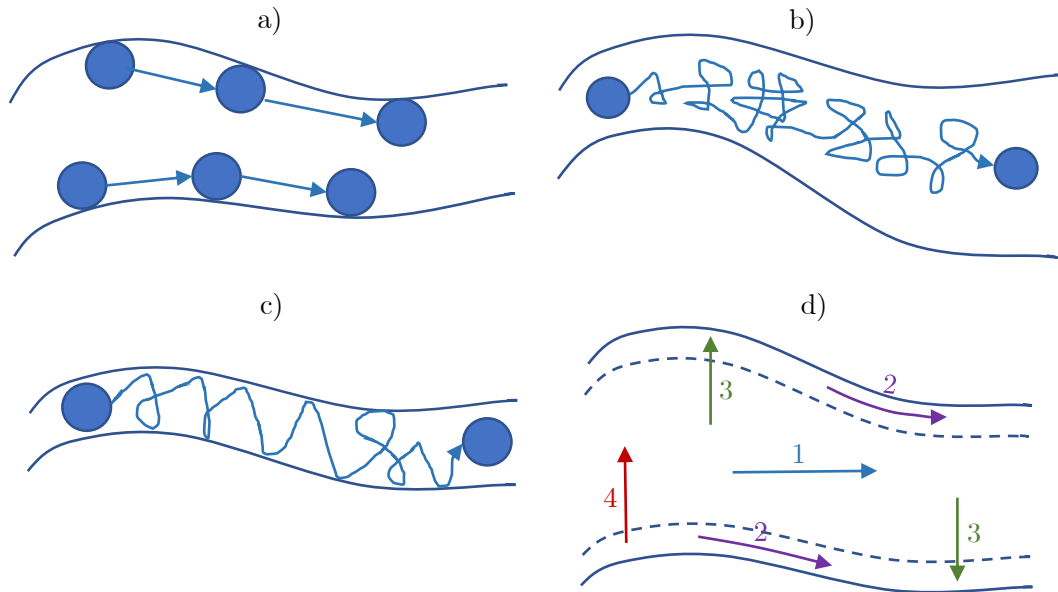
Slika 5.1 Eksperimentalna prevojna kriva, E09

očiglednog odstupanja u početnom delu krive – ono je u potpunosti prenebregnuto.

U ovim istraživanjima, međutim, uočena asimetrija prevojne krive nije smatrana slučajnošću, niti greškom merenja. S obzirom na njeno pojavljivanje u svim izvedenim eksperimentima, a kako se vidi iz literature – prisutna je i u drugim slučajevima adsorpcije jona bakra na biosorbentima, ona mora imati neki fizički smisao i biti posledica nekog fizičko-hemijskog fenomena koji se odvija tokom procesa adsorpcije. Proces adsorpcije između tečne i čvrste faze u dinamičkim uslovima je teško teorijski i matematički nedvosmisleno opisati, pre svega zato što u tečnim rastvorima dolazi do velikog broja različitih vrsta interakcija između prisutnih komponenti. Kao što je već navedeno, proces adsorpcije u koloni se mora posmatrati kao celina 4 procesa, koji će na ovom mestu biti malo detaljnije razrađeni, u pokušaju da se rasvetle dešavanja u koloni.

Prva faza adsorpcije u koloni predstavlja prenos mase kroz tečnu fazu, kojim se adsorbujući joni prenose iz mase tečnosti bliže adsorbentu, konvektivno i molekulskom difuzijom. Molekuli i joni se kroz tečnu fazu mogu kretati aksijalno i radijalno, ali se zbog pojednostavljenja radijalno kretanje najčešće zanemaruje, dok se kretanje po poprečnom preseku smatra jednakim u celoj koloni. Pretpostavljajući da je proces izoterman, da ne dolazi ni do kakve hemijske reakcije u rastvoru, da su čestice adsorbenta u nepokretnom sloju sferne, jednake i uniformno raspoređene, da je radijalni koncentracioni gradijent zanemarljiv, protok konstantan i koeficijent aktiviteta svake vrste jona jednak, može se matematički formulirati prenos mase u ovoj fazi procesa, u čemu figurišu poroznost i visina sloja, gustina adsorbenta, vreme proticanja rastvora i koncentracija ulaznog rastvora [71]. Drugu fazu čini difuzija adsorbata kroz film tečnosti oko čestice adsorbenta, tzv. spoljašnja difuzija. Film tečnosti je granični sloj tečne faze koji se nalazi u dodiru sa spoljašnjom površinom adsorbenta, a pogonska sila za ovu difuziju je koncentracioni gradijent na granici faza. Ovaj korak zapravo predstavlja početak adsorpcije i do nekog trenutka dominira procesom. U nekim slučajevima, difuzija kroz film tečnosti može ostati korak koji određuje kinetiku celog procesa. U matematičkoj formulaciji ovog koraka figurišu fluks prenosa mase čestica adsorbata, zapreminska specifična površina, koncentracija adsorbata

na spoljašnjoj površini adsorbenta i u rastvoru i koeficijent difuzije kroz film. Uopšteno se može reći da povećanje brzine protoka rastvora kroz kolonu smanjuje debljinu filma tečnosti oko čestice adsorbenta, pa time i uticaj ove faze na kinetiku procesa. Suprotno, smanjenjem veličina čestica adsorbenta povećava se otpor difuziji kroz film tečnosti, a time i uticaj ove faze na tok i brzinu procesa, i to kao posledica povećanja spoljašnje specifične površine adsorbenta. Nastavak procesa adsorpcije predstavlja unutarčestična difuzija i vezivanje jona adsorbata za aktivna mesta na adsorbentu. Ova faza predstavlja kombinaciju površinske difuzije i difuzije kroz pore, praćene reakcijama adsorpcije-desorpcije i Knudsenovom difuzijom u finim porama (Slika 5.2) [71]. U



Slika 5.2 Šematski prikaz unutarčestične difuzije i adsorpcije – a) površinska difuzija; b) difuzija kroz poru; c) Knudsenova difuzija d) Kombinacija unutarčestične difuzije i adsorpcije (1 – difuzija kroz poru; 2 – površinska difuzija; 3 – adsorpcija; 4 – desorpcija) [71]

slučaju kada veličina pora adsorbenta nije mnogo veća od veličine čestica adsorbata, prilikom difuzije molekula češće dolazi do sudara molekula sa zidom pore nego sa drugim molekulom u rastvoru, i ovaj tip difuzije je poznat kao Knudsenova difuzija [154]. Kod izluženih rezanaca šećerne repe korišćenih u ovom radu, malo je verovatno da će doći do Knudsenove difuzije, s obzirom na veoma mali udeo finih pora u strukturi adsorbenta. Kako je pokazano u prethodnim ispitivanjima, najveći udeo pora u IRR čine velike mezopore, prosečnog prečnika otvora 30-70 nm, i manje mezopore, prosečnog prečnika oko 11 nm, dok je udeo malih mezopora, prečnika otvora 3-6 nm veoma mali [28, 73].

Ključni deo modelovanja adsorpcionog procesa predstavljaju upravo dešavanja u sklopu unutarčestične difuzije i adsorpcije, jer su ona veoma kompleksna i raznolika, a zavise od mnogih faktora. Površinska difuzija, difuzija kroz pore i vezivanje se uglavnom odigravaju simultano, i neophodan je sistem parcijalnih diferencijalnih matematičkih izraza sa komplikovanim numeričkim rešenjima, da bi se proces matematički izrazio i rešio. Ovi sistemi jednačina se sastoje od izraza za makroskopski maseni bilans, kinetiku adsorpcije i izotermnu ravnotežu. Kako bi se dobila analitička rešenja ovih sistema, mnogo značajnija za praktičnu primenu, usvajaju se brojne pretpostavke i aproksimacije, čime se ovi sistemi jednačina znatno pojednostavljuju, a njihov značaj za dizajniranje adsorbera i predviđanje dešavanja u koloni se ne umanjuje značajno [155].

Jedan od osnovnih preduslova za uspešno modelovanje dinamičkog procesa kontinualne adsorpcije je odabir adsorpcione izoterme, pre svega da bi se odredio maksimalan kapacitet adsorpcije nekog sistema adsorbent-polutant, a i da bi se odredila favorizovanost adsorpcije [23]. Na osnovu različitih pretpostavki i literaturnih podataka može se odabrati neka od poznatih i često korišćenih izoterma, ali obzirom na tesnu povezanost parametara adsorpcije i eksperimentalnih uslova - mnogo je sigurnije eksperimentalno utvrditi koji tip izoterme dosledno opisuje konkretan proces. To se najčešće radi u šaržnim uslovima, a dobijeni koeficijenti se zatim koriste za modelovanje dinamičkog procesa. Za otpadnu lignoceluloznu masu različitog porekla, u koju spadaju i adsorbenti korišćeni u ovim istraživanjima, u brojnim eksperimentima je potvrđeno da adsorbiraju jone bakra prema Lengmirovoj izotermi, što je u preglednom radu sistematizovao Bilal sa saradnicima [156]. Kada je u pitanju adsorpcija jona bakra ovde korišćenim izluženim rezancima šećerne repe – eksperimentalno je utvrđeno da se ona najbolje slaže takođe sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom, bolje nego sa Frojndlihomom, Temkinovom i drugim [28]. Odabirom Lengmirove adsorpcione izoterme usvaja se pretpostavka da se adsorpcija jona bakra vrši u jednom sloju na površini adsorbenta i da je ta površina homogena, tj. da se adsorbat vezuje za aktivna mesta iste vrste. Iako je neodvojivi deo uspešnog modelovanja dinamičkog procesa kontinualne adsorpcije, odabir modela izoterme je manje važan od utvrđivanja kinetičkih parametara. To potvrđuje Chen sa saradnicima, koji je u nizu eksperimenata u kojima je primenjivao različite adsorpcione izoterme, dobijao vrlo slične vrednosti kinetičkih parametara [155].

Uopšteno, kinetika celokupnog procesa adsorpcije može biti kontrolisana bilo kojom od navedene 4 faze procesa. Prenos mase kroz rastvor se uvek odbacuje, jer se brzinom mešanja ili odgovarajućim protokom u koloni prenos mase kroz tečnu fazu ubrzava toliko da ne može biti odlučujući za kinetiku procesa [71, 157]. Difuzija kroz film tečnosti uglavnom može biti zanemarena, odnosno može se smatrati da je koncentracioni gradijent u filmu tečnosti zanemarljiv, ali ne pre nego što se eksperimentalno potvrdi da difuzija kroz film nije korak koji određuje kinetiku. U cilju određivanja koja od preostalih faza procesa određuje kinetiku, razvijeno je mnogo kinetičkih modela. To su uglavnom film-površina-pora difuzioni modeli, koji polaze od različitih pretpostavki koja vrsta difuzije je odlučujuća u određenom procesu, a postoje i oni koji opisuju samu reakciju na adsorbentu ne zanemarujući njen uticaj na kinetiku adsorpcije u koloni [158, 159]. Reakcija adsorpcije i desorpcije na adsorbentu je po pravilu veoma brza i mnogi autori odbacuju mogućnost da kinetika adsorpcije zavisi od nje, ali Plazinski sa saradnicima smatra da ova faza može veoma značajno doprinosti kinetici adsorpcije [160]. Pomenuti autori pominju ono što je postalo polazište u tumačenju ovde dobijenih eksperimentalnih podataka, a to je mogućnost da kinetiku adsorpcije određuje kombinacija dve ili više faza, a ne samo jedna u celom procesu.

Zbog svega navedenog, pažnja pri pokušaju rasvetljavanja pojave asimetričnosti prevojne krive koju su pokazali eksperimentalni podaci, usmerena je na faze unutarčestične difuzije i reakcije na površini adsorbenta. Faza unutarčestične difuzije se već svakako sastoji od više fenomena koji dele proces na podfaze, a zahvaljujući veoma raznolikim fizičkim i hemijskim karakteristikama biosorbenata - i različiti mehanizmi interakcije mogu da dele fazu adsorpcije/desorpcije na više podfaza. Iz navedenog proizilazi pretpostavka da tokom procesa adsorpcije dolazi do smene dominacije dva različita fenomena. Drugim rečima, asimetrična prevojna kriva koja je dobijena

kao rezultat procesa adsorpcije se zapravo sastoji iz dva dela koji odgovaraju delovima procesa u kojima različiti koraci određuju kinetiku adsorpcije. Ovakva adsorpcija je u daljem tekstu više puta nazivana dvostepenom adsorpcijom, ali je veoma važno naglasiti da se ovi različiti mehanizmi adsorpcije ne odvijaju sukcesivno već simultano, tokom celog procesa su prisutna oba, samo je razlika u dominaciji i uticaju na kinetiku procesa jednog, odnosno drugog.

Na osnovu ove hipoteze predložena je jednačina koja opisuje dvostepeni proces:

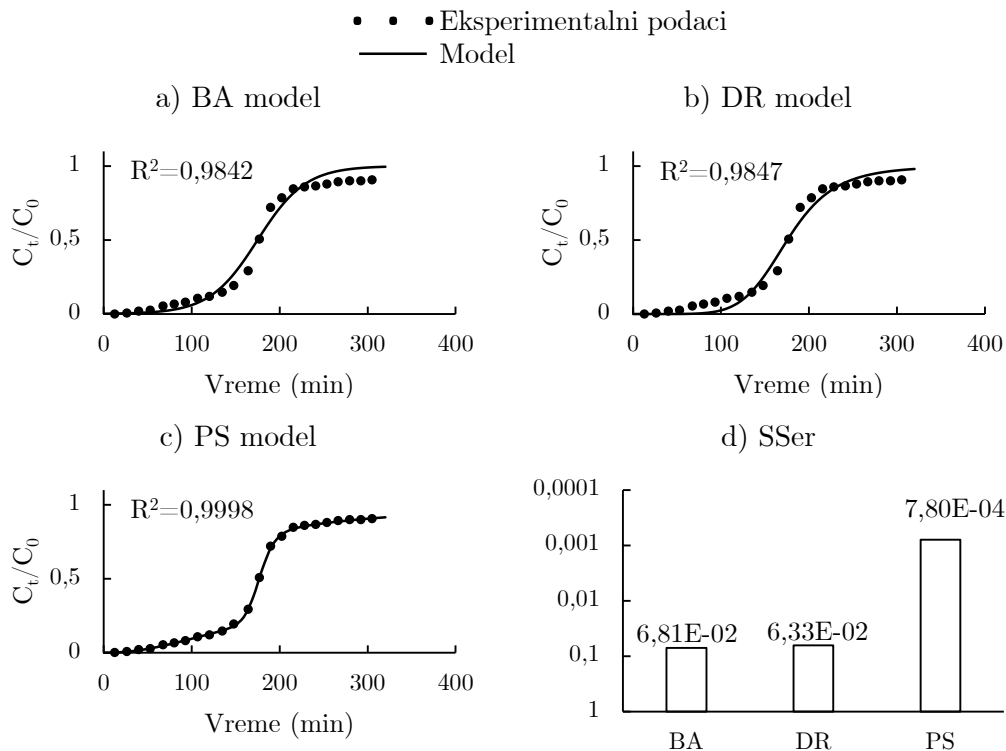
$$\frac{C_t}{C_0} = p \left(1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{k_1}} \right) + (1-p) \left(1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{k_2}} \right) \quad (5.1)$$

U ovom izrazu veličina p ukazuje na udeo jednog mehanizma u celokupnom procesu adsorpcije, dok je udeo drugog, sledstveno, $1-p$. Pre upuštanja u analizu i tumačenje ovog izraza, najpre treba proveriti kvalitet slaganja eksperimentalnih podataka sa odabranim Boart-Adamsonim (BA) i modelom doze i odziva (DR), kao i predloženim dvostepenim modelom (jednačina 5.1), za ovu priliku nazvanim paralelni sigmoidalni (PS) model.

Za evaluaciju kvaliteta fitovanja, odnosno za izražavanje razlike između vrednosti koje predviđa model i eksperimentalno dobijenih vrednosti, korišćeni su koeficijent determinacije, R^2 , i suma kvadrata odstupanja, $SSer$ (*engl.* Sum of Squared errors). Slika 5.3 prikazuje eksperimentalne tačke za E09 i pod a), b) i c) krive koje predviđaju modeli BA, DR i PS, redom, a pod d) je prikazana suma kvadrata odstupanja na reverznoj logaritamskoj skali, kao pokazatelj slaganja pomoću ova tri modela.

Prema vrednostima koeficijenta determinacije i sume kvadrata odstupanja, fitovanje eksperimentalnih podataka BA i DR modelima je dobro, odnosno blizu je 1. Međutim, kada se analizira PS model, uočava se daleko bolje poklapanje eksperimentalnih podataka sa vrednostima koje predviđa model, što se oslikava u veoma visokoj vrednosti koeficijenta determinacije ($R^2 > 0,99$) i niskoj vrednosti sume kvadrata odstupanja ($SSer = 7,8 \cdot 10^{-4}$), Slika 5.3,d). Asimetrija prevojne krive, koja je vidljivo zanemarena BA i DR modelima, dosledno je prekrivena PS modelom. To se uočava i kod svih ostalih eksperimenata (Prilog I). Uzimajući u obzir podudaranje oblika modela sa trendom eksperimentalnih podataka, za dalje modelovanje u ovom radu korišćen je isključivo paralelni sigmoidalni model.

Jednačina predloženog PS modela predstavlja zbir dve jednačine koje opisuju ove fenomene i od kojih svaka za sebe matematički predstavlja model doze i odziva. Ove dve zasebne jednačine se pre sabiranja množe odgovarajućim udelima u zbirnoj krivoj, p , odnosno $1-p$. Sledstveno, parametri koji figurišu u izrazu dvostepenog PS modela, analogni su parametrima koji figurišu u modelu doza-odziv. Pa tako, τ_1 i τ_2 predstavljaju vreme potrebno da se dostigne polovina maksimalnog odziva prvog i drugog dela procesa ponaosob, redom, dok k_1 i k_2 predstavljaju parametre koji opisuju brzinu procesa. Ovi parametri su dobijeni na osnovu eksperimentalnih podataka, metodom najmanjih kvadrata, i dati su za sve eksperimente u Tabeli 5.1.

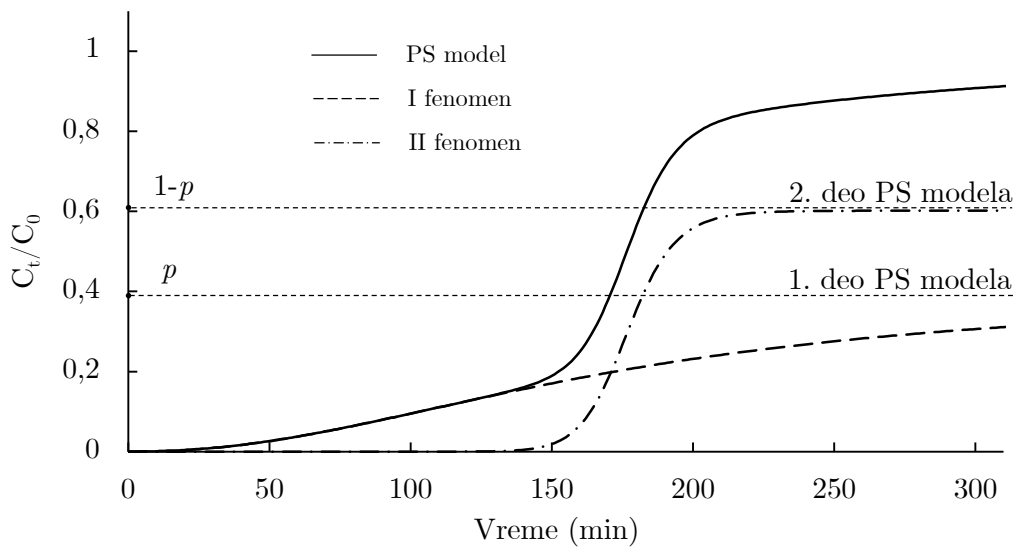


Slika 5.3 (a-c) Eksperimentalne tačke za E09 ($C_0=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_a=10 \text{ g}$; $\text{pH } 4.5$) i model, Boart-Adams (a), doza-odziv (b) i paralelni sigmoidalni (c); (d) SSer

5.1.2 Paralelni sigmoidalni model

Paralelni sigmoidalni model za opisivanje procesa adsorpcije u koloni predlaže prevojnu krivu sastavljenu iz dva dela, koja u zbiru daju krivu asimetričnog „S“ oblika. Na Slici 5.4 je prikazana prevojna kriva (za E09) raščlanjena na dve komponente, koje takođe imaju „S“ oblik ali se kinetike ove dve krive značajno razlikuju. Za ostale eksperimente grafici prevojne krive raščlanjene na komponente dati su u Prilogu II.

Hipoteza kojom bi se mogla objasniti dvokomponentna prevojna kriva adsorpcionog procesa jona bakra, pretpostavlja, dakle, da je proces pod kontrolom dva kinetički različita koraka. U literaturi se mogu naći podaci koji pokazuju da biosorpcija jona bakra može uključivati više mehanizama vezivanja, kao i da više faza adsorpcionog procesa može određivati kinetiku celog procesa. Djeribi i Hamdaoui [161] smatraju da spoljašnji prenos mase, odnosno difuzija kroz film tečnosti na granici faza, kontroliše brzinu odvijanja rane faze procesa, a kako proces odmiče, tu ulogu preuzima faza vezivanja jona metala, odnosno ograničavajući faktor adsorpcije postaje brzina hemijske reakcije između jona metala i funkcionalnih grupa adsorbenta. Wilczak i Keinath [162] su takođe uočili dvostepeni mehanizam adsorpcije jona bakra, korišćenjem aktivnog uglja kao adsorbenta. Prvi korak, koji uključuje spoljašnju difuziju i difuziju kroz film, bio je veoma brz, dok je drugi, kontrolisan unutarčestičnom difuzijom, bio znatno sporiji. Do sličnih zaključaka su došli i Chiron i saradnici [163], koji takođe predlažu dvostepeni mehanizam adsorpcije jona bakra, ali oni u tumačenju ovog fenomena idu korak dalje, pretpostavljajući da



Slika 5.4 Kriva PS modela i njene komponente, E09

je ovakav adsorpcioni profil posledica prisustva dve različite vrste aktivnih mesta za vezivanje na površini adsorbenta. U tom slučaju, joni metala bi bili brzo vezani za određenu vrstu aktivnih mesta, dok bi druga vrsta, koja manje favorizuje vezivanje jona metala, to činila znatno sporije. Kod nehomogenih površina bioloških materijala, koji po pravilu sadrže veliki broj različitih funkcionalnih grupa, ovo tumačenje ima dobru osnovu. Isti autori su takođe primetili i da se dvostepena adsorpcija zasnovana na prisustvu različitih aktivnih mesta za vezivanje i adsorpcija kontrolisana difuzijom u koloni mogu simultano odvijati. Hamdaoui [133] je ispitivao adsorpciju jona bakra jonoizmenjivačkom smolom u koloni sa nepokretnim slojem, gde se kao osnovni mehanizam vezivanja jona metala očekuje izmena jona. Autor naglašava da na kinetiku procesa mogu da utiču spoljašnja difuzija, unutarčestična difuzija i brzina reakcije izmene jona, ili kombinacija ovih procesa. U zavisnosti od operativnih uslova, brzina reakcije izmene jona i unutarčestična difuzija se smenjuju u definisanju kinetike procesa vezivanja jona metala. Veoma je interesantno zapažanje da čak i na jonoizmenjivačkoj smoli postoje i neki drugi procesi vezivanja jona metala koji utiču na kinetiku procesa.

Altundogan i saradnici [113] su ispitivali kinetiku i mehanizme usvajanja jona bakra pomoću izluženih rezanaca šećerne repe, tretiranih na različite načine. Kao rezultat istraživanja, navode da je osnovni mehanizam biosorpcije izmena jona i da kinetiku procesa određuje brzina unutarčestične difuzije, ali da to nije i jedini ograničavajući kinetički faktor. To je u saglasnosti sa ispitivanjem konkretnih IRR korišćenih u ovom radu. Naime, Šćiban i saradnici [73] su kao rezultat ispitivanja kinetike adsorpcije jona bakra na IRR u šaržnim uslovima pokazali da unutarčestična difuzija nije jedini korak od kojeg zavisi brzina celog procesa.

Da je predložena dvokomponentna prevojna kriva, predstavljena na Slici 5.4, u saglasnosti sa navedenim teorijama dvojake kontrole kinetike adsorpcionog procesa, biće prikazano matematički. Najpre treba naglasiti da se dve komponente koje hipotetički predstavljaju različite delove procesa fizički ne mogu razdvojiti. Oni se kao odvojene komponente mogu posmatrati isključivo matematički, kao teorijske krive koje u zbiru daju kumulativnu prevojnu krivu, dok u

fizičkom smislu one postoje isključivo kao jedinstveni proces koji ta kumulativna kriva opisuje. Faktor p , kao što je već navedeno, predstavlja udeo prve krive u zbirnoj krivoj, dok je udeo druge jednak $1-p$. Rezultati koji su na osnovu primenjenog PS modela (jednačina 5.1) dobijeni za vrednosti faktora p u svakom izvedenom eksperimentu, prikazani su u Tabeli 5.1.

Kao što se može uočiti u Tabeli 5.1, vrednosti p imaju približne vrednosti u svim izvedenim eksperimentima ($0,396 \pm 0,07$). Obzirom da razlika između faktora p u eksperimentima sa različitim vrednostima procesnih parametara nije značajna, može se zaključiti da udeo pojedinih mehanizama adsorpcije u ukupnom procesu zavisi od osobina adsorbenta, a ne od vrednosti nezavisno promenljivih veličina. Ovaj zaključak podržava pretpostavku da je dvostepeni mehanizam adsorpcije jona bakra rezultat prisustva dve različite vrste aktivnih mesta za adsorpciju, koje se razlikuju prema favorizovanju adsorpcije jona bakra i koje u različitim fazama procesa njime dominiraju [158, 163]. Pored toga, vrednosti dobijene za maksimalan kapacitet adsorpcije (q_{max} , Tabela 5.1) takođe ne variraju značajno ($21,67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \pm 1,77$), što podržava teoriju da je kapacitet adsorpcije unutrašnje svojstvo adsorbenta, odnosno njegova specifična sposobnost da veže određenu supstancu [70, 95, 164]. Na osnovu dobijenih rezultata, odbacuje se mogućnost da su fenomeni koji čine dvostepeni proces adsorpcije i u različitim delovima procesa određuju njegovu kinetiku posledica dominacije različitih faza procesa adsorpcije, difuzije i prenosa mase u različitim fazama procesa, već će se smatrati da se fenomen I odnosi na vezivanje jona bakra za jednu vrstu aktivnih mesta, a fenomen II koji dominira u kasnijoj fazi procesa – na vezivanje za drugu vrstu aktivnih mesta. Imajući u vidu da različita aktivna mesta ispoljavaju različitu favorizovanost adsorpcije jona bakra, brzina i dominacija jednih u odnosu na druge će se menjati tokom vremena, što se odražava na kinetiku celokupnog procesa.

Tabela 5.1 Nezavisno promjenljive, odzivi i računski parametri paralelnog sigmoidalnog modela

Br.	C_0	m_a	pH	p	k_1	τ_1	k_2	τ_2	τ_{max1}	τ_{max2}	τ_5	τ_{eq}	τ_{95}	q_{max}	EAP ₉₅	SSer	R^2	R^2_{adj}
1	100	8	4	0,31	2,05	85,34	14,48	139,41	50,70	138,08	38,18	104,63	199,63	20,08	63,97	0,0017	0,9994	0,9992
2	100	8	5	0,43	2,05	107,21	16,43	148,37	63,62	147,27	39,96	118,27	287,69	21,35	48,99	0,0017	0,9994	0,9992
3	150	8	4,5	0,38	2,49	89,67	11,04	96,93	63,64	95,34	42,09	71,29	191,50	21,31	51,71	0,0028	0,9993	0,9991
4	150	10	4	0,48	2,89	96,50	12,97	112,47	75,21	111,14	45,97	90,08	202,97	20,81	54,29	0,0019	0,9993	0,9992
5	150	12	4,5	0,38	3,32	123,88	13,58	144,40	102,73	142,84	70,15	113,87	221,58	20,36	63,29	0,0055	0,9983	0,9978
6	50	8	4,5	0,45	2,61	238,67	20,69	324,84	175,23	323,32	107,48	272,60	530,09	19,47	56,62	0,0038	0,9986	0,9983
7	150	10	5	0,43	2,38	96,89	16,42	117,06	66,39	116,19	41,47	94,21	226,39	21,51	50,80	0,0019	0,9993	0,9991
8	50	10	5	0,34	1,60	310,52	17,16	362,16	123,62	359,71	103,58	280,02	930,87	26,39	40,56	0,0132	0,9963	0,9955
9	100	10	4,5	0,40	2,15	171,72	20,81	176,92	107,51	176,11	69,64	145,52	423,42	23,13	44,24	0,0008	0,9998	0,9997
10	100	10	4,5	0,46	2,63	184,59	23,97	180,01	135,99	179,39	82,64	153,88	412,30	23,45	46,85	0,0027	0,9992	0,9990
11	100	10	4,5	0,39	2,33	164,31	20,99	165,98	110,86	165,23	72,09	136,95	374,54	22,82	46,70	0,0021	0,9994	0,9992
12	50	10	4	0,38	2,98	310,46	19,35	311,39	245,65	309,73	165,09	256,01	583,85	19,77	54,95	0,0079	0,9983	0,9979
13	100	12	4	0,26	2,01	183,54	18,69	216,99	106,91	215,75	90,02	169,21	374,36	21,88	57,31	0,0012	0,9995	0,9993
14	50	12	4,5	0,55	2,80	351,06	26,05	393,99	268,60	392,83	154,00	346,49	800,29	20,58	49,33	0,0051	0,9984	0,9980
15	100	12	5	0,28	2,25	189,26	17,49	194,45	123,78	193,18	95,84	151,07	373,75	22,12	53,25	0,0014	0,9995	0,9993

Jedinice:

C_0 - mg·L⁻¹;

m_a - g;

$\tau_1, \tau_2, \tau_{max1}, \tau_{max2}, \tau_5, \tau_{eq}, \tau_{95}$, - min

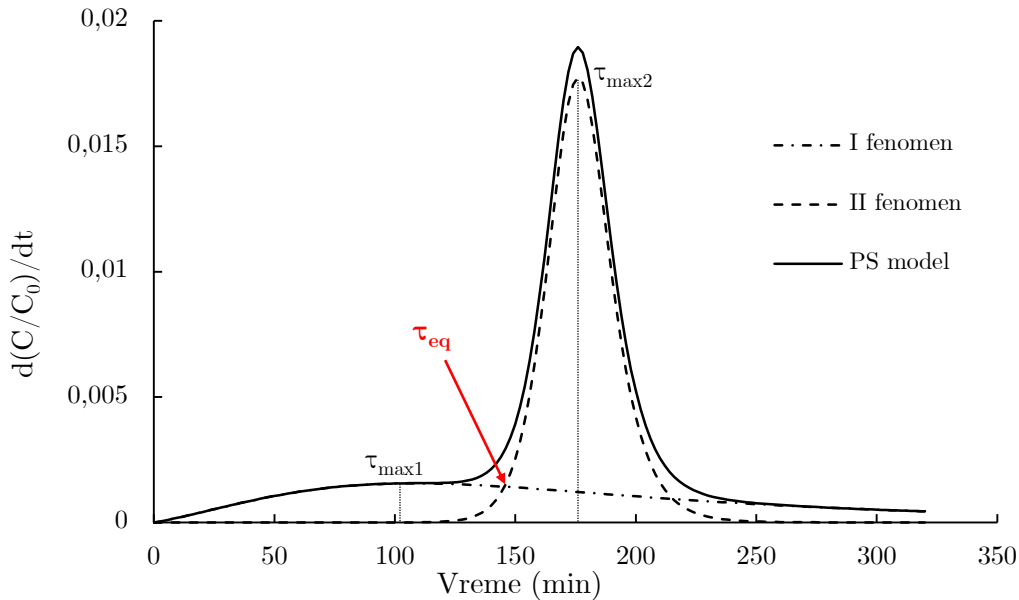
q_{max} - mg·g⁻¹

EAP - %

pH, $k_1, k_2, SSer, R^2, R^2(adj)$ - bezdimenzione veličine

5.1.3 Brzina adsorpcije

Prvi izvod PS modela prevojne krive predstavlja promenu relativne koncentracije u zavisnosti od vremena, odnosno – brzinu odvijanja procesa adsorpcije. Grafički, prvi izvod kumulativne krive i njenih komponentata za eksperiment E09 prikazan je na Slici 5.5, a svih ostalih eksperimenata u Prilogu III.



Slika 5.5 Prvi izvod PS modela i njegovih komponenti, E09

Na Slici 5.5 se uočava da prvi izvod kumulativne krive PS modela ima dva maksimuma, što deli proces na dva dela u kojima se postižu dve različite maksimalne brzine, a to nedvosmisleno podržava pretpostavku da je u pitanju dvostepeni proces u kojem dominiraju dva različita mehanizma. Prvi maksimum krive prvog izvoda PS modela se poklapa sa maksimumom krive prvog izvoda prve komponente procesa (τ_{max1}), jer je, kao što se vidi na slici, brzina druge komponente u to vreme još uvek približno jednaka nuli. Drugim rečima, u prvoj fazi procesa adsorpcije prvi fenomen je i jedini, i isključivo on određuje kinetiku ukupnog procesa. Maksimum prvog izvoda drugog procesa (τ_{max2}) se ne poklapa sa drugim maksimumom krive prvog izvoda PS modela, jer brzina prvog procesa u drugom delu adsorpcije nije više zanemarljiva i takođe doprinosi ukupnoj brzini, ali u ovom delu procesa daleko manje u odnosu na dominirajući drugi fenomen.

Jednačina prvog izvoda PS modela glasi:

$$\frac{dC_t}{C_0 dt} = \frac{pk_1 \left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{k_1-1}}{\tau_1 \left(\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{k_1} + 1\right)^2} + \frac{(1-p)k_2 \left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{k_2-1}}{\tau_2 \left(\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{k_2} + 1\right)^2} \quad (5.2)$$

Obzirom na to da prvi izvod nekog izraza ima maksimum u tački u kojoj je drugi izvod jednak nuli, mogu se izračunati vrednosti maksimalnih brzina I i II fenomena, izjednačavanjem drugog izvoda u tački maksimuma sa nulom. To se radi za svaki deo jednačine zasebno. Prvi izvodi

pojedinih fenomena u tački maksimuma su dati sledećim izrazima:

$$I) \quad \frac{pk_1 \left(\frac{\tau_{max1}}{\tau_1}\right)^{k_1-1}}{\tau_1 \left(\left(\frac{\tau_{max1}}{\tau_1}\right)^{k_1} + 1\right)^2} \quad (5.3)$$

$$II) \quad \frac{(1-p)k_2 \left(\frac{\tau_{max2}}{\tau_2}\right)^{k_2-1}}{\tau_2 \left(\left(\frac{\tau_{max2}}{\tau_2}\right)^{k_2} + 1\right)^2} \quad (5.4)$$

Izračunavanjem drugog izvoda ovih izraza, njihovim izjednačavanjem sa nulom i sređivanjem izraza da se odrede tačke maksimuma, dobijaju se sledeći izrazi za njihovo izračunavanje:

$$I) \quad \tau_{max1} = \tau_1 \left(\frac{k_1 - 1}{k_1 + 1}\right)^{\frac{1}{k_1}} \quad (5.5)$$

$$II) \quad \tau_{max2} = \tau_2 \left(\frac{k_2 - 1}{k_2 + 1}\right)^{\frac{1}{k_2}} \quad (5.6)$$

Fenomeni I i II nisu vremenski razdvojeni već se dobrim delom procesa odvijaju simultano, tj. preklapaju se, s tim da se dominacija jednog u odnosu na drugi menja tokom vremena – hipoteza je koja je ranije postavljena. Sada je matematički definisano sve što je potrebno da se ovo objasni, a time i dokaže. Naime, na početku procesa, kada su sva aktivna mesta na adsorbentu slobodna i rastvor jona bakra tek počinje da teče kroz kolonu - vezivanje jona bakra za prvu vrstu aktivnih mesta (I fenomen) – dominira, a do nekog momenta to je i jedini proces vezivanja jona bakra. Sve to ilustruje Slika 5.5, gde se kriva brzine prvog fenomena gotovo u potpunosti poklapa sa brzinom krive procesa, a kriva brzine drugog fenomena se još uvek nije pojavila, odnosno poklapa se sa x-osom. Adsorpcija jona bakra je u ovom delu efikasna, i njihova koncentracija u efluentu je niska. Kako proces odmiče prva vrsta aktivnih mesta se polako popunjava, do udaljenijih aktivnih mesta ove vrste se sve teže dolazi i potrebno je vreme, pa brzina prvog procesa dostiže svoj maksimum (τ_{max1}) i počinje da opada. Istovremeno, opadanjem favorizovanosti adsorpcije za prvu vrstu aktivnih mesta, joni bakra počinju da se vezuju i za drugu vrstu aktivnih mesta pa brzina ovog procesa počinje polako da raste i da učestvuje u ukupnoj brzini. U daljem toku procesa, brzina prvog fenomena sve više opada, a drugog raste, do trenutka kada se one izjednače. Taj momenat, nazvan *kritično vreme*, čemu će u daljem toku ove disertacije biti posvećena posebna pažnja, označen je sa (τ_{eq}) (Slika 5.5). Nakon ove tačke kada su brzine oba fenomena jednake, brzina prvog fenomena nastavlja da opada, a drugog da raste, tako da vezivanje jona bakra za drugu vrstu aktivnih mesta postaje dominirajući fenomen adsorpcije. Brzina ovog procesa se povećava do tačke kada dostigne svoj maksimum (τ_{max2}), koji nije i maksimum celokupnog procesa, jer se prvi proces još uvek u određenoj meri odigrava i doprinosi ukupnoj adsorpciji. Nakon ove tačke, kada su aktivna mesta druge vrste već u velikoj meri popunjena, brzina drugog fenomena i cele adsorpcije počinje značajno da opada i adsorbent se bliži zasićenju. U ovom delu procesa će još jednom doći do preseka krivih dva fenomena, tj. njihove brzine će opet u jednom trenutku biti jednake, nakon čega će prvi fenomen ponovo da postane dominantan. Međutim, ovaj drugi presek nam nije interesantan, iz razloga što bi u ovom delu procesa koncentracija jona bakra u efluentu već bila toliko visoka da u praksi proces nikad ne bi ni bio vođen do ove tačke, već bi uveliko bio prekinut i bila bi preduzeta regeneracija ili zamena adsorbenta.

5.1.4 Kritično vreme i efikasnost biosorpcije

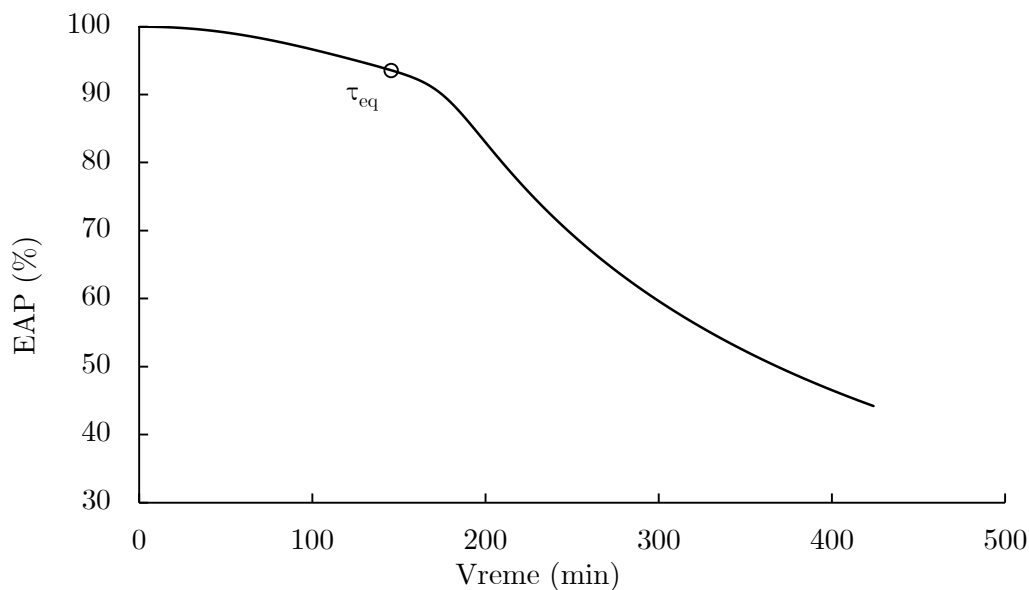
Uzimajući u obzir osnovni fizički smisao kritičnog vremena τ_{eq} , a to je momenat kada su brzine oba fenomena koja se odvijaju pri adsorpciji jednake – ova veličina se može izračunati tako što se izjednače sabirci u izrazu 5.2:

$$\frac{pk_1 \left(\frac{\tau_{eq}}{\tau_1}\right)^{k_1-1}}{\tau_1 \left(\left(\frac{\tau_{eq}}{\tau_1}\right)^{k_1} + 1\right)^2} = \frac{(1-p)k_2 \left(\frac{\tau_{eq}}{\tau_2}\right)^{k_2-1}}{\tau_2 \left(\left(\frac{\tau_{eq}}{\tau_2}\right)^{k_2} + 1\right)^2} \quad (5.7)$$

Iz ovog izraza se može izraziti i izračunati kritično vreme preseka krivih prvog izvoda fenomena I i II. Rezultati dobijeni za kritično vreme u svim eksperimentima dati su u Tabeli 5.1.

Značaj ove veličine je uočen tek kada je grafički predstavljena zavisnost efikasnosti procesa adsorpcije od vremena. Naime, efikasnost nekog adsorpcionog procesa se računa kao odnos količine adsorbovanih jona prema ukupnoj količini jona unešenih u kolonu, u definisanom vremenskom intervalu. Ovde je računata efikasnost prema izrazu 4.4, za celokupan proces adsorpcije, tačnije za period od 0 do τ_{95} , jer se ova tačka smatra završetkom procesa. Period nakon postizanja 95% ulazne koncentracije jona, kada se prevojna kriva veoma polako, asimptotski približava jedinici - u pravilu se odbacuje. Teorijski, efikasnost bi se mogla računati i kada vreme teži beskonačnosti, ali ovaj podatak ne bi bio značajan za praksu. Vrednosti za EAP_{95} svih eksperimenata prikazane su u Tabeli 5.1.

Efikasnost adsorpcije se menja tokom procesa. Najveća je u početku, kada su sva aktivna mesta za vezivanje jona na raspolaganju. Kako proces odmiče, i efikasnost opada, jer se količina jona koji pristižu u kolonu ne menja (protok rastvora kroz kolonu je konstantna veličina), a količina adsorbovanih jona se smanjuje jer se smanjuje broj dostupnih mesta za vezivanje. Teorijski, posle beskonačno dugog vremenskog perioda efikasnost bi bila 0, jer se nijedan od pristiglih jona ne bi vezao za adsorbent. Naravno, u praksi se ovo nikada ne dešava, jer se proces prekida onog trenutka kada koncentracija jona u efluentu dostigne određeni nivo (najčešće tačku proboja, koja iznosi 5% od ulazne koncentracije jona bakra, mada se prema željenom stepenu uklanjanja jona iz vode, njihovoj polaznoj koncentraciji, nameni prečišćene vode i važećih zakonskih regulativa u konkretnom slučaju – ova granica može korigovati u oba smera). Pri određivanju trenutka kada treba prekinuti adsorpciju i pristupiti regeneraciji ili zameni adsorbenta, može se koristiti i efikasnost adsorpcije, odnosno proces se prekida kada efikasnost padne ispod određene granice, ispod koje uklanjanje više nije zadovoljavajuće ili proces više nije ekonomičan. Da bi se stekao uvid u promenu efikasnosti adsorpcije tokom odmicanja procesa, grafički je predstavljen njen pad u zavisnosti od vremena, primenom PS modela (Slika 5.6).



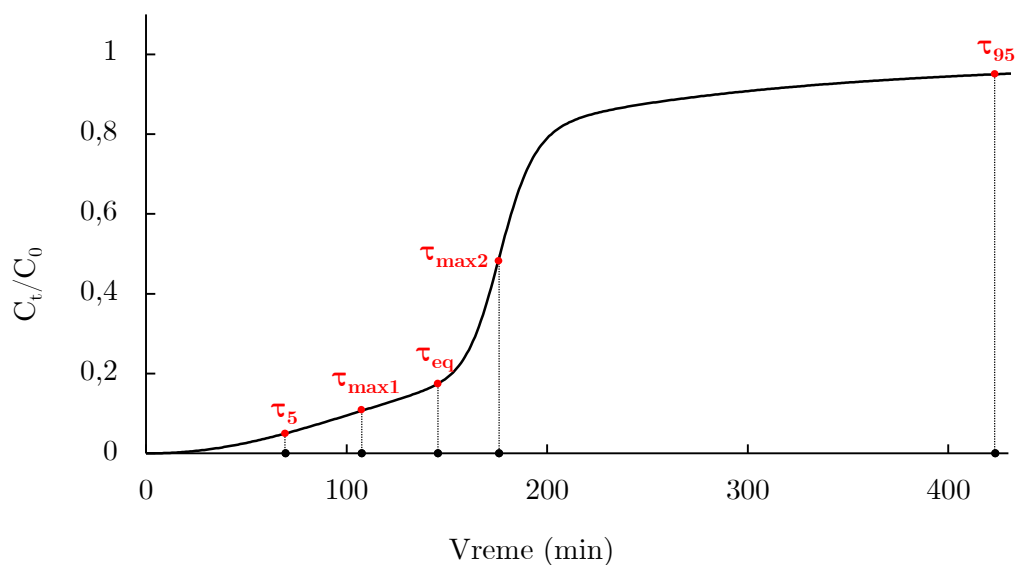
Slika 5.6 Promena efikasnosti biosorpcije tokom vremena, E09

Grafici promene efikasnosti adsorpcije tokom vremena za sve ostale eksperimente dati su u Prilogu IV.

Kako se može uočiti na Slici 5.6, efikasnost procesa u početku polako opada, zadržavajući nivo iznad 90% do nekog momenta, kada dolazi do preloma krive, nakon kojeg efikasnost počinje naglo da opada. Ovakav trend pada efikasnosti procesa adsorpcije, sa prelomnom tačkom u određenom trenutku, uočen je kod svih izvedenih eksperimenata. Kada se na ovu krivu zavisnosti promene adsorpcije od vremena ucrtta vrednost dobijena za kritično vreme konkretnog eksperimenta – uočava se da se prelomna tačka pada efikasnosti dešava upravo nakon ovog momenta. Iz toga se može zaključiti da je za efikasnost adsorpcije jona bakra u prvom delu prvenstveno odgovoran prvi fenomen adsorpcije. Ovaj mehanizam je odgovoran za brzo vezivanje jona za lako dostupna aktivna mesta, čime je propuštanje jona bakra kroz kolonu zanemarljivo i efikasnost adsorpcije se održava na visokom nivou, iznad 90%. Nakon izjednačavanja brzina u tački τ_{eq} , adsorbent je već delimično zasićen, dominaciju u procesu vezivanja preuzima II fenomen, kolona počinje da propušta izvesnu količinu jona bakra čime njihova koncentracija u efluentu raste i efikasnost procesa počinje naglo da opada. Zbog toga je ovo vreme i nazvano *kritično vreme*, jer ono označava trenutak do kojeg je zadovoljavajuće efikasno voditi proces adsorpcije, a nakon kojeg zbog naglog pada efikasnosti treba regenerisati ili zameniti adsorbent. Proces je, dakle, efikasan dokle god je dominantan prvi fenomen adsorpcije, tj. vezivanje jona bakra za prvi tip aktivnih mesta. Čim dominaciju preuzme vezivanje jona za drugi tip aktivnih mesta – proces više nije dovoljno efikasan, isuviše mala količina pristiglih jona bakra uspeva da se veže za adsorbent, koncentracija jona bakra u efluentu je već visoka i nastavlja da raste, i adsorbent se veoma brzo približava tački iscrpljenja.

Uočeni smisao kritičnog vremena τ_{eq} ima veoma veliki praktični značaj. U praksi, kao što je već navedeno, proces se uglavnom vodi do tačke proboja, na primer do trenutka kada koncentracija adsorbirajućih jona u efluentu dostigne 5% inicijalne koncentracije, τ_5 . Tačka kritičnog vremena se nalazi posle ove tačke, kao što se vidi na Slici 5.7, na kojoj su predstavljene sve značajne,

prethodno definisane, tačke procesa adsorpcije. To znači da vođenje procesa adsorpcije do kritičnog vremena dozvoljava prolaz veće količine jona u efluent u odnosu na količinu koja bi bila propuštena da je proces zaustavljen kod tačke proboja. Međutim, kada se uzme u obzir iskorišćenje adsorbenta, pa samim tim i ekonomičnost celog procesa – zaključuje se da je opravdano produžiti adsorpciju dokle god je njena efikasnost na zadovoljavajuće visokom nivou, a to je, kao što se vidi – do kritičnog vremena. Na taj način bi se postiglo znatno bolje iskorišćenje adsorbenta, odnosno uz isti broj ciklusa adsorpcije-regeneracije adsorbenta do njegovog potpunog iskorišćenja i zamene bilo bi uklonjeno znatno više željenih jona iz influenta. Ipak, kako ovaj pristup ima značajno ograničenje u vidu propuštanja veće količine jona adsorbata u efluent, opravdano ga je primeniti samo tamo gde zakonska regulativa i dalja namena prečišćene vode dozvoljavaju prisustvo nešto veće količine zagađujućih materija nego što bi to bio slučaj da je proces vođen do tačke proboja [23, 55, 76].



Slika 5.7 Značajne tačke adsorpcionog procesa, E09

5.1.5 Optimizacija biosorpcije

Optimizacija procesa biosorpcije ima za cilj da pronađe kombinaciju procesnih parametara (uslova sredine i/ili nezavisno promenljivih veličina) pri kojima će se dobiti najpovoljnija vrednost odziva sistema [86].

Nezavisno promenljive veličine čije su vrednosti varirane u ovim eksperimentima su, kako je već navedeno u eksperimentalnom delu – ulazna koncentracija jona Cu(II) (X_1), masa adsorbenta (X_2) i pH vrednost napojnog rastvora (X_3). Iako se kao odziv sistema na osnovu čije se najpoželjnije vrednosti traži optimalna kombinacija ulaznih parametara uglavnom biraju efikasnost adsorpcije, stepen vezivanja jona ili servisno vreme kolone, ovde je odabran novi pristup – optimizacija prema kritičnom vremenu. S obzirom na to da bi proces adsorpcije u sklopu praktične primene bio vođen do ovog vremena – onda je cilj optimizacije procesa da odgovarajućom kombinacijom procesnih parametara što je moguće više odloži dostizanje te tačke

u procesu adsorpcije.

Metodologija odzivne površine

Današnji pristup optimizaciji tehnoloških procesa koji po pravilu zavise od brojnih parametara i njihove međusobne interakcije, podrazumeva primenu multivarijantnih statističkih tehnika. Jedna od veoma često korišćenih je metodologija odzivne površine (RSM). Prema ovoj metodologiji najpre treba odabrati nezavisno promenljive procesne parametre za koje se očekuje da značajno utiču na ishod procesa i interval u kojem će biti varirane. Zatim treba odabrati dizajn eksperimenta, što je u ovom radu bio Boks-Benkenov eksperimentalni dizajn, i sprovesti eksperimente prema ponuđenoj matrici kombinacije parametara. Nakon toga, eksperimentalni podaci se aproksimiraju odgovarajućim matematičkim modelom, pa se testira validnost predloženog modela. Na samom kraju, kada je utvrđeno da je model značajan i validan, određuje se optimalna kombinacija procesnih parametara pri kojoj se dobija željena vrednost odziva.

Matematički model, odnosno odzivna funkcija, dobija se sprovođenjem eksperimenata prema eksperimentalnom dizajnu, čime se dobijaju vrednosti izlaznih parametara, na osnovu čega se dalje dobija kontinualna površina koja što približnije spaja njihove visine (odzivna površina). Funkcija koja opisuje odzivnu površinu zapravo je funkcija modela koji opisuje zavisnost izlazne od ulaznih promenljivih i njihovih interakcija. Kada se ta funkcija može opisati polinomom prvog reda – tada ne postoji međusobna interakcija nezavisno promenljivih veličina pri vršenju uticaja na izlaznu promenljivu, i vrednost izlaza linearno zavisi od svake promenljive pojedinačno. Međutim, u tehnološkim procesima je mnogo češći slučaj da različiti parametri utiču na odziv, a takođe i jedni na druge, tako da se za opisivanje ovakvih zavisnosti, u koje je uključena i njihova međusobna interakcija, primenjuje aproksimacijska funkcija drugog reda (kvadratni polinom). To je bio slučaj i u ovom radu. Opšta jednačina kvadratnog polinoma glasi:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (5.8)$$

U izrazu odzivnog kvadratnog polinoma (Y) figurišu konstanta odzivne funkcije (β_0), koeficijenti linearnih članova odzivnog polinoma (β_i), koeficijenti kvadratnih članova (β_{ii}), koeficijenti članova interakcije (β_{ij}), i naravno nezavisno promenljive veličine (x_{ij}). Primenom metode najmanjih kvadrata određuju se koeficijenti polinoma, a nakon toga se metodom analize varijanse (ANOVA) izdvajaju oni članovi polinoma koji značajno utiču na posmatrani odziv [76, 165].

Odzivna funkcija je i u ovom radu definisana kvadratnim polinomom, a na osnovu eksperimentalnih rezultata dobijeni su i parametri polinoma metodom najmanjih kvadrata. Regresiona odzivna funkcija data je sledećim izrazom:

$$\begin{aligned} \tau_{eq} = & -1243,2 - 4,283X_1 + 28,62X_2 + 656,7X_3 + 0,020X_1^2 + 1,416X_2^2 - 61,28X_3^2 \\ & - 0,078X_1X_2 - 0,199X_1X_3 - 7,944X_2X_3 \end{aligned} \quad (5.9)$$

Značajnost i validnost datog modela je dalje potvrđena analizom varijanse (ANOVA). ANOVA predstavlja poseban matematičko-statistički postupak kojim se testira značajnost razlika između

aritmetičkih sredina iz tri ili više uzoraka, a u okviru toga i testiranje uticaja svih promenljivih i njihove interakcije na odabrano numeričko obeležje procesa, odnosno odabrani odziv sistema [166]. Rezultati analize varijanse prikazani su u Tabeli 5.2.

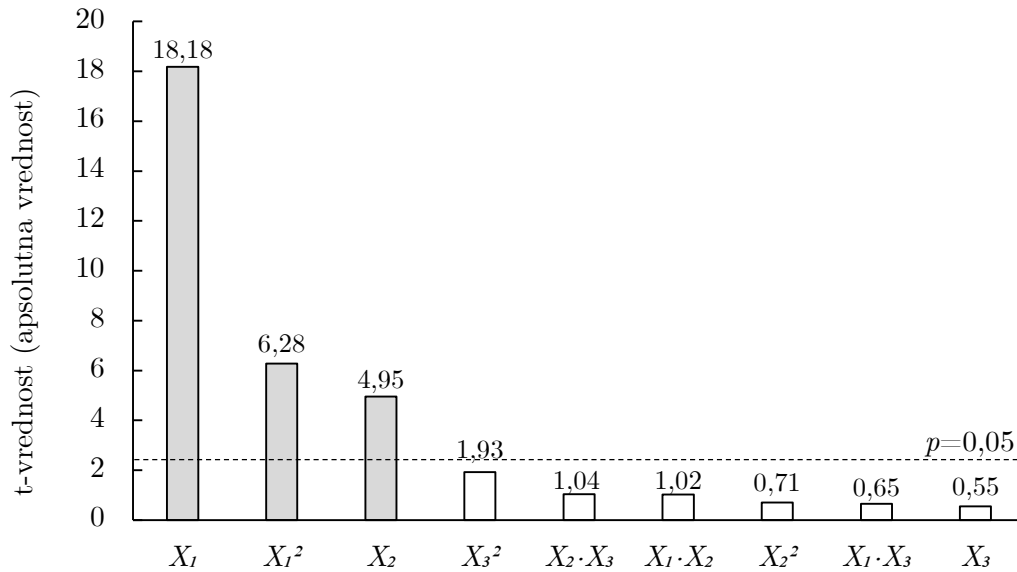
Tabela 5.2 Analiza varijanse (ANOVA) kvadratnog polinoma

Izvor varijabilnosti	Suma kvadrata odstupanja	Stepeni slobode	Srednja vrednost kvadrata	F vrednost	p vrednost	Komentar
Model	94157	9	10461	44,83	0,0003	Značajno
X_1	77160	1	77160	330,7	<0,0001	
X_2	5717	1	5717	24,50	0,0043	
X_3	69,75	1	69,75	0,30	0,6081	
X_1^2	9211	1	9211	39,48	0,0015	
X_2^2	118,5	1	118,5	0,51	0,5080	
X_3^2	866,6	1	866,6	3,71	0,1119	
X_1X_2	244,9	1	244,9	1,05	0,3525	
X_1X_3	98,86	1	98,86	0,42	0,5438	
X_2X_3	252,5	1	252,5	1,08	0,3459	
Ostatak	1166	5	233,3			
Nedostatak modela	1023	3	341,1	4,76	0,1785	Nije značajno
Greška	143,3	2	71,67			
Ukupno	95323	14				
$R^2 = 0,9878$						
$R_{adj}^2 = 0,9657$						
$R_{pred}^2 = 0,8248$						

Značajnost svih faktora kvadratnog polinoma (jednačina 5.9) određena je na osnovu F -vrednosti i koeficijenta determinacije pri verovatnoći $p=0,05$. F -vrednost modela od 44,83 i verovatnoća $p<0,05$ ukazuju na to da je model statistički značajan. Visoka vrednost koeficijenta determinacije ($R^2=0,9878$), ukazuje na značajnost parametara modela.

Parametar nazvan „nedostatak modela“ (*engl.* lack of fit) se koristi kao mera neuspešnosti modela da adekvatno predstavi vrednosti u eksperimentalnom opsegu, a koje nisu uključene u regresiju. Da bi kvadratni model bio validan, vrednost ovog parametra ne sme biti značajna, odnosno p mora biti veće od 0,05, što je i dobijeno (Tabela 5.2).

Vrednosti p pojedinih članova kvadratnog polinoma korišćene su dalje za procenu značajnosti svakog od njih na odziv. Što je manja vrednost p , to je član značajniji, a granica je postavljena na 0,05. Drugim rečima, za sve članove polinoma čija je p -vrednost veća od 0,05 smatra se da ne utiču značajno na odziv sistema. Za procenu značajnosti pojedinih faktora, analizom varijanse određene su i t -vrednosti, koje uparene sa p -vrednostima najbolje ilustruju uticaj svakog pojedinog člana kvadratnog polinoma na odziv. Grafički to najbolje ilustruje pareto-dijagram, dat na Slici 5.8.



Slika 5.8 Pareto-dijagram kvadratnog modela

Na Slici 5.8 se može uočiti da su značajni članovi modela X_1 , X_2 i X_1^2 , što ukazuje na to da faktor X_3 , odnosno pH vrednost ulaznog rastvora, u testiranom opsegu nije značajan za odziv. Takođe, uticaj faktora X_1 , tj. inicijalne koncentracije jona bakra u influentu, pokazuje znatno jači uticaj na odziv od X_2 odnosno doze adsorbenta.

Parametri koji nisu značajni odbacivani su postupno, jedan po jedan, i proračunat je novi, redukovani polinom. Redukovani model dat je sledećim izrazom:

$$\tau_{eq} = 405.2 - 6,015X_1 + 13,36X_2 + 0,020X_1^2 \quad (5.10)$$

Promenljive koje figurišu u redukovanom kvadratnom modelu mogu imati pozitivan ili negativan uticaj na odziv, a to se utvrđuje na osnovu predznaka koeficijenta u modelu koji se odnosi na odgovarajuću promenljivu. Na taj način se zaključuje da su odziv i početna koncentracija jona Cu(II) u rastvoru obrnuto proporcionalne, budući da su suprotnog predznaka, dok su masa adsorbenta i odabrani odziv zbog istog predznaka direktno proporcionalne.

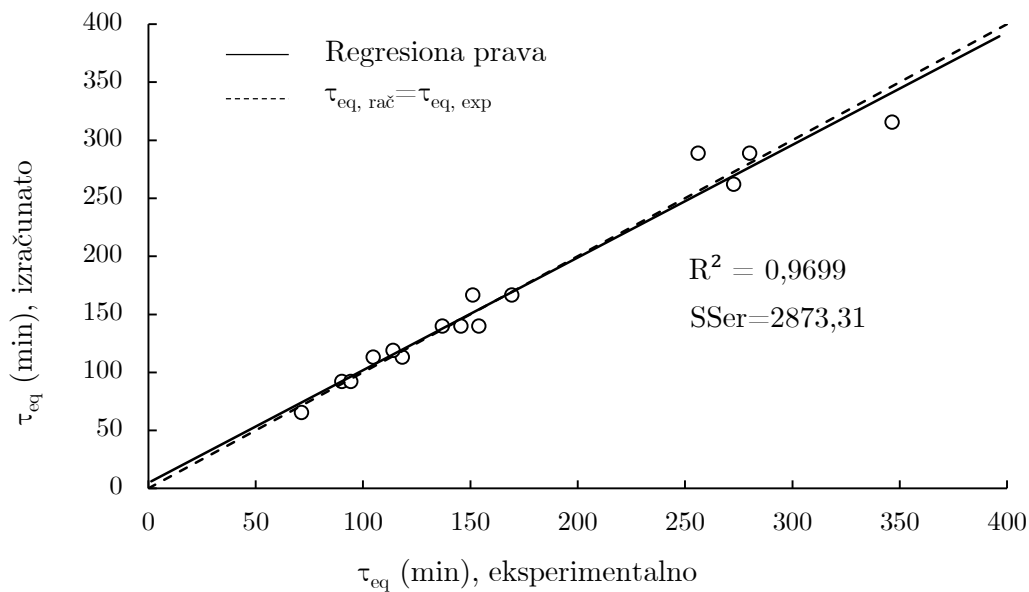
Rezultati analize varijanse za novi, redukovani model dati su u Tabeli 5.3. Kvadratni i redukovani kvadratni model imaju veoma visoke vrednosti koeficijenta determinacije, 0,9878 i 0,9699, redom. Ipak, redukovani kvadratni model ima jednostavniji oblik, pa je izabran za dalju analizu i optimizaciju procesa.

Tabela 5.3 Analiza varijanse (ANOVA) redukovanog kvadratnog polinoma

Izvor varijabilnosti	Suma kvadrata odstupanja	Stepeni slobode	Srednja vrednost kvadrata	F vrednost	p vrednost	t vrednost	Komentar
Model	92450	3	30816	117,9	<0,0001	22,91	Značajno
X_1	77160	1	77160	295,4	<0,0001	-17,19	
X_2	5717	1	5717	21,89	0,0007	4,68	
X_1^2	9572	1	9572	36,65	<0,0001	6,05	
Ostatak	2873	11	261,2				
Nedostatak modela	2729	9	303,3	4,23	0,2057		Nije značajno
Greška	143,3	2	71,67				
Ukupno	95323	14					

$R^2 = 0,9699$
 $R_{adj}^2 = 0,9616$
 $R_{pred}^2 = 0,9378$

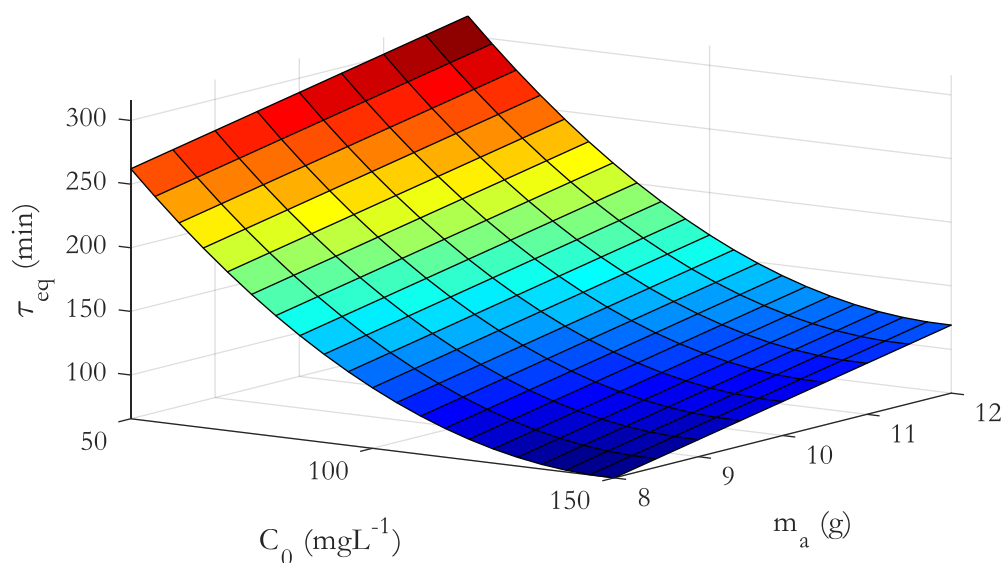
Da postoji odlična korelacija između eksperimentalnih podataka i podataka izračunatih pomoću redukovanog modela, prikazano je na regresionom dijagramu (Slika 5.9), na kojem se vidi da se regresiona prava i teorijska prava ($R^2=1$) gotovo preklapaju, što ukazuje na odličnu korelaciju između eksperimentalnih podataka i podataka izračunatih pomoću redukovanog modela.



Slika 5.9 Regresioni dijagram redukovanog kvadratnog modela

U opsegu eksperimentalnih vrednosti nezavisno promenljivih veličina, odzivna funkcija nema ekstrem, što se može videti sa dijagrama odzivne površine (Slika 5.10). S obzirom na to da je utvrđeno da pH vrednost rastvora u eksperimentalnom opsegu ne utiče značajno na odziv (τ_{eq}), može se zaključiti da će kritično vreme rasti sa porastom mase adsorbenta i opadanjem inicijalne koncentracije jona Cu(II) u napojnom rastvoru. Na osnovu toga se zaključuje da će optimalna vrednost kritičnog vremena ($\tau_{eq} = 314,8$ min) biti postignuta primenom najmanje

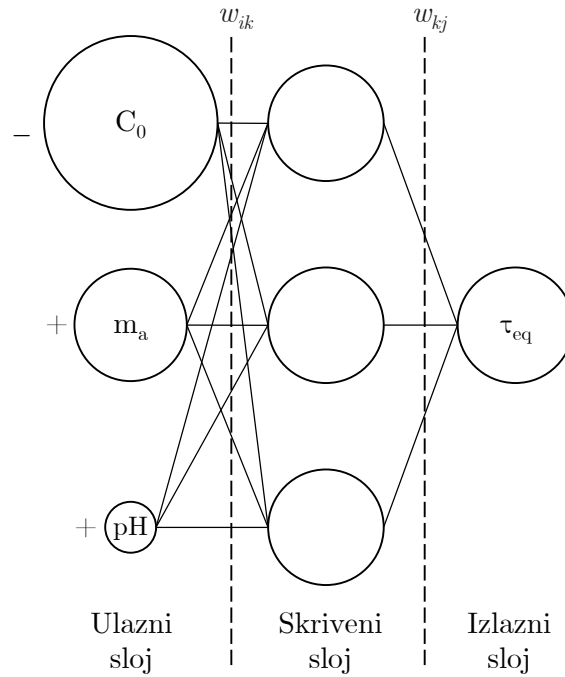
inicijalne koncentracije ($C_0=50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) i maksimalne doze adsorbenta ($m_a=12 \text{ g}$), nezavisno od pH vrednosti rastvora u datom eksperimentalnom opsegu.



Slika 5.10 Dijagram odzivne površine redukovano kvadratnog modela

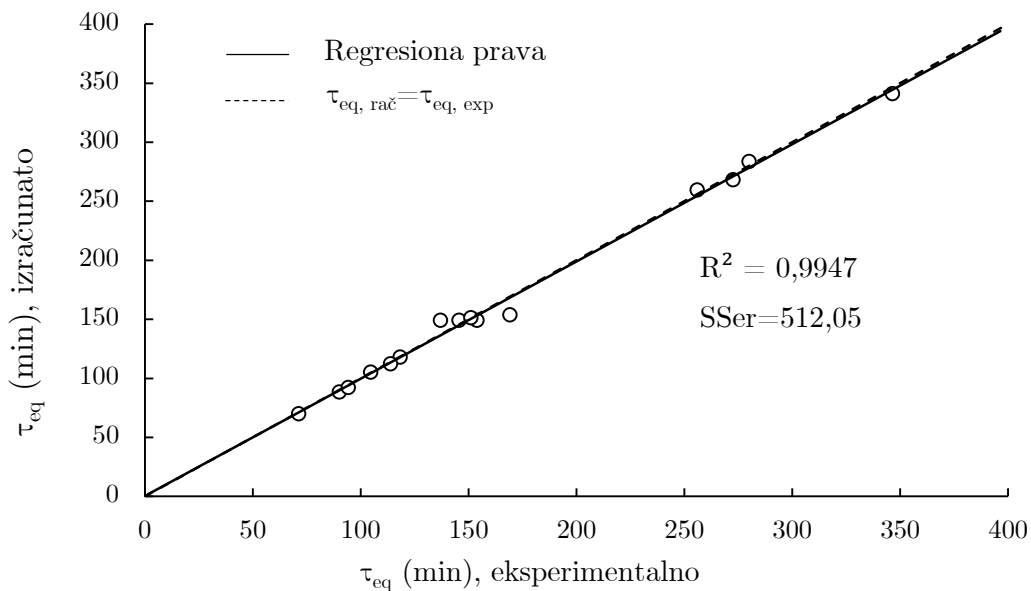
Metodologija veštačkih neuronskih mreža

Osim metodom odzivne površine, modelovanje i optimizacija procesa biosorpcije jona bakra u koloni sa nepokretnim slojem IRR, izvršena je i metodom genetskog algoritma primenjenog na modelu veštačkih neuronskih mreža. Kao odziv je i ovde odabrano kritično vreme, a za optimizaciju je primenjena metodologija genetičkog algoritma (GA). Neuronska mreža je dizajnirana pomoću MATLAB Neural Network Toolbox softverskih alatki, sa tri ulazne promenljive (X_1 , X_2 i X_3) i jednom izlaznom (τ_{eq}), sa jednim skrivenim slojem. Treniranje mreže je sprovedeno primenom Bajesove regularizacije. Dobijeni rezultati veoma zavise od početnih vrednosti parametara korišćenih pri konstrukciji ANN kao i od broja skrivenih neurona. Zbog toga je broj neurona u skrivenom sloju menjan od 1 do 20, a treniranje mreže je ponovljeno 10 puta sa nasumično odabranim početnim vrednostima težinskih koeficijenata [167]. Ovom procedurom se generiše 200 ANN. One ANN koje imaju koeficijent determinacije (R^2) veći od 0,8, što je ukupno 198, odnosno 99%, korišćene su za dalju analizu. Srednja vrednost R^2 za ovih 198 ANN iznosi 0,9610. Osim koeficijenta determinacije, za evaluaciju svojstava mreža korišćena je i suma kvadrata odstupanja ($SSer$). Najbolje fitovanje postignuto je sa mrežom koja se sastoji od 3 neurona u skrivenom sloju ($R^2=0,9947$, $SSer=512,05$). Arhitektura najbolje ANN predstavljena je na Slici 5.11. Prečnik krugova koji se odnose na nezavisno promenljive veličine nalazi se u logaritamskoj proporciji sa relativnim značajem te promenljive, označeno odgovarajućim predznakom, u zavisnosti od vrste uticaja (+/-).

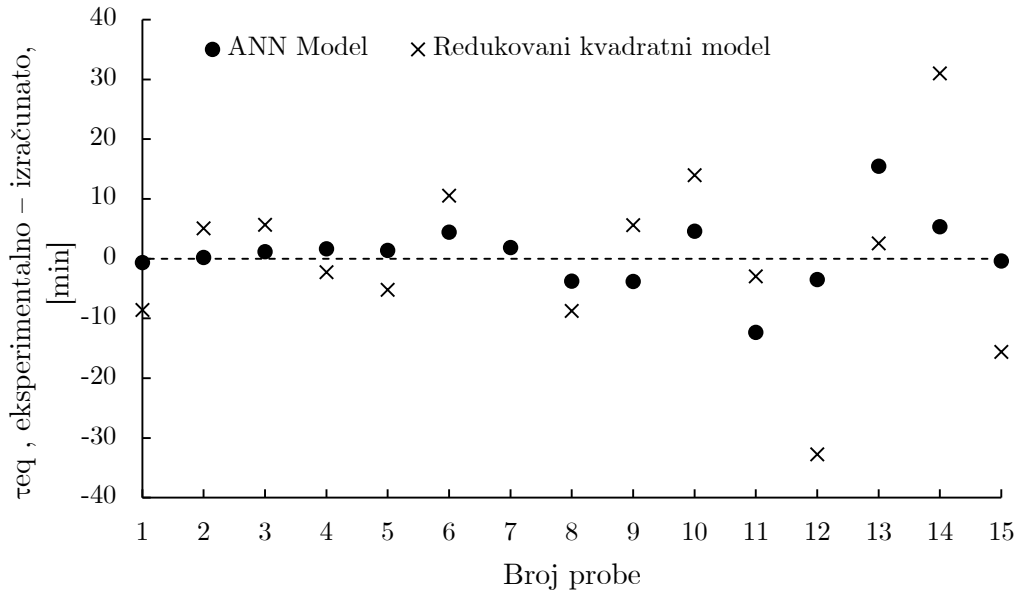


Slika 5.11 Šematski prikaz strukture najbolje ANN (sa 3 neurona)

Sa regresionog dijagrama (Slika 5.12) se može uočiti da se regresiona prava i teorijska prava ($R^2=1$) preklapaju, što ukazuje na dobro predviđanje odziva ANN modelom i čini ga korisnom metodom za optimizaciju procesa. Sa dijagrama reziduala (Slika 5.13), koji poredi kvadratni polinom i ANN model, može se zaključiti da je ANN model pogodniji za dalju analizu i optimizaciju, jer se odlikuje manjom greškom.



Slika 5.12 Regresioni dijagram za najbolju ANN (sa 3 neurona)



Slika 5.13 Dijagram reziduala za ANN i redukovani kvadratni model

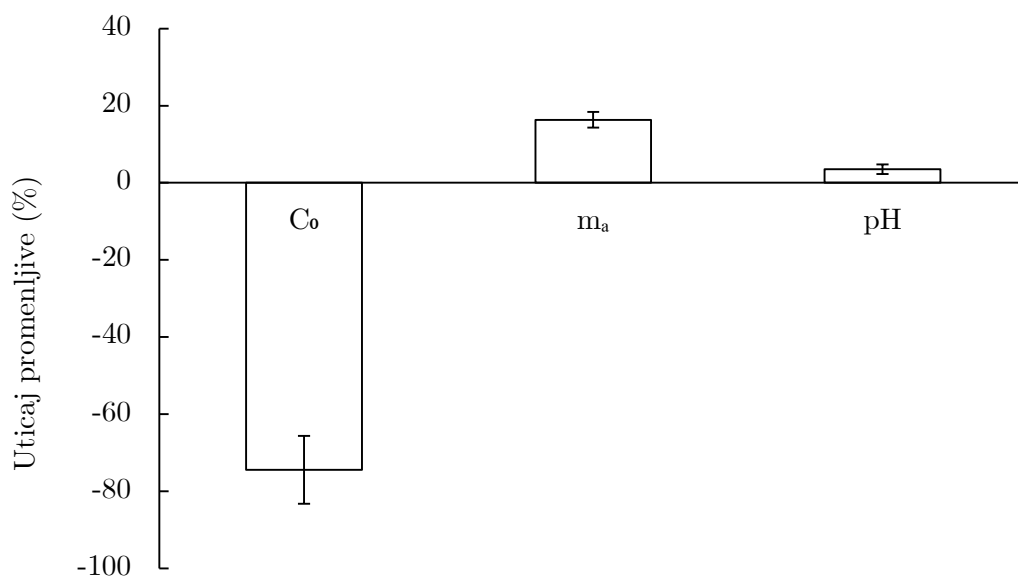
Rezultati dobijeni modelovanjem pomoću veštačkih neuronskih mreža, korišćeni su da se odredi relativna značajnost, RI (*engl.* Relative Importance), nezavisno promenljivih veličina na odabrani odziv, primenjujući metodu particionisanja težinskih koeficijenata. Uticaj svake nezavisno promenljive je izračunat pomoću Junove jednačine [168]:

$$RI_{ij}[\%] = \frac{\sum_{k=1}^n (w_{ik}w_{kj})}{\sum_{i=1}^m ABS \sum_{k=1}^n (w_{ik}w_{kj})} \quad (5.11)$$

U ovom izrazu, RI_{ij} je relativni uticaj i -tog nezavisno promenljivog parametra na j -ti izlazni parametar, w_{ik} je veza između i -tog nezavisno promenljivog parametra i k -tog skrivenog neurona, a w_{kj} je veza između k -tog skrivenog neurona i j -tog izlaznog parametra. Uticaj ulaznih parametara na kritično vreme kao izlazni parametar, izražena kao srednja vrednost svih izračunatih vrednosti RI sa standardnom devijacijom, predstavljen je na Slici 5.14. Analizirajući standardne devijacije dobijenih vrednosti, može se zaključiti da je varijabilnost RI vrednosti niska, što čini ovaj metod interpretacije uticaja promenljivih veličina na odziv pouzdanim.

Koncentracija bakra u ulaznom rastvoru, C_0 , ima najveću relativnu značajnost po odziv, blizu 80%. Ovaj faktor ispoljava negativan uticaj na kritično vreme, što znači da se kritično vreme skraćuje kako inicijalna koncentracija Cu(II) u ulaznom rastvoru raste. Ovaj rezultat se može objasniti činjenicom da je broj aktivnih mesta za vezivanje na površini adsorbenta ograničen, pa će se u slučaju veće količine jona koji dospevaju u kolonu ova aktivna mesta brže popuniti, skraćujući na taj način dužinu efektivne zone adsorpcije. Slični rezultati su dobijeni u brojnim radovima [99, 169, 170], a u saglasnosti su i sa rezultatima dobijenim u ovom radu primenom metode odzivne površine.

Masa adsorbenta u koloni ispoljava pozitivan uticaj na odabrani izlazni parametar, sa približno 20% relativne značajnosti. Činjenica da se kritično vreme produžava sa povećanjem upotrebjene mase adsorbenta objašnjava se povećanjem broja aktivnih mesta u sloju, kao i produžavanjem vremena kontakta rastvora sa adsorbentom, usled povećanja visine sloja. Ovo je takođe u



Slika 5.14 Srednja vrednost svih izračunatih RI, sa standardnom devijacijom

saglasnosti sa literaturnim podacima [84, 171, 172].

Nezavisno promenljiva ulazna veličina koja ima najmanji uticaj na kritično vreme je pH vrednost napojnog rastvora. Ovaj faktor je metoda odzivne površine determinisala kao veličinu koja nema uticaja na vrednost odabranog odziva. Metodom ANN se ovaj parametar ne odbacuje, već se njom kvantifikuje i taj mali uticaj pH vrednosti na odziv. To se vidi na Slici 5.14, koja prikazuje veoma malu vrednost uticaja pH na odziv, pozitivnog predznaka. Međutim, kod tvrdnje da pH vrednost nema uticaja na proces adsorpcije mora se naglasiti da se to odnosi samo na odabrani opseg pH vrednosti, korišćen u eksperimentalnom radu. Naime, pH vrednost napojnog rastvora zapravo veoma utiče na proces adsorpcije jona metala, jer od nje zavisi oblik metala u kojem će se nalaziti u rastvoru (specijacija metala) i aktivnost funkcionalnih grupa na površini adsorbenta, čije naelektrisanje zavisi od pH. Uopšteno, sa porastom pH vrednosti raste i vezivanje jona metala, jer opada kompeticija između protona i metanih jona za vezivanje na aktivna mesta adsorbenta, i smanjuje se pozitivan naboj površine adsorbenta [98]. Bakar se, pri pH vrednostima nižim od 5, pretežno nalazi kao jon Cu(II) [173]. U jako kiseljoj sredini, kao što su vrednosti pH 1-2, površina biosorbenta je okružena velikim brojem H_3O^+ jona, što rezultuje odbojnim silama između jona bakra i hidronijum jona, a to sprečava bakar da priđe aktivnim mestima biosorbenta i da se veže za njih [116, 174]. Sa porastom pH, odbojne sile između jona bakra i hidronijum jona se smanjuju, dozvoljavajući jonima bakra da se vežu za aktivna mesta na površini adsorbenta. Osim toga, povećanje pH vrednosti može da dovede do vezivanja bakra za ligande, kao što su karboksilne, hidroksilne i amino-grupe, koje nose negativan naboj. Porast kapaciteta adsorpcije jona bakra se uočava na pH 3-4, što je u saglasnosti sa rezultatima ispitivanja uticaja pH vrednosti na vezivanje jona bakra izluženim rezancima šećerne repe, pri šaržnoj adsorpciji [28]. Pri pH vrednostima višim od 5, bakar počinje da gradi teško rastvorni hidroksid, Cu(OH)_2 , tako da njegovo uklanjanje pri ovim pH vrednostima nije rezultat samo adsorpcije već i precipitacije u obliku hidroksida.

Kako bi se izbegla precipitacija jona bakra, u eksperimentalnom radu nije korišćena pH vrednost veća od 5, a zbog podatka da je vezivanje ovih jona takođe slabo pri niskim pH vrednostima

i da počinje da raste tek negde u intervalu pH 3-4, odabrano je da najniža vrednost bude 4, kako bi se osiguralo da biosorpcija ne bude ometena suviše niskom pH vrednošću. Pored toga što bi sama adsorpcija bila slabija, niže pH vrednosti od 4 nisu interesantne ni sa stanovišta praktične primene ove metode za prečišćavanje voda, jer bi to već bile suviše kisele vode čija bi pH vrednost nakon adsorpcije morala da se koriguje. Sve navedeno rezultovalo je korišćenjem relativno uskog intervala pH vrednosti u eksperimentalnom radu, pH 4-5, jer on prema teorijskoj osnovi ispunjava zahteve koje postavlja ekonomičnost i izvodljivost praktične primene biosorpcije za uklanjanje jona bakra iz vode. U tako uskom opsegu, kako su rezultati pokazali, pH nema statistički značajan uticaj na odabrani odziv sistema – kritično vreme.

Konačno, optimizacija biosorpcije jona bakra izluženim rezancima šećerne repe u koloni sa nepokretnim slojem, u odnosu na kritično vreme procesa, sprovedena je primenom metode genetičkog algoritma. Ovom metodom dobijeno je da će se maksimalna vrednost kritičnog vremena $\tau_{eq}=341,4$ min dobiti pri sledećoj kombinaciji nezavisno promenljivih procesnih parametara: $C_0=50$ mg·L⁻¹, $m_a=12$ g i pH 4,53. Veoma mali, prema RSM čak i beznačajan, uticaj pH na kritično vreme adsorpcije dozvoljava da se konstatuje da dobijena kombinacija optimalnih parametara odgovara operativnim uslovima eksperimenta E14 ($C_0=50$ mg·L⁻¹, $m_a=12$ g i pH 4,5). U ovom eksperimentu je dobijena vrednost za kritično vreme $\tau_{eq}=346,49$ min, što je samo 5,09 min duže od vremena koje za ovu kombinaciju faktora predviđa ANN/GA metodologija optimizacije. Ova greška nije statistički značajna, jer standardna devijacija za τ_{eq} u centralnoj tački iznosi $\pm 8,47$ min. Izuzimajući pH koju metoda odzivne površine smatra promenljivom koja u ispitivanom opsegu nema uticaja na odziv, optimalne vrednosti dobijene metodama ANN i RSM su u saglasnosti.

5.1.6 Biosorpcija u koloni – provera modela na drugim sistemima

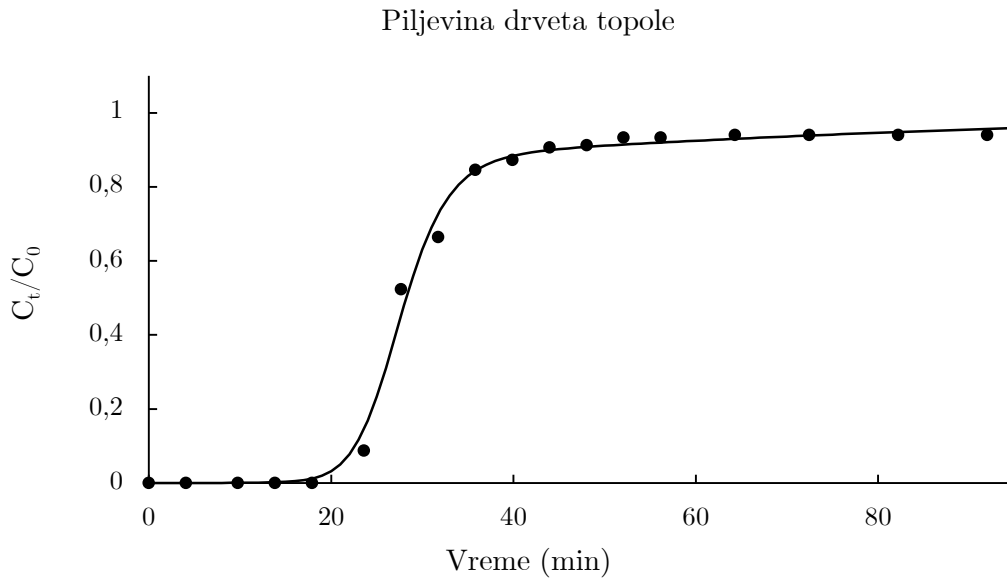
Kako bi se utvrdilo šta je od navedenih karakteristika procesa biosorpcije jona Cu(II) posledica vrste adsorbenta, a šta karakteristika samih jona bakra, izvedeni su dopunski eksperimenti adsorpcije u koloni sa nepokretnim slojem. Testirane su još dve vrste lignocelulozne biomase – piljevina topole i pšenična slama, na kojima je izvedena adsorpcija jona bakra, a testirani su IRR pri adsorpciji jona šestovalentnog hroma, umesto jona bakra.

Biosorpcija jona Cu(II) piljevinom drveta topole i pšeničnom slamom

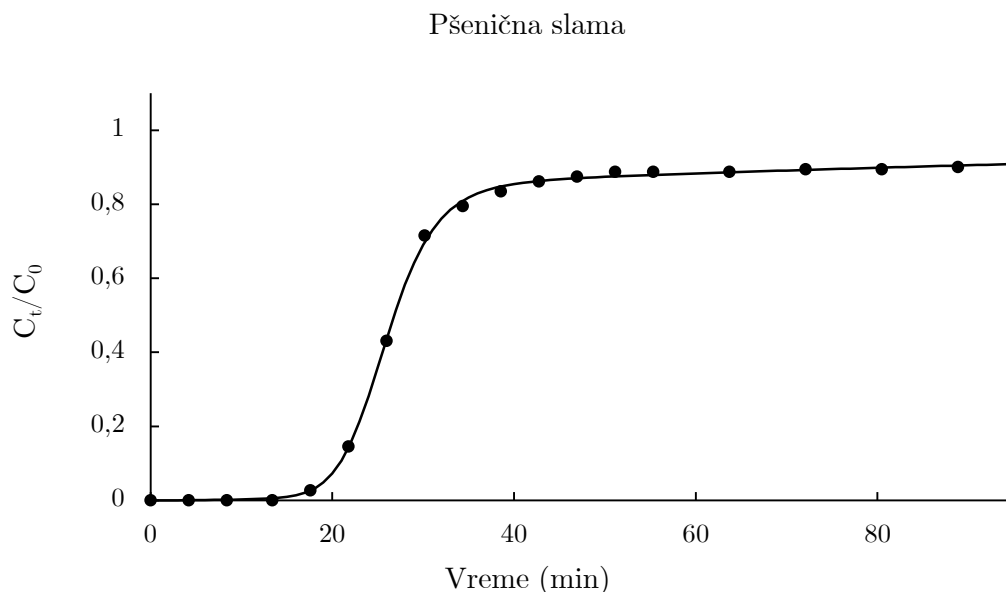
Za izvođenje eksperimenata biosorpcije jona bakra na još dva dodatna adsorbenta, korišćeni su procesni parametri koji odgovaraju centralnoj tački eksperimenata biosorpcije jona bakra izluženim rezancima šećerne repe, odnosno inicijalna koncentracija bakra u napojnom rastvoru $C_0=100$ mg·L⁻¹ i pH 4,5. Jedino je masa adsorbenta u koloni morala biti korigovana u odnosu na centralnu tačku korišćenu u eksperimentima sa IRR. Naime, kao što je već naglašeno, IRR imaju osobinu da jako bubre u vodi, zbog čega su ostavljani preko noći u demineralizovanoj vodi kako bi postigli svoju konačnu zapreminu pre punjenja kolone. Tako nabubreni rezanci su u koloni formirali sloj određene visine, prosečno 19,4 cm po 10 g IRR. Za proces kontinualne adsorpcije, gde joni adsorbata ostvaruju kontakt sa adsorbentom isključivo prilikom svog prolaska kroz sloj adsorbenta, pri konstantnom prečniku kolone od daleko veće važnosti je visina sloja adsorbenta, nego sama masa adsorbenta. Drugim rečima, pri konstantnom protoku kroz kolonu, visina sloja

adsorbenta određuje vreme kontakta adsorbujućih jona i aktivnih mesta za adsorpciju, a time i efikasnost adsorpcije. Iz tog razloga, a imajući u vidu da piljevina i slama imaju različitu zapreminsku masu i različitu sposobnost bubrenja u vodi, za analize nije uzeta ista masa ovih adsorbentata kao u slučaju IRR, već je uzeta prosečna visina sloja koju formira 10 g IRR. Za piljevinu drveta topole dobijeno je da treba odmeriti 10 g, a za pšeničnu slamu 6 g, kako bi se dobila prosečna visina sloja adsorbenta od 19,4 cm.

Ostali uslovi su bili isti kao u eksperimentima centralne tačke biosorpcije bakra na IRR – protok $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ i frakcija veličina čestica adsorbenta $400\text{-}600 \text{ }\mu\text{m}$. Eksperimenti su pod istim uslovima izvedeni u tri ponavljanja. Dobijeni eksperimentalni podaci su opisani PS modelom, a dobijeni parametri, sa srednjim vrednostima i standardnim devijacijama, prikazani su u Tabeli 5.4. Na Slikama 5.15 i 5.16 su predstavljeni eksperimentalni podaci po jedne odabrane probe eksperimenata sa piljevinom, odnosno slamom, i PS model dobijen fitovanjem tih podataka.



Slika 5.15 Fitovanje eksperimentalnih podataka PS modelom - piljevina drveta topole



Slika 5.16 Fitovanje eksperimentalnih podataka PS modelom - pšenična slama

Tabela 5.4 Računski parametri PS modela za eksperimente sa piljevinom i slamom

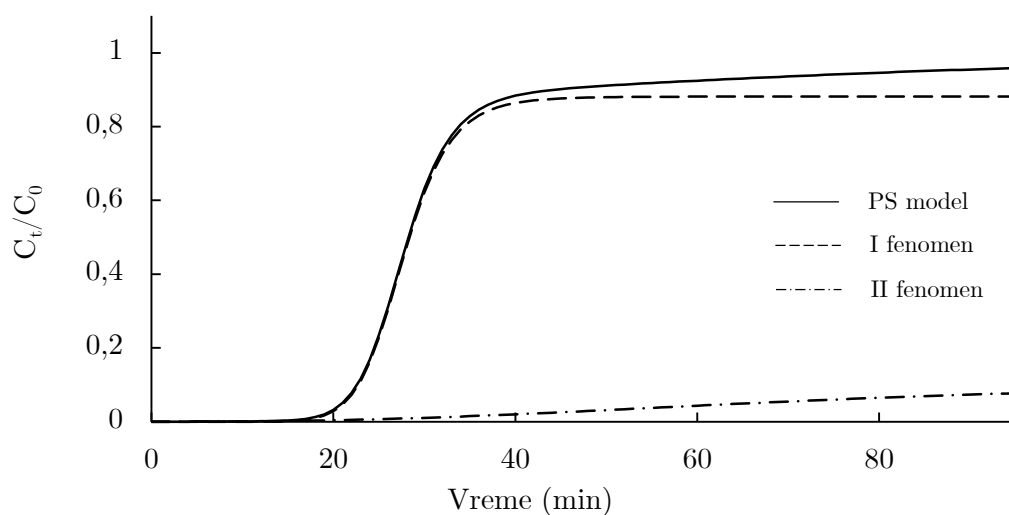
	p	k_1	τ_1 (min)	k_2	τ_2 (min)	τ_5 (min)	τ_{90} (min)	EAP_{90} (%)	R^2	$SSer$	
Piljevina topole	E01	0,80	12,28	29,98	9,38	44,48	24,02	44,98	72,43	0,9999	0,0003
	E02	0,88	10,54	27,64	2,57	74,47	20,98	44,25	66,90	0,9950	0,0138
	E03	0,89	10,89	32,87	2,45	103,89	25,19	50,20	69,42	0,9988	0,0041
	Srednja vrednost	0,86	10,63	31,53	4,09	76,98	23,40	46,48	69,58	0,9984	0,0046
	St. dev. +/-	0,04	1,43	3,47	3,53	24,84	2,18	3,24	2,77	-	-
	St. dev. +/-, %	4,8	13,4	11,0	86,2	32,3	9,3	7,0	4,0	-	-
Pšenična slama	E01	0,85	9,54	25,96	1,64	119,35	19,09	82,21	40,22	0,9996	0,0010
	E02	0,85	9,78	25,48	1,56	119,16	18,83	75,41	41,95	0,9997	0,0008
	E03	0,87	10,38	25,32	1,28	99,58	18,70	46,05	59,97	0,9987	0,0034
	Srednja vrednost	0,85	9,90	25,58	1,49	112,70	18,87	67,89	47,38	0,9993	0,0017
	St. dev. +/-	0,01	0,43	0,33	0,19	11,36	0,20	19,21	10,94	-	-
	St. dev. +/-, %	1,2	4,4	1,3	12,9	10,1	1,1	28,3	23,1	-	-

Kao što se uočava sa dijagrama, i na osnovu dobijenih vrednosti R^2 i $SSer$, PS model odlično predviđa eksperimentalne tačke i može se koristiti i u slučaju adsorpcije jona bakra piljevinom topole i pšeničnom slamom. Iz Tabele 5.4 se takođe vidi, na osnovu vrednosti faktora p , da i ovde u oba slučaja imamo dvostepeni fenomen biosorpcije, jer su prosečne vrednosti ovog faktora za piljevinu i slamu 0,857 i 0,854, redom. Međutim, kako su vrednosti faktora p veće nego u slučaju IRR, mnogo bliže jedinici, dvostepeni fenomen adsorpcije je u slučajevima piljevine i slame mnogo teže uočiti. Zbog toga se ovakve prevojne krive, sa ovakvim vrednostima faktora

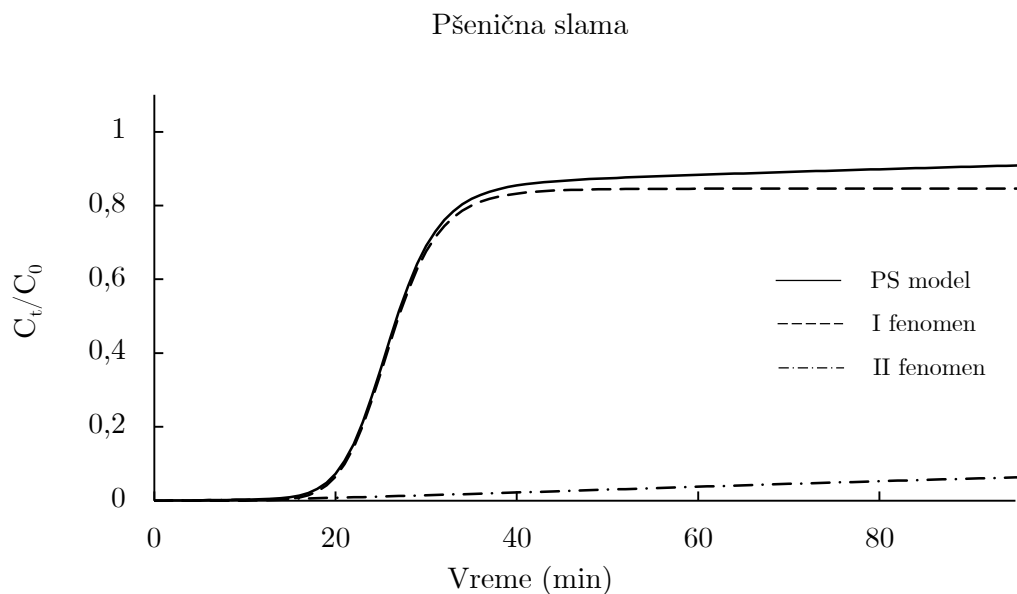
p , vrlo lako mogu greškom aproksimirati jednostepenim modelima. Pored toga, kod pojedinih parametara su uočene veće varijacije jer je proces približan jednostepenom procesu, pa se može javiti problem sa brojem stepeni slobode.

Da su i ovi procesi sastavljeni iz dva dela koji imaju različite brzine – najbolje se vidi sa Slika 5.17-5.20 na kojima su krive modela razložene na komponente, a zatim su predstavljene njihovi prvi izvodi. Jedan fenomen je daleko manje izražen i daleko manje doprinosi brzini ukupne adsorpcije, tako da se brzina drugog fenomena gotovo poklapa sa brzinom ukupnog procesa (Slike 5.19 i 5.20). Zbog ovog poklapanja ne bi bila velika greška ukoliko bi se adsorpcija smatrala jednostepenim procesom i u potpunosti bio zanemaren manje izražen fenomen, ali kako rezultati pokazuju – p ipak nije jednako jedinici, što bi bilo u slučaju jednofazne adsorpcije, pa stoga ne treba zanemarivati ni taj mali doprinos drugog fenomena.

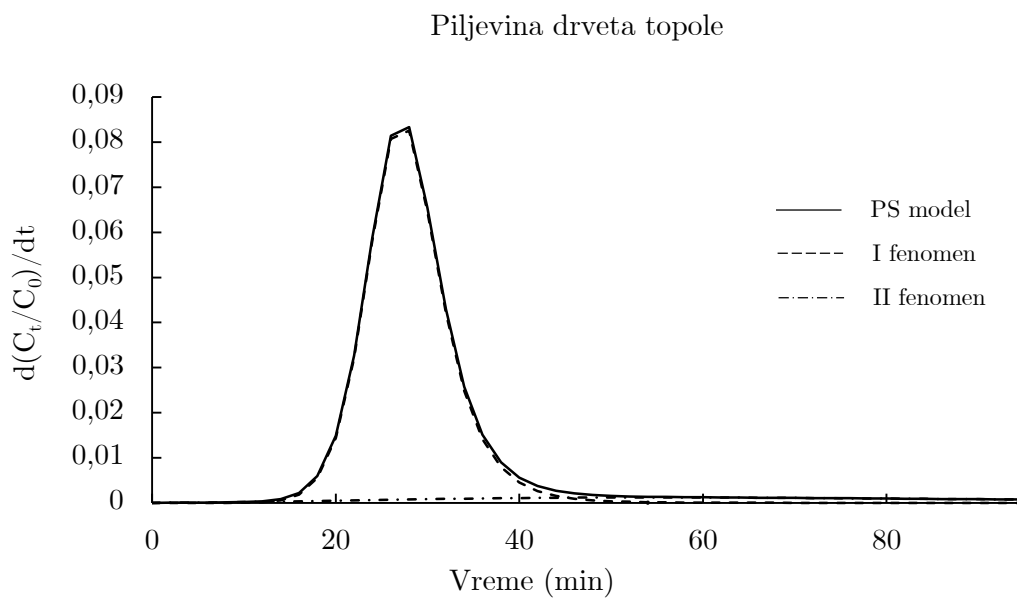
Piljevina drveta topole



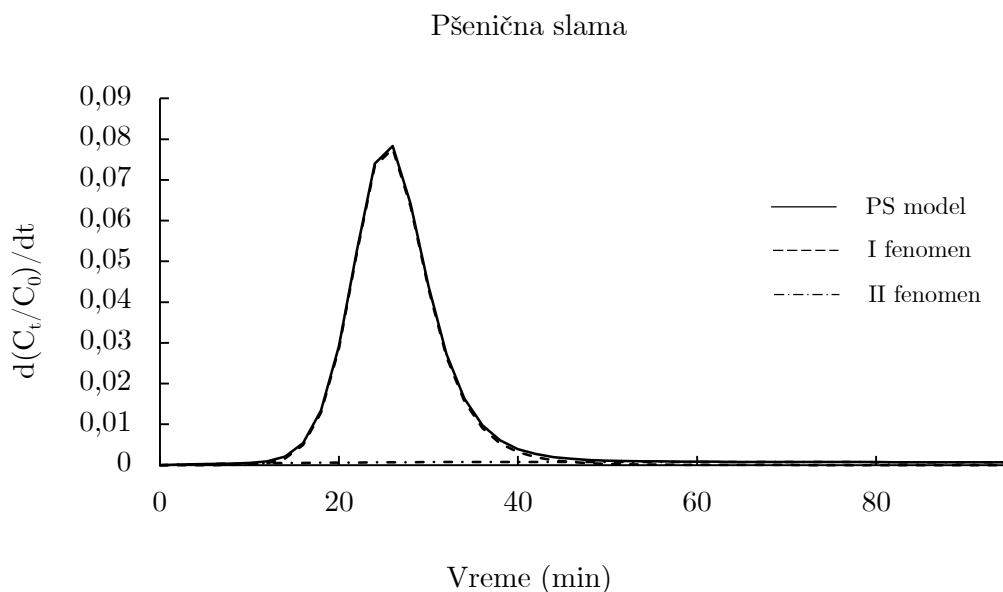
Slika 5.17 Prevojna kriva i njene komponente – piljevina drveta topole



Slika 5.18 Prevojna kriva i njene komponente - pšenična slama



Slika 5.19 Prvi izvod prevojne krive i njenih komponenti – piljevina drveta topole



Slika 5.20 Prvi izvod prevojne krive i njenih komponenti - pšenična slama

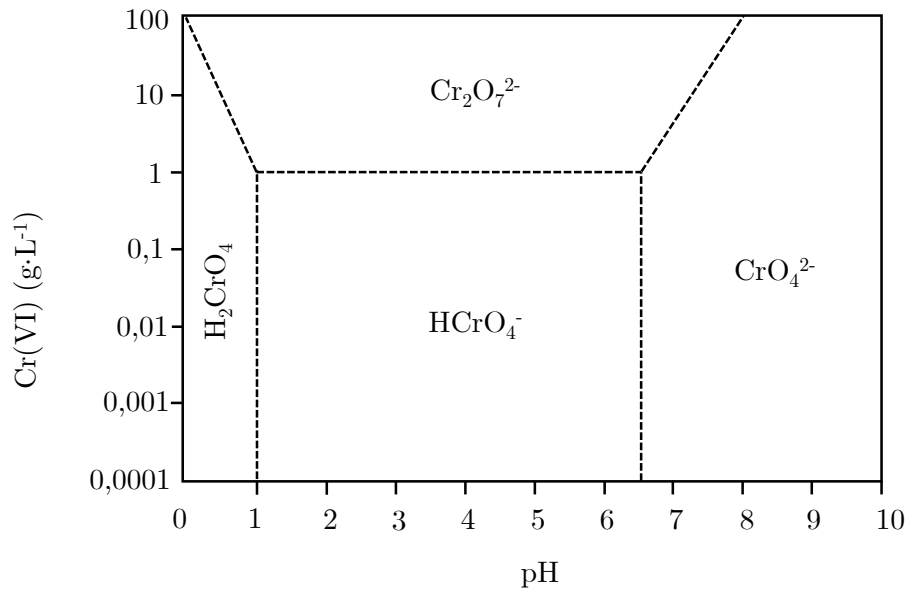
Kao što se vidi na prethodnim graficima, kritično vreme procesa je ovde veoma teško uočiti i izračunati. Obzirom na to da kritično vreme predstavlja trenutak kada dolazi do smene u zastupljenosti dva fenomena koja određuju kinetiku procesa, ono ima veliki značaj kada je razlika između udela jednog i drugog fenomena mala, kao što je to slučaj kod IRR (p je približno 0,4-0,6). Međutim, kod procesa gde udeo jednog fenomena iznosi približno 0,85, kao što je to slučaj kod piljevine i slame, smisao kritičnog vremena gubi na značaju, njegove vrednosti ovde nisu ni date, već su prikazani samo parametri koji se odnose na proces u celosti, kao što su τ_5 i τ_{90} .

Efikasnost procesa adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole, EAP_{95} (69,58%) i pšeničnom slamom (47,38%) veća je od efikasnosti koju pokazuju IRR, čija srednja vrednost efikasnosti u centralnoj tački iznosi 45,93%. Međutim, servisno vreme kolone, kako možemo uočiti prema vremenu pojavljivanja probojne tačke, je značajno kraće nego u slučaju IRR. Srednja vrednost tačke proboja (τ_5) u slučaju IRR, piljevine topole i pšenične slame iznosi 74,79 min, 23,40 min i 18,87 min, redom. Iz ovih podataka se vidi da sama efikasnost adsorpcije kao mera izvodljivosti i ekonomičnosti adsorpcionog procesa, nije sama po sebi dovoljna već se mora posmatrati u kombinaciji sa drugim parametrima procesa. Slike koje prikazuju pad efikasnosti adsorpcije jona bakra na ova dva biosorbenta date su u Prilogu V.

Biosorpcija jona Cr(VI) izluženim rezancima šećerne repe

Kako je pokazala skringing-metoda (rezultati nisu predstavljeni), procesni parametri korišćeni u centralnoj tački eksperimenata adsorpcije jona bakra morali su biti u mnogome izmenjeni za slučaj biosorpcije jona hroma, kako bi se mogli dobiti rezultati koji se mogu dalje interpretirati i tumačiti. Na prvom mestu, pH vrednost napojnog rastvora od 4,5 ne odgovara adsorpciji jona hroma. Da bi se ostvario zadovoljavajući kapacitet adsorpcije ovih jona, pH vrednost mora biti znatno niža, oko pH 1-2 [28, 140, 171, 175]. Osnovni razlog zbog kojeg je adsorpcija jona hroma znatno efikasnija u jako kiseloj sredini leži u činjenici da je hrom u vodenim rastvorima uglavnom prisutan kao anjon, gradeći stabilne komplekse kao što su $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}

i HCr_2O_7^- , čiji udeo zavisi od koncentracije hroma i pH vrednosti (Slika 5.21). Kao što se



Slika 5.21 Oblici jona hroma, u zavisnosti od koncentracije i pH vrednosti [176]

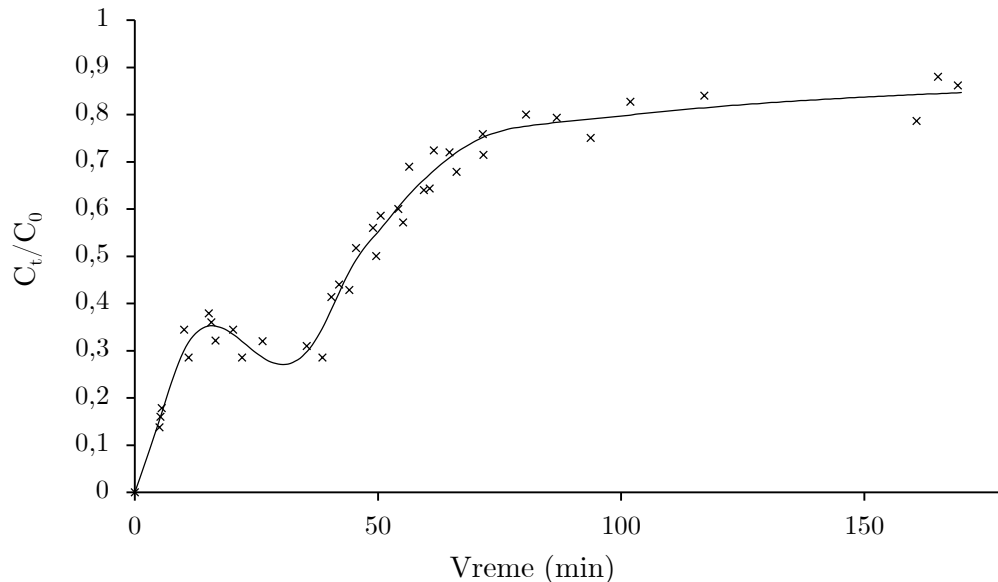
vidi sa Slike 5.21, pri pH vrednostima u opsegu 1-6, hrom se nalazi u vidu anjona $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ili HCrO_4^- , a pri tim pH vrednostima funkcionalne grupe prisutne na površini adsorbentata su protonovane i imaju veliki afinitet prema negativno naelektrisanim česticama. Zbog toga je pri nižim pH vrednostima adsorpcija jona hroma i najefikasnija. Kako raste pH, smanjuje se pozitivno naelektrisanje površine adsorbentata pa se samim tim smanjuje i njen afinitet prema anjonima hroma, a na pH vrednostima višim od izoelektrične tačke na površini adsorbentata će prevladavati negativno naelektrisanje pa će vezivanje jona hroma biti gotovo nemoguće zbog odbojnih elektrostatičkih sila [157]. Iz tih razloga, za izvođenje eksperimenata biosorpcije jona hroma odabrana je pH vrednost 2, kao najniža prihvatljiva sa stanovišta praktične primene metode adsorpcije, a pri kojoj se može očekivati zadovoljavajuća efikasnost adsorpcije.

U oglecima adsorpcije jona hroma nije mogla biti primenjena početna koncentracija napojnog rastvora kao kod jona bakra ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) jer je u skrining eksperimentima (rezultati nisu prikazani), pri korišćenju napojnog rastvora ove koncentracije kinetika adsorpcije bila toliko velika da sa minimalnim alikvotima koje je moguće prikupljati na izlazu iz kolone (50 mL) nije dobijen dovoljan broj eksperimentalnih tačaka kako bi mogla da se nacrtava prevojna kriva zadovoljavajuće preciznosti. Izračunato je da bi koncentracija jona hroma u napojnom rastvoru trebalo da bude $81,85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ kako bi broj molova hroma bio jednak broju molova jona bakra u rastvoru koncentracije $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Međutim, i ova koncentracija hroma u napojnom rastvoru je bila suviše velika da bi se mogla dobiti odgovarajuća prevojna kriva, tako da je za eksperimente uzet napojni rastvor hroma koncentracije $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Masa adsorbentata je iznosila 10 g, a protok napojnog rastvora i veličine čestica adsorbentata su isti kao u svim prethodnim eksperimentima.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata i oblika prevojne krive adsorpcionog procesa, uočeno je da PS model nije odgovarajuć za modelovanje ovog procesa. Iz tog razloga, sva tri

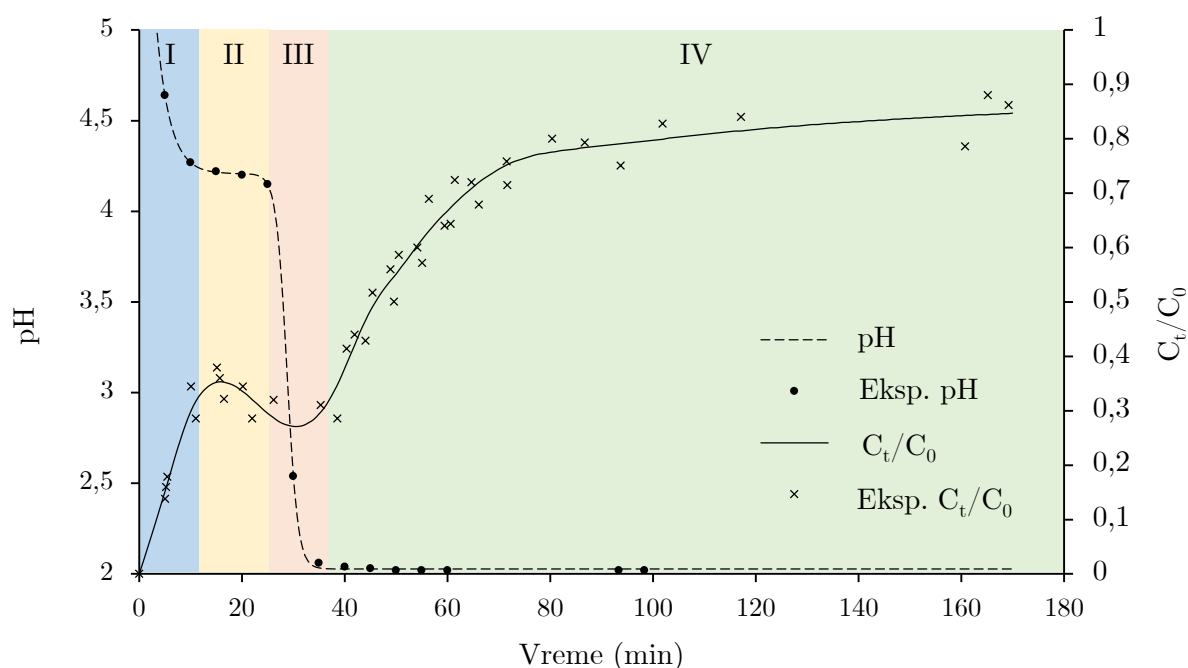
eksperimenta, ponovljena pod istim uslovima, opisana su interpolacionim polinomom (kubni splajn), a zatim je uzeta srednja vrednost ta tri splajna, kao funkcija koja opisuje adsorpciju. Eksperimentalni podaci i kriva srednjih vrednosti kubnih splajnova pojedinačnih eksperimenata, prikazani su na Slici 5.22.



Slika 5.22 Eksperimentalni podaci (x) i kriva srednjih vrednosti kubnih splajnova pojedinačnih eksperimenata (—), biosorpcija jona hroma izluženim rezancima šećerne repe

Kao što se uočava sa Slike 5.22, dobijene eksperimentalne prevojne krive, kao i kriva interpolacionog polinoma dobijenog na osnovu eksperimentalnih podataka ne obrazuju „S“ oblik koji se tipično dobija u eksperimentima kontinualne adsorpcije u koloni. Tačnije, početni deo krive značajno odstupa, i to ne na način na koji je odstupala prevojna kriva biosorpcije bakra obrazujući ispupčenje u početnom delu. Ova kriva u početku naglo raste, kao da joni hroma prolaze kroz kolonu ne zaustavljajući se ni u najmanjem procentu, zatim u nekom određenom trenutku počinje da opada, da bi posle nekog vremena počela ponovo da raste i do kraja procesa prati uobičajeni tok „S“ prevojne krive. Ovakav oblik prevojne krive, uključujući i negativan trend u jednom delu, može se objasniti pomoću krive promene pH vrednosti izlaznog rastvora iz kolone sa vremenom. Ova kriva prikazana je na Slici 5.23, uporedo sa promenom koncentracije jona hroma sa vremenom. Sa slike se zapaža sledeće: iako je pH napojnog rastvora podešena na 2, prvi alikvot koji izlazi iz kolone ima pH vrednost čak 4,64. To znači da se prolaskom rastvora hroma kroz sloj adsorbenta pH vrednost povećava, i to do vrednosti koja je suviše visoka da bi omogućila vezivanje jona hroma za aktivna mesta na površini adsorbenta, tako da u početku uopšte nema adsorpcije. Joni hroma izlaze iz kolone u količini u kojoj i ulaze, i to je početni deo prevojne krive koji se karakteriše brzim porastom koncentracije hroma u efluentu (segment I, Slika 5.23). Odmicanjem procesa, sloj adsorbenta se ispira nadolazećim napojnim rastvorom, količina jona koji su u početku povećali pH vrednost efluenta se smanjuje, a kako napojni rastvor ima konstantnu pH vrednost od 2 – tako pH na izlazu iz kolone polako opada. U nekom trenutku, pH vrednost će opasti toliko da se omogući vezivanje anjona hroma na protonovane funkcionalne grupe adsorbenta, i tek tada počinje adsorpcija jona hroma. To rezultuje padom količine hroma koji napušta kolonu u odnosu na dotadašnjih gotovo 100% ulazne količine, pa i prevojna kriva

adsorpcije beleži pad (segment II, Slika 5.23). Vrednost pH efluenta će dalje opadati sve dok se ne ustali na pH 2, što je kiselost ulaznog rastvora, a prevojna kriva će beležiti pad sve dok je koncentracija jona koji se vezuju za adsorbent i time smanjuju količinu jona hroma u efluentu veća od količine jona koje kolona počinje da propušta usled uznapredovalog zasićenja adsorbenta i proboja kapaciteta kolone (segment III, 5.23). Obzirom na to da je postignuta željena pH vrednost, dalje se koncentracija jona hroma u efluentu menja prema klasičnom i očekivanom trendu za ovu vrstu procesa, odnosno drugi deo prevojne krive odgovara tipičnoj „S“ prevojnoj krivoj opšteg adsorpcionog procesa (segment IV, 5.23). Uporedni prikaz promene koncentracije jona hroma u efluentu i njegove pH vrednosti nedvosmisleno pokazuje povezanost ovih veličina i uslovljenost vezivanja jona hroma za adsorbent pH vrednošću sredine.



Slika 5.23 Uporedni prikaz promene koncentracije jona hroma u efluentu i pH vrednosti efluenta tokom adsorpcionog procesa

Rezultati eksperimentalno dobijenih vrednosti probojne tačke, tačke iscrpljenja i efikasnosti adsorpcije i vrednosti izračunatih na osnovu interpolacionog polinoma, sumirani su u Tabeli 5.5. Kako se može uočiti, srednja efikasnost adsorpcije jona hroma izluženim rezancima šećerne repe (Slika data u Prilogu VI) iznosi 30,88%, što je manje nego u slučaju adsorpcije jona bakra na istom adsorbentu, gde se efikasnost, u zavisnosti od procesnih parametara, kretala u opsegu 40,56-63,97%.

Tabela 5.5 Eksperimentalni i računski parametri procesa biosorpcije jona hroma izluženim rezancima šećerne repe

	τ_5 (min)	τ_{90} (min)	EAP_{90} (%)
E01	1,34	212,81	34,97
E02	2,22	238,27	27,26
E03	1,60	192,65	30,41
Srednja vrednost	1,72	214,58	30,88
St. dev. +/-	0,45	22,86	3,88
St. dev. +/-, %	26,32	10,65	12,55
Računske vrednosti	1,70	216,04	30,51

5.1.7 FTIR spektri biosorbenata pre i nakon adsorpcije

Kvalitativna analiza funkcionalnih grupa prisutnih na površini adsorbenta izvršena je primenom metode FTIR, odnosno snimanjem infracrvenih spektara sa Furijeovom transformacijom signala. FTIR spektri su snimani za sve tri vrste korišćenih adsorbenata – IRR, piljevinu drveta topole i pšeničnu slamu, i to pre adsorpcije, nakon bubrenja u demineralizovanoj vodi i nakon adsorpcije. Adsorbenti su zasićeni jonima bakra postupkom šaržne adsorpcije, pod sledećim uslovima: $C_0=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $m_a=1 \text{ g}$; pH 4,5; mućkanje 90 minuta, $300 \text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$. Uzorci su nakon bubrenja u vodi i šaržne adsorpcije osušeni na vazduhu.

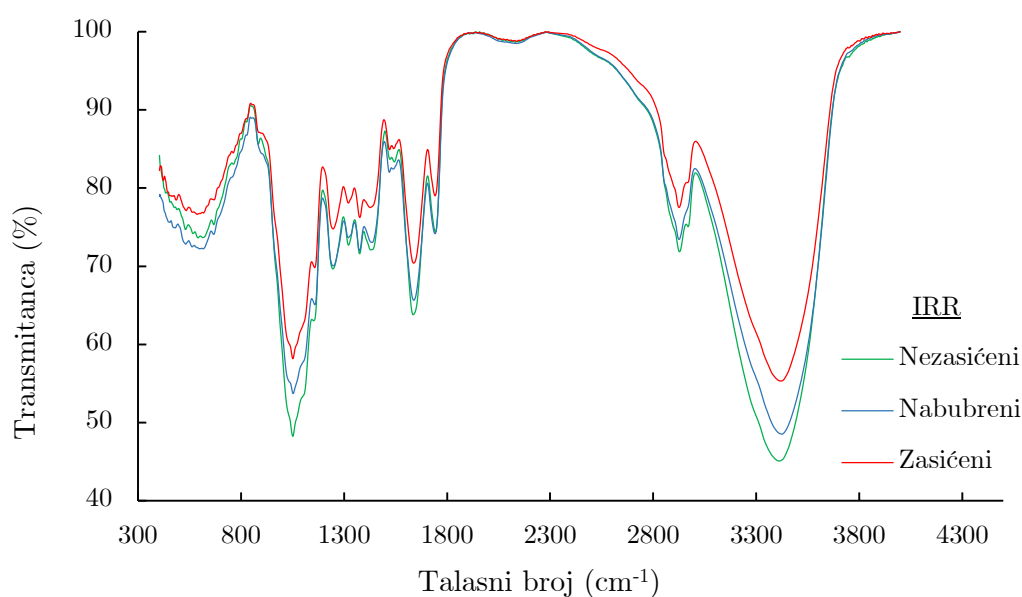
Tipični lignocelulozni biljni materijali najčešće sadrže hidroksilne, aldehidne, ketonske, karboksilne, etarske i fenolne funkcionalne grupe. Funkcionalne grupe i veze koje se očekuju i najčešće sreću u lignoceluloznoj biomasi, sa talasnim brojevima koji ih opisuju, sumirane su u Tabeli 5.6 [177,178].

Joni metala se najčešće vezuju za karboksilne grupe iz hemiceluloze, pektina i lignina, fenolne grupe iz lignina i u manjoj meri za hidroksilne grupe koje se nalaze u svim gradivnim komponentama lignoceluloznih materijala i karbonilne grupe kojih najviše ima u ligninu i pektinu [177].

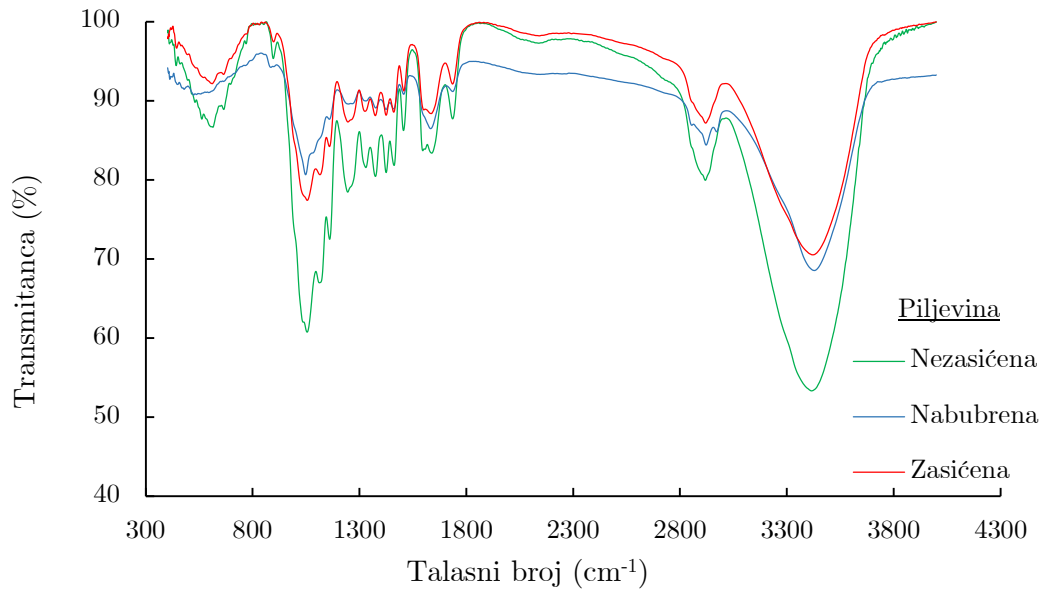
Tabela 5.6 Talasni brojevi funkcionalnih grupa karakterističnih za lignocelulozne materijale

Talasni broj (opseg) cm ⁻¹	Funkcionalna grupa i/ili veza
3500-3200	-OH grupa; istezanje O-H veze
3000-2850	C-H metil i metilen grupe; istezanje C-H veze
1750-1680	C=O karbonilna grupa, slobodni estar, istezanje C=O karbonilne grupe, istezanje C=O nekonjugovane veze
1670-1500	Karboksilna grupa; vibracija aromatičnog prstena; istezanje C=O
1450-1375	Simetrično savijanje CH ₃ ; savijanje O-H; C-H deformacija u ravni; C-H savijanje u ravni
1375-1300	Istezanje C-O veze u COOH; vibracija C-H veze, savijanje O-H u ravni;
1300-1000	Istezanje -SO ₃ ; C-O, C-C i C-OH veze
1160-1000	C-O-C veza, asimetrično istezanje
990	C-O vibracija valence
990-690	C-H savijanje

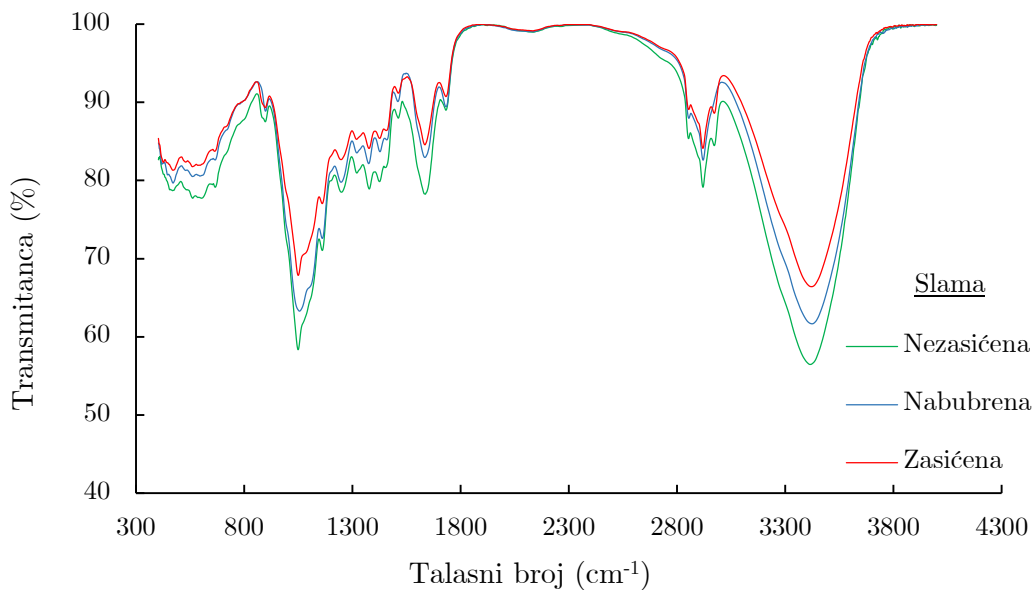
Na Slikama 5.24-5.26 prikazani su uporedni FTIR spektri izluženih rezanaca šećerne repe, piljevine topole, odnosno pšenične slame, pre i posle adsorpcije i nakon bubrenja, kako bi se najlakše mogla uočiti razlika između njih i definisati funkcionalne grupe koje učestvuju u procesu adsorpcije.



Slika 5.24 FTIR spektri izluženih rezanaca šećerne repe, pre adsorpcije, nakon bubrenja i nakon adsorpcije



Slika 5.25 FTIR spektri piljevine drveta topole, pre adsorpcije, nakon bubrenja i nakon adsorpcije



Slika 5.26 FTIR spektri pšenične slame, pre adsorpcije, nakon bubrenja i nakon adsorpcije

U Tabelama 5.7-5.9 prikazani su talasni brojevi snimljenih pikova sva tri spektra adsorbenata, i funkcionalna grupa odnosno veza koja prema literaturnim podacima odgovara tom talasnom broju.

Ono što se može primetiti pri pregledu dijagrama i tabela, jeste da površine ovih biosorbenata imaju veoma raznovrsnu strukturu, o čemu svedoči veliki broj pikova različitog intenziteta, ali i to da su sva tri adsorbenta zapravo vrlo slična po sadržaju funkcionalnih grupa. To je i očekivano, s obzirom da sva tri biosorbenta pripadaju lignoceluloznim materijalima, pa samim tim imaju i kvalitativan sadržaj funkcionalnih grupa koji je tipičan za ove biljne strukture. Uopšteno,

celuloza se sastoji od glikozidnih veza i hidroksilnih grupa, sa malom količinom karboksilnih grupa, dok u hemicelulozi i ligninu preovlađuju etarske veze sa značajnim sadržajem karboksilnih grupa [179].

Sva tri adsorbenta imaju pikove u opsegu talasnih brojeva 3412-3421 cm^{-1} . U pitanju su široki pikovi velikog intenziteta koji odgovaraju vibracijama istezanja N-H veze u amidima i aminima i O-H grupe pri građenju inter- i intramolekulskih vodoničnih veza. Ove veze su karakteristične za polimerne supstance i grade se između „slobodnih“ OH-grupa alkohola i fenola i vezanih hidroksilnih grupa u sastavu karboksilnih kiselina u pektinu, celulozi i ligninu [28, 180].

Sledeći pik koji se javlja kod sva tri adsorbenta je na oko 2920-2925 cm^{-1} , i njemu odgovaraju simetrične i asimetrične vibracije istezanja zasićenih C-H veza, najčešće metil- i metilen-grupa u celulozi, hemicelulozi i ligninu [181]. Kod slame se javlja i jedan pik između prethodna dva, na 2972 cm^{-1} koji se pripisuje simetričnom istezanju C-H veze u etil-grupi CH_2 [182]. Kod slame se javlja i pik na 2854 cm^{-1} , koji nije zabeležen kod IRR i piljevine, a koji odgovara simetričnoj vibraciji istezanja CH_2 grupe, zahvaljujući C-H vezi alifatičnih kiselina [182].

Sledeći pikovi koji se javljaju kod sva tri adsorbenta registrovani su u opsegu talasnih brojeva 1731-1746 cm^{-1} , i odgovaraju vibraciji istezanja C=O veze karbonilne grupe u aldehydima, ketonima i/ili karboksilnim kiselinama prisutnim u hemicelulozi [178, 180], ili u acetilnim i uronskim estarskim grupama prisutnim takođe u hemicelulozi. Ovaj pik takođe može biti povezan sa estarskom vezom karboksilne grupe p-kumarina i ferulinske kiseline, dominantnih gradivnih komponenti hemiceluloze i lignina [181]. Pikovi sa talasnim brojevima oko 1636 cm^{-1} odgovaraju karbonilnim vibracijama u karboksilnim grupama pektina i hemiceluloze, mada se oni mogu pripisati i vibracijama savijanja absorbovanih molekula vode, kao i amidnoj vezi [28, 181, 183].

Kod piljevine topole se zatim javlja pik na 1596 cm^{-1} , koji kod ostalih adsorbenta nije zabeležen, a on korespondira sa vibracijom C=C veze u aromatičnom prstenu, u kombinaciji sa istezanjem konjugovane C-O veze, u ligninu [178, 184]. Ovaj pik se javlja samo kod nezasićene piljevine, a nema ga nakon adsorpcije, što se može smatrati posledicom vezivanja jona bakra za funkcionalne grupe koje odgovaraju ovom piku. Vibracija aromatičnog prstena u ligninu se beleži i pikovima u opsegu 1506-1543 cm^{-1} , koji su zabeleženi kod sva tri adsorbenta [185], a u ovoj oblasti pik može biti rezultat i istezanja simetričnih i asimetričnih deprotonovanih karboksilnih grupa celuloze [186].

Piljevina topole ima sledeći pik na 1462 cm^{-1} , koji odgovara asimetričnoj vibraciji CH_3 -grupe i vibraciji savijanja CH_2 -grupe celuloze i hemiceluloze, a dalje sva tri adsorbenta beleže pikove na oko 1425 cm^{-1} koji se pripisuju deformaciji C-H veze u ravni, u ugljovodoničnim lancima lignina [178]. Pikovi na oko 1374 cm^{-1} mogu odgovarati vibraciji savijanja C-H veza u različitim polisaharidima [185], ili simetričnom istezanju deprotonovane karboksilne grupe ($-\text{COO}^-$) iz lignina [182], dok pikovi oko 1320-1330 cm^{-1} odgovaraju vibracijama C-H veza u celulozi i C-O vibracijama u siringil-derivatima [184]. Sledeći pikovi, takođe prisutni kod svih ispitivanih biosorbenata, nalaze se na oko 1245 cm^{-1} i odgovaraju istezanju C-O veza u ligninu i ksilanu [184, 187]. Pikovi u opsegu 1148-1161 cm^{-1} pripisuju se asimetričnom vibracionom istezanju C-O-C prstena, koji određuju glikozidne veze u molekulima celuloze [179]. Piljevina topole dalje beleži jedan pik koji ostali nemaju, na 1113 cm^{-1} , i koji se odnosi na vibraciju istezanja C-O

veza, a to se odnosi na sledeće pikove koje imaju svi adsorbenti, u opsegu 1048-1056 cm^{-1} [180]. Na kraju, pre nekih nedefinisanih pikova na talasnim brojevima u opsegu 615-440 cm^{-1} , beleže se još samo pikovi na 898 cm^{-1} , kojima odgovara deformacija C-H veze u celulozi [184, 185].

FTIR spektri tri vrste adsorbenata snimljeni su pre i posle adsorpcije, kako bi se utvrdilo na koji način se raspored i intenzitet pikova menjaju kao posledica vezivanja jona bakra za funkcionalne grupe. Razlike u FTIR spektrima se uočavaju kako po pomeranju talasnih brojeva određenih pikova, tako i po intenzitetu tih pikova. Sva pomeranja talasnih brojeva za više od 4 cm^{-1} smatraju se značajnim, jer manja pomeranja spadaju u opseg osetljivosti instrumenta [186]. U Tabelama 5.7, 5.8 i 5.9 date su razlike talasnih brojeva pre i posle adsorpcije, a sve promene talasnih brojeva koje su veće od 4 cm^{-1} označene su iskošenim ciframa.

Tabela 5.7 Talasni brojevi i funkcionalne grupe IRR, FTIR spektri

Nezasićeni	Nabubreni	Zasićeni	Razlika pre i posle adsorpcije	Funkcionalna grupa
<i>3412</i>	<i>3425</i>	<i>3421</i>	<i>9</i>	-OH, -NH
2928	2925	2925	-3	-C-H, metil i metilen grupe
1743	1741	1741	-2	-C=O
1634	1638	1636	2	-C=O, -NHCO-
<i>1543</i>	<i>1519</i>	<i>1520</i>	<i>-23</i>	C=C, N-H, -COO ⁻
1428	1434	1425	-3	-C-H
1374	1374	1375	1	-COO ⁻
1321	1319	1320	-1	C-H, C-O
1245	1247	1246	1	-C-O
1156	1157	1156	0	C-O-C
1050	1052	1050	-	C-O
<i>883</i>	-	-	<i>883</i>	C-H
<i>590</i>	-	<i>585</i>	<i>-5</i>	Neodređeno
-	-	<i>484</i>	<i>484</i>	Neodređeno

Tabela 5.8 Talasni brojevi i funkcionalne grupe piljevine topole, FTIR spektri

Nezasićeni	Nabubreni	Zasićeni	Razlika pre i posle adsorpcije	Funkcionalna grupa
3415	3429	3420	5	-OH, -NH
2919	2922	2920	1	-C-H, metil i metilen grupe
1736	1736	1736	0	-C=O
1638	1633	1636	-2	-C=O, -NHCO-
1596	-	-	1596	C=C
1506	1507	1507	1	C=C
1462	1460	1460	-2	0
1425	1425	1425	0	-C-H
1375	1377	1374	-1	-COO ⁻
1330	1330	1326	-4	C-H, C-O
1245	1249	1246	1	-C-O
1161	-	1160	-1	C-O-C
1113	-	1115	2	-C-O
1055	1048	1056	1	C-O
897	-	898	1	C-H
614	-	611	-3	Neodređeno
442	-	444	2	Neodređeno

Tabela 5.9 Talasni brojevi i funkcionalne grupe pšenične slame, FTIR spektri

Nezasićeni	Nabubreni	Zasićeni	Razlika pre i posle adsorpcije	Funkcionalna grupa
3415	3424	3421	6	-OH, -NH
2971	-	2972	1	0
2919	2920	2919	0	-C-H, metil i metilen grupe
2853	2854	2853	0	-C-H, -C-O
1731	1732	1732	1	-C=O
1636	1634	1640	4	-C=O
1511	1509	1511	0	C=C
1424	1427	1425	1	-C-H
1377	1374	1376	-1	-COO ⁻
1320	1320	1318	-2	C-H, C-O
1249	1247	1247	-2	-C-O
1160	1160	1160	0	C-O-C
1048	1055	1049	1	C-O
896	898	896	0	C-H
601	561	560	-41	Neodređeno
468	470	470	2	Neodređeno

Kod FTIR spektara IRR pre i posle adsorpcije, uočava se značajno pomerenje dva pika. Prvi je široki pik velikog intenziteta, sa talasnim brojem 3412 cm^{-1} , koji se posle adsorpcije jona bakra pomerio na 3421 cm^{-1} . Pomerenje ovog pika ukazuje na to da OH-grupe prisutne na površini adsorbenta učestvuju u vezivanju jona bakra. Pretpostavka je da pri tom dolazi do kompleksiranja jona metala sa „slobodnom“ jonizovanom OH-grupom, ili OH-grupom vezanom u sklopu karboksilne funkcionalne grupe [177]. Drugo značajno pomerenje nastalo kao

posledica adsorpcije jona bakra odnosi se na pomeranje pika sa talasnog broja 1543 na 1520 cm^{-1} . Pretpostavlja se da je ovo pomeranje rezultat sila elektrostatičkog privlačenja negativno naelektrisane $-\text{COO}^-$ grupe celuloze i pozitivno naelektrisanih jona bakra [177,182]. Kod FTIR spektara IRR zapaža se i nestajanje pika na 898 cm^{-1} , što je verovatno posledica vezivanja jona metala za C-H vezu [28]. Pomeranja ostalih pikova su prisutna, ali ne i značajna, odnosno manja su ili jednaka 4 cm^{-1} .

Kod svih pikova prisutnih u spektru IRR uočava se smanjenje intenziteta pikova nakon adsorpcije, a posebno je izraženo upravo kod dva najintenzivnija pika – na talasnim brojevima 3412 i 1050 cm^{-1} . Ovo smanjenje se pripisuje vezivanju jona metala za funkcionalne grupe koje korespondiraju sa tim pikovima, a to su OH i C-O iz karboksilne grupe. Kao zaključak, na osnovu pomeranja talasnih brojeva i smanjenja intenziteta, može se reći da hidroksilne i karboksilne grupe najviše doprinose adsorpciji jona bakra, dok ostale funkcionalne grupe, kao što su amidne, karbonilne i druge, značajno manje učestvuju u ovom procesu.

Kod piljevine drveta topole zabeleženo je pomeranje pika sa 3415 na 3420 cm^{-1} , što se, kao i kod IRR odnosi na interakciju jona bakra sa OH grupama prisutnim na površini adsorbenta. Kod slame se ovaj pik pomera sa 3415 na 3421 cm^{-1} , i kod ovog adsorbenta ovo pomeranje predstavlja i jedino značajno pomeranje pikova pre i posle adsorpcije jona bakra. Kod piljevine je prisutna još i pojava nestajanja pika na 1596 cm^{-1} , koji se odnosi na vibraciju C=C veze u aromatičnom prstenu, u kombinaciji sa istezanjem konjugovane C-O veze, u ligninu.

Kod piljevine topole je veoma izraženo smanjenje intenziteta pikova, prvenstveno pika na 3415 cm^{-1} , i pika na 1055 cm^{-1} , ali prisutno je u značajnoj meri u celom spektru. Iz ovoga se može zaključiti da kod piljevine topole sve prisutne funkcionalne grupe učestvuju u vezivanju jona bakra, ali da najveći doprinos adsorpciji daju hidroksilne, i nešto manje karboksilne grupe.

Smanjenje intenziteta pikova kod pšenične slame je prisutno u celom spektru, ali u manjoj meri nego kod piljevine. S obzirom na jedino značajno pomeranje pika na 3415 cm^{-1} , zaključak je da i kod ovog adsorbenta najveći doprinos adsorpciji jona bakra daje njihovo kompleksiranje sa jonizovanim OH-grupama.

Kada se razmatra razlika dobijenih spektara nezasićenih adsorbentata i adsorbenta nakon bubrenja u vodi, dolazi se do zaključka da bubrenje ne utiče značajno na pomeranje pikova u odnosu na suvi adsorbent, a smanjenje intenziteta pikova, iako prisutno, manje je u odnosu na smanjenje izazvano adsorpcijom i može se smatrati zanemarljivim.

5.2 Postupanje sa IRR nakon adsorpcije

Nakon iskorišćenja IRR za adsorpciju jona bakra iz vodenih rastvora, oni postaju otpad koji treba najpre kategorisati kako bi se utvrdilo koliko je opasan za životnu sredinu, a zatim na odgovarajući način odložiti. Prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada [188], izluženim rezancima šećerne repe zasićenim jonima bakra bila bi dodeljena šifra 19 08 99 (19 - Otpadi iz postrojenja za obradu otpada, pogona za tretman otpadnih voda van mesta nastajanja i pripremu vode za ljudsku potrošnju i korišćenje u industriji; 08 - Otpadi iz pogona za tretman otpadnih

voda koji nisu drugačije specificirani; 99 - otpadi koji nisu drugačije specificirani). Prema prirodi bi spadao u kategoriju Y40 jer sadrži jedinjenja bakra (komponenta otpada koji ga čini opasnim C6), a prema karakteristikama koje ga čine opasnim spadao bi u grupu H15 (otpad koji ima svojstvo da na bilo koji način, nakon odlaganja, proizvodi druge supstance, npr. izluževine, koje poseduju bilo koju navedenu karakteristiku H1-H14). Obzirom na podatak da količina bakra koja se adsorbovala na IRR iznosi 0,76% masenih, ovaj otpad se ne može svrstati u grupu H6 („Otrovan“) jer je ovim udelom bakra u otpadu prekoračena tek granica od 0,1% masenih koja važi za veoma toksične supstance, u koje, prema posebnom propisu o hemikalijama [189], bakar ne spada. Sledeća granična vrednost koja bi svrstavala otpad u grupu H6 je 3% masenih udela i odnosi se na toksične supstance, tako da se IRR sa ovim udelom bakra ni prema ovom kriterijumu ne svrstavaju u otrovan otpad, odnosno u grupu H6. Međutim, sadržaj bakra u iskorišćenom adsorbentu se ne može zanemariti, i mora se uzeti u obzir prilikom odlučivanja kako postupati sa IRR nakon adsorpcije. Spaljivanje zahteva značajan utrošak energije, ali ipak najviše obećava, zbog mogućnosti da se dobijeni pepeo dalje ugrađuje u neke proizvode sa dodatnom vrednošću, čime bi se bakar trajno imobilisao iz životne sredine. Ta mogućnost ispitana je u daljem radu.

5.2.1 Dobijanje pepela spaljivanjem IRR zasićenih jonima bakra

U cilju dobijanja pepela koji će se koristiti za dalje analize, najpre je jonima bakra u postupku šaržne adsorpcije zasićeno 1500 g izluženih repinih rezanaca. Koncentracija rastvora jona Cu(II) korišćenog za adsorpciju je određena titracijom i iznosila je $296,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Koncentracija preostalih jona u rastvoru nakon postizanja adsorpcione ravnoteže iznosila je $67,99 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, na osnovu čega se mogla izračunati količina jona bakra koji su se adsorbovali po jedinici mase IRR.

Zasićeni IRR su nakon filtriranja i sušenja podvrgnuti spaljivanju u porcijama, u porcelanskom lončiću, na plamenu. Na taj način je dobijen tzv. crni pepeo, koji nije potpuno oslobođen organske materije. Crni pepeo se dalje mogao žariti na $550 \text{ }^\circ\text{C}$, kako bi sagorela preostala organska materija i u pepelu ostala samo čista neorganska frakcija. Za potencijalnu primenu pepela koja se ovde želi ispitati nije od važnosti da li je pepeo u potpunosti oslobođen organske materije, jer se u gumu kao punila mogu dodavati supstance koje imaju značajan udeo organske materije, poput osušenih i/ili ugljenisanih ostataka šećerne trske itd [190, 191]. Zato je odlučeno je da se za dalje analize koristi crni pepeo, pre svega zbog uštede energije, čija potrošnja pri žarenju do konstantne mase ne bi bila zanemarljiva. U procesu spaljivanja zasićenih IRR dobijeno je ukupno 59,8 g crnog pepela, što znači da se od ukupne mase odbačenih zasićenih IRR dobija oko 4% crnog pepela, što je relativno malo. Naime, lignocelulozni materijali se mogu međusobno dosta razlikovati po sadržaju pepela, na primer pšenična slama ima oko 8,7%, a sojina slama čak oko 15% [192]. To znači da se biosorbenti međusobno razlikuju i prema količini pepela koji je potrebno trajno zbrinuti nakon adsorpcije i spaljivanja, a relativno mali sadržaj pepela ide u prilog primeni IRR kao adsorbenta teških metala.

5.2.2 Rezultati analize pepela

U dobijenom crnom pepelu je određen najpre sadržaj vlage, gravimetrijski, sušenjem na 105 °C. Zatim je, takođe gravimetrijski, žarenjem na 550 °C, određen sadržaj preostale organske materije.

Na osnovu podataka o koncentraciji jona bakra u rastvoru pre i posle zasićenja IRR, izračunata je količina bakra koja se adsorbovala na rezance. Dalje se, na osnovu podatka o količini dobijenog pepela može izračunati očekivana koncentracija bakra u pepelu. Koncentracija Cu, kao i još nekih metala (Fe, Ca, Mg i K) instrumentalno je određena pomoću grafitne i plamene atomske adsorpcione spektrofotometrije, i svi ovi rezultati analize pepela prikazani su u Tabeli 5.10.

Tabela 5.10 Rezultati analize pepela zasićenih IRR

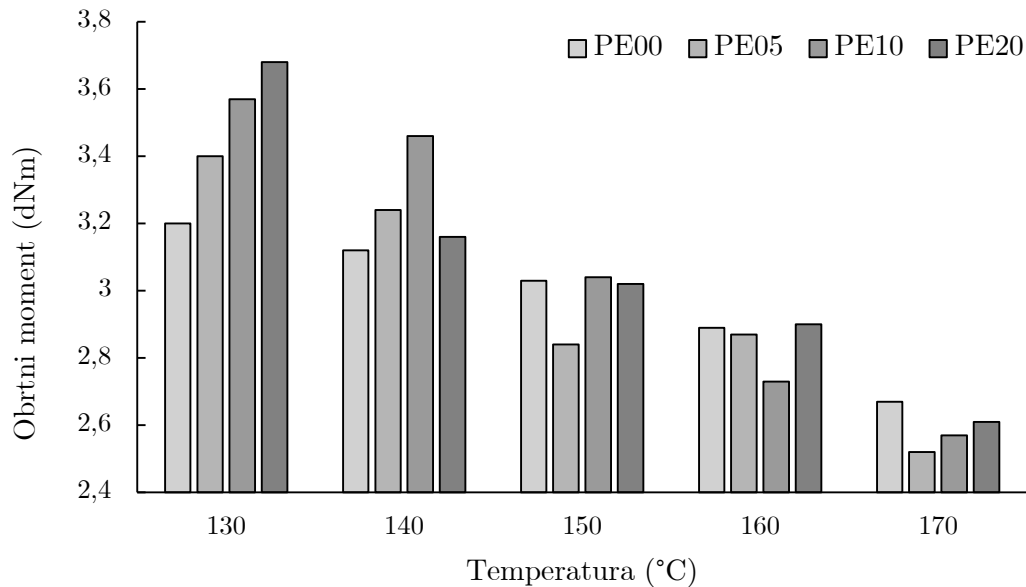
Sadržaj vlage, %	1,67	Fe (AAS), mg·kg ⁻¹	7 977
Sadržaj organske materije, %	16,7	Ca (AAS), mg·kg ⁻¹	167 890
Cu (računski) mg·kg ⁻¹	190 727	Mg (AAS), mg·kg ⁻¹	19 169
Cu (AAS), mg·kg ⁻¹	193 610	K (AAS), mg·kg ⁻¹	6 908

5.2.3 Praćenje proizvodnja gume sa dodatkom pepela

Dobijeni pepeo je korišćen kao komponenta u proizvodnji gume, u različitim koncentracijama. Prvo je izvršeno namešavanje komponenata, prema recepturi i proceduri opisanim u delu 4.2.3, na laboratorijskom mešaču na Tehnološkom fakultetu Novi Sad, a zatim je praćeno umrežavanje na reometru u Samostalnoj radnji za proizvodnju sirove gume „Edos“ iz Zrenjanina, gde su određivana i mehanička svojstva gotove gume. Podaci koji su očitani sa reometra, dati su u Prilogu VII.

Reološka svojstva elastomera bez i sa dodatkom pepela

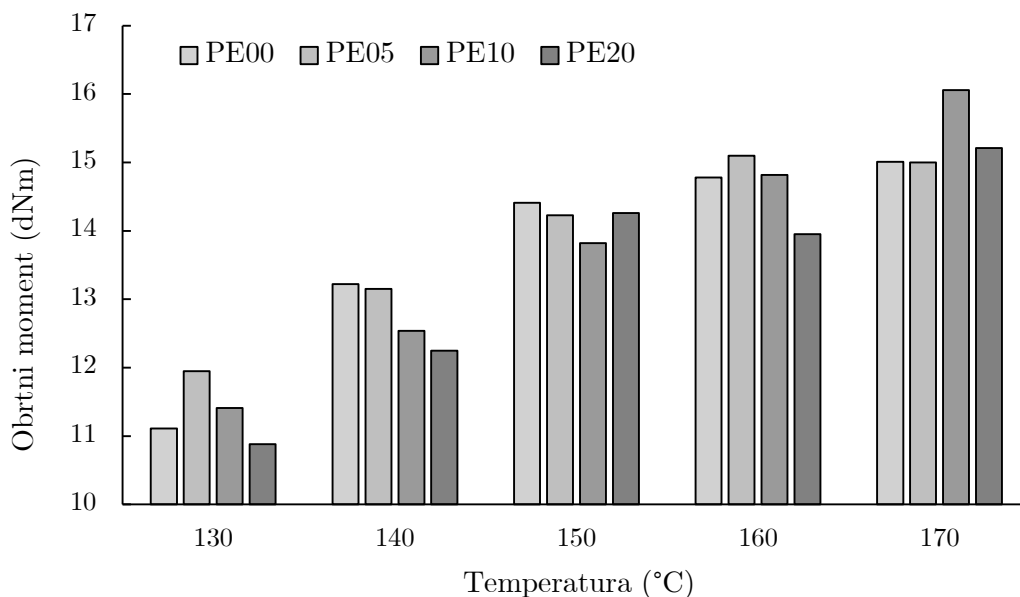
Minimalni obrtni moment je indirektni pokazatelj viskoznosti kaučukovih smeša i zavisi od fizičkih interakcija punilo-punilo i punilo-kaučuk pre početka vulkanizacije. Rezultati minimalnog obrtnog momenta za sve uzorke na ispitanim temperaturama vulkanizacije prikazani su u Tabeli P.1 u Prilogu VII, a grafički na Slici 5.27.



Slika 5.27 Minimalni obrtni moment kaučukovih smeša sa različitim sadržajem pepela

Izuzev na najnižoj primenjenoj temperaturi vulkanizacije (130 °C), gde se uočava jasan trend povećanja minimalnog obrtnog momenta neumreženih smeša sa dodatkom pepela, na ostalim temperaturama ne postoji definisan trend promene koji bi se mogao dovesti u vezu sa sadržajem pepela u datom uzorku. Trend povećanja minimalnog obrtnog momenta kod uzoraka koji sadrže silikatna punila u odnosu na uzorke koji kao punilo koriste čađ, dobijen je u radu Kojića i saradnika [146], i u skladu je sa hidrodinamičkom teorijom i svojstvom SiO₂ da učestvuje u reakcijama punilo-punilo, povećavajući viskoznost smeše. Pretpostavka je da dodatak većih količina pepela u ovom radu utiče na viskoznost kaučukove smeše na isti način, povećavajući ove interakcije i time vrednosti minimalnog obrtnog momenta. Pored toga, može se konstatovati da minimalni obrtni moment svih uzoraka opada sa povećanjem temperature, ali to je posledica smanjivanja viskoznosti sa porastom temperature i nije u vezi sa količinom dodatog pepela.

Vrlo slično je dobijeno i za vrednosti maksimalnog obrtnog momenta. Maksimalni obrtni moment je karakteristika vulkanizirane gume. Rezultati su dati u Tabeli P.1 u Prilogu VII, a grafički su predstavljeni na Slici 5.28.



Slika 5.28 Maksimalni obrtni moment vulkaniziranog proizvoda sa različitim sadržajem pepela

Kao što se može videti sa Slike 5.28, ni ovde ne postoji jasno definisan trend promena obrtnog momenta pri maksimalnom umreženju datih uzoraka, a u zavisnosti od količine dodatog pepela. Vrednosti maksimalnog obrtnog momenta se povećavaju sa povećanjem temperature, jer je gustina umrežavanja veća na višim temperaturama, ali ovo takođe nije u vezi sa dodatkom pepela. Razlike kako u minimalnom tako i u maksimalnom obrtnom momentu uzoraka sa različitim sadržajem pepela, takođe su posledica povećanja temperature umrežavanja a ne dodatka pepela.

Relativna razlika maksimalnog i minimalnog obrtnog momenta predstavlja parametar kojim se opisuje stepen hemijskog umreženja proizvoda. Rezultati su dati u Tabeli P.1 u Prilogu VII a trend promena, kao i u slučajevima minimalnog i maksimalnog obrtnog momenta, nije definisan i ne može se dovesti u vezu sa količinom dodatog pepela. U literaturi se mogu naći podaci da razlika maksimalnog i minimalnog obrtnog momenta raste sa dodatkom pepela [193]. Ovi autori su ispitivali uticaj dodatka pepela dobijenog spaljivanjem ostataka šećerne trske na reološke i mehaničke osobine elastomera na bazi, između ostalog, prirodnog kaučuka. Sa dodatkom pepela raslo je i ΔM , što se može objasniti povećanom rigidnošću gume koja u svom sastavu sadrži veću količinu pepela. Pretpostavka je da je dodatak pepela u uzorcima ispitanim u ovom radu suviše mali da bi se ovaj trend uočio.

Ono što je značajno sa praktične strane, i što se odražava na ekonomičnost celog procesa, jeste potrošnja električne energije pri mastikaciji kaučuka i namešavanju smese kaučuka i ostalih komponenti. Tokom celog procesa namešavanja praćena je jačine struje na ampermetru i snage na voltmetru, na osnovu čega je izračunata potrošnja električne energije. Rezultati su dati u Tabeli 5.11.

Tabela 5.11 Potrošnja električne energije pri namešavanju kaučukovih smeša bez i sa dodatim pepelom

	PE00	PE05	PE10	PE20
Potrošnja električne energije (W)	168,45	167,07	167,76	168,82
Odstupanje od uzorka bez dodatog pepela (%)	0	-0,82	-0,41	0,22

Kao što pokazuju vrednosti odstupanja potrošnje električne energije za namešavanje uzoraka sa pepelom u odnosu na nulti uzorak, izražene u procentima, razlike su veoma male, tako da se može zaključiti da dodatak pepela u procesu proizvodnje gume u ispitivanim količinama nema značajnog uticaja na potrošnju električne energije.

Kinetika umrežavanja kaučukovih smeša

Postoji više kinetičkih modela kojima se može opisati proces vulkanizacije kaučukovih smeša, a njihov opšti oblik glasi:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (5.12)$$

Iz opšteg oblika jednačine vulkanizacije sledi da je promena stepena umreženosti, α , sa vremenom, t , zavisna od temperature na kojoj se izvodi proces, T , a koja figuriše preko izraza za brzinu reakcije, k . Brzina hemijske reakcije data je Arenijusovom jednačinom, $Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ koja definiše opštu zavisnost brzine hemijske reakcije od apsolutne temperature i energije aktivacije, E_a (A je predeksponencijalni faktor, a R je univerzalna gasna konstanta i iznosi $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [194]. Funkcija $f(\alpha)$ može imati različite oblike, a ovde je primenjena modifikovana Rafei/Gorejši-jeva jednačina [195,196]:

$$f(\alpha) = n\alpha^{\frac{n-1}{n}}(1-\alpha)^{\frac{n+1}{n}} \quad (5.13)$$

Kada se u izraz 5.12 uvrste Arenijusova jednačina za $k(T)$ i izraz 5.13 za $f(\alpha)$, a zatim izraz integriše i reši po α , dobija se sledeća jednačina zavisnosti promenljive α od nezavisno promenljivih, T i t , a koja važi za izotermske procese umrežavanja:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{1 + \left(Ae^{-\frac{E_a}{RT}}t\right)^n} \quad (5.14)$$

U ovom izrazu n predstavlja red reakcije, a ostale veličine su već poznate. Na osnovu multivarijabilnog fitovanja eksperimentalnih podataka očitanih sa reometra, metodom najmanjih kvadrata, određuju se kinetički, temperaturno nezavisni, parametri modela, A , E_a i n . Ovi parametri su određeni za sve 4 vrste gume, sa sadržajem pepela 0, 5, 10 i 20 phr (uzorci PE00, PE05, PE10, PE20).

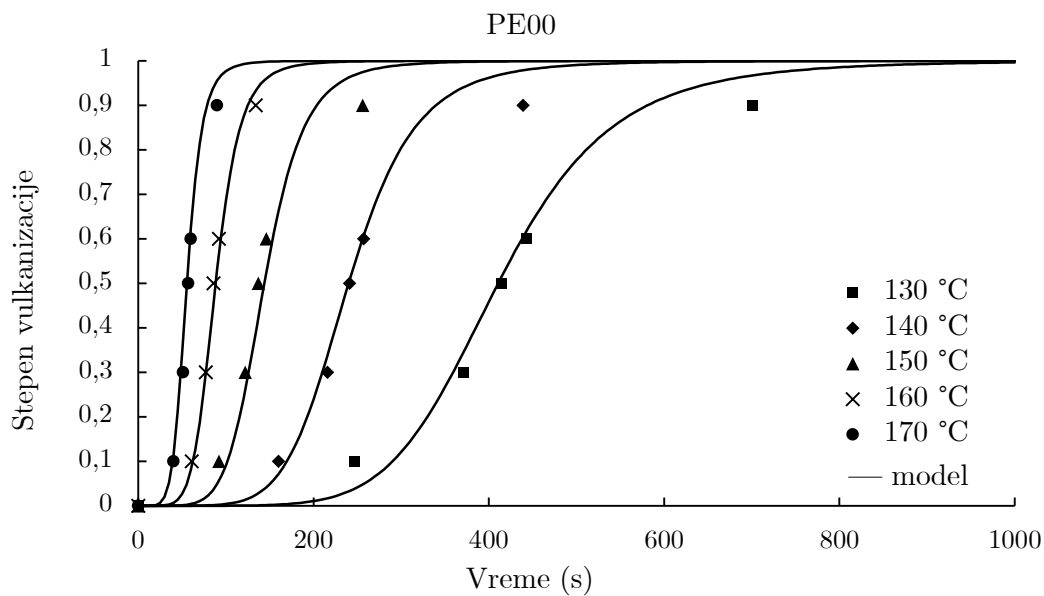
Dobijene vrednosti, određene u opsegu temperatura 130 - 170 °C, predstavljene su u Tabeli 5.12.

Tabela 5.12 Kinetički parametri modela vulkanizacije kaučukovih smeša za uzorke sa različitim sadržajem pepela, sa slobodnim (I) i fiksiranim (II) redom reakcije

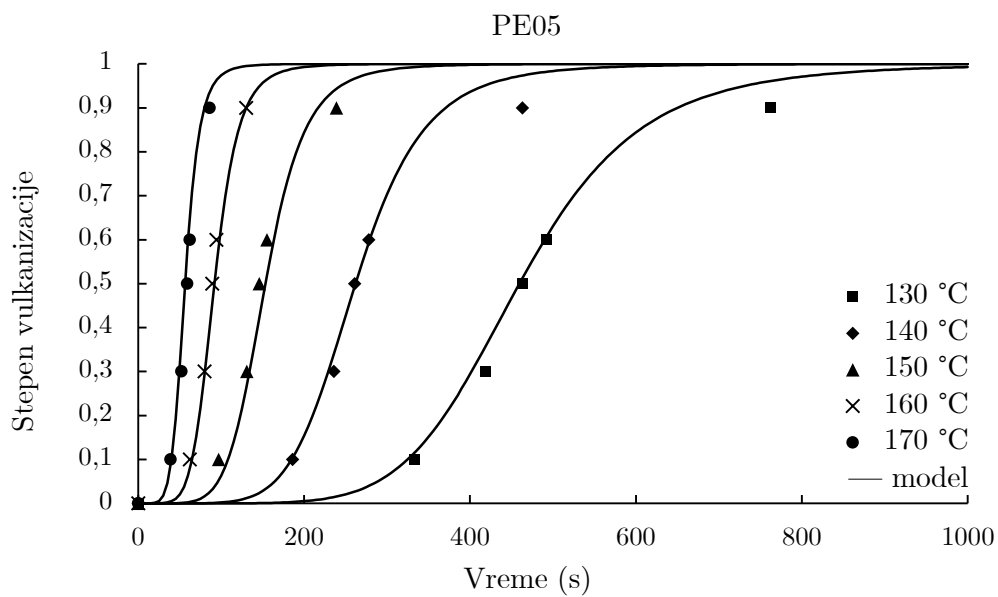
		PE00	PE05	PE10	PE20
I	A	1 009 4494	27 263 460	151 589 899	1 616 261 953
	Ea (J·mol ⁻¹)	74 211	77 917	84 325	93 573
	n	5,37	5,78	6,7	7,48
	R^2	0,9891	0,9905	0,9927	0,9847
	$SSer$	0,047	0,05	0,029	0,072
II	A	10 412 838	26 564 485	154 993 279	1 600 390 060
	Ea (J·mol ⁻¹)	74 303	77 817	84 406	93 534
	n_{fix}	6,33	6,33	6,33	6,33
	R^2	0,991	0,9915	0,9918	0,9796
	$SSer$	0,056	0,053	0,03	0,08

Kao što se može primetiti, fitovanje eksperimentalnih podataka je izvršeno dva puta. Prvi put je red reakcije n bio slobodan parametar fitovanja, a drugi put je za sve uzorke uzeta srednja vrednost, dobijenu u prvom pokušaju i koja iznosi 6,33. U prvom slučaju red reakcije sa dodatkom pepela raste linearno, korelacijom 0,97, ali to ne utiče značajno na ostale parametre. Odnosno, dobijene razlike između dobijenih vrednosti predeksponencijalnog faktora i energije aktivacije u prvom i drugom pokušaju nisu statistički značajne, što je i očekivano jer model nije osetljiv na male promene reda reakcije. Na osnovu parametara R^2 i $SSer$, kvalitet slaganja eksperimentalnih podataka i primenjenih modela u ova dva pristupa se ne razlikuje značajno, kao što se vidi iz Tabele 5.12. Zbog toga su u daljoj analizi i predstavljanju rezultata korišćeni podaci dobijeni fitovanjem eksperimentalnih podataka pri fiksiranoj vrednosti reda reakcije.

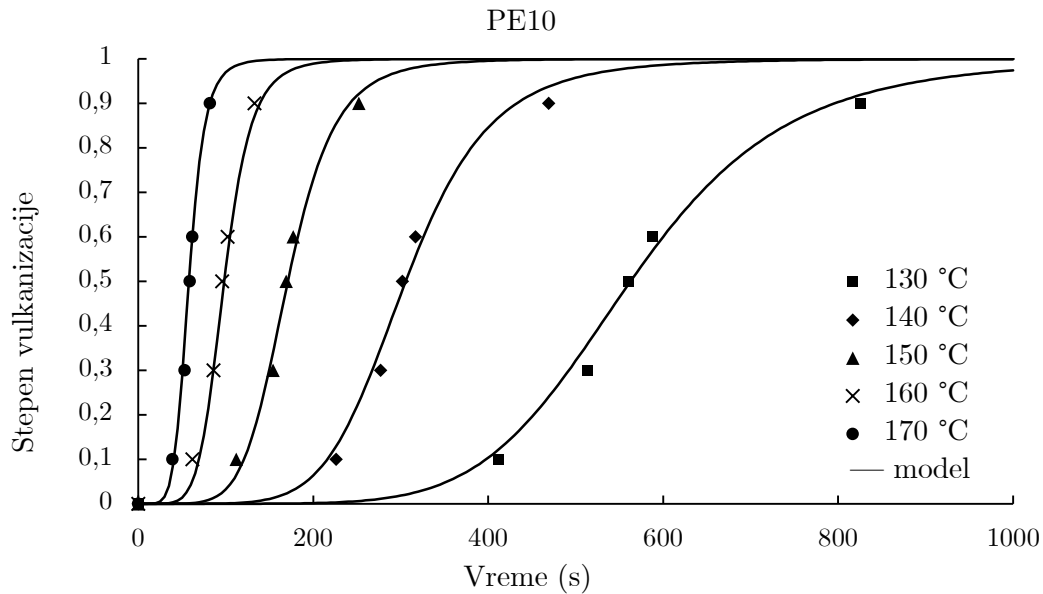
Na Slikama 5.29-5.32 predstavljene su promene stepena umrežavanja sa vremenom, na pet različitih temperatura, i to eksperimentalni podaci i krive modela dobijenog na osnovu fitovanja eksperimentalnih podataka (jednačina 5.14).



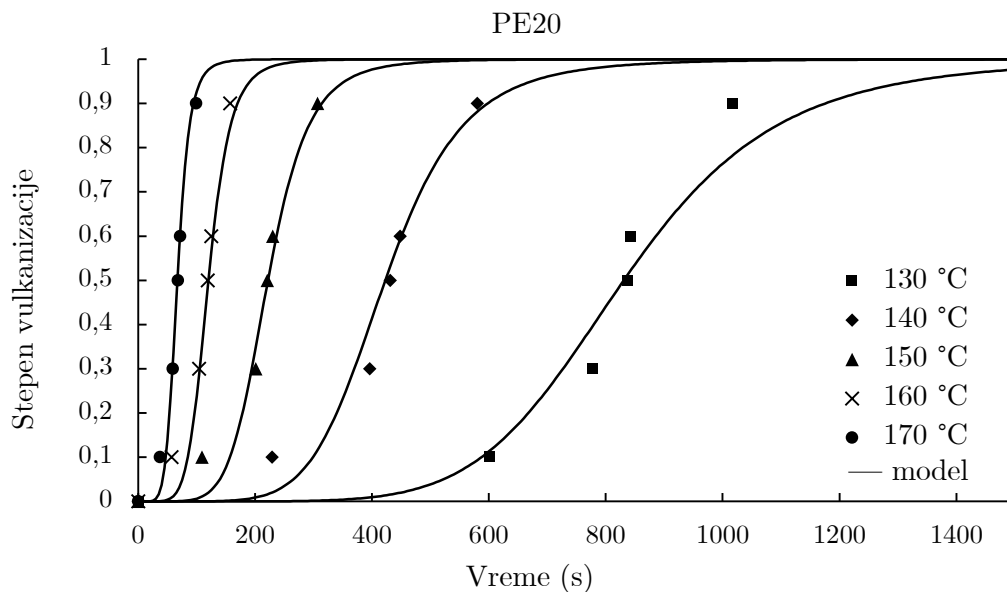
Slika 5.29 Promena stepena vulkanizacije sa vremenom, na različitim temperaturama - PE00, eksperimentalni podaci (tačke) i model (—)



Slika 5.30 Promena stepena vulkanizacije sa vremenom, na različitim temperaturama - PE05, eksperimentalni podaci (tačke) i model (—)



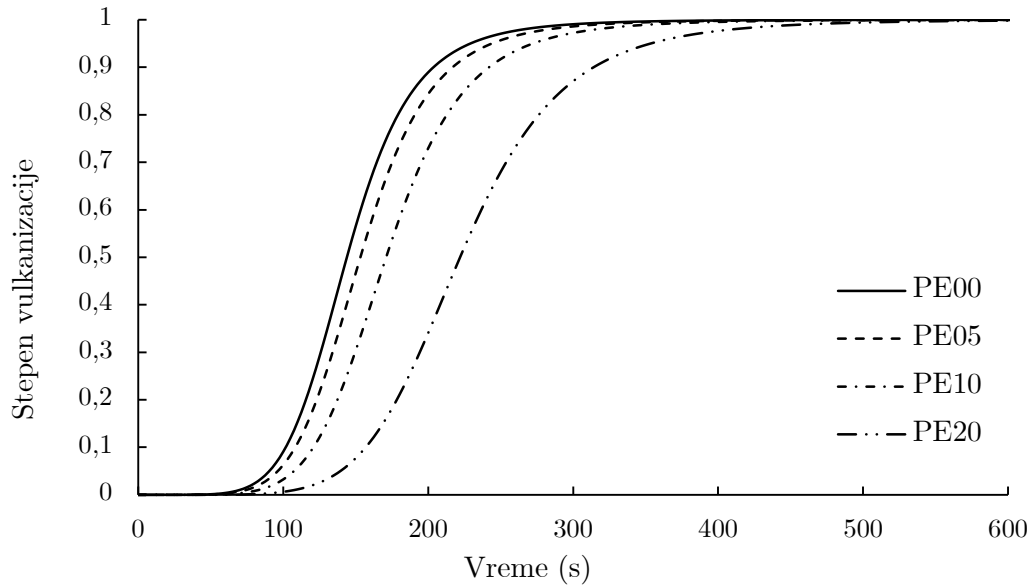
Slika 5.31 Promena stepena vulkanizacije sa vremenom, na različitim temperaturama - PE10, eksperimentalni podaci (tačke) i model (—)



Slika 5.32 Promena stepena vulkanizacije sa vremenom, na različitim temperaturama - PE20, eksperimentalni podaci (tačke) i model (—)

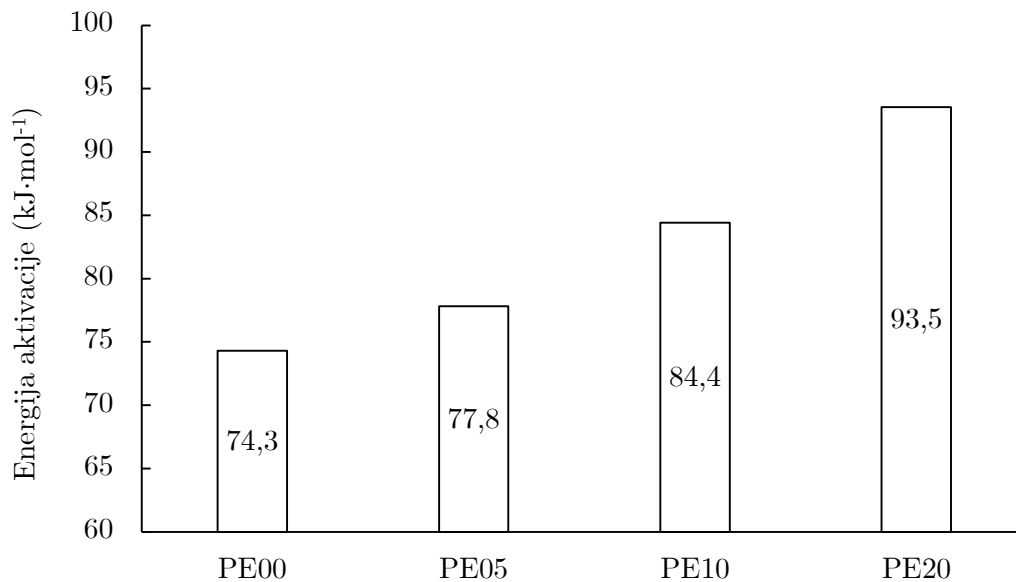
Kod svih uzoraka je uočeno da povećanje temperature ubrzava vulkanizaciju, što je i očekivani uticaj temperature na brzinu bilo koje hemijske reakcije, pa i vulkanizacije.

Kako bi se lakše uočio uticaj dodatka pepela na proces vulkanizacije, na Slici 5.33 je prikazan model vulkanizacije za različite uzorke, na srednjoj temperaturi korišćenoj u eksperimentima, 150 °C.



Slika 5.33 Promena stepena vulkanizacije sa vremenom, za uzorke sa različitim sadržajem pepela, na temperaturi 150 °C

Sa ovog grafika se jasno vidi da dodatak pepela utiče na vreme početka procesa umrežavanja, što se ogleda u odloženom skoku stepena vulkanizacije sa porastom dodatka pepela, kao i u odloženom vremenu skorča, t_{s2} (podaci prikazani u Tabeli P.1, Prilog VII). Preciznije, dodatak pepela odlaže početak umrežavanja. To se dešava zbog toga što dodatak pepela povećava energiju aktivacije hemijske reakcije vulkanizacije, što prikazuje Slika 5.34.



Slika 5.34 Uticaj dodatka pepela na energiju aktivacije reakcije vulkanizacije

Punila koja se koriste u proizvodnji gume imaju zadatak da smanje procenat kaučuka u gotovom proizvodu, a time i njegovu cenu, ali mogu značajno da utiču i na svojstva proizvoda i/ili sam proces proizvodnje gume, odnosno vulkanizaciju. Komercijalna punila, razne čađi pre svega,

veoma često imaju katalitičko dejstvo na proces umrežavanja, povećavajući brzinu vulkanizacije i smanjujući energetska barijeru za početak procesa, odnosno energiju aktivacije vulkanizacije [194, 197]. Mehanizam kojim dodatak ovih punila ubrzava proces vulkanizacije jeste njihovo učešće u stvaranju polisulfidnih i drugih mostova u strukturi gume, čime doprinose stvaranju trodimenzionalne strukture. Međutim, neka punila, kao što su razni silikati, mogu da imaju i suprotan efekat na proces umrežavanja, smanjujući ukupnu brzinu vulkanizacije i povećavajući energiju aktivacije procesa. Ova osobina može biti posledica kiselog karaktera silikata i/ili njihove specifične površine i veličina čestica, koje mogu biti odgovorne za ovakav efekat na proces [125]. Ipak, mehanizam koji je u najvećoj meri odgovoran za produženje vremena vulkanizacije procesa dodavanjem silikatnih punila je njihova reakcija sa ZnO. Uloga ZnO u smeši je da reaguje sa sumporom, što ubrzava umrežavanje, pa kada u smeši ima silikata, smanjuje se količina ZnO a time i brzina hemijske reakcije umrežavanja. Ren i saradnici [121] su ispitivali uticaj zamene dela čađi letećim pepelom koji se sastoji pretežno od silikata, i kao rezultat su dobili produženje vremena vulkanizacije sa porastom količine letećeg pepela u smeši punila. Odlaganje početka vulkanizacije i vreme optimalnog umrežavanja sa dodatkom SiO₂ dobili su i Kojić i saradnici [146]. Pepeo koji je korišćen kao dodatak smeši za proizvodnju gume u ovim eksperimentima, ima – slično silikatima - negativan uticaj na odvijanje hemijske reakcije umrežavanja gume, što se vidi po porastu energije aktivacije procesa sa dodatkom pepela.

Ovo, međutim, ne mora da bude negativno svojstvo. Problem na koji se često nailazi u industriji gume jeste preuranjen početak vulkanizacije, koji nastupi pre nego što se sirova guma u potpunosti rasporedi u kalupe. To je posebno značajno kod gumenih proizvoda velikih dimenzija. Povećavanjem energije aktivacije odlaže se početak vulkanizacije, pa se samim tim smanjuje rizik da proces započne pre nego što je kaučukova smeša zauzela željenu formu. Pored toga, problem kod proizvoda velikih dimenzija može biti i preuranjen početak vulkanizacije kaučukove smeše uz zidove kalupa, pa u ovim delovima proizvoda dolazi do razmrežavanja dok centar još nije u potpunosti vulkanizirao [194, 197]. U tom smislu su odlaganje početka vulkanizacije i razvučeniji oblik „S“ krive procesa dobijeni kod uzoraka sa najvećim sadržajem pepela (PE20) povoljni za proizvodnju velikih proizvoda. Ovo ostavlja mogućnost iskorišćenja velikih količina pepela u procesu proizvodnje gume, čime bi se ne samo rešilo pitanje odlaganja zasićenih biosorbenata, već bi i sama industrija gume ovim unapredila proizvodnju i rešila neke praktične probleme sa kojima se susreće. Povećanje energije aktivacije vulkanizacije sa dodatkom pepela bilo bi negativno svojstvo u slučaju proizvodnje sitnih i/ili tankih proizvoda od gume [194].

5.2.4 Mehanička svojstva dobijene gume

Do sada je utvrđeno da dodatak pepela u smešu za proizvodnju gume utiče na kinetiku vulkanizacije, tako što usporava proces vulkanizacije, odnosno povećava energetska barijeru za početak procesa. A to svojstvo ne znači i pogoršanje kvaliteta gume, već je za neke namene ovaj efekat čak i poželjan. Da bi se dalje ispitala mogućnost dodavanja pepela u proizvode od gume, neophodno je ispitati kao on utiče na mehanička svojstva, jer su mehanička svojstva gume ono što određuje njenu krajnju namenu.

U praksi, proces je najčešće obrnut - svojstva gume se kreiraju prema potrebama njene namene. Gumarska industrija prema željama i potrebama kupca sastavlja recepturu, modifikujući vrstu

i količinu dodataka u okviru dozvoljenih i preporučenih standarda, tako da se dobije guma optimalnih svojstava za ono za šta će biti korišćena. Jasno je da će se poželjna svojstva gume razlikovati ukoliko će ona biti korišćena za postavljanje atletskih staza, za pneumatike gabaritnih građevinskih mašina ili za proizvodnju hirurških rukavica, čepova i zaptivaka za potrebe farmaceutske industrije [193, 198].

S obzirom da je ovde već proizvedena guma sa dodatkom pepela, konačnih mehaničkih i elastičnih svojstava, zadatak je izmeriti ta svojstva i time svrstati dobijenu gumu u okvir potencijalne namene. Kako je spisak potencijalnih namena gume praktično neograničen, i kako svaka od njih ima optimalnu kombinaciju svojstava koja zadovoljavaju konkretne zahteve – cela ideja dodavanja pepela pri proizvodnji gume veoma je obećavajuća. Potrebno je samo precizno opisati njene osobine i suziti krug potencijalne primene gume dobijenih svojstava. Pored toga, na osnovu utvrđenog uticaja dodatka pepela na svojstva gume dobijene po ovoj recepturi, može se opisati i predvideti njegov uticaj i na druge, slične recepture.

Od veličina kojima se direktno ili indirektno određuju mehanička svojstava nultog i tri uzorka gume sa dodatkom različitih koncentracija pepela, izmereni su: zatezna čvrstoća, prekidno izduženje, zatezni napon pri 100% i 300% izduženja i tvrdoća.

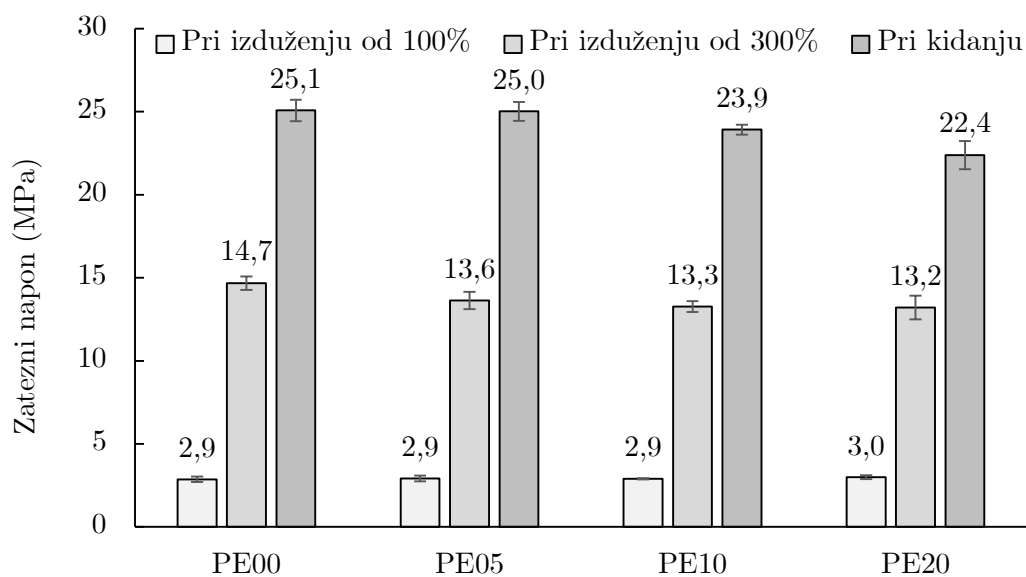
Zatezna čvrstoća, prekidno izduženje i zatezni naponi pri 100% i 300% izduženja mereni su na po 5 epruveta svake vrste uzorka, a dobijeni rezultati, sa srednjom vrednošću i standardnom devijacijom prikazani su u Tabeli 5.13.

Tabela 5.13 Zatezna čvrstoća i prekidno izduženje uzoraka gume sa različitim sadržajem pepela

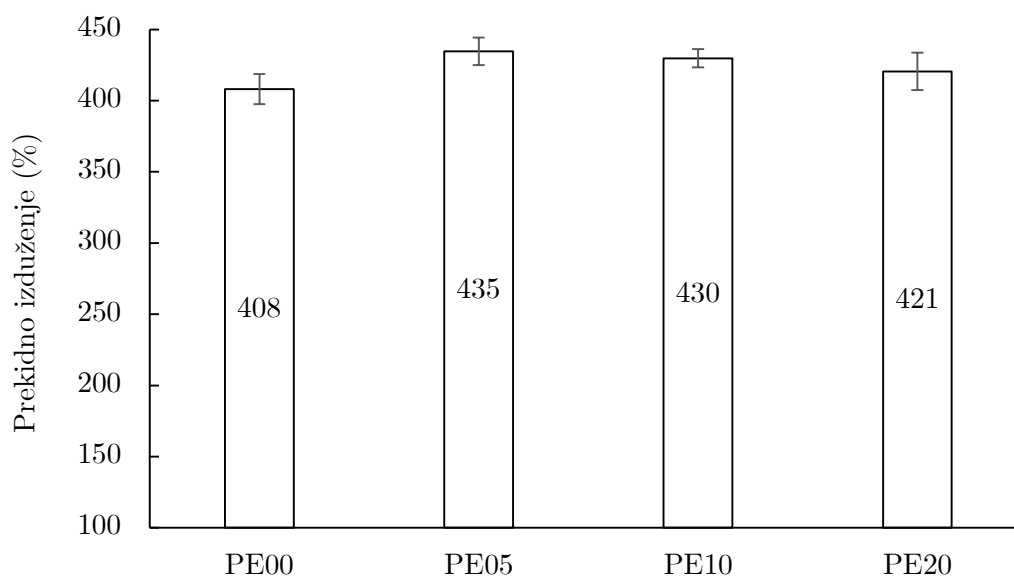
Zatezna čvrstoća (MPa)						Srednja vrednost	Standardna devijacija
	I	II	III	IV	V		
PE00	24,46	24,81	24,94	24,96	26,18	25,07	0,652
PE05	24,44	24,78	-	25,77	25,07	25,02	0,565
PE10	24,08	23,75	24,28	23,51	23,94	23,91	0,297
PE20	22,99	21,28	23,1	22,12	-	22,37	0,85
Prekidno izduženje (%)						Srednja vrednost	Standardna devijacija
	I	II	III	IV	V		
PE00	403,57	410,01	397,12	404,43	425,2	408,07	10,614
PE05	422,98	442,79	-	442,5	430,1	434,59	9,743
PE10	430,29	435,29	436,25	421,54	425,29	429,73	6,335
PE20	426,93	423,56	430,48	401,16	-	420,53	13,220
Zatezni napon pri izduženju 100% (MPa)						Srednja vrednost	Standardna devijacija
	I	II	III	IV	V		
PE00	2,7	2,69	2,92	2,99	3,04	2,87	0,164
PE05	3,08	2,64	3,03	2,94	2,88	2,91	0,172
PE10	2,94	2,88	2,91	2,86	2,92	2,9	0,032
PE20	3,09	2,89	3,1	2,92	-	3	0,11
Zatezni napon pri izduženju 300% (MPa)						Srednja vrednost	Standardna devijacija
	I	II	III	IV	V		
PE00	14,37	14,32	15,3	14,78	14,59	14,67	0,396
PE05	14,03	12,75	13,95	13,7	13,74	13,63	0,513
PE10	13,39	12,76	13,2	13,38	13,64	13,27	0,327
PE20	13,38	12,26	13,21	13,98	-	132,08	0,713

Kao što je već naglašeno, apsolutni zahtevi po pitanju mehaničkih svojstava gume ne postoje. Postoje različiti standardi na osnovu kojih se, u kombinaciji sa potrebama konkretnog proizvoda i njegove namene, definiše receptura smeše za proizvodnju gume. Referentni uzorak koji je ovde ispitivan (PE00, bez dodatka pepela) je standardna smeša za proizvodnju gume od prirodnog kaučuka koja se široko koristi u gumarskoj industriji i odgovara velikom broju namena. Dobijene mehaničke osobine ovog uzorka su posmatrane kao referentni sistem prema kojem je vršena procena da li i na koji način dodatak pepela utiče na mehanička svojstva gume, jer se uzorci međusobno razliku isključivo prema količini dodatog pepela, izraženog u phr jedinicama.

Kako bi se lakše uporedili dobijeni rezultati mehaničkih osobina, one su predstavljene grafički, na Slikama 5.35-5.36.



Slika 5.35 Uticaj dodatka pepela na zateznu čvrstoću pri izduženju 100%, 300% i pri kidanju (MPa), sa standardnom devijacijom



Slika 5.36 Uticaj dodatka pepela na prekidno izduženje (%), sa standardnom devijacijom

Kada je u pitanju zatezna čvrstoća uzoraka, sa Slike 5.35 se jasno uočava da razlike između nultog i ostala tri uzorka gotovo da nema, ili bar nije značajna, o čemu svedoče male vrednosti standardne devijacije merenja. U odnosu na zatezni napon pri 100% izduženja, zatezni napon pri 300% izduženja i pri kidanju beleži nešto veće razlike među uzorcima, tek toliko da se može uočiti trend opadanja ovog mehaničkog svojstva sa dodatkom pepela, i to od 14,7 MPa koliko je izmereno za nulti uzorak, do 13,2 MPa koliko beleži uzorak sa 20 phr pepela (pri 300% izduženja) i pad sa 25,1 MPa za nulti uzorak na 22,4 MPa za PE20, pri kidanju. Iz ovoga se može zaključiti da bi dalji dodatak pepela mogao znatno oslabiti zateznu čvrstoću gume, ali ovde primenjena maksimalna koncentracija pepela od 20 phr ne dovodi do značajnog slabljenja ovog svojstva.

Opadanje zatezne čvrstoće sa dodatkom pepela može biti posledica stvaranja aglomerata pepela i/ili interakcija punilo-punilo, uz istovremeno slabljenje interakcija kaučuk-punilo [122, 123]. Slične rezultate su dobili Tangudom i saradnici [193], koji su smanjenje zatezne čvrstoće kod uzoraka gume sa dodatkom pepela ostataka šećerne trske objasnili smanjenjem broja silanol grupa na površini pepela. Pongdong i saradnici [199] su takođe došli do zaključka da zatezna čvrstoća opada sa dodatkom pepela ljuske pirinča u gumu, što su pripisali narušavanju veza između komponenata smeše prisustvom čestica pepela. Ren i saradnici [121] su, međutim, došli do zaključka da dodatak letećeg pepela u gumu povećava zateznu čvrstoću, ili je u najgorem slučaju ne menja, a taj rezultat su objasnili svojstvom letećeg pepela da poboljša disperziju čestica čađi i silikata, tako što redukuje njihove međusobne interakcije, i na taj način dovodi do ojačavanja umreženog proizvoda.

Kod vrednosti za prekidno izduženje, takođe se može uočiti da razlike između uzoraka sa različitim sadržajem pepela nisu značajne, ali ako se analiziraju i te male promene koje postoje, uočava se nešto drugačiji trend u odnosu na zateznu čvrstoću. Pri dodatku 5 phr pepela prekidno izduženje raste u odnosu na nulti uzorak, a zatim opada sa svakim daljim dodavanjem. Iz toga se zaključuje da dodavanje manjih količina pepela poboljšava svojstva gume povećavajući vrednosti prekidnog izduženja, međutim, ukoliko se prekorači neka optimalna koncentracija, dolazi do pogoršanja mehaničkih svojstava. Pretpostavka je da uzrok slabljenja strukture gume i ovde leži u stvaranju agregata i aglomerata dodatog pepela, kao i smanjenju gustine umreženosti sa većim sadržajem punila u smeši, što nepovoljno utiče na sveukupnu strukturu gume i njena mehanička svojstva [121, 123]. Ovaj zaključak nam je koristan opet samo u slučaju ako bismo povećavali koncentraciju pepela preko 20 phr, jer promene prekidnog izduženja koje izaziva dodatak od 20 phr pepela nisu značajne u odnosu na uzorak bez pepela. Opadajući trend prekidnog izduženja sa dodatkom pepela ljuske pirinča u gumu, ukazuje na to da čestice pepela redukuju mobilnost ili deformabilnost površine gumene faze [199]. Pri dodavanju letećeg pepela u elastomernu matricu zabeležen je takođe početni porast prekidnog izduženja, kao i u ovim eksperimentima, i to pri parcijalnom dodatku letećeg pepela do 10 phr [121].

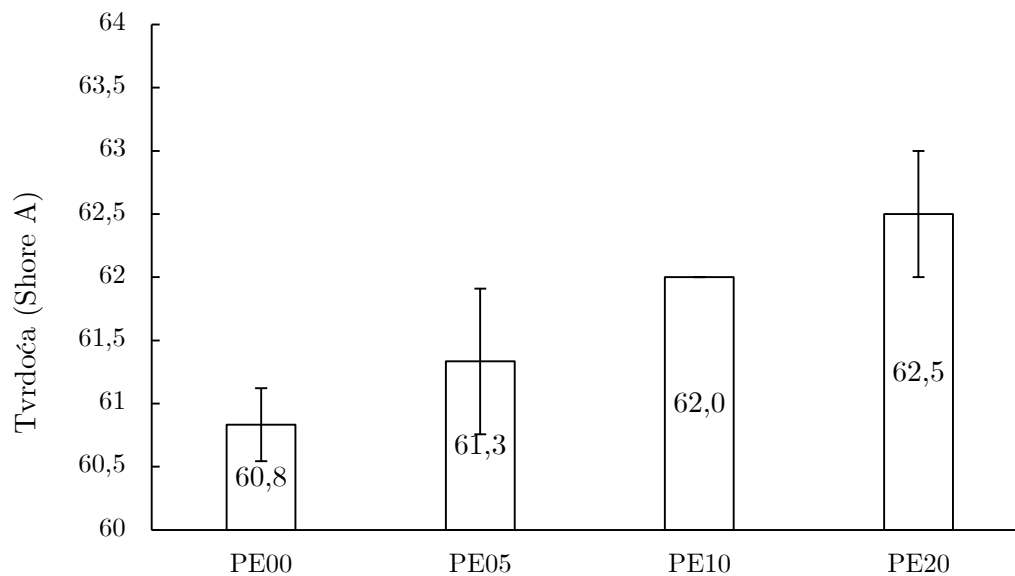
Od mehaničkih svojstava je dalje ispitivana tvrdoća, merena na 3 epruvete i izražena u jedinicama po Šoru, Shore A. Rezultati su prikazani u Tabeli 5.14.

Tabela 5.14 Tvrdoća uzoraka gume sa različitim sadržajem pepela, Shore A

Tvrdoća				Srednja vrednost	Standardna devijacija
	I	II	III		
PE00	60,5	61	61	60,8	0,289
PE05	61	62	61	61,3	0,577
PE10	62	62	62	62	0
PE20	62	62,5	63	62,5	0,5

Na osnovu rezultata iz Tabele 5.14, zaključuje se da značajnih razlika u vrednostima tvrdoće uzoraka sa različitim koncentracijama pepela nema, jer razlike ± 2 Shore A spadaju u grešku proizvođačke specifikacije. Ipak, trend rasta tvrdoće postoji, kao što se vidi sa Slike 5.37, što ukazuje na to da daljim dodavanjem pepela razlike u tvrdoći mogu preći u značajne. Uzrok

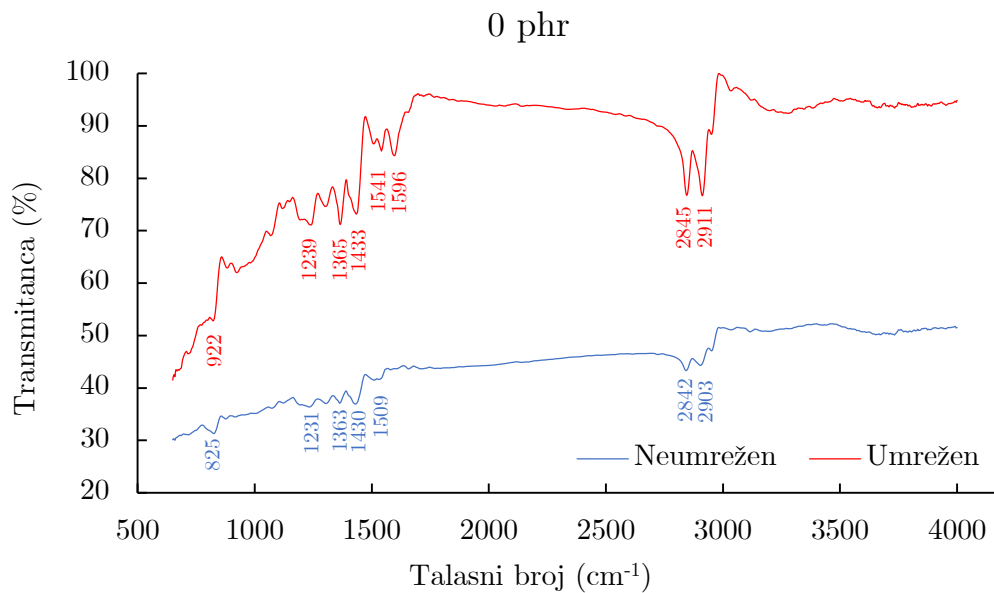
porasta tvrdoće sa dodatkom pepela je jednostavno veći sadržaj rigidnih komponenti, u koje spada pepeo, u smeši za proizvodnju gume [193]. Isti trend je zabeležen i u radovima koji su ispitali dodatak pepela ostataka šećerne trske i ljuske pirinča u gumu [193, 199], dok je pri dodatku letećeg pepela u gumu tvrdoća ostala nepromenjena [121].



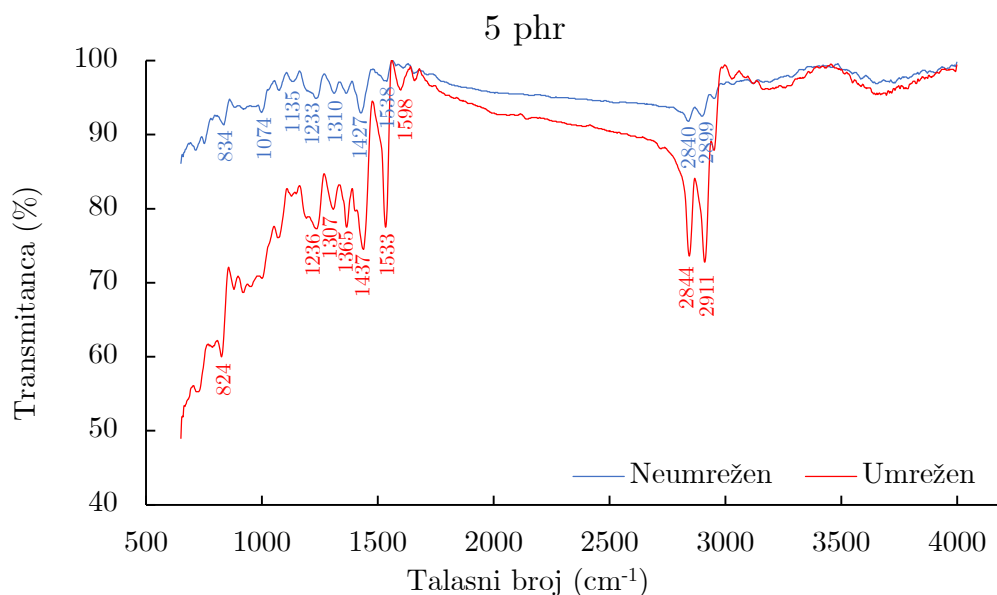
Slika 5.37 Tvrdoća gume sa različitim sadržajem pepela (Shore A), sa standardnom devijacijom

5.2.5 Analiza funkcionalnih grupa dobijene gume

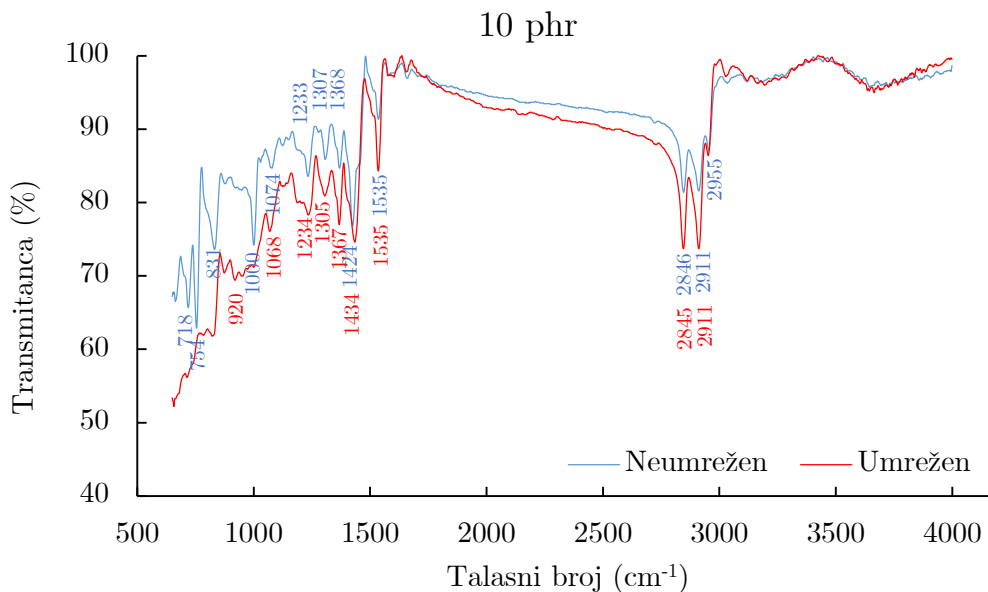
U cilju kvalitativne karakterizacije funkcionalnih grupa uzoraka gume bez pepela i sa različitim sadržajem pepela, snimljeni su FTIR spektri svih uzoraka pre i nakon umrežavanja. Dobijeni FTIR spektri uzoraka sa različitim sadržajem pepela pre i posle umrežavanja, prikazani su na slikama 5.38-5.41.



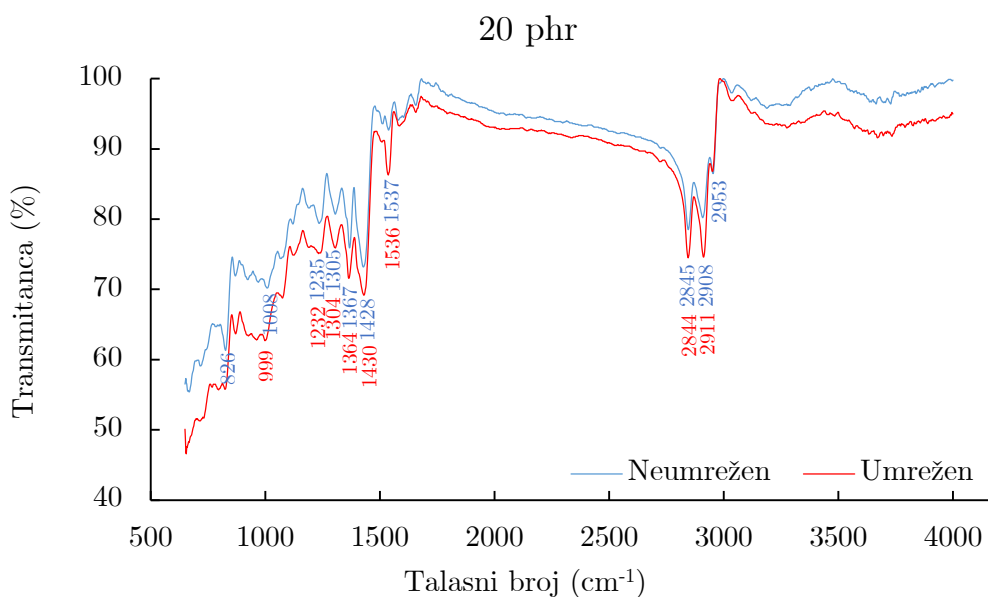
Slika 5.38 FTIR spektar uzorka gume sa 0 phr pepela



Slika 5.39 FTIR spektar uzorka gume sa 5 phr pepela



Slika 5.40 FTIR spektar uzorka gume sa 10 phr pepela



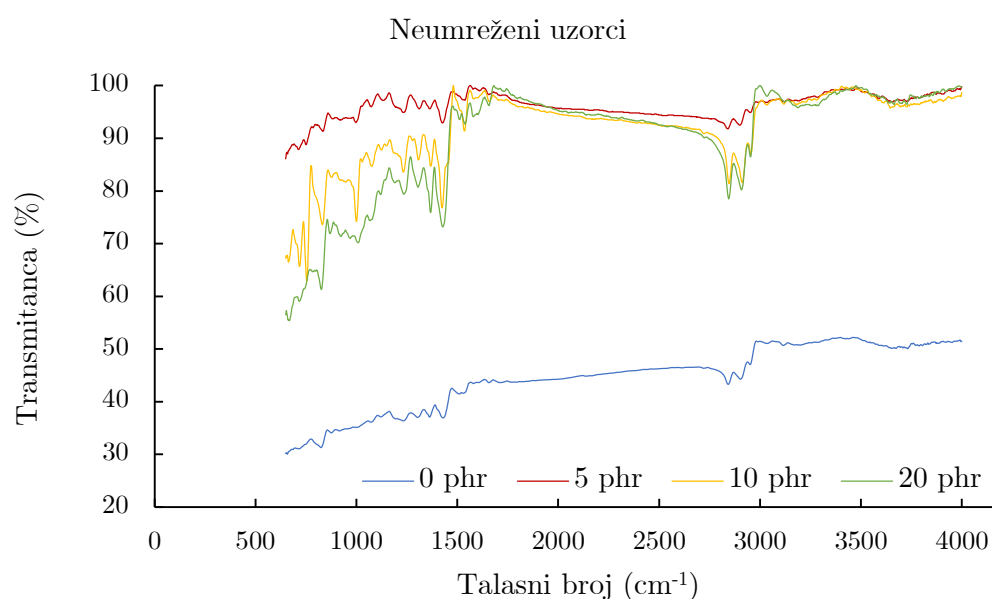
Slika 5.41 FTIR spektar uzorka gume sa 20 phr pepela

Na spektrima uzoraka zabeleženi su uobičajeni pikovi koji se javljaju kod gume od prirodnog kaučuka. Svi uzorci imaju karakterističan pik na talasnom broju 2911 cm^{-1} , koji odgovara vibraciji istezanja alifatične C-H veze, i u blizini pik $2844\text{-}2845 \text{ cm}^{-1}$, koji odgovara vibracijama istezanja C-C veze [200]. Dalje, svi uzorci beleže pik na oko 1536 cm^{-1} , koji se odnosi na vibracije istezanja i deformacije N-H veze. Pik sa talasnim brojem u opsegu $1430\text{-}1437 \text{ cm}^{-1}$ se nalazi takođe kod svih uzoraka i odgovara Si-O, Al-O i Si-O-Al vezama [201]. Na talasnim brojevima oko 1367 cm^{-1} beleže se pikovi koji odgovaraju simetričnim vibracijama savijanja CH_3 , zahvaljujući prisustvu propilen-grupe [122]. Na 1307 cm^{-1} beleži se pik koji odgovara N-H i C-N vezama, dok pik na talasnom broju 1235 cm^{-1} odgovara deformacionoj vibraciji $-\text{CH}_2$ frekvenciji („seckanje“) u SiCH_2 strukturu [202].

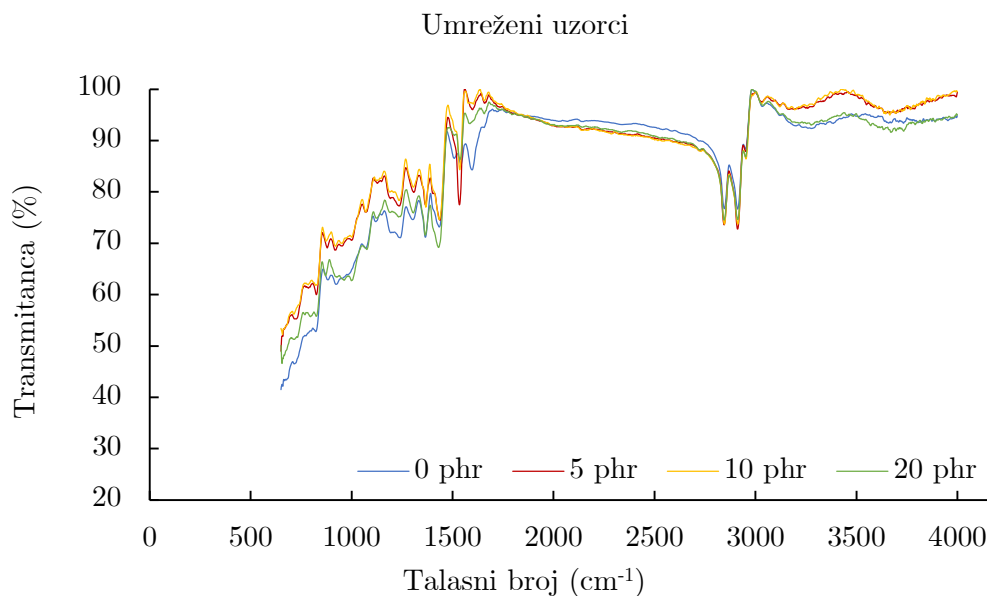
Da bi bilo uočljivije da li dodatak pepela ima ili nema uticaja na kvalitativnu strukturu funkcionalnih grupa, na Slikama 5.42 i 5.43 je dat uporedni prikaz spektara sva četiri uzorka gume, neumreženih i umreženih, redom.

Kada su u pitanju neumreženi uzorci, odnosno namešana smesa kaučuka i dodataka pre podvrgavanja procesu vulkanizacije, može se primetiti da se uzorak koji ne sadrži pepeo razlikuje po intenzitetu pikova od uzoraka koji sadrže pepeo, mada se između uzoraka sa različitim sadržajem pepela ne može utvrditi značajna razlika između talasnih brojeva i intenziteta pikova.

Kod umreženih uzoraka više nije uočljiva razlika ni između uzorka bez pepela i ostala tri uzorka, tako da se može izvesti zaključak da dodatak pepela ne remeti značajno strukturu proizvedene gume i da se kvalitativni sadržaj funkcionalnih grupa ne menja značajno sa dodatkom pepela u ispitivanom opsegu.



Slika 5.42 FTIR spektri neumreženih uzoraka



Slika 5.43 FTIR spektri umreženih uzoraka

5.2.6 Izluživanje jona bakra iz dobijene gume

Ugradnja pepela koji sadrži teške metale u strukturu gume je sa ekološkog stanovišta veoma zanimljiv pristup rešavanju problema toksičnog otpada iz procesa adsorpcije, prvenstveno zato što se ugradnjom štetnih supstanci u strukturu gume one trajno imobilisu iz životne sredine. Na taj način se sprečava da toksične supstance dospeju u vodu i zemljište, odakle mogu putem lanca ishrane da dospeju do najrazličitijih živih organizama. U dosadašnjim eksperimentima je dokazano da dodatak pepela u smesu za proizvodnju gume ne utiče značajno na elastične i mehaničke osobine gotovog proizvoda u odnosu na proizvod bez dodatka pepela, što je prvi preduslov za primenu ove ideje. Takođe je ustanovljeno da dodatak pepela utiče na početak vulkanizacije odnosno energiju aktivacije, što u gumarskoj industriji u zavisnosti od vrste proizvoda može da bude čak i poželjno svojstvo. Ostalo je još samo da se utvrdi koliko je vezivanje toksičnih supstanci, u ovom slučaju jona Cu(II), zaista čvrsto i trajno, odnosno, da li se i u kojoj meri joni bakra izlužuju iz gume u kontaktu sa vodom.

Iako se ovde radi o proizvodnji novih proizvoda, to istovremeno predstavlja i imobilizaciju opasnog otpada, tako da bi se izluživanje ispitivalo na principu procene izluživanja iz otpada koji se odlazu na deponiju [203]. Metode kojima se ovo ispituje nisu standardizovane i širom sveta se ulažu veliki naponi da se one harmonizuju. Najveći problem predstavlja raznolikost uslova sredine pod kojima bi došlo do izluživanja različitih količina zagađujućih materija u životnu sredinu, pa je zato danas razvijen veliki broj testova i test-procedura za izluživanje od strane nacionalnih regulatornih tela [204–206].

U ovom radu su sprovedeni eksperimenti izluživanja jona bakra iz 1 g gume, u 200 mL demineralizovane vode, tokom 90 minuta, 24 časa i 7 dana, kao što je objašnjeno u poglavlju 4.2.4. Rezultati su prikazani u Tabeli 5.15.

Tabela 5.15 Izluživanje Cu(II) iz gume sa različitim sadržajem pepela

Vreme izluživanja	PE00		PE05		PE10		PE20	
	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	%
90 min	<0,9	<0,001	1,015	0,003	2,893	0,005	<0,9	<0,001
24 h	<0,9	<0,001	1,653	0,005	7,721	0,012	4,08	0,003
7 dana	<0,9	<0,001	2,233	0,007	2,072	0,003	6,46	0,005

Na osnovu koncentracije bakra u pepelu, koja iznosi 193,61 mg po gramu pepela, zatim mase pepela u svakom uzorku (podaci su dati u Tabeli 4.2), može se izračunati količina bakra u 1 g svake vrste uzorka. Za uzorke gume koji sadrže 0, 5, 10 i 20 phr pepela, ona iznosi 0, 6,56, 12,7 i 23,82 mg bakra po gramu gume, redom. Na osnovu ovih podataka i dobijene koncentracije izluženog bakra u vodenom rastvoru (Tabela 5.15), može se izračunati procenat bakra koji je iz gume prešao u vodeni rastvor. Kao što se na osnovu rezultata vidi, procenat izluženog bakra je veoma nizak. Kreće se u intervalu od manje od 0,001% do najviše 0,012%, što se može smatrati skoro zanemarljivim.

Kada se dobijeni rezultati uporede sa sličnim ispitivanjima, može se takođe zaključiti da je izluživanje bakra iz gume zanemarljivo malo. Abdul Kadir i saradnici [207] su ispitivali izluživanje jona bakra iz penastog betona u koji je dodato 3, 6 i 9% pepela dobijenog spaljivanjem otpadne gume, što odgovara redu veličine dodatka pepela u uzorke gume ispitane u ovom radu (3,34, 6,56 i 12,30%). Pepeo otpadne gume sadrži određenu količinu teških metala, za bakar su utvrdili da ona iznosi $787 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, što je daleko manje od sadržaja bakra u pepelu dobijenom spaljivanjem biosorbenata zasićenih jonima bakra ($193\ 610 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Iz uzoraka betona sa navedenim sadržajem pepela izlužilo se u toku 7 dana 48,8, 21,2 i $74,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, redom, dok su vrednosti dobijene za isto vreme izluživanja bakra iz gume iznosili 446, 414 i $1292 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, redom. Kada se uzme u obzir podatak da je početna koncentracija bakra u pepelu ugrađenom u beton bila približno 240 puta maja nego u pepelu ugrađenom u gumu, zaključuje se da guma procentualno izlužuje daleko manje bakra nego beton.

U nedostatku radova koji testiraju izluživanje teških metala iz gume u koju je dodat pepeo koji ih sadrži, dobijeni rezultati se mogu porediti i sa izluživanjem teških metala iz solidifikovanog i stabilizovanog sedimenta koji sadrži povećane koncentracije različitih teških metala – As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn [208]. Test izluživanja sproveden u ovom radu, a koji je sličan testu izvedenom u ovim istraživanjima jer ispituje izluživanje u vodu, pokazao je da se koncentracije jona bakra izluženih u vodu iz sedimenta koji se smatra stabilizovanim kreću u intervalu $41\text{--}263 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ove koncentracije, izlužene za 24 h, jesu manje od koncentracija izluženih iz gume u istom periodu ($331\text{--}1544 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), ali i ovde treba imati u vidu različite početne koncentracije bakra i količinu vode koja je korišćena za izluživanje, tako da rezultati mogu biti samo veoma ugrubo poređeni. Ipak, prema važećoj zakonskoj regulativi koja je korišćena i u ovom radu [188], dobijene izlužene količine bakra iz gume ($<2000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) svrstale bi ovaj proizvod pri njegovom odlaganju u inertan otpad, a svakako i u neopasan, u koji spada otpad koji sadrži do $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ bakra. Iz toga sledi da bi i korišćenje proizvoda od gume sa dodatkom pepela koji sadrži teške metale bilo bezbedno po okolinu.

Kada je u pitanju zakonska regulativa koja se odnosi na emisiju štetnih supstanci u životnu

sredinu, u našoj zemlji ovu oblast reguliše, između ostalih, Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje [45]. Ova uredba propisuje granične vrednosti emisije (GVE) određenih kategorija ili grupa zagađujućih supstanci koje se putem tehnoloških i drugih otpadnih voda ispuštaju u javnu kanalizaciju ili neposredno u prirodne recipijente. Otpadne vode su kategorisane po poreklu, odnosno vrsti tehnološkog procesa u kojem nastaju, a na osnovu specifičnosti procesa i količine otpadnih voda koje se generišu u njima definisane su granične vrednosti emisije za različite zagađujuće supstance. U Tabeli 5.16 su navedeni neki primeri iz Uredbe [45] koji definišu GVE u vode za bakar.

Osim emisije jona teških metala u prirodnu sredinu putem pojedinih tehnoloških otpadnih voda, otpadne vode koje ih sadrže mogu biti poreklom od odlaganja otpada na površinu zemljišta. Iako Pravilnik o načinu i postupku upravljanja otpadnim gumama [209] nalaže da se otpadne gume ne smeju odlagati na deponiju, sličnost deponijskih otpadnih voda i otpadnih voda koje nastaju u kontaktu vode sa pneumaticima koji sadrže pepeo teških metala ogleda se u tome što će i jedne i druge otpadne vode nastajati povremeno, u periodima atmosferskih padavina. Zbog toga su u Tabeli 5.16 prikazane i GVE za bakar otpadnih voda od odlaganja otpada na površini, što je takođe definisano gore pomenutom Uredbom. Kao što se vidi na primerima prikazanim u Tabeli 5.16, granične vrednosti emisije bakra u prirodne recipijente putem različitih vrsta tehnoloških otpadnih voda i procednih otpadnih voda od odlaganja otpada na površinu, kreću se od 10 do 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, što je veće od najveće količine izluženog bakra iz gume (7,72 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Ova koncentracija izluženog bakra postaje skoro irelevantna kada se sagledaju očekivane količine voda na koje se ove koncentracije odnose, odnosno njihovi zapreminski protoci. Naime, GVE zagađujućih supstanci definisane Uredbom odnose se na otpadne vode koje u velikim količinama nastaju u industrijskim procesima, i velikim zapreminskim protocima se svakodnevno ispuštaju u prirodne recipijente, dok je količina vode u koju bi se eventualno izlužila određena količina bakra iz proizvoda od gume neznatna. Na primer, ukoliko bi se guma koja sadrži pepeo koristila za proizvodnju pneumatika, dolazila bi povremeno u kontakt sa malom količinom vode na vlažnom kolovozu u slučaju kiše ili otapanja snega. Zapreminski protok atmosferske otpadne vode sa mokrog kolovoza koja ima izvesnu koncentraciju izluženog bakra svakako ne može da se poredi sa količinama otpadne vode koja se svakodnevno ispušta u prirodne vodotokove iz, recimo, objekata i postrojenja za proizvodnju obojenih metala, tako da bi, čak i kada bi koncentracije bakra po litri ovih voda bile približne, ukupan uticaj na okolinu bio manji.

Nakon radnog veka proizvoda od gume, oni svakako postaju posebni tokovi otpada [210], a gume koje sadrže pepeo sa jonima teških metala će spadati u posebne tokove otpada koji imaju opasne karakteristike. Koja će biti dalja sudbina teških metala imobilisanih u gumi zavisi od toga kako će se one dalje tretirati. Ukoliko se gume recikliraju, joni teških metala će i dalje ostati imobilisani u novoprodučenom predmetu od gume, a u slučaju njihovog spaljivanja, joni teških metala će ostati u pepelu, koji se dalje mora tretirati kao opasan otpad. Iako Pravilnik o načinu i postupku upravljanja otpadnim gumama [209] predviđa samo do 20% korišćenja otpadnih guma u energetske svrhe, od ukupne količine prikupljenih guma, a to podupiru i podsticajne mere za ponovnu upotrebu i korišćenje gume, koje su 5 puta veće od podsticajnih mera za spaljivanje gume [211], to ipak može predstavljati problem ako se gume koje sadrže teške metale spaljuju sa neopasnim otpadom. Zbog toga bi bilo preporučljivo da se gume koje sadrže teške metale obeleže odgovarajućom oznakom koja bi olakšala odluku o njihovom tretmanu nakon prestanka

Tabela 5.16 Granične vrednosti emisije bakra za neke tehnološke otpadne vode [45]

Tehnološke otpadne vode	GVE Cu (mg·L ⁻¹)
Otpadne vode iz termoenergetskih postrojenja (nakon odsumporavanja, pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama)	0,01
Otpadne vode iz termoenergetskih postrojenja koja koriste ugalj kao energetska gorivo (pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama)	0,05
Otpadne vode iz objekata i postrojenja za proizvodnju i finalnu obradu obojenih metala (pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona)	0,5
Otpadne vode iz objekata i postrojenja za proizvodnju stakla i sintetičkih mineralnih vlakana (pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona)	0,5
Otpadne vode iz objekata i postrojenja za proizvodnju keramičkih proizvoda	0,1
Otpadne vode iz objekata i postrojenja za proizvodnju organskih hemijskih proizvoda	0,5
Otpadne vode iz postrojenja i pogona za preradu i proizvodnju tekstila	0,5
Otpadne vode iz postrojenja i pogona za proizvodnju poluprovodnika; GVE u elektrohemijskim procesima	0,5
Otpadne vode iz postrojenja za biološki tretman otpada	0,5
Procedne otpadne vode od odlaganja otpada na površinu	0,5

upotrebe proizvoda od gume.

Iz svega navedenog se može zaključiti da se pepeo zasićen jonima bakra može koristiti kao punilo u proizvodnji gume, jer:

- ne utiče na mehanička i elastična svojstva gotovog proizvoda;
- u izvesnoj meri olakšava i unapređuje tehnološki proces povećanjem energije aktivacije vulkanizacije, što je posebno od značaja u slučaju proizvodnje velikih proizvoda od gume i
- ugradnjom pepela u strukturu gume bakar se imobilizuje iz životne sredine i isključuje iz procesa kruženja materije u prirodi, jer se u kontaktu sa vodom iz gume izlučuje zanemarljivo mala količina vezanog bakra.

6 Zaključak

Izluženi rezanci šećerne repe nastaju u velikim količinama kao sporedni proizvod u industriji šećera. Iako se već koriste za ishranu stoke i proizvodnju bioetanola, njihova velika potencijalna primena leži, između ostalog, u mogućnosti adsorpcije teških metala pri tretmanu otpadnih voda koje imaju povećan sadržaj ovih zagađujućih supstanci. Kako je danas velika potražnja za novim, jeftinijim adsorbentima, a imajući u vidu njihovu laku dostupnost, nisku cenu i već u literaturi dokumentovan zadovoljavajuć kapacitet adsorpcije teških metala u šaržnim uslovima, ovaj biološki materijal primenjen je za adsorpciju u kontinualnim uslovima. Adsorpcija u koloni je sa stanovišta praktične primene daleko interesantniji pristup, ali je, kao svaki dinamički proces, komplikovanija za modelovanje i optimizaciju, koji su osnovni preduslov efikasne i ekonomične praktične primene.

Kako bi se utvrdile adsorpcione karakteristike ovog materijala, sprovedena su detaljna ispitivanja kontinualne biosorpcije jona teških metala, i došlo se do sledećih zaključaka:

- Izluženi rezanci šećerne repe mogu uspešno da se koriste kao efikasan, jeftin i u raznim podnebljima široko rasprostranjen adsorbent za uklanjanje jona teških metala iz vode u dinamičkim uslovima;
- Zasnovano na dobijenim asimetričnim prevojnima krivama koje opisuju adsorpcioni proces, pretpostavljeno je da se proces odvija u dve faze, tokom kojih dominiraju različiti mehanizmi adsorpcije.
- Na osnovu ove pretpostavke predložen je novi matematički model koji opisuje asimetričnu prevojni krivu, nazvan paralelni sigmoidalni model.
- Novi matematički model je pokazao bolje poklapanje sa eksperimentalno dobijenim podacima – najnižu prosečnu sumu kvadrata odstupanja ($SS_{er}=3,6 \cdot 10^{-3}$) i najviši prosečni

koeficijent determinacije ($R^2=0,9989$) – u odnosu na dva poznata matematička modela koja se široko koriste za opisivanje procesa adsorpcije u koloni sa nepokretnim slojem, Boart-Adamsovog modela i modela doze i odziva.

- Da je zaključak o dvostepenom procesu adsorpcije, odnosno procesu sastavljenom od dve faze u kojima kinetiku procesa određuju različiti mehanizmi ispravan, dokazano je matematičkim raščlanjivanjem procesa na komponente koje u zbiru daju dobijenu kumulativnu krivu, predstavljanjem prvog izvoda modela, odnosno brzine procesa, izračunavanjem trenutka kada različiti fenomeni dostižu svoju maksimalnu brzinu, kao i trenutka kada dolazi do smene dva fenomena.
- Analiziranjem promene efikasnosti procesa adsorpcije tokom vremena uočeno je da do jedne tačke ona polako opada, da bi nakon te tačke počela da opada naglo. Daljom analizom je utvrđeno da se nagli pad efikasnosti procesa dešava upravo u trenutku kada dolazi do smene dominacije jednog mehanizma adsorpcije u odnosu na drugi, odnosno u trenutku kada se brzine oba fenomena izjednače; ovo vreme je nazvano kritično vreme i obeleženo sa τ_{eq} . Zaključak koji se izvodi iz ovog saznanja jeste da je adsorpcija efikasna dok se proces odvija zahvaljujući prvom fenomenu. Ovaj mehanizam je odgovoran za brzo vezivanje jona za lako dostupna aktivna mesta, čime je propuštanje jona bakra kroz kolonu zanemarljivo i efikasnost adsorpcije se održava na visokom nivou, iznad 90%. Nakon izjednačavanja brzina u tački τ_{eq} , adsorbent je već delimično zasićen, dominaciju u procesu vezivanja preuzima II fenomen, kolona počinje da propušta izvesnu količinu jona bakra čime njihova koncentracija u efluentu raste i efikasnost procesa počinje naglo da opada. Uočeni smisao kritičnog vremena ima veoma veliki praktični značaj, jer se, uzimajući u obzir bolje iskorišćenje adsorbenta, proces umesto do tačke proboja može voditi do tačke kritičnog vremena, jer je do ove tačke efikasnost procesa još uvek na zadovoljavajuće visokom nivou.
- Zbog uočenog značaja novodefinisane veličine kritičnog vremena, ona je odabrana kao izlazni parametar za optimizaciju procesa. Cilj procesa optimizacije, koji je vršen metodom odzivne površine (RSM) i veštačkih neuronskih mreža (ANN), bio je da se vrednosti ulaznih parametara podese tako da se dobije maksimalno moguća vrednost kritičnog vremena.
- Nezavisno promenljive veličine korišćene pri optimizaciji procesa bile su koncentracija ulaznog rastvora jona bakra, njegova pH vrednost i masa korišćenog adsorbenta; koncentracija ulaznog rastvora je pokazala najveći i to negativan uticaj na kritično vreme, odnosno što je koncentracija ulaznog rastvora veća, to je kritično vreme manje. Ovaj rezultat je dobijen primenom obe metodologije, RSM i ANN.
- Masa adsorbenta je imala suprotan efekat na odabrani izlaz, tj. ispoljila je pozitivan uticaj na kritično vreme, što su takođe pokazala oba pristupa, i RSM i ANN.
- Kada je u pitanju uticaj nezavisno promenljive veličine pH napojnog rastvora, na odabrani izlaz, primenom metodologije odzivne površine dobijeno je da ova promenljiva u ispitivanom opsegu nema značaja na kritično vreme, dok je metodologija veštačkih neuronskih mreža kvantifikovala i taj mali uticaj pH, pa se vidi da ova veličina ima veoma slab pozitivan uticaj na kritično vreme.
- Prema ANN metodi, najveća vrednost kritičnog vremena (341,4 min) se dobija pri sledećim uslovima: $C_0=50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_a=12 \text{ g}$ i pH 4,53, dok je prema RSM najveći odziv 314,8 min

i dobija se pri istim vrednostima koncentracije napojnog rastvora i doze adsorbenta, dok se pH smatra irelevantnim faktorom u korišćenom opsegu merenja.

- Kako bi se utvrdilo da li je dvostepeni mehanizam adsorpcije karakteristika adsorbenta adsorbata ili nekog drugog faktora, izvedene su dodatne analize biosorpcije jona bakra na još dva lignocelulozna biljna materijala – piljevini drvetu topole i pšeničnoj slami. Rezultati su pokazali da se proces i u ova dva slučaja sastoji iz dva dela, ali da je jedan mehanizam daleko dominantniji od drugog (vrednosti faktora p se kreću oko 0,85, za razliku od njegovih vrednosti dobijenih za IRR koji iznose približno 0,4). Samim tim je daleko teže uočiti dvofaznu prirodu procesa i on se najčešće aproksimira jednofaznim.
- Pored adsorpcije jona bakra, ispitana je i biosorpcija jona šestovalentnog hroma izluženim rezancima šećerne repe, i ostalo je neutvrđeno da li se ovaj proces sastoji iz dve faze ili ne, i to iz razloga što zbog visoke pH vrednosti nije bilo moguće dobiti ispravne eksperimentalne podatke na početku procesa. Naime, adsorpcija jona šestovalentnog hroma u velikoj meri zavisi od pH vrednosti sredine, i to tako da je efikasna na veoma niskim pH vrednostima, pH 1-2, već na pH 3 adsorpcija slabi, dok je na pH iznad 4 gotovo potpuno blokirana. Iako je pH napojnog rastvora korišćenog u eksperimentu iznosila 2, u kontaktu rastvora sa čistim adsorbentom došlo je do početnog rasta pH vrednosti do iznad 4, tako da se u početku procesa adsorpcija nije ni dešavala, i hrom je nesmetano izlazio iz kolone. Kako se sloj adsorbenta ispirao rastvorom, pH se snizila do podešenih 2, i tek tada je započeo proces vezivanja Cr(VI) za aktivna mesta u sloju adsorbenta, tako da dalji tok adsorpcije prati karakterističnu S krivu. Međutim, zbog početne blokade adsorpcije visokom pH vrednošću, ne može se utvrditi da li bi se ona takođe odvijala kao izrazito dvofazni proces, kao dvofazni proces koji se može aproksimirati jednofaznim, ili kao jednofazni proces.
- FTIR spektri IRR, piljevine topole i pšenične slame pokazali su veliki broj adsorpcionih pikova, što ukazuje na heterogenost i kompleksnost strukture ovih materijala i prisustvo različitih funkcionalnih grupa, kao što su hidroksilne, karboksilne, karbonilne, amino, amido, i druge. Razlike između FTIR spektara adsorbenata pre i nakon adsorpcije se ogledaju prvenstveno u smanjenju intenziteta pikova koji odgovaraju hidroksilnim, karboksilnim i karbonilnim grupama, pa se pretpostavlja da pretežno ove grupe učestvuju u procesu vezivanja jona bakra.

U cilju rešavanja problema odlaganja iskorišćenog adsorbenta zasićenog teškim metalima, koji kao takav predstavlja toksičan otpad, pepeo dobijen spaljivanjem IRR zasićenim jonima bakra iskorišćen je kao punilo u proizvodnji gume. Praćenjem procesa proizvodnje i analizom različitih svojstava gume sa dodatkom različite količine pepela, došlo se do sledećih zaključaka:

- Primenjen novi pristup modelovanju procesa vulkanizacije uspešno opisuje kinetiku umrežavanja kaučukove smeše.
- Praćenjem procesa vulkanizacije kaučukove smeše sa različitim sadržajem pepela, ustanovljeno je da dodatak pepela utiče na vulkanizaciju tako što odlaže početak procesa povećavajući energiju aktivacije hemijske reakcije umrežavanja. Ovo svojstvo gume sa dodatkom pepela može u gumarskoj industriji da bude veoma korisno i dobrodošlo, i to

kada su u pitanju proizvodi većih dimenzija. Naime, pri proizvodnji određenih proizvoda od gume neretko se dešava da proces vulkanizacije započne pre nego što je sirova guma u potpunosti ispunila kalupe, što je problem koji najčešće rezultuje škartom. Dodatak pepela koji odlaže početak vulkanizacije ostavlja sirovoj gumi više vremena da se rasporedi u kalupe pre nego što započne proces umrežavanja, ne povećavajući značajno njegovu viskoznost.

- Analizom mehaničkih i elastičnih svojstava gume, kao što su zatezna čvrstoća, prekidno izduženje, zatezni napon pri izduženju 100% i 300% i tvrdoća, ustanovljeno je da dodatak pepela ne utiče značajno na ova svojstva gume sa dodatkom pepela u odnosu na svojstva gume koja ne sadrži pepeo.
- Analizom FTIR spektara uzoraka gume sa različitim sadržajem pepela i bez pepela utvrđeno je da između svih ispitanih uzoraka nema značajne razlike u kvalitativnoj strukturi gume.
- Ispitivanjem da li i u kojoj meri gotovi proizvodi od gume sa dodatkom pepela izlužuju ugrađeni bakar u kontaktu sa vodom, utvrđeno je da se bakar izlužuje u malim količinama, koje iznose od manje od 0,001% do najviše 0,012% od količine ugrađenog bakra. Ovi procenti su zanemarljivo mali u odnosu na količinu bakra koja ostaje trajno vezana u strukturi gume, a takođe je manja i od zakonom propisanih graničnih vrednosti emisije bakra otpadnih voda od odlaganja otpada na površini.

Kao opšti zaključak ove doktorske disertacije treba istaći da se izluženi rezanci šećerne repe mogu uspešno koristiti za uklanjanje jona teških metala iz vode u procesu kontinualne adsorpcije, proces se može uspešno modelovati novim paralelnim sigmoidalnim modelom i optimizovati novodefinisanom veličinom nazvanom kritično vreme adsorpcionog procesa, a nakon iskorišćenja adsorbenta on se može spaljivati i pepeo bezbedno ugraditi u proizvode od gume, pri čemu se ostvaruju poboljšanja tehnološkog procesa proizvodnje gume, trajno rešava pitanje odlaganja toksičnog otpada iz procesa adsorpcije i dobijaju proizvodi sa dodatkom vrednošću neumanjenog kvaliteta.

7 Literatura

- [1] WHO, UNICEF. Progress on Drinking Water, Sanitation and hygiene. *World Health Organization, Geneva*, 2017.
- [2] H. Bradl. *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*. Elsevier, Academic Press, 2005.
- [3] S. Priti, P. Biswajit. Assessment of heavy metal pollution in water resources and their impacts: A review. *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 3(8), 671–675, 2016.
- [4] J. Duffus. Heavy Metals - A meaningless term? IUPAC technical report. *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807, 2002.
- [5] EPA. EPA's Terms of Environment. *U.S. Environmental Protection Agency*, 2000.
- [6] R. Gautam, S. Sharma, S. Mahiya, M. Chattopadhyaya. *Heavy Metals In Water : Presence, Removal and Safety, Chapter 1: Contamination of heavy metals in aquatic media: transport, toxicity and technologies for remdiation*. The Royal Society of Chemistry, 2014.
- [7] C. Garbisu, I. Alkorta. Basic concepts on heavy metal soil bioremediation. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 3(1), 58–66, 2003.
- [8] H. Ali, E. Khan, M. A. Sajad. Phytoremediation of heavy metals — Concepts and applications. *Chemosphere*, 91(7), 869–881, 2013.
- [9] P. Tchounwou, G. Clement, A. Patlolla, D. Sutton. *Heavy Metals Toxicity and the Environment*. Springer, Basel, molecular, edition, 2012.
- [10] F. Fernández-Luqueño, F. López-Valdez, P. Gamero-Melo, S. Luna-Suárez, E. N. Aguilera-González, A. Martínez, d. S. G.-G. María, G. Hernández-Martínez, R. Herrera-Mendoza, A. Álvarez-Garza, I. R. Pérez-Velázquez. Heavy metal pollution in drinking water - a global risk for human health: A review. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 7(7), 567–584, 2013.
- [11] G. Choppala, Saifullah, N. Bolan, S. Bibi, M. Iqbal, Z. Rengel, A. Kunhikrishnan, N. Ashwath, Y. S. Ok. Cellular mechanisms in higher plants governing tolerance to cadmium toxicity. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 33(5), 374–391, 2014.
- [12] O. Akpor, M. Muchie. Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: Processes and applications. *International Journal of Physical Sciences*, 5(12), 1807–1817, 2010.
- [13] M. Čujić. *Radionuklidi i teški metali u zemljištu u okolini termoelektrane "Nikola Tesla"u Obrenovcu: Faktori koji utiču na njihovu migraciju - prostorna distribucija - procena radijacionog uticaja na živi svet*. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2016.

- [14] S. Das, R. Raj, N. Mangwani, H. R. Dash, J. Chakraborty. *Microbial Biodegradation and Bioremediation, Heavy Metals and Hydrocarbons: Adverse Effects and Mechanism of Toxicity*. Elsevier, Academic Press, 2014.
- [15] G. Zaikov, L. Weisfeld, E. Lisitsyn, S. Bekuzarova. *Heavy Metals and Other Pollutants in the Environment*. Apple Academic Press, Inc., 2017.
- [16] R. Wuana, F. Okiyeimen. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Network, ISRN Ecology*, 1–20, 2011.
- [17] A. Alvarez, J. M. Saez, J. S. Davila Costa, V. L. Colin, M. S. Fuentes, S. A. Cuozzo, C. S. Benimeli, M. A. Polti, M. J. Amoroso. Actinobacteria: Current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals. *Chemosphere*, 166, 41–62, 2017.
- [18] S. Czarnecki, R.-A. Doring. Influence of long-term mineral fertilization on metal contents and properties of soil samples taken from different locations in Hesse, Germany. *Soil*, 1, 23–33, 2015.
- [19] N. Sarwar, M. Imran, M. R. Shaheen, W. Ishaque, M. A. Kamran, A. Matloob, A. Rehim, S. Hussain. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. *Chemosphere*, 171, 710–721, 2017.
- [20] A. Cristaldi, G. O. Conti, E. H. Jho, P. Zuccarello, A. Grasso, C. Copat, M. Ferrante. Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 309–326, 2017.
- [21] Q. Wu, J. Y. Leung, X. Geng, S. Chen, X. Huang, H. Li, Z. Huang, L. Zhu, J. Chen, Y. Lu. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals. *Science of The Total Environment*, 506-507, 217–225, 2015.
- [22] L. Wang, J. P. Chen, Y.-T. Hung, N. Shammass. *Heavy Metals in the Environment*. CRC Press LLC, 2009.
- [23] M. Šćiban. *Biosorpcija teških metala iz vode*. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2013.
- [24] V. Cuculić, N. Cukrov, Ž. Kwokal, M. Mlakar. Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 81(3), 311–320, 2009.
- [25] R. Kastori. *Teški metali u životnoj sredini*. Naučni Institut za Ratarstvo i Povrtarstvo Novi Sad, Novi Sad, 1997.
- [26] A. García-Sánchez, F. Contreras, M. Adams, F. Santos. Atmospheric mercury emissions from polluted gold mining areas (Venezuela). *Environmental Geochemistry and Health*, 28(6), 529–540, 2006.
- [27] J. H. Mol, J. S. Ramlal, C. Lietar, M. Verloo. Mercury contamination in freshwater, estuarine, and marine fishes in relation to small-scale gold mining in Suriname, South America. *Environmental Research*, 86(2), 183–197, 2001.

- [28] D. Kukić. *Biosorpcija jona teških metala iz vode izluženim rezancima šećerne repe*. Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2016.
- [29] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. Mathew, K. Beeregowda. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72, 2014.
- [30] S. Chowdhury, M. J. Mazumder, O. Al-Attas, T. Husain. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of The Total Environment*, 569-570, 476–488, 2016.
- [31] M.-H. Yu. *Environmental Toxicology: Impacts of Environmental Toxicants on Living Systems*. CRC Press LLC, 2001.
- [32] A. Smith, C. Steinmaus. Health effects of arsenic and chromium in drinking water: Recent human findings. *Annual Review of Public Health*, 30, 107–122, 2009.
- [33] K. Jomova, Z. Jenisova, M. Feszterova, S. Baros, J. Liska, D. Hudecova, C. J. Rhodes, M. Valko. Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease. *Journal of Applied Toxicology*, 31(2), 95–107, 2011.
- [34] J. Thilagan, A. Vimal Kumar, K. Rajasekaran, C. Raja. Continuous fixed bed column adsorption of copper(II) ions from aqueous solution by calcium carbonate. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 4(12), 413–418, 2015.
- [35] A. Mudhoo, V. Garg, S. Wang. Removal of heavy metals by biosorption. *Environmental Chemistry Letters*, 10(2), 109–117, 2012.
- [36] IARC. Arsenic, metals, fibres and dust, Volume 100C, A review of human carcinogens. *International Agency for Research on Cancer*, 2012.
- [37] M. Dimkić, D. Đurić, J. Josipović, G. Jevtić. Solutions for groundwater management in areas affected by high arsenic content: Vojvodina case study. *International Conference "Transboundary Aquifers: Challenges and New Directions"*, ISARM2010, 1–6, 2010.
- [38] Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. *Službeni glasnik Republike Srbije 50/2012*, 2012.
- [39] Council Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy. *Official Journal of the European Union L348/84*, 2008.
- [40] Uredba o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje. *Službeni glasnik Republike Srbije 35/2011*, 2011.
- [41] WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. fourth ed. *World Health Organization, Geneva*, 2011.
- [42] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities L330/32*, 1998.

- [43] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće. *Službeni list SRJ*, 42/98 i 44/99, 1998.
- [44] USEPA. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables. *US Environmental Protection Agency, Washington D.C.*, 2018.
- [45] Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje. *Službeni glasnik Republike Srbije* 67/2011, 2011.
- [46] R. Bhardwaj, A. Gupta, J. Garg. Evaluation of heavy metal contamination using environmetrics and indexing approach for River Yamuna, Delhi stretch, India. *Water Science*, 31(1), 52–66, 2017.
- [47] B. Prasad, K. Sangita. Heavy metal pollution index of ground water of an abandoned open cast mine filled with fly ash: A case study. *Mine Water and the Environment*, 27(4), 265–267, 2008.
- [48] F. Fu, Q. Wang. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418, 2011.
- [49] R. Bisht, M. Agarwal, K. Singh. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdisciplinary Environmental Review*, 18, 124–142, 2017.
- [50] N. C. Joshi. Heavy metals, conventional methods for heavy metal removal, biosorption and the development of low cost adsorbent. *European Journal of Pharmaceutical and Medical Research*, 4(2), 388–393, 2017.
- [51] D. Heldman, D. Lund. *Handbook of Food Engineering, 2nd Edition*. CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [52] M. Barakat. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377, 2011.
- [53] EPA. EPA's Terms of Environment. *U.S. Environmental Protection Agency*, 2001.
- [54] C. C. Azubuike, C. B. Chikere, G. C. Okpokwasili. Bioremediation techniques-classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 32(11), 180, 2016.
- [55] E. Worch. *Adsorption technology in Water Treatment*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, 2012.
- [56] T. A. Kurniawan, G. Y. Chan, W.-H. Lo, S. Babel. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83–98, 2006.
- [57] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, H.-Á. Reynel. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer, Basel, 2017.
- [58] G. M. Al-Senani, F. F. Al-Fawzan. Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 44(3), 187–194, 2018.

- [59] D. Ruthven. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1984.
- [60] S. Faust, O. Aly. *Adsorption Processes for Water Treatment*. Butterworth Publishers, Stoneham, 1987.
- [61] A. H. Berger, A. S. Bhowan. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*, 4, 562–567, 2011.
- [62] I. Ali. New generation adsorbents for water treatment. *Chemical Reviews*, 112(10), 5073–5091, 2012.
- [63] P. I. Ali, V. Gupta. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1, 2661–2667, 2006.
- [64] H. Freundlich. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 386–471, 1906.
- [65] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403, 1918.
- [66] M. Temkin, V. Levich. Adsorption equilibrium on heterogeneous surfaces. *Journal of Physical Chemistry (USSR)*, 20, 1441–1457, 1946.
- [67] M. Dubinin, L. Radushkevich. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, 1, 875–889, 1947.
- [68] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 20, 309–319, 1938.
- [69] D. Ruthven. *Adsorption kinetics: theory, applications and recent progress*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2007.
- [70] V. De Oliveira, S. Neto, G. Santiago, C. Raulino, P. De, T. C. Freire, M. A. Araújo-Silva, R. Ferreira Do Nascimento, V. De Oliveira, G. S. C. Raulino, P. De Tarso, C. Freire. *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment*. Nova Science Publishers, Inc., 2013.
- [71] Z. Xu, J.-g. Cai, B.-c. Pan. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14(3), 155–176, 2013.
- [72] M. Brdar, M. Šćiban, D. Kukić, T. Došenović. Kinetic model for the sorption of copper ions onto sugar beet shreds. *Hemijska industrija*, 68(6), 793–799, 2014.
- [73] M. Šćiban, T. Vulić, D. Kukić, J. Prodanović, M. Klačnja. Characterisation of raw and treated sugar beet shreds for copper ions adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 57(31), 14590–14597, 2015.

- [74] D. Kukić, M. Šćiban, V. Vasić, J. Prodanović. Secondary pollution of water during the biosorption of heavy metal ions by pristine and sugar beet shreds from bioethanol production. *APTEFF*, 49, 81–91, 2018.
- [75] Y. Mata, M. Blázquez, A. Ballester, F. González, J. Muñoz. Optimization of the continuous biosorption of copper with sugar-beet pectin gels. *Journal of Environmental Management*, 90(5), 1737–1743, 2009.
- [76] A. L. P. Xavier, O. F. H. Adarme, L. M. Furtado, G. M. D. Ferreira, L. H. M. da Silva, L. F. Gil, L. V. A. Gurgel. Modeling adsorption of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 516, 431–445, 2018.
- [77] Z. Aksu, S. S. Çağatay, F. Gönen. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 362–371, 2007.
- [78] M. Izquierdo, C. Gabaldón, P. Marzal. Modeling of the effect of EDTA on copper(II) biosorption onto *Posidonia oceanica* waste in batch and fixed-bed systems. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 665–673, 2014.
- [79] H. Thomas. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of American Chemical Society*, 66, 1664–1666, 1944.
- [80] G. Bohart, E. Adams. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, 42(3), 523–544, 1920.
- [81] Y. Yoon, J. Nelson. Application of gas adsorption kinetics. Part 1. A theoretical model for respirator cartridge service time. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45, 509–516, 1984.
- [82] G. Yan, T. Viraraghavan, M. Chen. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science & Technology*, 19(1), 25–43, 2001.
- [83] A. Abdolali, H. H. Ngo, W. Guo, J. L. Zhou, J. Zhang, S. Liang, S. W. Chang, D. D. Nguyen, Y. Liu. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. *Bioresource Technology*, 229, 78–87, 2017.
- [84] C. Hasfalina, R. Maryam, C. Luqman, M. Rashid. Adsorption of copper(II) from aqueous medium in fixed-bed column by kenaf fibres. *APCBEE Procedia*, 3, 255–263, 2012.
- [85] A. Choiniska-Pulit, J. Sobolczyk-Bednarek, W. Łaba. Optimization of copper, lead and cadmium biosorption onto newly isolated bacterium using a Box-Behnken design. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149, 275–283, 2018.
- [86] A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka, D. Podstawczyk, A. Dawiec, K. Pokomeda. Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process. *Bioresource Technology*, 160, 150–160, 2014.

- [87] M. Mourabet, A. El Rhilassi, M. Bennani-Ziatni, A. Taitai. Comparative study of artificial neural network and response surface methodology for modeling and optimization the adsorption capacity of fluoride onto apatitic tricalcium phosphate. *Universal Journal of Applied Mathematics*, 2(2), 84–91, 2014.
- [88] Y. Liu, F. Liu, L. Ni, M. Meng, X. Meng, G. Zhong, J. Qiu. A modeling study by response surface methodology (RSM) on Sr(II) ion dynamic adsorption optimization using a novel magnetic ion imprinted polymer. *RSC Advances*, 6(60), 54679–54692, 2016.
- [89] D. Bingöl, E. Kılıç, E. Kılıç, M. Hercan, M. Hercan. Artificial neural network (ANN) approach to copper biosorption process. *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(3), 433–440, 2016.
- [90] M. Tanzifi, S. H. Hosseini, A. D. Kiadehi, M. Olazar, K. Karimipour, R. Rezaiemehr, I. Ali. Artificial neural network optimization for methyl orange adsorption onto polyaniline nano-adsorbent: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 244, 189–200, 2017.
- [91] Z.-W. Liu, F.-N. Liang, Y.-Z. Liu. Artificial neural network modeling of biosorption process using agricultural wastes in a rotating packed bed. *Applied Thermal Engineering*, 140, 95–101, 2018.
- [92] M. Kensa. Bioremediation - an overview. *Journal of Industrial Pollution Control*, 27(2), 161–168, 2011.
- [93] X. Liu, Z.-Q. Chen, B. Han, C.-L. Su, Q. Han, W.-Z. Chen. Biosorption of copper ions from aqueous solution using rape straw powders: Optimization, equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150, 251–259, 2018.
- [94] L. Ramrakhiani, A. Halder, A. Majumder, A. K. Mandal, S. Majumdar, S. Ghosh. Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management. *Chemical Engineering Journal*, 308, 1048–1064, 2017.
- [95] F. Pagnanelli, S. Mainelli, L. Toro. New biosorbent materials for heavy metal removal: Product development guided by active site characterization. *Water Research*, 42(12), 2953–2962, 2008.
- [96] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 616–645, 2009.
- [97] F. Deniz, A. Karabulut. Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: Studies on phycoremediation system modeling and design. *Ecological Engineering*, 106, 101–108, 2017.
- [98] K. K. Krishnani, X. Meng, C. Christodoulatos, V. M. Boddu. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1222–1234, 2008.

- [99] M. Martín-Lara, G. Blázquez, M. Calero, A. Almendros, A. Ronda. Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns. *International Journal of Mineral Processing*, 148, 72–82, 2016.
- [100] J. Abdul, M. Tamiselvi, A. Soban, A. Kaleev, V. Sivakumar. Comparative study on bioremediation of heavy metals by solitary ascidian, *Phallusia nigra*, between Thoothukudi and Vizhinjam ports of India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 93–99, 2015.
- [101] O. Abdi, M. Kazemi. A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 6(5), 1386–1399, 2015.
- [102] B. Volesky. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 203–216, 2001.
- [103] G. Naja, B. Volesky. *Microbial Biosorption of Metals, Chapter 3: The mechanism of metal cation and anion biosorption*. Springer, Dordrecht, 2011.
- [104] M. Rahimizadeh, A. Liaghat. Biosorbents for adsorption of heavy metals: A review. *International Conference on Environmental Science, Engineering & Technologies, CESET 2015*, 1–13, 2015.
- [105] C. Waghmare, K. Pakhale, M. Ubale, M. Shioorkar. Adsorption of heavy metals Fe, Cu and Cr from aqueous solution of acid activated fruit waste material of Chiku. *Der Chemica Sinica*, 7(2), 66–69, 2016.
- [106] D. Park, Y.-S. Yun, J. Park. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86–102, 2010.
- [107] Z. Aksu, . A. İsoğlu. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, 40(9), 3031–3044, 2005.
- [108] F. E. Arias Arias, A. Beneduci, F. Chidichimo, E. Furia, S. Straface. Study of the adsorption of mercury(II) on lignocellulosic materials under static and dynamic conditions. *Chemosphere*, 180, 11–23, 2017.
- [109] H. Zabed, J. Sahu, A. Boyce, G. Faruq. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 751–774, 2016.
- [110] X. Meng, A. J. Ragauskas. Recent advances in understanding the role of cellulose accessibility in enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates. *Current Opinion in Biotechnology*, 27, 150–158, 2014.
- [111] A. Limayem, S. C. Ricke. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4), 449–467, 2012.
- [112] A. Amarasekara. *Handbook of Cellulosic Ethanol*. Scrivener Publishing, Wiley, 2014.

- [113] H. S. Altundogan, N. E. Arslan, F. Tumen. Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 432–439, 2007.
- [114] J. B. Neris, F. H. M. Luzardo, E. G. P. da Silva, F. G. Velasco. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 357, 404–420, 2019.
- [115] E. Pehlivan, B. Yanık, G. Ahmetli, M. Pehlivan. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource Technology*, 99(9), 3520–3527, 2008.
- [116] Z. Reddad, C. Gérente, Y. Andrès, M.-C. Ralet, J.-F. Thibault, P. L. Cloirec. Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 49(1), 23–31, 2002.
- [117] S. Lata, P. K. Singh, S. Samadder. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 2015.
- [118] D. H. Reddy, V. Kuppusamy, J. Kim, Y.-S. Yun. Valorisation of post-sorption materials: Opportunities, strategies, and challenges. *Advances in Colloid and Interface Science*, 242, 2016.
- [119] C.-H. Weng, D.-F. Lin, P.-C. Chiang. Utilization of sludge as brick materials. *Advances in Environmental Research*, 7(3), 679–685, 2003.
- [120] A. Bicer. Effect of fly ash particle size on thermal and mechanical properties of fly ash-cement composites. *Thermal Science and Engineering Progress*, 8, 78–82, 2018.
- [121] X. Ren, E. Sancaktar. Use of fly ash as eco-friendly filler in synthetic rubber for tire applications. *Journal of Cleaner Production*, 206, 374–382, 2019.
- [122] H. Yangthong, S. Wisunthorn, S. Pichaiyut, C. Nakason. Novel epoxidized natural rubber composites with geopolymers from fly ash waste. *Waste Management*, 87, 148–160, 2019.
- [123] S. Kanking, P. Niltui, E. Wimolmala, N. Sombatsompop. Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural rubber compound. *Materials & Design*, 41, 74–82, 2012.
- [124] H. Ismail, J. Nizam, H. Abdul Khalil. The effect of a compatibilizer on the mechanical properties and mass swell of white rice husk ash filled natural rubber/linear low density polyethylene blends. *Polymer Testing*, 20(2), 125–133, 2001.
- [125] H. da Costa, L. Visconte, R. C. Nunes, C. Furtado. Rice husk ash filled natural rubber. I. Overall rate constant determination for the vulcanization process from rheometric data. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1194–1203, 2003.
- [126] R. Pribil. *Chelometry, basic determinations*. Chemapol, Praha, 1961.

- [127] L. Kolarov, E. Lončar, M. Ačanski. *Kvantitativna hemijska analiza*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1996.
- [128] G. Box, D. Behnken. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics*, 2(4), 455–475, 1960.
- [129] E. Malkoc, Y. Nuhoglu. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, B135, 328–336, 2006.
- [130] M. Calero, F. Hernáinz, G. Blázquez, G. Tenorio, M. A. Martín-Lara. Study of Cr(III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 886–893, 2009.
- [131] J. López-Cervantes, D. Sánchez-Macado, R. Sánchez-Duarte, M. Correa-Murrieta. Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using chitosan-glutaraldehyde biosorbent. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2), 215–232, 2018.
- [132] P. Lodeiro, R. Herrero, M. E. de Vicente. The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 244–253, 2006.
- [133] O. Hamdaoui. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 737–746, 2009.
- [134] V. Mishra, C. Balamajumder, V. K. Agarwal. Adsorption of Cu(II) on the surface of nonconventional biomass: A study on forced convective mass transfer in packed bed column. *Journal of Waste Management*, 1–8, 2013.
- [135] C. Araneda, C. Basualto, J. Sapag, C. Tapia, D. Cotorás, F. Valenzuela. Uptake of copper(II) ions from acidic aqueous solutions using a continuous column packed with microcapsules containing a β -hydroxyoximic compound. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(12), 2761–2769, 2011.
- [136] K. H. Chu. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1006–1012, 2010.
- [137] D. Bingöl, M. Hecan, S. Elevli, E. Kılıç. Comparison of the results of response surface methodology and artificial neural network for the biosorption of lead using black cumin. *Bioresource Technology*, 112, 111–115, 2012.
- [138] F. Geyikçi, E. Kılıç, S. Çoruh, S. Elevli. Modelling of lead adsorption from industrial sludge leachate on red mud by using RSM and ANN. *Chemical Engineering Journal*, 183, 53–59, 2012.
- [139] D. Ranjan, D. Mishra, S. Hasan. Bioadsorption of arsenic: An artificial neural networks and response surface methodological approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(17), 9852–9863, 2011.

- [140] L. Anah, N. Astrini. Influence of pH on Cr(VI) ions removal from aqueous solutions using carboxymethyl cellulose based hydrogel as adsorbent. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Sciences*, 60(012010), 1–7, 2017.
- [141] P. Griffiths, J. Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd Edition*. WILEY-Interscience, New York, 2007.
- [142] USEPA, 7010:2007. Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. *US Environmental Protection Agency, Washington D.C.*, 2007.
- [143] USEPA, 7000b:2007. Flame atomic absorption spectrophotometry. *US Environmental Protection Agency, Washington D.C.*, 2007.
- [144] F. Ignaz-Hoover, B. To. *Rubber compounding, 2nd edition, Chapter 11 - Vulcanisation*. CRC Press, Boca Raton, 2016.
- [145] P. Berki, R. Göbl, J. Karger-Kocsis. Structure and properties of styrene-butadiene rubber (SBR) with pyrolytic and industrial carbon black. *Polymer Testing*, 61, 404–415, 2017.
- [146] D. Kojić, N. Lazić, J. Budinski-Simendić, M. Špirkova, P. Dugić, S. Ostojić, J. Pavličević. Uticaj kombinovanih aktivnih punila na svojstva elastomernih materijala za ekološki prihvatljive pneumatike. *Hemijska industrija*, 72(5), 293–303, 2018.
- [147] Y. Ikeda, A. Kato, S. Kohjiya, Y. Nakajima. *Rubber science - A modern approach*. Springer Nature Singapore, Pte Ltd., 2018.
- [148] ISO, 37:2017. Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tensile stress-strain properties. *International Organization for Standardization*, 2017.
- [149] Z. Mahdi, Q. J. Yu, A. El Hanandeh. Investigation of the kinetics and mechanisms of nickel and copper ions adsorption from aqueous solutions by date seed derived biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1171–1181, 2018.
- [150] K. Chu, M. Hashim. Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics. *Journal of Environmental Sciences*, 19(8), 928–932, 2007.
- [151] M. Izquierdo, C. Gabaldón, P. Marzal, F. J. Álvarez-Hornos. Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanica*. *Bioresource Technology*, 101(2), 510–517, 2010.
- [152] M. Izquierdo, C. Gabaldón, P. Marzal, F. Sempere. Sorption of copper by a highly mineralized peat in batch and packed-bed systems. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(2), 165–172, 2009.
- [153] E. D. de Freitas, H. J. de Almeida, A. F. de Almeida Neto, M. G. A. Vieira. Continuous adsorption of silver and copper by Verde-lodo bentonite in a fixed bed flow-through column. *Journal of Cleaner Production*, 171, 613–621, 2018.
- [154] M. Kavand, E. Fakoor, S. Mahzoon, M. Soleimani. An improved film–pore–surface diffusion model in the fixed-bed column adsorption for heavy metal ions: Single and multi-component systems. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 330–342, 2018.

- [155] J. Chen, L. Wang. Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. *Chemosphere*, 54(3), 397–404, 2004.
- [156] M. Bilal, J. A. Shah, T. Ashfaq, S. M. H. Gardazi, A. A. Tahir, A. Pervez, H. Haroon, Q. Mahmood. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—A review. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 322–333, 2013.
- [157] Y. Sağ, Y. Aktay. Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin. *Process Biochemistry*, 36(1-2), 157–173, 2000.
- [158] H. Qiu, L. Lv, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang, Q.-x. Zhang. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10(5), 716–724, 2009.
- [159] T. Ramachandra, N. Ahalya, R. Kanamadi. Biosorption: Techniques and mechanisms. *CES Technical Report 110*, 2005.
- [160] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1-2), 2–13, 2009.
- [161] R. Djeribi, O. Hamdaoui. Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination*, 225(1-3), 95–112, 2008.
- [162] A. Wilczak, T. Keinath. Kinetics of sorption and desorption of copper(II) and lead(II) on activated carbon. *Water Environment Research*, 65, 238–244, 1993.
- [163] N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: Isotherms and kinetic models. *Water Research*, 37, 3079–3086, 2003.
- [164] PAC. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *IUPAC Gold Book*, 31, 577, 1972.
- [165] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, L. A. Escalera. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965–977, 2008.
- [166] L. Stähle, S. Wold. Analysis of variance (ANOVA). *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 6(4), 259–272, 1989.
- [167] B. Pavlič, O. Bera, S. Vidović, L. Ilić, Z. Zeković. Extraction kinetics and ANN simulation of supercritical fluid extraction of sage herbal dust. *The Journal of Supercritical Fluids*, 130, 327–336, 2017.
- [168] Y. Yoon, G. S. Jr., T. M. Margavio. A comparison of discriminant analysis versus artificial neural networks. *Journal of the Operational Research Society*, 44(1), 51–60, 1993.
- [169] M. Calero, I. Iáñez-Rodríguez, A. Pérez, M. Martín-Lara, G. Blázquez. Neural fuzzy modelization of copper removal from water by biosorption in fixed-bed columns using olive stone and pinion shell. *Bioresource Technology*, 252, 100–109, 2018.

- [170] H. Qiu, X. Zhang, Z. Xu. Column adsorption of Cu(II) by polymer-supported nano-iron oxides in the presence of sulfate: Experimental and mathematical modeling. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(9), 1163–1169, 2017.
- [171] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, X. Xu, K. Fu. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, 113, 114–120, 2012.
- [172] S. H. Hasan, D. Ranjan, M. Talat. Agro-industrial waste 'wheat bran' for the biosorptive remediation of selenium through continuous up-flow fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 1134–1142, 2010.
- [173] X.-S. Wang, Y. Qin. Equilibrium sorption isotherms for of Cu^{2+} on rice bran. *Process Biochemistry*, 40(2), 677–680, 2005.
- [174] W. W. Ngah, M. Hanafiah. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, 20(10), 1168–1176, 2008.
- [175] P. A. Kumar, S. Chakraborty. Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain polyaniline synthesized on jute fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1086–1098, 2009.
- [176] D. Duranoğlu, U. Beker. *Desalination updates, Chapter 10: Cr(VI) adsorption onto biomass waste material-derived activated carbon*. IntechOpen, 2015.
- [177] M. A. Wahab, S. Jellali, N. Jedidi. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresource Technology*, 101(14), 5070–5075, 2010.
- [178] F. Xu, J. Yu, T. Tesso, F. Dowell, D. Wang. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*, 104, 801–809, 2013.
- [179] S. Sim, M. Mohamed, N. Lu, N. Sarman, S. Samsudin. Computer-assisted analysis of Fourier transform infrared (FTIR) spectra for characterization of various treated and untreated agriculture biomass. *Bioresources*, 7(4), 5367–5380, 2012.
- [180] M. R. Malekbala, S. Hosseini, S. Kazemi Yazdi, S. Masoudi Soltani, M. R. Malekbala. The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(5), 704–712, 2012.
- [181] M. Li, L.-j. Wang, D. Li, Y.-L. Cheng, B. Adhikari. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 102, 136–143, 2014.
- [182] M. Iqbal, A. Saeed, S. I. Zafar. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} removal by mango peel waste. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 161–171, 2009.

- [183] L. Castro, M. L. Blázquez, F. González, J. A. Muñoz, A. Ballester. Extracellular biosynthesis of gold nanoparticles using sugar beet pulp. *Chemical Engineering Journal*, 164(1), 92–97, 2010.
- [184] M. Dash, V. Venkata Dasu, K. Mohanty. Non-isothermal kinetic study of three lignocellulosic biomass using model-free methods. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(6), 63101, 2013.
- [185] G. Zhou, F. Wei, X. Qiu, X. Xu, J. Zhang, X. Guo. Influence of enhanced ultraviolet-B radiation during rice plant growth on rice straw decomposition with nitrogen deposition. *Scientific Reports*, 8(14512), 1–10, 2018.
- [186] H. Chen, G. Dai, J. Zhao, A. Zhong, J. Wu, H. Yan. Removal of copper(II) ions by a biosorbent—cinnamomum camphora Leaves powder. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 228–236, 2009.
- [187] S. T. Akar, D. Yilmazer, S. Celik, Y. Y. Balk, T. Akar. On the utilization of a lignocellulosic waste as an excellent dye remover: Modification, characterization and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 229, 257–266, 2013.
- [188] Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada. *Službeni glasnik Republike Srbije* 56/2010, 2010.
- [189] Pravilnik o klasifikaciji, pakovanju, obeležavanju i reklamiranju hemikalije i određenog proizvoda. *Službeni glasnik Republike Srbije* 59/2010, 25/2011 i 5/2012, 2012.
- [190] A. Abdelwahab, F. Helaly, A. S. Badran. Effect of bagasse on the physico-mechanical properties of natural and styrene-butadiene rubbers. *Journal of Elastomers and Plastics*, 40, 347–363, 2008.
- [191] J. Osarenmwinda, S. Abode. Potential of carbonized bagasse filler in rubber products. *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences*, 1, 2010.
- [192] M. Šćiban, M. Klačnja, B. Škrbić. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products. *Desalination*, 229(1-3), 170–180, 2008.
- [193] P. Tangudom, S. Thongsang, N. Sombatsompop. Cure and mechanical properties and abrasive wear behavior of natural rubber, styrene-butadiene rubber and their blends reinforced with silica hybrid fillers. *Materials & Design*, 53, 856–864, 2014.
- [194] S. Yang, L. Liu, Z. Jia, D. Jia, Y. Luo. Study on the curing properties of SBR/La-GDTC/SiO₂ composites. *Journal of Rare Earths*, 29(5), 444–453, 2011.
- [195] M. Ghoreishy. A state-of-the-art review on the mathematical modeling and computer simulation of rubber simulation process. *Iranian Polymer Journal*, 25, 89–109, 2016.
- [196] M. Ghoreishy, G. Rafei. Optimization of the vulcanization process of a thick rubber article using an advanced computer simulation technique. *Rubber Chemistry and Technology*, 85(4), 576–589, 2012.

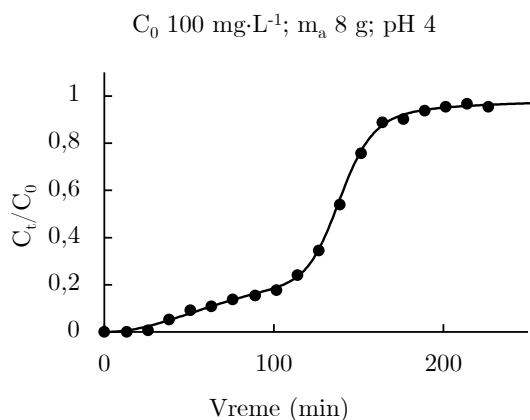
- [197] M. A. Semsarzadeh, G. Reza Bakhshandeh, M. Ghasemzadeh-Barvarz. Effect of carbon black on rate constant and activation energy of vulcanization in EPDM/BR and EPDM/NR blends. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 14(6), 573–578, 2005.
- [198] A.-A. Nabel. *Rubber in Engineering Applications (Experimental Series)*. Lap Lambert Academic Publishing, 2017.
- [199] W. Pongdong, C. Kummerlöwe, N. Vennemann, A. Thitithammawong, C. Nakason. Property correlations for dynamically cured rice husk ash filled epoxidized natural rubber/thermoplastic polyurethane blends: Influences of RHA loading. *Polymer Testing*, 53, 245–256, 2016.
- [200] M. Vadivel, M. Kumar, J. Raja, M. Ganesh, S. Narayan. Thermal and morphology studies of siliconized epoxidized ethylene-propylene-diene terpolymer. *International Journal of Chemical Sciences*, 13(2), 737–746, 2015.
- [201] H. Yangthong, S. Pichaiyut, S. Jumrat, S. Wisunthorn, C. Nakason. Novel natural rubber composites with geopolymer filler. *Advances in Polymer Technology*, 37(7), 2651–2662, 2018.
- [202] V. Litvinov, P. De, editors. *Spectroscopy of rubbers and rubbery materials*. Rapra Technology Limited, 2002.
- [203] B. Dalmacija, S. Rončević. *Kvalitet površinskih voda i sedimenta - procena i upravljanje*. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2013.
- [204] USEPA. Test methods for evaluating solid wastes, physical/chemical methods, SW-846. *US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.*, 1996.
- [205] DIN-38414-S4. Teil 4: Schlamm und Sedimente, Gruppe S., Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser S4, Beuth-Verlag, Berlin. 1984.
- [206] Council Decision 2003/33/EC, establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. *Official Journal of the European Communities L11/27*, 2003.
- [207] K. Abdul Kadir, H. Hassan, N. Sarani, F. Syahirah Mohamed Yatim, Z. Mohd Jaini. A practical approach for solving disposal of rubber waste: Leachability of heavy metals from foamed concrete containing rubber powder waste (RPW). *AIP Conference Proceedings*, 1885, 20081, 2017.
- [208] Đ. Kerkez, M. Bečelić-Tomin, M. Dalmacija, D. Tomašević, S. Rončević, G. Pucar, B. Dalmacija. Leachability and physical stability of solidified and stabilized pyrite cinder sludge from dye effluent treatment. *Hemijska industrija*, 69(3), 231–239, 2015.
- [209] Pravilnik o načinu i postupku upravljanja otpadnim gumama. *Službeni glasnik Republike Srbije 104/2009 i 81/2010*, 2010.

- [210] Uredba o proizvodima koji posle upotrebe postaju posebni tokovi otpada, obrascu dnevne evidencije, o količini i vrsti proizvedenih i uvezenih proizvoda i godišnjeg izveštaja, načinu i rokovima dostavljanja godišnjeg izveštaja, obveznicima plaćanja naknade. *Službeni glasnik Republike Srbije* 54/2010, 86/2011, 15/2012, 41/2013 i 3/2014, 2014.
- [211] Pravilnik o usklađenim iznosima podsticajnih sredstava za ponovnu upotrebu, reciklažu i korišćenje određenih vrsta otpada. *Službeni glasnik Republike Srbije* 41/2013, 2013.

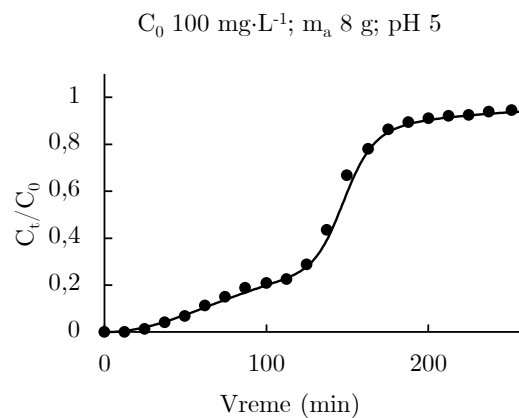
8 Prilozi

Prilog I - Fitovanje eksperimentalnih podataka PS modelom

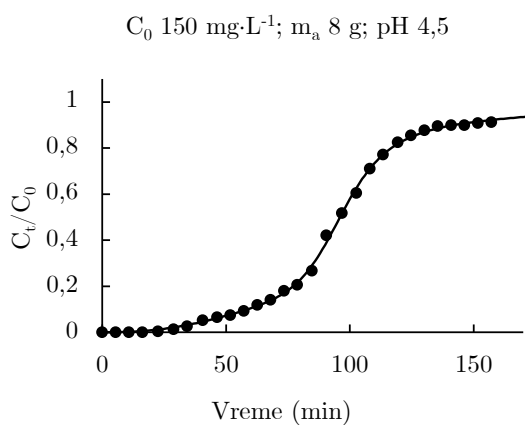
● eksperimentalni podaci, — model



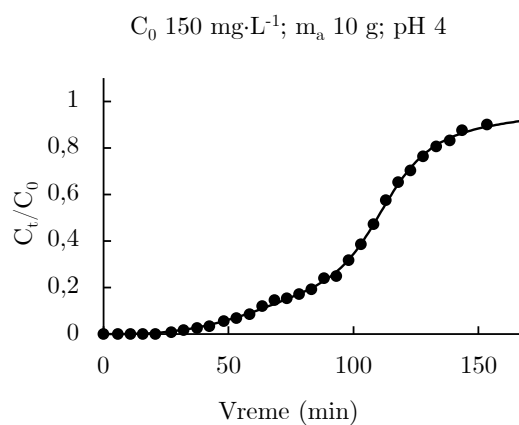
Slika P.1 PS model – E01



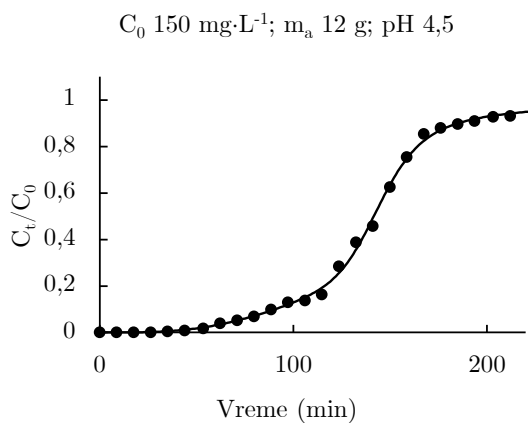
Slika P.2 PS model – E02



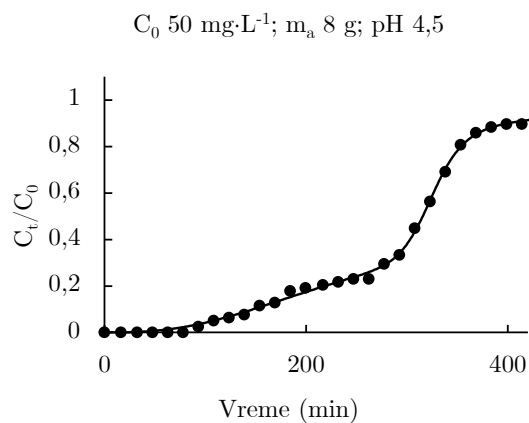
Slika P.3 PS model – E03



Slika P.4 PS model – E04

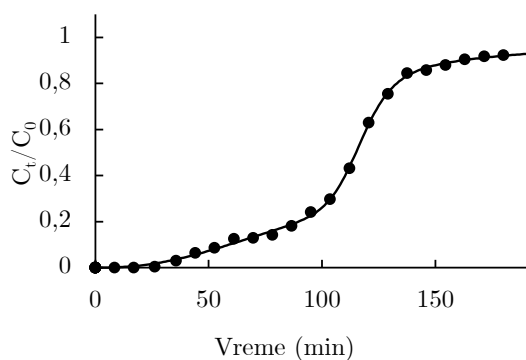


Slika P.5 PS model – E05



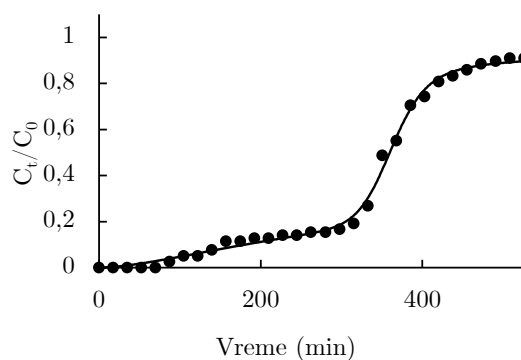
Slika P.6 PS model – E06

C_0 150 mg·L⁻¹; m_a 10 g; pH 5



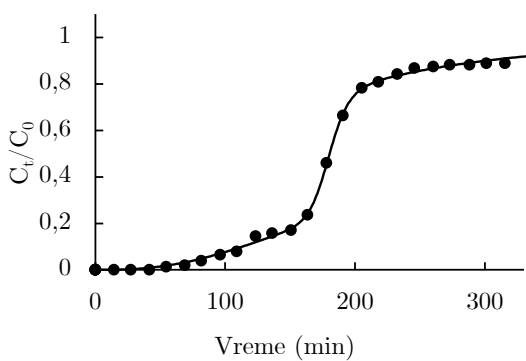
Slika P.7 PS model – E07

C_0 50 mg·L⁻¹; m_a 10 g; pH 5



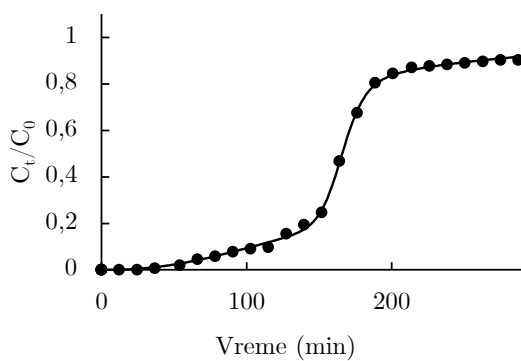
Slika P.8 PS model – E08

C_0 100 mg·L⁻¹; m_a 10 g; pH 4,5



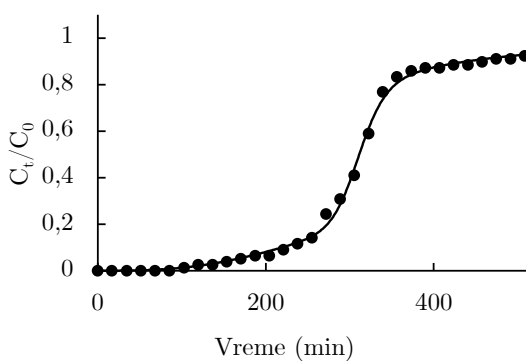
Slika P.9 PS model – E10

C_0 100 mg·L⁻¹; m_a 10 g; pH 4,5



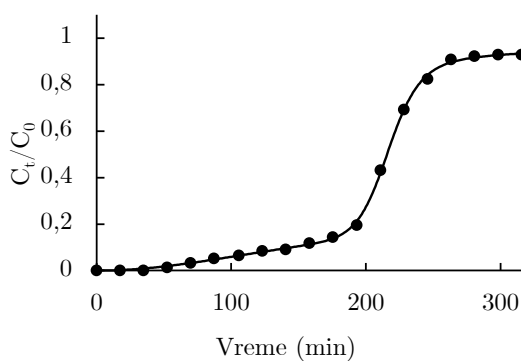
Slika P.10 PS model – E11

C_0 50 mg·L⁻¹; m_a 10 g; pH 4

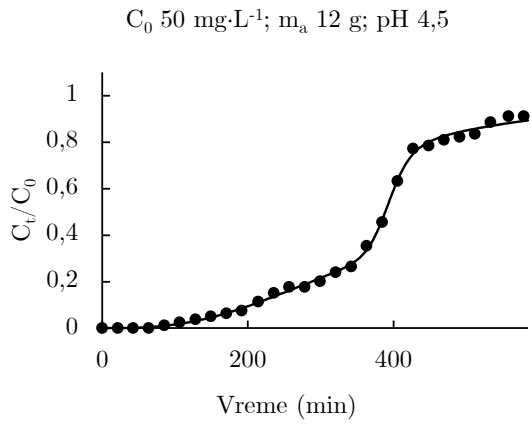


Slika P.11 PS model – E12

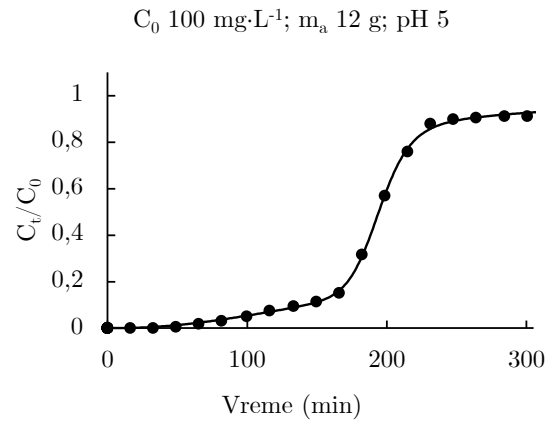
C_0 100 mg·L⁻¹; m_a 12 g; pH 4



Slika P.12 PS model – E13



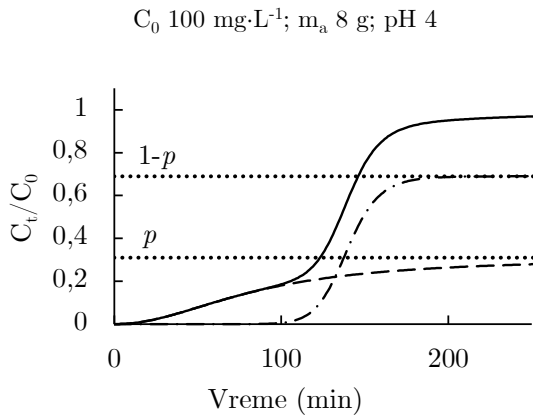
Slika P.13 PS model – E14



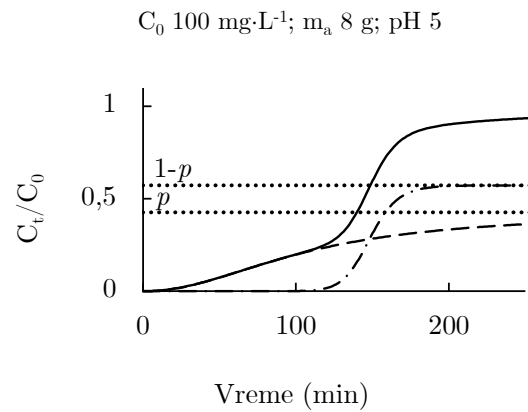
Slika P.14 PS model – E15

Prilog II - PS model i njegove komponente

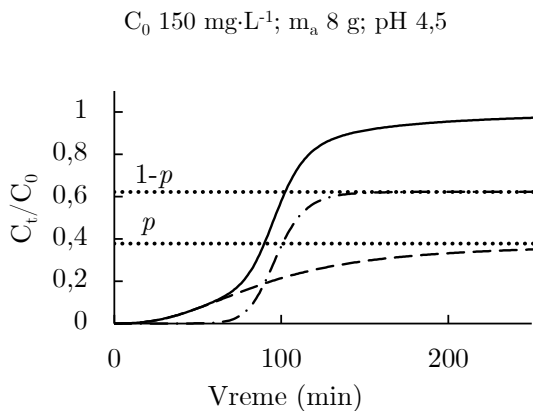
— PS model, --- I fenomen, udela p , - · - II fenomen, udela $1-p$



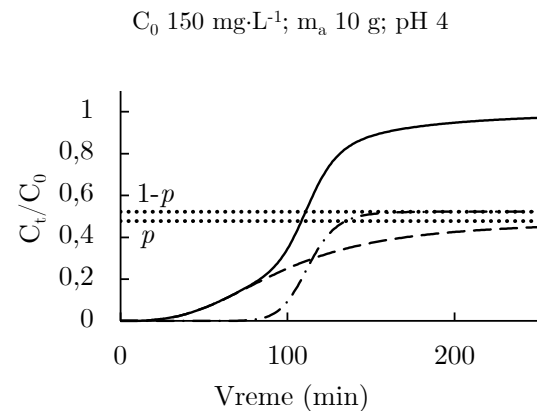
Slika P.15 Komponente PS modela - E01



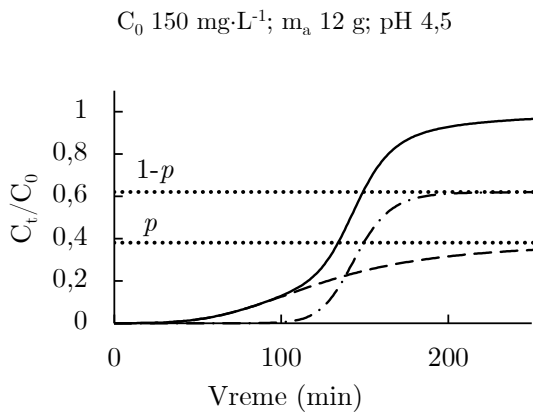
Slika P.16 Komponente PS modela - E02



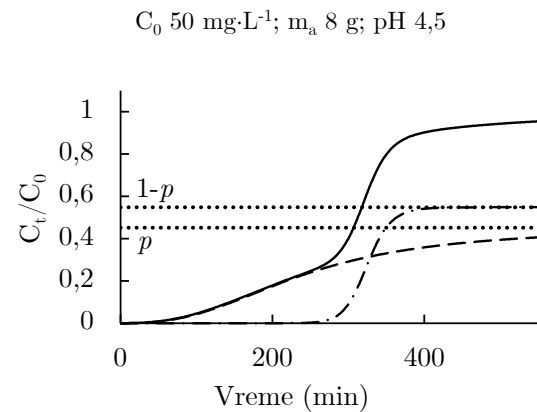
Slika P.17 Komponente PS modela - E03



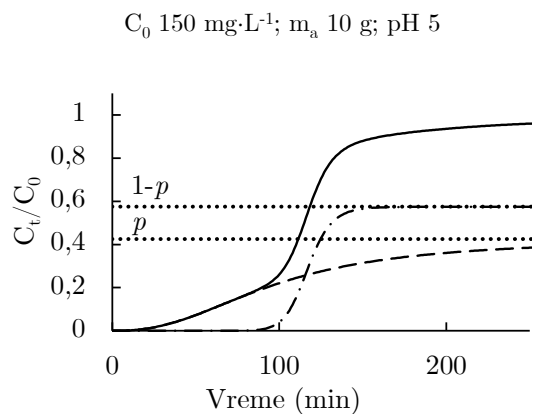
Slika P.18 Komponente PS modela - E04



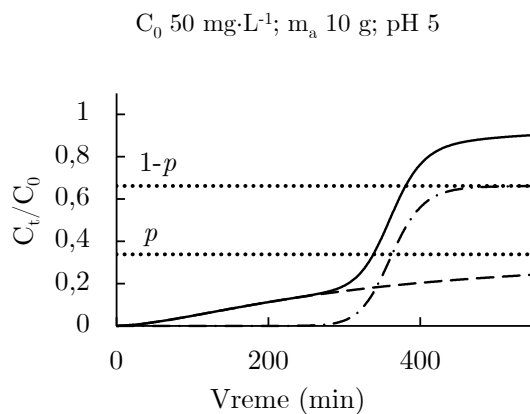
Slika P.19 Komponente PS modela - E05



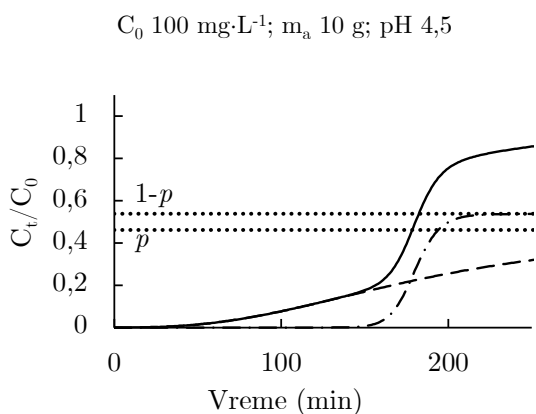
Slika P.20 Komponente PS modela - E06



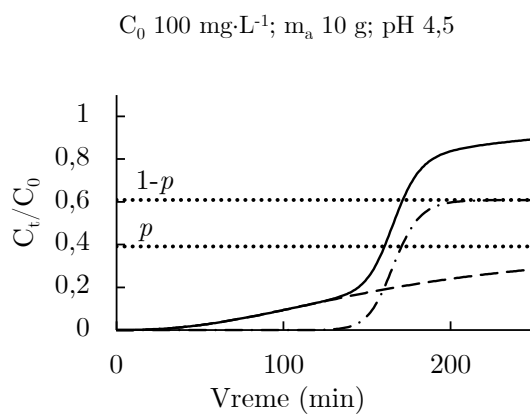
Slika P.21 Komponente PS modela – E07



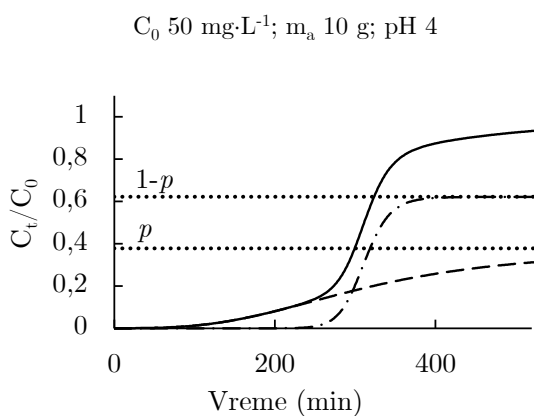
Slika P.22 Komponente PS modela – E08



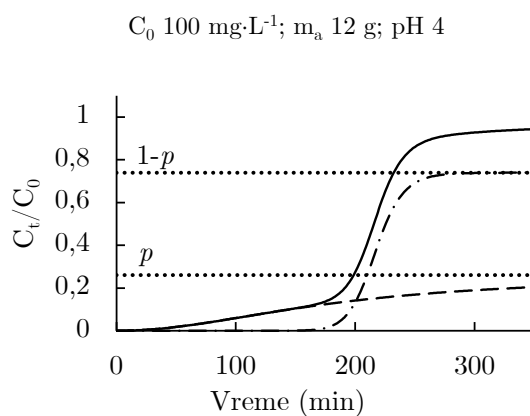
Slika P.23 Komponente PS modela – E10



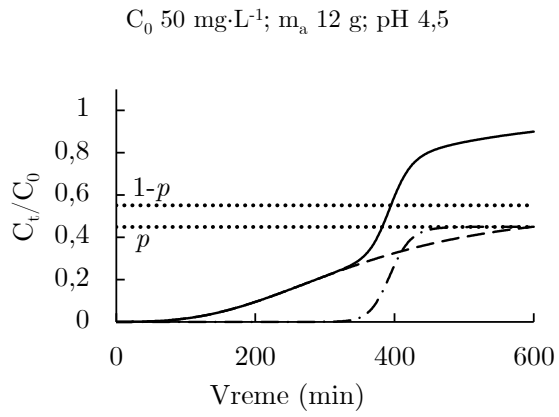
Slika P.24 Komponente PS modela – E11



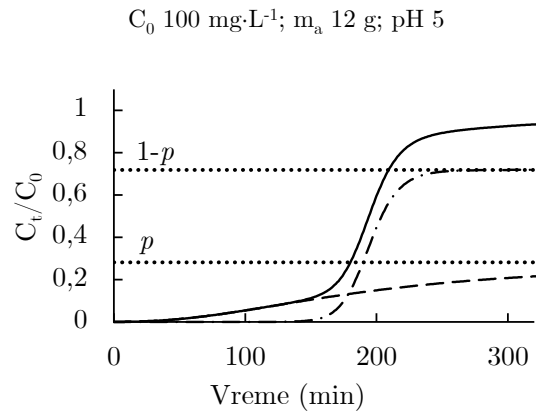
Slika P.25 Komponente PS modela – E12



Slika P.26 Komponente PS modela – E13



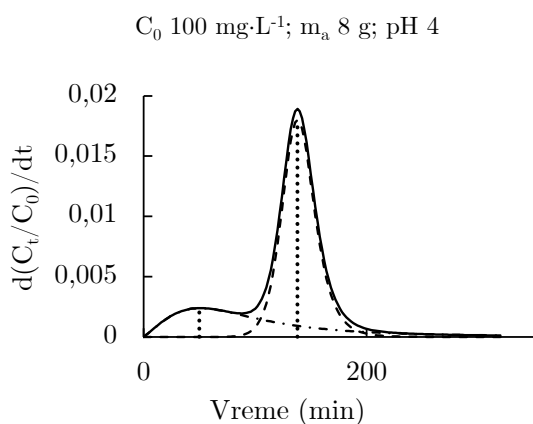
Slika P.27 Komponente PS modela – E14



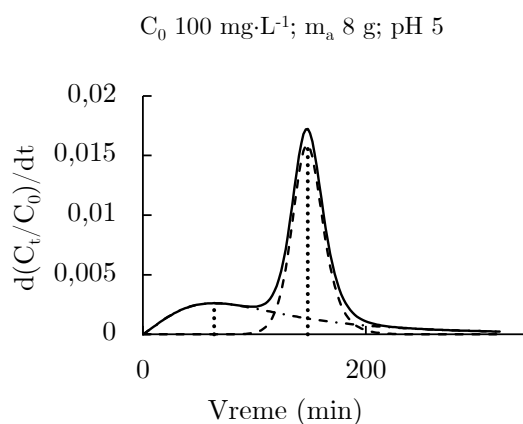
Slika P.28 Komponente PS modela – E15

Prilog III - Prvi izvod PS modela i njegovih komponenti

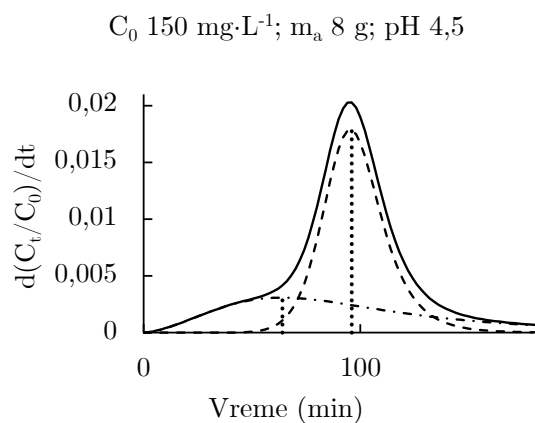
— prvi izvod PS modela, --- prvi izvod I fenomena, - · - prvi izvod II fenomena



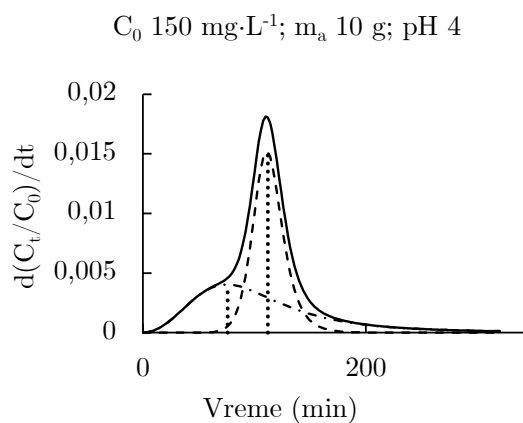
Slika P.29 Prvi izvodi modela i komponenti - E01



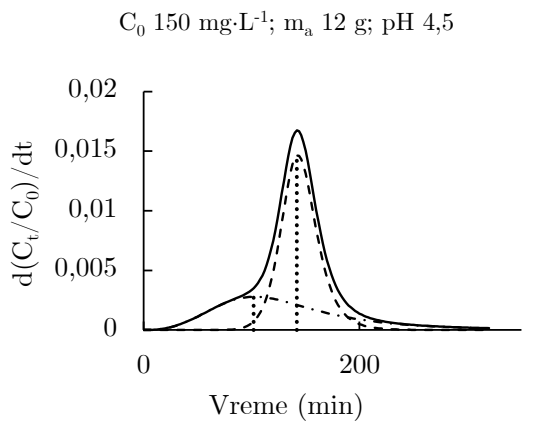
Slika P.30 Prvi izvodi modela i komponenti - E02



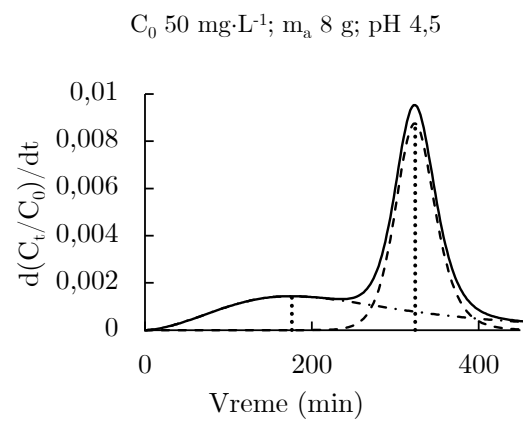
Slika P.31 Prvi izvodi modela i komponenti - E03



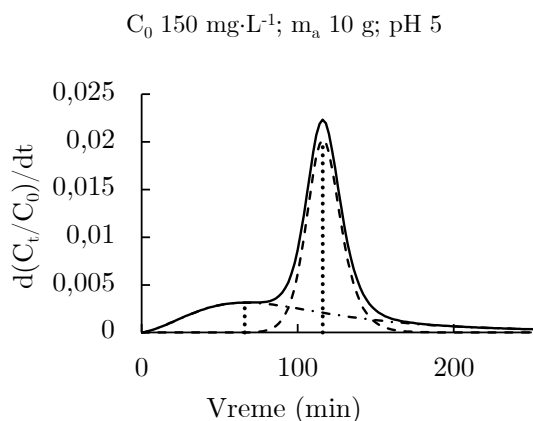
Slika P.32 Prvi izvodi modela i komponenti - E04



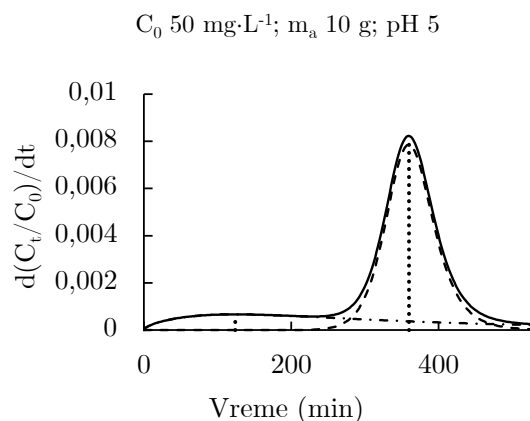
Slika P.33 Prvi izvodi modela i komponenti - E05



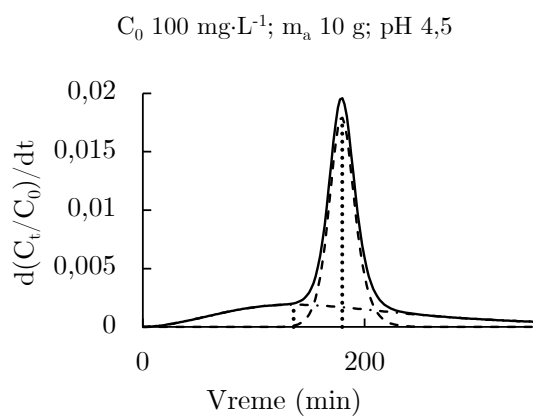
Slika P.34 Prvi izvodi modela i komponenti - E06



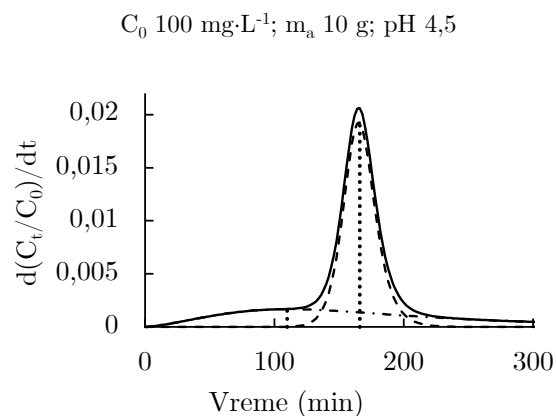
Slika P.35 Prvi izvodi modela i komponenti – E07



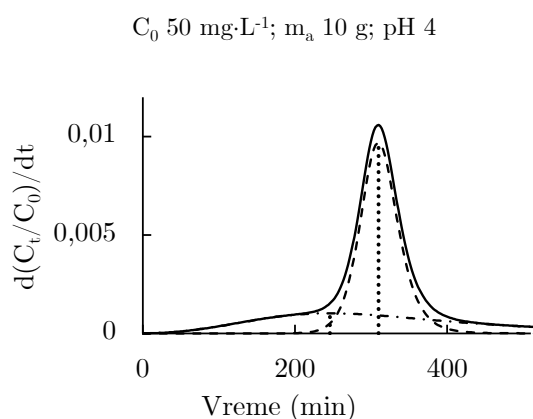
Slika P.36 Prvi izvodi modela i komponenti – E08



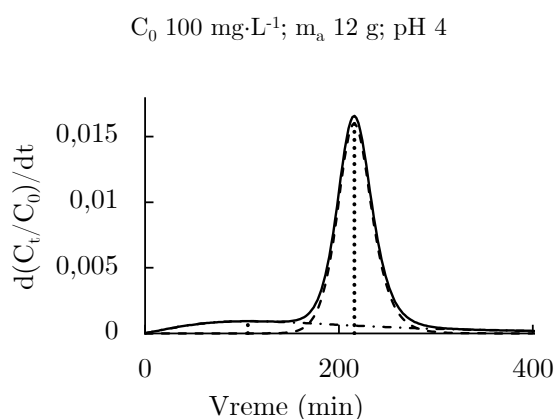
Slika P.37 Prvi izvodi modela i komponenti – E10



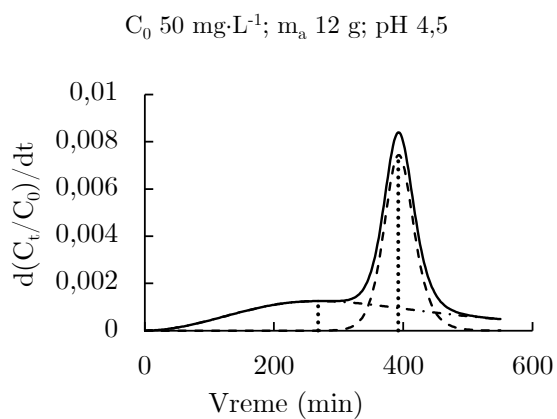
Slika P.38 Prvi izvodi modela i komponenti – E11



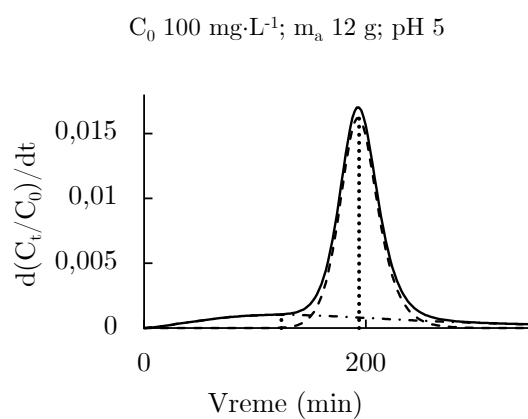
Slika P.39 Prvi izvodi modela i komponenti – E12



Slika P.40 Prvi izvodi modela i komponenti – E13

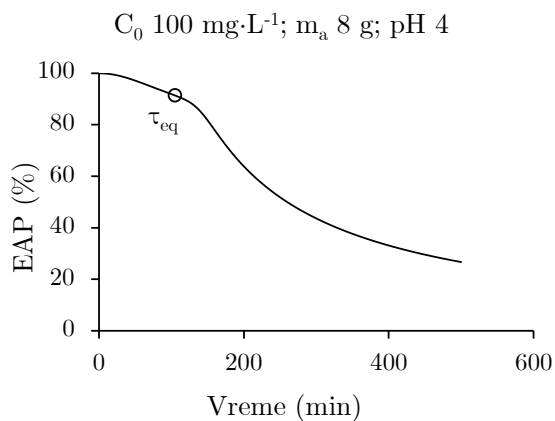


Slika P.41 Prvi izvodi modela i komponenti – E14

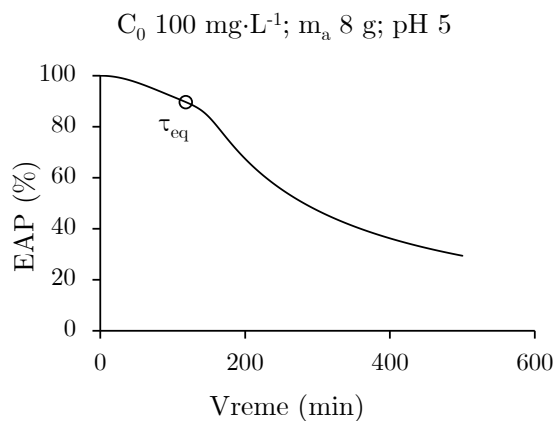


Slika P.42 Prvi izvodi modela i komponenti – E15

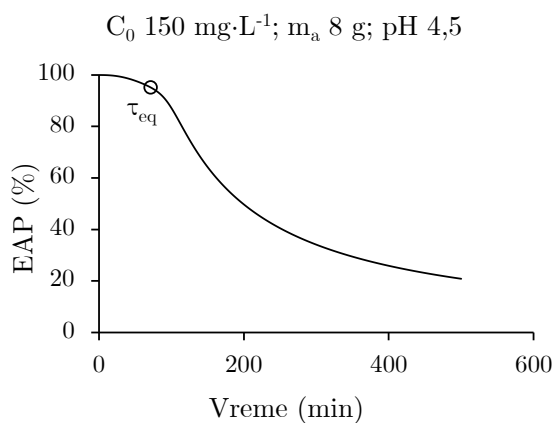
Prilog IV - Promena efikasnosti adsorpcije tokom vremena



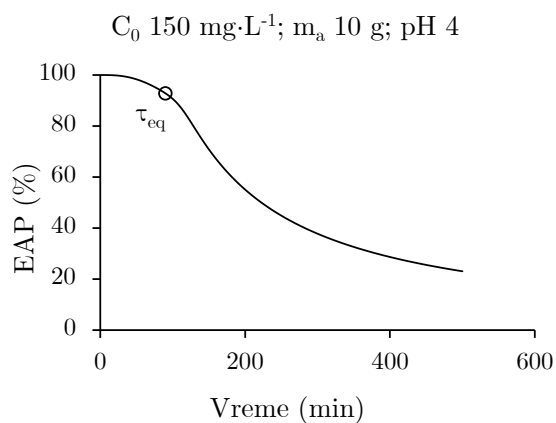
Slika P.43 Pad efikasnosti - E01



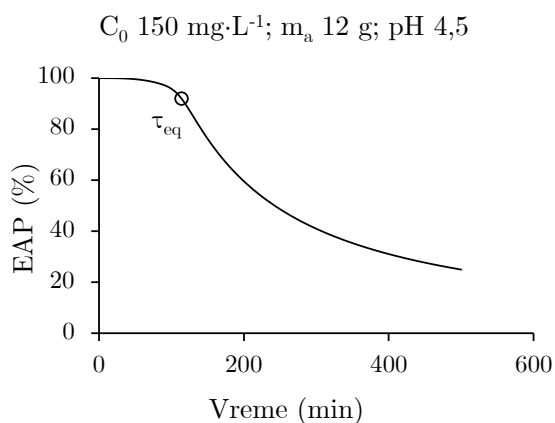
Slika P.44 Pad efikasnosti - E02



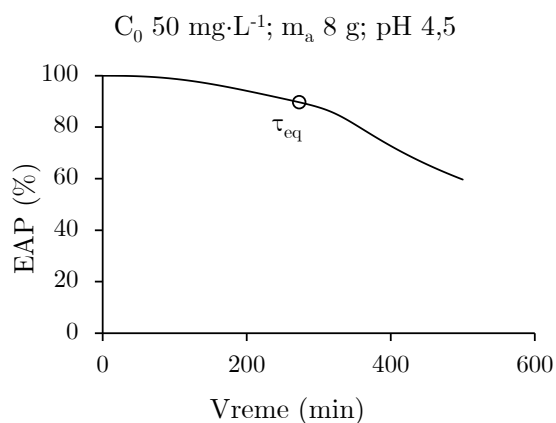
Slika P.45 Pad efikasnosti - E03



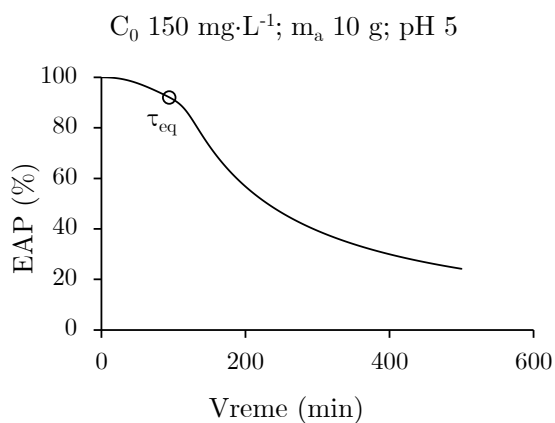
Slika P.46 Pad efikasnosti - E04



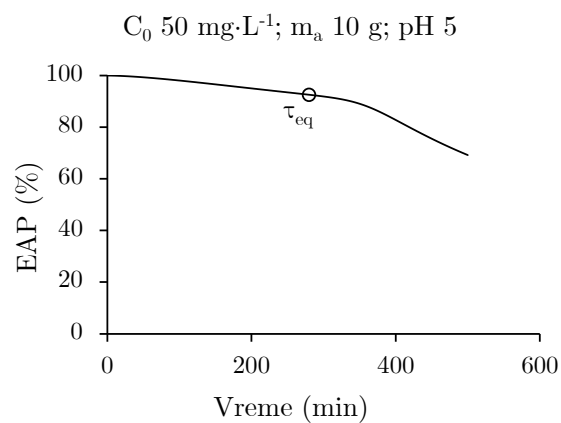
Slika P.47 Pad efikasnosti - E05



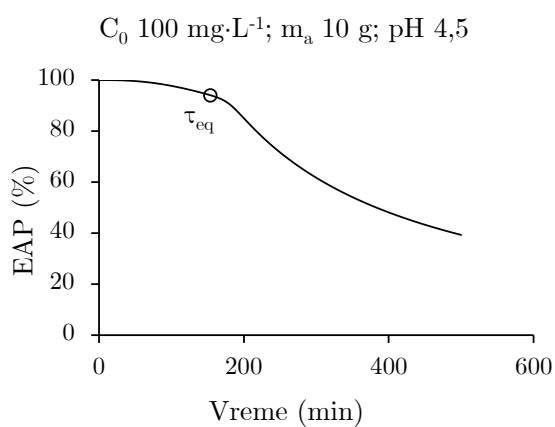
Slika P.48 Pad efikasnosti - E06



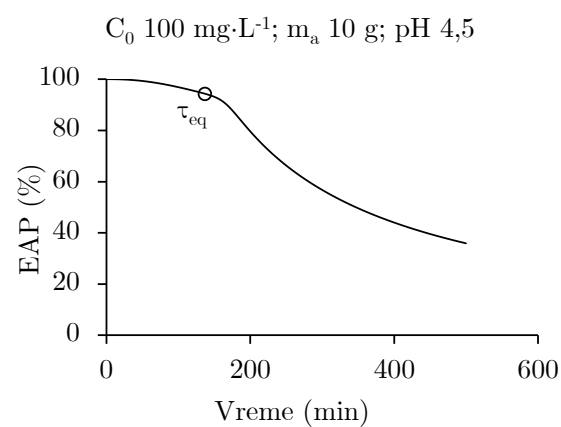
Slika P.49 Pad efikasnosti – E07



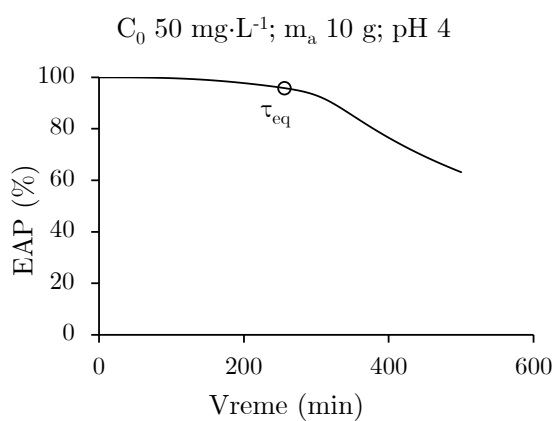
Slika P.50 Pad efikasnosti – E08



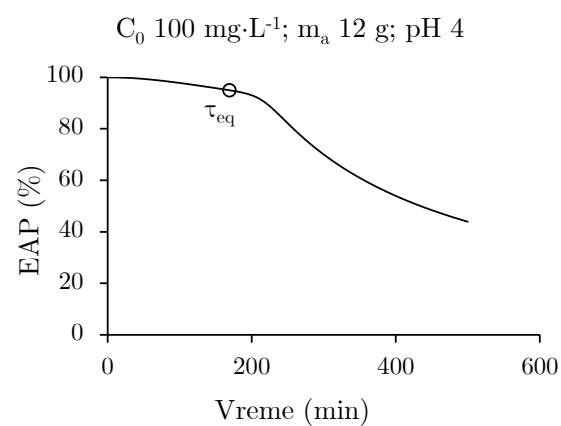
Slika P.51 Pad efikasnosti – E10



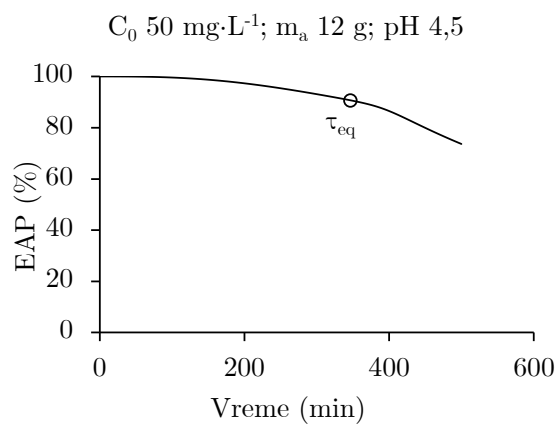
Slika P.52 Pad efikasnosti – E11



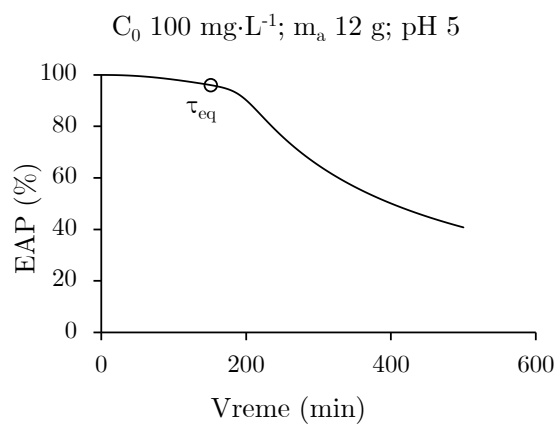
Slika P.53 Pad efikasnosti – E12



Slika P.54 Pad efikasnosti – E13

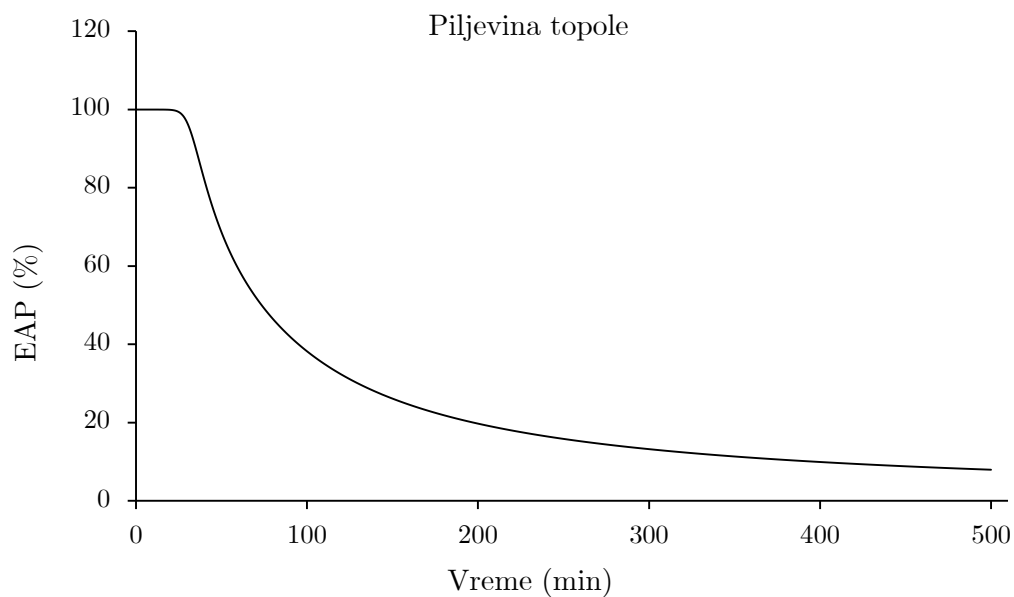


Slika P.55 Pad efikasnosti – E14

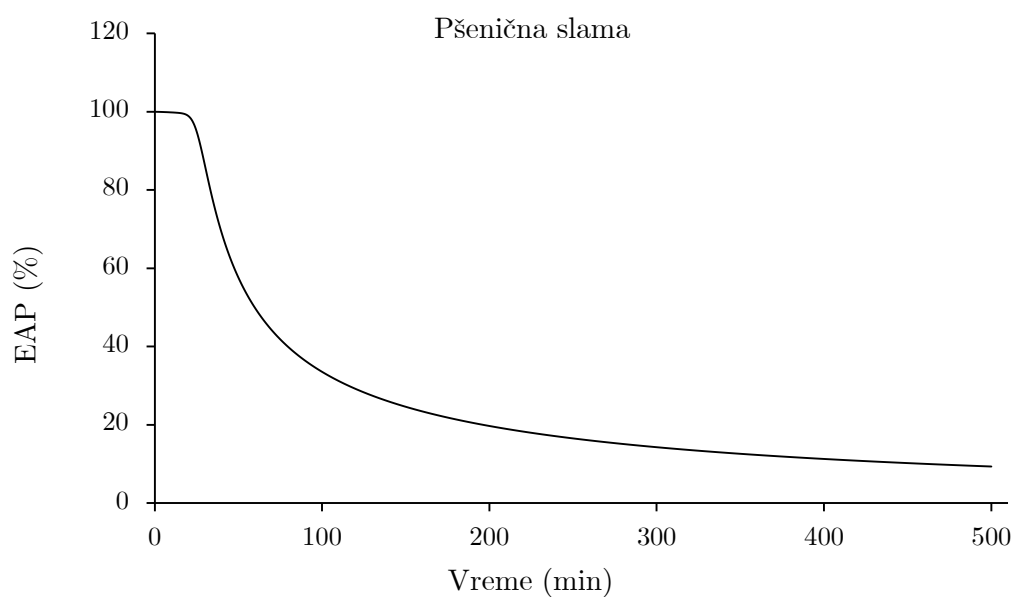


Slika P.56 Pad efikasnosti – E15

Prilog V - Efikasnost adsorpcije Cu(II) piljevinom topole i pšeničnom slamom

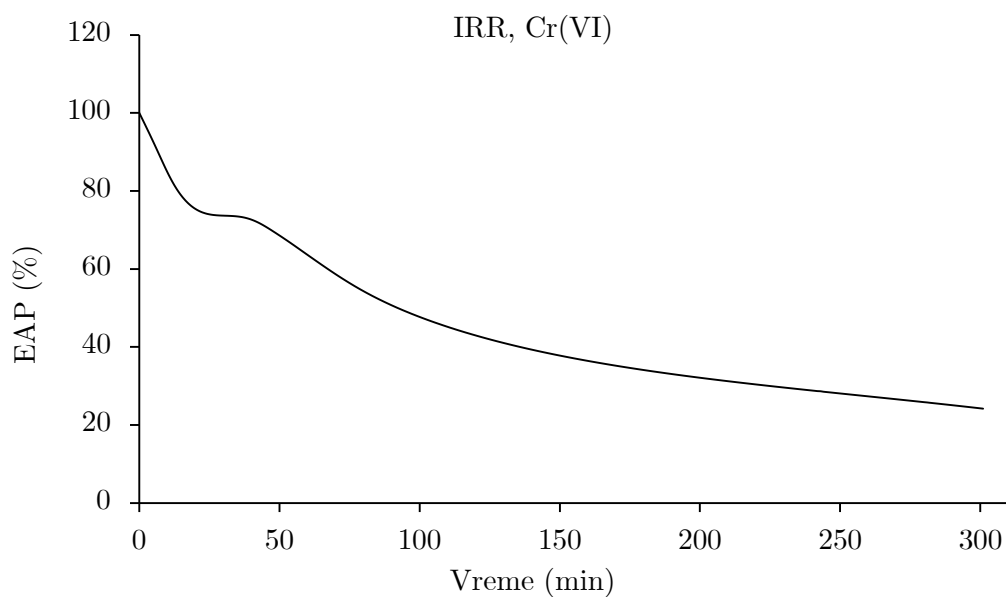


Slika P.57 Pad efikasnosti adsorpcije - Cu(II), piljevina drveta topole



Slika P.58 Pad efikasnosti adsorpcije - Cu(II), pšenična slama

Prilog VI - Efikasnost adsorpcije Cr(VI) izluženim rezancima šećerne repe



Slika P.59 Pad efikasnosti adsorpcije - Cr(VI), izluženi rezanci šećerne repe

Prilog VII - Proizvodnja gume – podaci sa reometra

Tabela P.1 Podaci očitani sa reometra tokom procesa umrežavanja kaučukovih smeša

T (°C)	Uzorak	M_{min} (dNm)	M_{max} (dNm)	ΔM (dNm)	τ_{s1} (s)	τ_{s2} (s)	τ_{10} (s)	τ_{30} (s)	τ_{50} (s)	τ_{60} (s)	τ_{90} (s)	CRI min^{-1}
130	PE00	3,2	11,11	7,91	291	356	247	371	415	443	701	14,63
	PE05	3,4	11,95	8,55	345	399	333	419	464	492	763	14,35
	PE10	3,57	11,41	7,84	435	497	412	514	561	588	826	15,35
	PE20	3,68	10,88	7,2	663	762	601	778	838	843	1017	16,95
140	PE00	3,12	13,22	10,1	159	199	160	216	241	257	439	21,43
	PE05	3,24	13,15	9,91	185	219	186	236	261	278	463	21,58
	PE10	3,46	12,54	9,08	230	263	226	277	302	317	469	25,1
	PE20	3,16	12,25	9,09	241	367	229	396	431	448	580	17,7
150	PE00	3,03	14,41	11,38	87	110	92	122	137	146	256	35,5
	PE05	2,84	14,23	11,39	92	117	97	131	146	155	239	40,82
	PE10	3,04	13,82	10,78	107	139	112	154	169	177	252	41,38
	PE20	3,02	14,26	11,24	97	167	109	201	221	230	307	28,57
160	PE00	2,89	14,78	11,89	58	69	61	77	86	92	134	78,95
	PE05	2,87	15,1	12,23	58	71	62	80	89	94	130	83,33
	PE10	2,73	14,82	12,09	58	74	62	86	96	102	133	80
	PE20	2,9	13,95	11,05	53	81	57	104	119	125	157	57,69
170	PE00	2,67	15,01	12,34	37	45	40	51	57	60	90	113,21
	PE05	2,52	15	12,48	37	45	39	52	59	62	86	122,45
	PE10	2,57	16,06	13,49	35	44	39	53	59	62	82	127,66
	PE20	2,61	15,21	12,6	33	44	37	59	68	72	99	90,91

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Autor: AU	Nevena Blagojev
Mentor: MN	Dr Marina Šćiban, redovni profesor Dr Oskar Bera, vanredni profesor
Naslov rada: NR	Modelovanje i optimizacija kontinualne biosorpcije jona teških metala iz vode
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2019.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Srbija
Fizički opis rada: FO	8 poglavlja 155 strana 117 slika 26 tabela 211 referenci 7 priloga

Naučna oblast: NO	Tehnološko inženjerstvo
Naučna disciplina: ND	Tehnologija vode i otpadnih voda
Predmetna odrednica/ključne reči: PO	Kontinualna biosorpcija, teški metali, modelovanje, optimizacija, postupanje sa iskorišćenim adsorbentom, punilo u proizvodnji gume
UDK	628.316.12:546.3:664.121]:66.011
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta Novi Sad
Važna napomena: VN	nema
Izvod: IZ	<p>U disertaciji je ispitana mogućnost korišćenja izluženih rezanaca šećerne repe za adsorpciju jona bakra u koloni sa nepokretnim slojem. Eksperimenti su izvedeni primenom Boks-Benkenovog eksperimentalnog dizajna na tri nivoa sa tri promenljive: koncentracija napojnog rastvora ($50-150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), masa adsorbenta (8-12 g) i pH napojnog rastvora (4,0-5,0). Dobijene prevojne krive su fitovane uobičajenim empirijskim modelima, Boart-Adamsovim i modelom doza-odziv. Na osnovu uočene asimetrije prevojne krive, predložen je novi matematički model. Novi model predlaže prevojnu krivu koja se sastoji od dva dela, koji u zbiru daju kumulativnu krivu koja dosledno pokriva uočenu asimetriju. Uzimajući u obzir najnižu prosečnu sumu kvadrata odstupanja, $SSer$ ($3,6\cdot 10^{-3}$) i najvišu prosečnu vrednost koeficijenta determinacije, R^2 (0,9989), novi model je pokazao najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka, u poređenju sa uobičajeno korišćenim modelima adsorpcije u koloni. RSM i ANN modelovanje je dalje korišćeno za evaluaciju procesnih parametara i optimizaciju procesa. Najznačajnija nezavisno promenljiva veličina, koja ispoljava negativan uticaj na odabrani odziv (kritično vreme), bila je koncentracija napojnog rastvora, dok je masa adsorbenta ispoljila slabiji i pozitivan uticaj na odziv.</p>

	<p>Optimizacijom procesa metodom ANN je utvrđeno da se najveća vrednost kritičnog vremena (341,4 min) postiže pri sledećim uslovima: $C_0=50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_a=12 \text{ g}$ and pH 4,53, dok metoda RSM smatra pH vrednost faktorom koji nema značaja po odziv u ispitivanom opsegu, i postiže maksimalno kritično vreme od 314,8 min, pri istim ostalim uslovima kao i ANN.</p> <p>Iskorišćeni adsorbent, zasićen jonima bakra, je zatim spaljen i dobijeni pepeo je iskorišćen kao punilo u proizvodnji gume. Proizvedena su četiri uzorka gume sa različitim sadržajem pepela. Praćen je proces vulkanizacije gume, određena su mehanička svojstva gotovog proizvoda i izvršeno je poređenje dobijenih rezultata između uzoraka sa i bez dodatka pepela. Rezultati su pokazali da dodatak pepela u strukturu gume ne utiče značajno na njene mehaničke osobine. Međutim, povećanje sadržaja pepela u gumi dovodi do povećanja energije aktivacije procesa vulkanizacije, što se može smatrati unapređenjem procesa proizvodnje gume u slučaju proizvoda velikih dimenzija. Na kraju, ispitano je izluživanje bakra iz gotovih proizvoda od gume. Rezultti su pokazali da je količina bakra izluženog u vodu veoma niska, reda veličine 0,001%, što se može smatrati zanemarljivim.</p>
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	27.12.2018. godine
Datum odbrane: DO	-
Članovi komisije: KO	<p>Predsednik: Dr Vesna Vasić, naučni saradnik, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>Član/Mentor: Dr Marina Šćiban, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>Član/Mentor: Dr Oskar Bera, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad</p>

Član:	Dr Aleksandar Takači, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad
Član:	Dr Božo Dalmacija, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY NOVI SAD
KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monographic documentation
Type of record: TR	Textual material, printed
Contents code: CC	Ph.D. Thesis
Author: AU	Nevena Blagojev
Mentor: MN	Marina Šćiban, Ph.D., full professor Oskar Bera, Ph.D., associate professor
Title: TI	Modelling and optimization of continuous biosorption of heavy metal ions from water
Language of text: LT	Serbian (Latin)
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	AP Vojvodina
Publication year: PY	2019.
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Serbia
Physical description: PD	8 chapters 155 pages 117 figures 26 tables 211 references 7 appendices

Scientific field: SF	Technological engineering
Scientific discipline: SD	Water and wastewater technology
Subject/key words: SKW	Continuous biosorption, heavy metals, modelling, optimization, waste biosorbent management, rubber filler
UC	628.316.12:546.3:664.121]:66.011
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Novi Sad
Note: N	No notes
Abstract: AB	<p>The potential use of sugar beet shreds for copper ions removal from aqueous solution in a fixed-bed column was investigated. Experiments were performed using Box-Behnken experimental design on three levels and three variables: concentration of the inlet solution ($50\text{-}150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), adsorbent dosage ($8\text{-}12\text{ g}$) and pH of the inlet solution ($4.0\text{-}5.0$). The obtained breakthrough curves were fitted with two common empirical models, Bohart-Adams and dose-response. Observing the asymmetric shape of the breakthrough curves, the new mathematical model was proposed. The new model proposes the breakthrough curve composed of two parts, sum of which gives the asymmetrical S-shaped curve, accurately matching experimental data. Regarding the lowest average $SSer$ ($3.6\cdot 10^{-3}$) and highest average R^2 (0.9989), new model exhibited the best fit comparing to the commonly used models. RSM and ANN modelling were employed for process variables evaluation and optimization. The most influential parameter exhibiting negative influence on target response (critical time) was concentration of the inlet solution, while the adsorbent dosage exhibited positive influence.</p>

	<p>Optimization procedure revealed that the highest critical time (341.4 min) was achieved at following conditions: $C_0=50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_a=12 \text{ g}$ and pH 4.53 by ANN, while RSM considered pH as insignificant factor and obtained 314.8 min as the highest response. Discarded adsorbent, saturated with copper ions, was then incinerated and the obtained ash was used as a rubber filler. Four rubber samples containing different amounts of added ash were produced. The vulcanization process was monitored and mechanical properties was measured and compared with the samples with no ash added. The results revealed that addition of ash has no significant effect on the rubber mechanical properties. However, as the ash content increases, the activation energy of the vulcanization process increases too, which can be considered as an improvement in the cases of large-dimensioned rubber products production. Finally, the leaching of the copper from rubber products was investigated. Results showed that very small amount of copper, order of magnitude 0,001%, were leached from the rubber into the water, which can be considered as insignificant.</p>
Accepted on Senate on: AS	27.12.2018.
Defended: DE	-
Thesis defends board: DB	<p>President: Vesna Vasić, Ph.D., research associate, Faculty of Technology, Novi Sad</p> <p>Member/Mentor: Marina Šćiban, Ph.D., full professor, Faculty of Technology Novi Sad</p> <p>Member/Mentor: Oskar Bera, Ph.D., associate professor, Faculty of Technology Novi Sad</p>

Member:	Aleksandar Takači, Ph.D., full professor, Faculty of Technology Novi Sad
Member:	Božo Dalmacija, Ph.D., full professor, Faculty of Sciences Novi Sad

Biografija

Nevena Blagojev, devojački Nemet, rođena je 18. aprila 1984. godine u Vršcu. Osnovnu školu završila je u Sečnju, a gimnaziju u Zrenjaninu. Tehnološki fakultet u Novom Sadu upisala je 2003. godine, smer Tehnologije konzervisane hrane. Tokom osnovnih studija ostvarila je više međunarodnih saradnji, među kojima je najznačajnija učešće u razmeni studenata sa Univerzitetom Prince of Songkla, Hat Đai, Tajland, gde je boravila dva meseca na Agro-industrijskom fakultetu i uradila eksperimentalni deo diplomskog rada. Za postignut uspeh tokom studija više puta je nagrađivana priznanjima koja dodeljuju Tehnološki fakultet Novi Sad i Univerzitet u Novom Sadu, a dobitnik je i specijalnog priznanja za najbolje studente u 2009. godini, koje dodeljuje Srpsko hemijsko društvo. Od 2005. godine do završetka osnovnih studija bila je stipendista fondacije Hemofarm, čijeg je alumni kluba danas član. Diplomirala je 2009. godine i stekla zvanje diplomirani inženjer tehnologije – master, sa prosečnom ocenom tokom studija 9,47. Iste godine zaposlila se na Tehnološkom fakultetu na Odeljenju za mikrobiologiju hrane, kao istraživač pripravnik. Tokom narednih 7 godina koliko je provela kao saradnik Odeljenja, bavila se naučno-istraživačkim radom u okviru dva republička i jednog pokrajinskog projekta, učestvovala u radu akreditovane laboratorije za ispitivanje prehrambenih proizvoda, a tokom dve školske godine i u izvođenju laboratorijskih vežbi. Doktorske studije na studijskom programu Biotehnologija upisala je 2016. godine i tada započinje uspešnu saradnju sa zaposlenima na Odeljenju za tehnologiju vode i otpadnih voda.

Nevena Blagojev je danas zaposlena kao istraživač saradnik na Katedri za biotehnologiju i farmaceutsko inženjerstvo na Tehnološkom fakultetu Novi Sad, deo je naučno-istraživačkog projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja iz oblasti interdisciplinarnih istraživanja i autor/koautor je 42 naučna rada i saopštenja sa međunarodnih i nacionalnih naučnih skupova.

Živi u Zrenjaninu, udata je i ima dvoje dece.