

UNIVERZITET U NOVOM SADU
Tehnološki fakultet

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Број 020-209

11. 02. 2002. год
НОВИ САД

Marina B. Šćiban

**UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODE
PILJEVINOM DRVETA,
CELULOZOM I LIGNINOM**

- DOKTORSKA DISERTACIJA -

NOVI SAD, 2002.

Želela bih da se najsrdačnije zahvalim svom mentoru prof. dr Miletu Klašnja na ukazanoj pomoći i podršci pri izradi ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se prof. dr Bojani Klašnja sa Instituta za topolarstvo u Novom Sadu, čijom ljubaznošću sam dobila sav materijal koji je u radu ispitivan kao adsorbent i koja mi je razjasnila mnoge dileme u vezi ispitivanih materijala.

Posebno se zahvaljujem prof. dr Boži Dalmacija sa PMF, Instituta za hemiju iz Novog Sada, i njegovim saradnicima, kod kojih je urađen deo analitičkih merenja, na ukazanoj nesebičnoj i svestranoj pomoći pri izradi ove disertacije. Takođe se zahvaljujem Milošu Bokorov sa PMF, Instituta za biologiju iz Novog Sada, koji je uradio snimanja na elektronskom mikroskopu.

Zahvaljujem se Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu na kome mi je omogućeno da uradim doktorsku disertaciju, a posebno:

koleginicama sa Fizičke hemije - prof. dr Radmili Marinković-Nedučin, koja je omogućila određivanje teksturalnih karakteristika ispitivanih adsorbenata i pomogla mi kod tumačenja rezultata, i Mileni Vračar, koja je ta određivanja uradila;

kolegama sa Tehnologije vina - pokojnoj prof. dr Nadeždi Ružić i mr Vladimiru Puškaš, kod kojih je urađen deo analitičkih merenja i deo obrade teksta;

prof. dr Evi Lončar koja mi je konsultacijama pomogla od samog početka izrade ove doktorske disertacije i prof. dr Zvonku Suturović na pomoći u savladavanju rada na ESR-u;

doc. dr Jasni Čanadanović-Brunet, doc. dr Gordani Četković, doc. dr Siniši Markov i mr Svetlani Milošević na pomoći pri tumačenju rezultata, a tehn. saradnicima - Branislavu Bastaja na pomoći pri izradi ilustracija i Zorici Panjak na pomoći u radu;

koleginicama sa Koloidne hemije, posebno tehn. saradnicima - Vesni Marjanović i Verici Rošulj, koja je uradila snimanja na svetlosnom mikroskopu i

kolegama sa Tehnologije slada i piva - dr Slobodanu Gaćeši, profesoru u penziji, prof. dr Olgici Grujić, Jeleni Pejčin, dipl.inž. i tehn. saradniku Ruži Ikonić na pomoći i izuzetnoj kolegijalnosti.

Hvala svima koji su mi na bilo koji način pomogli da se ovaj posao izvede do kraja.

Posebno se zahvaljujem svojoj porodici na podršci i razumevanju.

Marina Šćiban

*Odande dođoše u Meru, ali ne
mogoše piti vode u Meri, jer bješe
gorka; otuda se prozva mjesto Mera.
Tada stade narod vikati na
Mojsija govoreći: šta ćemo piti?
I Mojsije zavapi ka Gospodu, a
Gospod mu pokaza drvo, te ga metnu
u vodu, i voda posta slatka.*

(Sveto pismo, Druga knjiga Mojsijeva, glava 15.)

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPŠTI DEO.....	3
2.1. TEŠKI METALI.....	3
2.1.1. TEŠKI METALI U VODAMA U PRIRODI.....	6
2.1.1.1. Geološko poreklo teških metala u vodama u prirodi.....	6
2.1.1.2. Antropogeno poreklo teških metala u vodama u prirodi.....	6
2.1.1.3. Dopusteni sadržaj teških metala u vodama.....	7
2.1.2. TEŠKI METALI I ŽIVI SVET.....	8
2.1.2.1. Uticaj teških metala na mikroorganizme.....	8
2.1.2.2. Uticaj teških metala na biljke.....	10
2.1.2.3. Uticaj teških metala na životinje i ljude.....	11
2.2. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODE.....	13
2.2.1. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODE PRILIKOM KOREKCIJE DRUGIH PARAMETARA U OTPADNOJ VODI.....	13
2.2.2. KONVENCIONALNE METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ VODE.....	14
2.2.2.1. Odlaganje muljeva i otpada koji sadrže teške metale.....	16
2.2.3. UKLANJANJE TEŠKIH METALA SORPCIJOM.....	16
2.2.4. ADSORPCIJA TEŠKIH METALA AKTIVNIM UGLJEM.....	18
2.2.5. ADSORPCIJA TEŠKIH METALA NEORGANSKIM NEKONVENCIONALNIM ADSORBENTIMA.....	19
2.2.6. SORPCIJA TEŠKIH METALA ORGANSKIM NEKONVENCIONALNIM SORBENTIMA.....	20
2.2.6.1. Otpadna mikroba biomasa kao sorbent teških metala.....	21
2.2.6.2. Kompleksna organska materija kao sorbent teških metala.....	25
2.2.6.3. Organski makromolekuli kao adsorbenti teških metala.....	27
2.3. DRVO KAO ADSORBENT TEŠKIH METALA.....	30
2.3.1. DRVO KAO SIROVINA.....	30
2.3.1.1. Hemijski sastav drveta.....	30
2.3.1.2. Anatomska građa drveta.....	32
2.3.1.3. Tehnička celuloza.....	36
2.3.2. PRIMENA DRVETA I MATERIJALA POREKLOM OD DRVETA KAO SORBENATA TEŠKIH METALA.....	36
3. MATERIJAL I METODE.....	41
3.1. MATERIJAL.....	41
3.1.1. ADSORBENTI.....	41
3.1.2. REAGENSI.....	42
3.2. TEHNIKA RADA.....	43
3.2.1. POSTUPAK ŠARŽNE ADSORPCIJE.....	43
3.2.2. POSTUPAK KONTINUALNE ADSORPCIJE.....	44
3.2.3. POSTUPAK MODIFIKACIJE PILJEVINE DRVETA.....	44
3.3. METODE ANALIZE.....	45
3.3.1. METODE ANALIZE DRVETA.....	45
3.3.2. METODE ANALIZE VODE.....	45
3.4. PRIMENJENE OZNAKE I MATEMATIČKI MODELI.....	46

3.4.1. PRIMENJENE OZNAKE.....	46
3.4.2. MODELI ŠARŽNE ADSORPCIJE - ADSORPCIONE IZOTERME.....	47
3.4.3. MODEL ADSORPCIJE U KOLONI.....	47
3.4.4. KINETIČKI MODELI.....	48
3.4.5. TERMODINAMIČKI MODELI.....	49
3.4.6. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA.....	49
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	51
4.1. RAZLIČITE VRSTE DRVETA, TEHNIČKA CELULOZA I KRAFT LIGNIN KAO ADSORBENTI TEŠKIH METALA.....	51
4.1.1. MEKO DRVO KAO ADSORBENT.....	51
4.1.2. TVRDO DRVO KAO ADSORBENT.....	60
4.1.3. TEHNIČKA CELULOZA I KRAFT LIGNIN KAO ADSORBENTI.....	63
4.1.4. UPOREĐENJE EFIKASNOSTI ADSORPCIJE TEŠKIH METALA ISPITIVANIM ADSORBENTIMA.....	68
4.2. MOGUĆNOSTI POBOLJŠANJA ADSORPCIONIH KARAKTERISTIKA ISPITIVANIH ADSORBENATA.....	74
4.2.1. MODIFIKACIJE PILJEVINA TVRDOG DRVETA.....	74
4.2.1.1. Modifikacija piljevina tvrdog drveta formaldehidom.....	74
4.2.1.2. Modifikacija piljevina tvrdog drveta formaldehidom i alkalijom.....	76
4.2.1.3. Modifikacija piljevina tvrdog drveta alkalijom.....	80
4.2.1.4. Analiza adsorpcionih karakteristika modifikovanog tvrdog drveta.....	81
4.2.2. MODIFIKACIJE PILJEVINA MEKOG DRVETA.....	85
4.2.2.1. Modifikacija piljevina mekog drveta alkalijom.....	85
4.2.2.2. Modifikacija piljevine mekog drveta kiselinom.....	94
4.2.3. IZLUŽIVANJE ORGANSKIH MATERIJA IZ PILJEVINE DRVETA.....	96
4.2.3.1. Izluživanje organskih materija iz piljevine drveta prilikom modifikacije..	96
4.2.3.2. Izluživanje organskih materija iz piljevine drveta prilikom adsorpcije.....	98
4.3. PRIRODA ADSORPCIJE JONA TEŠKIH METALA PILJEVINOM DRVETA, TEHNIČKOM CELULOZOM I KRAFT LIGNINOM.....	101
4.3.1. UTICAJ SISTEMSKIH PARAMETARA NA ADSORPCIJU TEŠKIH METALA.....	101
4.3.1.1. Uticaj veličine čestica adsorbenta.....	101
4.3.1.2. Uticaj količine adsorbenta.....	103
4.3.1.3. Mogućnost višestepenog šaržnog rada.....	104
4.3.1.4. Uticaj vremena kontakta - kinetika adsorpcije.....	106
4.3.1.5. Uticaj ometajućih materija na adsorpciju jona teških metala iz vode.....	114
4.3.2. MEHANIZAM ADSORPCIJE JONA TEŠKIH METALA.....	123
4.3.2.1. Mehanizam jonske izmene.....	123
4.3.2.2. Termodinamika adsorpcije jona teških metala.....	126
4.3.2.3. Desorpcija i ponovna upotreba piljevine drveta kao adsorbenta.....	136
4.4. ASORPCIJA JONA TEŠKIH METALA IZ VODE PILJEVINOM DRVETA U DINAMIČKIM USLOVIMA.....	141
5. ZAKLJUČAK.....	149
6. LITERATURA.....	151

1. UVOD

Posledica industrijskog razvoja je, osim opšteg civilizacijskog napretka, i sve šire i intenzivnije zagađenje životne sredine. Vrste otpada i otpadnih materija su vrlo brojne i raznovrsne, od izrazito opasnih kao što su npr. teški metali, kancerogene organske materije, radioaktivni otpad, medicinski otpad itd., pa do manje opasnog otpada kao što su npr. otpadni tokovi prehrambene industrije, koji uglavnom nisu toksični, ali mogu izazvati promene u životnoj sredini. Propisi u oblasti zaštite životne sredine postaju sve rigorozniji sa saznanjem da je već sada došlo do izvesnih poremećaja u prirodi, za koje su potrebne decenije da bi se sanirali. Iz tih razloga se izvode obimna istraživanja u smislu usavršavanja postojećih i uvođenja novih tehnoloških postupaka za obradu i odlaganje otpadnih materija.

Teški metali u otpadnim tokovima predstavljaju opasne zagađujuće materije. Većina njih je vrlo toksična, neki su kancerogeni, imaju svojstvo bioakumulacije u tkivima, tako da ulaze u lanac ishrane, na čijem se kraju nalazi čovek, kao krajnji konzument.

Postoji nekoliko konvencionalnih postupaka uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. Najčešće se primenjuje taloženje teških metala u obliku hidroksida, sulfida ili karbonata. Pri tome se dobija velika količina taloga koji je toksičan i čije krajnje deponovanje predstavlja problem za sebe. Drugi postupak obrade ovakvih otpadnih voda je primena specijalnih jonoizmenjivačkih smola. Regeneracijom ovih jonoizmenjivača se dobijaju koncentracije soli teških metala iz kojih se može izdvojiti sam metal. Pošto su jonoizmenjivačke smole skupe, ovakav postupak se najviše primenjuje za obradu otpadnih voda koje sadrže plemenite metale. Treći način obrade otpadnih voda sa teškim metalima je sorpcija na različitim sorbentima. Pošto je najčešće korišćeni adsorbent - aktivni ugalj, slabo polaran, on nije dovoljno efikasan za adsorpciju jona teških metala iz vode. Zbog toga se zadnjih godina ispituje široka lepeza materijala neorganskog i organskog porekla, kao mogućih sorbenata teških metala. Neki od njih se mogu regenerisati, a neki ne, tako da se javlja problem njihovog odlaganja, koji se ne sme zanemariti.

U ovom radu je ispitana mogućnost primene piljevine različitih vrsta drveta, i materijala poreklom od drveta - tehničke celuloze i Kraft lignina, kao adsorbenata različitih teških metala iz vode. Piljevine drveta su odabrane zbog toga što zadovoljavaju kriterijume za primenjivost nekonvencionalnih sorbenata: predstavljaju otpadni materijal, lako se mogu nabaviti u našem okruženju, jeftini su, nakon upotrebe se mogu spaliti, nakon čega se dobija pepeo u količini od oko 1% na početnu masu, tako da njegovo odlaganje predstavlja manji problem. Pored toga, hemijski sastav i anatomska građa drveta daju osnov za pretpostavku da se teški metali mogu njime efikasno adsorbovati. Tehnička celuloza je komercijalni proizvod hemijske prerade drveta, a Kraft lignin je otpadni proizvod pri proizvodnji tehničke celuloze, te stoga ima nisku cenu koštanja. Ovi materijali, koji predstavljaju hemijski razdvojene osnovne komponente drveta, ispitivani su kao adsorbenti teških metala jer su se želele uporediti adsorpcione karakteristike drveta, kao kompleksnog materijala i njegovih osnovnih gradivnih komponenti.



Cilj rada je da se utvrdi efikasnost primene piljevina mekih i tvrdih vrsta drveta, tehničke celuloze i Kraft lignina, kao adsorbenata teških metala iz vode i da se oni međusobno uporede. Pored toga je ispitivana mogućnost poboljšanja adsorpcionih karakteristika piljevina drveta. Utvrđen je stepen uticaja različitih faktora na efikasnost adsorpcije teških metala i ispitana mogućnost regeneracije ovakvih adsorbenata. Pretpostavljen je mehanizam vezivanja jona teških metala za ispitivane adsorbente. Sva navedena ispitivanja treba da postave osnove za primenu navedenih adsorbenata za adsorpciju teških metala iz otpadnih voda i omoguće njihovu primenu u praksi u što kraćem roku.

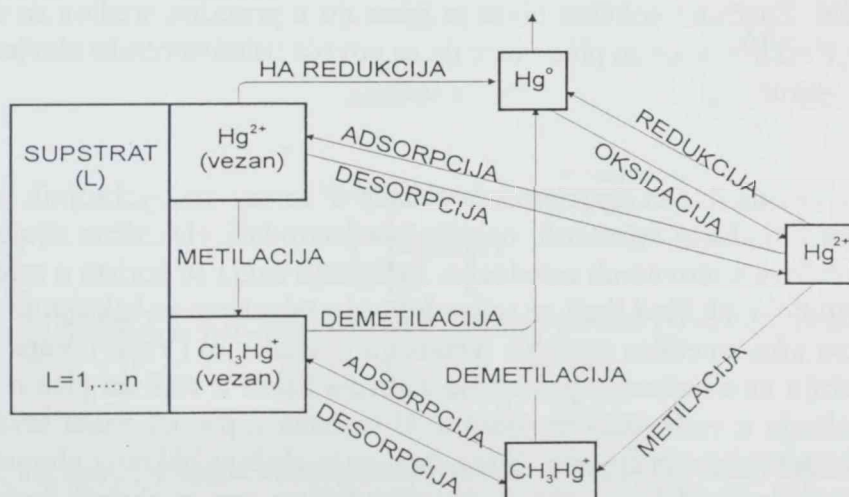
2. OPŠTI DEO

2.1. TEŠKI METALI

Pojam "teški metali" se, u najširem smislu, odnosi na sve metale, osim onih koji pripadaju Ia i IIa grupi periodnog sistema elemenata i imaju manji atomski broj. Odnosno, može se reći da su teški metali oni metali čija je gustina veća od $5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, a u ovu grupu se zbog svoje toksičnosti takođe ubrajaju berilijum i metaloidi arsen, antimon i selen. Teški metali se razlikuju po toksičnosti. Tako u prvu grupu toksičnih elemenata spadaju živa, kadmijum, olovo, arsen i selen, dok su npr. cink, bakar i kalaj metali koji su potrebni organizmu, ali su i oni toksični u većim koncentracijama. U ovom poglavlju će ukratko biti izneti osnovni podaci o nekim teškim metalima koji se često mogu naći u vodi i otpadnim vodama.

Živa

Živa je jedini tečni metal. Ima široku primenu kao čist metal ili u vidu jedinjenja u elektroindustriji, pri dobijanju plemenitih metala procesom amalgamacije, u poljoprivredi kao sredstvo za zaštitu bilja, u medicini i farmaciji itd. Zbog ovako široke primene, zagađenja biosfere živom i jedinjenjima žive su mnogostruka. Živa se u prirodi javlja u tri oksidaciona stanja (0, +1, +2). Koje će stanje preovladati zavisi od redoks potencijala i pH sredine, prisutnih anjona i drugih liganada. Živa gradi i jedinjenja sa alkil grupama (metilživa i dimetilživa) koja su posebno štetna pošto se duže zadržavaju u tkivima i imaju specifično dejstvo na centralni nervni sistem. Kada dospe u prirodnu sredinu živa može preći iz jednog pojavnog oblika u drugi i time vršiti različit uticaj na pojedine delove ekosistema. Kruženje žive u prirodi je prikazano na slici 2.1.



Slika 2.1. Ciklus žive u prirodi (Tošović i Jovanović, 1993)

Kadmijum

Kadmijum je relativno redak metal koji se u prirodi obično nalazi kao pratilac cinkovih ruda. Postoji sličnost u hemijskim reakcijama cinka i kadmijuma i njihovih metaboličkih puteva u organizmu. Međutim, za razliku od cinka, kadmijum nije esencijalni element i toksičan je za sve žive organizme. Kadmijum dospeva u prirodnu sredinu preko fosfornih đubriva, atmosferskim talogom i posredstvom čvrstog otpada i otpadnih voda industrije baterija, akumulatora, boja, keramike, plastike, kadmijumisanja itd. Kada dospe u vode u prirodi, koncentracija kadmijuma u njima može varirati u zavisnosti od uslova sredine s obzirom da on može egzistirati kao slobodan Cd(II) jon, jon vezan u kompleks sa rastvorenim organskom materijom i povratno ili nepovratno adsorbovan na suspendovanim česticama i sedimentima.

Olovo

Olovo se najvećim delom upotrebljava kao antidetonator u benzinu, u akumulatorima, metalurgiji, proizvodnji mineralnih boja, štamparskoj industriji itd. Ove industrije i izduvni gasovi motornih vozila su glavni zagađivači prirodne sredine olovom. U vodi za piće, olovo se pojavljuje i kao rezultat izluživanja iz olovnih cevi (Clement i sar., 2000), ali i iz PVC cevi (Wong i sar., 1990) koje se koriste za distribuciju vode. Zbog toga što je olovo opšti otrov, naročito opasan za decu i trudnice, prema najnovijim Direktivama Evropske unije (EU) o vodi za piće (1998), preporučene vrednosti olova u vodi su smanjene sa 50 na 10 mg/l. Ovim Direktivama se takođe nalaže zamena olovnih cevi u domaćinstvima i distribucionom sistemu za šta je, s obzirom na troškove, predviđen period od 15 godina. U međuvremenu se preporučuje da se pH vode za piće održava u granicama 8,0-8,5, jer je rastvaranje olova iz cevi izraženije na nižim pH vrednostima i kod mekih voda.

Nikal

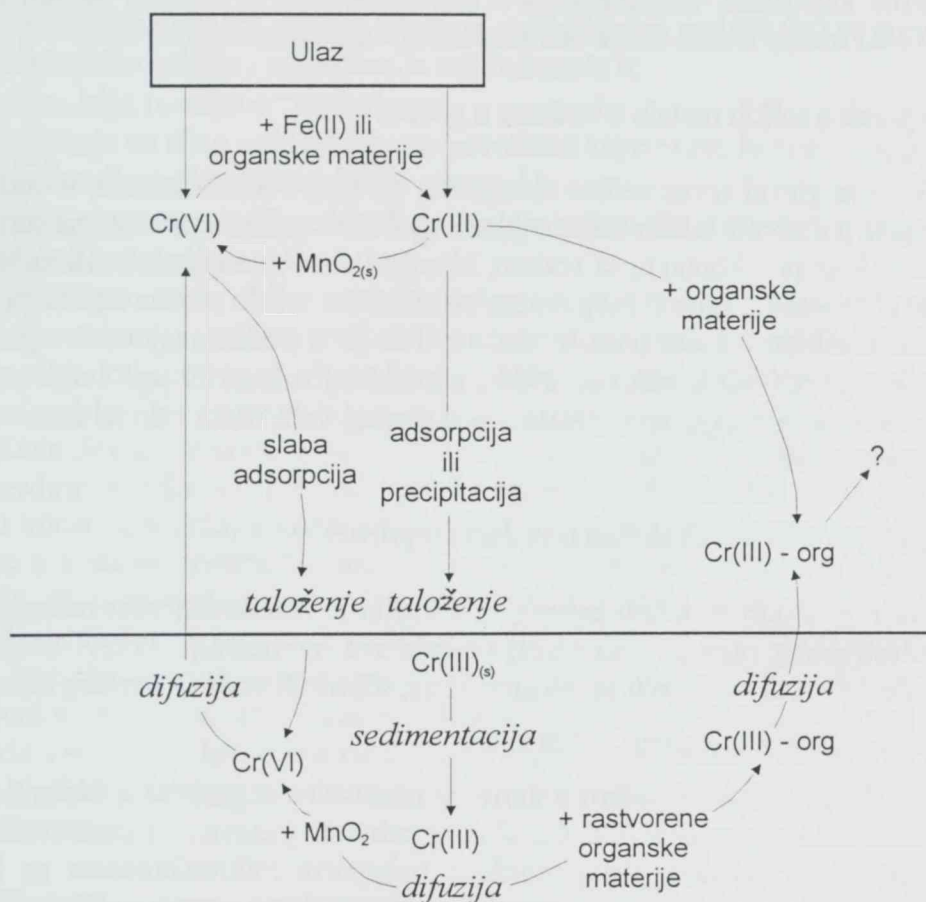
Nikal je metal dosta rasprostranjen u prirodi. Spada u esencijalne elemente, potreban je za rast i resorpciju gvožđa (Vapa i Vapa, 1997). Pojavljuje se u različitim jedinjenjima i relativno je netoksičan zbog slabe resorpcije. Otporan je prema oksidaciji i zato se primenjuje za prekrivanje drugih metala. Koristi se takođe za dobijanje legura, kao katalizator u mnogim hemijskim procesima itd. Značajne količine nikla se izbacuju u prirodnu sredinu sa dimnim gasovima. Koncentracija nikla u vodi za piće može da se poveća usled upotrebe slavina i cevi koje sadrže legure nikal-hrom.

Bakar

Bakar spada u neophodne mikroelemente. Ulazi u sastav mnogobrojnih enzima. Veoma je rasprostranjen u ljudskoj delatnosti, najviše kao provodnik električne struje, zatim za dobijanje legura, za delove vodovodnih instalacija. Jedinjenja bakra se koriste u sredstvima za zaštitu bilja, industriji boja itd. Kod ljudi se retko dešavaju toksikoze sa bakrom iz razloga što soli bakra deluju kao jaka emetična sredstva (izazivaju povraćanje) (Vapa i Vapa, 1997). Potrebno je obratiti pažnju na eventualno povećanje sadržaja bakra u vodi za piće u slučaju primene bakarnih instalacija u vodovodnom sistemu. U vodama u prirodi bakar stvara vrlo stabilan kompleks sa huminskim materijama. Zbog toga su u slučaju bakra (i aluminijuma) slobodni joni u vodi toksičniji od kompleksiranih jona, dok se npr. u slučaju kadmijuma povećava toksičnost u prisustvu huminskih materija (Lövgren i Sjöberg, 1989).

Hrom

Hrom je u značajnoj meri zastupljen u prirodi. Sreće se isključivo u obliku jedinjenja. Hrom je esencijalni element za živa bića. U prirodi se najčešće javlja u obliku hrom(III) i hrom(VI) jona, pri čemu su hrom(VI) joni mnogo toksičniji. Sadržaj hroma u čistim vodama u prirodi je uglavnom nizak i zavisi od sadržaja hroma u sedimentima. U slučaju zagađenja vode hromom, njegov pojavni oblik i koncentracija u vodi zavise od niza činilaca. Hrom(VI) jon se pri visokom redoks potencijalu i u prisustvu organske materije ili gvožđe(II) jona redukuje u hrom(III) jon koji je manje toksičan, jako se adsorbuje za sedimente što kao rezultat ima smanjenje koncentracije hroma u vodi. U prisustvu mangan oksida može hrom(III) preći u hrom(VI) jon koji je rastvorljiviji usled čega se povećava njegova koncentracija u vodi. Kruženje hroma u vodenoj sredini se može šematski prikazati kao na slici 2.2. Hrom se koristi u industriji čelika, za hromiranje, u kožarskoj industriji, štamparijama, hemijskoj industriji itd. Čvrsti otpad i otpadne vode ovih industrijskih pogona su najčešći izvor zagađenja hromom.



Slika 2.2. Kruženje hroma u vodenoj sredini (Richard i Bourg, 1991)

Cink

Cink spada u važne esencijalne elemente za ljude i životinje pošto ulazi u sastav većeg broja metaloenzima. Kao i u slučaju bakra, i jedinjenja cinka imaju snažno emetično dejstvo ako se unesu u organizam u većim dozama. Međutim, češće se javljaju slučajevi deficita cinka, jer je njegova resorpcija iz digestivnog trakta neefikasna (Vapa i Vapa, 1997). I pored svega ovoga postoji opasnost od toksikoze velikim količinama cinka, koji u prirodnu sredinu

dospeva preko đubriva i pesticida, dimnih gasova ili otpada sledećih industrijskih pogona: galvanizacije, dobijanja legura, proizvodnje suvih baterija, štamparija itd.

2.1.1. TEŠKI METALI U VODAMA U PRIRODI

Voda se u prirodi nalazi u nekoliko oblika, kao:

- atmosferska voda,
- morska voda,
- "slatka" površinska voda (reke, jezera),
- led (lednici, snežni pokrivač),
- podzemna voda i
- kristalna voda.

Vode u prirodi se odlikuju prisustvom različitih rastvorenih ili suspendovanih sastojaka, neorganske i organske prirode. Između ostalog, u vodi su prisutne soli različitih metala i to najčešće kalcijuma, magnezijuma i natrijuma, dok je sadržaj ostalih metala uglavnom nizak. Teški metali u vodi mogu biti geološkog i antropogenog porekla.

2.1.1.1. Geološko poreklo teških metala u vodama u prirodi

Zemljina kora je glavni izvor većine elemenata, pa tako i teških metala, u vodama u prirodi. Zastupljenost pojedinih teških metala u nezagađenim prirodnim vodama zavisi od vrste stena i minerala koji su u kontaktu sa vodom, hemijskih osobina metala i uslova sredine. Zbog toga različite čiste vode u prirodi mogu imati prirodni fon teških metala koji se razlikuje i za nekoliko redova veličine. Tako postoje slučajevi da je u podzemnoj vodi registrovan prirodni sadržaj bakra od 850 $\mu\text{g/l}$, cinka od 2600 $\mu\text{g/l}$, kadmijuma od 27 $\mu\text{g/l}$ i olova od 390 $\mu\text{g/l}$, dok su najčešće koncentracije ovih metala u podzemnoj vodi inače i do tri reda veličine niže (Polić i Blagojević, 1997).

2.1.1.2. Antropogeno poreklo teških metala u vodama u prirodi

Povećani sadržaj teških metala u prirodnim vodama je daleko najčešće antropogenog porekla. Usled industrijskog razvoja ovaj uticaj postaje sve intenzivniji. Putevi dospevanja teških metala u vode u prirodi mogu biti preko atmosfere, otpadnih voda ili čvrstog otpada.

Zagađenje vode teškim metalima iz atmosfere

Teški metali dospevaju u atmosferu u najvećoj meri usled sagorevanja fosilnih goriva (Hg, Ni, V), iz metalurških postrojenja (Cd, Cu, Zn), iz izduvnih gasova motornih vozila (Pb), ali mogu biti i prirodnog porekla, usled eolskog transporta mikroelemenata sa kopna. Zagađenje se iz atmosfere transportuje sedimentacijom i padavinama i na taj način dospeva do vode i zemljišta. Kretanjem vazdušnih masa zagađenje se iz jednog regiona može preneti do udaljenih krajeva. Od posebnog ekološkog značaja su tzv. "kisele kiše" koje doprinose većoj migraciji teških metala u zemljištu, zbog bolje rastvorljivosti teških metala na nižim pH vrednostima, usled čega se može povećati zagađenje podzemnih voda. Kako se može smanjiti zagađivanje atmosfere teškim metalima? Izbacivanjem tetraetilolova kao antidetonatora iz benzina i prelaskom na bezolovni benzin, već je došlo do značajnog sniženja koncentracije olova u oblastima iznad razvijenih zemalja Amerike i Evrope (Polić i Blagojević, 1997). Prečišćavanje dimnih gasova koji nastaju pri sagorevanju fosilnih goriva ili otpada takođe doprinosi smanjenju zagađenja atmosfere, pa time i voda.

Zagađenje vode teškim metalima iz otpadnih voda i otpada

Brojna industrijska postrojenja emituju teške metale sa svojim otpadnim vodama i čvrstim otpadom. To su u prvom redu rudnici i postrojenja za preradu rude, industrija dobijanja gvožđa i čelika, industrija obojenih metala, pogoni površinske zaštite metala, industrija boja, stakla, keramike, cementa, nemetalnih sirovina itd. Takođe, zagađivači teškim metalima mogu biti grafička industrija, fotografske laboratorije, medicinske i stomatološke laboratorije, farmaceutska industrija, industrija i primena sredstava za zaštitu bilja itd.

Neprečišćene ili prečišćene otpadne vode se mogu ispuštati u vode u prirodi, koristiti za navodnjavanje ili upuštati u upojne bunare. Ukoliko se u otpadnim vodama nalaze teški metali, oni na taj način dospevaju u površinsku vodu i zemljište, a sa zemljišta i kroz njega opet dospevaju u površinsku ili podzemnu vodu. Postupci za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda su detaljnije opisani u poglavlju 2.2.

Jednako opasni izvori teških metala su odlagališta jalovine iz rudnika ili drugi čvrsti otpad koji ih sadrži. Teški metali se iz čvrstog otpada, sa procednim vodama transportuju do površinskih ili podzemnih voda. Zbog toga deponije ovakvog otpada moraju biti uređene na poseban način, o čemu je detaljnije pisano u poglavlju 2.2.2.1.

Površinske vode su najviše izložene antropogenoj emisiji teških metala. Pri tome se razlikuje intenzitet uticaja i mobilizacija teških metala u:

- jezerima, koja su stajaće "slatke" vode,
- rekama, koje su zbog velikog odnosa površine i zapremine, brzine toka, pripajanja pritoka itd. veoma dinamičan i nepredvidiv sistem, i
- morima i okeanima, koji predstavljaju krajnje prijemnike kako teških metala, tako i drugih zagađujućih materija.

Podzemna voda, koja nastaje mešanjem vode koja ponire sa površine sa već postojećom vodom u vodonosnom sloju, je manje izložena direktnoj emisiji teških metala. Međutim, ako dođe do zagađenja podzemne vode, ono ima najteže i dugoročne posledice, jer su procesi razblaživanja vrlo slabo izraženi i teško predvidivi u tim uslovima.

Kada dospeju u vodu, teški metali se ponašaju različito u zavisnosti od vrste metala i uslova sredine, kao što su: pH vode, jonska jačina, sadržaj ostalih materija koje se prirodno nalaze u vodama, sadržaj i vrsta ostalih zagađujućih materija, sastav sedimenata itd. Teški metali se u vodenoj sredini javljaju kao raznovrsni pojavnici oblici zahvaljujući činjenici da interaguju kako sa rastvorenim organskim i neorganskim supstancama u vodi, tako i sa čvrstim česticama. Sadržaj teških metala u vodama u prirodi je promenljiv usled mehanizama njihove imobilizacije na čvrste čestice (koagulacija, sorpcija, koprecipitacija itd.) i, pod promenjenim uslovima, mobilizacije (desorpcija, jonska izmena, reduktivno rastvaranje hidroksida, rastvaranje karbonata itd.). Mnogi radovi su posvećeni izučavanju ovih fenomena, što je od velikog značaja za razumevanje kontaminacije i rekontaminacije životne sredine teškim metalima.

2.1.1.3. Dopusćeni sadržaj teških metala u vodama

U cilju zaštite životne sredine od štetnog uticaja teških metala i drugih opasnih materija postoji niz propisa koji regulišu dozvoljenu emisiju opasnih materija i način postupanja sa opasnim otpadnim materijama. S obzirom na karakter ovog rada detaljnije će biti razmotreni aspekti dozvoljene emisije teških metala sa otpadnim vodama. U cilju ograničenja zagađenja prirodne sredine, u principu se mogu propisati emisioni ili imisioni standardi kvaliteta vode. Kod nas je Zakonom o vodama (1991) i Zakonom o osnovama zaštite životne sredine (1998) kontrola emisije predviđena kao instrument zaštite voda u prirodi. Na ovaj način se predviđa kakvim treba da se održava kvalitet vodoprijemnika u cilju

očuvanja zdrave životne sredine, a time su posredno propisani kriterijumi za ispuštanje otpadnih voda. U Pravilniku o opasnim materijama u vodama (1982) su date maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) opasnih materija u vodi po klasama. Vrednosti MDK za neke teške metale, propisane ovim pravilnikom, prikazane su u tabeli 2.1. i upoređene sa MDK u odgovarajućim propisima nekih evropskih zemalja. Najoštriji kriterijumi su propisani za sadržaj žive i kadmijuma, zbog njihove toksičnosti. Iz tabele 2.1. se vidi da su u našem zakonodavstvu vrednosti za MDK teških metala blaže nego u Norveškom ili, pogotovo, Holandskom koji se zasnivaju na propisima EU. S obzirom da smo podunavska zemlja trebalo bi da i naše zakonodavstvo u ovom domenu prati ovakav trend pooštavanja zahteva za održavanjem kvaliteta voda u prirodi.

Iako je kontrola imisije sa ekosistemskog stanovišta potpuno ispravna, zbog teže kontrole uticaja otpadne vode na vodoprijemnik, ponekad emisioni standardi pružaju mogućnost efikasnije kontrole zagađivača. U Crnoj Gori je 1997. god. donet Pravilnik o kvalitetu otpadnih voda i načinu ispuštanja u javnu kanalizaciju i prirodne recipijente (1997) u kome su date MDK opasnih i štetnih materija u otpadnim vodama koje se smeju ispuštati u površinske i podzemne vode. U Srbiji neke opštine imaju propise o uslovima za ispuštanje otpadnih voda u javnu kanalizaciju. U mnogim evropskim zemljama takođe postoje nacionalni standardi ili smernice za kvalitet industrijskih efluenta. U tabeli 2.2. su prikazane preporučene vrednosti ili MDK za neke teške metale u otpadnoj vodi. Iz tabele 2.2. se vidi da su naši pravilnici, kojim se normiraju efluenti, u saglasnosti sa odgovarajućim pravilnicima u drugim evropskim zemljama. Ovi propisi predstavljaju osnovne standarde za efluente koji se po potrebi mogu pooštriti. Dakle, da se sa daljom urbanizacijom životna sredina ne bi degradirala, obavezna je obrada otpadnih voda i adekvatno rukovanje opasnim i štetnim otpadnim materijama. Uz to je potrebno striktno poštovanje propisa iz ove oblasti i sprovođenje adekvatne kontrole i zagađivača i stanja životne sredine.

2.1.2. TEŠKI METALI I ŽIVI SVET

Čovek i ostali živi organizmi nisu u mogućnosti da adaptaciono prate naglo i veliko opterećenje životne sredine toksičnim materijama, kakvo se naročito ispoljava zadnjih decenija. Zbog neraskidivog odnosa vazduh - voda - zemlja - biljke - životinje - ljudi, u ovom poglavlju će, u kratkim crtama, biti prikazan uticaj teških metala na žive organizme. S obzirom da su teški metali veoma heterogena grupa elemenata, nije moguće izvesti neku zakonitost u pogledu njihovog toksikološkog dejstva. Neki teški metali su esencijalni elementi za žive organizme, ulaze u sastav velikog broja metaloenzima ili, u fiziološkim dozama, deluju kao aktivatori enzima i time regulišu značajne metaboličke procese u organizmu. Isti ti elementi u većim količinama i ostali teški metali, koji nisu esencijalni, su toksični. Pored vrste i koncentracije nekog teškog metala, toksičnost zavisi od njegovog hemijskog stanja - da li se nalazi u elementarnom obliku, obliku neorganskih ili organskih jedinjenja, da li deluje pojedinačno ili u smeši sa drugim teškim metalima ili toksičnim materijama, zavisi od različitih uslova sredine itd. Zbog razlika u fiziologiji, razlikuje se osetljivost mikroorganizama, biljnih i životinjskih organizama na prisustvo teških metala u životnoj sredini.

2.1.2.1. Uticaj teških metala na mikroorganizme

Zahvaljujući mikroorganizmima odvija se kruženje materije u prirodi. Dugo se smatralo da su mikroorganizmi u stanju da absorbuju i razgrade neograničene količine otpadnih i štetnih materija. Iako mikroorganizmi imaju veliku sposobnost adaptacije, i za njih,

Tabela 2.1. MDK teških metala u vodi u prirodi

Metal ($\mu\text{g/l}$)	Srbija ¹		Holandija ²		Norveška ²			
	I i II klasa	III i IV klasa	površinske vode	podzemne vode	I klasa	II klasa	III klasa	IV klasa
Bakar	100	100	1,3	15	<3	3-15	16-60	>60
Živa	1	1	0,005	0,05	-	-	-	-
Kadmijum	5	10	0,06	0,4	<0,2	0,2-0,5	0,6-1	>1
Nikal	50	100	7	15	<10	10-30	31-100	>100
Olovo	50	100	1,3	15	<1	1-5	5,1-15	16-40
Hrom uk.	100*	100*	2	1	<5	5-15	16-40	>40
Cink	200	1000	7	65	<30	30-60	61-300	>300

* Cr(VI)

¹ Pravilnik o opasnim materijama u vodama (1982)

² Čukić i Bogdanović (2000)

Tabela 2.2. Preporučene vrednosti ili MDK teških metala u otpadnim vodama

Metal ($\mu\text{g/l}$)	Austrija ¹	Holandija ¹	Italija ¹	Nemačka ¹	Portugal ¹	Jugoslavija	
						Crna Gora ²	Beograd ³
Bakar	500	1000	100	500	1000	500	2000
Živa	10	-	5	-	50	5	10
Kadmijum	100	100	20	100	200	10	2000
Nikal	500	3000	2000	-	2000	500	3000
Olovo	500	3000	200	500	1000	200	2000
Hrom uk.	500	2000	2000	500	2000	500	100*
Cink	2000	3000	500	-	5000	1000	5000

* Cr(VI)

¹ Popović i Brković-Popović (2000)

² Pravilnik o kvalitetu otpadnih voda i načinu ispuštanja u javnu kanalizaciju i prirodne recipijente (1997)

³ Milojević (1993)

⁴ Uslovi za ispuštanje otpadnih voda u javnu kanalizaciju grada Novog Sada (1993)

kao i za više organizme, postoji prag toksičnosti koji, ako se pređe, dovodi do prestanka funkcionisanja ćelije i uginuća organizma. Teški metali su, u zavisnosti od vrste, u većim ili manjim količinama toksični za mikroorganizme, tako da povećanje njihove prisutnosti u životnoj sredini može dovesti do katastrofalnih posledica za funkcionisanje ekosistema. Toksično dejstvo teških metala na mikroorganizme, i uopšte ćelije, se zasniva na narušavanju propustljivosti, odnosno funkcionisanja ćelijske membrane, a kao sekundarna pojava javlja se blokada enzimskih sistema ćelije. Usled toga može doći do ometanja EMP puta, Krebsovog ciklusa, lanca disanja, fotosinteze, biosinteze belančevina, RNK itd. Toksičnost zavisi od različitih uslova sredine i vrste i fiziološkog stanja mikroorganizama, koji se grubo mogu podeliti na mikroorganizme osetljive i otpornije na prisustvo teških metala. U toku evolucije su se kod otpornijih mikroorganizama razvili različiti mehanizmi zaštite. Postoje tri načina vezivanja i onemogućavanja toksičnog efekta teških metala u subletalnim koncentracijama (Govedarica i sar., 1997):

- bioadsorpcija - vezivanje teških metala na površini ćelije,
- bioakumulacija - nakupljanje teških metala u ćeliji i njihovo prevođenje u manje toksična jedinjenja i
- vezivanje teških metala za produkte metabolizma izvan ćelije.

Pojava zaštitnih mehanizama ima svoje pozitivne i negativne efekte. Kod nekih mikroorganizama, npr. gljiva, sistemi zaštite su vrlo efikasni, tako da ovi mikroorganizmi igraju veoma važnu ulogu u smanjivanju toksičnosti u prirodnoj sredini zagađenoj teškim metalima. Mikroorganizmi otporni na teške metale se mogu primeniti u procesu obrade otpadnih voda u cilju smanjenja količine teških metala, pre njihovog ispuštanja u prirodu, o čemu će biti više reči u narednim poglavljima. Takođe, otpornost mikroorganizama na teške metale može da posluži kao biološki indikator zagađenja životne okoline. S druge strane, teški metali mogu izazvati mikrobiološke transformacije koje dovode do pojave netipičnih mikroorganizama koji mogu izazvati novo zagađenje biosfere i nove bolesti. Takođe veliku opasnost po više organizme predstavlja sposobnost mikroorganizama da transformišu neorganska jedinjenja teških metala u toksičnija organo - metalna jedinjenja.

2.1.2.2. Uticaj teških metala na biljke

Biljke imaju važnu ulogu u kruženju teških metala u prirodi. One mogu da nakupljeju značajne količine teških metala, a da se na njima ne uočavaju znaci oštećenja, tako da teški metali najvećim delom preko biljaka (i vode) ulaze u lanac ishrane.

Biljke teške metale usvajaju prvenstveno iz zemljišta i u određenim uslovima preko nadzemnih organa (kisele kiše, aerozagađenje). Više biljke različitim intenzitetom usvajaju, premeštaju u nadzemne organe i nakupljaju teške metale. Na osnovu načina nakupljanja teških metala biljke se mogu podeliti na tri grupe (Kastori i sar., 1997):

- biljke akumulatore, koje u nadzemnim delovima nakupljaju značajne količine teških metala, nezavisno od njihove koncentracije u spoljašnjoj sredini (biljke hiperakumulatori se mogu koristiti za uklanjanje viška teških metala iz zemljišta),
- biljke indikatore, koje verno odražavaju koncentraciju teških metala u spoljašnjoj sredini (često se koriste kao biološki indikatori zagađenja zemljišta teškim metalima) i
- biljke koje u nadzemnom delu imaju uglavnom konstantnu koncentraciju teških metala nezavisno od njihove koncentracije u spoljašnjoj sredini, naravno, do neke kritične koncentracije.

Od strane većeg broja autora je utvrđeno da pojedine vrste i čak genotipovi iste vrste biljaka različito reaguju na prisustvo pojedinih teških metala. Tolerantnost može biti izražena prema jednom ili nekoliko teških metala i može biti stečeno svojstvo tokom filogeneze i/ili predstavlja stresnu adaptaciju. Mehanizmi tolerantnosti biljaka su veoma različiti a zajednička im je osobina da sprečavaju ili ublažuju nepovoljno dejstvo povećanih koncentracija teških metala. Oni mogu biti spoljašnji - imobilizacija u ćelijskom zidu, vezivanje za helate koje izlučuje koren i/ili unutrašnji - kompleksiranje sa organskim kiselinama, sa metalotionenima ili sa fitohelatima unutar ćelije. Ukoliko zaštitni mehanizmi nisu u mogućnosti da vežu teške metale zbog njihove velike koncentracije, dolazi do poremećaja fiziološko-biohemijskih procesa u biljkama što nepovoljno utiče na rast i razvoj, a može u ekstremnim uslovima dovesti i do uginuća biljke.

U ovoj oblasti se ulažu značajni naponi da se oplemenjivanjem stvore genotipovi pojedinih vrsta koji se odlikuju većom tolerancijom prema teškim metalima i sa druge strane, što je još značajnije, stvore sorte i hibridi koji se odlikuju manjim nakupljanjem teških metala, čime bi se u velikoj meri smanjilo njihovo unošenje u lanac ishrane.

2.1.2.3. Uticaj teških metala na životinje i ljude

Ljudi i životinje su izloženi dejstvu teških metala putem hrane, vode, vazduha i nekih preparata za lečenje bolesti. Toksičnost pojedinih teških metala zavisi od doze, njihovih hemijskih i fizičkih osobina, uslova sredine, zatim vrste, genotipa, starosti jedinke itd. Kao i druge toksične supstance i teški metali se mogu u organizam uneti:

- pri slučajnom unošenju u većim količinama, što dovodi do akutnog trovanja i
- konzumiranjem u manjim količinama u dužem vremenskom periodu, što dovodi do nakupljanja u tkivima i do hroničnog trovanja.

Resorpcija teških metala kod ljudi i životinja može biti preko kože, gastro-intestinalnog trakta ili respiratornih organa. Nakon resorpcije teški metali dospevaju u krv i raznose se do ćelija tkiva i organa. Teški metali i njihovi metaboliti mogu biti ravnomerno deponovani u svim tkivima (Hg), pretežno akumulirani u jetri, bubrezima, mozgu (Cu, As, Mo, Cd), pretežno deponovani u kostima (Pb) ili u masnom tkivu (Vapa i Vapa, 1997). Zaštita citoplazmatske strukture ćelije se obezbeđuje vezivanjem teških metala za ćelijsku membranu, ali se time narušava njena propustljivost odn. funkcionisanje. Ulaskom u citoplazmu dolazi do daljih blokada enzimskih sistema ćelije usled vezivanja metala za enzime i/ili supstrate. Međutim, nisu svi metabolički procesi jednako osetljivi na dejstvo teških metala, a poznato je da u nekim slučajevima male količine metala dovode do stimulacije ćelijske aktivnosti (Vapa i Vapa, 1997). Eliminisanje teških metala iz organizma može se odvijati putem respiratornih organa, pljuvačnih žlezda, kože, znojnih i lojnih žlezda, a najznačajnije količine se izlučuju preko urina i fecesa, što može trajati od nekoliko časova do nekoliko godina (Vapa i Vapa, 1997). Ukoliko je eliminacija manja od resorpcije dolazi do nakupljanja teških metala u tkivima, nastanka različitih smetnji i obolenja, i u krajnjem slučaju smrtnog ishoda.

U cilju zaštite zdravlja postoji niz pravilnika o dozvoljenim koncentracijama opasnih i štetnih materija u namirnicama, vodi za piće, vodi za navodnjavanje, stočnoj hrani, vazduhu itd. U tabeli 2.3. su prikazane MDK nekih teških metala u vodi za piće propisane našim Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće (1998), propisane Direktivama EU o vodi za piće (1998) i Smernicama Svetske zdravstvene organizacije (SZO) (1993).

Iz tabele 2.3. se vidi da je naš pravilnik, što se tiče prikazanih parametara (a i svih ostalih), u potpunosti u skladu (u nekim slučajevima čak i strožiji) sa zahtevima Direktiva EU i Smernica SZO. Za živu, kadmijum, olovo, arsen i antimon su propisani veoma strogi

kriterijumi, pošto se radi o kancerogenima ili potencijalnim kancerogenima. Da bi se obezbedilo da voda za piće bude bezbedna po zdravlje potrebno je primeniti odgovarajuće postupke pri njenoj pripremi i što je takođe važno, sprovesti zaštitu izvorišta vodosnabdevanja odn. sprečiti degradaciju voda u prirodi i uopšte životne sredine.

Tabela 2.3. MDK teških metala u vodi za piće

Metali (mg/l)	Jugoslovenski pravilnik	Direktive EU	Smernice SZO
Bakar	2	2	2
Živa	0,001	0,001	0,001
Kadmijum	0,003	0,005	0,003
Nikal	0,02	0,02	0,02
Olovo	0,01	0,01	0,01
Hrom ukupni	0,05	0,05	0,05
Cink	3	-	3

2.2. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODE

Da bi vode u prirodi bile zaštićene od zagađenja potrebno je ograničiti emisiju zagađujućih materija u životnu sredinu posredstvom čvrstog, tečnog i gasovitog otpada. U ovom poglavlju će detaljnije biti razmotreno na koji način se iz tečnog otpada, odn. otpadnih voda, mogu ukloniti teški metali i time smanjiti njihov štetni uticaj na životnu sredinu. Sadržaj teških metala u otpadnoj vodi je potrebno smanjiti, pre njihovog ispuštanja u prirodu, do zakonom propisane koncentracije, što je prikazano u poglavlju 2.1.1.3.

2.2.1. UKLANJANJE TEŠKIH METALA PRILIKOM KOREKCIJE DRUGIH PARAMETARA U OTPADNOJ VODI

Teški metali se u izvesnoj meri uklanjaju iz otpadne vode prilikom korekcije drugih parametara u vodi.

Uticaj prisustva teških metala u otpadnoj vodi koja se prečišćava aerobnim ili anaerobnim postupcima, široko je ispitivan sa stanovišta uticaja na radnu mikrofloru i na efikasnost uklanjanja organskih materija. Sa druge strane je ispitivana i efikasnost uklanjanja teških metala tokom ovih procesa. Primećeno je da prisustvo teških metala u manjim količinama, u otpadnoj vodi koja se obrađuje aerobno, ne dovodi do ozbiljnog poremećaja procesa. Chua i Hua (1996) su ustanovili da su teški metali konkurenti organskoj materiji za ista aktivna mesta na aktivnom mulju. To dovodi do smanjenja efikasnosti uklanjanja HPK, pri kraćim vremenima zadržavanja u aerobnom reaktoru. Odabiranjem pogodnih uslova rada može se postići da se radna mikroflora aklimatizuje na prisustvo teških metala, tako da se održi željeni stepen uklanjanja organskih materija i istovremeno u izvesnoj meri uklone i teški metali (Kassan i Baecker, 1989; Gokcay i Yetis, 1991). Na primer, dodatkom aktivnog uglja tokom postupka aerobne obrade, može se postići da se efikasnost uklanjanja HPK i Cr(VI) poveća sa 85% i 9% na 96% i 41% respektivno (Lee i sar., 1989). S druge strane anaerobna mikroflora je osetljiva na prisustvo teških metala u supstratu već i pri malim koncentracijama. Leighton i Forster (1997) su ustanovili da se joni cinka i nikla slabo vezuju za acidogeni mulj, joni olova veoma jako, a joni bakra između ovih ekstremnih vrednosti. Usled vezivanja teških metala za anaerobni mulj u acidogenom reaktoru značajno se smanjuje efikasnost produkcije biogasa, što je prikazano u tabeli 2.4.

Tabela 2.4. Uticaj prisustva teških metala u acidogenom reaktoru na smanjenje produkcije biogasa (Leighton i Forster, 1997)

Metal	Metal vezan za mulj u acidogenom reaktoru (mmol/g)	Smanjenje produkcije biogasa (%)
Cu	1,34	40,7
Ni	0,35	36,0
Zn	0,48	47,0
Pb	1,99	61,0

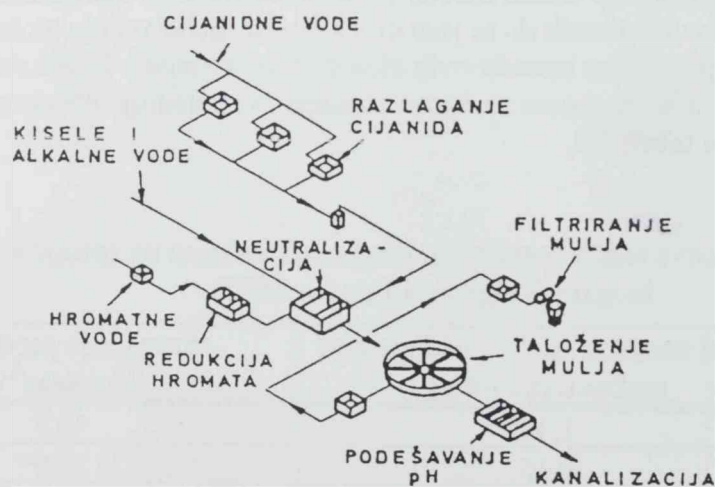
Prilikom filtracije vode kroz spori peščani filter, teški metali se uklanjaju usled bioakumulacije i bioadsorpcije na ćelijama aktivne biomase mikroorganizama (Muhammad i sar., 1998).

Teški metali se mogu uklanjati u značajnoj meri prilikom tercijarne obrade otpadne vode u lagunama pomoću vodenog zumbula (*Eichhornia crasipes*) (Saltabas i Akcin, 1994; Akcin i sar., 1994; Delgado i sar., 1995) ili mikroalgi (Hammouda i sar., 1995). Veoma dobro uklanjanje teških metala se može postići prilikom završne obrade otpadne vode zemljištem, što su ispitali Mungur i sar. (1997) na laboratorijskoj "močvari" načinjenoj od treseta sa zasađenim odgovarajućim biljkama. Usled vezivanja za treset i akumuliranja u biljkama, pod određenim uslovima rada, na ovaj način se može postići uklanjanje olova, bakra i cinka i preko 90%. Takođe su dobri rezultati postignuti sa veštačkom mangrovom močvarom (sa biljkom *Kandelia candel*) kojom se postiže uklanjanje jona kadmijuma, hroma i bakra do 92% a nikla i cinka do 88% u zavisnosti od početne koncentracije metala (Chu i sar., 1998).

2.2.2. KONVENCIONALNE METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ VODE

Za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže teške metale primenjuje se nekoliko postupaka: precipitacija u okviru konvencionalnog protočnog postupka, postupci sa jonoizmenjivačima, membranski postupci, adsorpcija itd. Koji od ovih postupaka će se primenjivati zavisi od količine i dinamike ispuštanja otpadne vode, od koncentracije i vrste teških metala, pratećih supstanci itd.

Za obradu otpadnih voda od galvanizacije najčešće se koristi konvencionalni protočni postupak kod koga se cijanidne, zatim vode koje sadrže hromate i alkalne i kisele vode posebno obrađuju. Na slici 2.3. je prikazana šema konvencionalnog postupka uklanjanja teških metala iz otpadnih voda.



Slika 2.3. Šematski prikaz konvencionalnog postupka prečišćavanja otpadnih voda koje sadrže teške metale (Fraust, 1975)

Vode koje sadrže šestovalentni hrom obrađuju se redukcionim sredstvima (gvožđe(II) sulfatom, sumporastom kiselinom ili njenim solima) radi redukcije hroma u trovalentni oblik. Alkalne cijanidne vode se pre neutralizacije obrađuju hlorom ili natrijum hipohloritom radi oksidacije cijanida do N_2 i CO_2 . Ovako prethodno obrađene otpadne vode, alkalne i kisele otpadne vode se odvođe u bazen za neutralizaciju, gde se međusobnim mešanjem neutrališu do vrednosti pH 8-9. Pri tome se talože joni teških metala u obliku teško rastvornih hidroksida. Nastali talog se odvaja od vode sedimentacijom ili flotacijom, ugušćuje i odlaže, a prečišćena voda se ispušta u recipijent. Cilj ovog postupka je da se nastali talog što efikasnije i brže odvoji od vode. Precipitacija metala se može pospešiti odabiranjem odgovarajućih uslova rada (pH, brzina i način mešanja i sl.) i dodatkom taložnog sredstva. Najčešće se kao taložno sredstvo koristi kalcijum oksid, koji dodatkom u vodu prelazi u kalcijum hidroksid koji može da ukloni i sulfatne, fluoridne, fosfatne, arsenatne jone zajedno sa jonima metala. Joni metala u obliku kompleksa se teže prevode u taloge hidroksida, tako da je potrebno prethodno razlaganje kompleksa, a Tunay i Kabdasil (1994) u tom slučaju, kao efikasnu predlažu precipitaciju na višim pH vrednostima. Precipitacija je mnogo uspešnija ako se kao taložno sredstvo koristi natrijum sulfid ili gvožđe(II) sulfid, a u slučaju kadmijuma i olova pogodnije je precipitaciju vršiti dodatkom natrijum karbonata (Higgins i Desher, 1989). Takođe se precipitacija može pospešiti dodatkom klasičnih flokulanata ili površinski aktivnih materija, pri čemu se prethodnim ispitivanjima mora odrediti optimalna doza i uslovi rada. U svakom slučaju precipitacija predstavlja jednostavnu, jeftinu i efikasnu tehniku za uklanjanje metalnih jona koji se nalaze u većim koncentracijama u vodi.

Za uklanjanje metalnih jona u tragovima primenljivije su druge tehnike. U praksi se često primenjuju jonoizmenjivači kojima se mogu postići dva cilja: prečišćavanje i recirkulacija vode i ponovno dobijanje metala. Za uklanjanje teških metala se najčešće koriste jako kiseli katjonski jonoizmenjivači. Slabo bazni ili jako bazni jonoizmenjivači se na primer primenjuju za uklanjanje hroma (Sapari i sar., 1996), žive u obliku hloro kompleksa (Becker i Eldridge, 1994) i sl. Uklanjanje jona teških metala konvencionalnim jonoizmenjivačkim smolama može biti neefikasno u prisustvu velike količine ostalih mono- i divalentnih jona u vodi, kao što su joni natrijuma i kalcijuma. Zbog toga su za ove svrhe bolje šelirajuće jonoizmenjivačke smole koje se odlikuju velikom selektivnošću, međutim, prema Deans-u i Dixon-u (1992) to je tehnika koja još nije našla širu primenu u industrijskim uslovima. U praksi se može postići efikasnost uklanjanja teških metala klasičnim jonoizmenjivačkim smolama od 60-75% (Stanisavljević, 1999) do 100% (Sapari i sar., 1996). Regeneracijom jonoizmenjivača se dobijaju eluati koji predstavljaju koncentrovane rastvorenje metala (koncentracija metala nekoliko stotina puta veća nego npr. kod ispiernih voda nakon galvanizacije). Ukoliko se radi o plemenitim metalima ili ako je to isplativo, iz eluata se mogu dobiti pojedini metali i recirkulisati u proces, a ukoliko to nije moguće, metali se iz eluata uklanjaju klasičnim postupkom - hemijskim taloženjem. Npr. primenom makroporozne, slabo kisele karboksilatne smole u IERECHROM (Ion Exchange Recovery of CHROMium) postupku, koji je razvijen na nivou pilot postrojenja, moguće je uklanjanje i ponovno dobijanje Cr(III) jona iz otpadne vode od štavljenja. U tom postupku nije potreban fizičko-hemijski tretman otpadne vode, tako da se produkcija mulja sa teškim metalima smanjuje za 80% (Tiravanti i sar., 1997). Butter i sar. (1998a) predlažu da se iz eluata teški metali (u njihovom slučaju joni kadmijuma) uklanjaju elektrolizom, nakon čega bi se dobio prah metala i zaostali elektrolit, koji se vraća u proces obrade otpadne vode. Na taj način bi proces obrade otpadne vode bio zaokružen, sa izlazom čistih supstanci (metal i čista voda), čemu se teži u budućnosti.

U novije vreme se razvijaju i drugi postupci za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda kao što su reversna osmoza, elektrodijaliza (Linkov i sar., 1998), ultrafiltracija (Fabiani i sar., 1997; Cassano i sar., 1997), cross-flow mikrofiltracija (Broom i sar., 1994), magnetna separacija (Vanvelsen i sar., 1991) itd. Nedostatak ovih postupaka je što su skuplji, sofisticiraniji i zahtevaju visok nivo tehničke obučenosti. Takođe se problem može pojaviti kod membrana kojima mogu smetati visoka kiselost i sadržaj soli u otpadnoj vodi, prisustvo suspendovanih materija itd. Pored toga se za uklanjanje teških metala može koristiti postupak adsorpcije na aktivnom uglju ili drugim nekonvencionalnim adsorbentima, o čemu će više biti reči u narednim poglavljima.

2.2.2.1. Odlaganje muljeva i otpada koji sadrže teške metale

U svakom konvencionalnom postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže teške metale, kao krajnji proizvod nastaje mulj koji predstavlja smešu hidroksida metala i drugih nerastvornih jedinjenja. Mulj se naknadno odvaja od prečišćene otpadne vode sedimentacijom i ceđenjem, nakon čega se kod nas obično pakuje u plastične vreće i odlaže bez ikakve obrade (Stanisavljević, 1999). Pošto ovaj mulj spada u opasni otpad, potrebno ga je imobilisati pre konačnog odlaganja, a u slučaju da je to ekonomski opravdano, moguća je regeneracija pojedinih teških metala iz mulja. Imobilizacija opasnog otpada je neophodna zbog mogućeg rastvaranja i proceđivanja toksičnih materija do podzemne vode. Otpad se može imobilisati hemijskim ili fizičkim postupcima fiksacije. Hemijska fiksacija je proces kojim se supstance opasnog otpada prevode u manje pokretan i manje toksičan oblik hemijskom reakcijom npr. sa polimernim neorganskim silikatima (Manahan, 1990). Fizička fiksacija se može izvoditi solidifikacijom sa cementom, silikatnim materijalima (letećim pepelom, glinom i sl.), termoplastičnim materijalima (asfalt) ili organskim polimerima, vitrifikacijom (ostakljivanjem) i sl.

Ovim postupcima se smanjuje rastvorljivost konstituenata otpada, olakšava rukovanje otpadom i postiže forma koja je pogodna i bezbedna za odlaganje. Imobilisan opasan otpad je zatim potrebno konačno odložiti, najčešće metodom plitkog ukopavanja u posebno uređenoj deponiji, koja treba da sadrži zaštitne slojeve gline i folije, da bude snabdevena sistemom za prikupljanje procednih voda, zaštićena od infiltracije površinske vode itd. (Plećaš i sar., 1993). Ovi postupci su imperativ za sav opasan otpad, pa se to, što se tiče otpada koji sadrži teške metale, ne odnosi samo na mulj od precipitacije, nego i na iskorišćene sorbente teških metala koji se ne mogu, ili ih je skupo regenerisati.

2.2.3. UKLANJANJE TEŠKIH METALA SORPCIJOM

Adsorpcija je akumulacija supstance na graničnoj površini između dveju faza. Ako se adsorbovani materijal ne zadržava samo na graničnoj površini, nego prelazi u unutrašnjost druge faze, reč je o absorpciji. U slučaju kada nismo sigurni da li se radi o ad- ili absorpciji, ili o oba procesa istovremeno, najbolje je reći uopšteno - sorpcija odn. sorpcioni procesi.

Već duže vreme je adsorpcija aktivnim ugljem široko rasprostranjena tehnika za uklanjanje tragova različitih materija iz vode. U novije vreme se ispituje mogućnost primene i različitih drugih sorbenata za te svrhe. Ovi nekonvencionalni sorbenti treba da zadovoljavaju nekoliko zahteva: da su jeftini, najčešće otpadni materijali koji se mogu nabaviti u dovoljnim količinama, da efikasno vezuju i time uklanjaju otpadne materije iz vode, da se njima lako manipuliše, da je rešen problem njihovog odlaganja, ukoliko se ne mogu, ili ih je skupo

regenerisati itd. Pre nego što se pređe na prikaz mogućnosti koje pružaju različiti sorbenti za uklanjanje teških metala iz vode, izneće se osnovne postavke o adsorpciji, koje su inače dobro poznate, više iz razloga da bi se definisali pojmovi koji će se razmatrati u ovom radu.

Adsorpcija je fenomen koji predstavlja povećanje koncentracije neke supstance na graničnoj površini između dveju faza. Kada se svež adsorbent unese u vodu sa rastvorenim neorganskim ili organskim materijama, one usled koncentracionog gradijenta prelaze iz rastvora na graničnu površinu i vezuju se za nju. Nakon određenog vremena se uspostavlja ravnoteža između količine čestica adsorbata u rastvoru i količine čestica adsorbata vezanih za adsorbent. Pri velikim koncentracijama adsorbata dešava se da adsorbent primi maksimalno moguću količinu adsorbata, sva aktivna mesta bivaju zauzeta i dalja adsorpcija nije moguća. Maksimalni kapacitet adsorbenta je važna karakteristika koju je moguće odrediti eksperimentalno, dovodeći u kontakt različite količine adsorbenta i adsorbata. Odnos adsorbovane količine adsorbata i koncentracije adsorbata u rastvoru u ravnoteži predstavlja se grafički, krivom adsorpcione izoterme. Plato na ovoj krivoj označava da je adsorbent zasićen adsorbatom i preko njega se može odrediti maksimalni kapacitet adsorpcije. Druga važna karakteristika krivih adsorpcione izoterme je nagib krive, koji ukazuje na afinitet adsorbenta prema nekom adsorbatu. Što je kriva strmija, to se radi o većem afinitetu adsorbenta prema adsorbatu.

Efikasnost primene nekog adsorbenta zavisi od njegovih osobina, osobina materije koja se adsorbuje, uslova sredine itd. Za adsorbente je karakteristično da su to uglavnom materijali koji imaju veliku površinu u odnosu na jedinicu mase. Najveći deo površine se nalazi u obliku mreže makro i mikro pora. Pošto se adsorpcija odvija na graničnoj površini, od nesumnjivog značaja je broj i raspodela pora određene veličine, odnosno distribucija pora. Od jednake važnosti je i priroda adsorbenta, čime je određeno prisustvo, broj i vrsta aktivnih mesta na kojima se odvija adsorpcija. U zavisnosti od vrste i broja pojedinih funkcionalnih grupa na površini, način vezivanja adsorbata može biti: fizisorpcijom, jonskom izmenom, kompleksiranjem, hemisorpcijom ili mikroprecipitacijom. Određenim postupcima je moguće u izvesnoj meri modifikovati površinu nekih adsorbenta u cilju povećanja broja aktivnih mesta ili bolje dostupnosti aktivnih mesta.

Sa druge strane, priroda supstance koja se adsorbuje - adsorbata, takođe ima presudan značaj. Značajne osobine adsorbata u ovom smislu su: rastvorljivost (manje rastvorljive supstance se bolje adsorbuju), polarnost (slično se bolje adsorbuje sličnim), efektivni prečnik (određuje koje će pore biti dostupne za adsorpciju), itd. Na efikasnost adsorpcije utiče koncentracija adsorbata. Adsorpcija je efikasnija iz rastvora male koncentracije. Pri većim koncentracijama adsorbata je potrebno primeniti veće količine adsorbenta ili raditi višestepeno, pri čemu se mora voditi računa o ekonomskom momentu. Zbog toga je adsorpcija ekonomična uglavnom za uklanjanje malih količina neke materije iz vode.

Veliki uticaj na adsorpciju imaju i uslovi u kojima se odvija adsorpcija: temperatura, pH, jonska jačina, ometajuće materije (konkurenti za aktivna mesta) itd.

Za opisivanje adsorpcije nekog para adsorbent - adsorbat, primenjuju se tzv. jednačine adsorpcione izoterme. Za te svrhe je razvijeno više matematičkih modela koji se zasnivaju na određenim pretpostavkama, te se ni za jedan model ne može reći da je primenljiv za sve slučajeve. Poznate i najčešće korišćene jednačine adsorpcione izoterme su: Langmuir-ova, Freundlich-ova, zatim, na različite načine modifikovana Langmuir-ova, Redlich-Petersen-ova, Dubinin-Radushkevich-eva, Brunauer-Emmett-Teller-ova, Toth-ova, Lineweaver-Burk-ova, Eadie-Hoffstee-va itd. (Altin i sar., 1998). Još uvek se daleko najčešće za opisivanje adsorpcije koriste Langmuir-ova i Freundlich-ova jednačina. Oba ova modela mogu poslužiti za upoređenje različitih adsorpcionih sistema ali ne mogu pružiti uveravanja o načinu vezivanja jona metala za aktivna mesta adsorbenta.

Bitna karakteristika adsorpcije je njena brzina, od koje zavisi da li će se za neko vreme adsorpcija izvršiti u potpunosti ili delimično. Brzina adsorpcije zavisi od brzine difuzije adsorbata kroz spoljašnji sloj tečnosti oko čestice adsorbenta, difuzije adsorbata u unutrašnjosti čestice i brzine adsorpcije adsorbata na aktivnim mestima adsorbenta. Pošto je treći korak obično veoma brz, ukupnu brzinu adsorpcije određuju prva dva koraka. Za određivanje i razmatranje brzine adsorpcije predložen je veliki broj kinetičkih modela. U zavisnosti od niza činilaca, za opisivanje kinetike adsorpcije se može primeniti model nultog reda, prvog ili drugog reda, Parabolični difuzioni model, Elovich-ov model, Lagergren-ov model itd. (Lopez i sar., 1998).

2.2.4. ADSORPCIJA TEŠKIH METALA AKTIVNIM UGLJEM

Dve forme aktivnog uglja - granulisanani (GAC) i u prahu (PAC) već dugo se koriste za korekciju ukusa i mirisa u vodi za piće. Aktivni uglj se takođe uobičajeno koristi za uklanjanje organskih mikropolutanata npr. trihalometaha, pesticida, huminskih materija itd. Zbog ovako široke primene, ispitivana je mogućnost uklanjanja i teških metala iz vode pomoću aktivnog uglja. Corapcioglu i Huang (1987) su ispitivali 14 komercijalnih aktivnih ugljeva u prahu za uklanjanje bakra, olova, nikla ili cinka. Ustanovili su da na vrednostima pH ispod neutralnog preovlađuje mehanizam adsorpcije, dok je na višim pH vrednostima precipitacija glavni mehanizam uklanjanja teških metala. Primenom odgovarajućeg aktivnog uglja i uslova rada, kao što je odgovarajući pH i koncentracija metala, postigli su visok stepen uklanjanja (i do 100%). Suprotno termodinamičkim principima, ovim ogledima se ispostavilo da se sa porastom temperature povećava efikasnost adsorpcije. Carriere i sar. (1996) i Reed i Arunachalam (1994) su ustanovili da se olovo može sa uspehom uklanjati pomoću kolone punjene granulisanim aktivnim ugljem, takođe pod određenim uslovima rada. Olovo se veoma efikasno uklanja u koloni punjenoj aktivnim ugljem kome su dodate usitnjene ljuštura raka *Protunus trituberculatus*. Pretpostavlja se da usled rastvaranja kalcijum karbonata iz ljuštura nastaje talog $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, koji se vezuje za aktivni uglj. Tako se efikasnost adsorpcije povećava za oko četiri puta u odnosu na sam aktivni uglj (Lee i sar., 1998). Da bi se izbeglo dugotrajno i skupo ispitivanje na laboratorijskom i poluindustrijskom nivou, Carriere i sar. (1996) su za optimizaciju procesa predložili virtuelan adsorpcioni sistem, čija bi osnovna zamisao mogla naći aplikaciju i na druge sisteme adsorbent - adsorbat.

Zbog visoke nabavne cene komercijalnih aktivnih ugljeva, u novije vreme se ispituju aktivni ugljevi dobijeni od različitih otpadnih materijala. Za te svrhe je ispitivan karbonizovani otpadni mulj, koji relativno dobro vezuje jone hroma(VI), olova i žive, nešto slabije jone molibdena i bakra, a vrlo slabo kadmijum, nikal, kobalt i cink (Srivastava i sar., 1989). Hrom(VI) se npr. može uklanjati primenom aktivnog uglja dobijenog od čvrstih ostataka nakon postupka dobijanja šećera iz šećerne trske (Mise i Shantha, 1993), a bakar pomoću neaktiviranog uglja dobijenog od trske (Khalfaoui i sar., 1995). Aktivni uglj se takođe može dobiti od koštica kajsije, ljuštura kokosa ili lignita i uspešno koristiti za ove svrhe (Budinova i sar., 1994). Periasamy i Namasivayam (1994, 1996) su utvrdili da je aktivni uglj dobijen od ljuštura kikirikija 18 puta efikasniji za uklanjanje bakra i 31 put efikasniji za uklanjanje kadmijuma od komercijalnog GAC. Aktivni uglj dobijen od ljuštura kikirikija prethodno tretirane bikarbonatom, sedam puta je efikasniji za uklanjanje žive od komercijalnog GAC (Namasivayam i Periasamy, 1993). Ovo nam govori da se i aktivni uglj dobijen od različitih otpadnih materijala može koristiti za uklanjanje teških metala kao i komercijalni aktivni ugljevi, s tim što ovaj proces nije selektivan a efikasnost adsorpcije zavisi u veoma velikoj meri od pH i uopšte sastava vode koja se obrađuje.

2.2.5. ADSORPCIJA TEŠKIH METALA NEORGANSKIM NEKONVENIONALNIM ADSORBENTIMA

Cena je važan parametar za upoređivanje različitih nekonvencionalnih adsorbenata. Neki materijal će biti jeftin ako je otpadak ili nuzproizvod neke proizvodnje ili ako ga ima u velikim količinama u prirodnom okruženju. Tako na primer, ono što u jednom kraju sveta predstavlja otpad na drugom kraju sveta predstavlja retkost ili se uopšte ne može naći. To je razlog što se u današnje vreme ispituje veoma veliki broj materijala, potencijalnih adsorbenata teških metala.

Gruba podela nekonvencionalnih adsorbenata može se izvršiti na adsorbente neorganskog i organskog porekla. Najčešće ispitivani neorganski adsorbenti su: zeoliti, bentoniti, gline, leteći pepeo, neorganski muljevi i sl.

Sintetički i prirodni zeoliti (klinoptilolit, montmorilonit, habazit, vermikulit itd.) se mogu, zahvaljujući svojoj strukturi, koristiti za uklanjanje različitih katjona iz vode na principu jonske izmene. To su alumosilikati koji se sastoje od mreže AlO_4 i SiO_4 , u različitim odnosima. Negativno naelektrisanje mreže je izbalansirano sa izmenjivim katjonima natrijuma, kalijuma i kalcijuma. Ako se izlože koncentrovanom rastvoru natrijum hlorida, zeoliti se mogu prevesi u homojonsko stanje u natrijumovom obliku. Joni natrijuma su lakše izmenjivi od jona kalijuma ili kalcijuma usled čega se povećava kapacitet izmene ovako tretiranih zeolita (Ouki i Kavannagh, 1999; Ćurković i sar., 1997). Ranije je primena zeolita bila ograničena na uklanjanje amonijum jona iz vode (Mc Veigh i Weatherley, 1999), a u novije vreme se ispituje njihova primena za uklanjanje obojenih organskih materija (Bousher i sar., 1997; Cibulić i sar., 1994) i teških metala iz vode (Kesraouiouki i sar., 1994). Huang i sar. (1988) su utvrdili da se različitim vrstama amorfnih i kristalnih zeolita i čistim aluminijum oksidom može postići približno jednaka efikasnost uklanjanja jona cinka (i do 100%), pri vrednostima pH preko 6-7. U prisustvu helirajućeg agensa, u ovom slučaju EDTA, efikasnost adsorpcije se drastično smanjuje. U tom slučaju se može postići poboljšanje povećanjem količine zeolita i radom na nižim pH vrednostima. Zeoliti imaju pogodnost da se mogu koristiti za adsorpciju u koloni i da se mogu lako regenerisati i ponovo koristiti (Das i Bandyopadhyay, 1992). Iskorišćeni zeolit se može jednostavno ugraditi u cementni matriks i na taj način bezbedno odlagati na posebnim deponijama (Albino i sar., 1995).

Kao adsorbent teških metala se može primeniti i leteći pepeo koji predstavlja otpadni produkt u termoelektranama. Leteći pepeo sadrži okside silicijuma, aluminijuma i gvožđa i ugljenik. Delimičnom konverzijom letećeg pepela u zeolit (Patane i sar., 1996) ili mešanjem sa krečom (Ricou i sar., 1999) može se postići poboljšanje njegovih adsorpcionih osobina. Leteći pepeo je pogodan za uklanjanje teških metala pošto se nakon upotrebe lako solidifikuje. Prisustvo pozolanskih čestica u njemu, uslovljava da sa krečom može doći do solidifikacije bez dodatka cementa, što pojeftinjuje postupak krajnjeg odlaganja upotrebljenog adsorbenta. Teški metali se mogu adsorbovati, nešto manje efikasno, i pomoću sintetičkog silika gela (čist SiO_4) i to kako silika gelom za hromatografiju, isto tako efikasno i jeftinijim silika gelom za sušenje (Tran i sar., 1999).

Druga grupa neorganskih adsorbenata, koji se mogu koristiti za adsorpciju teških metala, su otpadni neorganski muljevi oksida i hidroksida Fe(III)-, Cr(III)- i/ili Al-oksida. Oni se mogu koristiti kao takvi, granulisani pomoću nekog vezivnog materijala (Theis i sar., 1992) ili naneti npr. na pesak kao nosač (Lai i sar., 1994). Viraraghavan i sar. (1999) su upoređivali adsorpciju arsen(III) jona na manganisanom zelenom pesku, pesku prevučenom gvožđe(III) oksidom i jonoizmenjivačkoj smoli. Ustanovili su da je za uklanjanje arsen(III) jona najefikasniji zeleni pesak a da se jonoizmenjivačka smola pokazala kao najlošija. Otpadni neorganski muljevi se uglavnom mogu regenerisati rastvorom kiseline i ponovo upotrebiti.



Maksimalna adsorpcija pojedinih teških metala na nekim neorganskim adsorbentima prikazana je u tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Maksimalna adsorpcija teških metala nekim neorganskim adsorbentima

Adsorbent	q _m (mmol/g)						Literatura
	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	Hg	
Zeolitski tuf						0,011	Symeopoulos i sar. (1998)
Klinoptilolit i habazit	0,965			1,78			Kesraoulouki i sar. (1993)
Leteći pepeo/ kreč	0,123	0,050			0,036		Ricou i sar. (1999)
Silika gel	0,008	0,007	0,008	0,006	0,009		Tran i sar. (1999)
Crveni mulj (Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃)	0,310	0,193	0,187	0,094			Lopez i sar. (1998)
Granulisani Fe ₂ O ₃					0,021		Theis i sar. (1992)
Fe(III)/Cr(III) hidroksid					0,611		Namasivayam i Ranganathan (1998)

Ispitivanja adsorpcije teških metala na neorganskim adsorbentima, koji su uglavnom poznatog sastava i strukture, korisno je i u cilju boljeg razumevanja vezivanja teških metala za sedimente u prirodnoj sredini.

2.2.6. SORPCIJA TEŠKIH METALA ORGANSKIM NEKONVENCIONALNIM SORBENTIMA

Proces nakupljanja jona metala na biološkom materijalu, koji pretpostavlja i adsorpciju i absorpciju, tj. sorpciju, i može obuhvatati različite mehanizme vezivanja, naziva se zajedničkim imenom biosorpcija, a nekonvencionalni sorbenti organskog porekla - biosorbenti. Metalni katjoni se vezuju za pozitivno naelektrisana mesta organskih makromolekula, a to mogu biti karboksilne, hidroksilne, sulfhidrilne, fosforilne ili amino grupe. Svaka funkcionalna grupa pokazuje različit afinitet prema pojedinim teškim metalima. Način vezivanja metalnih jona za funkcionalne grupe može biti: kompleksiranjem, helatnim vezivanjem, jonskom izmenom, adsorpcijom ili mikroprecipitacijom. Koji od ovih načina će biti dominantan kod pojedinih sorbenata je predmet mnogih istraživanja. Na primer, pretpostavka je da je jonska izmena dominantan mehanizam vezivanja metalnih jona na ćelijskom zidu Gram pozitivnih bakterija anaerobnog mulja (Angelidis i Gibbs, 1989), algi *Ecklonia radiata* (Matheickal i sar., 1997) i kori bora (AlAsheh i Duvnjak, 1998). Kompleksirajuća sposobnost je pretpostavljena kod aktivnog mulja (Sterritt i Lester, 1985) i huminskih kiselina (Pommery i sar., 1988). Adsorpcione karakteristike pokazuju alge

(Xue i sar., 1988), treset (Viraraghavan i Dronamraju, 1993), lignocelulozni otpad (Marshall i sar., 1993; Orhan i Buyukgungor, 1993), modifikovana kora bora (Vazquez i sar., 1994) i sl. Treba napomenuti da se ne može sa velikom sigurnošću tvrditi o kom mehanizmu je reč, pošto se radi o kompleksu različitih organskih molekula tako da je najverovatnije da su prisutni svi mehanizmi s tim da neki od njih preovladava pod određenim uslovima.

Posebno opsežna ispitivanja se izvode u cilju utvrđivanja efikasnosti različitih organskih materijala za sorpciju teških metala, pojedinačno ili u smeši metala, u prisustvu ometajućih pratećih supstanci i sl.

Još jedan momenat se ne sme zanemariti pri razmatranju ove materije, a to je: šta dalje sa biosorbentom zasićenim teškim metalima? U tom cilju se izvode ispitivanja mogućnosti regeneracije i ponovne upotrebe ovih biosorbenata i sa druge strane razrade postupaka njihovog krajnjeg odlaganja kao opasnog otpada. Sorbenti organskog porekla se na primer mogu spaliti i time im u veoma velikoj meri smanjiti zapreminu. Dobijeni pepeo se može imobilisati nekom od poznatih tehnika imobilizacije ili na primer ugrađivati u određenom odnosu u keramičke proizvode, slično kao mulj od precipitacije (Duvnjak, 1996) ili iskorišćeni adsorbenti neorganskog porekla. Na primer, pepeo komunalnog mulja u smeši sa glinom u odnosu 1 : 4, daje dobre rezultate kada se takvi blokovi žare iznad temperature vitrifikacije (Trauner, 1993).

Kao sorbenti teških metala se mogu koristiti različiti materijali organskog porekla koji se mogu podeliti u tri grupe:

- živa ili umrtvljena, otpadna mikrobna biomasa (koja nije namenski gajena) i to: čista mikrobna biomasa (bakterije, plesni, kvasci i alge), mešana kultura (otpadni aktivni i anaerobni mulj) ili delovi ćelije npr. ćelijske opne,
- kompleksna organska biomasa kao što su treset, drvni i poljoprivredni lignocelulozni otpad itd. i
- organski makromolekuli kao što su derivati skroba, hitin, algin itd.

Kod primene nekih od ovih materijala kao sorbenata teških metala, pored njihove efikasnosti kao sorbenata, veoma je značajna njihova raspoloživost i cena. Pošto se uglavnom radi o otpadnim materijalima cena je obično veoma niska. Da se cena ne bi povećala zbog transportnih troškova treba voditi računa o lokalnoj raspoloživosti tih otpadnih materijala. Tako je celishodna primena algi kao sorbenata u primorskim oblastima, primena drvnog otpada u planinskim krajevima, primena otpadnog aerobnog ili anaerobnog mulja u blizini tih postrojenja itd. Zbog toga su veoma korisna ispitivanja različitih materijala kao sorbenata teških metala čime se otvaraju široke mogućnosti njihove primene.

2.2.6.1. Otpadna mikrobna biomasa kao sorbent teških metala

Alge

Makro i mikro alge se ubiraju/gaje u mnogim delovima sveta. Kao biosorbenti, ćelije fitoplanktona su pogodne zato što, kao i ostali mikroorganizmi, poseduju veliku površinu po jedinici mase, na kojoj se nalaze različite funkcionalne grupe za koje se mogu vezivati teški metali. Biosorpcija jona metala se odvija u dva koraka: prvi, brzi korak je adsorpcija na površini ćelije i nakon toga sledi drugi, sporiji korak, unošenje jona metala u ćeliju i sorpcija u protoplastu. Ispitivanja mnogih autora su pokazala da efikasnost vezivanja jona metala zavisi od vrste algi, pored svih ostalih parametara koji imaju uticaj na adsorpciju. U tabeli 2.6. su dati podaci za maksimalni kapacitet sorpcije nekih teških metala različitim vrstama algi i vodenih biljaka.

Tabela 2.6. Maksimalni kapacitet sorpcije nekih teških metala različitim vrstama algi

Sorbent	q_m (mmol/g)				Literatura
	Cu	Cd	Pb	Zn	
<i>Ascophyllum nodosum</i>		0,27			Volesky i Prasetyo (1994)
<i>Durvillaea potatorum</i>		1,10			Matheickal i sar. (1999)
<i>Potamogeton lucens</i>				0,50	Schneider i Rubio (1995)
<i>Salvinia herzogii</i>				0,28	
<i>Eichhornia crassipes</i>				0,29	
<i>Azolla filiculoides</i>				0,69	Zhao i sar. (1999)
<i>Sargassum fluitans</i> *	1,02				Kratochvil i sar. (1997)
<i>Fontinalis antipyretica</i>	0,25				Gonçalves i Boaventura (1998)
<i>Fucus vesiculosus</i> i <i>Ascophyllum nodosum</i>			1,79		Holan i Volesky (1994)
<i>Ecklonia radiata</i> i <i>Laminaria japonica</i>	1,2	1,2	1,6		Yu i sar. (1999)

*Prethodno tretirana

Da bi se sorbenti mogli međusobno upoređivati potrebno je da se sorpcija izvodi pod identičnim uslovima odnosa sorbent : rastvor, početne koncentracije metala, pH, vremena kontakta, temperatura itd. Iako podaci izneti u tabeli 2.6. nisu dobijeni pri radu pod identičnim uslovima, oni mogu pružiti korisne informacije pošto predstavljaju najveći postignuti kapacitet sorpcije na pojedinim vrstama algi. Efikasnost sorpcije teških metala algama, može se povećati prethodnim tretiranjem sa hlorovodoničnom kiselinom (0,1 ili 1 mol/l) i/ili kalcijum hloridom (1%), dok je tretiranje algi sa sumpornom kiselinom (0,05 ili 0,5 mol/l) manje efikasno (Kratochvil i sar., 1997). Takođe se značajno poboljšanje sorpcije postiže tretiranjem ćelija algi vrelom vodom ili 5% rastvorom kalijum hidroksida (Yamaoka i sar., 1996). Da bi se postigla stabilnost algi u odnosu na mehaničku degradaciju pri radu, one se mogu imobilisati npr. u poliakrilamidni ili silikatni matriks. Imobilisane alge se mogu primeniti u reaktoru sa fluidizovanim slojem, koji je efikasniji npr. za sorpciju jona hroma nego primena neimobilisanih ćelija u reaktoru sa mešanjem (Prakasham i sar., 1999). Yu i sar. (1999) u svom razmatranju iznose podatke da se maksimalni kapaciteti sorpcije dvovalentnih jona tipično kreću u opsegu 0,05-0,2 mmol/g za bakterijsku biomasu, 0,2-0,5 mmol/g za kvasce i plesni, 0,5-1,0 mmol/g za slatkovodne alge i 1,0-1,5 mmol/g za morske alge. Shodno tome ovi autori tvrde da su morske alge mnogo bolji sorbenti teških metala od na primer aktivnog uglja ili zeolita, i da se može reći da su u rangu sintetičkih jonoizmenjivačkih smola. Suprotno njima, Holan i Volesky (1994) tvrde da je jonoizmenjivačka smola Amberlit IR-120 efikasnija od različitih mrkih morskih algi, koje su oni ispitivali, za uklanjanje jona olova iz rastvora niskih koncentracija. To međutim ne umanjuje značaj mogućnosti da se alge, tamo gde ih ima na raspolaganju, primenjuju kao jeftin sorbent teških metala.

Kvasci i plesni

Kvasci i plesni kao biosorbenti su takođe bili predmet mnogih istraživanja pošto imaju značajnu toleranciju prema prisustvu teških metala u okolnoj sredini, i drugim nepovoljnim uslovima sredine (npr. nizak pH i sl.). Čelijski zid algi i gljiva je strukturno sličan jer sadrži celulozu ili druge polisaharide, za razliku od ćelijskog zida bakterija koji je pretežno proteinske prirode (peptidoglikan). Iako gljive, zbog veličine ćelije, za sorpciju imaju na raspolaganju manju površinu u odnosu na zapreminu ćelije, u poređenju sa ćelijama prokariota, ipak mogu efikasno sorbovati teške metale zbog toga što u ćelijskom zidu sadrže veće količine polisaharida hitina. Glavna mesta adsorpcije su na površini ćelije a pored toga

žive ćelije mogu u značajnoj meri da akumuliraju neke teške metale u unutrašnjosti ćelije (bioakumulacija). Sorpcija živim ćelijama je efikasnija ali je zahtevnija pri radu (potreba za nutrijentima, nemogućnost primene kod visokih, toksičnih koncentracija teških metala), a takođe se u tom slučaju desorpcija metala ne može izvršiti u potpunosti. Zbog toga mnogi autori preporučuju rad sa umrtvljenim ćelijama sa kojima se može postupati isto kao sa konvencionalnim adsorbentima. Huang i sar. (1990) su ispitivali efikasnost vezivanja jona teških metala za žive i umrtvljene ćelije *Saccharomyces cerevisiae* i ustanovili da ćelije umrtvljene etanolom imaju očuvana aktivna mesta za vezivanje metala, dok se autoklaviranjem razaraju neka aktivna mesta što dovodi do smanjenja efikasnosti sorpcije, što je prikazano u tabeli 2.7. Sa druge strane Zouboulis i sar. (1997) tvrde da je efikasnost sorpcije jona kadmijuma veća na umrtvljenim, nego na živim ćelijama različitih vrsta mikroorganizama. Ako se kao sorbent primenjuju samo inaktivne opne ćelija kvasca (ostatak nakon izdvajanja nukleinskih kiselina i proteina) prema Cepicka i sar. (1997) postiže se veoma veliko povećanje efikasnosti sorpcije u odnosu na efikasnost sorpcije celim ćelijama, što govori u prilog tome da su najvažnija mesta vezivanja teških metala na površini ćelije odn. ćelijском zidu. U tabeli 2.7. su date vrednosti maksimalne sorpcije različitih jona teških metala na biomasi kvasaca i plesni.

Pošto primena biomase pojedinačnih ćelija može predstavljati problem kod primene u industrijskim uslovima, mnogi autori se bave ispitivanjem imobilizacije ćelija. Ćelije mikroorganizama se mogu imobilisati za ove svrhe u Ca-alginat, poliakrilamid, polivinil, polisulfonski ili silikonski matriks i sl. Time se postiže dobra stabilnost i olakšava se manipulisanje, tako da se više puta može izvršiti sorpcija-desorpcija uz neznatno smanjenje efikasnosti sorpcije (Brady i Duncan, 1994; Volesky, 1990; Kapoor i Viraraghavan, 1998).

Tabela 2.7. Maksimalni kapacitet sorpcije nekih teških metala različitim vrstama kvasaca i plesni

Sorbent	q_m (mmol/g)						Literatura
	Cu	Cd	Ni	Pb	Zn	Cr ³⁺	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> žive ćelije	0,030						Huang i sar. (1990)
umrtvljene etanolom	0,023						
umrtvljene toplotom	0,017						
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilisan	0,43						Brady i sar. (1994)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> inaktivirane opne	8,223	0,258	3,918		8,242		Cepicka i sar. (1997)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	0,066		0,090				Sag i Kutsal (1995)
<i>Aspergillus niger</i> imobilisan	0,05	0,03	0,02				Kapoor i Viraraghavan (1998)
<i>Aspergillus carbonarius</i>	0,18					1,92	AlAsheh i Duvnjak (1995)
<i>Penicillium chrysogenum</i>				0,56			Niu i sar. (1993)
<i>Penicillium chrysogenum</i>	0,10						Butter i sar. (1998)

Pored rodova kvasaca *Saccharomyces*-a, široko je ispitivana primena *Rhizopus arrhizus*-a koji se pokazao kao vrlo efikasan za sorpciju urana (Volesky, 1990), olova (Sag i Kutsal, 1997) ali i drugih teških metala (Sag i Kutsal, 1995; Tobin i sar., 1993; Ozer i sar., 1997), zatim rodova *Penicillium*-a (Niu i sar., 1993; Butter i sar., 1998), *Aspergillus*-a (Kapoor i Viraraghavan, 1998; AlAsheh i Duvnjak, 1995), *Mucor*-a, *Trichoderma*-e itd., odnosno različitih otpadnih radnih industrijskih mikroorganizama koji su jeftini, a pokazuju dobra sorpciona svojstva.

Bakterije

Mnogo je više ispitivanja izvršeno u pogledu mogućnosti primene gljiva i plesni kao biosorbenata nego mogućnosti primene čistih kultura bakterija, jer se one ređe koriste kao radni mikroorganizmi, tako da se retko pojavljuju u vidu otpadne biomase. Bakterije se u veoma velikim količinama javljaju kao otpadna biomasa u vidu otpadnog aktivnog ili anaerobno prevrelog mulja, koji pored različitih bakterijskih vrsta sadrži i različite balastne materije. Vezivanje jona metala za čestice mulja se može odvijati tokom obrade otpadnih voda biološkim postupcima, što je često predstavljalo predmet ispitivanja, a o čemu je u kratkim crtama bilo reči u poglavlju 2.2.1. Sa druge strane, višak mulja se, kao takav, ili na neki način pripremljen, može koristiti *in situ* kao biosorbent za teške metale. Otpadni muljevi se razlikuju među sobom po prisustvu aktivnih mesta za vezivanje teških metala, u zavisnosti od porekla i procesa nakon koga nastaju. Bux i sar. (1999) su ustanovili da se pri različitim koncentracijama jona cinka, otpadni aktivni mulj uvek pokazao kao bolji sorbent od anaerobno prevrelog otpadnog mulja. Razlog ovome je najverovatnije to što aktivni mulj sadrži veći broj ćelija mikroorganizama, što rezultira većom koncentracijom materija odgovornih za biosorpciju jona metala. U tabeli 2.8. su prikazane efikasnosti sorpcije nekih teških metala otpadnim aktivnim i anaerobno prevrelim muljem i biomasom nekih čistih bakterijskih kultura.

Tabela 2.8. Maksimalni kapacitet sorpcije teških metala različitim bakterijskim vrstama

Sorbent	q_m (mmol/g)					Literatura
	Zn	Pb	Cd	Cu	Hg	
Aktivni mulj	0,346					Bux i sar. (1999)
Anaerobno prevreli mulj	0,257					
Anaerobno prevreli mulj		0,135				Namasivayam i Yamuna (1995)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , žive ćelije		0,53	0,516	0,362	1,99	Chang i sar. (1997)
inaktivirane ćelije		0,338	0,383	0,30		
<i>Streptomyces rimosus</i> , umrtvljene tretirane NaOH	0,46 1,22					Mameri i sar. (1999)

Iz tabele 2.8. se vidi da je otpadna bakterijska biomasa jednako efikasna kao biosorbent teških metala kao i biomasa drugih mikroorganizama. Bustard i sar. (1998) su ustanovili da se primenom kratkih i intenzivnih električnih impulsa može povećati biosorpcija urana sa 0,71 na 1,16 mmol/g suve materije otpadne biomase destilerije, koja se sastoji od

mrtvih ćelija kvasaca i bakterija. Ovi rezultati sugerišu da bi se primenom ovakvog načina rada mogla povećati efikasnost sorpcije teških metala/radionuklida i na drugim sorbentima organskog porekla.

Neke bakterijske vrste se mogu namenski gajiti radi uklanjanja teških metala kao npr. *Escherichia coli* KP245 koja je adaptirana na prisustvo jona žive, tako da se može primeniti za uklanjanje tih jona iz otpadne vode (Hansen i sar., 1984) kao i genetski izmenjena *Escherichia coli* JM 109 (Chen i Wilson, 1997). *Thiobacillus thiooxidans* i *Thiobacillus ferrooxidans* su primenjeni za uklanjanje različitih teških metala iz anaerobno prevrelog mulja (Tyagi i Couillard, 1987).

U novije vreme se vrše ispitivanja mogućnosti primene bakterijskih egzopolisaharida (metalotioneni) za uklanjanje teških metala. Joni olova, kadmijuma i cinka se mogu vrlo efikasno uklanjati bakterijskim egzopolisaharidima koji se dobijaju iz *Alteromonas macleodii* subsp *fijiensis* koja potiče iz hidrotermalnih oblasti na velikim morskim dubinama (Loaëc i sar., 1997). Brower i sar. (1997) tvrde da su metalotioneni dobijeni iz genetski modifikovane *Escherichia coli* sa unetim genima *Neurospora crassa*, efikasniji sorbenti teških metala od komercijalnih adsorbenata kao što su Duolite GT-73, IRC-718 ili BIG-FIX.

2.2.6.2. Kompleksna organska materija kao sorbent teških metala

Kao biosorbenti teških metala mogu se koristiti različite otpadne materije koje mogu biti biljnog ili životinjskog porekla. Za te svrhe su, kao potencijalni sorbenti teških metala, ispitivani npr. vunena vlakna (Balkose i Baltacioglu, 1992) ili ljuske jaja (Suyama i sar., 1994). Međutim, različiti biljni ostaci su mnogo primenljiviji u tom smislu. Ispitivana je mogućnost primene biljnih ostataka i lignoceluloznog otpada jednogodišnjih i višegodišnjih biljaka ili, u različitom stepenu razloženog biljnog materijala (treset, ugalj, kompost). Usled procesa humifikacije i mineralizacije prilikom razlaganja biljnog materijala, dolazi do promena u njegovom hemijskom sastavu, pri čemu se dobijaju materijali različitih karakteristika. Kao krajnji proizvod humifikacije javljaju se huminske i fulvinske materije, koje rastvorene u vodi u prirodi vezuju za sebe teške metale i tako učestvuju u njihovom kruženju u prirodi. Svi ovi pojavni oblici materijala biljnog porekla ispitivani su kao potencijalni biosorbenti teških metala, ali i drugih supstanci npr. organskih boja (Bousher i sar., 1997) i drugih zagađujućih organskih supstanci (Lens i sar., 1994).

Treset, koji predstavlja delimično aerobno razloženu biomasu tresetnih mahovina, i široko je rasprostranjen na severnoj hemisferi, često je ispitivan kao biosorbent teških metala. Pogotovo je često primenjivan *Sphagnum* spp treset koji spada u oligotrofne, visinske tresete i relativno je konstantnog sastava bez obzira na poreklo (Sharma i Forster, 1993; Ho i sar., 1996). Pošto su Sharma i Forster (1993) ustanovili da se pri desorpciji može dobiti samo oko 50% vezanih hrom(VI) jona, to daje osnove za pretpostavku da su jake hemisorpcione veze odgovorne za vezivanje jona metala za treset. Takođe, ovo ukazuje da je regeneracija treseta neekonomična. Za sorpciju se može koristiti i eutrofni treset (Gosset i sar., 1986) i nerazložena tresetna mahovina, koja je nešto manjeg kapaciteta za vezivanje jona metala od treseta (AlAsheh i Duvnjak, 1997), što je prikazano u tabeli 2.9.

Sorpcioni kapacitet treseta se može povećati njegovim prethodnim zasićenjem jonima kalcijuma, tako da joni teških metala vrše jonsku izmenu sa jonima kalcijuma (Davila i sar., 1992; Horacek i sar., 1994). Lee i sar. (1995) su ustanovili da se prethodnim zasićenjem mahovine jonima bakra, može postići da aktivna mesta postanu anjon izmenjiva i tako se povećava efikasnost vezivanja hrom(VI) jona, koji u vodi egzistiraju u obliku anjona.

Kompost, koji se dobija fermentacijom biljnog materijala pod definisanim uslovima, takođe se može primenjivati za vezivanje jona teških metala. Tako su npr. Salim i sar. (1994) detaljno ispitivali mogućnost uklanjanja jona olova trulim lišćem, u zavisnosti od vrste i

Tabela 2.9. Maksimalna sorpcija nekih teških metala tresetom i tresetnom mahovinom

Metal	q _m (mmol/g)			Literatura
	Oligotrifni treset	Eutrofni treset	Tresetna mahovina	
Cu	0,19	0,19		Gosset i sar. (1986)
Cd	0,20	0,18		
Zn	0,20	0,17		
Ni	0,20	0,19		
Pb	0,38			Ho i McKay (1999)
Cr(III)			0,36	Lee i sar. (1995)
Cr(VI)			0,14	
Cr(III)			0,18	AlAsheh i Duvnjak (1997)
Ni			0,15	
Cu			0,16	
Cd			0,09	
Zn			0,15	

pripreme lišća i ostalih parametara relevantnih za adsorpciju. Marzotto i sar. (1993) su ustanovili da kompost dobijen od drvnog i poljoprivrednog otpada pokazuje mnogo bolje adsorpcione osobine od sveže biomase. Razlog ovome je što kompostiranjem ili delovanjem gljiva ćelijski zid postaje porozniji, a fibrili celuloze se oslobađaju.

Zbog svog lignoceluloznog sastava, kao mogući sorbenti teških metala ispitivani su različiti biljni ostaci. Velike količine ovih materijala se pojavljuju kao otpad pri preradi drveta, poljoprivrednoj proizvodnji i u prehrambenoj industriji jer na svaku tonu letine dolazi isto toliko lignoceluloznog otpada (Lajšić i Grujić-Injac, 1998). Sastav ovih materijala se razlikuje u zavisnosti od vrste i dela biljke koji se koristi za sorpciju, što je prikazano u tabeli 2.10.

Tabela 2.10. Sastav nekih lignoceluloznih materijala

Sorbent	Proteini (%)	Celuloza (%)	Lignin (%)	Pepeo (%)
Saćma uljane repice*	37,0	11,4	3,1	2,5
Kora drveta*	7,4	22,8	38,0	1,8
Treset*	1,8	24,7	42,2	7,0
Ljuske lešnika**		27,3	40,7	1,4
Pamuk***	1,3	89,0	0	1,2
Ovas***				
- celo zrno		18,0		
- ljuske zrna		51,0		
- slama		40,0		

* (AlAsheh i sar., 1998)

** (Cimino i sar., 2000)

*** (Cowling, 1975)

Velike razlike u sastavu uslovljavaju različite mehanizme vezivanja jona metala za različite biljne ostatke, različitu efikasnost sorpcije, različitu mehaničku otpornost itd. Bez obzira na to, veoma veliku ulogu igra i lokalna raspoloživost tih materijala.

Često su ispitivani mekinje i ljuske različitih semenki i plodova, koji se prerađuju za ljudsku ili životinjsku ishranu. Marshall i sar. (1993) su ispitivali neodmašćene i odmašćene ljuske i mekinje pirinča i utvrdili da ekstrudirane odmašćene mekinje imaju visok sorpcioni kapacitet za jona hroma(III), bakra i cinka, a mnogo manji za jone kobalta i nikla. Od pirinčanih mekinja su efikasnije pšenične i naročito ovsene mekinje, za sorpciju jona bakra, kalcijuma i cinka. Ekstrudiranjem mekinja ne povećava se kapacitet sorpcije jona bakra, ali se povećava kapacitet sorpcije jona kalcijuma i cinka (Bergman i sar., 1997). Ekspandirane pirinčane mekinje, koje su komercijalno raspoložive, manje su efikasne od ekstrudiranih, ali svakako mekinje imaju malu mehaničku otpornost pri šaržnoj primeni. Mnogo su stabilnije, što se tiče mehaničke abrazije, ljuske soje i pamuka. Pri tretiranju ovih ljuski sa natrijum hidroksidom postiže se povećanje, a tretiranjem sa hlorovodoničnom kiselinom ili povišenom temperaturom smanjenje sorpcionog kapaciteta u odnosu na netretirane ljuske (Marshall i Johns, 1996). Marshall i Johns (1996) tvrde da mekinje i ljuske nisu pogodne za desorpciju i ponovnu upotrebu, dok Munaf i Zein (1997) tvrde da je moguće postići skoro kompletnu desorpciju metala.

Kao biosorbent, pogotovo efikasan za uklanjanje jona bakra i olova, mogu se koristiti izluženi rezanci šećerne repe (Dronnet i sar., 1997). Saponifikacijom i umrežavanjem izluženih rezanaca šećerne repe, može se postići značajno povećanje kapaciteta sorpcije jona teških metala u odnosu na neobrađene rezance (Dronnet i sar., 1998). Sačma uljane repice (ostatak nakon izdvajanja ulja) takođe se može koristiti za sorpciju teških metala iako sadrži mnogo više proteina, a manje lignina nego druge lignocelulozne sirovine, što se vidi iz tabele 2.10. AlAsheh i sar. (1998) su ustanovili da se joni bakra vezuju približno jednako za sve konstituente sačme uljane repice. Regeneracija sačme uljane repice i ponovna upotreba se može vršiti do tri puta, a nakon toga više nije efikasna (AlAsheh i Duvnjak, 1999a). Čvrsti otpad od prerade maslina je efikasan za sorpciju jona olova i cinka, ali nije preporučljiv za sorpciju jona hroma(III), nikla i kadmijuma (Gharaibeh i sar., 1998).

Kao sorbenti se mogu primeniti ljuske lešnika ili oraha (Cimino i sar., 2000; Orhan i Buyukgungor, 1993) ako su raspoložive u dovoljnoj količini, dakle u blizini njihovih plantaža. Isto tako se mogu primeniti otpadni čaj ili kafa (Orhan i Buyukgungor, 1993) u blizini fabrika instant čaja ili kafe. Prema Baes i sar. (1996) veoma dobra efikasnost sorpcije se postiže primenom kore kokosovog oraha koja je modifikovana sumpornom kiselinom i nakon toga formaldehidom. Otpad od jabuka (pri proizvodnji jabukovače) modifikovan fosfor(V) oksihloridom u cilju poboljšanja fizičko-hemijskih karakteristika, može se primeniti kao sorbent. U ovom slučaju se može izvršiti kompletna desorpcija i tako dobiti koncentrovani rastvor metala (Maranon i Sastre, 1992; Lee i Yang, 1997).

Kao sorbenti se mogu primeniti npr. ostaci biljaka nakon žetve - kukuruzovina, šapurika, slama (Šćiban i Klašnja, 1998), stabljika suncokreta (Sun i Shi, 1998), srž drveta banane (Low i sar., 1995), koren suvozemnih biljaka (Dushenkov i sar., 1995) ili vodenih biljaka, npr. vodenog zumbula (Low i sar., 1994) itd. U tabeli 2.11. su prikazani maksimalni kapaciteti sorpcije nekih teških metala različitim lignoceluloznim materijalima.

Kao biosorbenti teških metala se mogu primeniti, između ostalog, i ostaci pri sečenju i preradi drveta. Pošto će se ovakvi biosorbenti primenjivati u ovom radu, biće detaljnije razmotreni u posebnom poglavlju.

2.2.6.3. Organski makromolekuli kao adsorbenti teških metala

Nakupljanje jona metala u ćelijskom zidu mikroorganizama indicira da su polimeri od kojih je ćelijski zid konstituisan glavna mesta njihovog vezivanja. Zbog toga su mnogi autori ispitivali pojedine makromolekule, koji se uobičajeno mogu dobiti iz ćelija ili tkiva (algin,

hitin, agar, karagenan, skrob, celuloza, lignin, fitinska kiselina), kao adsorbente teških metala. Williams i sar. (1998) su upoređivali efikasnost adsorpcije bakra, nikla i kadmijuma pomoću

Tabela 2.11. Maksimalna sorpcija nekih teških metala lignoceluloznim otpadnim materijama

Sorbent	q_m (mmol/g)					Literatura
	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	
Ljuska soje		0,50				Marshall i Champagne (1995)
Ljuska pamuka		0,26				
Saćma uljane repice		0,15	0,08	0,09		AlAsheh i Duvnjak (1999)
Ljuska lešnika		0,03		0,05		Cimino i sar. (2000)
Modifikovana kora kokosovog oraha	3,58		1,86		4,62	Baes i sar. (1996)
Stabljika suncokreta	0,46	0,47		0,38		Sun i Shi (1998)
Srž banane	0,21					Low i sar. (1995)
Koren indijske slačice					0,48	Dushenkov i sar. (1995)

mrke alge *Ecklonia maxima*, dealginisanog ostatka, alginatnih vlakana i vlakana lanenog semena i ustanovili da su alginatna vlakna generalno najefikasniji adsorbent za sva tri ispitivana teška metala, što znači da su ova vlakna odgovorna za vezivanje jona metala za površinu algi. Aksu i sar. (1998) su upoređivali efikasnost adsorpcije jona bakra sa kalcijum alginatom, agarozom i u njima imobilisanim ćelijama alge *Chlorrella vulgaris*, u koloni. Utvrdili su da je sistem kalcijum alginat - alga jednako efikasan kao sam kalcijum alginat, a da je sistem agaroz - alga efikasniji od same agaroze. Takođe su utvrdili da je agaroz efikasnija pri kraćem a kalcijum alginat pri dužem vremenu kontakta adsorbenta i vode. Alginatni gel je veoma pogodan za primenu u reaktorima sa fluidizovanim slojem, i kao adsorbent i kao nosač nekog drugog adsorbenta (Jang i sar., 1990). Hitozan, koji se dobija od hitina koji je komponenta ćelijskog zida gljiva i egzoskeleta ljuskara, može se primeniti kao flokulaciono sredstvo ili kao adsorbent teških metala kao takav ili u vidu različitih derivata (karboksimetil, piridil, merkaptil itd.). Međutim, utvrđeno je da nativna biomasa gljiva ima uglavnom bolje adsorpcione osobine od čistog hitozana (Volesky, 1990). Maksimalna adsorpcija bakra na hitozanu prema Juang i sar. (1999) je 2,75 mmol/g, a urana prema Jansson-Charrier i sar. (1996) 0,752 mmol/g. Od hitozana se takođe mogu, prema određenom postupku, formirati porozne kuglice, čime se olakšava rad sa ovim adsorbentom. Npr. sa kuglicama hitozana, prečnika 1 mm, može se postići maksimalna adsorpcija jona kadmijuma od 4,61 mmol/g (Rorrer i sar., 1993).

Različito modifikovan skrob ima široku primenu u tehničke svrhe. Ksantat skroba se može primenjivati u rastvornoj i nerastvornoj formi. Rastvorni ksantatni skrob se može primeniti kao sredstvo za precipitaciju, a nerastvorni (umreženi) ksantatni skrob kao adsorbent teških metala (Chaudhari i Tare, 1996). Pomoću skroba sa amidoksim grupama može se postići maksimalna adsorpcija jona bakra, žive, olova i cinka od 1,86, 0,59, 0,52 i 0,37 mmol/g respektivno (Zhang i sar., 1993). Takođe se mogu primeniti karbamoiletlovani skrob ili, manje efikasni, poliakrilamid skrobni graft kopolimer i skrob karbamat (Khalil i Farag, 1998). Kao potencijalni adsorbent teških metala se može primeniti fitinska kiselina (ili kalcijum fitat) adsorbovana na nosač od poli 4-vinil piridina. Ovim kompleksom se može postići maksimalna adsorpcija jona kadmijuma od 0,059, bakra od 0,110, nikla od 0,123,

olova od 0,036 i cinka od 0,118 mmol/g (Tsao i sar., 1997). Primena tehničke celuloze i lignina za ove svrhe detaljnije je razmatrana u poglavlju 2.3.2.

Deans i Dixon (1992) su upoređivali efikasnost adsorpcije jona olova i bakra iz vode pomoću celuloze, alginske kiseline, hitina, hitozana i karagenana, njihovih karboksimetil i hidroksilamid derivata i jonoizmenjivačke smole Chelex 20TM. Ustanovili su da je jonoizmenjivačka smola efikasnija za uklanjanje metala kod velikih koncentracija, dok su biopolimeri primenljiviji kod malih koncentracija, kao polir stepen.

Efikasnost uklanjanja jona metala, kao što je i ranije više puta naglašeno, veoma zavisi od vrste metala i vrste adsorbenta. Takođe, isti postupak derivatizacije kod nekih biosorbenata dovodi do manjeg ili većeg poboljšanja, a u nekim slučajevima i do pogoršanja adsorpcionih karakteristika. Pošto se ne može doneti neki generalni zaključak u pogledu najboljeg adsorbenta i najbolje derivatizacije, moguće je samo reći da je za izbor "idealnog" adsorbenta neophodna provera efikasnosti na laboratorijskom nivou.

2.3. DRVO KAO ADSORBENT TEŠKIH METALA

2.3.1. DRVO KAO SIROVINA

U ovom radu su kao adsorbenti teških metala ispitivane piljevine različitih vrsta drveta. Piljevina drveta, u suvom stanju, kakva će se primenjivati u ogledima, ne sadrži više citoplazmu i sokove u unutrašnjosti ćelija i zbog toga se može govoriti samo o adsorpciji, pa će taj termin biti dalje korišćen u radu.

Zbog čega je izbor pao na ove materijale? Na prvom mestu zbog toga što je drvo u našoj zemlji i u svetu široko rasprostranjeno kao sirovina, koja se u velikim količinama prerađuje različitim mehaničkim i hemijskim postupcima. Lignocelulozne biljke predstavljaju najveći deo biomase na zemlji, a od njih je najvažnije drvo. Oko 1/3 ukupne zemljine površine je pokriveno šumom, od čega se svake godine poseče oko $3,7 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ drveta, odnosno $1,85 \cdot 10^9$ tona drveta (IEA, 1995). Od ove količine 38% se odnosi na četinare, a 62% na lišćare. Godišnji prinos drveta po hektaru iznosi oko 6 m^3 , dok je za plantažno drvo oko $20\text{-}30 \text{ m}^3$ (Lajšić i Grujić-Injac, 1998). Oko 55% ukupne količine drveta namenjeno je za preradu u vlakna i papir (Pulp and Paper Towards, 1994). Preostala količina drveta se u najvećoj meri koristi kao ogrev i za proizvodnju predmeta od drveta, pri čemu se ono mehanički obrađuje. Pri sečenju i obradi drveta, kao otpad se javljaju kora, piljevina i strugotina drveta. Ovaj otpad se takođe može koristiti za različite svrhe, najčešće kao ogrev. Kalorijska moć drvenih komadića je oko $19,5 \text{ MJ/kg}$, a kore drveta oko $20,5 \text{ MJ/kg}$ (Scott i Smith, 1995). Ako bi se drveni otpad koristio kao adsorbent teških metala, nakon upotrebe bi se mogao spaliti i tako iskoristiti i njegova kalorijska moć. Nakon spaljivanja drveta dobila bi se mala količina pepela (do 1% u odnosu na masu drveta), koji sadrži teške metale i koji bi se nakon toga odlagao na odgovarajući način.

2.3.1.1. Hemijski sastav drveta

Drvo se može primeniti kao adsorbent zahvaljujući svom sastavu. Ono nije homogenog hemijskog sastava, nego se sastoji od celuloze, hemiceluloza, lignina i pratećih materija, u različitim odnosima. Sastav drveta varira od vrste do vrste, a isto tako i između jedinki unutar jedne vrste, u zavisnosti od uslova rasta. U tabeli 2.12. je prikazan prosečan hemijski sastav drveta četinara i lišćara i kore drveta.

Tabela 2.12. Prosečan hemijski sastav drveta četinara i lišćara i kore drveta (u %)

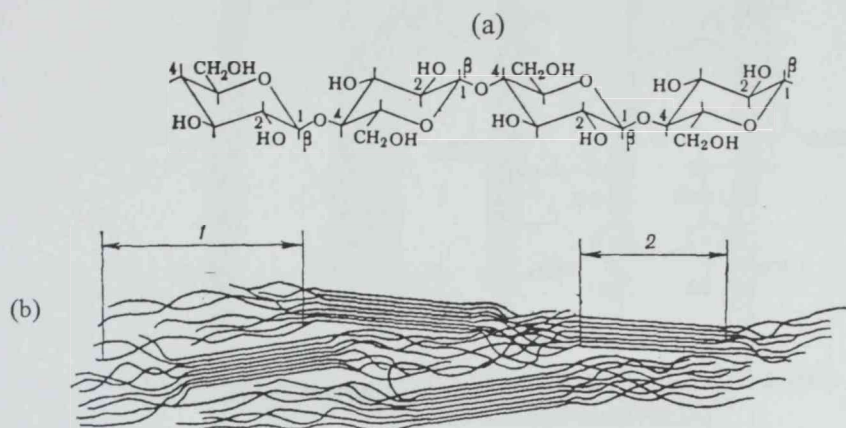
	Celuloza	Hemi-celuloza	Lignin	Ekstraktivi	Pepeo
Četinarsko drvo ¹	42±2	27±2	28±3	3±2	0,4±0,2
Lišćarsko drvo ¹	45±2	30±5	20±4	5±3	0,5±0,2
Kora drveta ²	23		38		1,5

¹ Stevanović Janežić (1993)

² AlAsheh i sar. (1998)

Tabele 2.12. pokazuje da četinari sadrže više lignina a manje celuloze i hemiceluloze nego lišćarske vrste drveta. Kora drveta sadrži značajno više lignina, manje celuloze a više neorganskih materija nego drvo.

Jedan od glavnih konstituenata drveta - celuloza je $\beta(1\rightarrow4)$ linearni homopolisaharid glukoze. Površina makromolekula celuloze je bogata hidroksilnim grupama (po tri na svaki ostatak glukopiranoze), koje obezbeđuju centre za vodonično vezivanje. Hidroksilne grupe celuloze ulaze u međusobnu interakciju, kako unutar pojedinačnih lanaca, tako i između lanaca, stvarajući uređene sisteme - micle. Celulozni agregati su većinom kristalne strukture a samo u amorfim delovima se nalaze slobodne hidroksilne grupe. Odnos kristalnog i amornog dela je oko 7 : 3 (Janežić, 1993). Na slici 2.4. je prikazana molekulska struktura celuloze i način vezivanja lanaca celuloze u kristalna i amorfna područja.



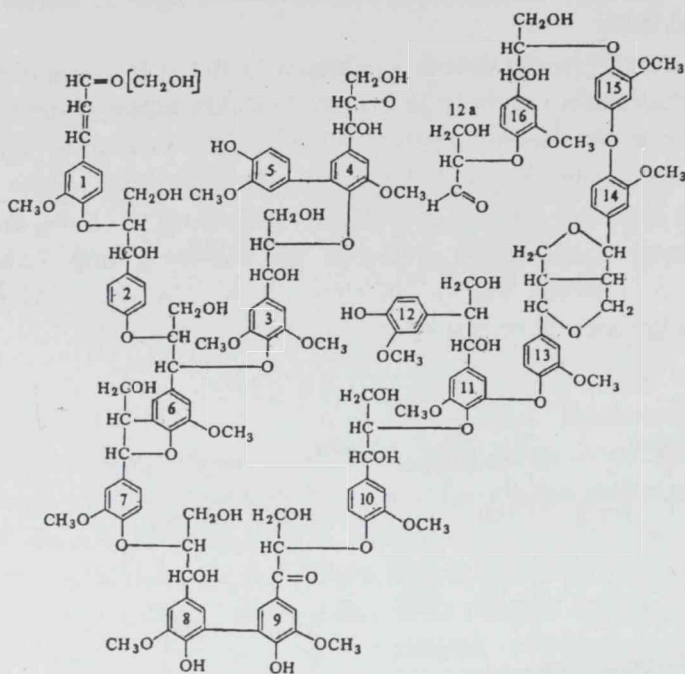
Slika 2.4. Stereohemijska formula celuloze (a) i Elementarni fibril celuloze (b): 1-amorfni deo, 2-kristalni deo (Jensen, 1977)

Hemiceluloze su pratioci celuloze i sastoje se od smese linearnih i razgranatih homo- i heteropolisaharida. Sadrže različite aldopentoze, aldoheksoze i uronske kiseline. One svojom heterogenom strukturom odražavaju i heterogenost strukture drveta. Rastvaraju se u alkalijama i lako hidrolizuju kiselinama, pa se lako uklanjaju iz drveta.

Lignin je aromatični, trodimenzionalni polimer fenil-propanskih monomera, velike molekulske mase (i preko 10 miliona) i nedefinisane strukture. Lignin sadrži metoksi-, acetoksi-, formil- i druge funkcionalne grupe, a u lignoceluloznim sirovinama je vezan za polisaharide, odn. celulozu, poluacetalnim i acetalnim vezama. Kod lignina na deset C atoma dolazi jedna OH grupa, zbog čega je on hidrofoban, u svakom slučaju mnogo manje hidrofilan od ostalog ugljenohidratnog materijala. Na slici 2.5. je predstavljena hemijska struktura lignina.

Pored tri osnovne komponente, drvo sadrži manju ili veću količinu pratećih materija, koje nisu strukturni elementi ćelije, pa se mogu lako ekstrahovati vodom ili organskim rastvaračima. Te materije se nazivaju zajedničkim imenom ekstraktivi, mada ustvari predstavljaju mnoštvo različitih hemijskih jedinjenja. U zavisnosti od vrste i starosti drveta, dela stabla, načina ekstrakcije i sl. iz drveta se mogu ekstrahovati:

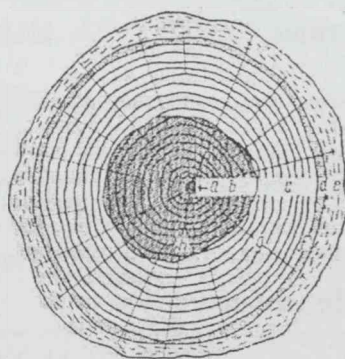
- ugljeni hidrati (od mono- do polisaharida);
- proteini;
- masti, voskovi, masne kiseline i viši alifatični alkoholi;
- terpeni, steroidi;
- polifenoli, drugi aromati i heterocikli (tanini, lignani, stilbeni, flavonoidi itd.); i
- neorganski sastojci.



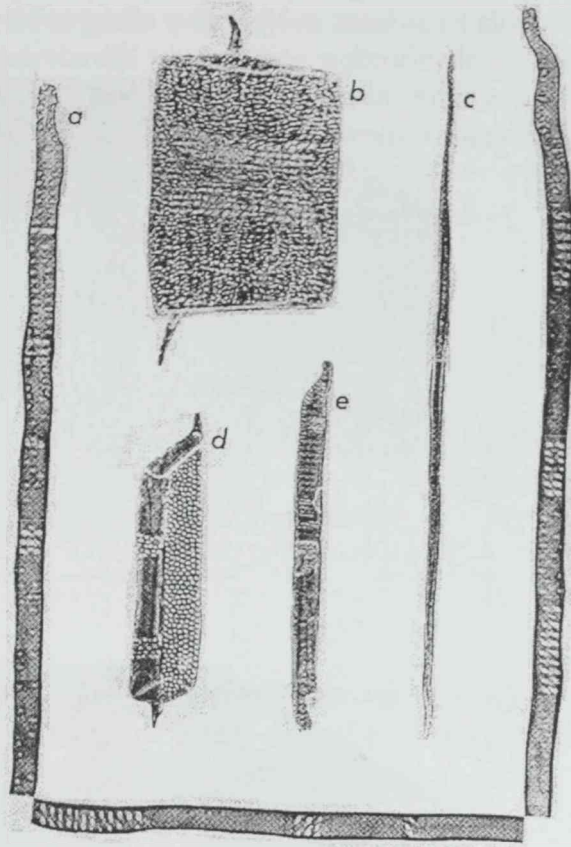
Slika 2.5. Molekulska struktura lignina (Jensen, 1977)

2.3.1.2. Anatomska građa drveta

Pored hemijskog sastava drveta, za njegovu primenljivost za adsorpciju teških metala značajna je i njegova struktura, odn. anatomska građa drveta. Naime, drvo nije kompaktan nego porozan kompleksni materijal. Na slici 2.6. je prikazan poprečni presek stabla na kome se izdvajaju tri osnovna dela stabla: kora, beljika i srčika. Beljika služi fiziološkom zadatku hranjenja i rasta stabla, a srčika ima ulogu potpornog nosača. Beljiku čine žive drvene ćelije koje sa rastom i starenjem stabla "osrčavaju", gube fiziološku funkciju i prelaze u srčiku. Kora služi za zaštitu stabla i, pored razlika u hemijskom sastavu, od drveta se donekle razlikuje i u anatomskoj građi. Na slici 2.7. su prikazane osnovne vrste ćelija od kojih je sastavljeno drvo.



Slika 2.6. Poprečni presek stabla bora: a) srž, b) srčika, c) beljika, d) lika, e) kora, f) kambij, g, h) sržni zraci (Jensen, 1977)

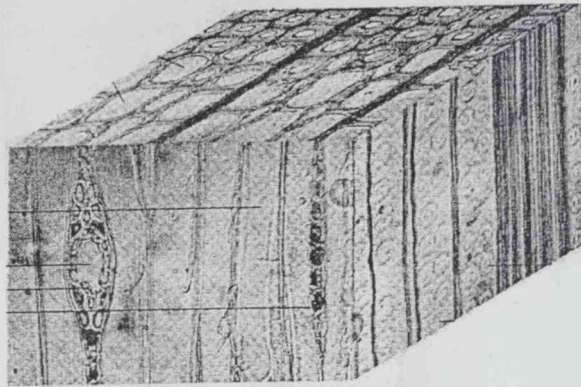


Slika 2.7. Uporedne veličine ćelija drveta četinarara i lišćara: a) traheida, b), d), e) provodni elementi, c) libriform (Kollmann i Cote, 1968)

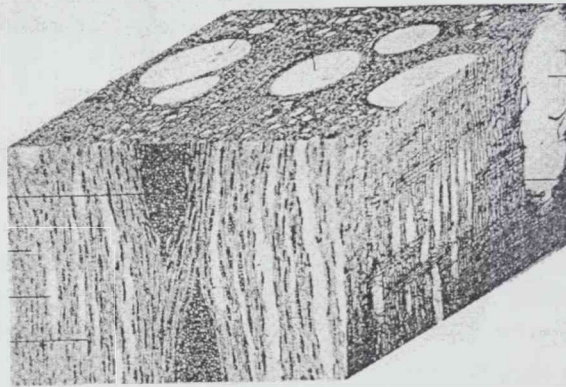
Drvo lišćara ima složeniju anatomsku građu od drveta četinarara. Ono je sastavljeno od ćelija drvnih vlakana (libriform) koje su izrazito mehanički elementi građe drveta, traheja koji služe za provođenje rastvora i parenhimskih ćelija koje mogu biti radijalne (sržni zruci) i služe za povezivanje centralnog i perifernog dela stabla i aksijalne u kojima se nakupljaju rezervne materije. Drvo četinarara je sastavljeno od traheida koje imaju i mehaničku i provodnu ulogu, manjeg broja parenhimskih ćelija i smolnih kanala. Na slici 2.8. je prikazana građa listopadnog i četinarskog drveta.

Čvrstina, tekstura, poroznost drveta zavisi od broja i rasporeda pojedinih ćelija, što pored hemijskog sastava igra značajnu ulogu prilikom primene drveta kao adsorbenta. Kod četinarara preko 90% ćelija na poprečnom preseku se odnosi na traheide. Kod lišćarskih vrsta, sadržaj drvnih vlakana varira od 35 do 75%, a traheja od 7 do 40% (Jensen, 1977). Koji je red veličina otvora ovih ćelija? Najveće otvore imaju traheje, od 0,02 do 0,4 mm, pri čemu kod različitih vrsta drveta veoma varira njihova veličina, broj i raspored. Kada traheje više ne ispunjavaju svoju provodnu ulogu, pune se izraslinama (tilama), kristalima, smolom, voskom i sl. i postaju neprohodne. Unutrašnji prečnici traheida kod četinarara su manji i kreću se od 0,015 do 0,055 mm, a prečnici drvnih vlakana lišćara od 0,014 do 0,046 mm (Vilotić, 2000). Međutim, ovi otvori prevazilaze veličine makropora, što se tiče klasifikacije pora kod adsorbenata (Pelekani i Snoeyink, 1999) i sasvim su dovoljni za ulazak vode sa rastvorenim materijama. Ako se ide dalje u submikroskopsku građu drveta, odn. drvnih ćelija, postaje jasno da je ona i dalje veoma složena. Na slici 2.9. je prikazan poprečni presek jedne drvene ćelije.

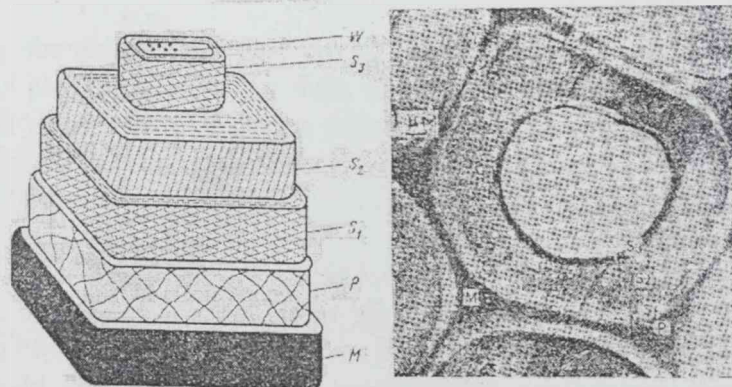
(A)



(B)

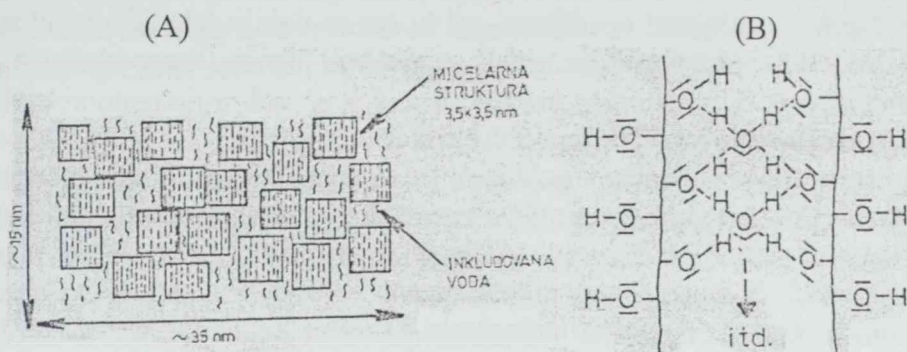


Slika 2.8. Trodimenzionalna slika mikroskopske građe četinara (A) i liščara (B)
(Vilotić, 2000)

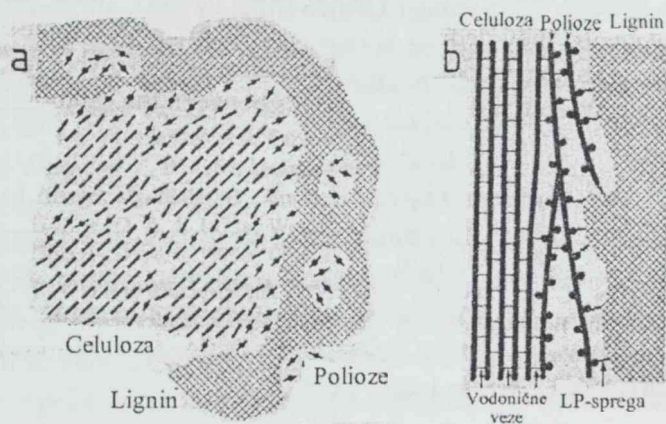


Slika 2.9. Šematski prikaz poprečnog preseka drvene ćelije: M-srednja lamela, P-primarni zid, S₁- spoljašnji sloj sekundarnog zida, S₂-srednji sloj sekundarnog zida, S₃-unutrašnji sloj sekundarnog zida, W-lumen - unutrašnjost ćelije (Jensen, 1977)

Slojevi primarnog i sekundarnog ćelijskog zida se međusobno razlikuju u odnosu pojedinih konstituenata, ali se građa svih slojeva zasniva na sledećem. Nizovi lanaca celuloze čine micela, a snopići micelarnih nizova čine mikrofibrile, što je prikazano na slici 2.10. Preko 100 međusobno paralelno smeštenih micelarnih nizova čini po jednu lamelu, a slojevi ćelijskog zida drvene ćelije su građeni od nekoliko lamela u matriksu od lignina i hemiceluloze, što je prikazano na slici 2.11.



Slika 2.10. Micelarna struktura mikrofibrila celuloze (A) i vodonično vezivanje inkorporiranjem molekula vode unutar mikrofibrila (B) (Stevanović Janežić, 1993)



Slika 2.11. Veze između celuloze, hemiceluloze i lignina u ćelijskom zidu drvnih ćelija: a-poprečni presek, b- uzdužni presek (Fengel i Wegener, 1984)

Među nizovima micela postoje intermicelarni prostori koji čine razgranatu mrežu. Ove šupljine mogu biti manjeg ili većeg prečnika. Kada se mrtvo, suvo drvo izloži kvašenju u te prostore ulazi voda i drvo bubri. Takođe, pošto drvene ćelije nisu sasvim tesno zbijene, između njih postoje prostori - pore, ispunjeni vazduhom, rastvorom ili smolom. Ukoliko pore i intermicelarni prostori nisu ispunjeni, može se pretpostaviti da oni odgovaraju mikroporama kod aktivnog uglja (Pelekani i Snoeyink, 1999).

Ćelije srčike imaju deblje ćelijske zidove, manji lumen ćelije koji može biti delimično ili potpuno zatvoren. Kod beljike su ćelije tanjih zidova i nisu zatvorene. Usled toga je specifična površina beljike veća nego kod srčike ili kore drveta (Helsen i Vandenbulck, 1998), pa beljika može biti pogodnija sa stanovišta primene kao adsorbenta.

2.3.1.3. Tehnička celuloza

U ovom radu su kao adsorbenti teških metala ispitivani i proizvod hemijske prerade drveta - tehnička celuloza i nuzproizvod te proizvodnje - Kraft lignin. Proizvodnja tehničke celuloze je najvažniji način hemijske konverzije drveta. Ukupna svetska proizvodnja vlakana, npr. 1997. godine, je iznosila 186 miliona tona, od čega 2/3 predstavlja sulfatnu tehničku celulozu (Pulp and Paper Capacities, 1998). Za dobijanje celuloze postoje tri postupka koji imaju industrijsku primenu.

- Kiseli postupak sa kalcijum bisulfitom, pri kome se dobija tehnička celuloza sa 86-89% celuloze i kisela podlužnica koja sadrži razgrađeni lignin, komponente hemiceluloze i druge materije.
- Alkalni, natron postupak sa natrijum hidroksidom.
- Alkalni, sulfatni ili tzv. Kraft-ov postupak sa natrijum hidroksidom i natrijum sulfidom, nakon koga se dobija tehnička celuloza (tzv. "jaka celuloza") i crni lug. Iz crnog luga se izdvaja "sulfatni sapun", a iz ostatka se može izdvojiti lignin tzv. Kraft lignin, koji ima prosečnu molekulsku masu od nekoliko stotina do 100000 (Fengel i Wegener, 1984).

Pri ovim procesima dolazi do izdvajanja lignina i hemiceluloze, a zaostaje manje ili više oštećena celuloza. Dakle, ovim postupcima se grubo razdvajaju komponente drveta, koje se po strukturi razlikuju od nativnih komponenti, dok su u sastavu drvene mase. Međutim, to su proizvodi koji se komercijalno dobijaju u velikim količinama, te su zbog toga ispitivani kao potencijalni sorbenti. Tehnička celuloza se inače koristi za dobijanje različitih derivata celuloze (svilena vlakna, viskoza, MC, CMC itd.) koji imaju široku primenu u praksi. Kisela podlužnica i crni lug se mogu koncentrovati i spaljivati pri čemu se može dobiti znatna količina energije, oko 60 MJ/kg (Lajšić i Grujić-Injac, 1998), ili se koriste za različite druge svrhe. Između ostalog, iz crnog luga se može dobiti Kraft lignin koji se može koristiti za dobijanje različitih niskomolekularnih hemikalija (fenol, benzen, vanilin, gvajakol itd.) ili se primenjuje kao polimer, npr. kao flokulant na bazi lignina (Tišler, 1993), kao vezujući agens, plastifikator, stabilizator emulzije vode sa asfaltom, voskovima, uljima, kao jonoizmenjivačka smola itd. Iako lignin daje široke mogućnosti dalje primene, on se još uvek ne iskorišćava intenzivno, tako da se, uslovno rečeno, može smatrati otpadnim materijalom. U slučaju da bi se lignin koristio kao adsorbent teških metala potrebno ga je izdvojiti iz crnog luga taloženjem, što je vezano sa određenim troškovima. Crni lug se može nabaviti za oko 1\$/tona, a Kraft lignin, zbog troškova dobijanja, košta oko 60\$/tona, što je ipak jeftinije od aktivnog uglja koji košta oko 100\$/tona (Bailey i sar., 1999).

2.3.2. PRIMENA DRVETA I MATERIJALA POREKLOM OD DRVETA KAO ADSORBENATA TEŠKIH METALA

Aoyama i sar. (1993) su ispitivali mogućnost uklanjanja jona različitih teških metala iz vode, pojedinačno, pomoću kore 44 vrste tvrdog drveta. Kore su samlevene i prosejane. Za adsorpciju je korišćena frakcija od 42-80 meša u količini 5 g/l. Vreme kontakta je 24 časa na 30°C. Ovim ogledima je ustanovljeno da se joni kadmijuma, bakra, cinka i nikla bolje adsorbuju od jona kobalta i srebra, a da efikasnost adsorpcije u velikoj meri zavisi od vrste drveta od koga potiče kora i od vrste jona koji se adsorbuje. Da bi se ilustrovale razlike u efikasnosti adsorpcije, u tabeli 2.13. su prikazane neke vrednosti i upoređene sa vrednostima efikasnosti adsorpcije aktivnim ugljem. Ista ekipa autora (Seki i sar., 1997) je ispitivala i kore 15 vrsta četinarskog drveta pod jednakim uslovima kao u prethodnom radu. Neki od dobijenih rezultata su prikazani u tabeli 2.13., a koji takođe ilustruju da efikasnost adsorpcije varira u

zavisnosti od vrste teškog metala i vrste drveta od koga potiče kora. Mada uzorci prikazani u tabeli 2.13., možda sugeriraju da je kora tvrdog drveta efikasnija od kore četinara, ako se uporede svi rezultati prikazani u tim radovima, vidi se da takav zaključak nema osnova. Međutim, sve ispitivane kore su se pokazale manje ili više efikasne, ili bar jednako efikasne kao aktivni ugalj. AlAsheh i Duvnjak (1997a) su upoređivali adsorpciju jona kadmijuma korom, šišarkama i iglicama bora i ustanovili da je kora efikasniji adsorbent od šišarki i iglica (za oko 20%). Pored toga su ispitivali efikasnost adsorpcije korom bora u dvo-, tro- i četvorokomponentnim sistemima sa jonima bakra, kadmijuma, nikla i olova. Ustanovili su da je adsorpcija metala različita u zavisnosti od toga koliko se komponenti sadrži u rastvoru. To je pogotovo izraženo kod jona nikla, koji se u dvokomponentnim sistemima bolje uklanja nego u jednokomponentnim, dok se u tro- i četvorokomponentnim sistemima slabo, ili čak nikako ne uklanja. Kod jona kadmijuma i olova prisustvo drugih jona u svim kombinacijama izaziva smetnje, a kod jona bakra neki joni deluju stimulatивно a neki depresivno na adsorpciju. Ispitivali su i uticaj jona lakih metala (Na, K, Ca i Mg) na efikasnost sorpcije jona kadmijuma i ustanovili da jednovalentni joni imaju mali uticaj na adsorpciju, dok joni kalcijuma smanjuju efikasnost adsorpcije jona kadmijuma za oko 50%.

Piljevina drveta je veoma retko ispitivana kao adsorbent teških metala. Ajmal i sar. (1998) su ispitivali mogućnost adsorpcije jona bakra pomoću piljevine mango drveta (*Mangifera indica*). Za adsorpciju je korišćena frakcija veličine čestica $<100\mu$ u količini 10 mg/l. Sa povećanjem veličine čestica za 5 puta, efikasnost adsorpcije opada do 50%. Njihova pretpostavka je da je fizička adsorpcija jedini sorpcioni proces i da se joni bakra jakim vezama adsorbuju na čestice piljevine.

Nepovoljna okolnost pri primeni kore i piljevine drveta je što ovi materijali otpuštaju u vodu rastvorljive sastojke (Deshkar i sar., 1990; Bousher i sar., 1997), što ograničava njihovu primenu na obradu otpadnih voda. Ovaj problem se donekle može rešiti prethodnim tretmanom ovih sirovina. Npr. Deshkar i sar. (1990) su primenili metod modifikacije kore radi predupređenja izluživanja organskih materija u vodu, tretiranjem kore formaldehidom u kiseloj sredini. Seki i sar. (1997) su ustanovili da se sličan efekat može postići tretmanom kore toplom ili hladnom vodom, pri čemu se u maloj meri smanjuje efikasnost sorpcije jona kadmijuma, bakra i cinka. Takođe su utvrdili da tretman kore smešom etanol-benzen (1:1, v/v) u manjoj meri povećava, a tretman kore 1% rastvorom natrijum hidroksida smanjuje efikasnost sorpcije ovih jona. Ovo su, inače, uobičajene metode ekstrakcije različitih rastvornih komponenti iz drveta.

Efikasnost adsorpcije jona teških metala se može povećati zamenom slabo reaktivnih OH grupa celuloze u piljevini ksantatnim grupama koje služe kao mesta jonske izmene. Međutim kapacitet ksantata piljevine opada sa vremenom (18% za 47 dana), a takođe i prisustvo lakih metala smanjuje efikasnost adsorpcije. Adsorpcioni kapaciteti ksantata piljevine su za jone kadmijuma 0,19 mmol/g, za jone žive 0,20 mmol/g i za jone olova 0,20 mmol/g (Flynn i sar., 1980). Kokorevics (1998) je utvrdio da drvo koje je delimično razgrađeno delovanjem belih i mrko-crvenih gljiva, poseduje 2-3 puta veći adsorpcioni kapacitet od nerazgrađenog drveta. Iako se različitim predtretmanom mogu postići pozitivni efekti u smislu povećanja efikasnosti adsorpcije i smanjenja izluživanja organskih materija u vodu, ovi postupci usložnjavaju i poskupljuju proces, pa u tom smislu moraju biti dobro proučeni nakon čega se može zaključiti da li je njihova primena opravdana.

Za adsorpciju teških metala se mogu koristiti npr. i tehnička celuloza, kao i lignin, koji se dobija kao nuzprodukt pri proizvodnji tehničke celuloze. Roberts i Rowland su još 1973. godine ustanovili da je "čista" celuloza iz pamuka neefikasna kao adsorbent žive, ako se ne izvrši njena modifikacija. Oni su pripremili neumreženu i umreženu polietilenimin celulozu i ustanovili da se neumrežena celuloza pokazala kao efikasna, dok se umrežena celuloza

Tabela 2.13. Adorpcija različitih teških metala korom i piljevinom drveta

Adorbent	q _m (mmol/g)								Literatura
	Cd	Cu	Zn	Ag	Co	Ni	Pb	Hg	
Kora tvrdog drveta: <i>Populus maximowiczii</i> <i>Populus sieboldii</i>	0,151	0,173	0,144	0,067	0,071	0,111			Aoyama i sar., 1993
	0,149	0,143	0,145	0,044	0,092	0,145			
Aktivni ugalj: GAC PAC	0,065 0,063	0,102 0,091	0,087 0,038	- -	0,065 0,048	0,055 0,044			
Kora četinarara: <i>Picea jezoensis</i> <i>Picea abies</i>	0,109 0,141	0,112 0,151	0,109 0,125	0,046 0,053	0,063 0,092	0,072 0,131			Seki i sar., 1997
Modifikovana kora <i>Hardwickia binata</i>								0,048	Deshkar i sar., 1990
Bor: - kora - šišarke - iglice	0,082 0,067 0,063								AlAsheh i Duvnjak, 1997a
Piljevina <i>Mangifera indica</i>		0,083							Ajmal i sar., 1998
Piljevina Juta							0,035 0,038 0,041	0,042 0,038 0,046	Shukla i Sakhardande, 1992
Celuloza bambusa									

pokazala kao zgodnija za kontinualni rad i ona ima adsorpcioni kapacitet za jone žive od čak 5 mmol/g. Međutim, Navarro i sar. (1996) su ustanovili da kompleks poroznog celuloznog nosača punjenog polietileniminom pokazuje dobru selektivnost prema jonima žive, i da ima kapacitet adsorpcije od 1,43 mmol/g, što takođe nije mala vrednost. Celuloza se može modifikovati i na druge načine. Tako sulfonovana tehnička celuloza (AlHaj Ali i sar., 1987), hidroksietil celuloza (Beker i sar., 1999) i ksantat celuloze (Bricka i Hill, 1989) funkcionišu kao jonoizmenjivači, čime se u značajnoj meri povećava efikasnost adsorpcije teških metala. Npr. kapacitet sulfonovane celuloze za uklanjanje jona olova, kadmijuma, cinka i bakra je 0,13, 0,125, 0,123 i 0,12 mmol/g respektivno (AlHaj Ali i sar., 1987).

Kraft lignin, koji se dobija taloženjem iz crnog luga, iako po strukturi nije identičan sa naturalnim ligninom u drvetu, ipak ima sačuvana brojna aktivna mesta za vezivanje jona teških metala. Kokorevics (1998) je utvrdio da se kapacitet adsorpcije jona bakra i hroma(III) ligninom može povećati sa 0,03 i 0,02 mmol/g, respektivno, na 0,42 i 0,22 mmol/g ako se izvrši adicija amino grupa u ligninu. Srivastava i sar. (1994) su utvrdili da lignin ima veoma visok afinitet prema jonima olova (oko 9 mmol/g) i mnogo manji prema jonima cinka (1,5 mmol/g), dok su Verma i sar. (1990) utvrdili manje vrednosti. Po njima maksimalna adsorpcija jona cinka ligninom iznosi 0,04 mmol/g a jona bakra 0,02 mmol/l. Od lignina je moguće pripremiti flokulant reakcijom sa glicidiltrimetilamonijumhloridom (Tišler, 1993). Iako je ovaj flokulant manje efikasan za uklanjanje mutnoće od sintetičkih flokulanata, njegova primena može biti vrlo korisna ako je istovremeno potrebno ukloniti i tragove teških metala iz vode. Desorpcija teških metala vezanih ligninom se može u potpunosti izvršiti 10% sumpornom kiselinom i na taj način dobiti koncentrovani rastvor metala (Lalvani i sar., 1997).

Za vezivanje jona teških metala mogu poslužiti i tanini, koji su slične strukture kao lignini, ali manje molekulske mase. Tanini se komercijalno dobijaju iz nekih vrsta drveta. Yoneda i Nakatsubo (1998) su ustanovili da su fenolne hidroksilne grupe mesta helatnog vezivanja jona metala (na primer aluminijuma) za tanine i da se povećanjem stepena polimerizacije tanina, povećava stabilnost helatne veze. Prilikom primene piljevine drveta kao adsorbenta, tanini se delimično izlužuju u vodu a delimično ostaju u porama drveta, tako da to može dati osnova za pretpostavku da se deo jona teških metala uklanja mikroprecipitacijom sa taninima u porama drveta.

3. MATERIJAL I METODE

3.1. MATERIJAL

3.1.1. ADSORBENTI

Kao adsorbenti su korišćene piljevine: nedefinisane smeše vrsta hrasta i bagrema, kao predstavnika tvrdih lišćara; gajene topole, kao predstavnika mekih lišćara; i jele, kao predstavnika četinarara. Piljevine drveta su dobijene od Instituta za topolarstvo u Novom Sadu. Do upotrebe su čuvane na suvom mestu, zatvorene u plastičnim vrećicama. Pre upotrebe, piljevine su prosejane kroz sita i frakcija 0,5 - 1,01 mm je korišćena u ogledima, osim u onim gde su primenjivane različite frakcije piljevine. Prosečan hemijski sastav korišćenih vrsta drveta je prikazan u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Prosečan hemijski sastav drveta korišćenog kao adsorbent
(% na apsolutno suvo drvo)

Vrsta	Celuloza	Pento- zani	Lignin	Ekstrak- tivi	Pepeo
Jela (<i>Abies alba</i>) ¹	49,2		29,4	0,98	0,4
Topola (<i>Populus spp.</i>) ²	50,9	19,4	23,2	3,4	0,9
Bagrem (<i>Robinia pseudoacacia</i>) ³	50,7	23,9	23,9	1,5	0,36
Hrast (<i>Quercus petraea</i>) ⁴	47,3	24,7	23,5	4,9	0,36

¹ Stevanović Janežić i Bujanović, 1988

² Kopitović i Klašnja, 1991

³ Klašnja i Kopitović, 1994

⁴ Stevanović Janežić i sar., 1993

Neki karakteristični parametri ispitivanih adsorbenata prikazani su u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Nasipna masa, specifična površina, sadržaj suve materije i ekstraktiva
(% na suhu materiju) pojedinih piljevina drveta, tehničke celuloze i Kraft lignina

	Nasipna masa (kg/m ³)	Specifič. površina (m ² /g)	Suva materija (%)	Sadržaj ekstraktivnih materija (%)		
				u hladnoj vodi	u toploj vodi	u 1% NaOH
Jela	105,4	3,85	92,5	0,50	1,39	7,61
Topola	83,8	1,05	93,5	3,50	4,33	17,50
Bagrem	207,0	2,01	93,9	2,85	5,32	15,68
Hrast	229,0	1,51	93,3	3,92	7,51	16,98
Tehnička celuloza		0,72	94,5	0,24		
Kraft lignin		0,77	96,8	10,70		

Pored vidljivih razlika u hemijskom sastavu primenjenih vrsta drveta, razlike među njima postoje i u anatomskoj građi. Topola spada u grupu difuzno poroznog, mekog drveta, sa

trahejama tankih ćelijskih zidova, sa širinom lumena oko 100 μm . Drvena vlakna su širih lumena, tankih ćelijskih zidova, a dužina im je do 1,6 mm (Vilotić, 2000). Kako je objašnjeno u poglavljima 2.3.1.1. i 2.3.1.2., četinari se i po hemijskom sastavu i anatomskoj građi razlikuju od lišćarskih vrsta. Jela je meko, dosta porozno drvo, jednostavne anatomske građe, bez smolnih kanala. Oko 90% ksilema čine traheide sa otvorima lumena od 26 do 60 μm . Dužina traheida je i do 4 mm (Vilotić, 2000). Hrast i bagrem pripadaju grupi prstenasto poroznog tvrdog drveta. Kod hrasta su lumeni traheja prolećnog drveta 150-350 μm i često su ispunjeni tilama, a jesenjeg drveta 30 do 140 μm . Kod bagrema su lumeni traheja prolećnog drveta 200-300 μm , debelih ćelijskih zidova, često ispunjeni tilama, a jesenjeg drveta 70-140 μm . Drvena vlakna i hrasta i bagrema su uskih lumena i debelih ćelijskih zidova (Vilotić, 2000) pa stoga ovo drvo ima i veću nasipnu masu. Kod piljevine sa veličinom čestica kakva se primenjavala u ogledima (i sitnijoj), traheje sa velikim otvorima su većinom razrušene, što se može videti i pod mikroskopom. Usled toga se može pretpostaviti da poroznost piljevine potiče od lumena drvnih vlakana i lumena sitnih traheja i traheida. Vrednosti specifičnih površina piljevina drveta govore da je površina piljevina relativno slabo razvijena, te su prema tom pokazatelju sličnije neorganskim adsorbentima nego aktivnim ugljevima. Npr. montmorilonit ima specifičnu površinu 14-70 m^2/g (Altin i sar., 1999), dok aktivni ugljevi imaju specifičnu površinu 500-2000 m^2/g (Corapcioglu i Huang, 1987). Međutim, kako će kasnije biti dokazano, razvijenost površine različitih adsorbenata nema odlučujuć uticaj na efikasnost adsorpcije teških metala, nego i niz drugih faktora.

Osim piljevine drveta, kao adsorbenti su ispitivani tehnička celuloza i Kraft lignin.

Tehnička, beljena, lišćarska celuloza je proizvedena po sulfatnom postupku u Fabrici celuloze i papira "Matroz" u Sremskoj Mitrovici. Kao sirovina je korišćeno drvo topole (oko 70 %) uz dodatak drveta bukve. Ovakva tehnička celuloza sadrži izvesnu količinu zaostalih hemiceluloza (16-19 %) i lignina (2-4 %). Srednja dužina vlakana ove celuloze iznosi oko 1 mm.

Lišćarski Kraft (sulfatni) lignin je dobijen taloženjem iz crnog luga nastalog u proizvodnji celuloze u Fabrici celuloze i papira "Matroz" u Sremskoj Mitrovici, pomoću zagrejjane sumporne kiseline. Istaloženi lignin je ispran vodom, da bi se odstranile mineralne i zaostale, rastvorene organske materije luga. Nakon toga je osušen na sobnoj temperaturi i isitnjen. Kraft lignin je tamno smeđe boje i ima karakterističan miris. Ovako dobijen lignin jako boji vodu pa je pre upotrebe ispiran desetak puta sa većom količinom destilovane vode, nakon čega je ponovo osušen na sobnoj temperaturi i tek tada je korišćen u ogledima.

Rezultati određivanja suve materije i ekstraktivnih materija koje se izlužuju u hladnu vodu za tehničku celulozu i Kraft lignin, prikazani su u tabeli 3.2.

3.1.2. REAGENSI

Za pripremu model vode su korišćene soli teških metala: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Od ovih soli su pripremljeni osnovni rastvori, koncentracije 0,25 mol/l. Razblaživanjem određene količine osnovnog rastvora destilovanom vodom, pripremana je model voda željene koncentracije.

Rastvor $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ je korišćen u ogledima uticaja ometajućih teških metala na efikasnost adsorpcije.

Za podešavanje pH u model vodi, korišćeni su rastvori sirćetne kiseline, hlorovodonične kiseline, amonijaka i natrijum hidroksida.

Neke fizičke i hemijske karakteristike jona teških metala koji su se koristili kao adsorbati, prikazane su u tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Neke fizičke i hemijske karakteristike jona teških metala
(Filipović i Lipanović, 1979)

Karakteristika	Cr ⁶⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
Elektronska konfiguracija	[Ar] 4s ¹	[Ar] 3d ⁸	[Ar] 3d ⁹	[Ar] 3d ¹⁰	[Kr] 4d ¹⁰
Atomska masa	52,0	58,7	63,5	65,4	112,4
Jonski radijus (nm)	-	0,069	0,072	0,074	0,097
Elektronegativnost atoma	1,6	1,8	1,9	1,6	1,7
II potencijal jonizacije (eV)	73	20,3	17,9	18,5	16,8

gde je: [Ar] - elektronska konfiguracija atoma argona
[Kr] - elektronska konfiguracija atoma kriptona

U tabeli 3.3. nije prikazana veličina jonskog radijusa Cr⁶⁺ jona pošto se oni u vodi nalaze u obliku Cr₂O₇²⁻ ili CrO₄²⁻ jona, u zavisnosti od pH sredine. U svakom slučaju, jonski radijus ovih anjona je znatno veći od jonskih radijusa pojedinačnih katjona ostalih teških metala.

3.2. TEHNIKA RADA

3.2.1. POSTUPAK ŠARŽNE ADSORPCIJE

Ogledi šaržne adsorpcije su izvođeni na sledeći način: u odgovarajuću Erlenmajer posudu sa šlifovanim čepom, unese se 200 ml model vode, podesi se pH na željenu vrednost i doda se adsorbent u količini 5 g/l, osim u oglecima gde je varirana količina adsorbenta. Sadržaj posude se mućka određeno vreme na rotacionoj tresilici MLW THYS 2, brzinom od 108 ciklusa u minuti. Nakon toga se adsorbent odvoji filtracijom kroz guč G3 ili G4 (za lignin), pomoću vakuum pumpe.

Kod oglada na povišenoj temperaturi, mućkanje je izvođeno na istoj tresilici u termostatu, u posudama koje su prethodno zagrejane na zadatu temperaturu. Model voda je pre oglada takođe zagrevana na zadatu temperaturu.

Na osnovu podataka za koncentraciju jona metala u vodi pre i nakon adsorpcije se izračunava efikasnost adsorpcije, odnosno efikasnost uklanjanja jona teških metala iz vode, i količina adsorbovanog teškog metala po jedinici mase adsorbenta. Efikasnost adsorpcije se izračunava preko formule:

$$\text{Efikasnost (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100$$

gde je:

C₀ - početna koncentracija jona teškog metala u model vodi,

C - preostala koncentracija jona teškog metala u model vodi nakon uspostavljanja ravnoteže.

Količina adsorbovanog teškog metala po jedinici mase adsorbenta se izračunava preko formule:

$$q \text{ (mmol / g)} = \frac{C_0 - C}{X}$$

gde je X - masa adsorbenta.

3.2.2. POSTUPAK KONTINUALNE ADSORPCIJE

Kontinualna adsorpcija u koloni je rađena u aparaturi koja se sastojala od rezervoara za model vodu i kolone. Za rad su primenjivane dve kolone sa slavinom i podloškom od staklene vune. Kolona A je prečnika 2 cm i dužine 40 cm. Ona je punjena sa 5 g piljevine, do visine od 17,5 cm. Kolona B je prečnika 4 cm i dužine 50 cm. Ona je punjena sa 20 g piljevine, do visine od 38 cm. Pomoću slavine je podešavan željeni protok vode kroz kolonu. Protok je obezbeđen slobodnim padom model vode, čiji je rezervoar bio na većoj visini od kolone. Frakcije efluenta su hvatane u menzure.

3.2.3. POSTUPAK MODIFIKACIJE PILJEVINE DRVETA

U radu je ispitivan efekat dejstva tri vrste reagenasa na piljevine drveta, u cilju povećanja efikasnosti adsorpcije teških metala ovako modifikovanim piljevinama i u cilju predupređenja izluživanja organskih materija u vodu prilikom adsorpcije.

Modifikacija I

U cilju predupređenja izluživanja organskih materija u vodu prilikom adsorpcije, piljevine drveta su modifikovane metodom koju su primenili Deshkar i sar. (1990) za tretiranje kore drveta. Po ovoj metodi se piljevina drveta izmeša sa rastvorom sumporne kiseline koncentracije 0,2 mol/l i formaldehidom u odnosu 1 : 10 i 1 : 2,5 respektivno, i drži se, uz povremeno mešanje, na 50°C u termostatu, 6 sati. Nakon toga se piljevina profiltrira, ispere više puta destilovanom vodom i osuši u sušnici na 50°C.

Modifikacija II

U cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika piljevine drveta izvedena je njena modifikacija rastvorima alkalije na sledeći način: piljevina (uz prethodnu modifikaciju formaldehidom ili bez nje) se izmeša sa rastvorom natrijum hidroksida ili natrijum karbonata poznate koncentracije, u odnosu 1 : 15. Uz povremeno mešanje se drži 6 sati na sobnoj temperaturi ili 2 sata na 80°C u termostatu, osim u slučajevima kada su ovi parametri varirani. Nakon toga se piljevina profiltrira, ispere više puta destilovanom vodom i osuši u sušnici na 50°C.

Modifikacija III

U cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika piljevine drveta izvedena je njena modifikacija rastvorom kiseline na sledeći način: piljevina se izmeša sa rastvorom sumporne kiseline poznate koncentracije, u odnosu 1 : 15. Uz povremeno mešanje se drži 2 sata na sobnoj temperaturi. Nakon toga se piljevina profiltrira, ispere više puta destilovanom vodom i osuši u sušnici na 50°C.

3.3. METODE ANALIZE

3.3.1. METODE ANALIZE DRVETA

Za određivanje suve materije i sadržaja ekstraktivnih materija kod piljevine drveta, tehničke celuloze i Kraft lignina, primenjene su standardne metode određivanja ovih parametara (Stevanović Janežić i Bujanović, 1998).

Promena mase drveta prilikom modifikacije je određivana na sledeći način. Tačno izmerena količina vazdušno suve piljevine drveta (masa - m_1), kojoj je poznat sadržaj suve materije (SM), podvrgne se modifikaciji. Nakon toga se piljevina drveta odvoji filtracijom, pomoću vakuum pumpe, kroz prethodno osušen na 105°C i izmeren guč G3. Nakon ispiranja zaostalih rastvora destilovanom i bidestilovanom vodom, guč se suši na 105°C do konstantne mase i meri (masa - m_2). Promena mase (u %) se računa preko formule:

$$\text{Promena mase (\%)} = \frac{\left(m_1 \cdot \frac{\text{SM}}{100}\right) - m_2}{\left(m_1 \cdot \frac{\text{SM}}{100}\right)} \cdot 100$$

Nasipna masa piljevine je određivana tako što je određenoj masi vazdušno suve piljevine određena zapremina menzutom. Kao nasipna masa piljevine, u kg/m^3 , uzeta je srednja vrednost tri merenja.

Tekstura adsorbenata (specifična površina, distribucija pora, srednji prečnik pora, zapremina pora) je određivana niskotemperaturnom adsorpcijom azota u aparatu Micrometrics, ASAP 2000, USA. Specifična površina adsorbenata je preračunata korišćenjem BET jednačine adsorpcione izoterme. Srednji prečnik pora je izračunat preko srednje zapremine pora i površine, kao $4V/A$, pretpostavljajući da su pore cilindrične.

Piljevina drveta je snimana na elektronskom mikroskopu JEOL JSM-35. Uzorci su pripremljeni za snimanje nanošenjem aluminijuma na njihovu površinu u vakuum evaporatoru JEOL JEE4C. Tehnička celuloza i Kraft lignin su snimani na svetlosnom mikroskopu Carl Zeiss, Jena.

3.3.2. METODE ANALIZE VODE

Koncentracija teških metala u vodi je određivana, u zavisnosti od koncentracije:

- kompleksometrijski, titracijom rastvorom EDTA uz odgovarajući indikator (Sajo, 1973),
- atomskom apsorpcionom spektrometrijom (Standard Methods, 1989) na aparatu Pye Unicam SP 191, metodom kalibracione krive ili
- potenciometrijskom striping analizom (Marjanović, 1983) na aparatu ELU, Leskovac, metodom standardnog dodatka.

Sva određivanja koncentracije teških metala u vodi su rađena u tri ponavljanja. Kao krajnji rezultat je prikazivana srednja vrednost. Pri izračunavanju srednje vrednosti je primenjivan statistički metod za odbacivanje rezultata koji odstupaju od kritične vrednosti za nivo značajnosti od 5% i 1% (Standard Methods, 1989).

Pored koncentracije teških metala, u vodi je određivan pH potenciometrijski, HPK, kiselost i alkalitet, standardnim metodama određivanja ovih parametara u vodi (Standard Methods, 1989).

Formaldehid je određivan metodom oksidacije (Gurova, 1980).

Tanini su određivani metodom za određivanje ukupnih polifenola - tanina, merenjem optičke gustine na 280 nm u kvarcnoj kiveti (Riberean-Gajon i sar., 1972). Količina tanina se izražava indirektno u jedinicama optičke gustine.

3.4. PRIMENJENE OZNAKE I MATEMATIČKI MODELI

3.4.1. PRIMENJENE OZNAKE

U radu su primenjivane sledeće oznake:

C_0 - početna koncentracija adsorbata u vodi;

C - preostala koncentracija adsorbata u vodi, nakon dostizanja ravnoteže;

X - masa adsorbenta;

q - masa adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta, nakon dostizanja ravnoteže;

q_m - konstanta u Langmuir-ovoj jednačini adsorpcione izoterme koja predstavlja masu adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta za potpuni monosloj (maksimalna adsorpcija);

q_{ml} - masa adsorbovanog adsorbata po jedinici površine adsorbenta;

K_L - konstanta u Langmuir-ovoj jednačini adsorpcione izoterme, povezana sa entalpijom adsorpcije;

K_F - konstanta u Freundlich-ovoj jednačini adsorpcione izoterme, koja predstavlja adsorpcioni kapacitet;

$1/n$ - koeficijent heterogenosti u Freundlich-ovoj jednačini adsorpcione izoterme ($n < 1$);

t - vreme;

T - temperatura;

k - konstanta brzine adsorpcije;

k_0 - faktor učestanosti;

R - gasna konstanta;

ΔG - Gibbs-ova slobodna energija;

ΔH - promena entalpije;

ΔS - promena entropije;

E_a - energija aktivacije;

H - visina sloja adsorbenta u koloni;

A - površina poprečnog preseka kolone;

V_t - protok vode;

BV - protok izražen kao broj zapremina sloja adsorbenta u koloni (bed volumes) u jedinici vremena;

V_B - zapremina efluenta protekla kroz kolonu do prevojne tačke (B);

V_E - zapremina efluenta protekla kroz kolonu do tačke iscrpljenja (E);

Z_A - visina zone adsorpcije;

f - frakcioni kapacitet adsorbenta u zoni adsorpcije;

u_A - brzina pomeranja zone adsorpcije kroz kolonu;

α - stepen zasićenosti kolone do prevojne tačke (B);

M - masa adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta do prevojne tačke (B).

3.4.2. MODELI ŠARŽNE ADSORPCIJE - ADSORPCIONE IZOTERME

Adsorpcija teških metala je opisivana pomoću dva najčešće primenjivana adsorpciona modela - Langmuir-ovom adsorpcionom izotermom i Freundlich-ovom adsorpcionom izotermom.

Langmuir-ova jednačina adsorpcione izoterme je sledećeg oblika:

$$q = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$$

Da bi se odredile konstante K_L i q_m , ovaj izraz je linearizovan u oblik:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C$$

Odsečak i koeficijent pravca su određeni regresionom analizom pomoću programa QUATTRO-PRO, preko kojih su izračunate konstante u jednačini K_L i q_m .

Freundlich-ova jednačina adsorpcione izoterme je sledećeg oblika:

$$q = K_F \cdot C^{1/n}$$

Da bi se odredile konstante K_F i n , ovaj izraz se linearizuje u oblik:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C$$

3.4.3. MODEL ADSORPCIJE U KOLONI

Parametri karakteristični za kontinualnu adsorpciju u koloni, određeni su prema Michaels-ovom modelu prenosa mase (Michaels, 1952) gde je:

- frakcioni kapacitet

$$f = \frac{\int_{V_B}^{V_E} (C_o - C) dV}{C_o \cdot (V_E - V_B)}$$

- visina zone adsorpcije

$$z_A = \frac{(V_E - V_B) \cdot H}{V_E - (1 - f) \cdot (V_E - V_B)}$$

- brzina pomeranja zone adsorpcije

$$u_A = \frac{z_A \cdot V_t}{V_E - V_B}$$

- stepen zasićenosti adsorbenta $\alpha = \frac{H - f \cdot z_A}{H}$

- masa adsorbovanog metala $M = \frac{C_o \cdot V_B \cdot A}{X}$

3.4.4. KINETIČKI MODELI

Za opisivanje kinetike adsorpcije teških metala iz vode, primenjena su četiri kinetička modela: Model kinetike I reda, Parabolični difuzioni model, Elovich-ov model i Modifikovani Freundlich-ov model.

Model kinetike prvog reda je oblika:

$$C = C_o \cdot e^{-k \cdot t}$$

Da bi se odredile konstante, ovaj izraz se linearizuje u oblik:

$$\ln C = \ln C_o - k \cdot t$$

Parabolični difuzioni model (Lopez i sar., 1998) je oblika:

$$q = a + k \cdot \sqrt{t}$$

gde je a - konstanta.

Elovich-ov model (Lopez i sar., 1998) je oblika:

$$q = a + k \cdot \ln t$$

gde je a - konstanta.

Modifikovani Freundlich-ov model (Ioannou i sar., 1996) je oblika:

$$q = k \cdot t^{\frac{1}{m}}$$

gde je m - konstanta.

Da bi se odredile konstante, ovaj izraz se linearizuje u oblik:

$$\log q = \log k + \frac{1}{m} \cdot \log t$$

3.4.5. TERMODINAMIČKI MODELI

Termodinamički pokazatelji: ΔG , ΔH , ΔS i E_a , su određivani uobičajenim postupcima (Smith i Van-Ness, 1975).

Gibbs-ova slobodna energija adsorpcije (ΔG) je određena preko izraza:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_L$$

Promena entalpije pri adsorpciji (ΔH) određena je merenjima na dve temperature, preko van't Hoff-ove jednačine:

$$\ln \left(\frac{K_{L1}}{K_{L2}} \right) = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

gde su:

K_{L1} i K_{L2} - Langmuir-ove konstante na temperaturama T_1 i T_2

Promena entropije pri adsorpciji (ΔS) je određena preko izraza:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Energija aktivacije pri adsorpciji (E_a) je određena preko Arrhenius-ove jednačine:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Da bi se Energija aktivacije mogla odrediti izraz se linearizuje na sledeći način:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

3.4.6. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA

Analiza varijanse (potpuno slučajnog blok rasporeda) je rađena pomoću programa CoStat.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. RAZLIČITE VRSTE DRVETA, TEHNIČKA CELULOZA I KRAFT LIGNIN KAO ADSORBENTI TEŠKIH METALA

U prvom delu eksperimentalnog rada su ispitivane različite vrste piljevine drveta, tehnička celuloza i Kraft lignin, kao adsorbenti različitih teških metala iz vode, u cilju utvrđivanja mogućnosti njihove primene za ove svrhe i efikasnosti svakog od njih. Zbog razlika u hemijskom sastavu i anatomskoj građi, kao adsorbenti su upoređivane piljevine lišćarskog i četinarskog, tvrdog i mekog drveta.

4.1.1. MEKO DRVO KAO ADSORBENT

Piljevine mekog drveta, nedefinisane smeše klonova gajene topole i nedefinisane smeše vrsta jele, ispitivane su kao adsorbenti teških metala iz vode. Piljevina drveta topole je odabrana zbog toga što se u našim krajevima topola, može se reći, intenzivno gaji i prerađuje zbog značajnog godišnjeg prirasta biomase. Piljevina drveta jele je odabrana jer je jela široko rasprostranjena u planinskim predelima naše zemlje.

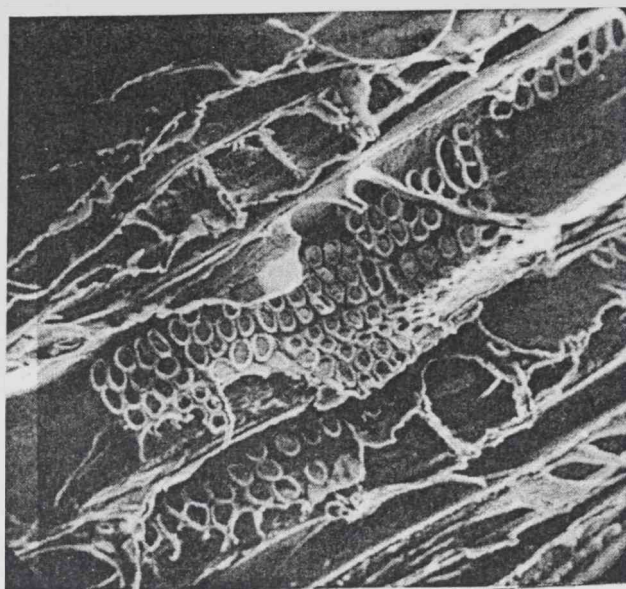
Ispitivanjem teksturalnih karakteristika piljevine drveta topole je ustanovljeno da ova piljevina, slično kao i piljevine drugih vrsta drveta, ima malu specifičnu površinu, od $1,05 \text{ m}^2/\text{g}$. Prilikom određivanja distribucije pora je ustanovljeno da piljevina drveta topole sadrži izvesan broj mikropora čiji je srednji prečnik $1,93 \text{ nm}$, a srednja zapremina pora $0,0091 \text{ cm}^3/\text{g}$, što verovatno odgovara intermicelarnim prostorima. Pored mikropora prisutne su makropore sa prečnicima preko 1000 nm , koje predstavljaju lumene drvnih ćelija i koje su prevelike za određivanje na aparatu ASAP 2000. Mezopore uopšte nisu prisutne, što uslovljava da piljevina drveta ima tako malu specifičnu površinu. Na slici 4.1. je prikazan SEM snimak piljevine drveta topole sa veličinom čestica $0,5\text{-}1 \text{ mm}$, pod uvećanjem od $1000\times$, na kome se vide razrušene drvene ćelije na površini čestice, traheje sa lestvičasto resorbovanim membranama i nadsvođene jamice. Na SEM snimku se vidi da je drvo vrlo porozan materijal, s tim da poroznost potiče od makropora, tako da specifična površina ipak nije velika.

Kako je u prethodnim poglavljima objašnjeno, na adsorpciju imaju uticaj, pored vrste adsorbenta i adsorbata, i mnogi drugi faktori: temperatura, vreme kontakta, pH sredine, jonska jačina, itd. Zbog toga je bilo potrebno usvojiti neke od ovih parametara.

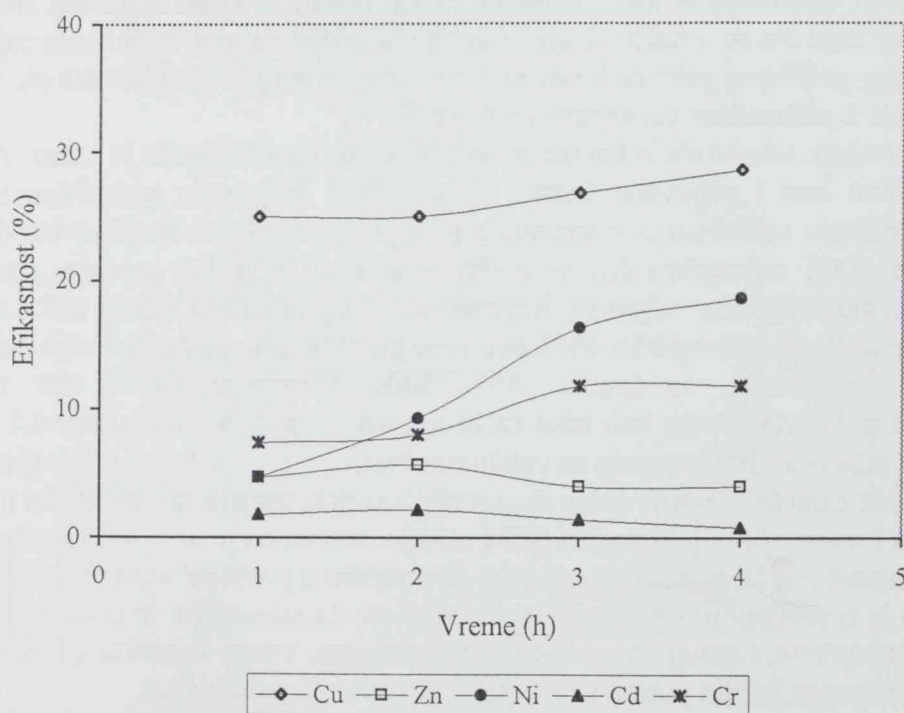
Svi ogledi su rađeni na ambijentalnoj temperaturi, koja se kretala oko 22°C , zbog toga što je to najekonomičnije kod primene u praksi.

Dovoljno vreme kontakta adsorbenta i model vode je određeno za svaki teški metal pojedinačno. Kao adsorbent je poslužila piljevina drveta topole. Početna koncentracija metala je oko $0,85 \text{ mmol/l}$, osim u slučaju rastvora bakra gde je početna koncentracija bila oko $0,55 \text{ mmol/l}$. U model vodi početni pH je 4 za sve metale osim za hrom gde je iznosio 3,5. Niža vrednost pH model vode u slučaju jona hroma(VI) primenjena je jer je poznato da se ovi joni bolje adsorbuju pri nižim pH vrednostima (Cimino i sar., 2000; Aksu i sar., 1999). Varirano je vreme kontakta adsorbenta i model vode od 1 do 4 časa, uz mućkanje konstantnom brzinom. Nakon zadatog vremena je određena preostala koncentracija jona

teškog metala i na osnovu tih podataka je izračunata efikasnost adsorpcije kao što je objašnjeno u poglavlju 3.2.1. Rezultati su prikazani na slici 4.2.



Slika 4.1. SEM snimak piljevine drveta topole (uvećanje 1000 \times)

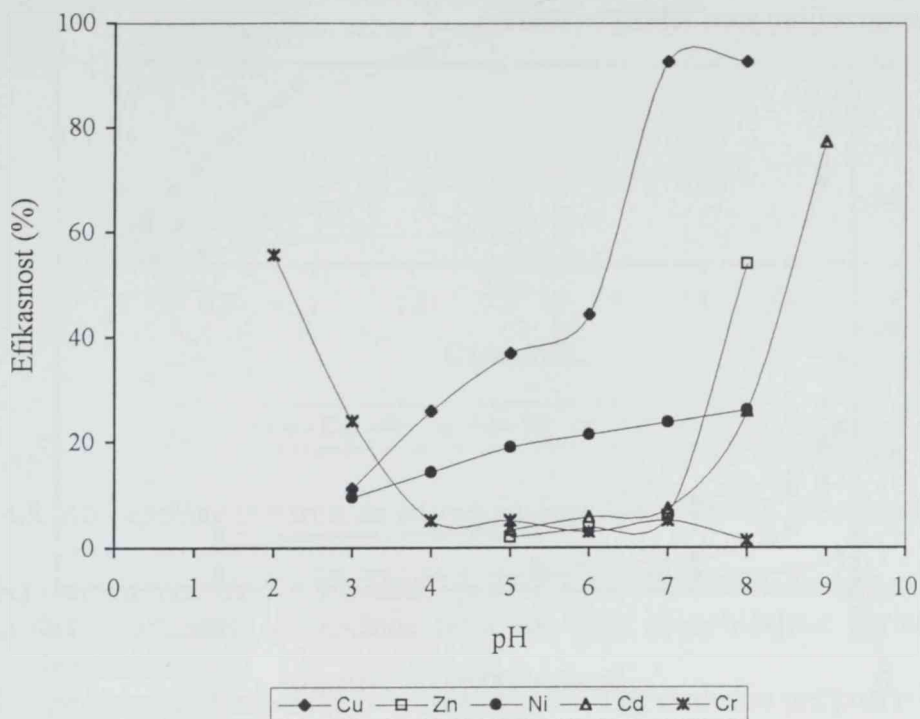


Slika 4.2. Efikasnost adsorpcije jona teških metala piljevinom drveta topole, pri različitom vremenu kontakta

Na osnovu dobijenih podataka je za dalje ogledе kao vreme kontakta, za koje se može smatrati da je dovoljno za postizanje ravnoteže adsorpcije, usvojeno 2 sata za cink i kadmijum, a 3 sata za bakar, niki i hrom(VI).

Od vrednosti pH zavisi u kom obliku će se joni metala nalaziti u vodi, a normalno je da se svi pojava oblici jona (ili molekula) ne adsorbuju jednako efikasno. Zbog toga je u

narednom ogledu određen optimalni pH za izvođenje adsorpcije pojedinih teških metala. Kao adsorbent je poslužila piljevina drveta topole. Početna koncentracija metala je oko 0,85 mmol/l, osim u slučaju rastvora bakra gde je bila oko 0,55 mmol/l. Vrednost pH je u model vodi podešavana dodatkom rastvora kiseline ili baze, do željene vrednosti. Nakon određenog vremena kontakta model vode i piljevine drveta, određena je preostala koncentracija jona teškog metala i izračunata efikasnost adsorpcije pri različitim vrednostima pH. Rezultati su prikazani na slici 4.3.

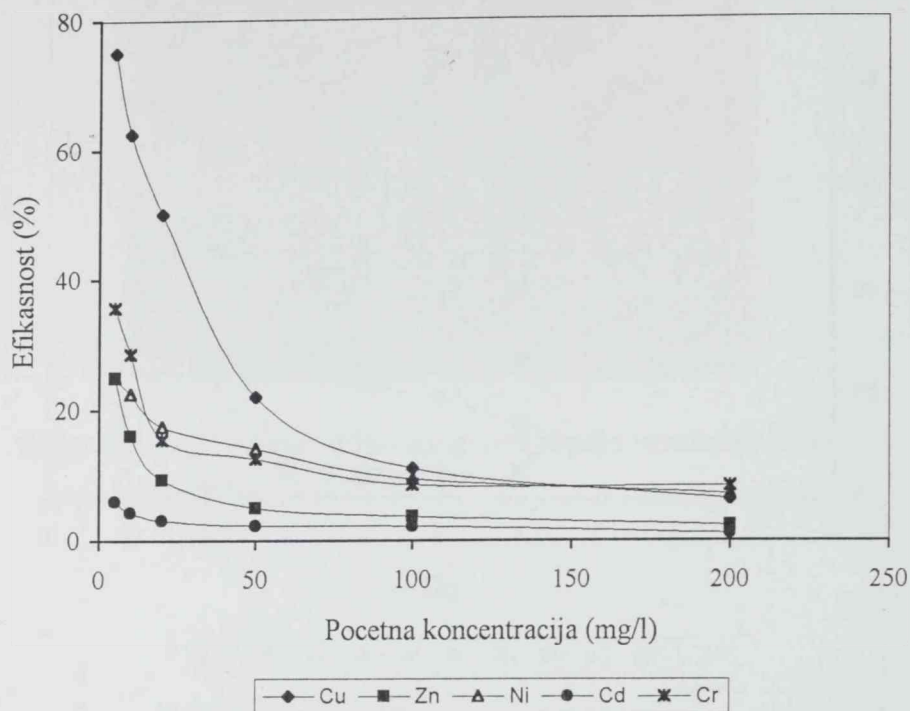


Slika 4.3. Efikasnost adsorpcije jona teških metala piljevinom drveta topole, pri različitoj početnoj vrednosti pH model vode

Vrednost pH vode ima različit uticaj na efikasnost adsorpcije teških metala. Vodonični joni su kompetitivni sa drugim katjonima, tako da je pri velikoj koncentraciji vodoničnih jona, na niskim pH vrednostima, efikasnost adsorpcije katjona mala. Sa druge strane, na višim vrednostima pH dolazi do nastajanja slabo rastvornih hidroksida metala. Tako se u slučaju bakra već pri $pH > 5$ u vodi pojavljuju primetne flokule bakar hidroksida, pa je uklanjanje jona bakra iz vode veoma dobro, ali to uklanjanje nije posledica adsorpcije na piljevini drveta. Zbog toga je za bakar kao optimalni pH usvojen pH 4, jer se na taj način želelo utvrditi kakav je učinak same adsorpcije različitim adsorbentima. U rastvorima koji sadrže jone cinka i kadmijuma, hidroksidi se grade na $pH \geq 7$, tako da je za ova dva metala, za dalji rad, odabran pH 6 u model vodi. U rastvoru sa jonima nikla nema pojave taloga hidroksida na pH vrednostima u okolini neutralne vrednosti, tako da je za dalji rad u slučaju nikla takođe odabran pH 6. Joni hroma(VI) se u vodi nalaze u vidu $Cr_2O_7^{2-}$ anjona u jako kiselj sredini ili $HCrO_4^-$ i CrO_4^{2-} anjona u manje kiselj sredini. Adsorpcija slabo kiselih anjona se zasniva na formiranju kompleksa na površini adsorbenta sa protonizovanom formom tih anjona (Davis i Leckie, 1980). Zato je efikasnost adsorpcije ovih anjona veća na nižim pH vrednostima (kada je koncentracija vodoničnih jona veća), što je slučaj i kod primene drugih adsorbenata sličnih piljevini, npr. ljski lešnika (Cimino i sar., 2000) ili različitih algi i gljiva (Nourbakhsh i sar., 1994). Na pH 4 je efikasnost adsorpcije jona hroma(VI) veoma mala, pa je, iako je efikasnost najveća na pH 2, odabran pH 3, zbog manjeg utroška kiseline. U slučaju da je hrom u obliku

hrom(III) jona, koji se u vodi nalazi u vidu katjona, može se raditi na pH 6 (AlAsheh i Duvnjak, 1996).

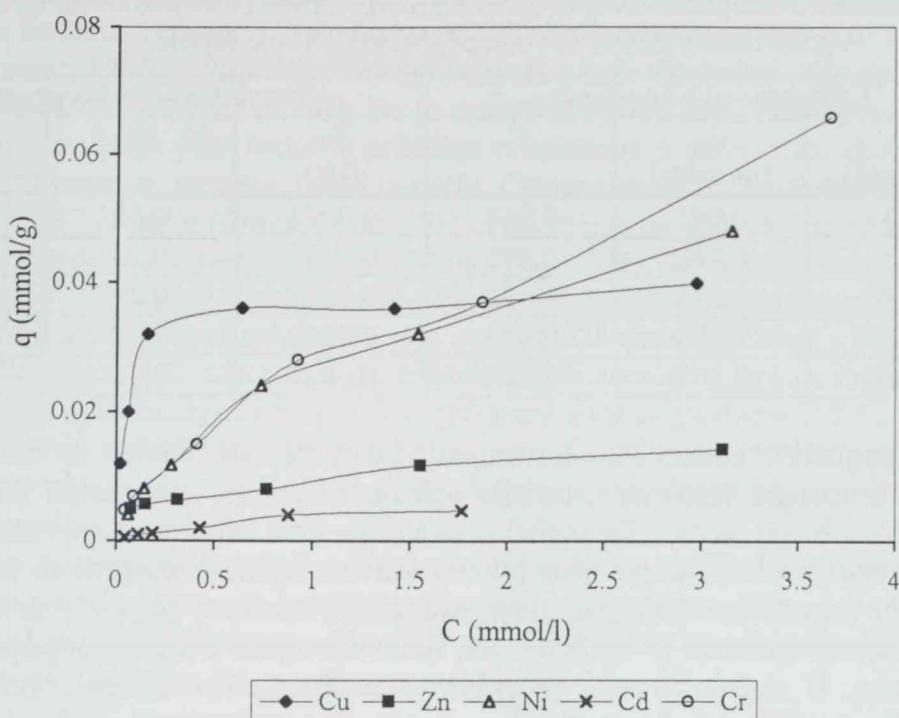
Nakon preliminarnih ispitivanja, pristupilo se ogledima adsorpcije različitih teških metala, piljevinom drveta topole. Adsorbent je u istoj količini primenjivan u model vodi sa različitom početnom koncentracijom jona metala. Primenjeni su vreme kontakta i početni pH, odabrani prethodnim ogledima. Ispitivanjem uticaja koncentracije jona metala na adsorpciju, mogu se dobiti podaci o kapacitetu adsorbenta. Na slici 4.4. su prikazane efikasnosti adsorpcije različitih teških metala piljevinom drveta topole, iz model vode sa različitom početnom koncentracijom jona teških metala.



Slika 4.4. Efikasnost adsorpcije jona teških metala piljevinom drveta topole, iz model vode sa različitom početnom koncentracijom jona metala

Sa slike 4.4. se vidi da se efikasnost adsorpcije svih ispitivanih teških metala piljevinom drveta topole smanjuje sa povećanjem koncentracije tih jona u model vodi. Efikasnost adsorpcije je veoma mala kod velikih koncentracija, bez obzira na vrstu teškog metala. Međutim, ovakav način prikazivanja rezultata ne daje očigledne razlike između adsorpcije različitih teških metala. Na slici 4.5. su ovi rezultati prikazani na drugi način, preko krivih adsorpcione izoterme. Adsorpcione izoterme povezuju količinu adsorbovanog metala po jedinici mase piljevine drveta i koncentraciju jona metala u vodi, u ravnoteži.

Pošto ovaj način prikazivanja daje očiglednije razlike između pojedinih teških metala koji se adsorbuju na nekom adsorbentu, takav način prezentacije rezultata će se koristiti dalje u radu. Kod krive adsorpcione izoterme, važne karakteristike su maksimum adsorpcionog usvajanja predstavljen platoom na krivoj i afinitet adsorbenta prema adsorbatu predstavljen oblikom krive odn. njenim nagibom. Sa slike 4.5. se može uočiti da je kapacitet adsorpcije približno jednak za jone bakra, nikla i hroma, za srednje koncentracije metala, dok se pri niskim i visokim koncentracijama razlikuje. Kapacitet adsorpcije jona cinka i kadmijuma je uočljivo manji. Može se zaključiti da je kapacitet adsorpcije piljevine drveta topole najveći za jone hroma(VI), zatim za jone nikla, bakra, cinka i najmanji za jone kadmijuma. Afinitet piljevine drveta topole je najveći prema jonima bakra, na šta ukazuje veći nagib krive adsorpcione izoterme za bakar od ostalih krivih.



Slika 4.5. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona teških metala piljevinom drveta topole

Na osnovu ovih eksperimentalnih podataka su određene konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj jednačini adsorpcione izoterme, koje se uobičajeno koriste za opisivanje adsorpcionih sistema.

Langmuir-ova adsorpciona izoterma se zasniva na sledećim pretpostavkama:

- molekuli se adsorbuju na određenim aktivnim mestima na površini adsorbenta,
- na svako aktivno mesto se može smestiti samo jedan molekul (adsorpcija je jednoslojna),
- oblasti svih aktivnih mesta su jednake i definisane samo geometrijom površine (homogena površina),
- adsorbovani molekuli ne mogu da se kreću po površini ili reaguju sa susednim molekulima i
- energija adsorpcije je jednaka za sva aktivna mesta i nezavisna od prisustva adsorbovanih vrsta.

Freundlich-ova adsorpciona izoterma je empirijski izraz koji obuhvata heterogenost površine i eksponencijalnu distribuciju aktivnih mesta i njihovih energija.

Oba ova modela mogu poslužiti za upoređenje različitih adsorpcionih sistema, ali ne mogu pružiti uveravanja o načinu vezivanja adsorbata za aktivna mesta adsorbenta.

Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi, za adsorpciju različitih jona teških metala piljevinom drveta topole, su prikazane u tabeli 4.1.

Langmuir-ova konstanta q_m , koja predstavlja maksimalni kapacitet adsorbenta, svojim vrednostima dosta verno odražava odnose adsorpcionih krivih na slici 4.5., dok se za Freundlich-ovu konstantu adsorpcionog kapaciteta K_F to ne može reći. Međutim, konstante koje su povezane sa energijom adsorpcije K_L i $1/n$, i koje govore o intenzitetu adsorpcije, daju približno jednake odnose između ispitivanih teških metala. Prema ovim pokazateljima, piljevina drveta topole ima najveći afinitet prema jonima bakra, zatim prema jonima cinka, kadmijuma, hroma i najmanji prema jonima nikla. Dakle, kapacitet i afinitet adsorbenta, prema ovim rezultatima, nisu u uzročno posledičnoj vezi.

Tabela 4.1. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi za adsorpciju jona teških metala iz vode piljevinom drveta topole

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	1/n	r^2
Ni	0,939	0,061	0,968	0,0021	0,62	0,986
Cu	14,42	0,040	0,998	0,0142	0,22	0,835
Zn	2,596	0,015	0,971	0,0029	0,29	0,959
Cd	1,776	0,005	0,942	0,0002	0,57	0,942
Cr	0,800	0,078	0,816	0,0029	0,58	0,983

Ako se pogledaju koeficijenti determinacije u tabeli 4.1., može se zaključiti da Langmuir-ova adsorpciona izoterma uspješnije opisuje adsorpciju jona bakra na piljevini drveta topole, dok u ovom slučaju Freundlich-ova adsorpciona izoterma manje zadovoljava. Stoga se može pretpostaviti da je površina piljevine drveta topole homogena za jone bakra, koji se adsorbuju jednoslojno. Slaganje eksperimentalnih rezultata sa obe pretpostavljene jednačine adsorpcione izoterme je, može se reći, zadovoljavajuće u slučaju adsorpcije nikla, cinka i kadmijuma. U slučaju hroma, Freundlich-ova adsorpciona izoterma mnogo bolje opisuje adsorpciju na piljevini drveta topole, pa se može pretpostaviti da je, što se tiče hrom(VI) jona, površina adsorbenta heterogena.

Kapacitet adsorpcije piljevine drveta topole najveći je za hrom(VI) jone, koji se nalaze u vodi u vidu anjona, a koji imaju veći jonski radijus od "slobodnih" jona ostalih ispitivanih teških metala. To je u skladu sa tvrdnjom Tobin i sar. (1984) i AlHaj Ali i sar. (1987) da maksimalni kapacitet adsorpcije (izražen u mmol/g) direktno zavisi od jonskog radijusa i da se povećava sa njim. S druge strane, kapacitet adsorpcije jona kadmijuma je manji od kapaciteta adsorpcije cinka, a pogotovo bakra i nikla, koji imaju nešto manje jonske radijuse od kadmijuma, što nije u skladu sa gore iznetom tvrdnjom. I elektronegativnost značajno utiče na efikasnost adsorpcije pojedinih jona metala. Allen i Brown (1995) tvrde da se elektronegativniji atomi bolje adsorbuju, što je i kod nas slučaj. Razlike u elektronegativnosti između kiseonika (iz -OH grupe npr.) i pojedinih teških metala (Tabela 3.3.) govore da je u slučaju hemijskog vezivanja reč o hibridu jonske i kovalentne veze, pri čemu veza bakra i nikla ima oko 40% jonskog karaktera, a cinka i kadmijuma oko 50% jonskog karaktera (Filipović i Lipanović, 1979). Veća razlika u elektronegativnosti kod cinka i kadmijuma znači da je njihova hemijska veza jača nego za slučajeve bakra i nikla. Međutim, ako vezu metalnog jona za kiseonik iz -OH grupe možemo okarakterisati kao kompleksiranje, može se zaključiti da su kompleksi dvovalentnih katjona stabilniji što je veći drugi potencijal jonizacije, jer je tada odgovarajući dvovalentni jon jači elektron akceptor (Filipović i Lipanović, 1979). U skladu sa ovom teorijom kompleksiranja se ponašaju i ispitivani teški metali (Tabela 3.3.) - oni metali koji imaju veći drugi potencijal jonizacije, adsorbuju se bolje. Osim toga, joni bakra i nikla su paramagnetični, dok su joni cinka, kadmijuma i dihmata dijamagnetični, pa verovatno i to doprinosi boljoj adsorpciji jona bakra i nikla.

Upoređivanje maksimalnih kapaciteta adsorpcije teških metala koji su ispitivani, sa rezultatima drugih autora za kapacitete različitih adsorbenata, možda nema smisla ako relevantni podaci nisu dobijeni pod istim uslovima rada, jer uslovi rada nedvosmisleno imaju veliki uticaj na krajnje rezultate. Međutim, uobičajeno je da se uradi upoređivanje dobijenih i literaturnih podataka, da bi se mogla izvršiti ocena adsorbenata. Tako se može zaključiti, prema rezultatima AlAsheh i Duvnjak (1998), da je maksimalni kapacitet adsorpcije jona nikla i bakra (0,107 i 0,149 mmol/g respektivno) veći, a jona kadmijuma (0,126 mmol/g) znatno veći, ako se kao adsorbent koristi kora bora, u odnosu na kapacitet piljevine drveta

topole. Međutim, kapacitet adsorpcije jona kadmijuma je relativno mali na ljuskama oraha; ljuskama badema; otpadnom, izluženom čaju ili kafi; gde iznosi oko 0,013 mmol/g (Orhan i Buyukgungor, 1993). Piljevina mango drveta ima kapacitet adsorpcije jona bakra 0,005 mmol/g (Ajmal i sar., 1998), što je znatno manje od kapaciteta piljevine drveta topole. Kapacitet adsorpcije jona cinka je približan rezultatima u ovom radu ako se kao adsorbent primene *Sphagnum* treset - 0,014 mmol/g (Viraraghavan i Dronamraju, 1993) ili ljuske lešnika - 0,027 mmol/g (Cimino i sar., 2000), ali je mnogo veći ako se primeni npr. stabljika suncokreta kada iznosi oko 0,3 mmol/g (Sun i Shi, 1998). Kapacitet adsorpcije hrom(VI) jona piljevinom drveta topole je nešto manji nego tresetne mahovine gde iznosi 0,137 mmol/g (Lee i sar., 1995), a veći nego ljuske oraha gde iznosi 0,028 mmol/g (Orhan i Buyukgungor, 1993). Maksimalni kapaciteti adsorpcije ispitivanih teških metala na nekim drugim adsorbentima, bilo organskog ili neorganskog porekla, prikazani su u poglavljima 2.2.5., 2.2.6. i 2.3.2. Na osnovu takvih upoređivanja se može zaključiti da piljevina drveta topole ne može biti okarakterisana kao izvrstan, ali se može definisati kao dobar adsorbent ispitivanih teških metala iz vode.

Na osnovu analize varijanse uticaja vrste teškog metala koji se adsorbuje iz model vode sa različitom početnom koncentracijom teškog metala, na efikasnost adsorpcije, došlo se do zaključka da je efikasnost adsorpcije različitih teških metala piljevinom drveta topole statistički vrlo značajna, što je prikazano u tabelama 4.2. i 4.3.

Tabela 4.2. Analiza varijanse za različite teške metale adsorbovane na piljevini drveta topole

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	3218	5	644	5,917	**
Tretmani	4040	4	1010	9,285	***
Pogreška	2175	20	108,8		
Ukupno	9433	29			

Tabela 4.3. Upoređenje efikasnosti adsorpcije različitih teških metala piljevinom drveta topole

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Cu	37,80	6	a	a
2	Cr	18,63	6	b	b
3	Ni	15,92	6	bc	b
4	Zn	10,22	6	bc	b
5	Cd	3,18	6	c	b

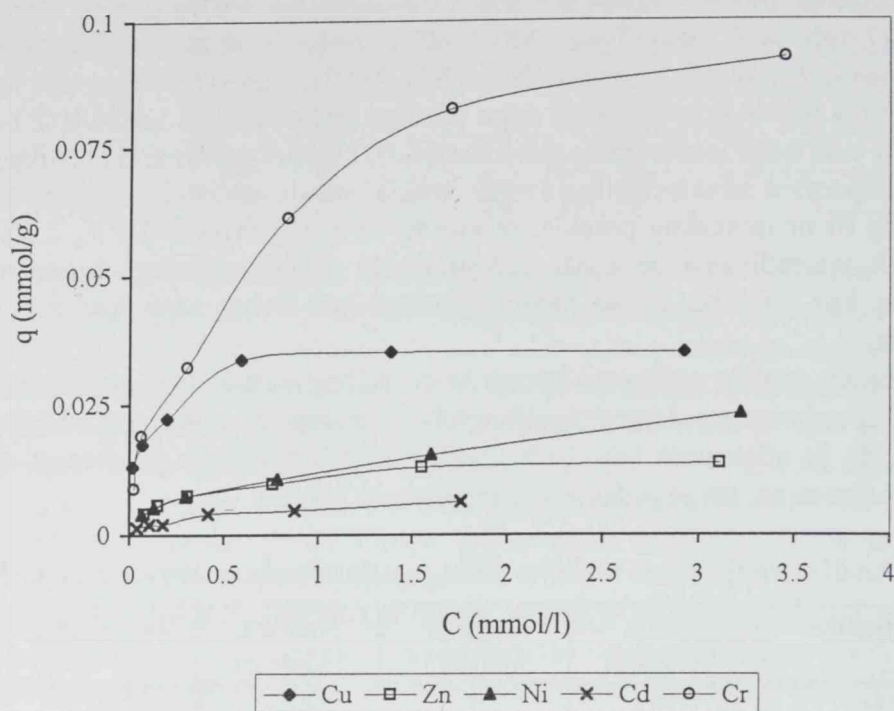
LSD .05 = 12,56

LSD .01 = 17,13

Efikasnost adsorpcije jona bakra odstupa (i za nivo značajnosti 0,05 i 0,01) od efikasnosti adsorpcije ostalih teških metala na piljevini drveta topole, dok za nivo značajnosti od 0,05 i efikasnost adsorpcije jona hroma značajno odstupa od efikasnosti adsorpcije kadmijuma.

Na isti način je ispitivana efikasnost piljevine četinarskog drveta - jele, koje se takođe smatra mekim drvetom, za adsorpciju različitih teških metala iz vode. Primenjeni su vreme kontakta i početni pH koji su odabrani prethodnim ogledima na piljevini drveta topole. Jela je kao adsorbent primenjivana u model vodi sa različitom početnom koncentracijom jona teških

metala. Nakon određenog vremena kontakta adsorbenta i model vode, određivana je preostala koncentracija teškog metala. Na osnovu eksperimentalnih podataka su dobijeni podaci za konstrukciju krivih adsorpcionih izotermi za pojedine teške metale, koje su prikazane na slici 4.6.



Slika 4.6. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona teških metala piljevinom drveta jele

Sa slike 4.6. se vidi da je kapacitet adsorpcije jona hroma(VI) na piljevini drveta jele daleko veći u odnosu na ostale ispitivane teške metale. Zatim sledi kapacitet adsorpcije jona bakra, dok je kapacitet adsorpcije jona nikla i cinka, i pogotovo kadmijuma mnogo manji. Takođe, kao i u slučaju piljevine drveta topole kao adsorbenta, i piljevina drveta jele, sudeći po obliku adsorpcionih krivih, najveći afinitet ima prema jonima bakra.

Na osnovu ovih eksperimentalnih podataka su određene konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj jednačini adsorpcione izoterme. Rezultati su prikazani u tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi za adsorpciju jona teških metala iz vode piljevinom drveta jele

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	$1/n$	r^2
Ni	1,135	0,027	0,921	0,0020	0,44	0,993
Cu	13,92	0,037	0,999	0,0129	0,22	0,952
Zn	3,662	0,015	0,997	0,0026	0,33	0,974
Cd	3,394	0,007	0,974	0,0008	0,40	0,988
Cr	2,397	0,103	0,984	0,0096	0,46	0,980

Upoređujući podatke prikazane u tabeli 4.4. sa odgovarajućim podacima u tabeli 4.1., koji se odnose na piljevinu drveta topole, može se zaključiti da je kapacitet adsorpcije izražen

i preko q_m i preko K_F , približno isti za jone bakra, cinka i kadmijuma i na piljevini drveta topole i na piljevini drveta jele. Jela ima znatno niži kapacitet adsorpcije prema jonima nikla, a nešto viši prema jonima hroma(VI), od topole. Može se zapaziti, da je slaganje eksperimentalnih podataka i pretpostavljenih jednačina adsorpcione izoterme u slučaju jona cinka, kadmijuma i hroma, relativno dobro za oba adsorpciona modela. U slučaju bakra, Langmuir-ova adsorpciona izoterma bolje opisuje adsorpciju na piljevini drveta jele, pa se može pretpostaviti da je površina drveta jele homogena u odnosu na jone bakra. U slučaju nikla, Freundlich-ova adsorpciona izoterma bolje opisuje adsorpciju na piljevini drveta jele, pa to daje osnovu za pretpostavku da površina drveta jele nije homogena u odnosu na jone nikla.

Na osnovu analize varijanse uticaja vrste teškog metala koji se adsorbuje, došlo se do zaključka da je efikasnost adsorpcije različitih teških metala piljevinom drveta jele statistički vrlo značajna, što je prikazano u tabelama 4.5. i 4.6.

Tabela 4.5. Analiza varijanse za različite teške metale adsorbovane na piljevini drveta jele

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	4797	5	959	8,81	***
Tretmani	5230	4	1307	12,01	***
Pogreška	2178	20	108,9		
Ukupno	12206	29			

Tabela 4.6. Upoređenje efikasnosti adsorpcije različitih teških metala piljevinom drveta jele

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Cr	36,7	6	a	a
2	Cu	35	6	a	a
3	Ni	10,85	6	b	b
4	Zn	9,92	6	b	b
5	Cd	6,48	6	b	b

LSD .05 = 12,57

LSD .01 = 17,14

Efikasnost adsorpcije jona hroma i bakra odstupa (i za nivo značajnosti 0,05 i 0,01) od efikasnosti adsorpcije ostalih teških metala na piljevini drveta jele. Nema statistički značajne razlike između efikasnosti adsorpcije jona hroma i bakra.

Tabela 4.7. Uporedne vrednosti q_m i q_{m1} za piljevine drveta topole i jele

Metal	Piljevina drveta topole		Piljevina drveta jele	
	q_m (mmol/g)	q_{m1} (mmol/m ²)	q_m (mmol/g)	q_{m1} (mmol/m ²)
Ni	0,061	0,0581	0,027	0,0070
Cu	0,040	0,0381	0,037	0,0096
Zn	0,015	0,0143	0,015	0,0039
Cd	0,005	0,0048	0,007	0,0018
Cr	0,078	0,0743	0,103	0,0268

Ako se maksimalni kapaciteti adsorpcije q_m za adsorpciju pojedinih teških metala piljevinom drveta topole i jele, preračunaju na količinu adsorbovanih jona metala po jedinici površine adsorbenta q_{m1} (preko specifičnih površina koje su prikazane u tabeli 3.2.) dobijaju se podaci koji su prikazani u tabeli 4.7.

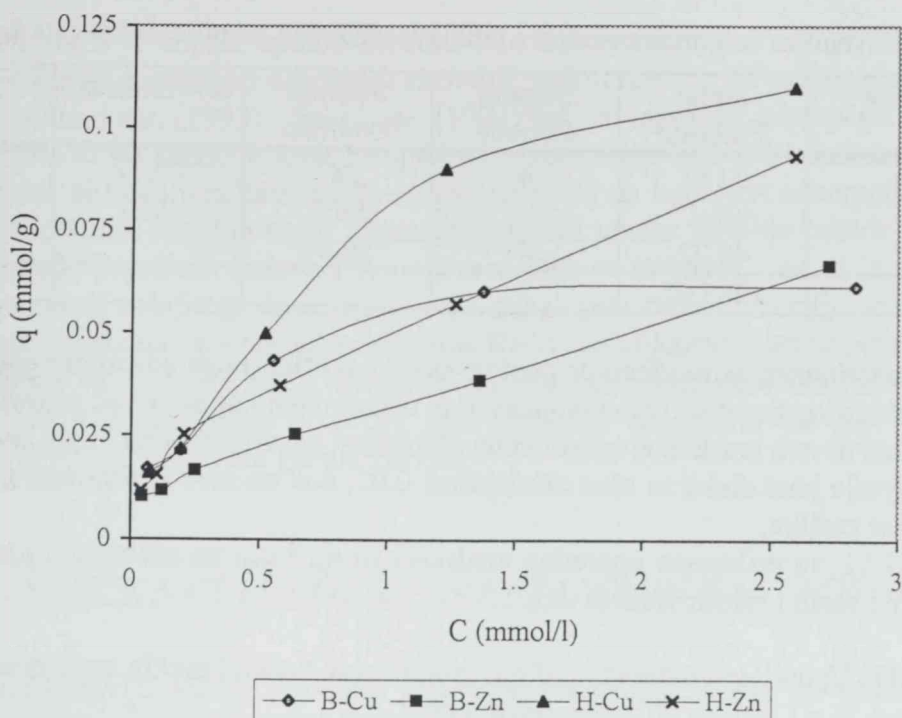
Ako se uporede vrednosti q_{m1} za piljevinu drveta topole i jele, vidi se da je kapacitet površine drveta topole za adsorpciju nešto veći nego površine drveta jele, odnosno da na površini drveta topole ima više raspoloživih aktivnih mesta za vezivanje teških metala. Međutim, pošto su vrednosti specifičnih površina piljevina drveta određivane na granici detekcije aparata ASAP 2000, vrednosti za q_{m1} treba uzeti sa rezervom. Takođe, pošto je za stanovišta primene u praksi bitna masa dodatog adsorbenta u određenu količinu vode, za praktične svrhe je korisniji podatak za q_m , dok podatak za q_{m1} može dati korisne informacije za upoređivanje različitih adsorbenata.

4.1.2. TVRDO DRVO KAO ADSORBENT

Tvrdo drvo se od mekog drveta razlikuje prema anatomskoj građi, jer sadrži ćelije veoma velikih, ali i sitnih lumena i sadrži više hemiceluloza. U kontaktu sa vodom iz tvrdog drveta se izlužuju organske materije, što se može primetiti i po obojenosti vode nakon izdvajanja adsorbenta. Izluživanje organskih materija u vodu prilikom adsorpcije je nepoželjno i, ukoliko je moguće, to je potrebno sprečiti. Takvi zahvati će se razmatrati u kasnijim eksperimentima. U ovoj fazi rada je ispitivana efikasnost adsorpcije jona bakra i cinka piljevinom drveta bagrema i hrasta. Piljevine drveta bagrema i hrasta su primenjene kao adsorbenti jer je bagrem dosta rasprostranjen u Vojvodini, dok je hrast rasprostranjen u nekim planinskim delovima Srbije. Sa druge strane, bakar je odabran kao reprezent teških metala koji se dobro adsorbuju, a cink kao reprezent teških metala koji se slabije adsorbuju piljevinom mekih vrsta drveta. Želelo se utvrditi da li se slični odnosi efikasnosti adsorpcije ovih teških metala uspostavljaju i primenom piljevine drveta tvrdih lišćara kao adsorbenata. Primenjeni su vreme kontakta i početni pH, kako su određeni u poglavlju 4.1.1. Piljevine tvrdog drveta su dovođene u kontakt sa model vodom sa različitom početnom koncentracijom jona teških metala. Na osnovu određenih ravnotežnih koncentracija u model vodi, konstruisane su krive adsorpcionih izoterma, koje su prikazane na slici 4.7.

Sa slike 4.7. se vidi da je afinitet i tvrdog drveta, kao i mekog drveta, veći prema jonima bakra, nego prema jonima cinka. To potvrđuje pretpostavku da verovatno paramagnetičnost jona ima značajan uticaj na razlike u afinitetu nekog adsorbenta za različite teške metale. Piljevina drveta hrasta je bolji adsorbent za oba ispitivana teška metala, od piljevine drveta bagrema. Na osnovu ovih eksperimentalnih podataka određene su konstante u jednačinama adsorpcionih izoterma. Rezultati su prikazani u tabeli 4.8.

Prema podacima prikazanim u tabeli 4.8. se može zaključiti da obe piljevine tvrdog drveta imaju značajan kapacitet adsorpcije i jona cinka i, pogotovo, jona bakra koji je nekoliko puta veći nego kod piljevina mekih vrsta drveta. Pri tome je međusobna razlika u kapacitetu adsorpcije jona bakra i jona cinka manja kod piljevine drveta hrasta od razlika kod piljevina mekih vrsta drveta, dok je kod piljevine drveta bagrema maksimalni kapacitet adsorpcije jona cinka čak veći nego jona bakra. Međutim, ako se posmatraju adsorpcione izoterme na slici 4.7., može se videti da se pri nižem sadržaju jona teških metala, i na piljevini drveta bagrema joni bakra bolje adsorbuju, zbog većeg afiniteta adsorbenata prema ovim jonima, nego prema jonima cinka. Može se primetiti da adsorpciju jona cinka na oba adsorbenta bolje opisuje Freundlich-ova adsorpciona izoterma, na osnovu čega se može zaključiti, da je površina tvrdog drveta heterogena u odnosu na jone cinka.



Slika 4.7. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona teških metala piljevinom drveta bagrema (B) i hrasta (H)

Tabela 4.8. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi za adsorpciju teških metala iz vode piljevinom drveta bagrema i hrasta

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	$1/n$	r^2
B ¹ -Cu	3,431	0,069	0,993	0,0098	0,38	0,945
B ¹ -Zn	1,171	0,079	0,847	0,0050	0,46	0,956
H ² -Cu	1,150	0,147	0,963	0,0061	0,58	0,974
H ² -Zn	1,406	0,109	0,893	0,0069	0,49	0,989

¹ bagrem

² hrast

Iako je urađen manji broj merenja, izvršena je analiza varijanse uticaja vrste teškog metala koji se adsorbuje iz model vode sa različitom početnom koncentracijom teškog metala, na efikasnost adsorpcije piljevinom drveta bagrema i piljevinom drveta hrasta. Rezultati su prikazani u tabelama 4.9. i 4.10.

Tabela 4.9. Analiza varijanse za bakar i cink adsorbovane na piljevini drveta bagrema

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	1364	4	341	10,24	*
Tretmani	321	1	321	9,65	*
Pogreška	133	4	33,31		
Ukupno	1818	9			

Tabela 4.10. Analiza varijanse za bakar i cink adsorbovane na piljevini drveta hrasta

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	1147	4	287	28,52	**
Tretmani	96,1	1	96,1	9,56	*
Pogreška	40,22	4	10,06		
Ukupno	1283,32	9			

Analizom varijanse je utvrđeno da postoje razlike u efikasnosti adsorpcije jona bakra i cinka na piljevini tvrdog drveta. Daljom analizom je ustanovljeno da se, i kod piljevine drveta bagrema i piljevine drveta hrasta kao adsorbenta, efikasnost adsorpcije jona bakra razlikuje od efikasnosti adsorpcije jona cinka za nivo značajnosti 0,05, dok za nivo značajnosti 0,01 nema statistički značajne razlike.

U tabeli 4.11. su prikazane uporedne vrednosti za q_m i q_{m1} za adsorpciju jona cinka i bakra, piljevinom mekih i tvrdih vrsta drveta.

Tabela 4.11. Uporedne vrednosti q_m i q_{m1} za piljevine tvrdih i mekih vrsta drveta, za bakar i cink

Adsorbent	Cu		Zn	
	q_m (mmol/g)	q_{m1} (mmol/m ²)	q_m (mmol/g)	q_{m1} (mmol/m ²)
Bagrem	0,069	0,0345	0,079	0,0385
Hrast	0,147	0,0974	0,109	0,0722
Topola	0,040	0,0381	0,015	0,0143
Jela	0,037	0,0096	0,015	0,0039

Ako se uporede kapaciteti adsorpcije q_m i q_{m1} odgovarajućih teških metala piljevinom tvrdog i mekog drveta, vidi se da tvrdo drvo generalno ima znatno veći kapacitet adsorpcije od mekog drveta, pogotovo za jone cinka. Izuzetak od pravila je skoro jednak kapacitet adsorpcije jona bakra izražen po jedinici površine (q_{m1}) za piljevine drveta topole i bagrema. No pošto piljevina drveta bagrema ima nešto razvijeniju površinu od piljevine drveta topole, piljevina drveta bagrema ima veću vrednost q_m . U svakom slučaju, piljevina drveta hrasta je značajno efikasniji adsorbent ispitivanih teških metala od piljevine drveta bagrema, a pogotovo piljevina mekih vrsta drveta i može se reći da je prema kapacitetu adsorpcije ravnopravna sa drugim lignoceluloznim adsorbentima, čije vrednosti q_m su prikazane u tabelama 2.9., 2.11. i 2.13.

Pošto su se i hrast i bagrem pokazali kao dobri adsorbenti teških metala iz vode, to upućuje da bi se i bukva, tvrdo drvo koje je u planinskim krajevima Srbije takođe vrlo rasprostranjeno, a koja u ovom radu nije ispitivana, verovatno sa uspehom mogla primeniti za iste svrhe.

Šta može biti uzrok boljih adsorpcionih osobina piljevina tvrdih vrsta drveta u odnosu na meke vrste drveta? Sadržaj celuloze im je približno isti, čak hrast, koji se pokazao kao najefikasniji adsorbent, ima najniži sadržaj celuloze. Sa druge strane jela sadrži više lignina od listopadnih vrsta, a tvrdo drvo sadrži više hemiceluloza, drugačijeg sastava od mekog drveta. Dakle, na osnovu ovako malog broja mogućnosti upoređenja efikasnosti adsorpcije jona bakra i cinka, moglo bi se pretpostaviti da, anatomski građa ispitivanih vrsta drveta ima uticaj na pristupačnost aktivnim mestima za vezivanje teških metala, a takođe udeo i raspored pojedinih hemijskih komponenti drveta.

Ali, da li je uopšte uputno izvoditi bilo kakve zaključke, ako je evidentno da svaki supstrat pokazuje razlike pri adsorpciji različitih teških metala. Za to su najočigledniji primeri radovi Aoyama i sar. (1993) i Seki i sar. (1997) koji su ispitivali adsorpciju jona kadmijuma, bakra i cinka sa 44 različite kore listopadnih vrsta drveta i 15 kora četinarskih vrsta drveta. Posmatrajući njihove rezultate, može se zaključiti da na kapacitet adsorpcije, uopšte uzevši, izvestan uticaj ima familija kojoj biljka pripada, ali unutar familije takođe postoje značajne razlike između pojedinih rodova i vrsta. Pored toga se ne može, čak ni iz njihovih obimnih rezultata, izvesti zaključak da se neki teški metal generalno efikasnije adsorbuje od nekog drugog teškog metala na svim adsorbentima. Redosled efikasnosti adsorpcije pojedinih teških metala varira od vrste do vrste. Stoga je rezultate dobijene ogledima u ovom radu, da se piljevine tvrdih vrsta drveta ponašaju kao efikasniji adsorbenti od piljevina mekih vrsta drveta, potrebno sa rezervom generalizovati.

4.1.3. TEHNIČKA CELULOZA I KRAFT LIGNIN KAO ADSORBENTI

Pretpostavljajući da hemijski sastav ima značajan uticaj na efikasnost adsorpcije pojedinih teških metala, izvršeni su ogledi njihove adsorpcije tehničkom celulozom i Kraft ligninom. Međutim, i celuloza i lignin, u toku postupka dobijanja celuloze trpe određene promene i kao takvi više nisu identični sa svojim analogima u drvnom tkivu. Tehnička, sulfatna celuloza, koja je korišćena u ogledima, ima najduža vlakna u odnosu na celulozu dobijenu drugim komercijalnim postupcima, naziva se "jaka" celuloza i dosta je slična nativnoj celulozi. Sam postupak dobijanja celuloze se zasniva na delignifikaciji drveta prevođenjem lignina u rastvorni oblik, tako da se iz crnog luga dobija polidisperzan lignin sa mnogo manjom molekulskom masom od nativnog lignina. Za razliku od piljevine drveta i tehničke celuloze, Kraft lignin je veoma sitan prah tako da je samim tim, kontaktna površina lignina i vode mnogo veća. Tehnička celuloza i Kraft lignin su odabrani za ispitivanje kao adsorbenti i zbog toga što su to komercijalni proizvod i nuzproizvod koji se lako mogu nabaviti.

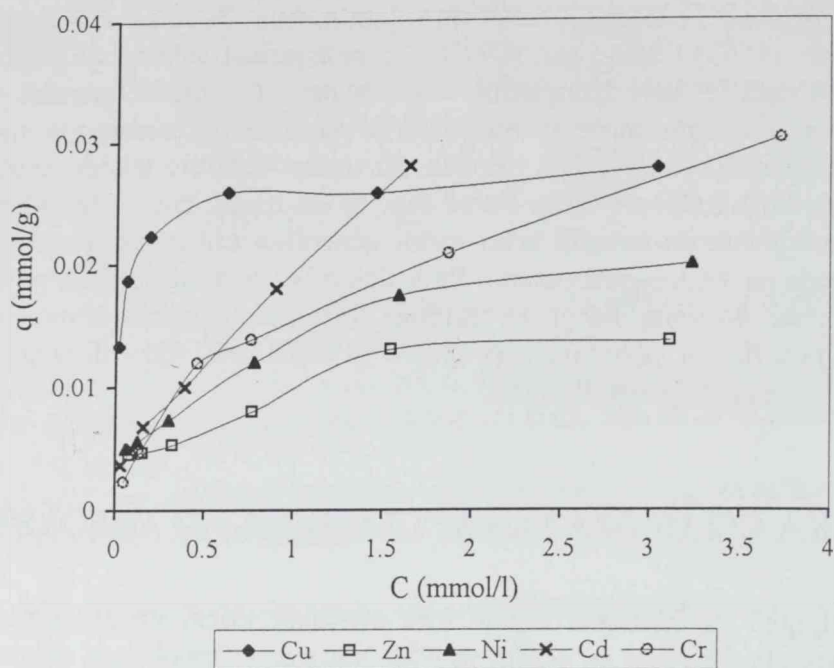
Nakon provere sa tehničkom celulozom i Kraft ligninom, za dalji rad su usvojeni vreme kontakta i početni pH koji su primenjivani i u ogledima sa piljevinama drveta, opisanim u poglavljima 4.1.1. i 4.1.2.

Tehnička celuloza je primenjivana kao adsorbant u model vodi sa različitom početnom koncentracijom jona teških metala. Nakon određenog vremena kontakta sa model vodom, određivane su preostale koncentracije metala, na osnovu kojih su konstruisane krive adsorpcionih izoterma, koje su prikazane na slici 4.8.

Može se zapaziti da se joni kadmijuma mnogo bolje adsorbuju na tehničkoj celulozi nego na piljevini bilo koje vrste drveta. Tehnička celuloza pokazuje veći afinitet prema jonima bakra i hroma(VI), nego prema ostalim ispitivanim teškim metalima.

Na osnovu ovih rezultata su izračunate konstante u jednačinama adsorpcionih izoterma. Rezultati su prikazani u tabeli 4.12.

Prema Langmuir-ovoj konstanti q_m , tehnička celuloza ima najveći kapacitet adsorpcije za jone kadmijuma i hroma(VI), a nešto manji za jone bakra. Interesantno je da joni cinka imaju isti kapacitet adsorpcije na tehničkoj celulozi i na piljevini mekog drveta. Joni bakra se na tehničkoj celulozi slabije adsorbuju nego na piljevini bilo koje vrste drveta. Sudeći prema koeficijentima determinacije, adsorpcija jona bakra se bolje opisuje Langmuir-ovom adsorpcionom izotermom, što znači da je i površina tehničke celuloze, kao i površina piljevine drveta, homogena u odnosu na jone bakra.



Slika 4.8. Adsorpcijske izoterme za adsorpciju jona teških metala tehničkom celulozom

Tabela 4.12. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcijskoj izotermi za adsorpciju teških metala iz vode tehničkom celulozom

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	$1/n$	r^2
Ni	2,172	0,022	0,981	0,0027	0,38	0,975
Cu	21,86	0,028	0,999	0,0146	0,13	0,914
Zn	2,289	0,015	0,972	0,0023	0,34	0,927
Cd	1,607	0,036	0,851	0,0017	0,52	0,972
Cr	1,014	0,036	0,964	0,0015	0,59	0,985

Adsorpcija jona kadmijuma se bolje opisuje Freundlich-ovom adsorpcijskom izotermom, što znači da je površina tehničke celuloze heterogena u odnosu na jone kadmijuma. Do bolje adsorpcije jona kadmijuma, koji imaju veći jonski radijus od ostalih ispitivanih dvovalentnih jona teških metala, verovatno dolazi zbog bolje pristupačnosti aktivnih mesta za adsorpciju na celulozi oslobođenoj ostalih komponenata drveta. Prema vrednostima konstanti K_L i $1/n$ se može zaključiti da je intenzitet adsorpcije jona bakra daleko najveći, dok je za kadmijum i hrom(VI) mnogo manji.

Iako Roberts i Roland (1973) tvrde da celulozna vlakna pamuka nisu efikasan adsorbent za živu, ukoliko nisu modifikovana, iz ovde prikazanih rezultata se vidi da nemodifikovana tehnička celuloza ima isti kapacitet adsorpcije jona bakra kao hidroksietil celuloza, a koji iznosi 0,03 mmol/g (Beker i sar., 1999). Međutim, karboksimetil celuloza ima veći kapacitet adsorpcije jona bakra, koji, doduše na pH 5, iznosi 0,15 mmol/g (Deans i Dixon, 1992), kao i sulfonovana tehnička celuloza, za koju maksimalni kapaciteti adsorpcije jona olova, kadmijuma, cinka, bakra iznose 0,13, 0,125, 0,123 i 0,12 mmol/g respektivno (AlHaj Ali i sar., 1987).

Na osnovu analize varijanse uticaja vrste teškog metala na efikasnost adsorpcije na tehničkoj celulozi, ustanovljeno je da postoji statistički značajna razlika između efikasnosti adsorpcije različitih teških metala. Rezultati su prikazani u tabelama 4.13. i 4.14.

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 4.14. se vidi da efikasnost adsorpcije jona bakra na tehničkoj celulozi statistički značajno odstupa od efikasnosti adsorpcije drugih teških metala, jer se, kao što se vidi i na slici 4.8., joni bakra efikasno vezuju za tehničku celulozu u širokom opsegu ravnotežnih koncentracija.

Tabela 4.13. Analiza varijanse za različite teške metale adsorbovane na tehničkoj celulozi

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	4170	5	834	8,22	***
Tretmani	2569	4	642	6,33	**
Pogreška	2029	20	101,4		
Ukupno	8768	29			

Tabela 4.14. Upoređenje efikasnosti adsorpcije različitih teških metala tehničkom celulozom

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Cu	34,37	6	a	a
2	Cd	17,77	6	b	b
3	Ni	12,32	6	b	b
4	Cr	10,53	6	b	b
5	Zn	9,10	6	b	b

LSD .05 = 12,13

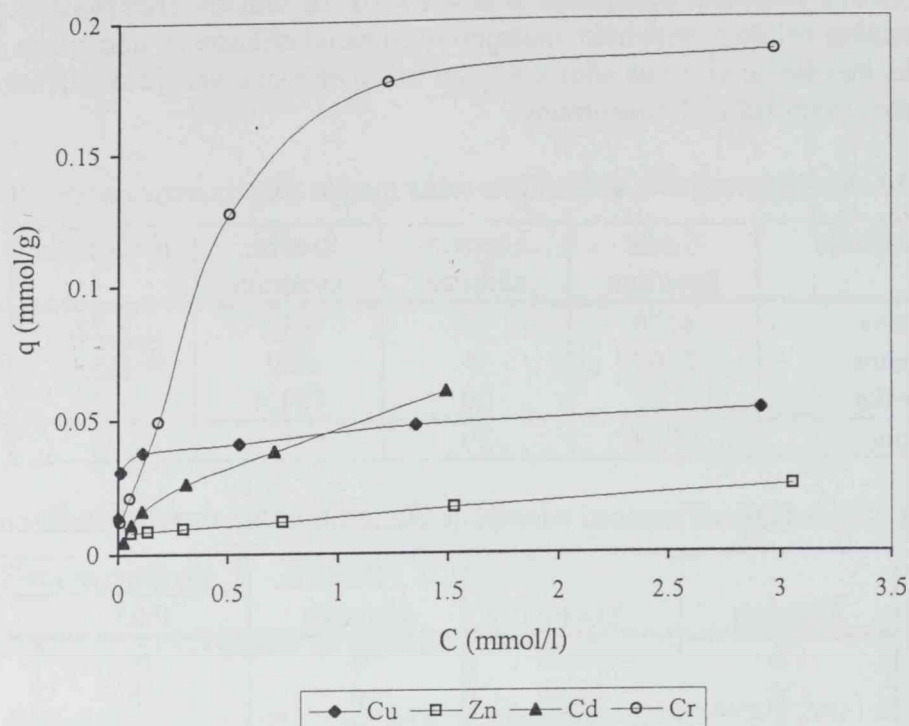
LSD .01 = 16,55

Na isti način, kao u prethodnim ogledima, ispitan je Kraft lignin kao adsorbent različitih teških metala. Vreme kontakta i početni pH su primenjeni kao u ogledima sa ostalim ispitivanim adsorbentima. Na osnovu postignutih efikasnosti adsorpcije različitih jona teških metala iz model vode sa različitom početnom koncentracijom tih jona, konstruisane su krive adsorpcionih izoterma, prikazane na slici 4.9.

Sa slike 4.9. se vidi da je kapacitet adsorpcije Kraft lignina najveći za jone hroma(VI). Kapacitet adsorpcije jona kadmijuma je veći nego na piljevini drveta. Lignin pokazuje veći afinitet prema jonima bakra i cinka, a manji prema jonima kadmijuma i hroma(VI). Na osnovu ovih eksperimentalnih podataka su izračunate konstante u jednačinama adsorpcionih izoterma. Rezultati su prikazani u tabeli 4.15.

Može se zaključiti da Kraft lignin poseduje značajan kapacitet adsorpcije teških metala, naročito u odnosu na tehničku celulozu. Pogotovo je značajan kapacitet adsorpcije jona hroma(VI) na Kraft ligninu.

Piljevina drveta jele ima dosta veliki kapacitet adsorpcije jona hroma(VI), a karakteriska jele je da ima veći sadržaj lignina od ostalih ispitivanih vrsta drveta. Ovo navodi na zaključak da se joni hroma(VI) većinom vezuju za aktivna mesta na ligninu. Verovatno je na površini lignina povoljan raspored aktivnih mesta, pa samim tim veća mogućnost adsorpcije svih jona, a pogotovo onih koji su većih dimenzija. Za jone bakra je i površina Kraft lignina homogena i oni se adsorbuju sa najvećim intenzitetom i na ovom, kao i na ostalim ispitivanim adsorbentima.



Slika 4.9. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona teških metala Kraft ligninom

Tabela 4.15. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi za adsorpciju teških metala iz vode Kraft ligninom

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	$1/n$	r^2
Cu	15,63	0,053	0,995	0,0257	0,15	0,930
Zn	2,027	0,027	0,921	0,0047	0,28	0,901
Cd	2,248	0,073	0,947	0,0031	0,59	0,977
Cr	2,704	0,213	0,978	0,0171	0,52	0,954

Postignuti kapaciteti adsorpcije Kraft lignina za jone bakra i hroma su bolji od kapaciteta koje je Kokorevics (1998) postigao sa hidrolizabilnim ligninom, dok je kapacitet aminolignina za jone bakra veći, a za jone hroma isti sa onim koji je postignut u ovom radu. Drugi autori dobijaju znatno veće (Srivastava i sar., 1994) ali i znatno manje (Verma i sar., 1990) kapacitete adsorpcije različitih teških metala na nemodifikovanom i modifikovanom ligninu. To znači da na efikasnost primene lignina uticaj imaju i poreklo i način dobijanja lignina, kao i ostali parametri, koji su navedeni u poglavlju 2.2.3.

U tabeli 4.16. su prikazane vrednosti za q_m i q_{m1} , za tehničku celulozu i Kraft lignin, za različite teške metale.

I tehnička celuloza i Kraft lignin imaju specifičnu površinu manju nego piljevine drveta, međutim, kapacitet adsorpcije po jedinici njihove površine je dosta veliki, pogotovo za jone kadmijuma. Verovatno da pri adsorpciji jona kadmijuma piljevinom drveta postoje

smetnje koje onemogućavaju njihovo vezivanje u većem broju. Na slici 4.10. su prikazani mikroskopski snimci tehničke celuloze i Kraft lignina koji su korišćeni u ogledima adsorpcije.

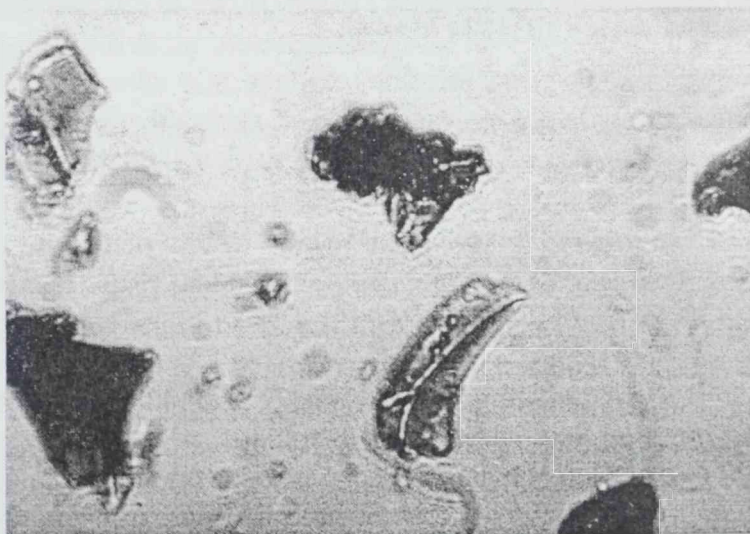
Tabela 4.16. Uporedne vrednosti q_m i q_{m1} za tehničku celulozu i Kraft lignin, za različite teške metale

Metal	Tehnička celuloza		Kraft lignin	
	q_m (mmol/g)	q_{m1} (mmol/m ²)	q_m (mmol/g)	q_{m1} (mmol/m ²)
Ni	0,022	0,0305	-	-
Cu	0,028	0,0388	0,053	0,0690
Zn	0,015	0,0208	0,027	0,0352
Cd	0,036	0,0500	0,073	0,0951
Cr	0,036	0,0500	0,213	0,2775

(A)



(B)



Slika 4.10. Mikroskopski snimci: A) tehničke celuloze i B) Kraft lignina (uvećanje 250×, 1 mm = 1,5 μm)

Na snimcima se vide relativno kompaktna celulozna vlakna i kompaktne čestice lignina, kod kojih se ni pri postignutom uvećanju ne mogu primetiti pore, nego samo rapavost površine kod nekih čestica.

Na osnovu analize varijanse uticaja vrste teškog metala na efikasnost adsorpcije na Kraft ligninu, ustanovljeno je da postoji statistički vrlo značajna razlika između efikasnosti adsorpcije različitih teških metala. Rezultati su prikazani u tabelama 4.17. i 4.18.

Tabela 4.17. Analiza varijanse za različite teške metale adsorbovane na Kraft ligninu

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	9335	5	1867	10,06	***
Tretmani	6137	3	2046	11,02	***
Pogreška	2784	15	185,6		
Ukupno	18256	23			

Tabela 4.18. Upoređenje efikasnosti adsorpcije različitih teških metala Kraft ligninom

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Cr	56,97	6	a	a
2	Cu	50,75	6	ab	a
3	Cd	34,28	6	b	ab
4	Zn	15,75	6	c	b

LSD .05 = 16,77

LSD .01 = 23,18

Iz tabele 4.18. se vidi da efikasnost adsorpcije jona hroma(VI) i jona bakra Kraft ligninom, nedvosmisleno odstupa od efikasnosti adsorpcije jona kadmijuma i cinka na istom adsorbentu.

4.1.4. UPOREĐENJE EFIKASNOSTI ADSORPCIJE TEŠKIH METALA ISPITIVANIM ADSORBENTIMA

U ovom poglavlju su upoređene efikasnosti adsorpcije teških metala na pojedinim ispitivanim adsorbentima i obrnuto, efikasnosti adsorpcije pojedinih teških metala različitim adsorbentima.

U tabeli 4.19. su uporedno prikazani nizovi teških metala u odnosima kako se adsorbuju za pojedine ispitivane adsorbente, ako se upoređuju preko maksimalnog kapaciteta adsorpcije, izraženog preko q_m (Tabele 4.7., 4.11. i 4.16.) i preko srednje efikasnosti u celom opsegu primenjenih koncentracija teških metala (raspored kao u tabelama statističkih prikaza značajnosti razlike adsorpcije pojedinih teških metala). Vrednost q_m predstavlja maksimalni kapacitet adsorpcije, odnosno broj raspoloživih aktivnih mesta za adsorpciju pojedinih jona teških metala, koji se može postići izlaganjem adsorbenta visokim koncentracijama adsorbata. Međutim, srednja vrednost adsorpcije u celom opsegu ispitivanih koncentracija može biti značajnija sa stanovišta primene nekog adsorbenta u praksi, pošto se adsorpcija primenjuje za obradu voda sa niskim koncentracijama adsorbata.

Tabela 4.19. Upoređenje efikasnosti adsorpcije pojedinih teških metala ispitivanim adsorbentima

Adsorbent	Niz efikasnosti adsorpcije postavljen prema q_m	Niz efikasnosti adsorpcije postavljen prema srednjoj efikasnosti
Topola	Cr > Ni > Cu > Zn > Cd	Cu > Cr > Ni > Zn > Cd
Jela	Cr > Cu > Ni > Zn > Cd	Cr > Cu > Ni > Zn > Cd
Bagrem	Zn > Cu	Cu > Zn
Hrast	Cu > Zn	Cu > Zn
Tehnička celuloza	Cr = Cd > Cu > Ni > Zn	Cu > Cd > Ni > Cr > Zn
Kraft lignin	Cr > Cu > Cd > Zn	Cr > Cu > Cd > Zn

Na osnovu ovako prikazanih rezultata dosadašnjih ogleda, može se zaključiti da se hrom(VI) joni dobro adsorbuju svim ispitivanim adsorbentima, a što se može reći i za jone bakra koji ih slede. Sa druge strane, joni cinka se slabo adsorbuju na svim ispitivanim adsorbentima.

Iz priloženog se da zaključiti da se joni hroma(VI) koji se u vodi nalaze u obliku dvovalentnih anjona, koji su znatno većih dimenzija od jona ostalih ispitivanih teških metala, dobro adsorbuju zahvaljujući baš toj činjenici. Upoređujući mesta jona hroma(VI) u nizovima efikasnosti prikazanim u tabeli 4.19., može se pretpostaviti da se ovi joni prvenstveno adsorbuju na ligninu. Upoređujući mesta jona kadmijuma u nizovima efikasnosti, može se pretpostaviti da se ovi joni prvenstveno adsorbuju na celulozi. Malo slobodnih -OH grupa na celulozi u kompleksnom drvnom materijalu i njihov za kadmijum nepovoljan raspored, verovatno uslovljavaju slabu efikasnost adsorpcije ovih jona piljevinom drveta, nasuprot tome što joni kadmijuma imaju veći jonski radijus od ostalih ispitivanih teških metala. Joni bakra se uglavnom dobro adsorbuju u širokom opsegu koncentracija i svi ispitivani adsorbenti imaju izrazito visok afinitet prema ovim jonima. Razlog ovome je verovatno to što su joni bakra paramagnetični i elektronegativniji od ostalih ispitivanih teških metala. Joni nikla koji su takođe paramagnetični i sa nešto nižom elektronegativnošću nego joni bakra, adsorbuju se slabije od jona bakra, ali ipak bolje od jona cinka i kadmijuma koji su dijamagnetični i imaju još nižu elektronegativnost.

Međutim, međusobni odnosi efikasnosti adsorpcije pojedinih metala na jednom adsorbentu ne govore sve ako se ne uspostave i odnosi stvarnih vrednosti adsorpcije pojedinog teškog metala na svim ispitivanim adsorbentima.

U tabeli 4.20. je prikazana analiza varijanse uticaja vrste adsorbenta na efikasnost adsorpcije jona nikla iz model vode sa različitom početnom koncentracijom jona metala. Pošto je ustanovljeno da postoji statistički značajna razlika u efikasnosti adsorpcije jona nikla različitim adsorbentima u tabeli 4.21. su prikazane značajnosti razlika između njih.

Tabela 4.20. Analiza varijanse adsorpcije jona nikla različitim adsorbentima

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	1007	5	201	44,16	***
Tretmani	81,5	2	40,8	8,94	**
Pogreška	45,5	10	4,56		
Ukupno	1134	17			

Tabela 4.21. Upoređenje efikasnosti adsorpcije jona nikla različitim adsorbentima

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Topola	15,92	6	a	a
2	Celuloza	12,32	6	b	ab
3	Jela	10,85	6	b	b

LSD .05 = 2,75

LSD .01 = 3,91

Prema podacima prikazanim u tabeli 4.21. može se zaključiti da se nikl nešto bolje adsorbuje piljevinom drveta topole, nego drugim primenjenim adsorbentima.

U tabelama 4.22. i 4.23. je prikazana analiza varijanse adsorpcije jona bakra iz vode različitim adsorbentima.

Tabela 4.22. Analiza varijanse adsorpcije jona bakra različitim adsorbentima

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	21878	5	4376	55,71	***
Tretmani	1099	5	220	2,80	*
Pogreška	1963	25	78,5		
Ukupno	24940	35			

Tabela 4.23. Upoređenje efikasnosti adsorpcije jona bakra različitim adsorbentima

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Lignin	50,75	6	a	a
2	Hrast	39,32	6	b	ab
3	Topola	37,80	6	b	ab
4	Bagrem	36,53	6	b	ab
5	Jela	35,00	6	b	b
6	Celuloza	34,37	6	b	b

LSD .05 = 10,54

LSD .01 = 14,26

Može se zaključiti da se joni bakra značajno bolje adsorbuju Kraft ligninom nego ostalim ispitivanim adsorbentima, među kojima nema značajne razlike.

U tabelama 4.24. i 4.25. je prikazana analiza varijanse adsorpcije jona cinka iz vode različitim adsorbentima.

Tabela 4.24. Analiza varijanse adsorpcije jona cinka različitim adsorbentima

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	4166	5	833	37,29	***
Tretmani	2966	5	593	26,54	***
Pogreška	559	25	22,3		
Ukupno	7691	35			

Tabela 4.25. Upoređenje efikasnosti adsorpcije jona cinka različitim adsorbentima

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Hrast	33,37	6	a	a
2	Bagrem	25,17	6	b	b
3	Lignin	15,75	6	c	c
4	Topola	10,22	6	cd	c
5	Jela	9,92	6	cd	c
6	Celuloza	9,1	6	d	c

LSD .05 = 5,62

LSD .01 = 7,61

Iz tabele 4.25. se vidi da kod cinka postoje velike razlike u efikasnosti adsorpcije prilikom primene različitih adsorbentata. U svakom slučaju, piljevine drveta hrasta i bagrema su značajnije bolji adsorbenti jona cinka, a za nivo značajnosti 0,05 je i Kraft lignin efikasniji od piljevine mekih vrsta drveta i tehničke celuloze.

U tabelama 4.26. i 4.27. je prikazana analiza varijanse adsorpcije jona kadmijuma iz vode različitim adsorbentima.

Tabela 4.26. Analiza varijanse adsorpcije jona kadmijuma različitim adsorbentima

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	1147	5	229	6,27	**
Tretmani	3546	3	1182	32,33	***
Pogreška	548	15	36,6		
Ukupno	5241	17			

Tabela 4.27. Upoređenje efikasnosti adsorpcije jona kadmijuma različitim adsorbentima

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Lignin	34,28	6	a	a
2	Celuloza	17,77	6	b	b
3	Jela	6,48	6	c	c
4	Topola	3,18	6	c	c

LSD .05 = 7,44

LSD .01 = 10,29

I za nivo značajnosti 0,05 i 0,01 Kraft lignin se pokazao kao najbolji adsorbent jona kadmijuma, dok se tehnička celuloza pokazala kao značajno bolja od piljevine mekih vrsta drveta.

Na kraju, u tabelama 4.28. i 4.29. je prikazana analiza varijanse adsorpcije jona hroma(VI) na različitim adsorbentima.

Prilikom adsorpcije jona hroma(VI) kao najefikasniji adsorbent pokazao se Kraft lignin, zatim po efikasnosti dolazi piljevina drveta jele a za njima značajno zaostaju piljevina drveta topole i tehnička celuloza, među kojima nema statistički značajne razlike.

Tabela 4.28. Analiza varijanse adsorpcije hrom(VI) jona različitim adsorbentima

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	4477	5	895	11,40	***
Tretmani	7669	3	2556	32,54	***
Pogreška	1179	15	78,6		
Ukupno	13325	23			

Tabela 4.29. Upoređenje efikasnosti adsorpcije hrom(VI) jona različitim adsorbentima

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Lignin	56,97	6	a	a
2	Jela	36,70	6	b	b
3	Topola	18,63	6	c	c
4	Celuloza	10,53	6	c	c

LSD .05 = 10,91

LSD .01 = 15,08

Na osnovu podataka prikazanih u tabelama 4.7., 4.11., 4.16. i u tabelama 4.20. do 4.29. formirana je tabela uporednih nizova adsorbenata za pojedine teške metale, tako što su adsorbenti upoređivani prema maksimalnom kapacitetu adsorpcije nekog teškog metala, izraženog preko q_m i q_{m1} i preko srednje efikasnosti u celom opsegu primenjenih koncentracija teških metala (raspored kao u tabelama statističkih prikaza značajnosti razlika adsorpcije pojedinih teških metala). Ovi odnosi su prikazani u tabeli 4.30. u kojoj adsorbenti nose sledeće oznake: topola - T, jela - J, bagrem - B, hrast - H, tehnička celuloza - C i lignin - L.

Tabela 4.30. Upoređenje efikasnosti adsorpcije primenjenim adsorbentima pojedinih teških metala

Teški metal	Niz efikasnosti adsorpcije postavljen prema q_m	Niz efikasnosti adsorpcije postavljen prema q_{m1}	Niz efikasnosti adsorpcije postavljen prema srednjoj efikasnosti
Ni	T > J > C	T > C > J	T > C > J
Cu	H > B > L > T = J > C	H > L > C = T = B > J	L > B > T > H > J > C
Zn	H > B > L > T = J = C	H > B = L > C > T > J	B > H > L > T > J > C
Cd	L > C > J > T	L > C > T > J	L > C > J > T
Cr	L > J > T > C	L >> T > C > J	L > J > T > C

Prema q_{m1} , piljevina drveta jele se pokazala kao adsorbent sa najmanjim brojem aktivnih mesta na površini, dok Kraft lignin i tvrdi lišćari imaju najveći broj aktivnih mesta po jedinici površine. Prema q_m i srednjoj efikasnosti adsorpcije, tehnička celuloza se pokazala kao slabije efikasan adsorbent od ostalih, osim za adsorpciju jona kadmijuma. Ovakvim načinom upoređivanja efikasnosti adsorpcije je potvrđeno da se joni kadmijuma dobro adsorbuju celulozom. Nasuprot zaključku do koga se dolazi upoređenjem efikasnosti adsorpcije prikazanim u tabeli 4.19., iz tabele 4.30. se vidi da se joni kadmijuma u odnosu na celulozu još efikasnije adsorbuju ligninom, što znači da se ovi joni svakako bolje adsorbuju razdvojenim komponentama drveta nego kada su one povezane u drvnom materijalu. Sa druge strane i načinom upoređivanja kao u tabeli 4.30., i načinom prikazanim u tabeli 4.19., je

utvrđeno da se joni hroma(VI) prvenstveno vezuju za lignin. Prema q_m i srednjoj efikasnosti adsorpcije, piljevine drveta topole i jele i tehnička celuloza su slabiji adsorbenti svih jona teških metala, sa izuzetkom adsorpcije jona kadmijuma na celulozi i adsorpcije jona bakra na piljevini drveta topole. Kao najbolji adsorbenti su se pokazali piljevine drveta hrasta i bagrema i Kraft lignin, tako da se oni mogu preporučiti za primenu u praksi. Međutim, nedostatak ove tri vrste adsorbenata je što prilikom adsorpcije izlužuju organske materije u vodu, što može biti nepoželjno. Sa druge strane, topola je drvo koje se namenski gaji zbog brzog prirasta, jeftino je i dosta rasprostranjeno, kao i jela u planinskim predelima, a ove vrste ne izlužuju приметne količine organskih materija u vodu prilikom adsorpcije, tako da i piljevine mekih vrsta drveta imaju svoje prednosti kao adsorbenti teških metala. Zbog toga su nastavljena dalja ispitivanja ovih adsorbenata u smislu poboljšanja njihovih karakteristika u odnosu na njihovu primenu kao adsorbenata teških metala iz vode.

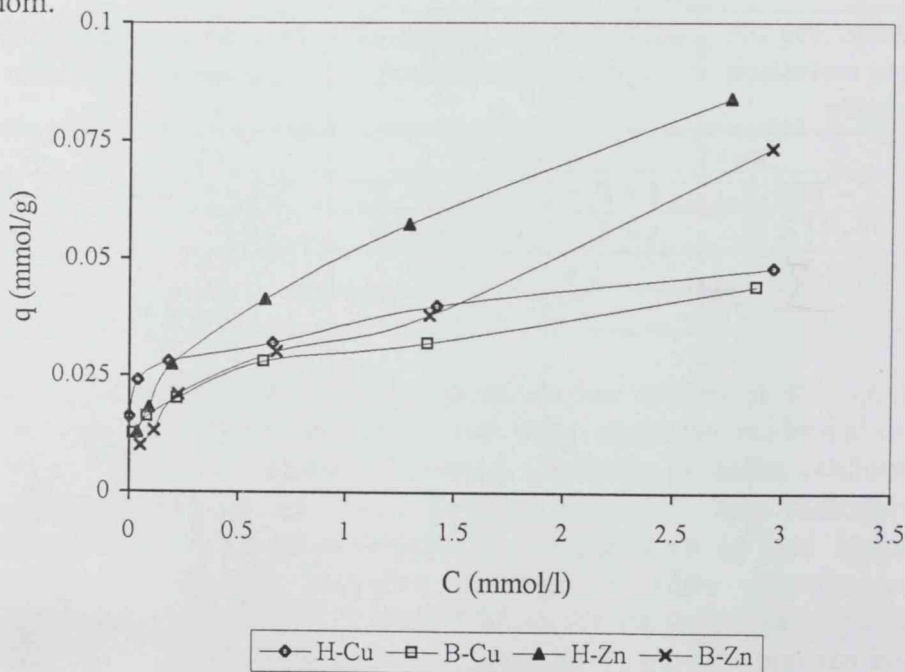
4.2. MOGUĆNOSTI POBOLJŠANJA ADSORPCIONI KARAKTERISTIKA ISPITIVANIH ADSORBENATA

4.2.1. MODIFIKACIJE PILJEVINA TVRDOG DRVETA

4.2.1.1. Modifikacija piljevina tvrdog drveta formaldehidom

U cilju predupređenja izluživanja organskih materija iz piljevine tvrdih lišćara u vodu prilikom adsorpcije, piljevine su modifikovane formaldehidom u kiseloj sredini, prema metodi Deshkara i sar. (1990). Oni su ovaj metod koristili za predupređenje izluživanja bojnih materija iz kore *Hardwickia binata*, prilikom adsorpcije jona žive iz vode. Postupak modifikacije je opisan u poglavlju 3.2.3. Formaldehid polimerizuje obojene i u vodi rastvorne tanine i prevodi ih u nerastvorne, što bi trebalo da smanji njihovo izluživanje. Kada su rađeni ogledi sa piljevinama modifikovanim na ovaj način primećeno je da nakon izdvajanja adsorbenta nema primetnog obojenja vode, što znači da je izluživanje organskih materija u vodu znatno smanjeno. Uticaji modifikacije na izluživanje organskih materija će biti prikazani u posebnom poglavlju, a u ovom poglavlju će biti razmotreno kakav efekat ovakva modifikacija ima na efikasnost adsorpcije teških metala.

Sa piljevinama modifikovanim formaldehidom, provereno je da li se može primeniti vreme kontakta i početni pH, koji je određen na piljevini drveta topole u poglavlju 4.1.1. Ustanovljeno je da se za vreme kontakta i početni pH mogu prihvatiti vrednosti koje su primenjivane i u prethodnim oglecima. Zatim je određivana efikasnost adsorpcije ovim modifikatima, jona bakra ili cinka iz model vode sa različitom početnom koncentracijom jona metala. Bakar i cink su odabrani kao predstavnici teških metala koji se dobro (bakar) i lošije (cink) adsorbuju na piljevini drveta. Na slici 4.11. su prikazane adsorpcione izoterme za adsorpciju jona bakra ili cinka piljevinom drveta hrasta ili bagrema, modifikovanom formaldehidom.



Slika 4.11. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona teških metala piljevinom drveta bagrema (B) i hrasta (H), modifikovanom formaldehidom

Upoređujući rezultate prikazane na slici 4.11. sa rezultatima za nemodifikovanu piljevinu prikazanim na slici 4.7., može se primetiti da se tretiranjem piljevine tvrdih lišćara poboljšava u izvesnoj meri adsorpcija jona cinka, dok se efikasnost adsorpcije jona bakra značajno smanjuje.

Na osnovu eksperimentalnih podataka, prikazanih na slici 4.11., određene su konstante u jednačinama adsorpcionih izoterma. Rezultati su prikazani u tabeli 4.31.

Tabela 4.31. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izoterma za adsorpciju teških metala iz vode piljevinama drveta bagrema ili hrasta, modifikovanim formaldehidom

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	1/n	r^2
B ¹ -Cu	4,067	0,045	0,968	0,0113	0,24	0,977
B ¹ -Zn	1,288	0,081	0,821	0,0054	0,47	0,973
H ² -Cu	7,307	0,048	0,984	0,0197	0,16	0,940
H ² -Zn	2,060	0,093	0,949	0,0087	0,43	0,997

¹ bagrem, ² hrast

Ako se uporede rezultati maksimalnog kapaciteta adsorpcije (q_m) za piljevine modifikovane formaldehidom, koji su prikazani u tabeli 4.31. sa odgovarajućim rezultatima za nemodifikovanu piljevinu, koji su prikazani u tabeli 4.8., može se zapaziti da se nakon modifikacije joni cinka bolje adsorbuju od jona bakra. Kapacitet adsorpcije jona bakra se znatno smanjuje usled modifikacije formaldehidom, dok se za kapacitet adsorpcije jona cinka može reći da ne trpi značajne izmene usled modifikacije formaldehidom. Do opadanja efikasnosti adsorpcije najverovatnije dolazi zbog toga što u porama piljevine zaostaje izvesna količina kiseline, koja kasnije, prilikom adsorpcije, dovodi do smanjenja pH u model vodi. U tabeli 4.32. je prikazana promena pH vrednosti model vode prilikom adsorpcije jona bakra piljevinom drveta hrasta ili bagrema modifikovanih formaldehidom. Vreme kontakta je bilo 3 sata, a početna koncentracija jona bakra je bila oko 0,8 mmol/l.

Adsorpcija jona cinka, i modifikovanom i nemodifikovanom piljevinom, se bolje opisuje Freundlich-ovom adsorpcionom izotermom, na osnovu čega se može zaključiti da površina piljevine tvrdih vrsta drveta nije homogena za adsorpciju jona cinka.

Tabela 4.32. Promena pH model vode nakon adsorpcije jona bakra piljevinom modifikovanom formaldehidom

Početni pH model vode	3,0	4,0	5,0	6,0
pH nakon adsorpcije bagremom*	3,0	3,6	3,8	4,3
pH nakon adsorpcije hrastom*	2,9	3,3	3,3	3,9

* Modifikovan formaldehidom u kiseloj sredini.

Adsorpcija jona bakra se relativno dobro opisuje i Langmuir-ovom i Freundlich-ovom adsorpcionom izotermom i kod modifikovane i kod nemodifikovane piljevine. Ako se kapacitet adsorpcije prati preko Freundlich-ove konstante K_F ili preko intenziteta adsorpcije izraženog bilo preko K_L , bilo preko 1/n, mogao bi se izvući zaključak da je adsorpcija jona bakra bolja i intenzivnija, od adsorpcije jona cinka. Međutim, pri visokim koncentracijama jona teških metala, joni cinka se mogu vezati za veći broj aktivnih mesta na ovako

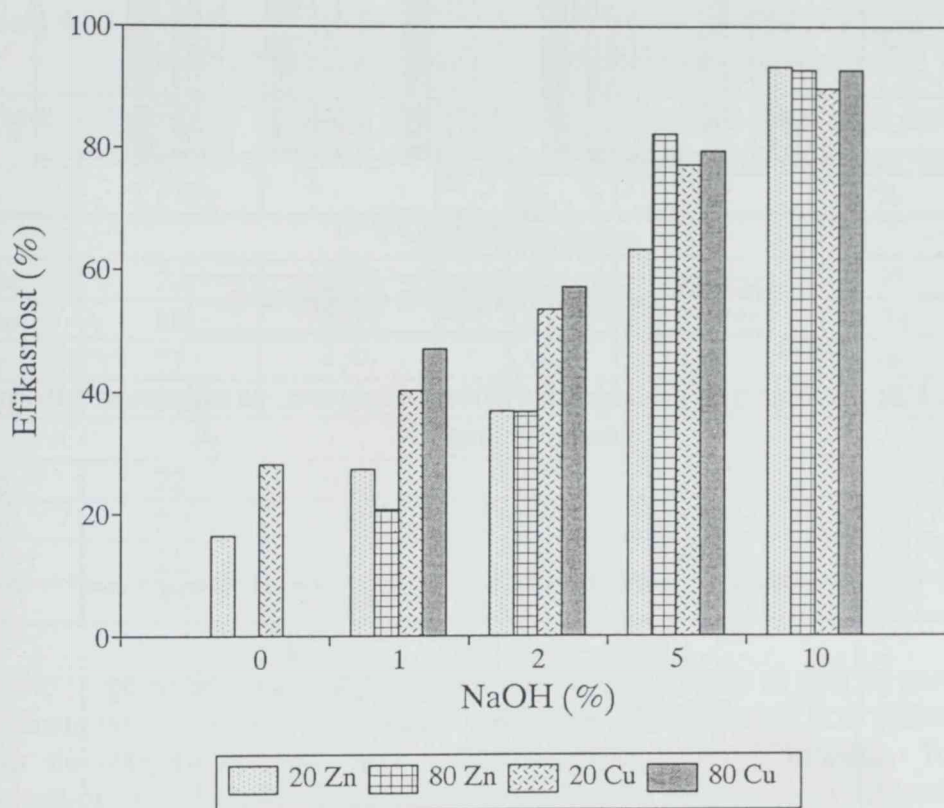
modifikovanim piljevinama tvrdih lišćara nego joni bakra. Joni bakra se bolje adsorbuju pri manjim koncentracijama jer je afinitet adsorbenata veći prema ovim jonima, ali je broj raspoloživih aktivnih mesta za njihovo vezivanje usled ovakve modifikacije smanjen u odnosu na nemodifikovane adsorbente.

Kao krajnji zaključak se može reći da se postupkom modifikacije piljevine formaldehidom u kiseloj sredini postiže smanjenje izluživanja organskih materija u vodu, ali da ovaj postupak može dovesti do izvesnog smanjenja efikasnosti adsorpcije. Zbog toga su daljim ogledima ispitani efekti i nešto izmenjenih postupaka modifikacije.

4.2.1.2. Modifikacija piljevina tvrdog drveta formaldehidom i alkalijom

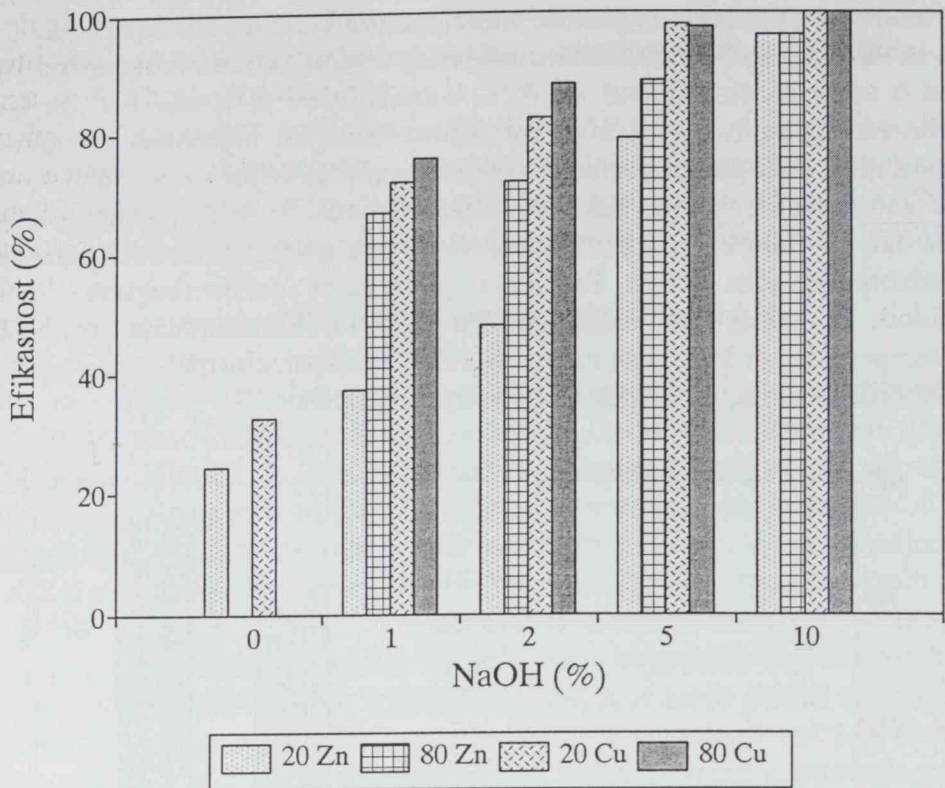
Da bi se prevazišao uočeni nedostatak, da se kapacitet piljevine tvrdog drveta smanjuje kada se ono tretira formaldehidom u kiseloj sredini, ovako modifikovano drvo je dalje tretirano rastvorima alkalije u cilju poboljšanja efikasnosti adsorpcije. U te svrhe su primenjivani rastvori natrijum hidroksida različite koncentracije, jer je poznato da su se ovi rastvori pokazali kao najbolji za ograničeno bubrenje celuloze, zbog povoljnog jonskog radijusa natrijuma (Stevanović Janežić, 1993). Tretmanom lignoceluloznih materijala rastvorom natrijum hidroksida dolazi do bubrenja celuloznih vlakana, veće propustljivosti ćelijskog zida, olakšane ekstrakcije rastvornih polimera i uklanjanja degradacionih produkata iz lignoceluloznog matriksa (de Groot, 1998). Na taj način se može postići npr. kod delovanja na kukuruzovinu, povećanje sadržaja celuloze za dva puta, smanjenje sadržaja hemiceluloze i lignina za oko tri puta i znatno povećanje površine, usled povećanja zapremine pora (Lin i sar., 1985). Najznačajnije pri tome je da se oslobađaju hidroksilne grupe celuloze, čime ona postaje reaktivnija (Stevanović Janežić, 1993; Rozman i sar., 1998), dok se sadržaj acetil grupa (poreklom iz hemiceluloza) značajno smanjuje. Na efikasnost ovog postupka ima uticaj temperatura na kojoj se proces odvija. Zannutini i Marzocchi (1997) su ustanovili da se na temperaturi od 50°C i 60°C postiže dobra deacetilacija "pamučnog" drveta iz familije topole, sa rastvorima natrijum hidroksida koncentracija većih od 6%, dok je za niže koncentracije alkalije potrebna viša reakciona temperatura. Sun i sar. (1998) su ustanovili da se dužim vremenom kontakta alkalije i vode na nižoj temperaturi, može postići isti efekat kao sa kraćim vremenom kontakta na višoj temperaturi. Sva ova ispitivanja su vršena sa ciljem da se olakša dobijanje tehničke celuloze, boljeg kvaliteta, iz različitih supstrata, kako iz lignoceluloznog otpada jednogodišnjih biljaka, tako i iz drveta, pri čemu Zannutini i Marzocchi (1997) tvrde da je ovaj postupak pogodan i za meko i za tvrdo drvo. Međutim, na ovakav način tretirano drvo, od strane drugih autora nije ispitivano sa aspekta primene kao adsorbent teških metala iz vode. Seki sar. (1997) su ispitivali primenu kore drveta *Picea jezoensis*, koja je prethodno ekstrahovana hladnom ili toplom vodom, etanol-benzenom ili 1% rastvorom natrijum hidroksida, prema metodama za određivanje ekstrakтива u drvetu, za adsorpciju teških metala iz vode. Ustanovili su da ekstrakcija kore drveta rastvorom alkalije dovodi do primetnog smanjenja efikasnosti ovako tretirane kore kao adsorbenta, dok ostali postupci ekstrakcije ne menjaju značajno kapacitet adsorbenta. Sa druge strane, Chen i sar. (1996) su ustanovili da alkalni predtretman korena nekih trava povećava za dva puta njihov adsorpcioni kapacitet za jone bakra. Zhang i sar. (1998) su ustanovili da tretman micelijuma *Rhizopus nigricans* rastvorom alkalija dovodi do značajnog povećanja kapaciteta tog adsorbenta za adsorpciju jona olova, dok tretman toplom vodom dovodi do smanjenja kapaciteta adsorpcije. Do sličnih zaključaka su došli i drugi autori koji su ispitivali kvasce ili plesni kao adsorbente. S obzirom da gore navedeni adsorbenti imaju sličnosti, ali i razlika u odnosu na drveno tkivo, u ovom delu rada je ispitano kakav uticaj ima tretman piljevine drveta rastvorom alkalije na efikasnost adsorpcije jona teških metala iz vode.

Pošto na rezultate alkalnog tretmana drveta uticaj imaju koncentracija alkalije, reakciona temperatura i vreme delovanja alkalije, modifikacija piljevine tvrdog drveta (koja je prethodno modifikovana formaldehidom u kiseloj sredini) vršena je na sobnoj temperaturi u trajanju od 6 sati i na temperaturi od 80°C u trajanju od dva sata. Na obe temperature je modifikacija rađena sa 1, 2, 5 i 10% rastvorima natrijum hidroksida. Nakon modifikacije piljevine tvrdog drveta, prema postupku opisanom u poglavlju 3.2.3., dobijeni modifikati su primenjeni kao adsorbenti jona bakra ili cinka iz model vode sa početnom koncentracijom jona metala oko 0,8 mmol/l, i pri ostalim uslovima rada kao u prethodnim oglecima. Uporedni rezultati adsorpcije jona bakra ili cinka piljevinom drveta bagrema modifikovanom formaldehidom pa zatim rastvorom alkalije različite koncentracije, na ambijentalnoj i povišenoj temperaturi, prikazani su na slici 4.12., a rezultati adsorpcije jona bakra ili cinka, na isti način modifikovanom, piljevinom drveta hrasta na slici 4.13.

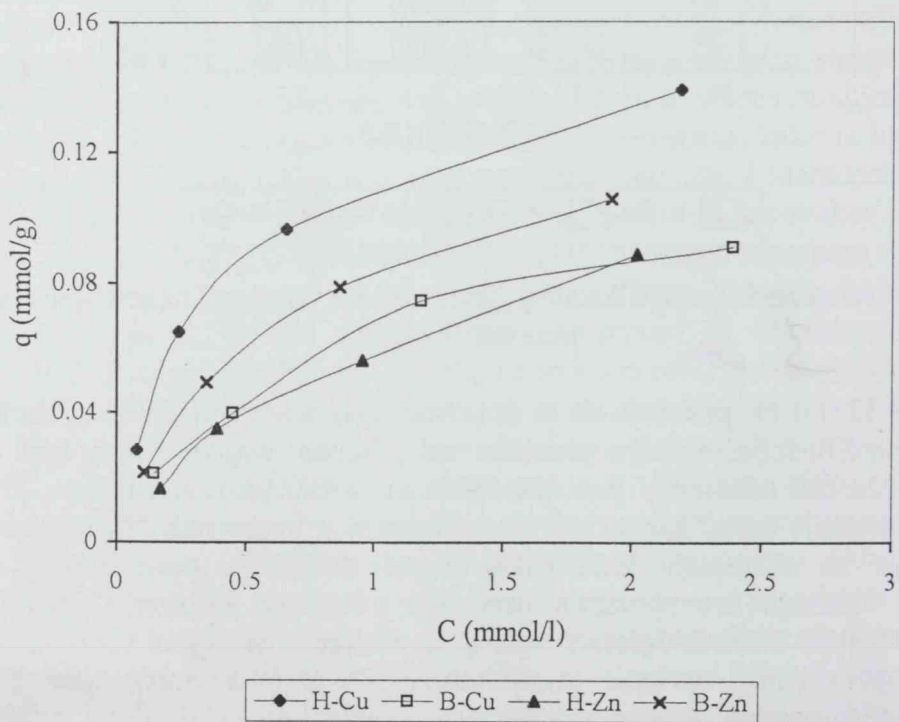


Slika 4.12. Uticaj načina modifikacije piljevine drveta bagrema, na efikasnost adsorpcije jona teških metala

Slike 4.12. i 4.13. pokazuju da se sa povećanjem koncentracije natrijum hidroksida u rastvoru za modifikaciju, postižu promene na piljevini tvrdog drveta koje dovode do povećanja efikasnosti adsorpcije jona metala iz vode takvim modifikatima. Pri odnosima temperature i trajanja modifikacije koji su primenjeni u ovom radu, ove varijacije nemaju velikog uticaja na adsorpciju jona bakra ovako dobijenim modifikatima, dok odnos koncentracije, vremena i temperature ima veći uticaj na adsorpciju jona cinka ovim modifikatima. Nakon ovakvih oglada moglo bi se zaključiti da se joni bakra uglavnom bolje adsorbuju od jona cinka, na svim modifikatima. Da li je to zaista tako, provereno je određivanjem adsorpcionih izoterma za jone bakra i cinka koji se adsorbuju iz model vode sa različitom početnom koncentracijom jona metala pomoću piljevine drveta bagrema ili hrasta, modifikovane 2% rastvorom natrijum hidroksida na 80°C u trajanju od dva sata. Krive adsorpcionih izoterma ovako modifikovanih piljevina tvrdih lišćara su prikazane na slici 4.14.



Slika 4.13. Uticaj načina modifikacije piljevine drveta hrasta, na efikasnost adsorpciju jona teških metala



Slika 4.14. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona teških metala piljevinom drveta bagrema (B) i hrasta (H), modifikovanom formaldehidom i alkalijom

Upoređujući rezultate prikazane na slici 4.14. sa rezultatima za nemodifikovanu (Slika 4.7.) i piljevinu modifikovanu samo formaldehidom (Slika 4.11.), vidi se da tretman piljevine tvrdog drveta alkalijom dovodi do poboljšanja adsorpcionih karakteristika ovih adsorbenata. Razlog ovom poboljšanju može biti dvojak. Moguće je da se na ovaj način povećava broj ili pristupačnost aktivnih mesta piljevine drveta, iz razloga koji su izneti u objašnjenju razloga primene ovakve modifikacije. Drugi razlog može biti to, da u piljevini drveta zaostaje izvesna količina alkalije koja može proizvesti mikroprecipitaciju hidroksida teških metala i na taj način poboljšati njihovo uklanjanje iz vode. Pretpostavka je da bi, usled nedovoljno dobrog ispiranja piljevine od rastvora natrijum hidroksida za modifikaciju, pH vrednost vode nakon modifikacije trebalo da se poveća. Da bi se to utvrdilo, meren je pH model vode pre i nakon adsorpcije piljevinom tvrdog drveta modifikovanog rastvorima alkalije različite koncentracije. Rezultati su prikazani u tabeli 4.33.

Tabela 4.33. Promena pH model vode nakon adsorpcije jona bakra i cinka piljevinama tvrdih lišćara modifikovanih formaldehidom pa alkalijom

Adsorbent	Modifikacija na T (°C)	Početni pH	pH nakon adsorpcije piljevinom modifikovanom rastvorom NaOH koncentracije			
			1%	2%	5%	10%
Adsorpcija bakra						
Bagrem	22	4,07	3,97	4,03	3,95	4,04
Bagrem	80	4,09	4,08	3,98	4,02	3,94
Hrast	22	4,06	3,95	4,04	4,06	4,06
Hrast	80	4,06	3,94	3,98	3,98	3,86
Adsorpcija cinka						
Bagrem	22	6,02	6,07	6,12	6,08	6,12
Bagrem	80	6,04	5,97	6,03	6,00	5,98
Hrast	22	6,01	5,96	6,09	6,05	6,04
Hrast	80	5,88	6,10	6,15	6,06	5,95

Ako se generalno posmatraju podaci u tabeli 4.33. može se reći da značajne promene pH vrednosti nema, pogotovo da nema povećanja pH vrednosti kod primene modifikata dobijenih delovanjem rastvora veće koncentracije natrijum hidroksida. To znači da je piljevina nakon modifikacije dobro isprana vodom i da do povećanja efikasnosti uklanjanja teških metala iz vode najverovatnije dolazi usled bolje pristupačnosti aktivnih mesta.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.14. određene su konstante u jednačinama adsorpcionih izoterma, što je prikazano u tabeli 4.34.

Tabela 4.34. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izoterma za adsorpciju teških metala iz vode piljevinama drveta bagrema ili hrasta, modifikovanim formaldehidom i alkalijom

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	$1/n$	r^2
B ¹ -Cu	1,258	0,121	0,989	0,0063	0,55	0,987
B ¹ -Zn	1,661	0,137	0,998	0,0084	0,54	0,982
H ² -Cu	1,569	0,195	0,993	0,0279	0,32	0,995
H ² -Zn	0,759	0,143	0,991	0,0055	0,56	0,995

¹ bagrem, ² hrast

Upoređujući maksimalne kapacitete adsorpcije q_m , prikazane u tabeli 4.34. sa q_m nemodifikovanih piljevina drveta (Tabela 4.8.), može se zaključiti da je piljevina drveta hrasta bolji adsorbent i nemodifikovana i modifikovana na ovaj način, od piljevine drveta bagrema. Modifikovana piljevina bagrema ima oko dva puta veći kapacitet adsorpcije od nemodifikovane, dok se kod piljevine hrasta, kapacitet povećava za oko 50% usled modifikacije alkalijom. Intenzitet adsorpcije je sličan za oba adsorbenta i za oba teška metala. Adsorpcija se dobro opisuje sa oba adsorpciona modela.

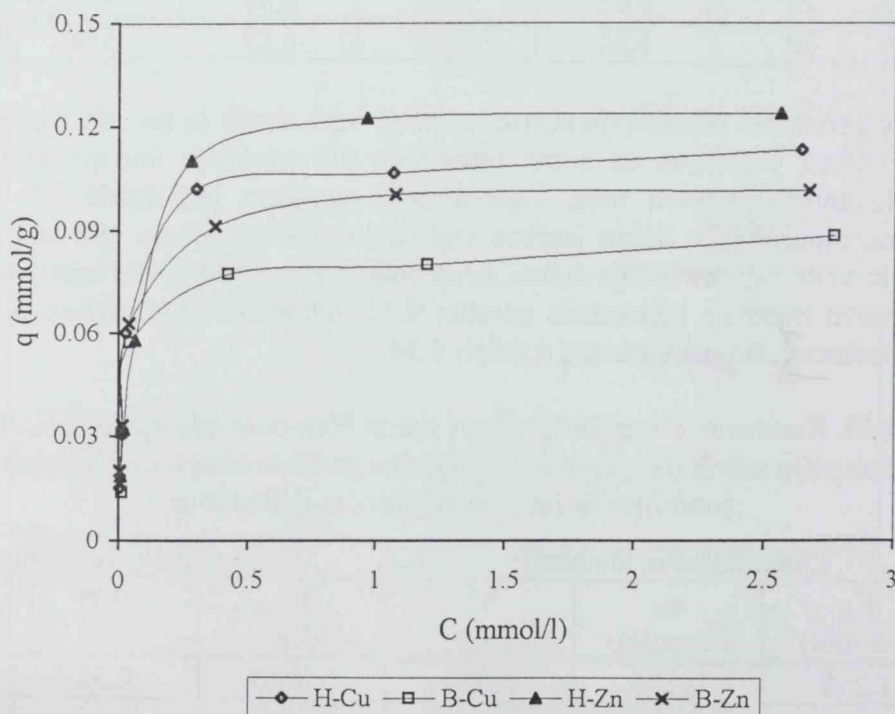
Na osnovu svega gore navedenog se može zaključiti da se modifikacijom piljevine tvrdih lišćara, prethodno modifikovanom formaldehidom, pomoću rastvora alkalije, postiže dobro povećanje kapaciteta adsorpcije, a istovremeno se u velikoj meri smanjuje izluživanje organskih materija u vodu prilikom adsorpcije.

4.2.1.3. Modifikacija piljevina tvrdog drveta alkalijom

Preostao je još jedan korak u ovoj seriji ispitivanju. Naime, potrebno je razmotriti kakvi se efekti postižu delovanjem samo rastvora alkalije na piljevinu tvrdog drveta, bez prethodnog tretmana formaldehidom. Za te svrhe su pripremljene piljevine drveta hrasta i bagrema modifikovane 2% rastvorom natrijum hidroksida, na 80°C u trajanju od dva sata, da bi se mogle uporediti sa odgovarajućim modifikovanim piljevinama, čije su karakteristike razmotrene u poglavljima 4.2.1.1. i 4.2.1.2.

Modifikacija piljevine tvrdih lišćara alkalijom dovodi do smanjenja izluživanja organskih materija u vodu prilikom adsorpcije, što se može zapaziti po izostanku obojenja vode nakon adsorpcije. Ovaj aspekt tretmana piljevine će biti obrađen u posebnom poglavlju.

Ovako modifikovane piljevine su primenjivane kao adsorbent bakra ili cinka iz model vode sa različitom početnom koncentracijom metala. Na osnovu podataka dobijenih u ovim ogledima su konstruisane krive adsorpcionih izoterma, prikazane na slici 4.15.



Slika 4.15. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona teških metala piljevinom drveta bagrema (B) i hrasta (H), modifikovanom alkalijom

Sa slike 4.15. se vidi da se piljevina drveta hrasta i u ovom slučaju pokazala kao bolji adsorbent oba teška metala. Međutim, adsorpcija jona cinka je bolja od adsorpcije jona bakra na istom adsorbentu, dok je afinitet piljevina modifikovanih alkalijom mnogo veći, nego svih prethodno ispitivanih nemodifikovanih i modifikovanih piljevina tvrdih lišćara. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.15. određene su konstante u jednačinama adsorpcionih izoterma i prikazane u tabeli 4.35.

Odmah se može zapaziti da se adsorpcija teških metala piljevinom tvrdih lišćara modifikovanom alkalijom, mnogo bolje opisuje Langmuir-ovom adsorpcionom izotermom, što znači da površina adsorbenta pri ovakvom načinu modifikacije postaje homogena za adsorbat.

Tabela 4.35. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi za adsorpciju teških metala iz vode piljevinama drveta bagrema ili hrasta, modifikovanim alkalijom

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	1/n	r^2
B ¹ -Cu	18,300	0,089	0,998	0,0272	0,26	0,736
B ¹ -Zn	33,354	0,103	0,999	0,0367	0,25	0,867
H ² -Cu	25,289	0,114	0,999	0,0319	0,30	0,840
H ² -Zn	18,901	0,127	0,999	0,0297	0,34	0,908

¹ bagrem, ² hrast

Ako se uporede rezultati prikazani u tabeli 4.35. sa rezultatima za nemodifikovanu piljevinu tvrdih lišćara koji su prikazani u tabeli 4.8., vidi se da se efikasnost adsorpcije jona metala povećava usled modifikacije alkalijom u odnosu na nemodifikovanu piljevinu, osim u slučaju adsorpcije jona bakra piljevinom hrasta. Ako se uporede rezultati prikazani na slici 4.15. sa rezultatima za piljevinu tvrdih lišćara modifikovanu prvo formaldehidom pa zatim alkalijom, prikazanim na slici 4.14., vidi se da se postupkom dvostruke modifikacije u nešto većoj meri poboljšavaju adsorpcione karakteristike adsorbenta, te da bi se sa te tačke gledišta dvostruka modifikacija mogla preporučiti kao bolja. Sa druge strane, dvostruka modifikacija predstavlja dvostruki trošak, tako da prethodnu preporuku u tom smislu treba pažljivo razmotriti. Na kraju, ako se uporede rezultati prikazani u tabeli 4.35. sa rezultatima u tabeli 4.31. za piljevinu tvrdih lišćara modifikovanu formaldehidom, vidi se da se modifikacijom adsorbenata alkalijom postiže bolja efikasnost adsorpcije teških metala, a istovremeno se postiže smanjenje izluživanja organskih materija u vodu, što se primećuje po izostanku primetnog obojenja vode nakon adsorpcije. Ove činjenice takođe idu u prilog zaključku da je, u cilju predupređenja izluživanja organskih materija u vodu prilikom adsorpcije, uz istovremeno poboljšanje adsorpcionih karakteristika piljevine tvrdih lišćara, najbolje primeniti modifikaciju piljevine dejstvom rastvora alkalije.

4.2.1.4. Analiza adsorpcionih karakteristika modifikovanog tvrdog drveta

U cilju upoređivanja različitih načina modifikacije piljevina tvrdih vrsta drveta urađena je analiza varijanse uticaja modifikacije piljevine na njenu efikasnost adsorpcije jona bakra ili cinka iz vode. Analiza varijanse efikasnosti adsorpcije jona bakra različito modifikovanom piljevinom drveta bagrema prikazana je u tabelama 4.36. i 4.37.

Tabela 4.36. Analiza varijanse adsorpcije jona bakra različito modifikovanom piljevinom drveta bagrema

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	3221	3	1074	9,06	**
Tretmani	1879	3	626	5,28	*
Pogreška	1067	9	119		
Ukupno	6167	15			

Tabela 4.37. Upoređenje efikasnosti adsorpcije jona bakra različito modifikovanom piljevinom drveta bagrema

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Alkalijom	43,40	4	a	a
2	Form.+alk.	39,25	4	ab	a
3	Nemodifik.	24,2	4	bc	a
4	Formaldeh.	16,8	4	c	a

LSD .05 = 17,41

LSD .01 = 25,02

Rezultati prikazani u tabeli 4.37. govore da piljevina drveta hrasta modifikovana alkalijom ili formaldehidom pa alkalijom, značajno bolje adsorbuje jone bakra za nivo značajnosti 0,05, dok za nivo značajnosti 0,01 nema razlike među adsorbentima.

U tabelama 4.38. i 4.39. je prikazana analiza varijanse efikasnosti adsorpcije jona cinka različito modifikovanom piljevinom drveta bagrema.

Tabela 4.38. Analiza varijanse adsorpcije jona cinka različito modifikovanom piljevinom drveta bagrema

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	2714	3	905	6,67	*
Tretmani	3751	3	1250	9,22	**
Pogreška	1220	9	136		
Ukupno	7685	15			

Tabela 4.39. Upoređenje efikasnosti adsorpcije jona cinka različito modifikovanom piljevinom drveta bagrema

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Alkalijom	47,90	4	a	a
2	Form.+alk.	47,80	4	a	a
3	Formaldeh.	18,33	4	b	b
4	Nemodifik.	16,2	4	b	b

LSD .05 = 18,63

LSD .01 = 26,76

Iz tabele 4.39. se vidi da piljevine drveta bagrema modifikovane alkalijom ili formaldehidom i alkalijom, prema efikasnosti adsorpcije značajno odstupaju od nemodifikovane i piljevine modifikovane formaldehidom za nivo značajnosti i 0,05 i 0,01.

U tabelama 4.40. i 4.41. je prikazana analiza varijanse efikasnosti adsorpcije jona bakra različito modifikovanom piljevinom drveta hrasta.

Tabela 4.40. Analiza varijanse adsorpcije jona bakra različito modifikovanom piljevinom drveta hrasta

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	3791	3	1264	9,07	**
Tretmani	3798	3	1266	9,08	**
Pogreška	1255	9	139		
Ukupno	8844	15			

Tabela 4.41. Upoređenje efikasnosti adsorpcije jona bakra različito modifikovanom piljevinom drveta hrasta

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Form.+alk.	58,45	4	a	a
2	Alkalijom	51,30	4	a	ab
3	Nemodifik	29,43	4	b	bc
4	Formaldeh.	20,78	4	b	c

LSD .05 = 18,89

LSD .01 = 27,13

Slično kao kod adsorpcije jona cinka različito modifikovanom piljevinom drveta bagrema, i u slučaju adsorpcije jona bakra, kao značajno bolji adsorbenti su se pokazale piljevine drveta hrasta modifikovane formaldehidom i alkalijom ili samo alkalijom.

U tabelama 4.42. i 4.43. je prikazana analiza varijanse efikasnosti adsorpcije jona cinka različito modifikovanom piljevinom drveta hrasta.

Prema tabeli 4.43. samo je piljevina drveta hrasta, modifikovana alkalijom, statistički značajno efikasnija od ostalih adsorbenata.

Tabela 4.42. Analiza varijanse adsorpcije jona cinka različito modifikovanom piljevinom drveta hrasta

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Sredina kvadrata	F-vrednost	
Blokovi	2466	3	822	8,98	**
Tretmani	2040	3	680	7,43	**
Pogreška	824	9	91,6		
Ukupno	5330	15			

Kada se uporede rezultati efikasnosti adsorpcije jona bakra i cinka različito modifikovanim piljevinama tvrdih lišćara, prikazani kao konstante u adsorpcionim izotermama (Tabele 4.8., 4.31., 4.34. i 4.35.) i preko analize varijanse (Tabele 4.36. do 4.43.), dobija se nešto različita slika. U tabeli 4.44. su prikazani nizovi različito modifikovanih adsorbenata, tako što su oni upoređivani prema maksimalnom kapacitetu adsorpcije teškog

metala, izraženog preko q_m , i preko srednje efikasnosti u celom opsegu primenjenih koncentracija teških metala (raspored kao u tabelama statističkih prikaza značajnosti razlika adsorpcije pojedinih teških metala). U tabeli 4.44. adsorbenti nose sledeće oznake: NM - nemodifikovan, F - modifikovan formaldehidom, (F+A) - modifikovan formaldehidom pa alkalijom, A - modifikovan alkalijom.

Tabela 4.43. Upoređenje efikasnosti adsorpcije jona cinka različito modifikovanom piljevinom drveta hrasta

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	Alkalijom	51,63	4	a	a
2	Form.+alk.	36,70	4	ab	ab
3	Formaldeh.	24,40	4	b	b
4	Nemodifik.	24,00	4	b	b

LSD .05 = 15,31

LSD .01 = 21,99

Tabela 4.44. Upoređenje efikasnosti adsorpcije jona bakra i cinka različito modifikovanim piljevinama tvrdih lišćara

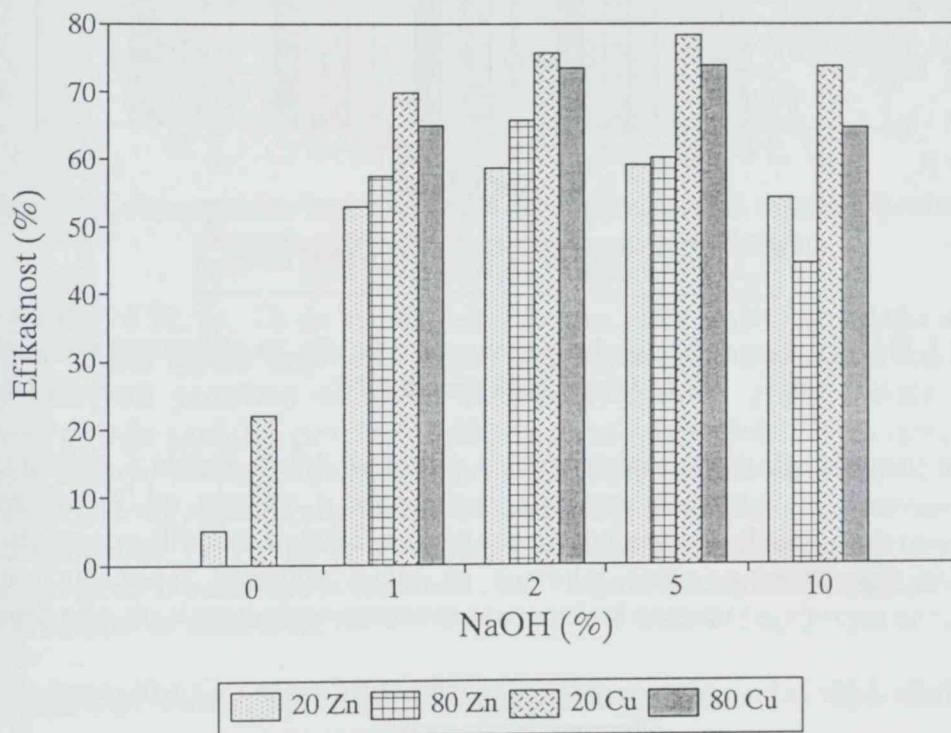
Adsorbent	Teški metal	Niz efikasnosti adsorpcije postavljen prema q_m	Niz efikasnosti adsorpcije postavljen prema srednjoj efikasnosti
Bagrem	Cu	(F+A) > A > NM > F	A > (F+A) > NM > F
Bagrem	Zn	(F+A) > A > F > NM	A = (F+A) > F > NM
Hrast	Cu	(F+A) > NM > A > F	(F+A) > A > NM > F
Hrast	Zn	(F+A) > A > NM > F	A > (F+A) > F > NM

Upoređujući različite modifikate tvrdih lišćara preko maksimalnog kapaciteta adsorpcije jona teških metala, nesumnjivo je da se modifikacija formaldehidom pa alkalijom pokazala kao najbolja, a za njom sledi modifikacija samo alkalijom. Prema ovom pokazatelju modifikacija formaldehidom nije preporučljiva. Ako se modifikati tvrdih lišćara upoređuju preko efikasnosti adsorpcije predstavljene kao srednja efikasnost u celom opsegu ispitivanih koncentracija, može se reći da je modifikacija samo alkalijom najbolja, a da modifikacija formaldehidom nije preporučljiva, pogotovo u slučaju primene takvih modifikata za adsorpciju jona bakra iz vode. Ovo razmatranje potvrđuje ranije izveden zaključak da je za modifikaciju piljevine tvrdih lišćara najbolje primenjivati metodu modifikacije rastvorom alkalije.

4.2.2. MODIFIKACIJA PILJEVINA MEKOG DRVETA

4.2.2.1. Modifikacija piljevina mekog drveta alkalijom

Nakon izvršenih oglada alkalnog tretmana piljevina tvrdog drveta, isti postupak je primenjen na piljevine mekih vrsta drveta. Piljevine mekog drveta ne boje vodu prilikom adsorpcije mada izlužuju izvesnu, manju količinu organskih materija, pa se postupak alkalne modifikacije prvenstveno preduzima u cilju ispitivanja mogućnosti povećanja efikasnosti adsorpcije. Piljevine drveta topole i jele su modifikovane 1, 2, 5 ili 10% rastvorom NaOH, na ambijentalnoj temperaturi u trajanju od šest sati ili na 80°C u trajanju od dva sata. Ovako dobijeni modifikati piljevina mekih vrsta drveta su primenjeni kao adsorbenti jona bakra ili cinka iz model vode sa početnom koncentracijom jona metala oko 0,8 mmol/l, i pri ostalim uslovima rada kao u prethodnim oledima. Uporedni rezultati adsorpcije jona bakra ili cinka piljevinom drveta topole modifikovane rastvorom alkalije različite koncentracije, na ambijentalnoj i povišenoj temperaturi, prikazani su na slici 4.16., a rezultati adsorpcije jona bakra ili cinka na, isti način modifikovanoj, piljevini drveta jele na slici 4.17.

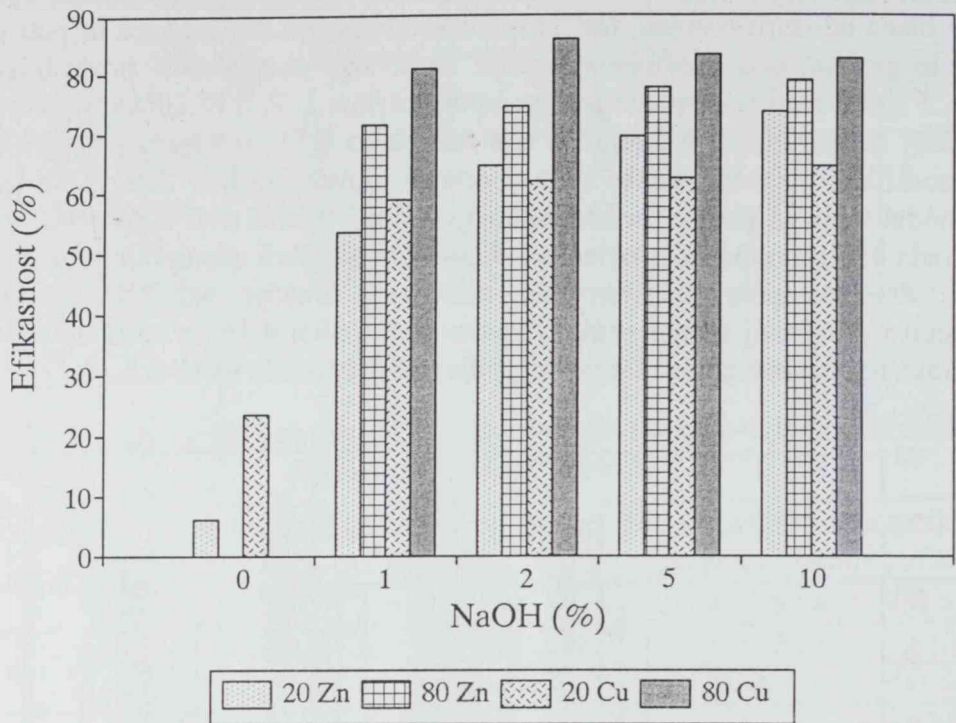


Slika 4.16. Uticaj načina modifikacije piljevine drveta topole, na efikasnost adsorpcije jona teških metala

Na slikama 4.16. i 4.17. se vidi da se alkalnim tretmanom piljevine mekog drveta postiže nešto veće poboljšanje efikasnosti adsorpcije jona cinka, nego jona bakra. Može se konstatovati da povećana temperatura pri modifikaciji nema većeg uticaja na efikasnost tako dobijenih adsorbenata.

Povećana koncentracija alkalije čak ima negativan efekat na efikasnost adsorpcije modifikovanom piljevinom drveta topole. Razlog ovome je verovatno to što se pod drastičnijim uslovima tretmana piljevine drveta topole, koja je meko drvo, pored ekstrakcije hemiceluloza, počinje rastvarati i izluživati i lignin, što se negativno odražava na broj raspoloživih aktivnih mesta za adsorpciju. Kod piljevine drveta jele povećana temperatura

alkalnog tretmana ima pozitivan uticaj na adsorpciju jona bakra i nešto manji pozitivan uticaj na efikasnost adsorpcije jona cinka ovim modifikatima. Međutim, kao i u slučaju piljevine drveta topole, i u slučaju piljevine drveta jele povećanje koncentracije rastvora alkalije ne dovodi do poboljšanja adsorpcionih karakteristika u odnosu na modifikate tretirane rastvorima alkalije nižih koncentracija.



Slika 4.17. Uticaj načina modifikacije piljevine drveta jele, na efikasnost adsorpcije jona teških metala

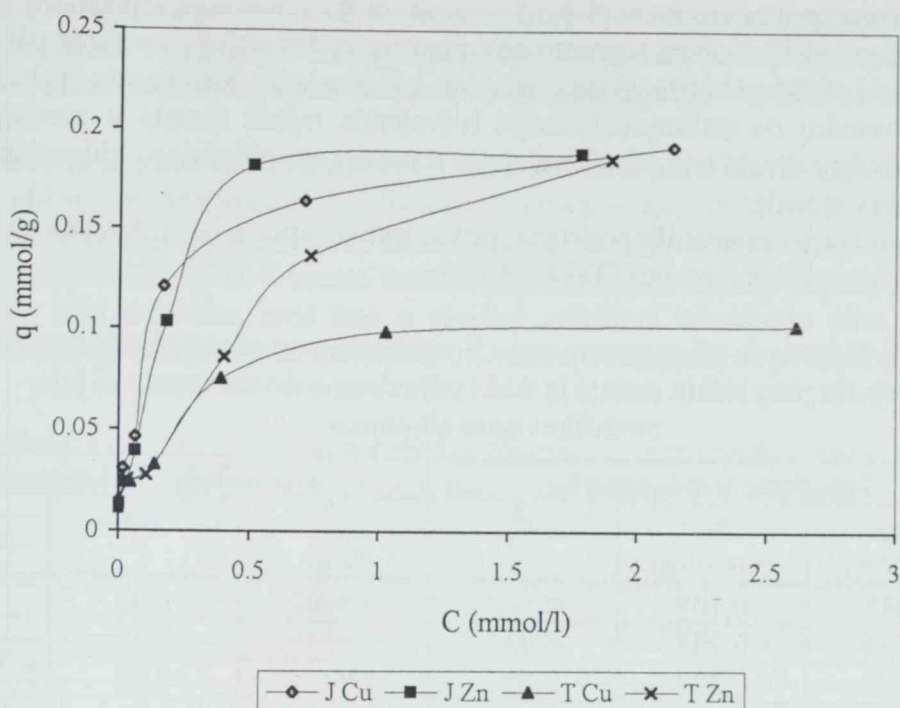
Ako se uporede teksture nemodifikovane piljevine drveta topole i piljevine drveta topole modifikovane 2% rastvorom natrijum hidroksida, u trajanju od 2 sata na 80°C, prikazane u tabeli 4.45., može se videti da se postupkom alkalne modifikacije zaista postiže blago povećanje specifične površine piljevine na račun izvesnog povećanja zapremine mikropora. Čak se pojavljuje i izvesan broj mezopora veoma, veoma male ukupne zapremine.

Tabela 4.45. Teksturalne karakteristike nemodifikovane i modifikovane piljevine drveta topole

Adsorbent	Specifična površina (m ² /g)	Srednja zapremina pora 1,7-300 nm (cm ³ /g)	Srednji prečnik pora (nm)
Nemodifikovana topola	1,05	0,0091	1,93
Modifikovana topola	2,99	0,0125	3,06

U cilju određivanja adsorpcionih izoterma pripremljene su piljevine drveta topole i jele modifikovane 2% rastvorom natrijum hidroksida na 80°C u trajanju od dva sata, na isti način kao što su pripremane piljevine drveta tvrdih lišćara. Ovako dobijenim modifikatima mekih lišćara je urađena adsorpcije jona bakra i cinka iz model vode, kao u odgovarajućim ogledima

sa modifikatima tvrdih lišćara. Krive adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona bakra ili cinka modifikovanim piljevinama mekog drveta su prikazane na slici 4.18.



Slika 4.18. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona teških metala piljevinom drveta topole (T) i jele (J), modifikovanom alkalijom

Na slici 4.18. se vidi da se joni bakra i cinka nešto slabije adsorbuju modifikovanom piljevinom drveta topole nego modifikovanom piljevinom drveta jele, što znači da ovaj tretman ima veći pozitivan uticaj na četinarsko drvo. U svakom slučaju se alkalnim tretmanom postiže značajno povećanje efikasnosti adsorpcije jona teških metala u odnosu na efikasnost adsorpcije nemodifikovanim drvetom. Da li je ovo povećanje efikasnosti možda uzrokovano mikroprecipitacijom hidroksida teških metala sa alkalijom, eventualno zaostalom u porama piljevine, provereno je merenjem pH vrednosti vode pre i nakon adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole modifikovanom rastvorima alkalije različite koncentracije kako je prikazano u tabeli 4.46.

Tabela 4.46. Promena pH model vode nakon adsorpcije jona bakra modifikovanom piljevinom drveta topole

Adsorbent	Modifika- cija na T (°C)	Početni pH	pH nakon adsorpcije piljevinom modifikovanom rastvorom NaOH koncentracije			
			1%	2%	5%	10%
Topola	22	4,24	5,54	5,82	6,54	6,24
Topola	80	4,24	5,69	6,59	7,28	6,42

Podaci iz tabele 4.46., upoređeni sa odnosima efikasnosti adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole modifikovanom rastvorima alkalije različite koncentracije, prikazanim na slici 4.16., govore da izvestan uticaj zaostale alkalije u porama piljevine postoji. S obzirom da do izvesnog povećanja pH vrednosti model vode dolazi u svim slučajevima i da je to povećanje nešto malo veće kada se za modifikaciju primenjuje rastvor

alkalije veće koncentracije, može se zaključiti da potpuno ispiranje rastvora alkalije nakon modifikacije nije moguće. Ako se međutim, uporede vrednosti efikasnosti adsorpcije jona bakra nemodifikovanom topolom iz model vode pri pH 4, pH 5 i pH 6 koje iznose 22%, 37% i 44,4% respektivno (prikazane na slici 4.3.), vidi se da do povećanja efikasnosti adsorpcije jona bakra alkalno modifikovanom topolom ne dolazi isključivo usled povećanja pH vrednosti model vode, nego i usled poboljšanja adsorpcionih karakteristika adsorbenta. Takođe postoji osnov za pretpostavku da mikroprecipitacija hidroksida teških metala u porama alkalno modifikovanog mekog drveta ima određenu ulogu u povećanju efikasnosti njihove adsorpcije, odnosno uklanjanja iz vode.

Na osnovu eksperimentalnih podataka, prikazanih na slici 4.18., određene su konstante u jednačinama adsorpcionih izoterma (Tabela 4.47.).

Tabela 4.47. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izoterma za adsorpciju jona teških metala iz vode piljevinama drveta topole ili jela, modifikovanim alkalijom

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	1/n	r^2
T ¹ -Cu	6,545	0,109	0,990	0,0162	0,40	0,915
T ¹ -Zn	1,674	0,242	0,931	0,0135	0,56	0,939
J ² -Cu	9,086	0,200	0,996	0,0234	0,49	0,938
J ² -Zn	6,867	0,205	0,990	0,0157	0,61	0,959

¹ topola

² jela

Određivanjem konstanti u adsorpcionim modelima, potvrđena su zapažanja do kojih se došlo razmatranjem položaja i izgleda adsorpcionih krivih predstavljenih na slici 4.18. Upoređujući maksimalne kapacitete adsorpcije na nemodifikovanoj (Tabela 4.1.) i modifikovanoj piljevini mekih lišćara (Tabela 4.47.) dolazi se do zaključka da se ostvaruje mnogo bolje povećanje adsorpcije jona cinka alkalno modifikovanom piljevinom. Joni cinka se adsorbuju 16 puta bolje na modifikovanoj topoli i 13 puta bolje na modifikovanoj jeli, u odnosu na nemodifikovanu piljevinu. To povećanje za jone bakra iznosi oko 3 puta na modifikovanoj topoli i oko 6 puta na modifikovanoj jeli. Može se zapaziti da se alkalnom modifikacijom mekog drveta smanjuje intenzitet adsorpcije, posmatrano preko konstanti K_L i 1/n. Slaganje rezultata sa adsorpcionim modelima slično je za nemodifikovanu i modifikovanu piljevinu mekog drveta, pa se može pretpostaviti da se adsorpcija odvija po istom principu na obe vrste piljevine, mada se može zadržati i pretpostavka da je kod modifikovane piljevine drveta prisutna i mikroprecipitacija.

Ako se uporede maksimalne količine adsorbovanih jona po jedinici mase (q_m) i po jedinici površine (q_{m1}), nemodifikovane i modifikovane piljevine drveta topole, može se izvesti više zaključaka. Prilikom adsorpcije jona bakra q_m se usled modifikacije povećava, što se vidi u tabeli 4.47., dok q_{m1} ostaje praktično isto (38,1 mmol/m² za nemodifikovanu, a 36,5 mmol/m² za modifikovanu piljevinu drveta topole), što znači da se broj aktivnih mesta za adsorpciju jona bakra po jedinici površine ne povećava modifikacijom. Kod adsorpcije jona cinka, usled modifikacije se povećava i q_m (podaci u tabeli 4.47.) i q_{m1} (14,3 mmol/m² za nemodifikovanu, a 80,9 mmol/m² za modifikovanu piljevinu drveta topole), što znači da se za jone cinka povećava broj aktivnih mesta na površini za koje se oni mogu vezati, kada se piljevina drveta izloži prethodnom alkalnom tretmanu. Ovim se može objasniti zbog čega se

efikasnost adsorpcije jona cinka toliko povećava u slučaju primene modifikovane piljevine drveta.

U svakom slučaju modifikacija mekog drveta alkalijom se može preporučiti kao efikasan postupak za povećanje efikasnosti adsorpcije jona teških metala iz vode. Stoga su ispitane još neke varijacije alkalnog tretmana piljevine drveta topole da bi se videlo koliki uticaj one proizvode, te da bi se efikasna modifikacija mogla izvršiti po što jednostavnijem postupku.

Prvo je ispitano koliki je uticaj vremena kontakta piljevine drveta i rastvora alkalije, na kasniju efikasnost adsorpcije jona bakra ili cinka ovako dobijenim modifikatima drveta topole. Pripremljeni su modifikati drveta topole sa 1% rastvorom natrijum hidroksida na ambijentalnoj temperaturi, a vreme kontakta sa rastvorom alkalije je bilo 2, 6, 12 i 24 sata. Rađeno je pod uslovima rada kao u ranijim ogledima adsorpcije jona bakra i cinka sa početnom koncentracijom jona metala od 0,8 mmol/l. Rezultati su prikazani u tabeli 4.48.

Tabela 4.48. Uticaj vremena kontakta piljevine drveta topole i rastvora alkalije na adsorpcione karakteristike tako dobijenih modifikata

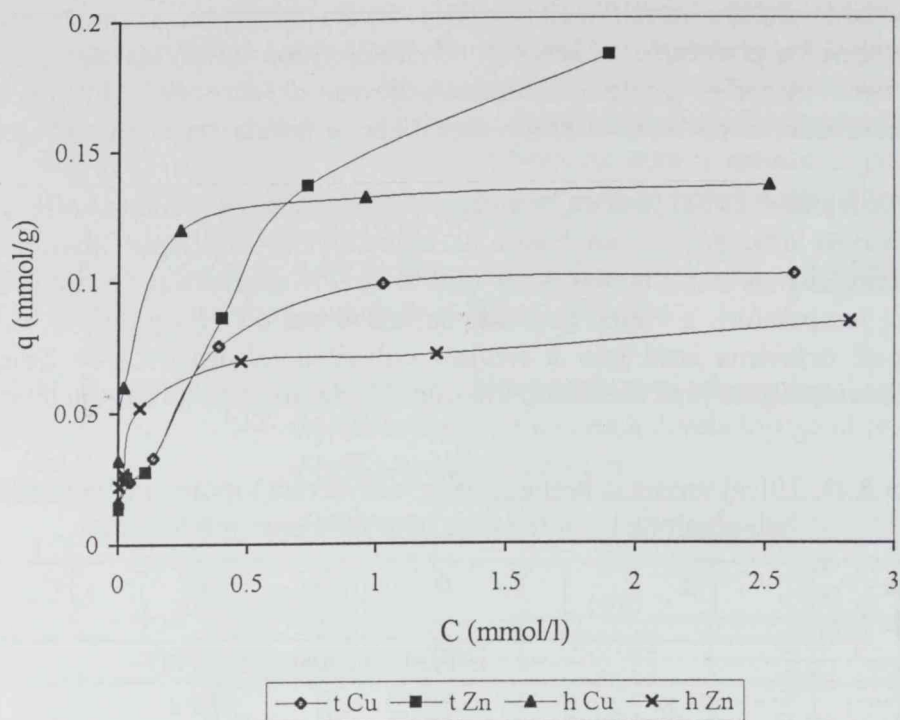
Trajanje modifikacije (h)	2	6	12	24
	Efikasnost adsorpcije (%)			
Cu	75,8	75,0	74,8	77,8
Zn	55,6	54,2	54,0	55,1

Prema podacima iz tabele 4.48. se vidi da vreme kontakta piljevine drveta i rastvora alkalije nema značajnog uticaja na adsorpcione karakteristike modifikovane piljevine drveta topole.

U sledećem ogledu je ispitan uticaj načina modifikacije piljevine drveta topole na efikasnost adsorpcije jona bakra ili cinka iz model vode sa različitom početnom koncentracijom jona teških metala. U cilju dobijanja podataka za konstrukciju adsorpcionih izoterma, pripremljena je piljevina drveta topole modifikovana 5% rastvorom natrijum hidroksida na ambijentalnoj temperaturi u trajanju od dva sata (za razliku od prethodnog oglada u kome je piljevina drveta topole modifikovana rastvorom alkalije niže koncentracije na povišenoj temperaturi). Na slici 4.19. su prikazane adsorpcione izoterme ovako modifikovane piljevine drveta topole i adsorpcione izoterme topole modifikovane 2% rastvorom natrijum hidroksida na 80°C u istom trajanju, koje su prikazane i na slici 4.18.

Sa slike 4.19. se vidi da se tretiranjem piljevine drveta topole na ambijentalnoj temperaturi, rastvorom alkalije povećane koncentracije, dobija modifikat topole koji bolje adsorbuje jone bakra, ali daleko slabije jone cinka od modifikata dobijenog na povišenoj temperaturi i sa rastvorom alkalije niže koncentracije. Afinitet piljevine drveta topole modifikovane na nižoj temperaturi, prema jonima bakra i cinka je znatno veći od afiniteta nemodifikovane piljevine (rezultati u tabeli 4.1.), dok se afinitet piljevine drveta topole prema jonima bakra i cinka smanjuje usled modifikacije na povišenoj temperaturi. Međutim, povišena temperatura modifikacije i niža koncentracija rastvora alkalije vrlo pozitivno deluju na povećanje kapaciteta adsorpcije jona cinka ovakvim modifikatom.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.19. su određene konstante u jednačinama adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona bakra i cinka različito modifikovanim piljevinama drveta topole, koje su prikazane u tabeli 4.49.



Slika 4.19. Adsorpcijske izoterme za adsorpciju jona teških metala piljevinom drveta topole, modifikovanom alkalijom na dva načina: **t** - 2% NaOH na 80°C ili **h** - 5% NaOH na ambijentalnoj temperaturi

Tabela 4.49. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcijskoj izotermi za adsorpciju jona teških metala iz vode različito modifikovanom piljevinom drveta topole

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	$1/n$	r^2
TH ¹ -Cu	30,18	0,138	0,999	0,0630	0,17	0,888
TH ¹ -Zn	13,93	0,084	0,995	0,0287	0,22	0,942
TT ² -Cu	6,545	0,109	0,990	0,0162	0,40	0,915
TT ² -Zn	1,674	0,242	0,931	0,0135	0,56	0,939

¹ topola modifikovana 5% rastvorom NaOH na ambijentalnoj temperaturi

² topola modifikovana 2% rastvorom NaOH na 80°C

Maksimalni kapacitet adsorpcije modifikovane piljevine drveta topole je u svim slučajevima veći od odgovarajućeg maksimalnog kapaciteta adsorpcije nemođifikovane piljevine (Tabela 4.1.). Pri tome, modifikatom dobijenim postupkom na povišenoj temperaturi, postiže se mnogo bolja adsorpcija jona cinka, dok to povećanje iznosi oko 5,5 puta ako se primeni modifikacija na ambijentalnoj temperaturi. U slučaju adsorpcije jona bakra, povećanje maksimalnog kapaciteta adsorpcije iznosi oko tri puta u odnosu na nemođifikovanu piljevinu, bez obzira koji način modifikacije se primenjuje.

Da bi se utvrdio značaj razlika u načinu modifikacije, urađena je analiza varijanse efikasnosti adsorpcije jona bakra ili cinka nemođifikovanom i različito modifikovanom piljevinom drveta topole. Utvrđeno je da su razlike u načinu modifikacije statistički vrlo

značajne i u slučaju adsorpcije jona bakra i adsorpcije jona cinka. Nakon toga je utvrđen nivo značajnosti između tretmana i rezultati su prikazani u tabelama 4.50. i 4.51.

Tabela 4.50. Upoređenje efikasnosti adsorpcije jona bakra različito modifikovanom piljevinom drveta topole

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	5%, 22°C	71,20	6	a	a
2	2%, 80°C	54,13	6	b	b
3	Nemodifik.	37,8	6	c	b

LSD .05 = 11,51

LSD .01 = 16,37

Tabela 4.51. Upoređenje efikasnosti adsorpcije jona cinka različito modifikovanom piljevinom drveta topole

Rang	Tretman	Sredina	Broj blokova	Značajnost razlike za nivo	
				0,05	0,01
1	2%, 80°C	61,37	6	a	a
2	5%, 22°C	55,8	6	a	a
3	Nemodifik.	10,22	6	b	b

LSD .05 = 18,71

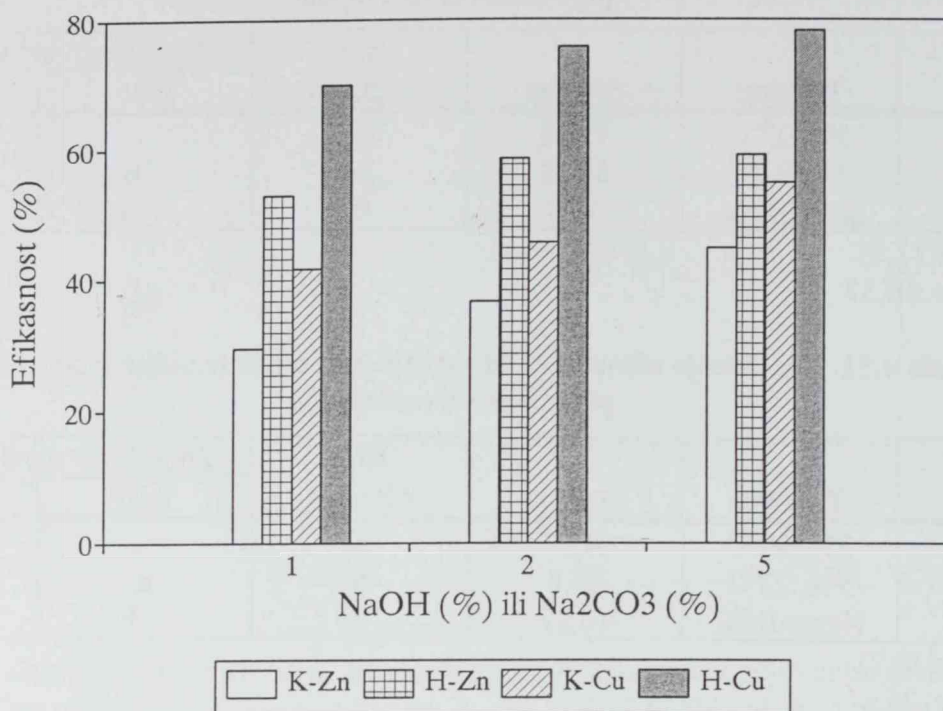
LSD .01 = 26,61

Na osnovu podataka iz tabele 4.51. se može zaključiti da je u odnosu na jone bakra, piljevina topole modifikovana na ambijentalnoj temperaturi, značajno efikasniji adsorbent i za nivo značajnosti 0,05 i 0,01, od nemodifikovanog drveta topole. U odnosu na jone cinka, piljevine drveta topole modifikovane na oba načina imaju značajnu prednost u odnosu na nemodifikovanu piljevinu, dok između različito modifikovanih piljevina nema statistički značajne razlike u efikasnosti adsorpcije jona cinka. Ovaj zaključak ne stoji ako se posmatraju adsorpcione izoterme prikazane na slici 4.19. ili vrednosti za q_m prikazane u tabeli 4.49. Detaljnijom analizom ovih naizgled protivrečnosti, može se zaključiti da je piljevina drveta topole modifikovana na ambijentalnoj temperaturi efikasnija za adsorpciju jona cinka iz vode sa manjom koncentracijom jona cinka (do 0,8 mmol/l) zbog većeg afiniteta ovako modifikovane piljevine prema jonima cinka od afiniteta piljevine drveta topole modifikovane na povišenoj temperaturi. Sa druge strane, za obradu vode sa većom koncentracijom jona cinka (preko 0,8 mmol/l) mnogo je efikasnija piljevina drveta topole modifikovana na povišenoj temperaturi, jer je u tom slučaju bolje iskorišćena mogućnost vezivanja ovih jona za povećani broj aktivnih mesta koji se na piljevini drveta otvara primenom ovakvog postupka modifikacije.

Ovim ogledima je dokazano da se alkalna modifikacija piljevine drveta topole može uspešno izvršiti i na nižoj temperaturi, čime je potvrđena pretpostavka do koje se došlo na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.16., da temperatura pri modifikaciji nema većeg uticaja na adsorpcione osobine piljevine drveta topole.

Modifikacija piljevine drveta topole izvedena je i rastvorom natrijum karbonata, umesto natrijum hidroksida. Zbog rastvorljivosti natrijum karbonata, modifikacija je rađena sa 1, 2 i 5% rastvorom ove soli, na ambijentalnoj temperaturi, u trajanju od šest sati. Ovako dobijeni modifikati drveta topole su primenjeni kao adsorbenti jona bakra ili cinka iz vode koja je sadržala oko 0,8 mmol/l jona teških metala, i pri ostalim uslovima adsorpcije ovih jona

kao u prethodnim oglecima. Efikasnost adsorpcije jona teških metala piljevinom drveta topole modifikovanom rastvorom natrijum karbonata, prikazana je na slici 4.20. i upoređena sa efikasnošću nemodifikovane piljevine i piljevine modifikovane rastvorom natrijum hidroksida pod istim uslovima.



Slika 4.20. Uticaj vrste sredstva za modifikaciju piljevine drveta topole na efikasnost adsorpcije jona teških metala; K - modifikacija Na₂CO₃, H - modifikacija NaOH

Na slici 4.18. se vidi da se tretmanom piljevine topole rastvorom natrijum hidroksida postiže veće poboljšanje efikasnosti adsorpcije tako dobijenim modifikatima, nego ako se kao reagens primeni natrijum karbonat. Međutim, i modifikacija rastvorom natrijum karbonata dovodi do značajnog povećanja efikasnosti adsorpcije, pri čemu povećanje koncentracije rastvora za modifikaciju ima pozitivan uticaj na efikasnost adsorpcije tako dobijenim modifikatima. U odnosu na adsorpciju jona bakra nemodifikovanom topolom (Slika 4.4.), efikasnost adsorpcije piljevinom topole modifikovanom natrijum karbonatom je veća oko 2,5 puta, a u odnosu na jone cinka oko 9 puta (ako se za račun uzima efikasnost piljevine modifikovane 5% rastvorom natrijum karbonata).

Do manjeg povećanja efikasnosti adsorpcije modifikata tretiranih rastvorom natrijum karbonata u odnosu na one tretirane rastvorom natrijum hidroksida, verovatno između ostalog dolazi i zbog toga što se rastvor za modifikaciju sa natrijum karbonatom bolje ispira iz piljevine nakon modifikacije. To se vidi preko promene pH vrednosti model vode nakon adsorpcije jona teških metala koje su prikazane u tabeli 4.52.

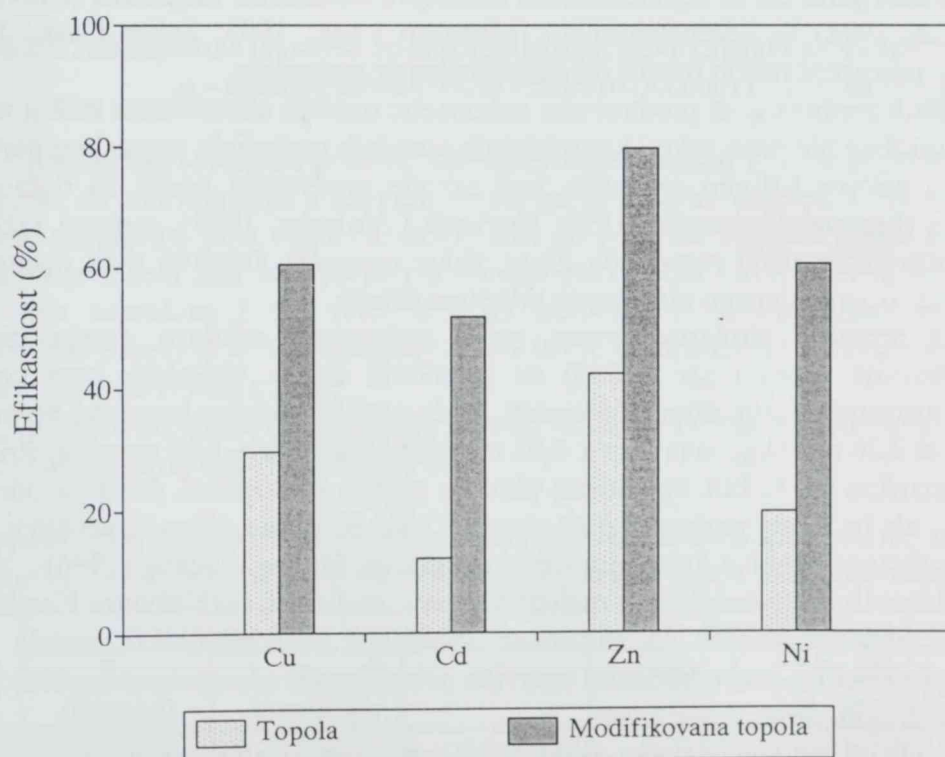
Tabela 4.52. Promena pH model vode nakon adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole modifikovanom natrijum karbonatom

Adsorbent	Početni pH	pH nakon adsorpcije piljevinom modifikovanom rastvorom Na ₂ CO ₃ koncentracije		
		1%	2%	5%
Topola	3,97	4,68	4,82	4,98

Podaci prikazani u tabeli 4.52. pokazuju da do izvesnog povećanja pH vrednosti model vode nakon adsorpcije, ipak dolazi, ali je ono znatno manje nego u slučaju primene piljevine topole modifikovane rastvorom natrijum hidroksida (Tabela 4.46.). Takođe se vidi da se sa povećanjem koncentracije rastvora za modifikaciju povećava u maloj meri pH model vode nakon adsorpcije.

Posebno je povoljno kod primene rastvora natrijum karbonata, kao sredstva za modifikaciju piljevine drveta, što se nakon modifikacije ovim reagensom dobija manje alkalna otpadna voda nego u slučaju primene natrijum hidroksida. Naime, pri primeni 5% rastvora natrijum karbonata kao sredstva za modifikaciju dobija se otpadna voda od modifikacije čiji je pH =11, a alkalitet 48000 mgCaCO₃/l, dok se pri primeni 5% rastvora natrijum hidroksida dobija otpadna voda sa pH=13, i alkalitetom od 96000 mgCaCO₃/l. Manji alkalitet otpadne vode znači i manji utrošak sredstva za neutralizaciju i manje troškove za oko 50% u odnosu na troškove neutralizacije otpadne vode sa natrijum hidroksidom. Ova činjenica daje nesumnjivu prednost primeni natrijum karbonata za modifikaciju piljevine drveta. Međutim, natrijum karbonat može biti skuplji od natrijum hidroksida i, pored toga, njegovom primenom se postižu nešto slabiji rezultati povećanja efikasnosti adsorpcije jona teških metala čime prethodno navedena prednost unekoliko gubi na značaju. U svakom slučaju se i natrijum karbonat može preporučiti za modifikaciju piljevine drveta topole u cilju poboljšanja njenih adsorpcionih karakteristika.

Piljevina drveta topole, modifikovana 2% rastvorom natrijum hidroksida na 80°C u trajanju od 2 sata, primenjena je kao adsorbent različitih teških metala (u količini 5 g/l), pojedinačno, iz model vode koja je sadržala oko 0,8 mmol/l jona metala i odgovarajuće vrednosti pH (kao u poglavlju 4.1.1.). Rezultati efikasnosti adsorpcije jona nikla, bakra, cinka i kadmijuma, ovako modifikovanom piljevinom drveta topole su upoređeni sa efikasnošću adsorpcije ovih jona, pod istim uslovima, nemodifikovanom piljevinom drveta topole prikazani su na slici 4.21.



Slika 4.21. Uporedni prikaz efikasnosti adsorpcije jona teških metala nemodifikovanom i modifikovanom piljevinom drveta topole

Sa slike 4.21. se vidi da se ovakvim načinom modifikacije piljevine drveta topole postiže značajno povećanje efikasnosti adsorpcije svih ispitivanih teških metala. Pri tome je povećanje efikasnosti veće za one teške metale koji se nemodifikovanom piljevinom drveta topole slabije adsorbuju. Tako se efikasnost adsorpcije jona nikla povećava za oko 3 puta, a jona kadmijuma čak za oko 4 puta, dok je povećanje efikasnosti adsorpcije jona bakra i cinka (sa kojima su vršeni prethodni ogledi ocenjivanja efikasnosti pojedinih postupaka modifikacije) "samo" 2 puta. Dakle, u slučaju da otpadna voda koju je potrebno obraditi, sadrži teške metale koji se slabo adsorbuju nemodifikovanom piljevinom drveta, primena modifikacije piljevine može biti sasvim opravdana.

4.2.2.2. Modifikacija piljevine mekog drveta kiselinom

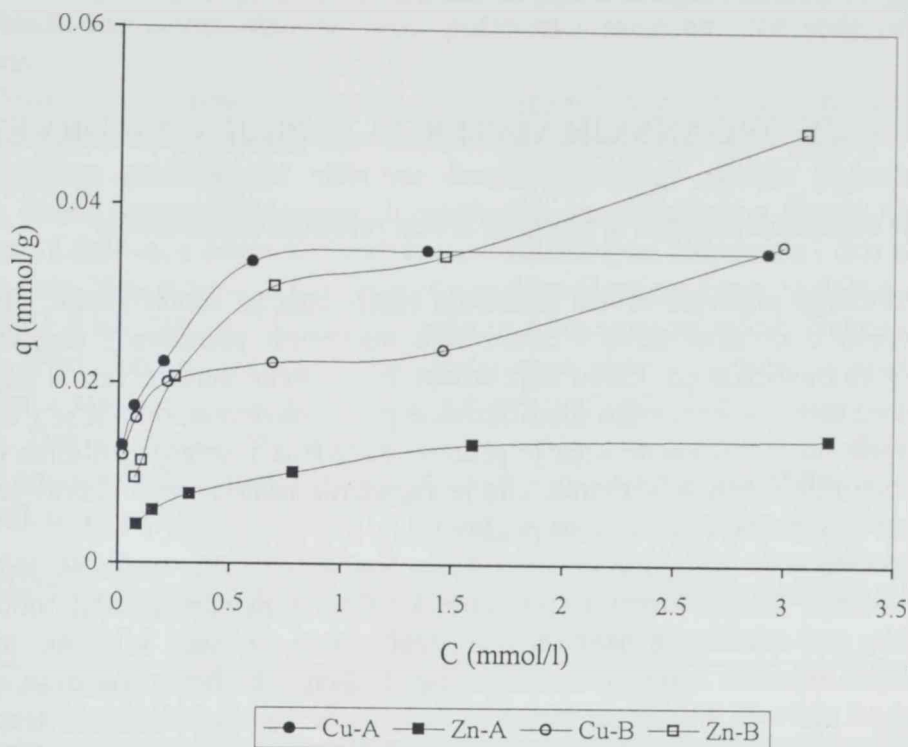
U ogleđima koji su opisani u poglavljima 4.2.1.2., 4.2.1.3. i 4.2.2.1. je ispitivana mogućnost poboljšanja adsorpcionih karakteristika piljevine drveta delovanjem rastvora alkalije. Ovaj postupak je primenjen zbog toga što je rastvor natrijum hidroksida poznat kao reagens za ograničeno bubrenje celuloze, čijim dejstvom se oslobađaju fibrili celuloze i povećava specifična površina lignoceluloznih supstrata. Postoje i drugi postupci kojima se može izmeniti struktura drveta i na taj način poboljšati dostupnost ili povećati broj aktivnih mesta na kojima bi se mogla izvršiti adsorpcija teških metala. Jedan od takvih postupaka je delovanje na lignocelulozni supstrat mangan oksidom u natrijum oksalatnom puferu, što predstavlja simulaciju dejstva gljiva bele truleži na drvo u prirodnim uslovima. Delovanjem ovih gljiva dolazi do delignifikacije i, u izvesnoj meri razrušavanja čak i polisaharida, pri čemu se dobija belo i meko drvo (Fengel i Wegener, 1984). Međutim, abiotičkim delovanjem na drvo mangan oksidom se postiže tek minimalni efekat u odnosu na delovanje gljiva, mada se pod mikroskopom primećuje izvesna promena strukture ćelija sržnih zraka drveta (Lequart i sar., 1998; Hames i sar., 1998). Ovakvi modifikati nisu ispitivani kao adsorbenti teških metala, ali je ustanovljeno da se lignocelulozni materijal, delimično razgrađen delovanjem gljiva (Kokorevics, 1998) ili kompostiranjem (Marzotto i sar., 1993; Salim i sar., 1994), pokazao kao bolji adsorbent teških metala od nerazgrađenog materijala.

Od hemijskih sredstava, za predtretman nekonvencionalnih adsorbenata teških metala (kako otpadne mikrobne biomase, tako i kompleksnih otpadnih materijala organskog porekla), primenjivani su i rastvor kalijum rodanida, koji takođe predstavlja agens za ograničeno bubrenje celuloze (Stevanović Janežić, 1993; Kuyucak i Volesky, 1989), rastvori različitih mineralnih kiselina ili organski rastvarači. Zbog širine mogućih dejstava ovih agenasa, u ovom radu je ispitano samo dejstvo kiseline na piljevinu drveta.

Značajnije promene strukture drveta, pa i rastvaranje celuloze, mogu izazvati koncentrovane kiseline. Baes i sar. (1996) su ustanovili da se vlaknima kore kokosa, tretiranim koncentrovanom sumpornom kiselinom, može postići značajan kapacitet adsorpcije npr. jona bakra od 2,26 mmol/g, jona olova 4,62 mmol/g i jona nikla 1,86 mmol/g. Primena koncentrovanih kiselina može biti opravdana ukoliko se tim postupkom dobijaju određeni derivati celuloze, ali je takav postupak ipak preskup ako se njime samo u izvesnoj meri poboljšavaju adsorpcione osobine lignoceluloznog materijala. Huang i Huang (1996) i Yetis i sar. (2000) su ustanovili da se tretmanom različitih plesni, različitim razblaženim kiselinama, postižu i različiti efekti u odnosu na efikasnost adsorpcije različitih teških metala ovim modifikatima. Neke kiseline, pod određenim uslovima poboljšavaju adsorpcione osobine nekih plesni, dok ih kod drugih plesni pogoršavaju.

U ovom radu je ispitano dejstvo razblažene sumporne kiseline na piljevinu drveta topole. Modifikacija je izvedena 0,5% rastvorom sumporne kiselina. Ova koncentracija je odabrana jer su sumpornom kiselinom te koncentracije i formaldehidom modifikovane piljevine tvrdih lišćara. Postupak modifikacije kiselinom je opisan u poglavlju 3.2.3.

Piljevina drveta topole modifikovana kiselinom je primenjena kao adsorbent jona bakra ili cinka iz model vode sa različitom koncentracijom jona teških metala. Ostali uslovi rada su bili kao u prethodnim ogledima adsorpcije jona bakra i cinka. Na osnovu dobijenih rezultata su konstruisane krive adsorpcionih izotermi za adsorpciju jona bakra i cinka piljevinom modifikovanom kiselinom i upoređene sa adsorpcionim izotermama za nemodifikovanu piljevinu drveta topole, što je prikazano na slici 4.22.



Slika 4.22. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona teških metala piljevinom drveta topole, A - nemodifikovanom, B - modifikovanom kiselinom

Upoređujući adsorpcione krive nemodifikovane i modifikovane piljevine topole, može se primetiti da modifikacija kiselinom smanjuje efikasnost adsorpcije jona bakra, dok se efikasnost adsorpcije jona cinka povećava dva do tri puta. Afinitet piljevine drveta topole modifikovane kiselinom, veći je prema jonima bakra, kao i kod nemodifikovane piljevine topole, kao uostalom i na svim drugim ispitivanim adsorbentima. Kapacitet ovako modifikovane piljevine je veći za jone cinka, što je u suprotnosti sa situacijom na nemodifikovanoj piljevini drveta topole.

Na osnovu podataka prikazanih na slici 4.22. su određene konstante u jednačinama adsorpcionih izotermi i date su u tabeli 4.53.

Tabela 4.53. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi za adsorpciju jona teških metala iz vode piljevinom drveta topole, modifikovanom kiselinom

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	1/n	r^2
Cu	4,314	0,036	0,945	0,0115	0,19	0,938
Zn	2,296	0,052	0,976	0,0052	0,43	0,969

Upoređujući relevantne parametre za adsorpciju jona bakra i cinka nemodifikovanom (Tabela 4.1.) i piljevinom modifikovanom kiselinom (Tabela 4.53.), može se zaključiti da se postupkom modifikacije kiselinom pogoršavaju adsorpcione karakteristike piljevine topole u odnosu na jone bakra, dok se poboljšavaju u odnosu na jone cinka, koji se inače na nemodifikovanoj piljevini vrlo slabo adsorbuju. S obzirom da se modifikacijom kiselinom nije dobila piljevina posebno poboljšanih adsorpcionih karakteristika, dalja ispitivanja u ovom pravcu nisu rađena.

4.2.3. IZLUŽIVANJE ORGANSKIH MATERIJA IZ PILJEVINE DRVETA

4.2.3.1. Izluživanje organskih materija iz piljevine drveta prilikom modifikacije

Prilikom tretiranja piljevina drveta različitim rastvorima za modifikaciju, dolazi do degradacionih procesa u drvnom tkivu i izluživanja rastvornih polimera i degradacionih produkata u rastvor za modifikaciju. Usled toga dolazi do promene mase drveta u odnosu na polaznu masu. Nakon modifikacije, osim modifikovane piljevine drveta, dobija se i određena količina otpadne vode od modifikacije koja je prilično zagađena i izvesna količina otpadne vode od ispiranja modifikovanog adsorbenta, čije je zagađenje nešto manje. Kakav je značaj ovih pratećih pojava biće razmotreno u ovom poglavlju.

Prilikom modifikacije piljevine tvrdih lišćara formaldehidom, meša se jedan deo piljevine drveta sa deset delova rastvora sumporne kiseline koncentracije 0,2 mol/l i 2,5 delova formaldehida, pod određenim uslovima. To znači da se na svaki kilogram piljevine dobija oko 12,5 litara otpadne vode od modifikacije. Nakon određenog vremena dejstva, piljevina se odvoji od rastvora i zatim se ispira sa četiri puta većom količinom destilovane vode u odnosu na količinu rastvora za modifikaciju. Na taj način se po jednom kilogramu piljevine dobija oko 50 litara otpadne vode od ispiranja piljevine nakon modifikacije. Ako je pretpostavka da se otpadne vode od modifikacije i ispiranja ne bi odvojeno tretirale, nakon modifikacije bi se dobila zbirna otpadna voda u količini od oko 62,5 litara po kilogramu piljevine. Sastav ovih otpadnih voda, dobijenih nakon modifikacije piljevine drveta bagrema i hrasta prikazan je u tabeli 4.54.

Tabela 4.54. Rezultati analize otpadnih voda od modifikacije piljevine tvrdih lišćara formaldehidom

Piljevina drveta	Otpadna voda	HPK (mgO ₂ /l)	Formaldehid (g/100 ml)	Kiselost (mgCaCO ₃ /l)
Bagrem	- od modifikacije	108970	11,45	8675
	- od ispiranja	4769	0,324	375
	- zbirna	28370	2,015	2010
Hrast	- od modifikacije	105124	10,24	8900
	- od ispiranja	4512	0,243	305
	- zbirna	26922	1,733	2430
Rastvor za modifikaciju		101280	2,703	8320

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.54. se vidi da su otpadne vode od modifikacije veoma zagađene, jer je i rastvor za modifikaciju dosta koncentrovan. Usled izluživanja organskih materija iz drveta, HPK otpadne vode povećava se u slučaju bagrema za oko 7,5%, a u slučaju hrasta samo za oko 4% u odnosu na HPK samog rastvora za

modifikaciju. Sadržaj formaldehida u otpadnoj vodi od modifikacije se prividno povećava u odnosu na sadržaj u rastvoru za modifikaciju. Razlog ovome je što metoda određivanja formaldehida, koja je primenjivana, nije selektivna, nego se takvom metodom mogu oksidovati i druge aldehidne i -OH grupe (osim fenolnih), te su i različite druge organske materije koje se izlužuju u vodu, obuhvaćene ovim određivanjem.

S obzirom na nivo zagađenja otpadnih voda od modifikacije, potrebno bi bilo razmotriti da li je pogodnije da se one, pošto ih ima u manjoj količini, odvojeno tretiraju, ili da na obradu ide zbirna otpadna voda, pošto su i same otpadne vode od ispiranja dosta opterećene.

Prilikom modifikacije piljevine tvrdih lišćara postupkom sa formaldehidom, dolazi do zanemarljive promene mase piljevine u odnosu na masu pre modifikacije.

Prilikom modifikacije piljevine drveta rastvorom alkalije pomeša se jedan deo piljevine drveta, nemodifikovanog ili prethodno modifikovanog formaldehidom u kiseloj sredini, sa 15 delova, u ovom slučaju 5% rastvora natrijum hidroksida i drži na temperaturi od 80°C dva sata. Nakon toga se piljevina odvoji filtracijom pri čemu se dobija otpadna voda od modifikacije u količini od 15 litara po jednom kilogramu piljevine. Nakon toga se piljevina ispira sa četiri puta većom količinom destilovane vode u odnosu na količinu rastvora za modifikaciju, tako da se dobija oko 60 litara otpadne vode od ispiranja po jednom kilogramu piljevine. Dakle, zbirne otpadne vode bi se dobilo oko 75 litara po kilogramu piljevine. Rezultati analiza ovih otpadnih voda, dobijenih nakon alkalne modifikacije različitih piljevina drveta, prikazani su u tabeli 4.55.

Tabela 4.55. Rezultati analize otpadnih voda od modifikacije različitih piljevina drveta rastvorom alkalije

Piljevina drveta	Otpadna voda	HPK (mgO ₂ /l)	Alkalitet (mgCaCO ₃ /l)
Topola	- od modifikacije	26270	95750
	- od ispiranja	1338	6250
	- zbirna	6163	20050
Jela	- od modifikacije	12377	71500
	- od ispiranja	606	5250
	- zbirna	2728	16450
Bagrem	- od modifikacije	34340	99750
	- od ispiranja	1605	5875
	- zbirna	8331	25000
Bagrem ¹	- od modifikacije	27533	72000
	- od ispiranja	1010	4000
	- zbirna	7527	14900
Hrast	- od modifikacije	27025	85500
	- od ispiranja	1239	4725
	- zbirna	6421	20250
Hrast ¹	- od modifikacije	22734	70500
	- od ispiranja	985	3200
	- zbirna	5708	14400
Rastvor za modifikaciju		10,1	102250

¹ Piljevina prethodno modifikovana postupkom sa formaldehidom.

Opterećenje otpadnih voda od modifikacije alkalijom je oko četiri puta manje nego opterećenje otpadnih voda od modifikacije formaldehidom. Ako se uporede podaci prikazani u tabelama 4.54. i 4.55. vidi se da je u slučaju modifikacije alkalijom HPK otpadne vode od modifikacije približno jednak vrednosti HPK zbirne otpadne vode od modifikacije formaldehidom, koje ima oko četiri puta više. Ovo, pored ostalog, predstavlja veliku prednost modifikacije alkalijom u odnosu na modifikaciju formaldehidom. Iz piljevine drveta tvrdih lišćara i topole se izlužuje mnogo više organskih materija prilikom alkalne modifikacije, nego u slučaju jele. To odgovara odnosima sadržaja ekstrakta u ispitivanim vrstama drveta, koji su prikazani u tabeli 3.2. Piljevine tvrdog drveta koje su prethodno tretirane formaldehidom izlužuju oko 10% manje organskih materija u poređenju sa netretiranim drvetom. Ta razlika odgovara količini organskih materija koje su već ekstrahovane u prethodnom tretmanu sa formaldehidom. Takođe je i smanjenje alkaliteta u otpadnoj vodi, u odnosu na alkalitet rastvora za modifikaciju, veće kada se tretiraju piljevine drveta prethodno modifikovane formaldehidom u kiseloj sredini, što je i bilo za očekivati. Međutim, interesantno je da i pri modifikaciji piljevine jele dolazi do značajnijeg smanjenja alkaliteta otpadne vode u odnosu na rastvor za modifikaciju. Razlike u ponašanju jele kao četinarara i lišćarskih vrsta drveta potiču od njihovih razlika u građi i hemijskom sastavu.

U slučaju modifikacije piljevine alkalijom je preporučljivo, ukoliko je moguće, posebno tretirati otpadnu vodu od modifikacije, umesto da se ona meša sa vodom od ispiranja i tek onda prečišćava. Otpadna voda od ispiranja nije previše opterećena, te se može odmah podvrgnuti npr. aerobnoj obradi. Ukoliko se za modifikaciju piljevine primeni rastvor alkalije manje koncentracije, što je razjašnjeno ogledima opisanim u poglavljima 4.2.1.2. i 4.2.2.1., alkalitet otpadne vode će biti niži i biće potrebno manje sredstva za neutralizaciju.

Prilikom modifikacije piljevine rastvorom alkalije dolazi do izlučivanja značajne količine organskih materija u rastvor za modifikaciju, usled čega se masa piljevine značajno smanjuje. Smanjenje mase piljevine drveta usled modifikacije alkalijom je prikazano u tabeli 4.56.

Tabela 4.56. Smanjenje mase piljevine drveta usled modifikacije alkalijom

Piljevina drveta	Smanjenje mase (%)	Piljevina drveta	Smanjenje mase (%)
Topola	18,8	Jela	5,6
Bagrem	25,7	Hrast	21,7
Bagrem ¹	21,8	Hrast ¹	17,8

¹ Piljevina prethodno modifikovana postupkom sa formaldehidom.

Iz tabele 4.56. se vidi da usled modifikacije piljevine drveta alkalijom dolazi do značajnog smanjenja mase drveta, osim u slučaju drveta jele. Kod piljevine drveta topole i jele, sadržaj ekstrahovanih materija je sličan kao pri ekstrakciji sa 1% rastvorom natrijum hidroksida po standardnoj metodi (Tabela 3.2.), dok je kod tvrdih lišćara sa 5% rastvorom natrijum hidroksida ekstrahovano više organske materije nego sa 1% rastvorom. Smanjenje mase piljevine tvrdih lišćara tretiranih formaldehidom je nešto manje od smanjenja mase netretiranih tvrdih lišćara, zbog izlučivanja organskih materija u prethodnoj modifikaciji.

4.2.3.2. Izluživanje organskih materija iz piljevine drveta prilikom adsorpcije

Ispitivanje primene postupaka modifikacije je početo sa ciljem predupređenja izlučivanja organskih materija iz piljevine drveta u vodu prilikom adsorpcije. Kasnije je ispitivanje prošireno sa ciljem istovremenog poboljšanja adsorpcionih karakteristika piljevine drveta. Razmatranje efekta različitih načina modifikacije, različitih vrsta piljevine, prikazano

je u poglavljima 4.2.1. i 4.2.2. U ovom poglavlju će biti prikazano kakvi su efekti modifikacija piljevina drveta na izluživanje organskih materija u vodu prilikom adsorpcije. U tabeli 4.57. su prikazani rezultati analize sadržaja organskih materija u vodi nakon adsorpcije. Adsorpcija je rađena sa različitim nemodifikovanim i modifikovanim piljevinama drveta, koje su u model vodu, koja je sadržala oko 0,8 mmol/l jona bakra, dodavane u količini od 5 g/l. Vrednost pH model vode je podešena na 4, a vreme kontakta je 3 sata. U vodi nakon adsorpcije je određivan HPK i sadržaj tanina. Sadržaj tanina je utvrđen metodom za određivanje ukupnih polifenola - tanina i izražen je indirektno, u jedinicama optičke gustine. U tabeli 4.57. je prikazano smanjenje izluživanja organskih materija u vodu koje je posledica modifikacije piljevine.

Tabela 4.57. Sadržaj organskih materija u vodi nakon adsorpcije

Piljevina drveta	HPK (mgO ₂ /l)	Smanjenje HPK (%)	Tanini	Smanjenje tanina (%)
Topola	31,5		0,492	
Topola ¹	29,4	6,7	0,840	-70,7
Jela	81,9		0,780	
Jela ¹	63,0	23,1	1,578	-102,3
Bagrem	447,3		10,680	
Bagrem ¹	31,5	93,0	0,720	94,0
Bagrem ²	67,2	85,0	0,889	91,7
Bagrem ³	25,2	94,4	0,738	93,1
Hrast	327,6		3,780	
Hrast ¹	96,6	70,5	1,920	49,2
Hrast ²	90,6	72,3	0,410	89,2
Hrast ³	31,5	90,4	0,738	80,5

¹ Piljevina modifikovana alkalijom.

² Piljevina modifikovana formaldehidom.

³ Piljevina modifikovana formaldehidom i alkalijom.

Rezultata prikazani u tabeli 4.57. pokazuju da nemodifikovani tvrdi lišćari izlužuju u vodu zaista veliku količinu organskih materija. Na ove vrste piljevine veoma povoljno deluju svi tretmani, što se tiče smanjenja izluživanja organskih materija. Za piljevine mekih vrsta drveta se može reći da tretman alkalijom nije neophodan, jer ove vrste piljevine ne izlužuju velike količine organskih materija u vodu, pogotovo piljevina topole. Iako se modifikacijom alkalijom piljevine mekog drveta, u izvesnoj meri smanjuje ukupno izluživanje organskih materija u vodu, istovremeno se povećava izluživanje organskih materija iz grupe polifenola, koje verovatno potiču od ostataka razgrađenog lignina koji nije ispran iz piljevine nakon modifikacije.

Na kraju je urađen još jedan ogled koji doprinosi razmatranju zavisnosti izluživanja organskih materija iz drveta i efikasnosti adsorpcije. Naime joni bakra su iz model vode, koja je sadržala oko 0,8 mmol/l jona metala, adsorbovani:

- piljevinom drveta topole, bez prethodne pripreme,
- piljevinom drveta topole prethodno namočenom u bidestilovanoj vodi preko noći, izdvojenom iz vode filtracijom i nakon toga upotrebjenom kao adsorbent i
- piljevinom drveta topole "opranom" dva puta sa po 100 ml bidestilovane vode na 1 g piljevine, uz mućkanje u trajanju od 1 sat, nakon čega je piljevina izdvojena iz vode filtracijom, osušena na 50°C i kao takva primenjena u ogledima adsorpcije.

Adsorpcija je rađena u trajanju od 1 sat, početni pH je bio 3, a adsorbent je primenjen u količini 5 g/l. Nakon završene adsorpcije je određena preostala količina jona bakra i izračunata efikasnost adsorpcije i količina adsorbovanih jona. Rezultati su prikazani u tabeli 4.58.

Tabela 4.58. Efikasnost adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole pripremljenoj na različite načine

Piljevina topole	Netretirana	Namočena	Oprana
Efikasnost (%)	13,92	12,25	14,78
q (mg/g)	1,40	1,23	1,48
Povećanje q (%) [*]	-	-12,1	5,7

^{*} U odnosu na netretiranu piljevinu.

Iz tabele 4.58. se vidi da se, suprotno očekivanjima, prethodnim namakanjem piljevine, količina adsorbovanih jona nešto smanjuje. To verovatno znači da je u porama piljevine zaostalo rastvorene organske materije i/ili eventualno, da je došlo do takve hidratacije aktivnih grupa na površini (integracija molekula vode između lanaca celuloze, oblašnjenje u poglavlju 2.3.1.2.) koja u izvesnoj meri ometa vezivanje jona teških metala za površinu. Temeljnijim ispiranjem organskih materija iz piljevine drveta, u blagoj meri se povećava količina jona koji se adsorbuju po jedinici mase adsorbenta. Prisustvo materija koje se izlužuju iz piljevine drveta prilikom adsorpcije, koje je ovakvom pripremom piljevine svedeno na minimum, ne utiče, dakle, u velikoj meri na efikasnost adsorpcije.

Kao krajnji zaključak se može reći da se, što se tiče sprečavanja izluživanja organskih materija iz piljevine drveta u vodu, može preporučiti tretman alkalijom i to prvenstveno piljevina tvrdih lišćara. Tretman formaldehidom pre tretmana alkalijom nije neophodan. Uopšte, tretman formaldehidom se ne bi mogao preporučiti zbog sledećeg: iako se ovim tretmanom postiže smanjenje izluživanja organskih materija u vodu prilikom adsorpcije, njime se ne poboljšavaju adsorpcione osobine piljevine, a prilikom modifikacije se dobija veoma opterećena otpadna voda. Postupak pogotovo nije preporučljiv pošto je dokazano da se za iste svrhe može primeniti tretman rastvorom alkalije, koji je bolji u svakom pogledu, naročito što se tim postupkom u značajnoj meri poboljšava i efikasnost adsorpcije.

4.3. PRIRODA ADSORPCIJE JONA TEŠKIH METALA PILJEVINOM DRVETA, TEHNIČKOM CELULOZOM I KRAFT LIGNINOM

U poglavlju 4.1. su prikazana uobičajena ispitivanja odabranih adsorbentata u cilju određivanja njihove važne osobine - kapaciteta adsorpcije različitih teških metala iz vode. Ustanovljeno je da se teški metali sa različitom efikasnošću adsorbuju na pojedinim ispitivanim adsorbentima, pri čemu su razmatrani i verovatni mehanizmi adsorpcije.

U ovom poglavlju će se dodatno razmotriti priroda adsorpcije jona teških metala na ispitivanim adsorbentima na osnovu detaljnijeg ispitivanja sistemskih parametara koji imaju uticaj na adsorpciju i izvođenjem ogleada koji direktno ukazuju na mehanizam adsorpcije.

4.3.1. UTICAJ SISTEMSKIH PARAMETARA NA ADSORPCIJU TEŠKIH METALA

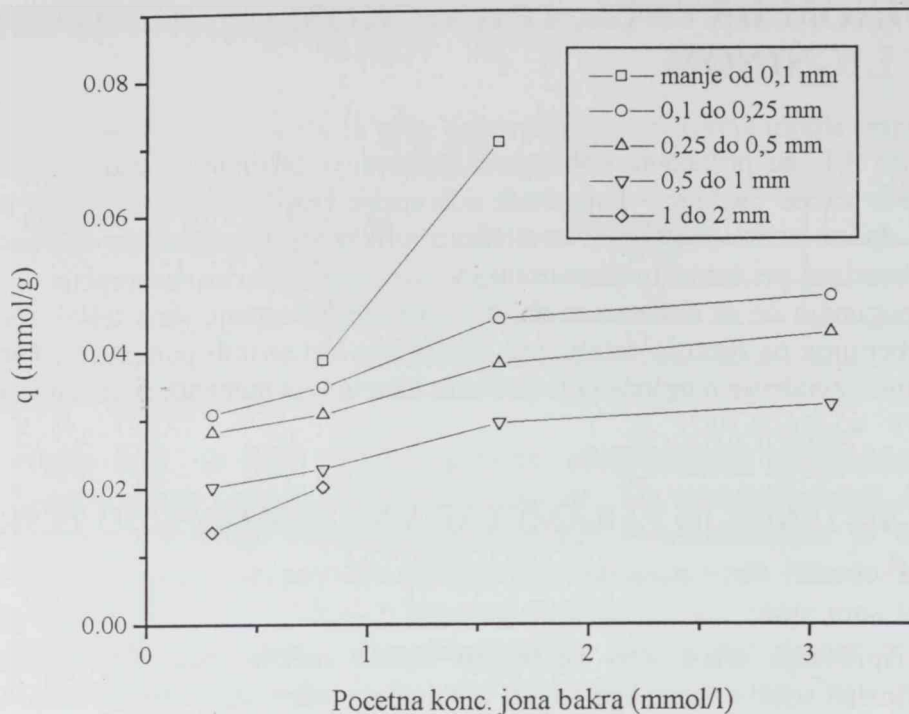
Prilikom ispitivanja efikasnosti adsorpcije teških metala različitim adsorbentima neophodno je definisati uslove rada, kao što su npr. odnos adsorbent : model voda, veličina čestica adsorbenta, početni pH, vreme kontakta, temperatura na kojoj se odvija adsorpcija i brzina mućkanja, jer svi oni imaju manji ili veći uticaj na dobijene rezultate. U ogledima je primenjivano intenzivno mućkanje, i s obzirom da npr. povećanje intenziteta mućkanja za oko dva puta, nema značajnog efekta na efikasnost adsorpcije (Ho i McKay, 1999), ovaj parametar nije posebno proučavan. U poglavlju 4.1.1. su ispitivani samo uticaj početnog pH model vode i vreme kontakta adsorbenta i model vode, na efikasnost adsorpcije različitih teških metala u cilju usvajanja vrednosti koje će se primenjivati u ogledima ispitivanja efikasnosti različitih adsorbentata. Zbog toga su urađena ispitivanja i drugih parametara koji mogu imati uticaj na efikasnost adsorpcije teških metala. Rezultati ovih ispitivanja su prikazani u narednim poglavljima.

4.3.1.1. Uticaj veličine čestica adsorbenta

Prilikom obrade drveta se dobija piljevina različitog granulometrijskog sastava, u zavisnosti od vrste drveta, načina obrade i vrste primenjenog alata. Da bi se izbegla primena nehomogenih uzoraka u ogledima adsorpcije teških metala iz model vode, koji su prikazani u poglavljima 4.1. i 4.2., piljevine su prethodno prosejane kroz sita i za oglede je korišćena frakcija 0,5-1 mm, kao što je objašnjeno u poglavlju 3.1.1.

U cilju utvrđivanja uticaja veličine čestica adsorbenta na efikasnost adsorpcije teških metala iz vode, piljevina drveta topole je prosejavana kroz sita sa otvorima od 0,1, 0,25, 0,5, 1 i 2 mm. Za oglede su korišćene ovako dobijene frakcije, koje su primenjene za adsorpciju jona bakra iz model vode sa različitom početnom koncentracijom jona metala. Početni pH je bio 4, vreme kontakta 3 sata, a adsorbent je primenjivan u količini 5 g/l. Rezultati ovih ogleada su prikazani na slici 4.23.

Sa slike 4.23. se vidi da je piljevina sa manjim veličinama čestica efikasniji adsorbent, što je normalno jer je za adsorpciju u tom slučaju na raspolaganju veća površina u odnosu na jedinicu mase adsorbenta. Izgled dijagrama ukazuje da je drvena masa sa ovim veličinama čestica, uslovno rečeno, homogene strukture.



Slika 4.23. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona bakra piljevinom drveta topole, različitih veličina čestica

Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj jednačini adsorpcione izoterme određene su na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.23., i date su u tabeli 4.59.

Tabela 4.59. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi za adsorpciju jona bakra iz vode različitim frakcijama piljevine drveta topole

Veličina čestica (mm)	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	$1/n$	r^2
0,1-0,25	5,382	0,051	0,996	0,0203	0,15	0,939
0,25-0,5	4,829	0,045	0,995	0,0187	0,17	0,934
0,5-1,0	4,124	0,034	0,996	0,0118	0,19	0,952

Rezultati iz tabele 4.59. ukazuju da se kapacitet adsorbenta i intenzitet adsorpcije povećavaju sa smanjenjem veličine čestica adsorbenta. To je u saglasnosti sa rezultatima AlAsheh i Duvnjak (1997a), kod kojih su odnosi u kapacitetima adsorpcije jona kadmijuma korom bora različite granulacije, sasvim slični odnosima dobijenim u ovom radu, a isto se može reći i za rezultate adsorpcije jona bakra piljevinom mango drveta različite granulacije (Ajmal i sar., 1998). Može se takođe zapaziti da se adsorpcija jona bakra, u svim slučajevima bolje opisuje Langmuir-ovom adsorpcionom izotermom, što znači da je površina i sitnijih i krupnijih čestica piljevine iste strukture.

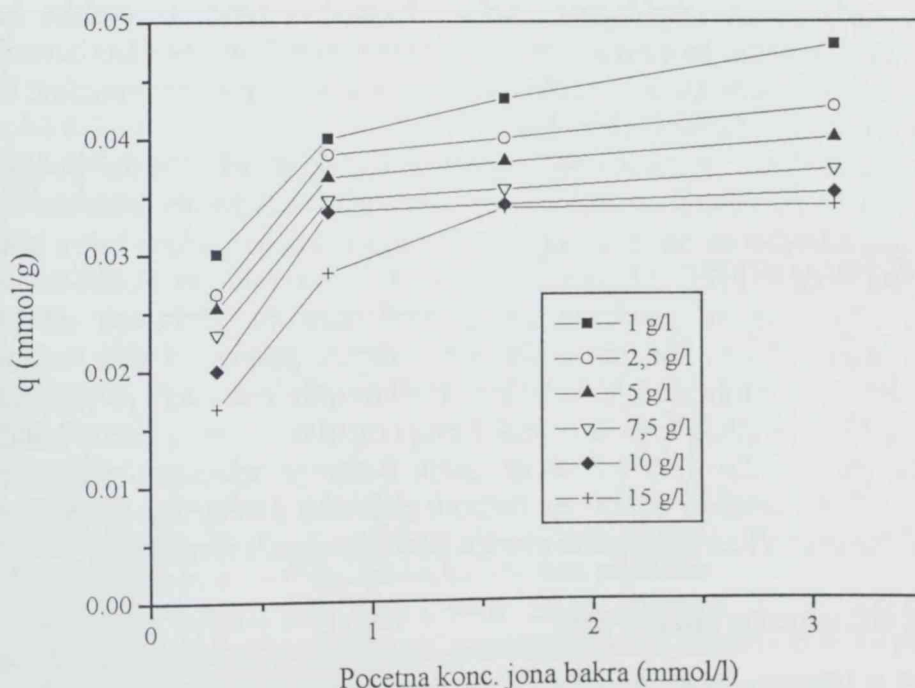
Primećuje se izvesno odstupanje adsorpcione izoterme dobijene u ogledu sa piljevinom drveta čija je veličina čestica manja od 0,1 mm, u smislu značajnijeg povećanja

količine adsorbovanih jona bakra u odnosu na piljevine drveta sa većim česticama. To govori da unutrašnjost većih čestica nije sasvim dostupna jonima metala, te da maksimalnim razrušavanjem drvnog tkiva i ćelijski zidovi u unutrašnjosti čestica postaju dostupni za adsorpciju jona teških metala.

Dakle, za primenu piljevine drveta za šaržnu adsorpciju teških metala iz vode poželjno je raditi sa što sitnijom piljevinom drveta, ali se mora obratiti pažnja da u tom slučaju izdvajanje tako sitnih čestica piljevine drveta iz vode ne postane problem. U laboratorijskim uslovima gde je piljevina drveta izdvajana iz vode filtracijom kroz guč G3 pomoću vakuum pumpe, nije primećena razlika u brzini ceđenja prilikom primene piljevina drveta različitih veličina čestica, što ne znači da se pri manipulaciji sa velikim količinama veoma sitne piljevine to ne bi moglo javiti kao problem. Inače, piljevina drveta se lako pomera u vodi i prenosi strujom vode, pošto pojedinačne čestice nemaju tendenciju međusobnog slepljivanja.

4.3.1.2. Uticaj količine adsorbenta

Prilikom upoređivanja piljevina različitih vrsta drveta za adsorpciju različitih teških metala iz vode, adsorpcione izoterme su dobijene iz ogleđa u kojima su adsorbenti primenjivani u količini od 5 g/l. Međutim, ukoliko se primeni različita količina adsorbenta, za adsorpciju je na raspolaganju različita površina. U tom slučaju je logično da se dobiju različiti rezultati za maksimalni kapacitet adsorbenta. Koliki je uticaj količine primenjenog adsorbenta na parametre adsorpcionih izotermi ispitano je sledećim ogleđom. Različite količine piljevine drveta topole, sa veličinama čestica 0,5-1 mm, su dodavane u istu količinu model vode sa različitim početnim koncentracijama jona bakra. Početni pH je bio 4, a vreme kontakta 3 sata. Rezultati ogleđa su prikazani na slici 4.24.



Slika 4.24. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona bakra različitom količinom piljevine drveta topole

Sa slike 4.24. se vidi da je količina adsorbovanih jona bakra manja po jedinici mase u slučaju kada se primeni veća količina adsorbenta, što je i normalno. Na osnovu podataka sa iste slike određene su konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj jednačini adsorpcione izoterme, i prikazane u tabeli 4.60.

Tabela 4.60. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi za adsorpciju jona bakra iz vode različitom količinom piljevine drveta topole

Količina (g/l)	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	1/n	r^2
1	4,542	0,051	0,999	0,0177	0,19	0,949
2,5	6,641	0,045	0,999	0,0172	0,18	0,843
5	9,336	0,041	0,999	0,0180	0,16	0,842
7,5	12,01	0,038	0,999	0,0183	0,16	0,825
10	14,98	0,036	0,999	0,0157	0,17	0,768
15	14,18	0,035	0,999	0,0134	0,20	0,900

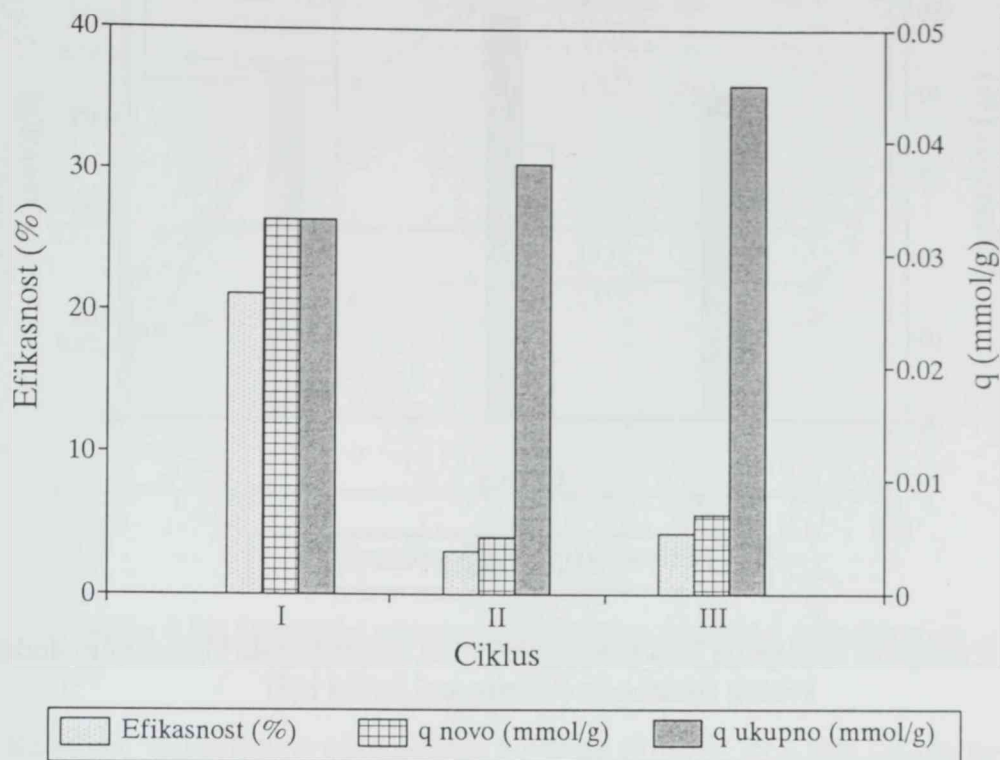
Prema rezultatima iz tabele 4.60. bi se reklo da se sa povećanjem količine adsorbenta prividno smanjuje njegov maksimalni kapacitet, a u stvari adsorbent poseduje još izvestan broj nezaposednutih aktivnih mesta koja se u tom slučaju ne iskazuju. Pogonska sila koja dovodi do prelaska adsorbata iz rastvora na površinu adsorbenta je razlika u koncentraciji, sve do uspostavljanja ravnoteže. Kada je na raspolaganju manja kontaktna površina (manja količina adsorbenta) na nju se, po jedinici površine, veže velika količina adsorbata, ali u ravnotežnom stanju velika količina adsorbata ostaje i u rastvoru jer nema dovoljno raspoloživih aktivnih mesta za njegovo vezivanje, tako da je efikasnost adsorpcije mala. U obrnutom slučaju, kada je na raspolaganju velika kontaktna površina (velika količina adsorbenta) na njoj postoji veliki broj raspoloživih aktivnih mesta, količina adsorbovanih jona će biti manja po jedinici površine ali je ona tada u ravnoteži sa malom koncentracijom tih jona u rastvoru, tako da je efikasnost adsorpcije velika.

Dakle, za određivanje maksimalnog kapaciteta nekog adsorbenta potrebno je uspostaviti što veći odnos koncentracije jona u vodi prema masi adsorbenta, odnosno raditi sa što manjom količinom adsorbenta. Sa druge strane, efikasnost uklanjanja jona bakra iz vode je veća kada se primeni veća količina adsorbenta, ali je on u tom slučaju slabije iskorišćen. Naime, efikasnost adsorpcije se povećava za 8,5-10,5 puta (u zavisnosti od početne koncentracije jona bakra), ako se količina dodatog adsorbenta poveća 15 puta, odnosno sa 1 g/l na 15 g/l. Istovremeno, u tom slučaju, količina adsorbovanih jona bakra po jedinici mase adsorbenta opada za 45-25%. Zbog toga je u praksi preporučljivo raditi sa većim količinama adsorbenta, ukoliko ga ima dovoljno na raspolaganju i ako je adekvatno rešeno pitanje njegovog odlaganja. To se svakako odnosi na nativnu piljevinu drveta dok se kod primene modifikovane piljevine drveta kao adsorbenta moraju dobro izvagati svi troškovi.

4.3.1.3. Mogućnost višestepenog šaržnog rada

Efikasnost adsorpcije kod šaržnog rada se povećava ukoliko se adsorpcija odvija višestepeno. Da li se adsorbenti kao što je piljevina drveta, mogu koristiti za višestepeni rad ispitano je u narednim oglecima. U model vodu koja sadrži oko 0,8 mmol/l jona bakra i u kojoj je početni pH 5, data je piljevina drveta topole u količini od 5 g/l i izvedeno je mućkanje u trajanju od 3 sata. Nakon toga je piljevina odvojena filtracijom i primenjena kao adsorbent u svežoj model vodi, pod istim uslovima rada. Nakon drugog ciklusa, ovaj postupak

je ponovljen još jedanput. U vodi nakon filtracije, posle I, II i III ciklusa je određena preostala koncentracija jona bakra i izračunata količina adsorbovanog metala po jedinici mase adsorbenta. Rezultati su prikazani na slici 4.25.



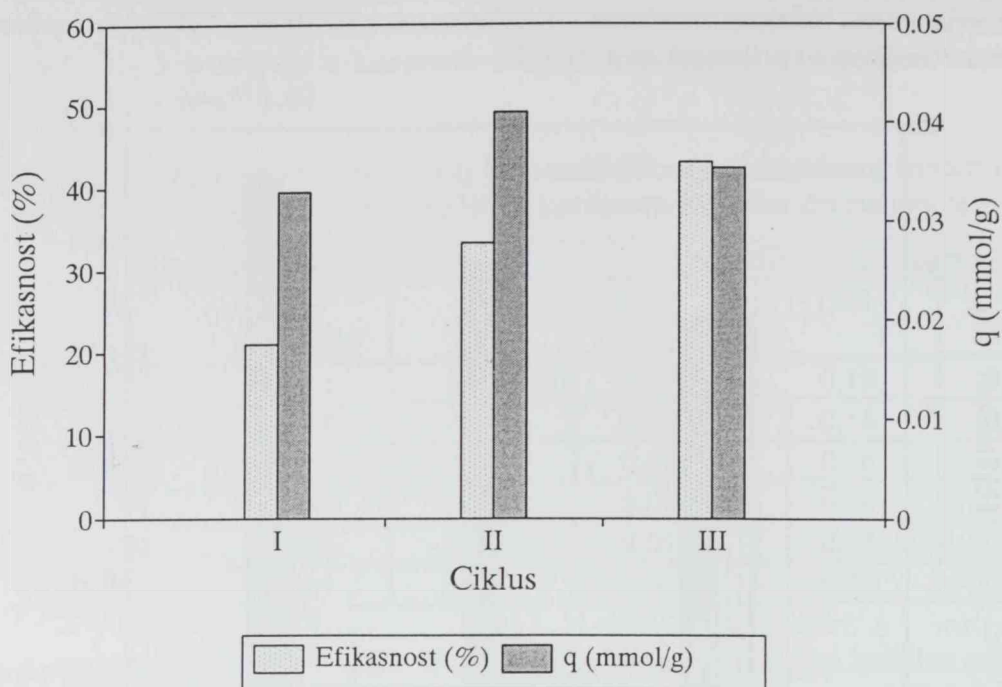
Slika 4.25. Efikasnost adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole, pri ponovnoj primeni korišćenog adsorbenta

Sa slike 4.25. je očigledno da nakon I ciklusa adsorbent raspolaže još sa malim brojem slobodnih aktivnih mesta za vezivanje jona metala. U II ciklusu adsorbent može da primi još oko 15% od prvobitno vezane količine jona metala, a u III ciklusu još oko 18% u odnosu na II ciklus.

U sledećem ogledu je I ciklus urađen kao i u predhodnom ogledu. Nakon odvajanja adsorbenta, u obrađenu vodu je dodat svež adsorbent. Nakon odvajanja adsorbenta, posle II ciklusa, u filtrat je dodat ponovo svež adsorbent i na isti način je urađen III ciklus. U filtratima nakon svakog ciklusa je određena preostala koncentracija jona bakra. Rezultati su prikazani na slici 4.26. Efikasnost adsorpcije jona bakra iz delimično obrađene vode, odgovara efikasnosti adsorpcije jona bakra iz sveže model vode iste koncentracije, bez obzira što se prilikom adsorpcije iz piljevine drveta u vodu izlužuju organske materije, kao što je objašnjeno u poglavlju 4.2.3.2., a koje mogu predstavljati smetnju prilikom adsorpcije, jer mogu biti konkurenti za aktivna mesta na površini piljevine.

Ako se u model vodu doda odmah 10 g/l piljevine drveta topole, umesto 5 g/l u I ciklusu, pa zatim još 5 g/l u II ciklusu, postiže se manja efikasnost adsorpcije za oko 10%. U slučaju da se u model vodu doda odmah 15 g/l adsorbenta, umesto u tri ciklusa po 5 g/l, postiže se manja efikasnost adsorpcije za oko 20%.

Na osnovu ova dva ogleda se može zaključiti da se adsorbenti tipa piljevine drveta mogu koristiti za višestepenu šaržnu adsorpciju, u cilju boljeg iskorišćenja kapaciteta adsorbenta.



Slika 4.26. Efikasnost adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole višekratnim dodatkom svežeg adsorbenta (višestepeni šaržni rad)

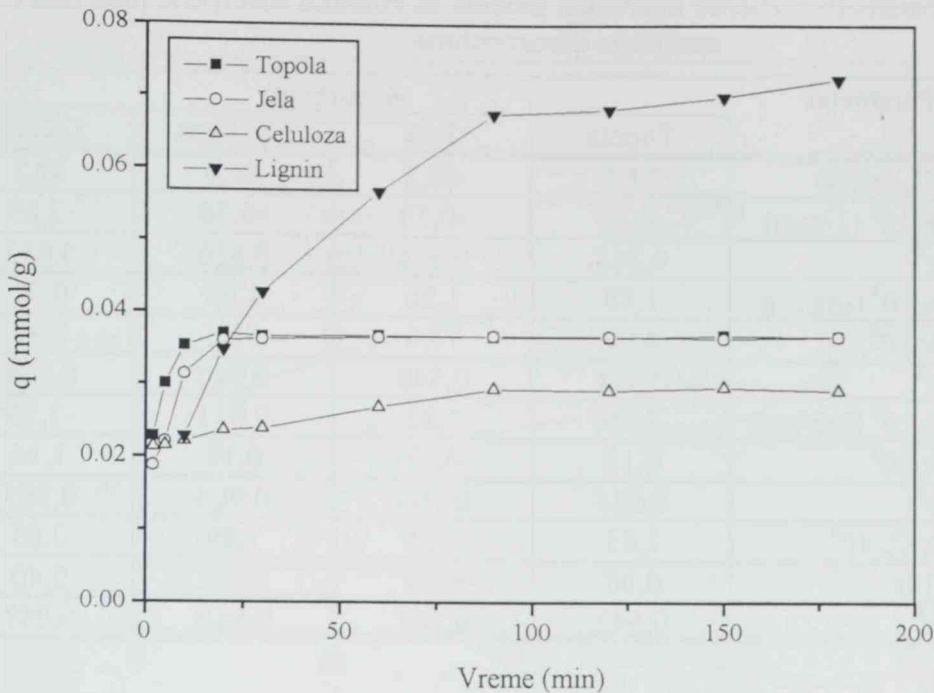
4.3.1.4. Uticaj vremena kontakta - kinetika adsorpcije

Kao što je navedeno u poglavlju 2.2.3., brzina adsorpcije zavisi od:

- brzine difuzije adsorbata kroz spoljašnji sloj tečnosti oko čestice adsorbenta,
- difuzije adsorbata u unutrašnjosti čestice i
- brzine adsorpcije adsorbata na aktivnim mestima adsorbenta.

Pošto je treći korak obično veoma brz, ukupnu brzinu adsorpcije određuju prva dva koraka. Da bi kapacitet adsorbenta bio u potpunosti iskorišćen, potrebno je obezbediti dovoljno dugo vreme kontakta adsorbenta i vode koja se obrađuje, a ono zavisi od brzine adsorpcije. U ovom radu je određena brzina adsorpcije jona bakra, kao predstavnika katjona, i brzina adsorpcije jona hroma(VI), kao predstavnika anjona, na različitim adsorbentima. Kao adsorbenti su primenjivani piljevine drveta topole i jele (frakcije 0,5-1 mm), tehnička celuloza i Kraft lignin u količini od 5 g/l. Varirano je vreme kontakta model vode i adsorbenta pri jednakim ostalim uslovima rada. U prvom ogledu je tretirana model voda koja je sadržala oko 0,8 mmol/l jona bakra, a početni pH je 4. Nakon određenog vremena adsorbent je odvojen od vode filtracijom i u filtratu je određena preostala koncentracija jona bakra. Rezultati su prikazani na slici 4.27.

Sa slike 4.27. se uočava da se adsorpcija jona bakra pokorava saturacionoj kinetici, što potvrđuje stagniranje vrednosti količine vezanog metala nakon 20 minuta za obe vrste piljevine, nakon 30 minuta za tehničku celulozu i nakon 90 minuta za Kraft lignin. To znači da je nakon tog vremena, velika većina aktivnih mesta zaposednuta jonima bakra i da je malo mogućnosti za dalju adsorpciju. Na osnovu toga bi se moglo zaključiti da je u slučaju ispitivanih adsorbentata, adsorpcija relativno brza, osim u slučaju Kraft lignina. Lignin je blago hidrofoban zbog manjeg prisustva hidroksilnih grupa (5 puta manje od celuloze) pa to može biti razlog sporijeg odvijanja adsorpcije. Međutim, lignin ima znatno veći kapacitet adsorpcije, što sugerše da hidroksilne grupe nisu pretežna mesta vezivanja jona bakra.



Slika 4.27. Dinamika adsorpcije jona bakra različitim adsorbentima

Relativno velika brzina adsorpcije je povoljna okolnost jer u tom slučaju nije potrebno dugo vreme kontakta adsorbenta i vode koja se obrađuje, što dozvoljava manje dimenzije potrebnih uređaja. Adsorpcija jona bakra se odvija slično, velikom brzinom, i na mahovini (AlAsheh i Duvnjak, 1997), sačmi uljane repice (AlAsheh i Duvnjak, 1999), tresetu (Ho i McKay, 1999) ili stabljici suncokreta (Sun i Shi, 1998), kod kojih se zasićenje adsorbenta postiže za oko 2-20 minuta, dok se na piljevini mango drveta zasićenje postiže za oko 30 minuta (Ajmal i sar., 1998). Adsorpcija je brza kada nije limitirana prenosom mase, a to znači da se adsorpcija u slučaju lignoceluloznih supstrata odvija samo na površini tih čestica. Takođe, pri intenzivnom mućkanju, kakvo je primenjivano u svim ogleđima u ovom radu, spoljašnji sloj tečnosti oko čestice je minimalan, pa je tako kratak put koji joni prelaze difuzijom iz okolne tečnosti do površine čestice, što skraćuje vreme potrebno za adsorpciju. Za razliku od lignoceluloznih supstrata, kod biomase ćelija *Penicillium chrysogenum* (Butter i sar., 1998) ili ćelija *Streptomyces rimosus* (Mameri i sar., 1999), brzina adsorpcije jona bakra je manja, tako da se stagniranje vrednosti vezanog metala postiže za oko 1 do 2 sata, a kod silikagela za oko 2 sata (Tran i sar., 1999). Ovo ukazuje da kod ovih adsorbentata joni metala ulaze u ćelije (dakle, prisutna je i absorpcija) ili u pore u slučaju silikagela, što usporava adsorpciju. Međutim, i na nekim lignoceluloznim supstratima, kao npr. na kori bora *P. jezoensis* (Seki i sar., 1997) ili kori japanske topole (Aoyama i sar., 1993), potrebno je duže vreme za saturaciju, od oko 8 sati, tako da se neki generalni zaključci i pretpostavke o ponašanju pojedinih adsorbentata u tom smislu, ne bi mogli dati bez prethodnih laboratorijskih ispitivanja.

Rezultati za količinu adsorbovanih jona bakra za različito vreme kontakta na različitim adsorbentima, prikazani na slici 4.27., iskorišćeni su za određivanje kinetičkih parametara preko četiri kinetička modela, čiji izrazi su prikazani u poglavlju 3.4.4. Parametri za sva četiri kinetička modela su prikazani u tabeli 4.61.

Tabela 4.61. Parametri različitih kinetičkih modela za kinetiku adsorpcije jona bakra različitim adsorbentima

Kinetički model	Parametar	Adsorbent			
		Topola	Jela	Celuloza	Lignin
I reda	C_0 (mg/l)	38,5	40,2	44,0	39,3
	$k \cdot 10^3$ (1/min)	-0,30	-0,50	-0,38	-2,63
	r^2	0,265	0,376	0,850	0,853
Parabolični difuzioni	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	1,88	1,56	1,26	0,91
	$k \cdot 10^6$	43,9	73,4	51,6	304
	r^2	0,411	0,546	0,940	0,924
Elovich-ov	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	1,65	1,22	0,011	-1,15
	$k \cdot 10^3$	0,16	0,25	0,14	1,14
	r^2	0,665	0,785	0,904	0,985
Modifikovani Freundlich-ov	$k \cdot C_0 \cdot 10^3$	1,63	1,25	1,19	0,65
	$1/m$	0,08	0,14	0,09	0,40
	r^2	0,642	0,763	0,919	0,957

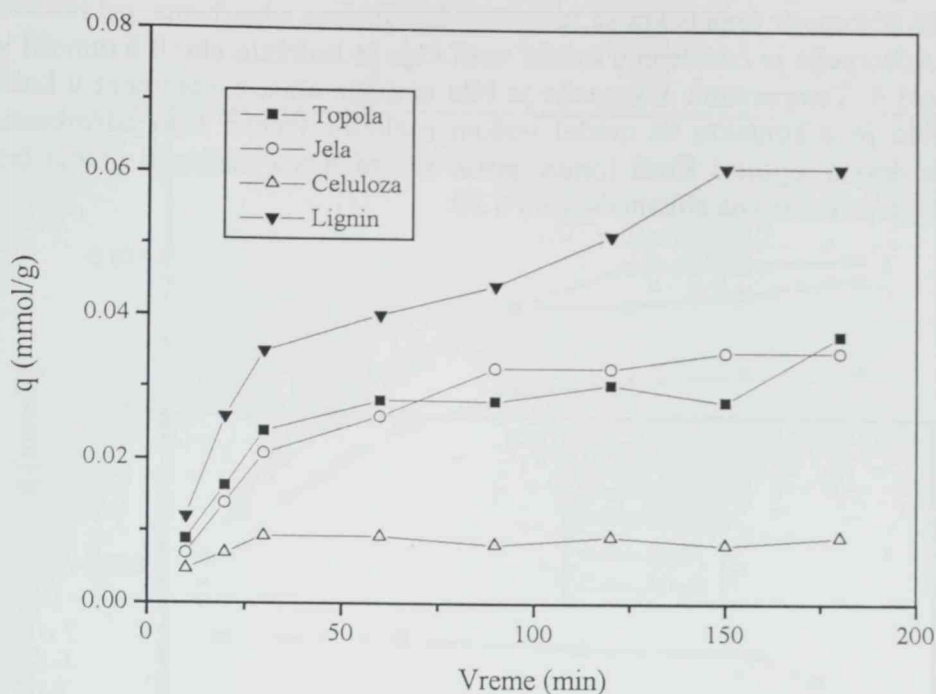
Model kinetike I reda, koji pretpostavlja da na brzinu adsorpcije uticaj ima koncentracija adsorbenta ili broj slobodnih mesta za adsorpciju, često je korišćen od strane mnogih autora za opisivanje kinetike adsorpcije. Međutim, u slučaju adsorbenata ispitivanih u ovom radu, ovaj model se pokazao kao znatno lošiji od ostalih modela. Ostala tri modela pretpostavljaju da je difuzija limitirajući korak adsorpcije. Kao najuspešniji model se pokazao Elovich-ov model koji se uobičajeno primenjuje za opisivanje kinetike adsorpcije gasova na čvrstim adsorbentima, ali se u poslednje vreme vrlo uspešno primenjuje i za opisivanje adsorpcije čvrsto : tečno (Cheung i sar., 2001; Lopez i sar., 1998). I Modifikovani Freundlich-ov model i Parabolični difuzioni model dobro opisuju adsorpciju jona bakra, pogotovo na tehničkoj celulozi. Prema Cheung i sar. (2001), ako Elovich-ova jednačina dobro opisuje adsorpciju, može se pretpostaviti da se joni metala vezuju za adsorbent pretežno hemisorpcijom.

Kao u prethodnom ogledu, urađeni su ogledi adsorpcije jona hroma(VI) istim adsorbentima, iz model vode koja je sadržala oko 0,9 mmol/l jona hroma(VI), početni pH je bio 3, a varirano je vreme kontakta. Rezultati su prikazani na slici 4.28.

Sa slike 4.28. je jasno da je brzina adsorpcije hroma(VI), koji se u vodi nalazi u obliku anjona, manja nego brzina adsorpcije jona bakra na istim adsorbentima, osim za celulozu, za koju se može reći da je brzina adsorpcije ista, ali je kapacitet adsorpcije anjona manji, pod ovakvim uslovima rada. Na brzinu adsorpcije hroma(VI) u obliku anjona, uticaj verovatno ima stvaranje vodoničnih mostova prilikom njihovog vezivanja za aktivna mesta na adsorbentu, što je objašnjeno u poglavlju 4.1.1. Takođe i veći jonski radijus ovih anjona od jonskog radijusa bakra može imati uticaj na brzinu adsorpcije.

Rezultati dobijeni u ogledima adsorpcije jona hroma(VI) iz model vode pri različitim vremenima kontakta, prikazani na slici 4.28., iskorišćeni su za određivanje parametara u primenjenim kinetičkim modelima. Kinetički parametri za adsorpciju jona hroma(VI) su prikazani u tabeli 4.62.

Kao što se vidi iz tabele 4.62., za opisivanje kinetike adsorpcije jona hroma(VI) ispitivanim adsorbentima, kao najbolji se pokazao Elovich-ov model, zatim Modifikovani Freundlich-ov model i Parabolični difuzioni model, a kao najlošiji Model kinetike I reda.



Slika 4.28. Dinamika adsorpcije hrom(VI) jona različitim adsorbentima

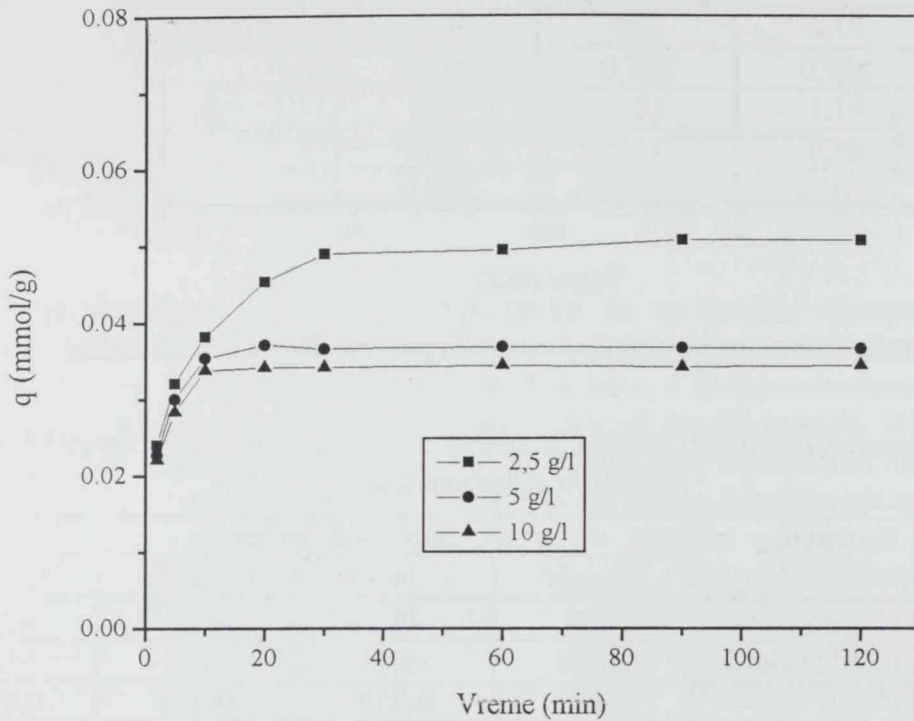
Tabela 4.62. Parametri različitih kinetičkih modela za kinetiku adsorpcije hrom(VI) jona različitim adsorbentima

Kinetički model	Parametar	Adsorbent			
		Topola	Jela	Celuloza	Lignin
I reda	C_0 (mg/l)	43,8	44,5	46,7	42,7
	$k \cdot 10^3$ (1/min)	-0,95	-0,94	-0,11	-1,8
	r^2	0,792	0,819	0,566	0,916
Parabolični difuzioni	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	0,42	0,15	0,14	0,24
	$k \cdot 10^6$	108	17,8	19,1	227
	r^2	0,777	0,911	0,684	0,947
Elovich-ov	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	-0,47	-0,80	-0,002	-1,0
	$k \cdot 10^3$	0,45	0,53	0,08	0,80
	r^2	0,916	0,979	0,810	0,967
Modifikovani Freundlich-ov	$k \cdot C_0 \cdot 10^3$	0,22	0,14	0,08	0,26
	1/m	0,44	0,53	0,32	0,50
	r^2	0,852	0,914	0,746	0,913

Model kinetike I reda je relativno dobar za opisivanje kinetike adsorpcije anjona hroma(VI) na Kraft ligninu. Iz tabele 4.62. i sa slike 4.28. se može zaključiti da se hrom(VI) anjoni najbrže adsorbuju tehničkom celulozom, na kojoj se zasićenje postiže za oko 30 minuta, zatim na piljevinama drveta, na kojima se zasićenje postiže za 60-90 minuta, a brzina adsorpcije na Kraft ligninu je najmanja, pošto se na njemu zasićenje postiže za oko 150 minuta.

U poglavlju 4.3.1.2. je ispitano kakav uticaj ima odnos adsorbent : voda na krajnje rezultate koji opisuju adsorpcione osobine - kapacitet i afinitet nekog adsorbenta. Sledeći cilj

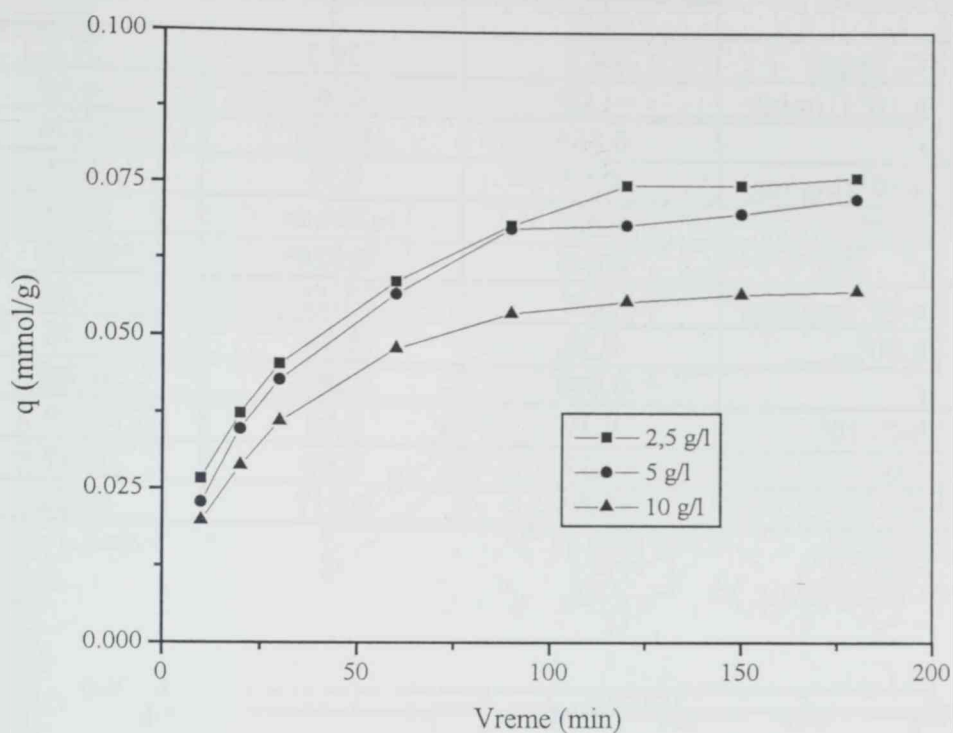
bio je da se ispita kakav uticaj ima odnos adsorbent : voda na kinetiku adsorpcije, zbog čega je izveden niz oglada adsorpcije jona bakra sa različitim količinama adsorbenta, pri različitom vremenu kontakta. Adsorpcija je izvedena u model vodi koja je sadržala oko 0,8 mmol/l jona bakra sa početnim pH 4. Temperatura adsorpcije je bila ambijentalna, a adsorbent u količini od 2,5, 5 i 10 g/l bio je u kontaktu sa model vodom različito vreme. Kao adsorbenti su primenjeni piljevina drveta topole i Kraft lignin, pošto se oni dosta razlikuju prema brzini adsorpcije. Rezultati su prikazani na slikama 4.29. i 4.30.



Slika 4.29. Efekat količine adsorbenta na dinamiku adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole

Kako slike 4.29. i 4.30. pokazuju, sa povećanjem količine adsorbenta smanjuje se količina adsorbovanih jona po jedinici mase adsorbenta, što je već razmatrano u poglavlju 4.3.1.2. Međutim, na ovim slikama se može zapaziti da je brzina adsorpcije manja u slučaju primene manje količine adsorbenta. Da bi se mogle uporediti brzine adsorpcije jona bakra pri primeni različitih količina adsorbenta, određeni su kinetički parametri u sva četiri kinetička modela i prikazani u tabeli 4.63. za piljevinu drveta topole, a u tabeli 4.64. za Kraft lignin.

Iz tabeļa 4.63. i 4.64. se vidi da odnos adsorbent : voda ima značajan uticaj na dobijene kinetičke parametre. Trend promene brzine adsorpcije na piljevini drveta topole i Kraft ligninu je sasvim sličan što znači da u suštini nema velike razlike u načinu vezivanja jona teških metala na ovim adsorbentima. Što je manja količina adsorbenta, adsorpcija se ne odvija samo na površini, nego je prisutna difuzija i adsorpcija unutar pora adsorbenta, pa je brzina adsorpcije manja nego na većoj količini adsorbenta. Ako se konstruiše grafik zavisnosti q od $t^{1/2}$, prema Weber i Moris (1963), može se pretpostaviti da li je prisutna difuzija unutar pora ili ne. Ovi odnosi za piljevinu drveta topole i Kraft lignin su prikazani na slikama 4.31. i 4.32.



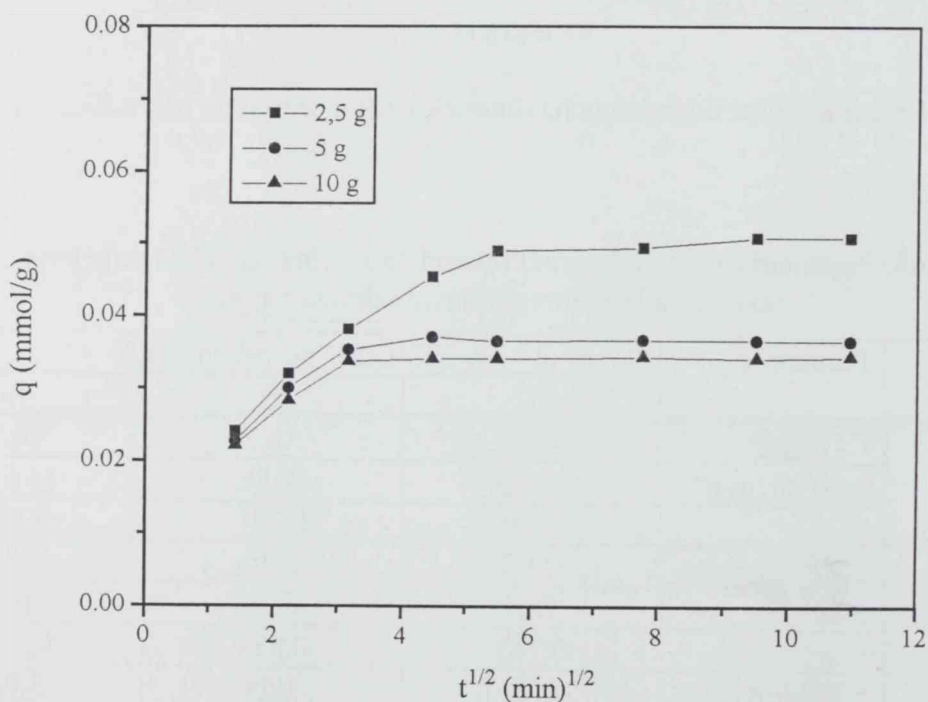
Slika 4.30. Efekat količine adsorbenta na dinamiku adsorpcije jona bakra Kraft ligninom

Tabela 4.63. Parametri različitih kinetičkih modela za kinetiku adsorpcije jona bakra različitom količinom piljevine drveta topole

Kinetički model	Parametar	Količina adsorbenta (g/l)		
		2,5	5	10
I reda	C_0 (mg/l)	43,9	38,7	30,7
	$k \cdot 10^3$ (1/min)	-0,63	-0,51	-1,13
	r^2	0,566	0,291	0,300
Parabolični difuzioni	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	0,90	1,80	3,43
	$k \cdot 10^6$	78,9	63,0	110,0
	r^2	0,743	0,454	0,453
Elovich-ov	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	0,70	1,58	3,04
	$k \cdot 10^3$	0,21	0,19	0,33
	r^2	0,930	0,707	0,700
Modifikovani Freundlich-ov	$k \cdot C_0 \cdot 10^3$	0,76	1,57	3,04
	$1/m$	0,18	0,10	0,09
	r^2	0,897	0,685	0,680

Tabela 4.64. Parametri različitih kinetičkih modela za kinetiku adsorpcije jona bakra različitom količinom Kraft lignina

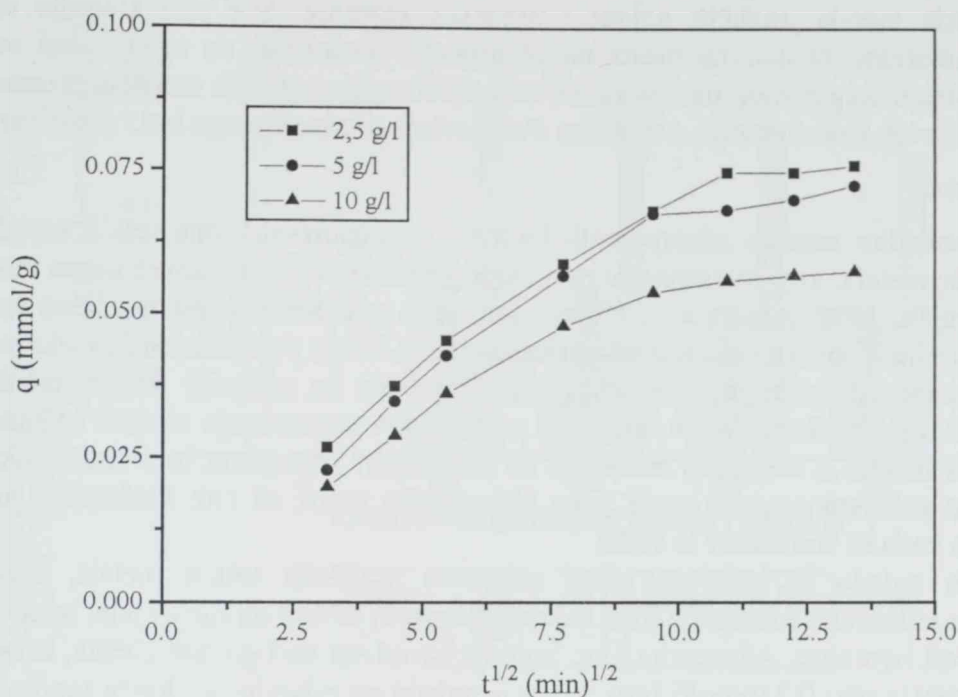
Kinetički model	Parametar	Količina adsorbenta (g/l)		
		2,5	5	10
I reda	C_o (mg/l)	44,1	39,3	31,6
	$k \cdot 10^3$ (1/min)	-1,09	-2,63	-6,44
	r^2	0,865	0,853	0,876
Parabolični difuzioni	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	0,52	0,91	1,73
	$k \cdot 10^6$	156,0	304,0	468,0
	r^2	0,945	0,924	0,910
Elovich-ov	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	-0,51	-1,15	-1,46
	$k \cdot 10^3$	0,58	1,14	1,76
	r^2	0,990	0,985	0,982
Modifikovani Freundlich-ov	$k \cdot C_o \cdot 10^3$	0,39	0,65	1,19
	$1/m$	0,37	0,40	0,37
	r^2	0,975	0,957	0,951



Slika 4.31. Zavisnost q od $t^{1/2}$ pri adsorpciji jona bakra različitom količinom piljevine drveta topole

Očigledno je sa slike 4.31. da se adsorpcija na piljevini drveta topole odvija po istom principu, bez obzira na količinu adsorbenta: ista brzina u početku i zatim stagniranje nakon određenog vremena. Pri tome se saturacija na piljevini drveta topole i kod 5 g/l i kod 10 g/l postiže za oko 10 minuta, a ukoliko se primeni 2,5 g/l - za oko 30 minuta. To znači da na adsorbentu u količini od 2,5 g/l nema dovoljno lako dostupnih aktivnih mesta za adsorpciju, te se usled koncentracionog gradijenta zaposedaju i teže dostupna aktivna mesta. Prema Weber i

Moris (1963), ukoliko prava linija zavisnosti q od $t^{1/2}$, prolazi kroz koordinatni početak, tada je adsorpcija limitirana difuzijom unutar pora, što kod piljevine drveta topole nije slučaj. Ovaj podatak i činjenica da se saturacija u ovom slučaju postiže za kratko vreme, potvrđuje pretpostavku da se kod piljevine adsorpcija odvija samo na površini čestice i površini makropora.



Slika 4.32. Zavisnost q od $t^{1/2}$ pri adsorpciji jona bakra različitom količinom Kraft lignina

Sa slike 4.32. se vidi da je kod Kraft lignina za saturaciju potrebno dosta dugo vreme kontakta koje iznosi oko 1,5 sati kada se primenjuje 5 i 10 g/l, odnosno oko 2 sata kada se primenjuje 2,5 g/l adsorbenta. Takođe, ukoliko bi se kose linije na slici 4.32. produžile, one bi prošle kroz koordinatni početak, što prema Weber i Moris (1963) znači da je adsorpcija u ovom slučaju limitirana difuzijom unutar pora. Međutim, ako se uporede teksture piljevine drveta topole i Kraft lignina, predstavljene u tabeli 4.65., vidi se da Kraft lignin, uprkos tome što je u obliku finog praha, ima čak manju specifičnu površinu od piljevine drveta topole, i ima izvestan, mali broj mezopora, malih zapremina, tako da je srednji prečnik pora veći, a srednja zapremina pora manja nego kod piljevine drveta topole. Upoređujući teksturalne karakteristike Kraft lignina sa mikroskopskim snimkom njegovih čestica, može se pretpostaviti da mezopore ustvari predstavljaju rapavost površine čestice, a ne prave pore. Ipak, postojanje nekakvih mezopora u kombinaciji sa blagom hidrofobnošću Kraft lignina, dovodi do smanjenja brzine adsorpcije teških metala na ovom supstratu u odnosu na piljevine drveta.

Tabela 4.65. Teksturalne karakteristike piljevine drveta topole i Kraft lignina

Adsorbent	Specifična površina (m ² /g)	Srednja zapremina pora 1,7-300 nm (cm ³ /g)	Srednji prečnik pora (nm)
Piljevina drveta topole	1,05	0,0091	1,93
Kraft lignin	0,77	0,0024	4,30

4.3.1.5. Uticaj ometajućih materija na adsorpciju jona teških metala iz vode

Svi dosadašnji ogledi adsorpcije su rađeni na model vodi koja je pripremana razblaživanjem osnovnog rastvora neke soli teškog metala, destilovanom vodom i podešavanjem pH vrednosti dodatkom određene količine rastvora sirćetne kiseline. Međutim, u realnoj otpadnoj vodi se mogu naći joni različitih teških metala, u različitim odnosima, različiti joni lakih metala, različiti anjoni i organske materije. Sve ove materije mogu predstavljati konkurente za aktivna mesta na adsorbentu, na kojima se vezuju joni nekog teškog metala. Stepenn negativnog uticaja zavisi od kombinacije različitih materija prisutnih u vodi i odnosa njihovih koncentracija, a u nekim slučajevima ti uticaji mogu biti i pozitivni.

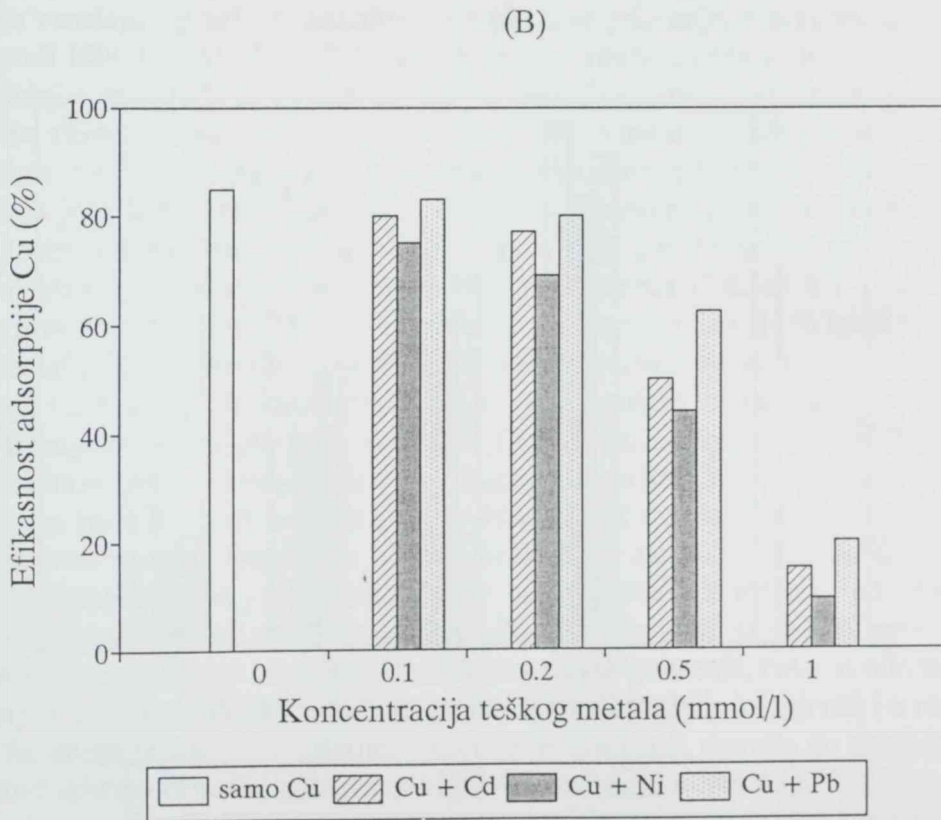
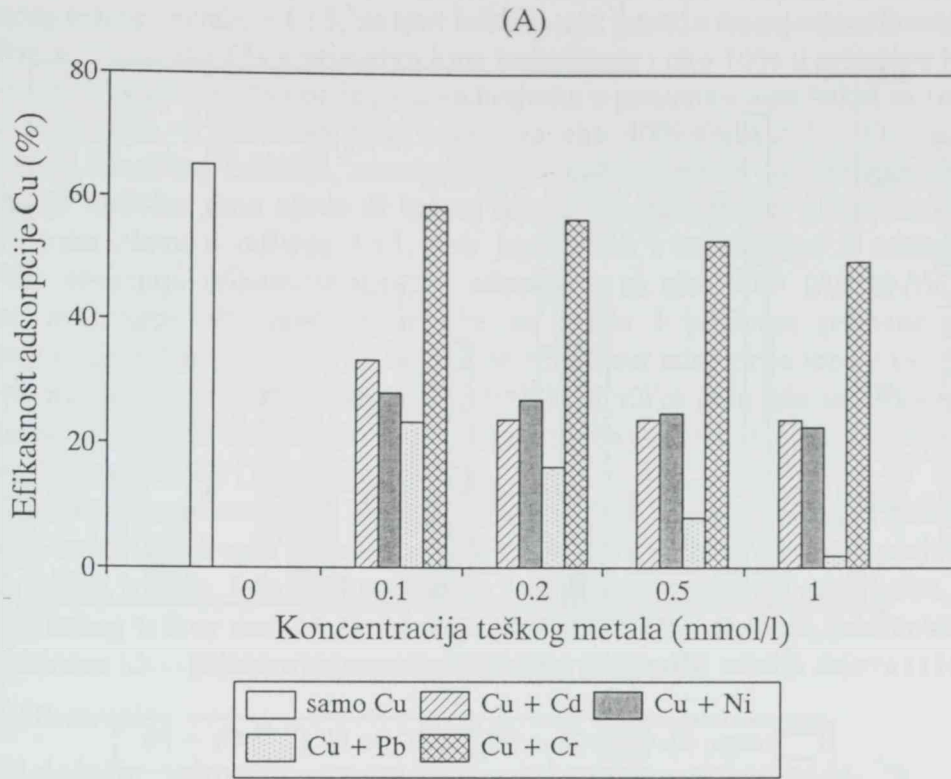
Uticaj teških metala

Postoji nekoliko modela adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona teških metala iz smeše dva ili više metala, koji se zasnivaju na Langmuir-ovom i/ili Freundlich-ovom modelu (AlAsheh i Duvnjak, 1998; Aksu i sar., 1999) i koji su u pojedinim kombinacijama metala manje ili više uspešni. U ovom radu je ispitano kakav uticaj imaju pojedini teški ili laki metali i anjoni na efikasnost adsorpcije jona nekog teškog metala na piljevini drveta, tehničkoj celulozi ili Kraft ligninu. Smatralo se da ulaziti u detaljnije razmatranje ukupne efikasnosti adsorpcije teških metala u binarnim smešama ili složenijim sistemima ima smisla ako se rešava konkretan problem otpadne vode neke industrijske granē ili čak konkretno, nekog pogona, odnosno kada se zna sastav te vode.

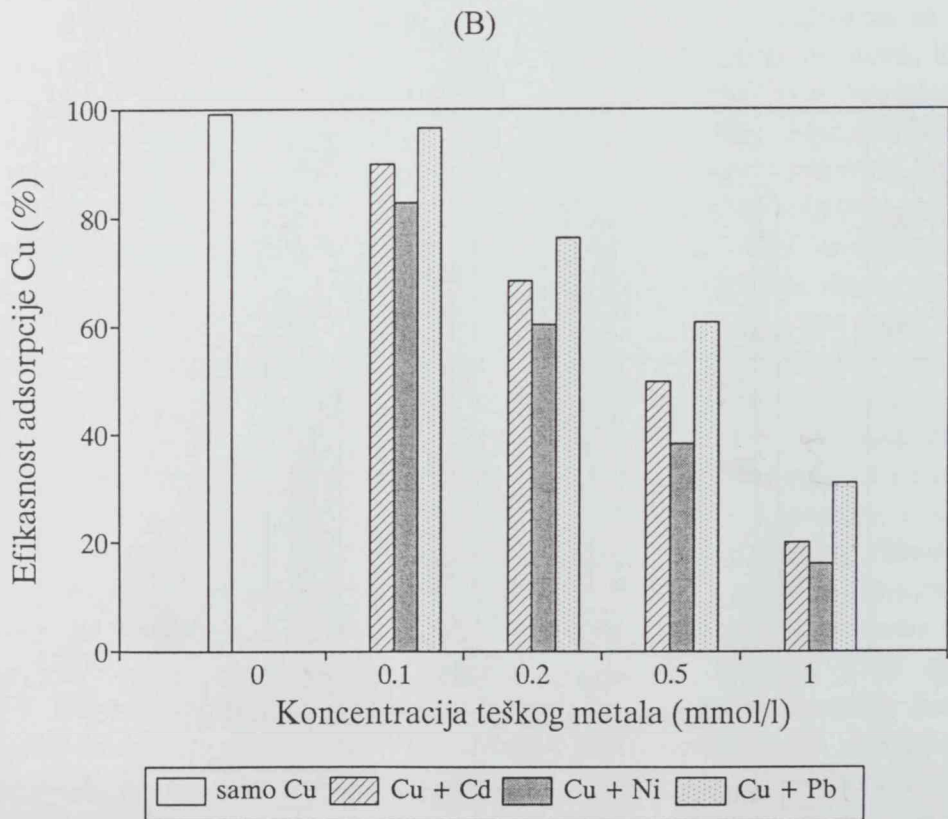
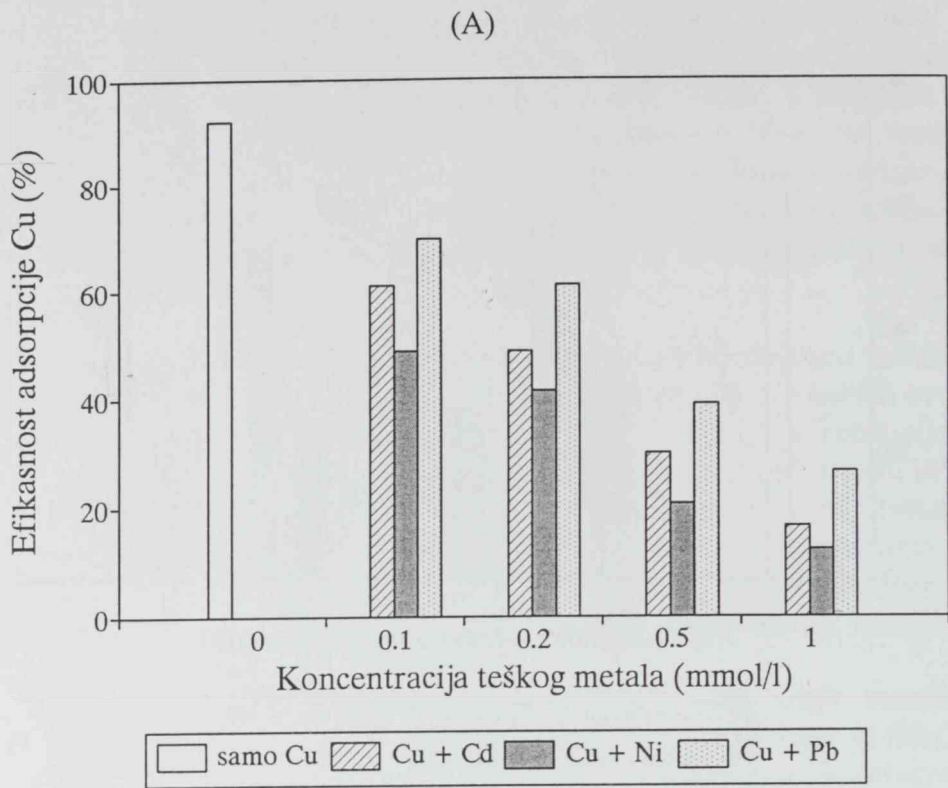
U prvom ogledu je ispitivan uticaj prisustva različitih teških metala, različite koncentracije, na efikasnost adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole ili jele, tehničkom celulozom ili Kraft ligninom. Adsorpcija jona bakra je izvođena sa 5 g/l adsorbenta, iz model vode koja je sadržala oko 0,3 mmol/l jona bakra u ogledu sa piljevinom drveta topole, oko 0,2 mmol/l u ogledu sa piljevinom drveta jele i oko 0,1 mmol/l u ogledima sa tehničkom celulozom i Kraft ligninom. Određene količine koncentrovanih rastvora olova, kadmijuma, nikla ili hroma(VI) su dodavane u model vodu tako da je sadržaj jona ometajućeg teškog metala bio 0,1, 0,2, 0,5 ili 1,0 mmol/l. Početni pH je bio 4, a vreme kontakta model vode i adsorbenta je bilo 3 sata. Nakon izdvajanja adsorbenta, određivana je preostala koncentracija jona bakra i izračunata efikasnost njegove adsorpcije u prisustvu različite količine jona ometajućih teških metala. Rezultati su prikazani na slikama 4.33. i 4.34. sa kojih se vidi da, u svim slučajevima, prisustvo jona drugih teških metala u vodi negativno deluje na efikasnost adsorpcije jona bakra, osim jona hroma(VI) koji je u obliku anjona i ima samo mali uticaj. Joni nikla imaju najveće supresivno dejstvo kod adsorpcije jona bakra na piljevini drveta jele, tehničkoj celulozi i Kraft ligninu, dok su to na piljevini drveta topole joni olova.

Izraženo u procentima, smanjenje efikasnosti adsorpcije jona bakra iz smeše teških metala u odnosu na efikasnost adsorpcije iz jednokomponentnog rastvora, kreće se od 70 do 85% kod tehničke celuloze i Kraft lignina, 75-90% kod piljevine drveta jele i 65-90% kod piljevine drveta topole (ne računajući uticaj hrom(VI) jona). Ovi rezultati se odnose na slučaj kada je u vodi prisutna količina ometajućeg teškog metala od 1 mmol/l. Uzimajući u obzir odnos početnih koncentracija jona bakra i jona ometajućeg teškog metala u model vodi, može se zaključiti da su smetnje adsorpciji najmanje u slučaju primene Kraft lignina kao adsorbenta, a zatim u slučaju tehničke celuloze. Smetnje su uopšte izrazitije kod piljevina drveta, i to više kod piljevine drveta topole, čemu uzrok može biti veći sadržaj celuloze, a manji lignina, nego kod piljevine drveta jele. Zanimljivo je takođe, da kod tehničke celuloze i piljevine drveta topole, već male količine ometajućih teških metala izazivaju znatne smetnje, dok kod Kraft lignina i piljevine drveta jele male koncentracije teških metala imaju manji uticaj. Ovo potkrepljuje gornju pretpostavku, ali nije dovoljno za donošenje nekog generalnog

zaključka u smislu da je adsorpcija na celulozi osetljivija na prisustvo ometajućih jona nego adsorpcija na ligninu.



Slika 4.33. Efikasnost adsorpcije jona bakra u prisustvu različite količine ometajućih jona teških metala, na piljevini drveta A - topole ili B - jele



Slika 4.34. Efikasnost adsorpcije jona bakra u prisustvu različite količine ometajućih jona teških metala, na A - tehničkoj celulozi ili B - Kraft ligninu

I drugi autori su došli do podataka da prisustvo različitih teških metala dovodi do smanjenja efikasnosti adsorpcije pojedinih od njih u odnosu na efikasnost adsorpcije pojedinačnih jona. Pri uslovima odnosa koncentracija teškog metala: koncentracija ometajućeg teškog metala = 1 : 5, na kori bora se npr. postiže smanjenje efikasnosti adsorpcije jona bakra samo za oko 5% u prisustvu jona kadmijuma i oko 10% u prisustvu jona nikla, dok u suprotnom, efikasnost adsorpcije jona kadmijuma u prisustvu jona bakra se smanjuje za oko 75%, a jona nikla, u prisustvu jona bakra, za oko 40% (AlAsheh i Duvnjak, 1998). Na sulfonovanoj tehničkoj celulozi, adsorpcija jona kadmijuma se sasvim sprečava u prisustvu upola manje količine jona olova ili bakra, adsorpcija jona urana(VI) se sasvim sprečava u prisustvu jona olova u odnosu 1 : 1, dok joni bakra i kadmijuma u odnosu 5 : 1 prema uranu (VI), smanjuju efikasnost njegove adsorpcije za oko 80% (AjHaj Ali i sar., 1987). Značajno smanjenje efikasnosti adsorpcije se javlja i prilikom primene drugih tipova adsorbenata npr. biomase plesni, na kojima se efikasnost adsorpcije jona olova suzbija za oko 65% u prisustvu jona cinka (Zhang i sar., 1998), ili silika gela gde se efikasnost adsorpcije jona urana(VI) suzbija za oko 85% u prisustvu jona olova, a jona olova za oko 65% u prisustvu jona urana(VI) (Tran i sar., 1999).

Iz svega navedenog, tj. rezultata ovog rada i ostalih podataka prikazanih u gore navedenim radovima drugih autora može se zaključiti da koliki će uticaj proizvesti prisustvo različitih teških metala, kao konkurenata za ista aktivna mesta na adsorbentu, na efikasnost adsorpcije nekog teškog metala, zavisi od vrste teških metala u smeši, koncentracija pojedinih metala i odnosa tih koncentracija, vrste adsorbenta, pH vode i ostalih uslova rada.

Uticaj lakih metala

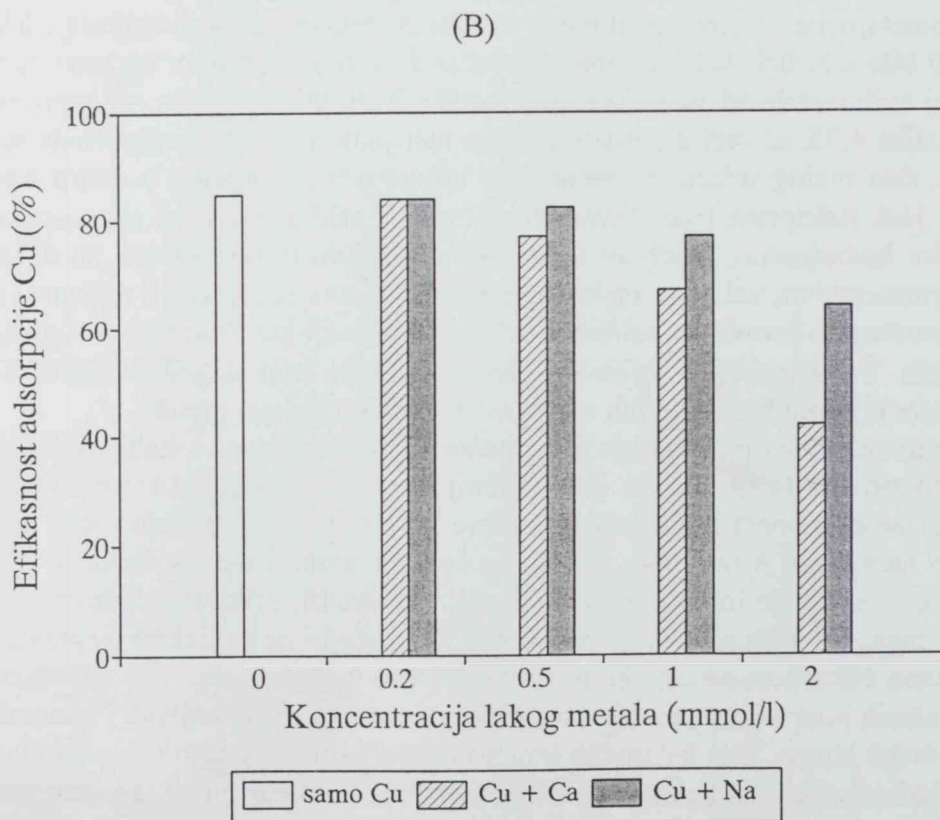
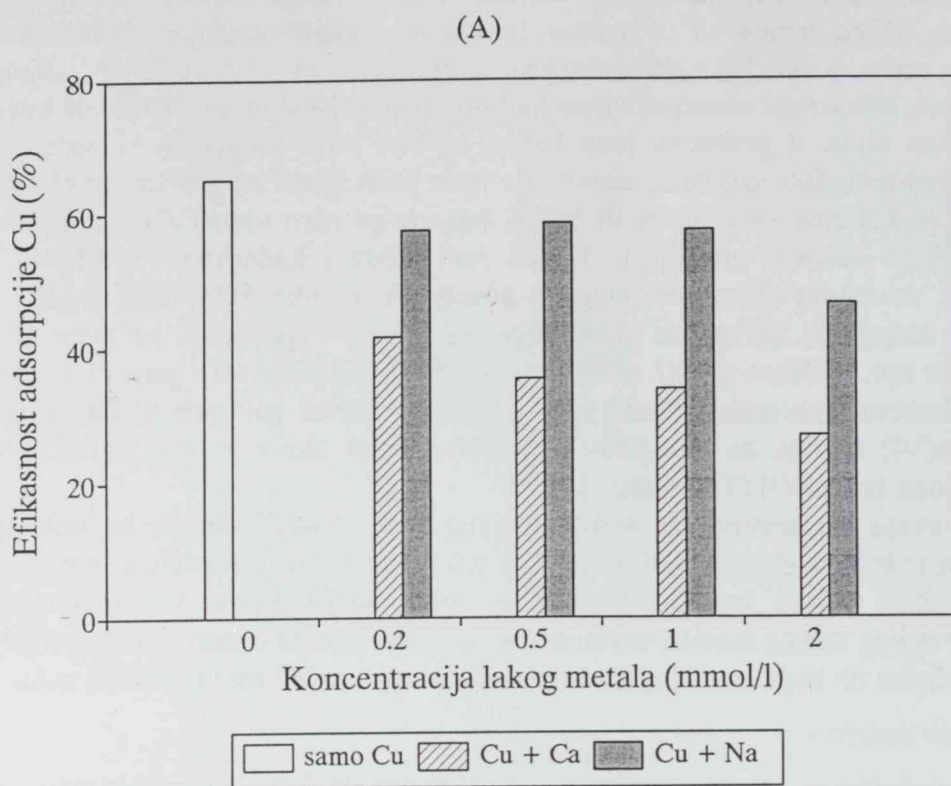
U sledećim ogledima je ispitan uticaj lakih metala, kalcijuma i natrijuma, na efikasnost adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole ili jele. Ogledi su izvedeni na isti način kao ogledi sa ometajućim teškim metalima, s tim da su primenjene koncentracije lakih metala u model vodi bile 0,2, 0,5, 1,0 i 2,0 mmol/l, jer se i inače u otpadnim vodama može očekivati veći sadržaj ovih metala od sadržaja teških metala. Rezultati oglada su prikazani na slici 4.35.

Sa slike 4.35. se vidi da prisustvo jona natrijuma u 10 puta većoj količini od količine jona bakra, ima malog uticaja na smanjenje efikasnosti adsorpcije, u ovom slučaju za oko 25%. Iako joni kalcijuma i natrijuma imaju veći jonski radijus od jona ispitivanih teških metala (osim kadmijuma), kalcijum 0,094 nm a natrijum 0,098 nm, oni su dijamagnetični i manje elektronegativni od jona ispitivanih teških metala (Filipović i Lipanović, 1979), pa njihovo prisustvo ne dovodi do velikih smetnji u adsorpciji kao što to izaziva prisustvo drugih teških metala. To se posebno odnosi na jone natrijuma koji su jednovalentni i samim tim zauzimaju upola manji broj aktivnih mesta od dvovalentnih jona metala.

I drugi autori su primetili da jednovalentni joni natrijuma i kalijuma imaju vrlo mali uticaj na efikasnost adsorpcije, npr. jona kadmijuma na kori bora (AlAsheh i Duvnjak, 1997), a nešto veći na efikasnost adsorpcije jona žive korom drveta (Deshkar i sar., 1990). U vezi uticaja jona natrijuma, Ajmal i sar. (1998) su došli do zanimljivog podatka da se pri velikom povećanju koncentracije jona natrijuma, do oko 1,7 mol/l, efikasnost adsorpcije jona bakra piljevinom mango drveta smanjuje za čak oko 85%, da bi se sa daljim povećanjem sadržaja jona natrijuma efikasnost adsorpcije jona bakra naglo povećala, čak i u odnosu na efikasnost adsorpcije samih jona bakra, tako da se ovaj adsorbent može primenjivati i u morskoj vodi.

Sa druge strane, joni kalcijuma koji su dvovalentni, dovode do značajnijeg smanjenja efikasnosti adsorpcije jona bakra nego što to izazivaju joni natrijuma, ali ipak joni kalcijuma imaju nešto manji uticaj nego ometajući joni teških metala, verovatno zbog toga što su manje elektronegativni od njih. Sličan efekat supresije može izazvati i prisustvo jona magnezijuma u vodi, što su zaključili AlAsheh i Duvnjak (1997), i jona gvožđa ili mangana, što su pokazali Zhang i sar. (1998). Očigledno, dvovalentni joni lakih metala mogu zauzimati ista aktivna

mesta kao i joni teških metala tako da njihovo prisustvo izaziva efekat smanjenja efikasnosti adsorpcije koji se ne može zanemariti.



Slika 4.35. Efikasnost adsorpcije jona bakra u prisustvu različite količine ometajućih jona lakih metala, na piljevini drveta A - topole ili B - jele

Interesantno je da prisustvo ometajućih lakih metala izaziva manju supresiju adsorpcije jona bakra na piljevini drveta jele nego na piljevini drveta topole, što je bio slučaj i kod prisustva ometajućih teških metala. To potkrepljuje pretpostavku koja je izneta prilikom razmatranja uticaja teških metala na efikasnost adsorpcije jona bakra iz vode, da je lignin, koga piljevina drveta jele sadrži u većoj količini od piljevine drveta topole, manje osetljiv na prisustvo ometajućih jona nego celuloza, čiji je sadržaj nešto veći kod piljevine drveta topole.

Uticaj anjona

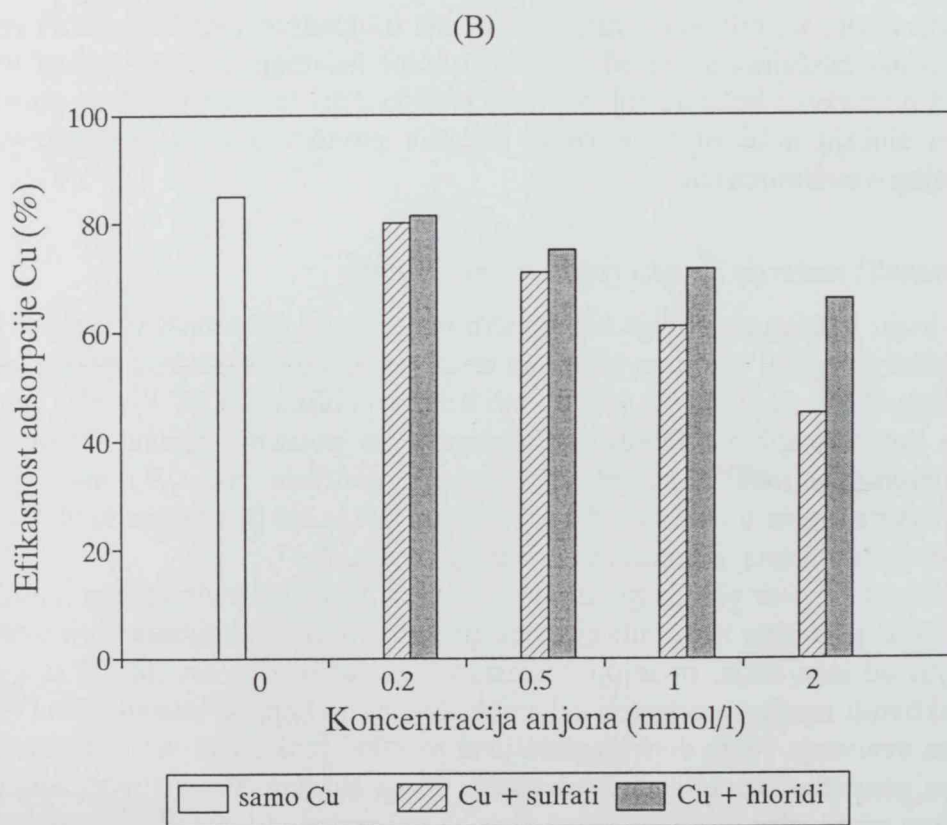
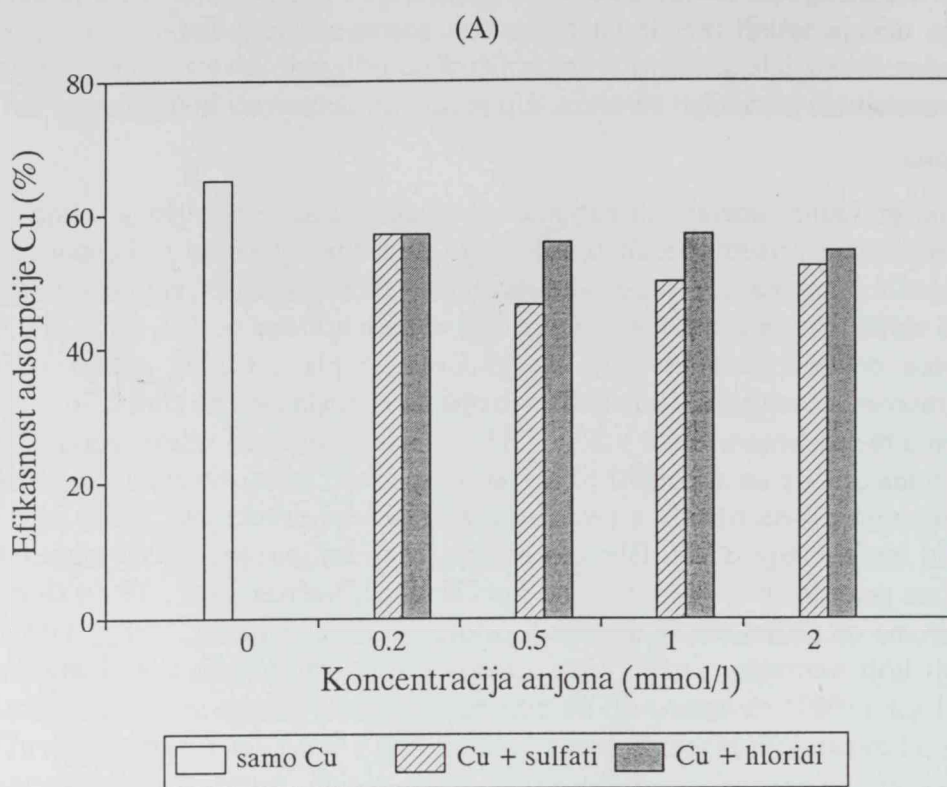
Osim prisutnih ometajućih katjona, na efikasnost adsorpcije jona teških metala uticaj imaju i, neminovno prisutni, različiti anjoni. U sledećim ogleđima je ispitan uticaj različite količine pojedinih anjona na efikasnost adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole ili jele. Hloridni ili sulfatni anjoni su dodavani u model vodu u količini od 0,2, 0,5, 1,0 i 2,0 mmol/l u vidu rastvora odgovarajuće kiseline, nakon čega je pH vrednost model vode podešena dodatkom rastvora amonijaka. Rezultati ovih ogleđa su prikazani na slici 4.36.

Prema rezultatima sa slika 4.36. i 4.33. (ako se posmatra i uticaj hrom(VI) jona koji su u obliku anjona), može se zaključiti da anjoni imaju mali uticaj na efikasnost adsorpcije jona bakra na piljevini drveta topole, a nešto veći na piljevini drveta jele, s tim da u oba slučaja hloridni joni imaju manji uticaj. Obrnuto ovome, hloridni joni imaju veći negativan uticaj od sulfatnih jona pri adsorpciji jona žive na kori drveta (Deshkar i sar., 1990) ili pri adsorpciji jona kadmijuma na sulfonovanoj tehničkoj celulozi (AlHaj Ali i sar., 1987), no i to su sasvim blagi uticaji koji verovatno imaju veze sa rastvorljivošću pojedinih soli metala. Međutim, AlHaj Ali i sar. (1987) su ustanovili da citratni anjon ima mnogo značajniji uticaj od anjona koji potiču od mineralnih kiselina. Juang i sar. (1999) i Wu i sar. (2001) su utvrdili da, pored citratnog anjona, veliki uticaj na adsorpciju jona teških metala ima prisustvo EDTA ili tartarata, a to su sve kompleksirajuća sredstva koja se koriste npr. kod pripreme rastvora za galvanizaciju i koja se, vrlo verovatno, mogu naći u otpadnoj vodi koja sadrži teške metale. Step en supresije značajno zavisi od odnosa količine helatnog anjona i teškog metala, i pH sredine. Pošto prisustvo helatnih anjona može predstavljati ozbiljan problem, potrebno ga je u konkretnom slučaju neke otpadne vode, dodatno proučiti u cilju pronalaženja najboljeg rešenja za njegovo eliminisanje.

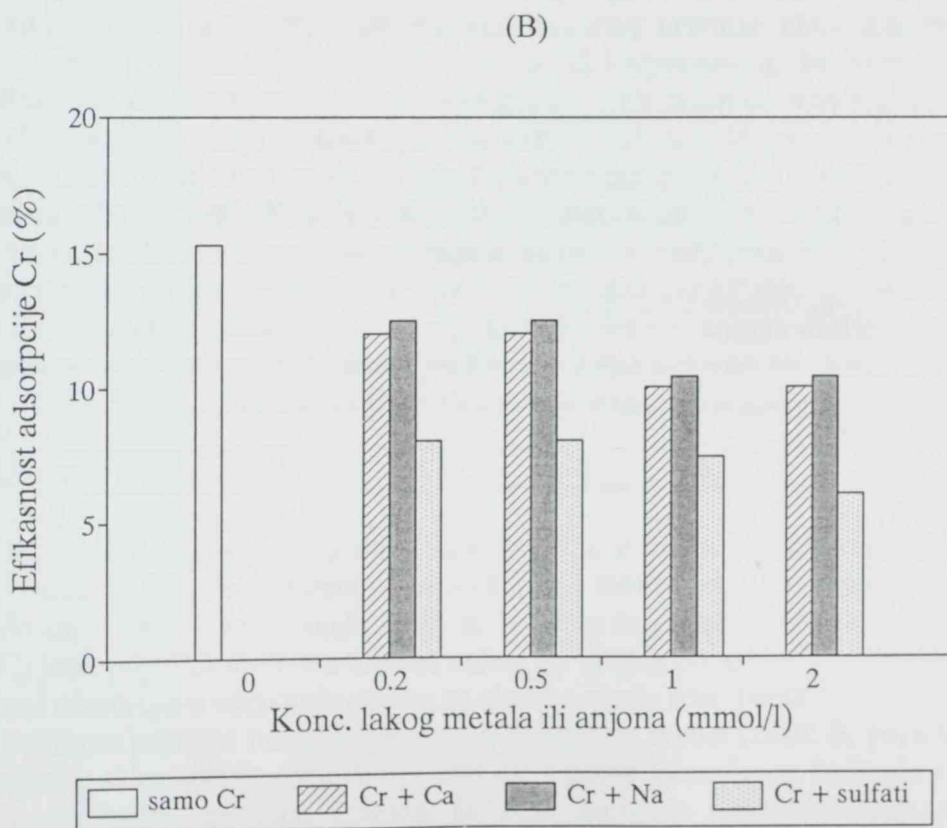
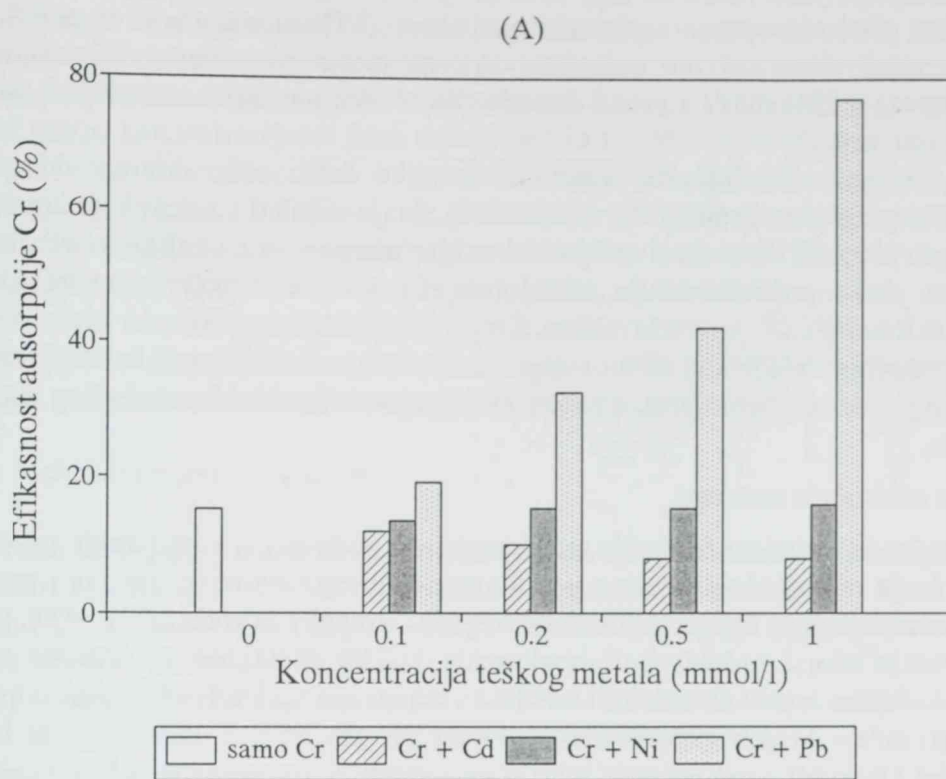
Uticaj ometajućih materija na adsorpciju hrom(VI) jona

Na kraju ispitivanja uticaja ometajućih materija na efikasnost uklanjanja jona teških metala, urađeni su ogleđi u kojima je ispitan uticaj teških i lakih metala i anjona na adsorpciju hrom(VI) jona. Pošto se hrom(VI) joni u vodi nalaze u obliku $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ili CrO_4^{2-} anjona, uticaj ometajućih jona na njihovu efikasnost adsorpcije je posebno ispitan. Urađeni su ogleđi adsorpcije hrom(VI) jona iz model vode koja je sadržala oko 0,9 mmol/l jona metala, piljevinom drveta topole u količini od 5 g/l. Početni pH je bio 3, a vreme kontakta adsorbenta i model vode je bilo 3 sata. Rezultati su prikazani na slici 4.37.

Sa slike 4.37.A se vidi da prisustvo jona nikla, koji ima znatno manji jonski radijus od hromatnih jona, praktično nema uticaja, dok prisustvo jona kadmijuma, koji ima nešto veći jonski radijus od jona nikla, smanjuje efikasnost adsorpcije jona hroma(VI) za do oko 50%. Raspored aktivnih mesta na površini piljevine drveta, na koja se vezuju hrom(VI) anjoni je pogodniji za vezivanje većih dvovalentnih jona pa takvi joni imaju veći ometajući uticaj. Sa druge strane, prisustvo jona olova u model vodi, deluje čak vrlo stimulatивно. Joni olova(II) sa CrO_4^{2-} jonima grade talog PbCrO_4 , usled čega se efikasnost uklanjanja dihromatnih anjona iz vode povećava. Prema tome to nije posledica bolje adsorpcije samih anjona nego taloženja veoma slabo rastvorne soli PbCrO_4 .



Slika 4.36. Efikasnost adsorpcije jona bakra u prisustvu različite količine ometajućih anjona, na piljevini drveta A - topole ili B - jele



Slika 4.37. Efikasnost adsorpcije jona hroma(VI) u prisustvu različite količine ometajućih
A - teških metala ili B - lakih metala i anjona, piljevinom drveta topole

Prema Aksu i sar. (1999) prisustvo jona bakra smanjuje efikasnost adsorpcije hrom(VI) jona na biomasi algi za oko 35%, dok obrnuto, prisustvo hrom(VI) jona smanjuje efikasnost adsorpcije jona bakra za oko 75% pri pH 2, a za oko 25% pri pH 4. Dakle, pri niskoj vrednosti pH vode, optimalnoj za adsorpciju hrom(VI) anjona, u vodi su prisutne velike količine vodoničnih jona koji su vezani za aktivna mesta adsorbenta. Ti vodonični joni "služe" za vezivanje hromatnih anjona i donekle "štite" aktivna mesta umanjujući mogućnost vezivanja katjona za njih.

Joni natrijuma i kalcijuma, kako se sa slike 4.37. vidi, dovode do smanjenja efikasnosti adsorpcije jona hroma(VI), za oko 35%, što je više od smetnji koje izazivaju npr. joni nikla, čemu je uzrok verovatno veći jonski radijus natrijumovih i kalcijumovih jona.

Sulfatni joni supresivno deluju, smanjujući efikasnost adsorpcije hrom(VI) jona za do 60%, jer je sulfatni SO_4^{2-} jon vrlo sličan CrO_4^{2-} jonu, koji egzistira u vodi na pH 3 (u ogledima je primenjen pH 3), ali nešto manji od $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jona, kojih ima u većoj količini na pH 2. Sličan anjon se očigledno vezuje za ista aktivna mesta na adsorbentu i zbog toga izaziva veću supresiju.

Ostale ometajuće materije

Uopšte, na efikasnost adsorpcije teških metala iz vode uticaj mogu imati, pored napred ispitivanih, i druge materije rastvorene u vodi ili suspendovane materije. Tako npr. masti i ulja ili suspendovane materije mogu delom onemogućiti kontakt adsorbenta i vode, dok npr. organske materije mogu predstavljati konkurente teškim metalima za aktivna mesta na adsorbentu. Međutim, organski molekuli su obično negativno naelektrisani i stoga se ponašaju kao anjoni, pa se može pretpostaviti da će, poput drugih anjona, njihov uticaj biti mali, naravno ako nisu prisutni u velikoj količini. Potvrda ove pretpostavke mogu biti rezultati Lens i sar. (1994), koji govore da su se npr. parčići drveta bora pokazali kao lošiji adsorbenti organske materije iz vode (izražene preko HPK), nego što su treset ili kora bora, ili rezultati predstavljeni u ovom radu u poglavlju 4.2.3.2.

Na kraju se može zaključiti da je uticaj ometajućih materija različit na katjone teških metala i hrom(VI) anjone. No, međutim, kao opšte pravilo se može definisati da najveće supresivno dejstvo imaju joni slični ispitivanom jonu. Za to su najbolji primeri da joni nikla imaju najveći negativan uticaj na adsorpciju jona bakra sa kojima su vrlo slični prema jonskom radijusu, paramagnetičnosti i elektronegativnosti, kao što sulfatni anjon ili joni kadmijuma, koji imaju veći jonski radijus imaju veći negativan uticaj na adsorpciju velikih hromatnih i dihromatnih anjona. To takođe ukazuje da se joni teških metala vezuju za tačno određena aktivna mesta na površini ispitivanih adsorbentata, što upućuje da je u tom slučaju hemisorpcija mehanizam odgovoran za vezivanje jona teških metala.

4.3.2. MEHANIZAM ADSORPCIJE JONA TEŠKIH METALA

Pošto je u poglavlju 4.3.1. pretpostavljeno da se vezivanje jona teških metala na ispitivanim adsorbentima odvija hemisorpcijom, u ovom poglavlju će se ispitati način vezivanja jona teških metala za ovakve adsorbente. Avery i Tobin (1993) iznose pretpostavku da je pri nižim koncentracijama jona teških metala u vodi, kovalentno vezivanje značajnije, dok je pri višim koncentracijama jona teških metala više zastupljeno jonsko vezivanje. Sa druge strane Chen i sar. (1990) tvrde da mehanizam vezivanja jona teških metala zavisi osim od vrste adsorbenta, u njihovom slučaju vrste treseta, i od različitih uslova pod kojima se odvija adsorpcija. Oni tvrde da je pri visokoj koncentraciji teških metala u vodi kompleksiranje oko 10 puta značajniji mehanizam vezivanja od jonske izmene. Stoga je moguće da je kod kompleksnih supstrata zastupljeno više mehanizama izmene, s tim da pod određenim uslovima neki od njih manje ili više prevladava.

4.3.2.1. Mehanizam jonske izmene

Neki autori smatraju jonsku izmenu jednim od dominantnih mehanizama adsorpcije jona teških metala iz vode na adsorbentima organskog porekla, npr. Crist i sar. (1990), AlAsheh i Duvnjak (1998), Avery i Tobin (1993), itd. Postojanje ovog mehanizma adsorpcije se može utvrditi merenjem količine otpuštenih katjona (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) i H^+ jona, prilikom adsorpcije nekog teškog metala. Količina otpuštenih katjona i promena pH model vode su određivani prilikom adsorpcije jona bakra i kadmijuma, kao predstavnika katjona, ili jona hroma(VI), koji se u vodi nalazi u obliku anjona, na piljevini drveta topole. Isti ogled je ponovljen sa piljevinom drveta topole modifikovanom 2% rastvorom natrijum hidroksida na 80°C u trajanju od 2 sata, da bi se utvrdilo da li je i u slučaju primene alkalno modifikovane piljevine drveta prisutan isti mehanizam adsorpcije. Početna koncentracija jona teških metala u model vodi je oko 0,3 mmol/l, vreme trajanja adsorpcije 3 sata, a izmerene vrednosti pH u vodi pre i nakon adsorpcije su prikazane u tabeli 4.66.

Tabela 4.66. pH vrednost model vode pre i nakon adsorpcije jona bakra, kadmijuma i hroma(VI), piljevinom drveta topole i modifikovanom piljevinom drveta topole

Adsorbent	pH prilikom adsorpcije jona		
	Cu(II)	Cd(II)	Cr(VI)
Bez adsorbenta	4,20	6,11	2,59
Topola	4,14	5,98	2,68
Modifikovana topola	5,47	6,47	2,90

Iz tabele 4.66. se vidi da usled adsorpcije jona bakra i kadmijuma piljevinom drveta topole, dolazi do blagog smanjenja vrednosti pH u model vodi, što ukazuje da tom prilikom dolazi do otpuštanja izvesne male količine H^+ jona sa piljevine drveta. Prilikom adsorpcije hrom(VI) jona piljevinom drveta topole, dolazi do blagog porasta pH vrednosti u model vodi, jer H^+ joni učestvuju u vezivanju anjona za aktivna mesta adsorbenta.

- Prilikom primene modifikovane piljevine drveta topole dolazi do porasta pH vrednosti model vode u svim slučajevima, što govori da, i pored intenzivnog ispiranja piljevine drveta nakon modifikacije, zaostaje izvesna količina natrijum hidroksida koji se koristio za modifikaciju. Kao što je izneto u poglavlju 4.2.2.1., u kome su predstavljeni slični podaci za promenu vrednosti pH u model vodi prilikom primene modifikovane piljevine drveta topole

kao adsorbenta, takav trend promene pH sugeriše da se deo jona teških metala u tom slučaju uklanja iz model vode usled mikroprecipitacije.

U uzorcima vode nakon adsorpcije, u kojima je određivana promena vrednosti pH, a koji podaci su prikazani u tabeli 4.66., određena je koncentracija natrijumovih, kalijumovih, kalcijumovih i magnezijumovih jona. Takođe je određeno otpuštanje ovih jona u vodu prilikom kontakta adsorbenta i destilovane vode (koja se koristila za pripremu model vode). Na osnovu ovako određenih koncentracija je izračunata neto količina otpuštenih jona prilikom adsorpcije. Rezultati dobijeni primenom piljevine drveta topole kao adsorbenta, prikazani su u tabeli 4.67.

Iz tabele 4.67. se vidi da se iz piljevine drveta topole, u destilovanu vodu otpušta više jednovalentnih nego dvovalentnih jona, dok se prilikom adsorpcije jona teških metala više povećava količina otpuštenih dvovalentnih, nego jednovalentnih jona. Međutim, da li se radi o mehanizmu jonske izmene može se ustanoviti određivanjem odnosa između količine vezanih i otpuštenih jona (R), koji se izračunava preko sledeće formule (AlAsheh i Duvnjak, 1998):

$$R = \frac{[M]}{\frac{[Na^+]}{2} + \frac{[K^+]}{2} + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + \frac{[H^+]}{2}}$$

gde je [M] - količina vezanih jona teškog metala prilikom adsorpcije.

Količine jednovalentnih jona u gornjoj jednačini se dele sa dva, jer je za vezivanje jednog dvovalentnog jona teškog metala potrebno da se otpusti dva jednovalentna jona. Prema Crist i sar. (1990) i Avery i Tobin (1993), ukoliko se prilikom adsorpcije otpušta više H^+ jona, to ukazuje da se radi o kovalentnom vezivanju jona teških metala za adsorbent, a ukoliko se otpušta više Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona, to ukazuje na vezivanje jonskom vezom. Iz tabele 4.67. se vidi da je količina otpuštenih H^+ jona prilikom vezivanja dvovalentnih katjona teških metala piljevinom drveta topole, mnogo manja od količine ostalih otpuštenih jona, što ukazuje da kovalentna veza nije dominantna u ovom slučaju.

U slučaju adsorpcije hrom(VI) jona piljevinom drveta topole, zapaža se velika količina otpuštenih K^+ jona u vodi nakon adsorpcije, koji međutim potiču iz $K_2Cr_2O_7$ koji je korišćen za pripremanje model vode. Sadržaj kalijumovih jona u model vodi pre adsorpcije je iznosio 0,331 mmol/l, pa za tu vrednost treba umanjiti vrednost otpuštenih K^+ jona u tabeli 4.67. u slučaju adsorpcije hrom(VI) jona. Takođe se u ovom slučaju primećuje relativno veliki utošak H^+ jona. To je u skladu sa razmatranjima Kratochvil i sar. (1998) koji iznose pretpostavku da se joni hroma(VI) na $pH > 2$, vezuju za aktivna mesta na adsorbentu uz utrošak H^+ jona. Međutim, utrošak H^+ jona je u ovom slučaju znatno veći od količine vezanih jona hroma(VI). Zbog specifičnog načina vezivanja hrom(VI) jona u odnosu na vezivanje katjona teških metala, za taj slučaj nije određen R odnos.

Ukoliko se radi o čistoj jonskoj izmeni, odnos količine vezanih i otpuštenih jona (R odnos) treba da bude jednak jedinici, što ovde nije slučaj. Ukoliko se uzmu u obzir moguće greške prilikom određivanja koncentracije pojedinih jona (s obzirom na raspoloživu analitičku tehniku), moglo bi se pretpostaviti da se eventualno joni bakra vezuju principom jonske izmene, ali je ipak količina otpuštenih jona nešto manja nego količina vezanih jona. U slučaju jona kadmijuma nesumnjivo je da se prilikom adsorpcije otpušta mnogo više jona nego što se vezuje.

Slične rezultate su dobili AlAsheh i Duvnjak (1998) koji su utvrdili da se prilikom adsorpcije jona bakra ili kadmijuma korom bora otpušta više jona nego što se vezuje, dok se prilikom adsorpcije ovih jona na mahovini otpušta manje jona nego što se vezuje (AlAsheh i Duvnjak, 1999a).

Tabela 4.67. Količina Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i H^+ jona, otpuštenih prilikom adsorpcije jona bakra, kadmijuma ili hroma (VI) pijevinom drveta topole

Sistem	Količina vezanih jona metala (mmol/l)			Količina otpuštenih jona* (mmol/l)					R**
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{6+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	
Kontrola***	-	-	-	0,6870	0,2013	0,1715	0,0284	-	-
Cu^{2+}	0,1767	-	-	0,0870	0,0118	0,0700	0,0275	0,0089	1,167
Cd^{2+}	-	0,0275	-	0,0000	0,0295	0,1018	0,0188	0,0002	0,203
Cr^{6+}	-	-	0,0433	0,0826	1,5503	0,0018	0,1300	-0,4810	-

*Razlika između količine jona otpuštenih prilikom adsorpcije i kontrole.

**Odnos između količine vezanih jona teških metala i zbira otpuštenih jona.

***Pijevina drveta i destilovana voda.

Tabela 4.68. Količina Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i H^+ jona, otpuštenih prilikom adsorpcije jona bakra, kadmijuma ili hroma (VI) modifikovanom pijevinom drveta topole

Sistem	Količina vezanih jona metala (mmol/l)			Količina otpuštenih jona* (mmol/l)					R**
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{6+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	
Kontrola***	-	-	-	0,9348	0,0000	0,2185	0,0016	-	-
Cu^{2+}	0,2901	-	-	0,4435	0,0064	0,0160	0,0042	-0,0600	1,328
Cd^{2+}	-	0,3034	-	1,4087	0,0100	0,0020	0,0029	-0,0004	0,425
Cr^{6+}	-	-	0,0165	0,3522	0,5010	0,0575	0,0429	-1,3110	-

Prema iznetom se može zaključiti da prilikom adsorpcije dvovalentnih katjona teških metala na piljevini drveta dolazi do jonske izmene, ali da taj mehanizam nije jedini prisutan u tom sistemu.

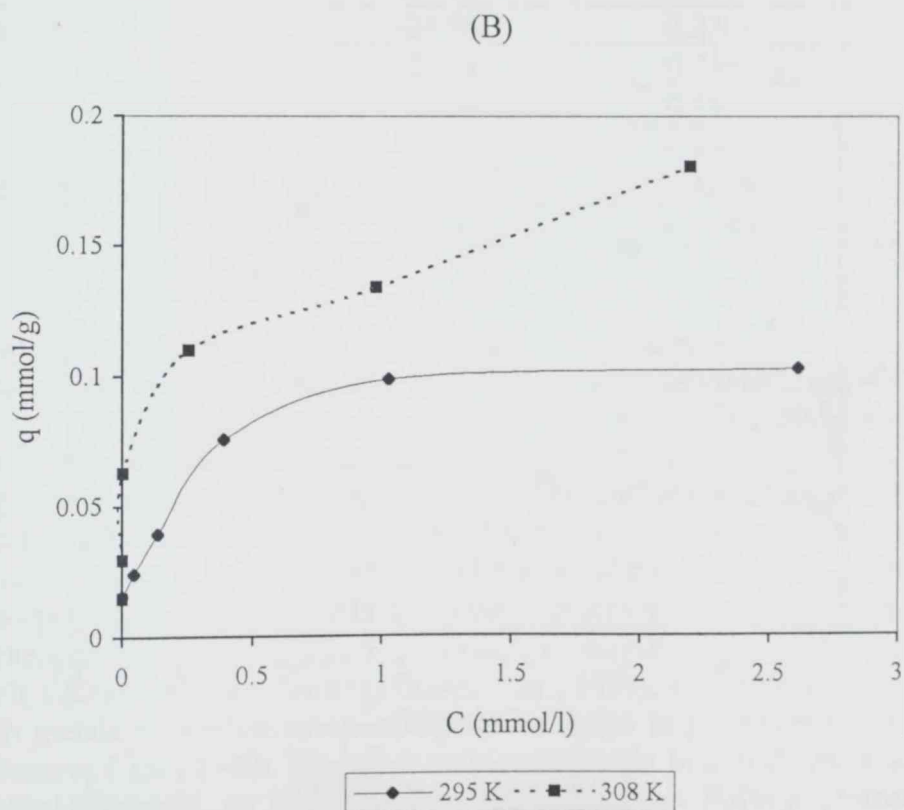
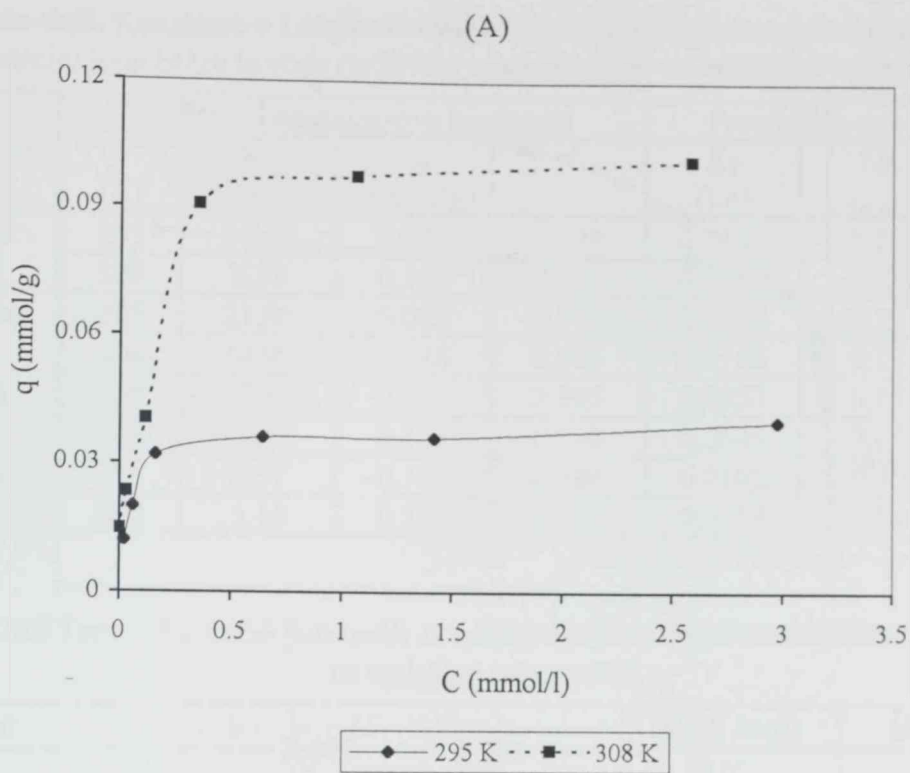
Na isti način je određena količina vezanih i otpuštenih jona prilikom primene modifikovane piljevine drveta topole kao adsorbenta. Rezultati ovih određivanja su prikazani u tabeli 4.68. Upoređujući rezultate za kontrole u tabelama 4.67. i 4.68. se može zapaziti da se sa modifikovane piljevine drveta topole u destilovanu vodu otpušta za oko 50% više Na^+ jona. Iz tabele 4.68. se vidi da se u svim slučajevima H^+ joni vezuju prilikom adsorpcije, najverovatnije reagujući sa hidroksidima zaostalim nakon modifikacije. Takođe se zapaža da je količina otpuštenih ostalih jona manja nego pri primeni nemodifikovane piljevine drveta topole, osim za slučaj Na^+ jona, koji delom potiču od zaostalog natrijum hidroksida, a delom se ovi joni otpuštaju sa aktivnih mesta gde su vezani umesto H^+ jona tokom modifikacije. Istovremeno je količina vezanih katjona teških metala znatno veća. Iako su R odnosi prilikom primene nemodifikovane i modifikovane piljevine drveta topole približni, može se pretpostaviti da je u drugom slučaju (modifikovane topole) pored jonske izmene prisutna i mikroprecipitacija, kao značajan fenomen pri adsorpciji. U slučaju adsorpcije jona hroma(VI) modifikovanom piljevinom drveta topole, količina vezanih jona se veoma smanjuje, jer se povećala vrednost pH u model vodi, usled utroška H^+ jona za neutralizaciju zaostalog natrijum hidroksida nakon modifikacije piljevine. Stoga se piljevina drveta modifikovana alkalijom ne preporučuje za primenu kao adsorbent hrom(VI) jona iz vode.

4.3.2.2. Termodinamika adsorpcije jona teških metala

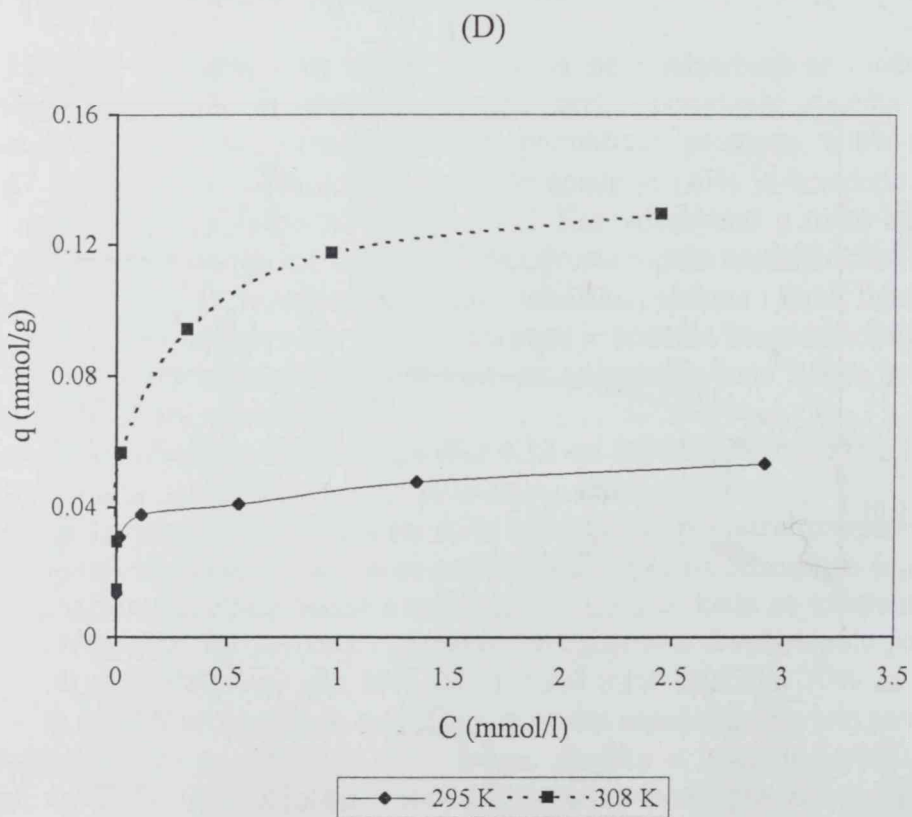
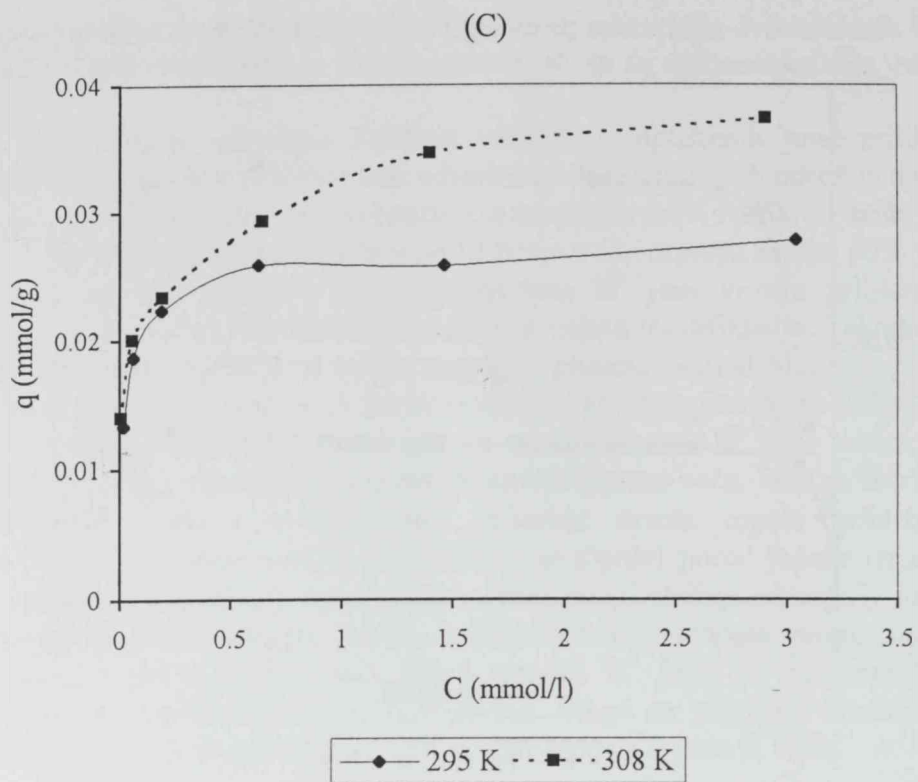
Mehanizam vezivanja jona teških metala za neki adsorbent se može pretpostaviti analizom termodinamičkih parametara, odnosno preko ponašanja sistema na različitim temperaturama. Određivanje termodinamičkih parametara: promene Gibbs-ove slobodne energije (ΔG), promene entropije (ΔS) i promene entalpije (ΔH) je izvedeno određivanjem efikasnosti adsorpcije jona bakra na 22°C i 35°C . Kao adsorbenti u ovim ispitivanjima su primenjeni piljevina drveta topole, zatim piljevina drveta topole modifikovana 2% rastvorom natrijum hidroksida na 80°C u trajanju od 2 sata, tehnička celuloza i Kraft lignin. Početni pH model vode je bio 4, vreme kontakta 3 sata, a varirana je početna koncentracija jona bakra. Na slici 4.38. su prikazane adsorpcione izoterme za adsorpciju jona bakra iz vode na dve temperature, sa različitim adsorbentima.

Na osnovu podataka, prikazanih na slici 4.38. su određene konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi, i prikazane u tabeli 4.69.

Rezultati iz tabele 4.69. i sa slike 4.38. ukazuju da povišena temperatura pozitivno deluje na efikasnost adsorpcije, tako da se maksimalni kapacitet adsorpcije (q_m) povećava za više od dva puta kod piljevine drveta topole i Kraft lignina, kada se temperatura povisi sa 22°C na 35°C . Kod tehničke celuloze i modifikovane piljevine drveta topole povećanje q_m sa temperaturom je manje i iznosi oko 35% za tehničku celulozu i oko 70% za modifikovanu piljevinu. Može se takođe zapaziti da modifikacija drveta topole izaziva isto povećanje q_m kao i povišenje temperature sa 22°C na 35°C . Stoga, ukoliko u pogonu postoji neka otpadna toplota, ona se može iskoristiti za zagrevanje otpadne vode pre adsorpcije. Na osnovu podataka iz tabele 4.69. su izračunati termodinamički parametri pomoću izraza datih u poglavlju 3.4.5. Rezultati su prikazani u tabeli 4.70.



Slika 4.38. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona bakra različitim adsorbentima na različitim temperaturama: A - piljevina drveta topole, B - modificovana piljevina drveta topole



Slika 4.38. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona bakra različitim adsorbentima na različitim temperaturama: C - tehnička celuloza, D - Kraft lignin

Tabela 4.69. Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi za adsorpciju jona bakra iz vode različitim adsorbentima, na različitim temperaturama

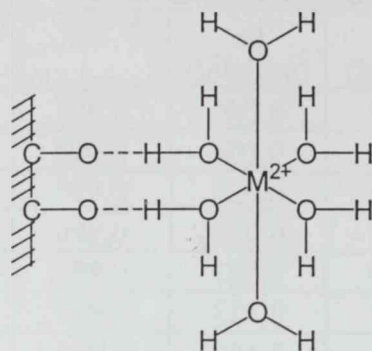
Adsorbent	T (K)	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
		K_L (l/mmol)	q_m (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	1/n	r^2
Topola	295	14,42	0,040	0,998	0,0142	0,22	0,835
	308	8,58	0,106	0,998	0,0213	0,35	0,881
Celuloza	295	21,86	0,028	0,999	0,0146	0,13	0,914
	308	10,90	0,038	0,996	0,0165	0,15	0,994
Lignin	295	15,63	0,053	0,995	0,0257	0,15	0,930
	308	11,22	0,133	0,998	0,0549	0,17	0,994
Modifikov. topola	295	6,57	0,109	0,990	0,0162	0,40	0,915
	308	5,10	0,183	0,931	0,0754	0,14	0,896

Tabela 4.70. Termodinamički parametri za adsorpciju jona bakra na različitim adsorbentima na različitoj temperaturi

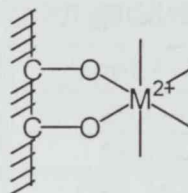
Adsorbent	T (K)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (KJ/K/mol)	ΔH (KJ/mol)
Topola	295	-23,48	0,1820	30,20
	308	-23,18	0,1757	
Celuloza	295	-24,50	0,2201	40,44
	308	-23,79	0,2085	
Lignin	295	-23,68	0,1461	19,42
	308	-23,87	0,1405	
Modifikovana topola	295	-21,55	0,1228	14,68
	308	-21,85	0,1186	

Pozitivna vrednost entalpije znači da je proces endoterman, što govori da adsorbent ima afinitet prema adsorbentu i sugerira mogućnost jake veze između adsorbenta i adsorbata (Singh i sar., 1993), a negativna vrednost slobodne energije i pozitivna vrednost entropije ukazuju na spontanu prirodu procesa. Slični rezultati se dobijaju npr. prilikom adsorpcije jona bakra na piljevini mango drveta (Ajmal i sar., 1998) i mahovini (AlAsheh i Duvnjak, 1997), jona olova na hemijski tretiranom lišću čaja (Singh i sar., 1993), jona hroma(III) i hroma(VI) na sačmi uljane repice (Lee i sar., 1995). Međutim, na sličnom supstratu, stabiljici suncokreta, proces adsorpcije jona hroma(III) je endoterman, a proces adsorpcije jona bakra, kadmijuma i cinka egzoterman (Sun i Shi, 1998). Egzoterman je i proces adsorpcije jona cinka biomasom neživih ćelija *Streptomyces rimosus* (Mameri i sar., 1999), kao i proces adsorpcije različitih jona teških metala na karbonizovanom otpadnom mulju iz postrojenja za obradu otpadnih voda (Srivastava i sar., 1989). Negativna vrednost entalpije bi značila da se kod adsorbentata radi o fizičkoj adsorpciji, jer je ona uvek egzoterman proces. Pošto je promena entalpije pri jonskoj izmeni uobičajeno manja od 8,4 KJ/mol (Nakajima i Sakaguchi, 1993), to ukazuje da se pri adsorpciji jona bakra na adsorbentima koji su ispitivani u ovoj disertaciji, najverovatnije odvija hemisorpcija, i to verovatno kompleksiranjem, jer je u poglavlju 4.3.2.1. ustanovljeno da se ne može reći da se u ovom slučaju radi o kovalentnom načinu vezivanja.

Pošto su joni teških metala u vodi hidratizirani, najverovatniji mehanizam njihovog vezivanja za adsorbent je vodoničnim vezivanjem na sledeći način:



U principu, u ovakvim slučajevima može doći do istiskivanja molekula vode i stvaranja prave kovalentne veze na sledeći način:



ali bi tada vrednosti slobodne energije trebale da budu nekoliko puta veće od onih do kojih se došlo za adsorbente ispitivane u ovom radu, a koje su prikazane u tabeli 4.70. Vrednosti slobodne energije date u tabeli 4.70. upravo odgovaraju redu veličine za slobodne energije stvaranja vodonične veze koje se tipično kreću od 8,5 do 17 KJ/mol (Corapcioglu i Huang, 1987).

Upoređujući podatke prikazane u tabelama 4.69. i 4.70., može se zaključiti da su entalpija adsorpcije i maksimalni kapacitet adsorbenta obrnuto proporcionalni, odnosno da se na adsorbentima kod kojih je entalpija adsorpcije niža, joni bakra lakše adsorbuju. To potvrđuje i vrednost Langmuir-ove konstante (K_L), koja govori da se joni bakra najintenzivnije adsorbuju na tehničkoj celulozi, koja ima najmanju vrednost q_m od ovde ispitivanih adsorbenata. Niže vrednosti ΔH i K_L , a velike vrednosti q_m kod modifikovane piljevine drveta topole, ukazuju da u ovom slučaju do olakšane adsorpcije dolazi usled nekog drugog mehanizma vezivanja nego kod nemodifikovane piljevine, verovatno, kao što je ranije pretpostavljano, mikroprecipitacije.

Kompleksiranje, kao način vezivanja jona bakra na kori drveta bora, pretpostavili su takođe AlAsheh i Duvnjak (1998). Određivanjem ESR spektara je ustanovljeno da pored kore bora i drugi, različiti lignocelulozni supstrati poseduju slobodne radikale, kao npr. pšenične mekinje (Ravat i sar., 2000), sačma uljane repice (AlAsheh i Duvnjak, 1999), mahovina (AlAsheh i Duvnjak, 1997). U ovim radovima je utvrđeno da se broj slobodnih radikala smanjuje sa povećanjem količine vezanih jona bakra, što govori da se oni hemijski vezuju za adsorbent uz stvaranje kompleksa. Međutim, broj neuparenih elektrona jona bakra je mnogo veći od broja nesparenih elektrona sposobnih za vezivanje jona bakra, poreklom sa adsorbenta. To znači da vezivanje sa slobodnim radikalima ili funkcionalnim grupama nije jedini mehanizam odgovoran za adsorpciju jona bakra. Mullen i sar. (1989) i Thezos i

Volesky (1982a,b) su na snimku urađenom elektronskim mikroskopom primetili igličaste depozite precipitata metala na ćelijskom zidu nekih mikroorganizama. Međutim, ostali gore navedeni autori, na snimcima nisu primetili precipitate teških metala. Tako da je malo verovatno da se mikroprecipitacija javlja kao jedan od fenomena pri adsorpciji teških metala na nemodifikovanoj piljevini drveta, dok je za modifikovanu piljevinu drveta to moguće.

Da bi se to proverilo urađeno je snimanje elektronskim mikroskopom, nemodifikovane piljevine drveta topole i piljevine drveta topole modifikovane 2% rastvorom natrijum hidroksida, na ambijentalnoj temperaturi, u trajanju od dva sata, koje su upotrebljene kao adsorbenti jona bakra iz model vode. Koncentracija jona bakra u model vodi je bila oko 3,1 mmol/l, početni pH 4, a vreme kontakta 3 sata. Gore navedeni adsorbenti, veličina čestica od 0,5 do 1 mm, primenjeni su u količini od 2,5 g/l, da bi se obezbedila što veća količina adsorbovanih jona bakra na površini adsorbenta. Nakon završene adsorpcije i izdvajanja iz vode, adsorbenti su isprani bidestilovanom vodom i osušeni na 50°C preko noći. Pri ovakvim uslovima rada piljevina drveta topole je adsorbovala 0,040 mmol/g, a modifikovana piljevina drveta topole 0,087 mmol/g jona bakra. Nakon pripreme uzorci su snimljeni na SEM mikroskopu, a snimci su prikazani na slikama 4.39. i 4.40.

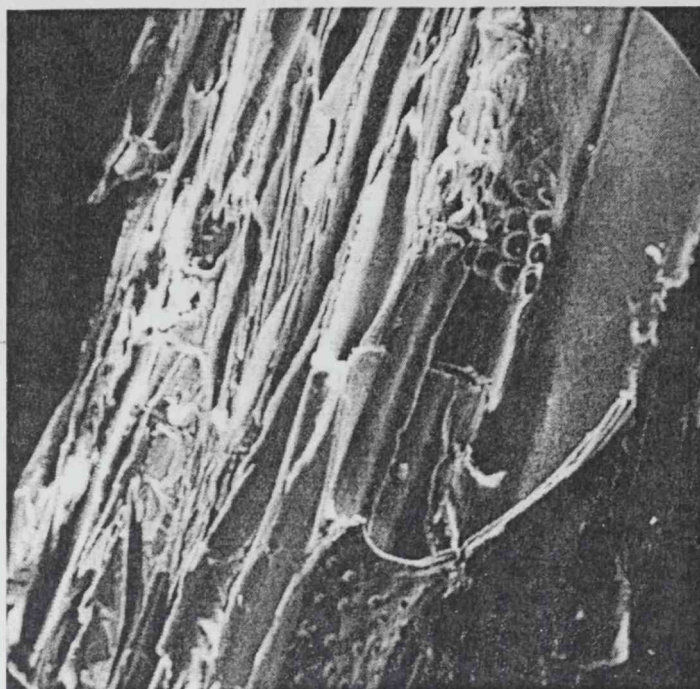
Sa slike 4.39. ne uočavaju se značajne razlike između nemodifikovane i modifikovane piljevine drveta topole. Na snimcima se dobro vidi porozna struktura drveta sa delimično (mehanički) razrušenim ćelijama, bez citoplazme. Modifikovana piljevina drveta topole je snimljena i pri 10 puta većem uvećanju, da bi se proverilo da li se igličasti kristali ipak vide. Ovi snimci su prikazani na slici 4.40.

Na slici 4.40.A se vidi detalj sasvim razrušenog kraja jedne čestice piljevine, na kome se delovi ćelije više ne raspoznaju, a na slici 4.40.B deo ravne površine ćelijskog zida sa nadsvođenim jamicama. Ni pri ovom uvećanju se ne primećuju mikrokristali, bar ne na površini čestice piljevine. To opet ne isključuje mogućnost da se mikrokristali bakar hidroksida stvaraju eventualno u unutrašnjosti pora, gde je uostalom verovatnije da zaostaje izvesna količina hidroksida nakon modifikacije. Pored ovoga, sa slike 4.40.B se vidi da je i nakon modifikacije piljevine drveta pod navedenim uslovima, drveno tkivo glatkih površina, može se reći nenarušeno. Možda bi se destrukcijom drveta do izvesne mere, npr. gljivama bele truleži ili sl., narušila kompaktnost ćelijskih zidova, čime bi se povećala mikroporoznost, a što zatim otvara mogućnost adsorpcije na novim aktivnim mestima, koja na taj način postaju dostupna. Podstrek ovakvim razmišljanjima su i radovi Marzotto i sar. (1993) i Sharma i Forster (1994) u kojima se sličnim tretmanom postiže značajno poboljšanje adsorpcionih osobina različitog lignoceluloznog otpada. Stoga bi se u nekim narednim ispitivanjima detaljnije mogli razmotriti ovakvi postupci pripreme drveta i efekat koji oni mogu imati na kasniju efikasnost adsorpcije takvim adsorbentima.

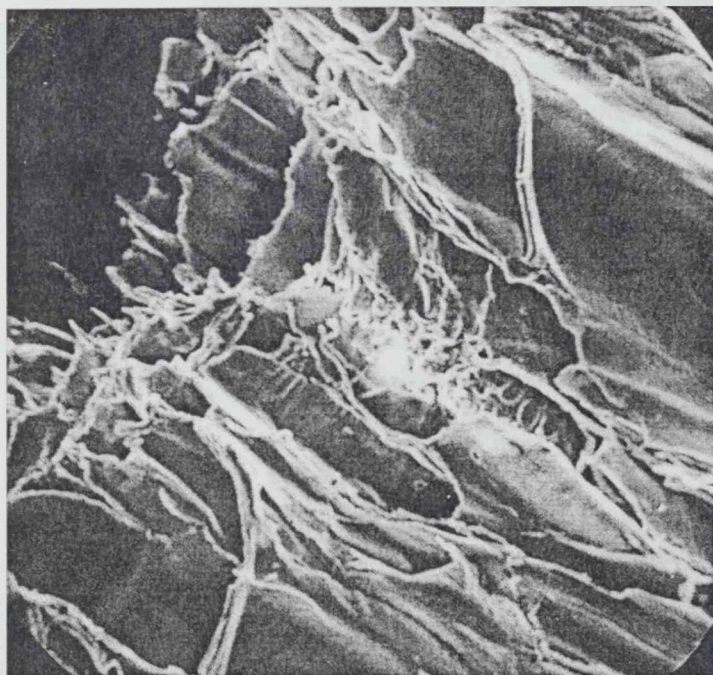
Energija aktivacije

U cilju određivanja energije aktivacije koja je potrebna za odvijanje procesa adsorpcije, urađeni su ogledi određivanja kinetike adsorpcije na tri temperature: 22, 35 i 45°C. Ispitivana je adsorpcija jona bakra iz model vode sa početnom koncentracijom jona metala od oko 0,8 mmol/l, a početni pH je bio 4. Kao adsorbenti su primenjene piljevina drveta topole i modifikovana piljevina drveta topole 2% rastvorom natrijum hidroksida, na 80°C u trajanju od 2 sata. Adsorbenti, veličine čestica 0,5-1 mm, primenjivani su u količini 5 g/l. Nakon različitog vremena kontakta adsorbenta i model vode, odriđivana je količina preostalih jona bakra u vodi i izračunata količina adsorbovanih jona. Rezultati oglada sa piljevinom drveta topole su prikazani na slici 4.41., a rezultati oglada sa modifikovanom piljevinom drveta topole na slici 4.42.

(A)



(B)

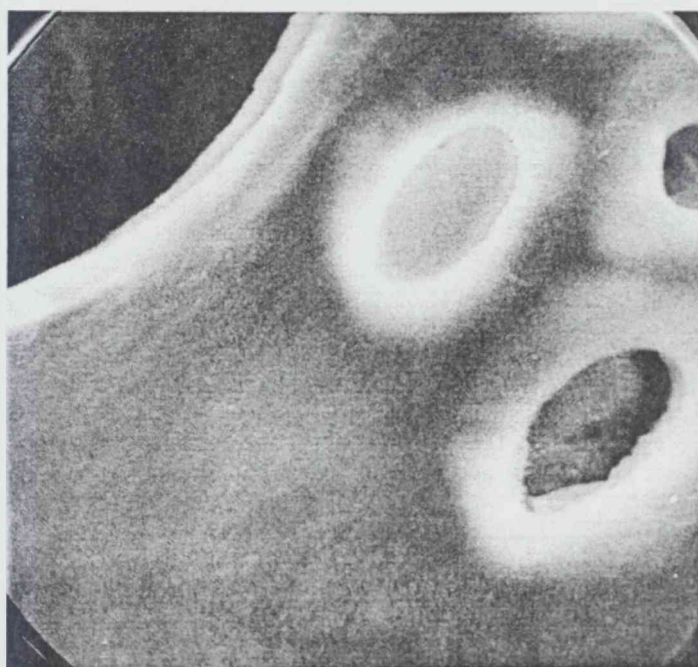


Slika 4.39. SEM snimak A - nemođifikovane i B - mođifikovane piljevine drveta topole, nakon adsorpcije (uvećanje 1000 ×)

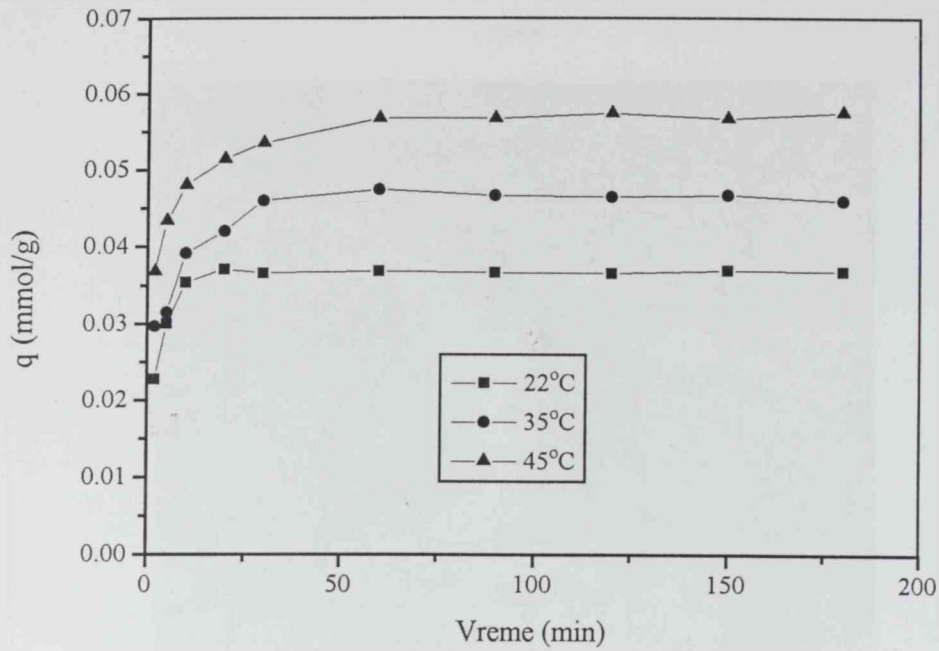
(A)



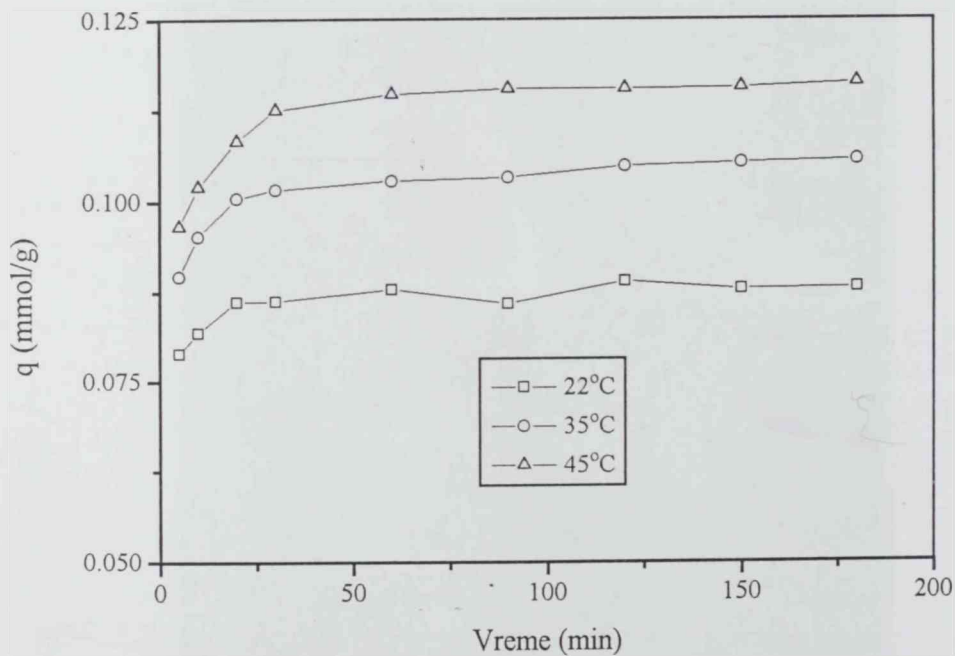
(B)



Slika 4.40. SEM snimak modifikovane piljevine drveta topole, nakon adsorpcije, A - detalj razrušenih ćelija, B - detalj nadsvođene jamice (uvećanje 10000 ×)



Slika 4.41. Dinamika adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole na različitim temperaturama



Slika 4.42. Dinamika adsorpcije jona bakra modifikovanom piljevinom drveta topole na različitim temperaturama

Na slikama 4.41. i 4.42. se vidi da se sa porastom temperature, povećava količina adsorbovanih jona bakra i da se adsorpcija na višim temperaturama odvija nešto manjom brzinom. Pri tome je trend promena i kod nemodifikovane i kod modifikovane piljevine

drveta topole sličan. Na osnovu ovih eksperimentalnih podataka su određeni kinetički parametri u četiri kinetička modela, kao u poglavlju 4.3.1.4. Rezultati su prikazani u tabelama 4.71. i 4.72.

Tabela 4.71. Parametri različitih kinetičkih modela za adsorpciju jona bakra piljevinom drveta topole, na različitim temperaturama

Kinetički model	Parametar	Temperatura adsorpcije (K)		
		295	308	318
I reda	C_0 (mg/l)	38,5	37,4	34,6
	$k \cdot 10^3$ (1/min)	-0,30	-0,60	-0,78
	r^2	0,265	0,463	0,577
Parabolični difuzioni	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	1,88	2,12	2,66
	$k \cdot 10^6$	43,9	78,7	89,8
	r^2	0,411	0,646	0,741
Elovich-ov	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	1,65	1,79	2,31
	$k \cdot 10^3$	0,16	0,26	0,28
	r^2	0,665	0,859	0,936
Modifikovani Freundlich-ov	$k \cdot C_0 \cdot 10^3$	1,63	1,84	2,36
	1/m	0,08	0,10	0,09
	r^2	0,642	0,846	0,910

Tabela 4.72. Parametri različitih kinetičkih modela za adsorpciju jona bakra modifikovanom piljevinom drveta topole, na različitim temperaturama

Kinetički model	Parametar	Temperatura adsorpcije (K)		
		295	308	318
I reda	C_0 (mg/l)	22,3	19,0	16,2
	$k \cdot 10^3$ (1/min)	-0,52	-1,15	-1,78
	r^2	0,508	0,651	0,614
Parabolični difuzioni	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	5,13	5,86	6,31
	$k \cdot 10^6$	40,9	72,2	94,9
	r^2	0,643	0,759	0,741
Elovich-ov	$a \cdot 10^3$ (mg/mg)	4,89	5,46	5,76
	$k \cdot 10^3$	0,15	0,25	0,34
	r^2	0,806	0,908	0,905
Modifikovani Freundlich-ov	$k \cdot C_0 \cdot 10^3$	4,90	5,50	5,83
	1/m	0,03	0,04	0,05
	r^2	0,803	0,896	0,896

Upoređujući podatke prikazane u tabelama 4.71. i 4.72. može se zaključiti da se brzina adsorpcije jona bakra blago smanjuje sa povećanjem temperature i da je brzina adsorpcije jona bakra modifikovanom piljevinom drveta topole nešto manja nego adsorpcija nemodifikovanom piljevinom. Isti podaci su iskorišćeni za određivanje energije aktivacije preko Arrhenius-ove jednačine, kao što je objašnjeno u poglavlju 3.4.5. Naime, iz pavolinijske zavisnosti konstante brzine adsorpcije (k), određene preko sva četiri kinetička modela, tj. $\ln k$ od $1/T$, određen je nagib E_a/R , a iz njega vrednost energije aktivacije. Rezultati ovih određivanja su prikazani u tabeli 4.73.

Tabela 4.73. Energije aktivacije za adsorpciju jona bakra nemodifikovanom i modifikovanom piljevinom drveta topole

Kinetički model	Adsorbent			
	Topola		Modifikovana topola	
	E_a (KJ/mol)	r^2	E_a (KJ/mol)	r^2
I reda	32,9	0,975	42,0	0,995
Parabolični difuzioni	24,9	0,937	28,8	0,989
Elovich-ov	20,6	0,936	28,2	0,993
Modifikovani Freundlich-ov	-	-	-	-

Primenom konstante brzine adsorpcije dobijene preko Modifikovanog Freundlich-ovog modela se dobijaju sasvim neodgovarajuće vrednosti, te se ovaj model ne može koristiti pri određivanju energije aktivacije. Uobičajeno je da se za određivanje energije aktivacije koristi vrednost k određena preko Modela kinetike I reda. Međutim, primenom ovog modela se ostvaruje slabo slaganje sa eksperimentalnim podacima, pogotovo na nižoj temperaturi, te se vrednosti E_a dobijene preko ovog modela ne bi mogle smatrati pouzdanim. Primenom konstanti k , određenih preko Paraboličnog difuzionog modela i Elovich-ovog modela, dobijaju se znatno niže vrednosti za energiju aktivacije (za oko 30%), ali se zbog boljeg slaganja ovih modela sa eksperimentalnim podacima može pretpostaviti da su vrednosti E_a dobijene preko ovih konstanti realnije.

Energija aktivacije za adsorpciju jona bakra piljevinom drveta topole je relativno velika, znatno veća od npr. energije aktivacije za adsorpciju jona olova na tresetu, koja prema podacima Ho i McKay (1999) iznosi 11,4 KJ/mol, ili glini i pesku (1,5 do 17,4 KJ/mol: Elkhatib i sar., 1993). Približne vrednosti energije aktivacije su za adsorpciju jona cinka na akrilonitril kopolimeru, za koji iznosi 29,7 KJ/mol, ili jona kobalta (29,3 KJ/mol) i nikla (21,3 KJ/mol) na katjonskom jonoizmenjivaču KU-2 (Stefanova, 1999), kao i na peskovitoj glini na kojoj iznosi 20,7 do 27,7 KJ/mol (Elkhatib i sar., 1993).

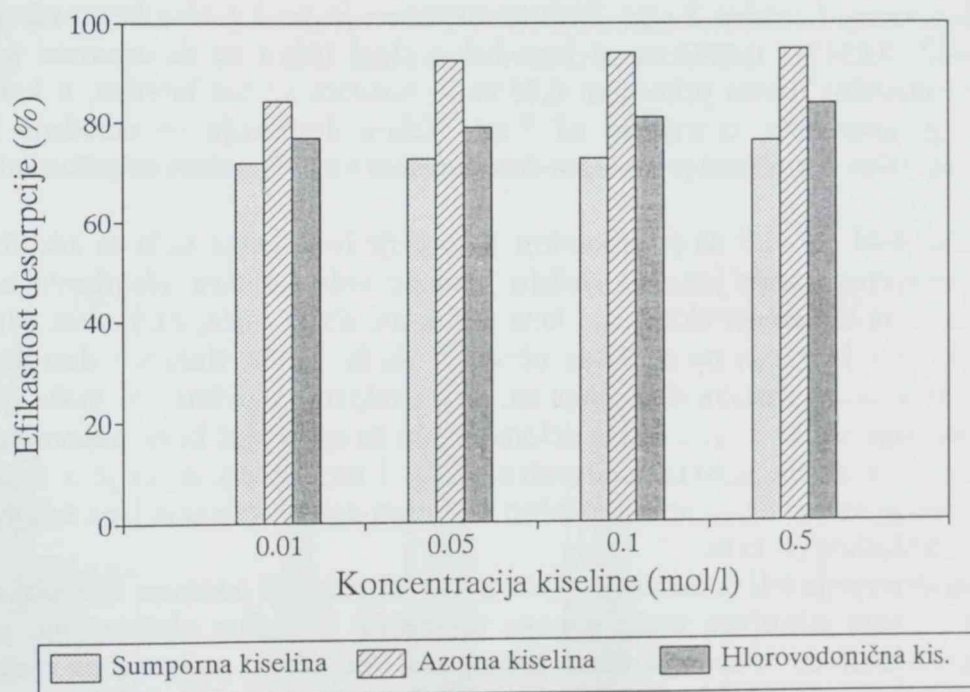
Što je energija aktivacije veća to znači da je kompleks manje reaktivan (inertniji). Iz tabele 4.73. se vidi da je energija aktivacije za adsorpciju jona bakra modifikovanom piljevinom drveta topole, veća nego za nemodifikovanu piljevinu, a istovremeno je efikasnost adsorpcije modifikovanom piljevinom drveta topole veća. To potkrepljuje pretpostavku da vezivanje jona metala za aktivna mesta modifikovane piljevine drveta nije dominantan mehanizam adsorpcije, nego je u ovom slučaju i mikroprecipitacija značajan mehanizam kojim se joni metala uklanjaju iz vode.

4.3.2.3 Desorpcija i ponovna upotreba piljevine drveta kao adsorbenta

Desorpcija jona teških metala sa nekog adsorbenta može dati podatke o jačini vezivanja jona metala pri adsorpciji, a takođe i podatke značajne za primenu tog adsorbenta u praksi - da li se može regenerisati i ponovo upotrebiti ili ne. Optimalno sredstvo za desorpciju treba da bude efikasno, da ne oštećuje adsorbent, da ne zagađuje okolinu i da je jeftino. Različiti autori su često kao sredstva za desorpciju jona teških metala sa različitih adsorbenata primenjivali različite mineralne kiseline. Njima se obično mogla postići desorpcija od 70% do 90% u zavisnosti od vrste adsorbenta i teškog metala, vrste, koncentracije i količine kiseline itd. (Zhao i sar., 1999; Zhang i sar., 1998; AlAsheh i Duvnjak, 1997). Desorpciju je moguće efikasno izvršiti i rastvorom EDTA (Zhang i sar., 1998; Chu i sar., 1997) ili organskim kiselinama, npr. limunskom (Veeken i Hamelers, 1999), ukoliko je to pogodnije, dok primena npr. kalcijum hlorida ili natrijum hidrogenkarbonata nije toliko efikasna (Zhang i sar., 1998; Davis i sar., 2000).

U ovom radu je ispitana mogućnost primene sumporne, azotne i hlorovodonične kiseline, kao sredstva za desorpciju jona bakra sa piljevine drveta topole. U prvom koraku je izvršena adsorpcija jona bakra iz model vode koja je sadržala oko 0,8 mmol/l jona metala, sa početnim pH 4. Adsorbent je bila piljevina drveta topole, koja je primenjivana u količini od 5 g/l (frakcija 0,5-1 mm). Na ambijentalnoj temperaturi adsorpcija je trajala 3 sata. Pod tim uslovima je adsorbovano 0,036-0,042 mmol/g jona bakra. Nakon izdvajanja iz model vode, piljevina drveta je dobro isprana bidestilovanom vodom i zatim podvrgnuta desorpciji rastvorima kiseline, različite koncentracije. Desorpcija je izvedena sa 0,01, 0,05, 0,1 i 0,5 mol/l rastvorima gore navedenih kiselina, u odnosu 100 ml rastvora kiseline na 1 g adsorbenta. Rastvor kiseline i adsorbenta je mućkan na rotacionoj tresilici u trajanju od 1 sat, sa brzinom mućkanja kakva je primenjivana prilikom ogleada adsorpcije. Nakon tog vremena, piljevina drveta je odvojena od rastvora za regeneraciju, u kome je zatim određena količina desorbovanih jona bakra. Urađene su i slepe probe tako što je piljevina drveta topole tretirana sa 0,1 mol/l rastvorima kiselina ili bidestilovanom vodom, kao u ogleadima desorpcije (bez prethodne adsorpcije).

U destilovanoj vodi, koja je korišćena za pripremu rastvora kiselina, nije utvrđeno prisustvo jona bakra, kao ni u vodi nakon tretiranja piljevine drveta topole bidestilovanom vodom. Prilikom tretiranja piljevine drveta topole 0,1 mol/l rastvorom sumporne kiseline ustanovljeno je da se u vodi pojavljuje $2,8 \cdot 10^{-3}$ mmol/l jona bakra, prilikom primene rastvora azotne kiseline $1,7 \cdot 10^{-3}$ mmol/l, a prilikom primene rastvora hlorovodonične kiseline $1,3 \cdot 10^{-3}$ mmol/l. Ove vrednosti su oduzimane od količine desorbovanih jona bakra u ogleadima desorpcije sa piljevinom drveta topole na kojoj se nalazila određena količina adsorbovanih jona bakra. Efikasnosti desorpcije jona bakra u odnosu na količinu adsorbovanih jona, za različite kiseline i koncentracije kojima je izvedena regeneracija, prikazane su na slici 4.43.



Slika 4.43. Efikasnost desorpcije jona bakra sa piljevine drveta topole različitim kiselinama

Kako se sa slike 4.43. vidi, desorpcija jona bakra se može izvesti relativno dobro sa sve tri mineralne kiseline, i to najbolje sa azotnom, zatim sa hlorovodoničnom i nešto slabije sa sumpornom. Mogući uzrok ovih razlika u efikasnosti desorpcije pojedinim kiselinama može biti to što je bakar nitrat bolje rastvoran od bakar hlorida, a pogotovo od bakar sulfata

(Lurie, 1978). Isti fenomen, da se teški metali desorbuju bolje kiselinom koja će dati so veće rastvorljivosti, uočili su i Zhao i sar. (1999) na primeru cinka i Zhang i sar. (1998) na primeru olova. Pored toga, sa slike 4.43. se može uočiti da povećanje koncentracije kiseline nema velikog uticaja na efikasnost desorpcije jona bakra sa piljevine drveta topole. Tako, povećanjem koncentracije kiseline za 50 puta, sa 0,01 na 0,5 mol/l (a time je i 50 puta veći utrošak kiseline), količina desorbovanih jona se povećava samo za oko 6% u slučaju primene sumporne kiseline, oko 12% u slučaju azotne kiseline i oko 9% u slučaju hlorovodonične kiseline, što je očigledno takođe u vezi sa rastvorljivošću pojedinih soli bakra u vodi. Dakle, za desorpciju jona bakra sa piljevine drveta topole se može primeniti rastvor neke mineralne kiseline manje koncentracije, konkretno bi se mogao preporučiti npr. 0,05 mol/l rastvor azotne kiseline. Sve ovo ide u prilog pretpostavljenom mehanizmu vezivanja jona teških metala za ispitivane adsorbente vodoničnom vezom, kao što je objašnjeno u poglavlju 4.3.2.2.

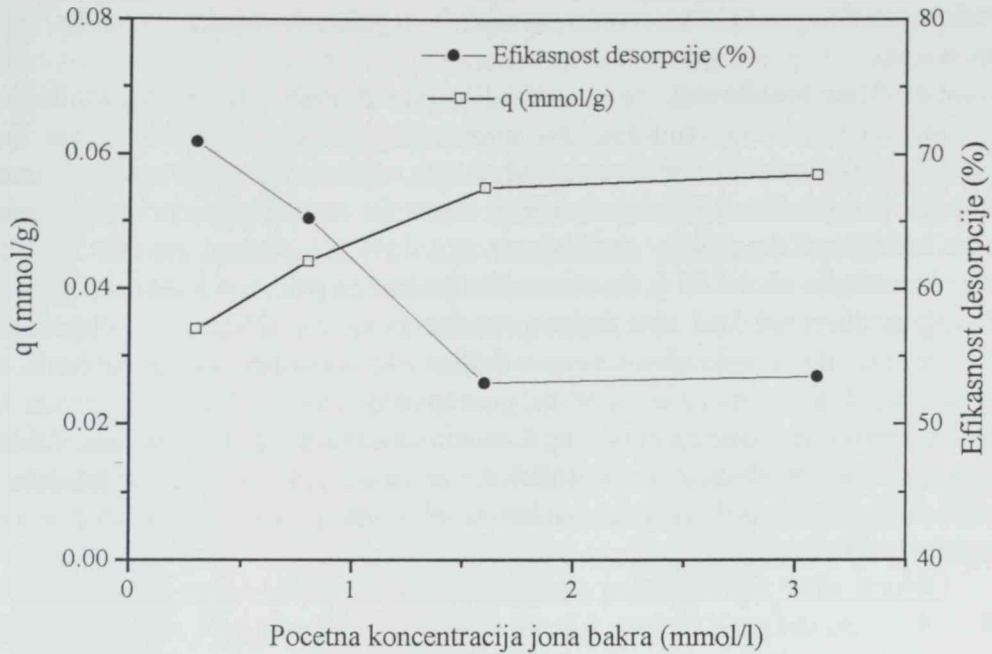
U slučaju primene ovakvog načina regeneracije ispitivanih adsorbenata u praksi, postupak je potrebno dalje optimizovati u smislu određivanja najboljeg odnosa piljevine drveta i rastvora za regeneraciju određene koncentracije. Naime, AlAsheh i Duvnjak (1997) su utvrdili da se, kod primene rastvora kiseline za desorpciju, sa koncentrovanijim rastvorima postiže dobra efikasnost desorpcije i sa manjim odnosom adsorbent : rastvor kiseline, dok kod nižih koncentracija rastvora kiseline, taj odnos ima velikog uticaja. Međutim, ovakvu optimizaciju procesa je najbolje vršiti na adsorbentu koji će biti primenjen za adsorpciju teških metala iz konkretne otpadne vode, pošto u tom slučaju ima još faktora koji utiču na efikasnost desorpcije.

U sledećem ogledu je ispitano da li i kakav uticaj ima količina adsorbovanih jona teškog metala na efikasnost desorpcije tih jona. U tu svrhu je pripremljen niz piljevina drveta topole na kojima je adsorbovana različita količina jona bakra. Po 5 g/l piljevine drveta topole je dodavano u model vodu koja je sadržala oko 0,3, 0,8, 1,6 i 3,1 mmol/l jona bakra, početni pH je bio 4, a vreme kontakta 3 sata. Pod tim uslovima je po 1 g adsorbenta adsorbovano 0,0340, 0,0440, 0,0547 i 0,0573 mmol jona bakra. Joni bakra su desorbovani sa ovako pripremljenih piljevina drveta primenom 0,05 mol/l rastvora azotne kiseline, u količini od 100 ml na 1 g adsorbenta, u trajanju od 1 sat. Nakon desorpcije su određene količine otpuštenih jona bakra i izračunat je procenat desorbovanih jona. Rezultati su prikazani na slici 4.44.

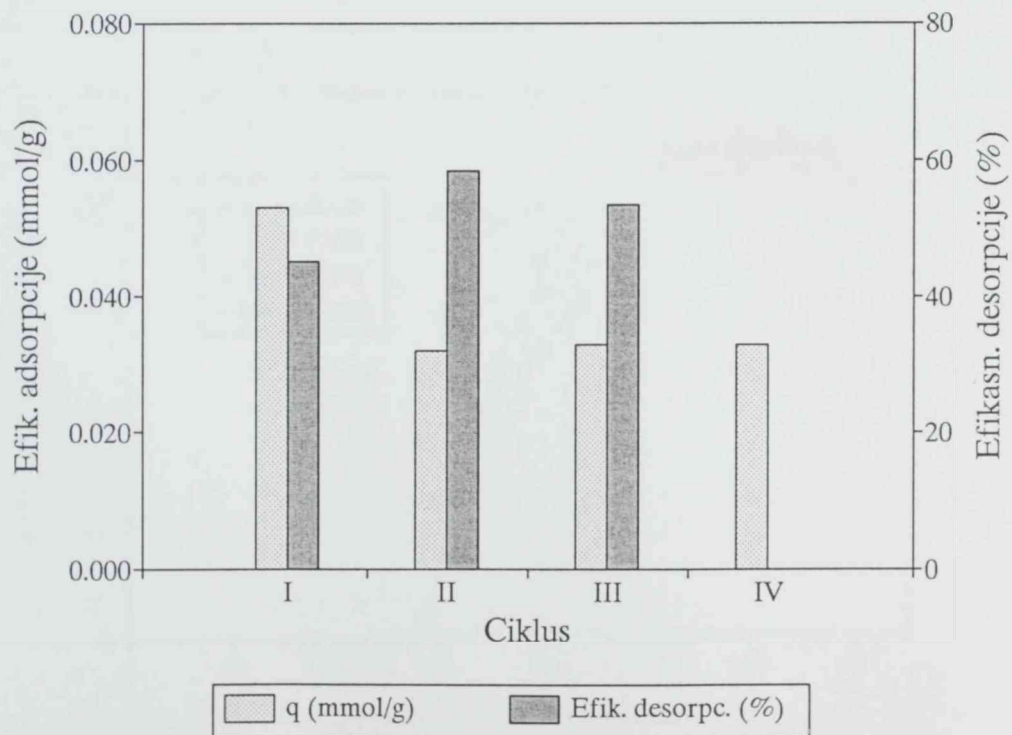
Sa slike 4.44. se vidi da je efikasnost desorpcije jona bakra veća sa adsorbenta na kome je adsorbovano manje jona. U slučaju primene veće količine adsorbenta u praksi, postigla bi se bolja efikasnost uklanjanja jona teških metala iz vode, zasićenost adsorbenta jonima metala bi bila manja pa se može očekivati da bi u tom slučaju i desorpcija bila kompletnija. U svakom slučaju, desorpcija se, pod ovakvim uslovima, ne može obaviti u potpunosti, što sugerise da se joni bakra delom vezuju za adsorbent kovalentnom vezom ili kompleksiranjem, a delom jonskim vezivanjem (Crist i sar., 1990), a što je u skladu i sa zaključcima drugih autora da se ne može tačno definisati način vezivanja jona teških metala za adsorbente biološkog porekla.

Značaj desorpcije teških metala je da se, pored mogućnosti ponovne upotrebe rastvora teškog metala i sam adsorbent može ponovo upotrebiti. U nekim slučajevima, prilikom desorpcije može doći do smanjenja mase adsorbenta i/ili takvih promena na njemu koje dovode do smanjenja efikasnosti adsorpcije jona teških metala u sledećim ciklusima njegove primene. U sledećem ogledu je ispitana mogućnost ponovne upotrebe regenerisane piljevine drveta topole u nekoliko ciklusa. Jedan ciklus se sastoji od prvog koraka adsorpcije jona bakra piljevinom drveta topole iz model vode sa 1,6 mmol/l jona bakra, početni pH je 4, a vreme kontakta 3 sata. Nakon izdvajanja iz model vode, piljevina drveta je u drugom koraku podvrgnuta desorpciji sa 100 ml 0,05 mol/l rastvora azotne kiseline po 1 g piljevine drveta, u trajanju od 1 sat. Nakon izdvajanja piljevine iz rastvora za regeneraciju, ona se primenjuje u

sledećem ciklusu kao adsorbent. Nakon svakog koraka, piljevina je temeljno isprana od zaostale model vode i rastvora za regeneraciju, bidestilovanom vodom. U model vodi i filtratima nakon adsorpcije i desorpcije, određena je količina jona bakra, na osnovu čega su izračunati sadržaji adsorbovanih i desorbovanih jona u svakom ciklusu. Rezultati su prikazani na slici 4.45.



Slika 4.44. Efikasnost desorpcije različitih količina jona bakra sa piljevine drveta topole 0,05 mol/l rastvorom azotne kiseline



Slika 4.45. Efikasnost višekratne adsorpcije/desorpcije jona bakra piljevinom drveta topole

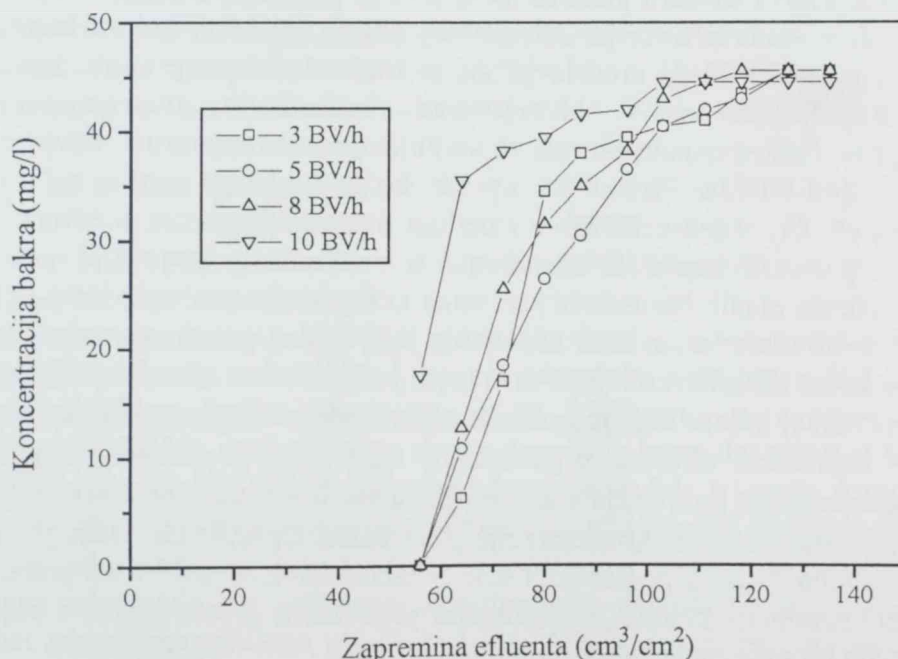
Kako slika 4.45. pokazuje, moć vezivanja jona bakra na piljevini drveta topole nakon I regeneracije smanjuje se za oko 40% i nakon toga u II, III i IV ciklusu ostaje konstantna. Ako se uzme u obzir da je u I ciklusu desorbovano samo oko 45% vezanih jona metala, to dakle znači da je deo aktivnih mesta na površini adsorbenta ostao zapolosnuto jonima metala. Pošto je adsorbent prilikom adsorpcije bio izložen relativno velikoj koncentraciji jona metala u okolnom rastvoru, moguće je da su se joni metala tom prilikom vezali za teško dostupna aktivna mesta u unutrašnjosti nekih pora, te se odatle teško desorbuju. Druga pretpostavka je da je u tim uslovima deo jona metala vezan za adsorbent jačim hemijskim vezama, te se zbog toga teže desorbuju.

Sa slike 4.45. se takođe vidi da je u II i III ciklusu, količina desorbovanih jona veća nego u I ciklusu. Izračunavanje sadržaja desorbovanih jona je izvršeno u ovom slučaju u odnosu na količinu novoadsorbovanih jona. Međutim, ako se za izračunavanje uzme zbir novoadsorbovanih jona bakra i jona bakra koji zaostaju nakon desorpcije u prethodnom ciklusu, tada se efikasnost desorpcije smanjuje sa oko 45% u I ciklusu, na oko 30% u II i III ciklusu (nije prikazano na slici 4.45.). Sa stanovišta praktične primene značajniji je prvi način obračuna. Povoljna okolnost kod višestruke primene piljevine drveta je i činjenica da su efikasnosti adsorpcije i desorpcije ujednačene u daljim ciklusima primene adsorbenta, nakon I ciklusa, tako da se u slučaju primene ovakvog postupka u praksi, obračun potrebne količine adsorbenta može izvršiti na osnovu njegovog kapaciteta adsorpcije u II ciklusu, dakle, posle prve desorpcije. U svakom slučaju, nedvosmisleno se može zaključiti da se adsorbenti tipa piljevine drveta mogu regenerisati mineralnim kiselinama i ponovo koristiti u nekoliko ciklusa adsorpcije teških metala iz vode.

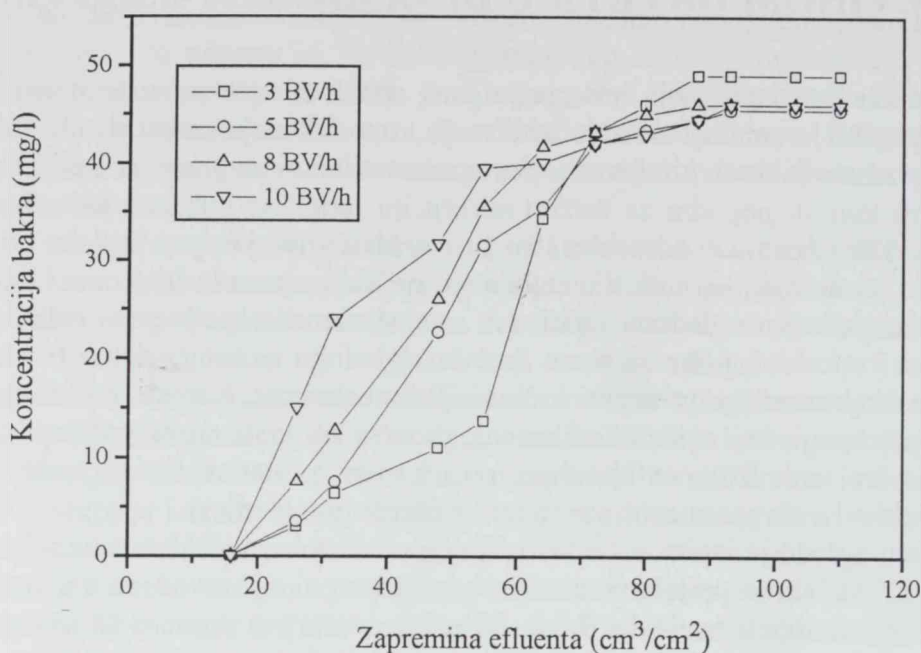
4.4. ADSORPCIJA JONA TEŠKIH METALA IZ VODE PILJEVINOM DRVETA U DINAMIČKIM USLOVIMA

Sva predhodna ispitivanja adsorpcije jona teških metala iz vode u ovom radu su izvođena šaržno, što je uobičajeni način ispitivanja i upoređivanja različitih adsorbenata, a, sa druge strane, poznato je da su kontinualni postupci atraktivniji za primenu u praksi. Međutim, neki adsorbenti koji su pogodni za šaržnu adsorpciju mogu se pokazati kao nezahvalni pri radu u koloni. Tako npr. neki adsorbenti mogu izazivati značajan pad pritiska pri adsorpciji i/ili niži stepen usvajanja jona teških metala nego pri šaržnom radu (deRome i Gadd, 1991). Zbog toga je u sledećim ogleđima ispitivana mogućnost adsorpcije jona teških metala na piljevini drveta i u koloni, pošto se samo šaržnim ogleđima ne mogu dobiti tačni operativni podaci koji se direktno mogu primeniti u dinamičkim uslovima. Karakteristični parametri pri kontinualnoj adsorpciji, koji utiču na efikasnost procesa su: vrsta adsorbenta, veličina čestica adsorbenta, sastav vode koja se obrađuje, protok odn. protočna brzina vode, geometrija kolone, itd. Neki od ovih parametara su ispitani u narednim ogleđima.

U prvom ogleđu je ispitivana adsorpcija jona bakra iz model vode na piljevini drveta topole ili jele pri različitim protocima model vode. Adsorpcija je izvođena u koloni A, prema postupku koji je naveden u poglavlju 3.2.2. Piljevine drveta pre primene su prosejane kroz sita od 1 mm i 0,5 mm i u ogleđima je korišćena srednja frakcija piljevine. Primećeno je da piljevina sa ovakvim veličinama čestica izaziva minimalno prigušenje protoka kroz kolonu ovakvih dimenzija te da se što se toga tiče može primeniti pri radu u koloni. Jona bakra su adsorbovani iz model vode koja je sadržala oko 0,8 mmol/l jona bakra, a pH vrednost u model vodi nije podešavana i iznosila je pH 4,8. Primenjeni su različiti protoci model vode kroz kolonu od 3, 5, 8 i 10 BV/h. Nakon podešavanja protoka, na izlazu iz kolone su hvatane frakcije efluenta i u njima je određivana preostala koncentracija jona bakra. Na slici 4.46. su prikazane probojne krive za adsorpciju jona bakra piljevinom drveta topole, za različite protoke model vode, a na slici 4.47. su iste krive za adsorpciju jona bakra piljevinom drveta jele.



Slika 4.46. Probajne krive za adsorpciju jona bakra piljevinom drveta topole



Slika 4.47. Probojne krive za adsorpciju jona bakra piljevinom drveta jele

Upoređujući probojne krive predstavljene na slikama 4.46. i 4.47. može se zaključiti da se, u dinamičkim uslovima, adsorpcija jona bakra odvija većom brzinom na piljevini drveta topole, nego na piljevini drveta jele. Pri šaržnim ispitivanjima kinetike adsorpcije, prikazanim u poglavlju 4.3.1.4. se dobilo da je brzina adsorpcije jona bakra na piljevini drveta topole i jele slična, odn. samo nešto malo bolja na piljevini drveta topole.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka su određeni parametri karakteristični za adsorpciju u koloni prema modelu prenosa mase koji je predložio Michaels (1952). Ovaj model pretpostavlja da se zona adsorpcije, konstantnog oblika, kreće niz kolonu konstantnom brzinom. Druga pretpostavka ovog modela je da je brzina adsorpcije kontrolisana samo prenosom mase kroz spoljni sloj tečnosti oko čestice adsorbenta što je sasvim odgovarajuće za piljevinu drveta, čije su čestice makroporozne, te kod njih prenos mase u unutrašnjost čestice ne predstavlja korak koji određuje brzinu adsorpcije, što je dokazano ranijim ogledima. Po ovom modelu se prema obliku probojne krive određuje frakcioni kapacitet u prelomnoj tački (f) koji predstavlja preostali kapacitet adsorbenta u zoni adsorpcije i koji kod dobrih adsorbenata treba da je što manji. Na osnovu prelomne tačke, oblika probojne krive i protočne brzine model vode se određuje visina zone adsorpcije (z_A), brzina pomeranja zone adsorpcije kroz kolonu (u_A), količina adsorbovanih jona metala po jedinici mase adsorbenta do prelomne tačke (M) i frakcija (visine) kolone koja je zasićena adsorbentom - stepen zasićenosti (α).

Podatak za zapreminu efluenta u prelomnoj tački (V_B) je dobijen sa grafika za vrednost izlazne koncentracije jona bakra $C_B=0,05 \cdot C_0$, a vrednost zapremine efluenta u tački iscrpljenja (V_E) odgovara vrednosti koncentracije jona bakra $C_E=0,95 \cdot C_0$. Dalji proračun je izvršen prema formulama datim u poglavlju 3.4.3. U tabelama 4.74. i 4.75. su prikazani, na ovaj način dobijeni, parametri kolone A napunjene piljevinom drveta topole i piljevinom drveta jele, za različite protoke model vode sa jonima bakra.

Tabela 4.74. Parametri kolone A napunjene piljevinom drveta topole za različite protoke model vode sa jonima bakra

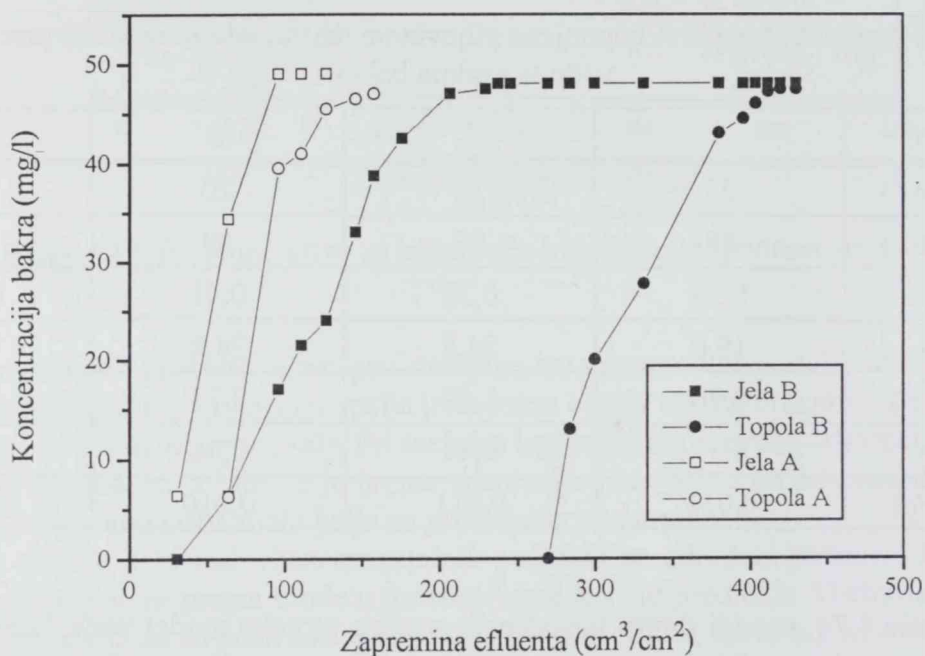
V_t (BV/h)	3	5	8	10
V_B (cm ³ /cm ²)	60	58	53	49
V_E (cm ³ /cm ²)	127	127	119	103
f	0,33	0,35	0,36	0,30
z_A (cm)	14,2	14,6	15,0	14,5
u_A (cm/min)	0,64	0,95	1,70	2,54
α	0,72	0,71	0,69	0,75
M (mmol/g)	0,030	0,029	0,026	0,024

Tabela 4.75. Parametri kolone A napunjene piljevinom drveta jele za različite protoke model vode sa jonima bakra

V_t (BV/h)	3	5	8	10
V_B (cm ³ /cm ²)	23	23	20	18
V_E (cm ³ /cm ²)	88	96	88	96
f	0,54	0,39	0,41	0,26
z_A (cm)	19,6	24,8	24,8	35,7
u_A (cm/min)	0,90	1,50	2,73	4,34
α	0,39	0,44	0,41	0,47
M (mmol/g)	0,011	0,011	0,010	0,009

Iz tabele 4.74. se vidi da pri navedenom opsegu protoka model vode, brzina protoka nema velikog uticaja na visinu zone adsorpcije (z_A) i stepen zasićenosti kolone (α), kada je kolona napunjena piljevinom drveta topole. Kada je kolona napunjena piljevinom drveta jele, sa povećanjem protoka se u izvesnoj meri povećava visina zone adsorpcije, a frakcioni kapacitet adsorbenta (f) se smanjuje, što sve ukazuje da je brzina adsorpcije jona bakra na piljevini drveta jele sporija nego na piljevini drveta topole. Takođe je stepen zasićenosti kolone napunjene piljevinom drveta jele mnogo manji nego kod kolone napunjene piljevinom drveta topole. Ovo ukazuje da je za adsorpciju u koloni bolje primeniti piljevinu drveta topole, mada se u šaržnim ogledima pokazalo da su piljevine drveta topole i jele sličnih karakteristika. Naime, maksimalni kapacitet adsorpcije jona bakra (q_m) kod piljevine drveta topole, u ogledima šaržne adsorpcije, iznosi 0,040 mmol/g, a kod piljevine drveta jele 0,037 mmol/g. Dakle, kod piljevine drveta topole je kapacitet adsorbenta pri kontinualnom radu (M) nešto manji, a kod piljevine drveta jele čak tri puta manji nego kod šaržne adsorpcije. Zbog toga bi kod piljevine drveta jele bilo uputno primenjivati što manje protoke vode. Na nekim drugim adsorbentima se dobijaju drugačiji odnosi između maksimalnog kapaciteta adsorpcije pri šaržnim i kontinualnim uslovima rada. Npr. na kori smrče je kapacitet adsorpcije približno isti (Seki i sar., 1997), dok je npr. na karbonizovanom mulju (Srivastava i sar., 1989) i kori *Hardwickia binata* (Deshkar i sar., 1990), kapacitet adsorpcije nešto veći pri kontinualnom nego pri šaržnom radu.

U sledećem ogledu je ispitano kakav uticaj ima geometrija kolone na utvrđivanje parametara adsorpcije teških metala u koloni. U te svrhe je sa kolonom A upoređena kolona B. Kod kolone B je odnos prečnika kolone i visine sloja adsorbenta oko 1 : 9 (slično kao kod kolone A), ali je visina sloja adsorbenta dva puta veća dok je površina poprečnog preseka kolone B četiri veća nego kod kolone A. Obe kolone su punjene piljevinom drveta topole ili jele, a protok model vode, koja je sadržala oko 0,8 mmol/l jona bakra, kroz kolone je bio 3 BV/h. Međutim, zbog različite zapremine sloja adsorbenta (BV) i različitog poprečnog preseka kolona, brzina proticanja model vode kroz kolonu B je oko dva puta veća nego kroz kolonu A ($1,15 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ kroz kolonu B naspram $0,525 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ kroz kolonu A). Na slici 4.48. su prikazane probojne krive za adsorpciju jona bakra piljevinom drveta topole ili jele u kolonama A i B.



Slika 4.48. Probajne krive za adsorpciju jona bakra piljevinom drveta topole ili jele u koloni A ili B

Na osnovu eksperimentalnih podataka, prikazanih na slici 4.48., određeni su parametri karakteristični za adsorpciju u koloni B i upoređeni sa parametrima adsorpcije u koloni A, pri istom protoku (izraženom preko BV/h), što je prikazano u tabeli 4.76.

Kao rezultat dva puta veće brzine proticanja model vode kroz kolonu B, u odnosu na kolonu A, dolazi do smanjenja količine protekle model vode do prelomne tačke (V_B) izražene preko BV. To smanjenje iznosi oko dva puta za piljevinu drveta topole, ali čak četiri puta za piljevinu drveta jele. Adekvatan odziv kod piljevine drveta topole se postiže zbog toga što je adsorpcija jona bakra na njoj brza, na šta ukazuju veoma bliske vrednosti visine zone adsorpcije (z_A) i frakcionog kapaciteta (f) za obe kolone, tako da se i brzina pomeranja zone adsorpcije (u_A) povećava za nešto manje od dva puta. Rezultat ovoga je da je iskorišćenost kolone B znatno veća, uprkos većoj brzini protoka model vode, zbog dužeg "putovanja" zone adsorpcije kroz ovu kolonu.

Tabela 4.76. Parametri kolona A i B napunjenih piljevinom drveta topole ili jele, pri adsorpciji jona bakra iz model vode

Adsorbent	Topola		Jela	
	A	B	A	B
Kolona				
V_B (cm ³ /cm ²)	60	276	23	46
V_B (BV)	1,09	0,58	0,42	0,10
V_E (cm ³ /cm ²)	127	420	88	238
f	0,33	0,35	0,54	0,40
z_A (cm)	14,2	17,0	19,6	59,4
u_A (cm/min)	0,67	1,18	0,90	3,09
α	0,72	0,85	0,39	0,37
M (mmol/g)	0,030	0,053	0,011	0,009

Sa piljevinom drveta jele je sasvim druga situacija. Sa povećanjem brzine proticanja model vode kroz kolonu B, zbog male brzine adsorpcije na piljevini drveta jele, dolazi do "razvlačenja" zone adsorpcije, što se vidi preko vrednosti z_A . Usled toga se V_B veoma smanjuje, brzina pomeranja zone adsorpcije kroz kolonu (u_A) povećava za više od tri puta, dok je iskorišćenost obe kolone skoro ista.

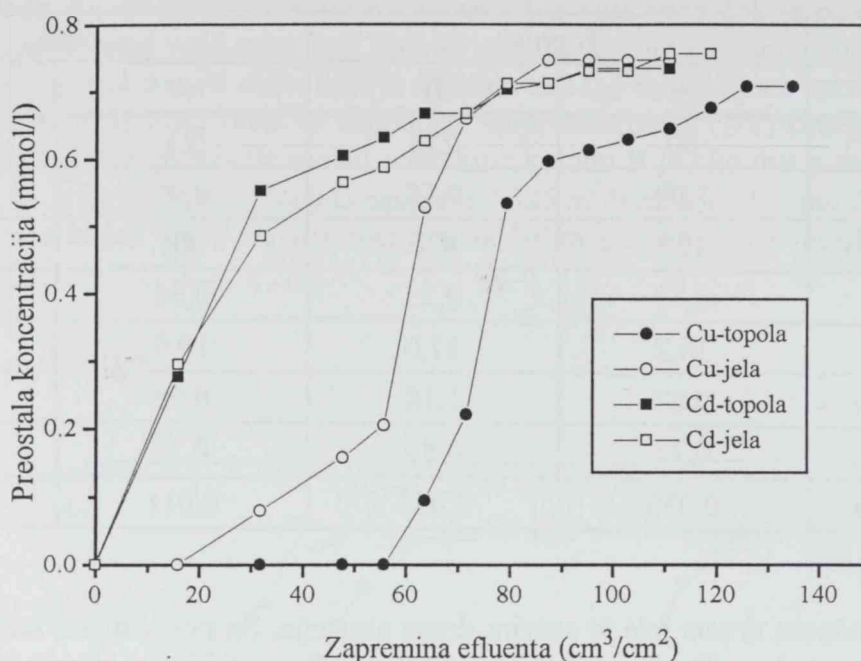
Može se zaključiti da je za upoređivanje različitih adsorbenata, adsorbata i uslova rada potrebno oglede izvršiti u istoj aparaturi i dobijene rezultate ne uzimati kao apsolutne vrednosti. Takođe se na osnovu gore iznete diskusije može zaključiti da se kod određivanja relevantnih parametara adsorpcije u koloni, pouzdaniji podaci, koji bolje opisuju tu adsorpciju, dobijaju primenom većih brzina proticanja vode kroz kolonu.

Za optimizaciju procesa se danas, umesto dugotrajnih i skupih laboratorijskih i pilot istraživanja, pokušavaju razviti virtualni sistemi. Tako je npr. za adsorpciju jona olova na aktivnom uglju u granulama (GAC) u koloni, razvijen virtualni sistem zasnovan na 67 prethodnih laboratorijskih eksperimenata. Postignuto je da su koeficijenti korelacije između stvarnih i virtualnih merenja tri parametra: prelomne tačke, tačke iscrpljenja i zasićenosti površine - 0,988, 0,980 i 0,988, respektivno (Carriere i sar., 1996). Ovo je svakako interesantan pristup problemu, no koji je primenljiviji za konvencionalne adsorbente, poznatih osobina, dok je za nekonvencionalne adsorbente i dalje najsigurnije izvesti laboratorijska ispitivanja sa konkretnim adsorbentom i konkretnom otpadnom vodom.

U narednim oglecima je ispitana efikasnost adsorpcije jona bakra ili kadmijuma, pod istim uslovima, u koloni A punjenoj piljevinom drveta topole ili jele. Početna koncentracija jona bakra ili kadmijuma u model vodi je oko 0,8 mmol/l, a brzina protoka 3 BV/h. Na slici 4.49. su prikazane probojne krive za adsorpciju jona bakra ili kadmijuma piljevinom drveta topole ili jele.

Brzina adsorpcije jona kadmijuma je mnogo manja od brzine adsorpcije jona bakra na oba adsorbenta (Slika 4.49.). Međutim, praktično nema razlike u izgledu probojnih krivih za kadmijum na piljevini drveta topole i jele, tako da se može pretpostaviti da je efikasnost adsorpcije jona kadmijuma jednaka na oba ispitivana adsorbenta.

Na osnovu eksperimentalnih podataka prikazanih na slici 4.49. su određeni parametri karakteristični za adsorpciju jona bakra ili kadmijuma u koloni napunjenoj piljevinom drveta topole ili jele. Rezultati su prikazani u tabeli 4.77.



Slika 4.49. Probajne krive za adsorpciju jona bakra ili kadmijuma piljevinom drveta topole ili jele

Tabela 4.77. Parametri kolone napunjene piljevinom drveta topole ili jele pri adsorpciji jona bakra ili kadmijuma iz model vode

Adsorbent	Topola		Jela	
	Cu	Cd	Cu	Cd
V _B (cm ³ /cm ²)	59,9	2,7	23,1	2,4
V _E (cm ³ /cm ²)	126,4	95	88	102,9
f	0,31	0,32	0,52	0,33
z _A (cm)	14,4	50,1	19,9	49,4
u _A (cm/min)	0,64	1,62	0,91	1,18
α	0,74	0,08	0,40	0,06
M (mmol/g)	0,030	0,001	0,011	0,001

Upoređujući efikasnost adsorpcije jona bakra i kadmijuma istim adsorbentima, može se zaključiti da je i u šaržnim i u kontinualnim uslovima, adsorpcija jona bakra mnogo efikasnija od adsorpcije jona kadmijuma. Srivastava i sar. (1989) su takođe dobili jednake međusobne odnose maksimalnih kapaciteta adsorpcije tri različita teška metala, u kontinualnim i šaržnim uslovima adsorpcije, na karbonizovanom mulju. To znači da su se preliminarna ispitivanja efikasnosti adsorpcije jona teških metala u šaržnim uslovima, pokazala kao dobra podloga za predviđanje odnosa njihovih efikasnosti adsorpcije i u dinamičkim uslovima.

Na osnovu prikazanih rezultata se može zaključiti da se piljevine drveta mogu koristiti za kontinualnu adsorpciju nekih teških metala iz vode, pod određenim uslovima. Rezultati ukazuju na neophodnost potrebe ispitivanja efikasnosti adsorpcije nekog adsorbenta u koloni, ukoliko će se taj adsorbent koristiti za kontinualnu adsorpciju, pošto rezultati dobijeni pri šaržnoj adsorpciji nisu u svim slučajevima analogni rezultatima dobijenim pri radu u koloni. Takođe se preporučuje da se za upoređivanje efikasnosti adsorpcije više adsorbenata ogledi izvode u istoj koloni, pod istim uslovima rada.

5. ZAKLJUČAK

U radu je sa različitih aspekata ispitivana adsorpcija jona teških metala iz model vode na piljevinama različitih vrsta drveta, tehničkoj celulozi i Kraft ligninu.

Ustanovljeno je da se, zahvaljujući svojoj strukturi i hemijskom sastavu, piljevine različitih vrsta drveta mogu primeniti kao adsorbenti teških metala iz vode, a isto se može reći i za proizvode hemijske prerade drveta - tehničku celulozu i Kraft lignin.

Efikasnost adsorpcije različitih teških metala se razlikuje na ispitivanim adsorbentima. Za adsorpciju teških metala u obliku katjona, kao najbolji adsorbenti su se pokazale piljevine drveta tvrdih lišćara i Kraft lignin, a za adsorpciju hromatnih anjona najbolji adsorbenti su Kraft lignin i piljevina drveta jele.

Pogodnosti ispitivanih materijala za primenu kao adsorbenata teških metala iz vode su:

- lako su dostupni,
- njima se lako manipuliše,
- jeftini su,
- mogu se spaliti nakon upotrebe pri čemu se dobija mala količina pepela, i
- imaju značajan kapacitet adsorpcije za neke teške metale na određenim adsorbentima.

Nedostaci ispitivanih adsorbenata su:

- izluživanje organskih materija iz piljevine drveta i Kraft lignina u vodu prilikom adsorpcije, i
- relativno mali kapacitet adsorpcije nekih teških metala na nekim od ispitivanih adsorbenata.

Gore nabrojani nedostaci se velikim delom mogu prevazići tretiranjem piljevine drveta rastvorom natrijumhidroksida. Za piljevine drveta topole i jele, dovoljna koncentracija rastvora natrijum hidroksida je 1%, a za piljevine tvrdih lišćara, hrast i bagrem, bolji je 2% rastvor. Tretman daje dobre rezultate na ambijentalnoj temperaturi u trajanju od 2 sata. Ovakvim postupkom modifikacije piljevine drveta se postiže smanjenje izluživanja organskih materija u vodu prilikom adsorpcije, a pogotovo je to značajno kod tvrdih lišćara kod kojih je taj problem izraženiji. Pored toga, postupkom alkalne modifikacije se povećava efikasnost adsorpcije teških metala i to u većoj meri onih teških metala koji se nemodifikovanom piljevinom drveta slabije adsorbuju. Međutim, ovakav tretman piljevine drveta negativno utiče na efikasnost adsorpcije hromatnih anjona.

Tretman piljevine drveta rastvorom sumporne kiseline ili rastvorom formaldehida u kiseloj sredini dovodi do smanjenja izluživanja organskih materija iz piljevine drveta u vodu, ali ne dovodi do značajnijeg povećanja efikasnosti adsorpcije teških metala. Tretmanom piljevine drveta tvrdih lišćara prvo formaldehidom, pa rastvorom alkalije, ne postiže se značajnije poboljšanje adsorpcionih karakteristika u odnosu na tretman samo rastvorom alkalije, tako da se ovakvi postupci modifikacije piljevine drveta ne preporučuju.

Prilikom primene piljevine drveta kao adsorbenta teških metala, bolji rezultati se postižu ukoliko se:

- primene frakcije piljevine drveta sa manjim veličinama čestica,
- primeni veća količina adsorbenta,
- radi na povišenoj temperaturi,
- radi dvostepeno.

Na efikasnost adsorpcije teških metala ispitivanim adsorbentima uticaj imaju:

- vrednost pH vode (različit optimum pH za pojedine teške metale),
- vreme kontakta adsorbenta i vode (dovoljno dugo vreme kontakta za piljevine drveta iznosi oko 60 minuta, za tehničku celulozu oko 30 minuta a za Kraft lignin oko 120 minuta),
- prisustvo drugih teških metala, lakih metala, anjona i organskih materija (uglavnom ima manji ili veći negativan uticaj na adsorpciju pojedinih teških metala).

Teški metali se mogu desorbovati sa upotrebljene piljevine drveta ispiranjem rastvorom kiseline, pri čemu efikasnost desorpcije zavisi od vrste i koncentracije kiseline za desorpciju, vrste i količine teškog metala koji se desorbuje itd. Efikasnost desorpcije je dosta visoka, u nekim slučajevima i preko 90%. Za desorpciju se sa dobrim uspehom mogu primeniti rastvori kiseline manje koncentracije npr. 0,01 mol/l. Piljevina drveta se može više puta desorbovati i ponovo primeniti za adsorpciju, sa nešto smanjenim kapacitetom.

Prema svim pokazateljima može se zaključiti da se teški metali na ispitivane adsorbente adsorbuju hemisorpcijom, najverovatnije kompleksiranjem, a u manjoj meri kovalentnim ili jonskim vezivanjem. U slučaju primene piljevine drveta tretirane rastvorom alkalije, kao adsorbenta teških metala, vrlo je verovatno da je u izvesnoj meri prisutna i mikroprecipitacija.

Piljevine drveta se mogu primeniti kao adsorbenti teških metala i u dinamičkim uslovima, u koloni, pošto ne izazivaju veliko prigušenje protoka vode kroz kolonu, tako da bi se odgovarajućom konstrukcijom kolone mogli postići zadovoljavajući uslovi rada.

Ovim radom su postavljene osnove moguće primene piljevine drveta, tehničke celuloze i Kraft lignina, kao adsorbentata teških metala iz vode. Zbog mnogih faktora koji imaju uticaj na efikasnost adsorpcije, preporučljivo je da se u slučaju konkretne otpadne vode izvrše prethodna laboratorijska ispitivanja adsorpcije raspoloživim adsorbentima, pri čemu kao smernice i osnov za ta ispitivanja mogu poslužiti rezultati do kojih se došlo u ovom radu.

6. LITERATURA

1. Ajmal M., A.H. Khan, S. Ahmad and A. Ahmad (1998): Role of Sawdust in the Removal of Copper (II) from Industrial Wastes. *Water Research*, 32, 10, 3085-3091
2. Akcin G., O. Saltabas and H. Afsar (1994): Removal of Lead by Water Hyacinth (*Eichhornia Crasipes*). *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering*, 29,10, 2177-2183
3. Aksu Z., G. Egretli and T. Kutsal (1998): A Competitive Study of Copper(II) Biosorption on CaAlginate, Agarose and Immobilized *Chlorrella vulgaris* in a Packed-Bed Column. *Process Biochemistry*, 33, 4, 393-400
4. Aksu Z., U. Acikel and T. Kutsal (1999): Investigation of Simultaneous Biosorption of Copper(II) and Chromium(II) on Dried *Chlorella vulgaris* from Binary Metal Mixtures: Application of Multicomponent Adsorption Isotherms. *Separation Science and Technology*, 34, 3, 501-524
5. AlAsheh S. and Z. Duvnjak (1995): Adsorption of Copper and Chromium by *Aspergillus carbonarius*. *Biotechnology Progress*, 11, 638-642
6. AlAsheh S. and Z. Duvnjak (1996): Biosorption of Chromium by Canola Meal. *Water Quality Research Journal of Canada*, 31, 2, 319-328
7. AlAsheh S. and Z. Duvnjak (1997): Adsorption of Metal Ions by Moss. *Advances in Environmental Research*, 1, 2, 194-212
8. AlAsheh S. and Z. Duvnjak (1997a): Sorption of Cadmium and Other Heavy Metals by Pine Bark. *Journal of Hazardous Materials*, 56, 35-51
9. AlAsheh S. and Z. Duvnjak (1998): Binary Metal Sorption by Pine Bark: Study of Equilibria and Mechanisms. *Separation Science and Technology*, 33, 9, 1303-1329
10. AlAsheh S. and Z. Duvnjak (1999): Sorption of Heavy Metals by Canola Meal. *Water, Air and Soil Pollution*, 114, 251-276
11. AlAsheh S. and Z. Duvnjak (1999a): Sorption of Heavy Metals from Synthetic Metal Solutions and Industrial Wastewater Using Plant Materials. *Water Quality Research Journal of Canada*, 34, 3, 481-503
12. AlAsheh S., G. Lamarche and Z. Duvnjak (1998): Investigation of Copper Sorption Using Plant Materials. *Water Quality Research Journal of Canada*, 33, 1, 167-183
13. Albino V., R. Cioffi, M. Pansini and C. Colella (1995): Disposal of Lead - Containing Zeolite Sludges in Cement Matrix. *Environmental Technology*, 16, 2, 147-156
14. AlHaj Ali A., D.G. Cooper and R.J. Neufeld (1987): Uptake of Metal Ions by Sulfonated Pulp. *Journal WPCF*, 59, 2, 109-114
15. Allen S.J. and P.A. Brown (1995): Isotherm Analyses for Single Component and Multi-Component Metal Sorption onto Lignite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62, 17-24
16. Altin O., O. Ozbelge and T. Dogu (1998): Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal - Clay Mineral Interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 198, 130-140
17. Angelidis M. and R.J. Gibbs (1989): Chemistry of Metals in Anaerobically Treated Sludges. *Water Research*, 23, 1, 29-34
18. Aoyama M., K. Seki, S. Honma and A. Kasai (1993): Adsorption of Heavy Metal Ions by Hardwood Barks. *Cellulose Chemistry and Technology*, 27, 39-46
19. Avery S.V. and J.M. Tobin (1993): Mechanism of Adsorption of Hard and Soft Metal Ions to *Saccharomyces cerevisiae* and Influence of Hard and Soft Anions. *Applied Environmental Microbiology*, 9, 2851-2856

20. Baes A.U., S.J.P. Umali and R.L. Mercado (1996): Ion Exchange and Adsorption of Some Heavy Metals in a Modified Coconut Coir Cation Exchanger. *Water Science and Technology*, 34, 11, 193-200
21. Balkose D. and H. Baltacioglu (1992): Adsorption of Heavy-Metal Cations from Aqueous - Solutions by Wool Fibers. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 54, 4, 393-397
22. Becker N.S.C. and R.J. Eldridge (1994): Selective Recovery of Mercury (II) from Industrial Wastewaters; 2. Anion - Exchange of Hg(II) Chlorocomplexes. *Reactive Polymers*, 22, 2, 131-138
23. Beker U.G., F.S. Guner, M. Dizman and A.T. Erciyes (1999): Heavy-Metal Removal by Ion-Exchanger Based on Hydroxyethyl Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 14, 3501-3506
24. Bergman C.J., D.G. Gualberto and C.W. Weber (1997): Mineral Binding Capacity of Dephytinized Insoluble Fiber from Extruded Wheat, Oat and Rice Brans. *Plant Foods for Human Nutrition*, 51, 4, 295-310
25. Bousher A., X. Shen and R.G.J. Edyvean (1997): Removal of Coloured Organic Matter by Adsorption Onto Low-Cost Waste Materials. *Water Research*, 31, 8, 2084-2092
26. Brady D. and J.R. Duncan (1994): Bioaccumulation of Metal-Cations by *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 41, 1, 149-154
27. Brady D., P.D. Rose and J.R. Duncan (1994): The Use of Hollow-Fiber Cross-Flow Microfiltration in Bioaccumulation and Continuous Removal of Heavy Metals from Solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*, 44, 11, 1362-1366
28. Bricka R.M. and D.O. Hill (1989): Metal Immobilization by Solidification of Hydrokside and Xanthate Sludges. In: *Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes*, ASTM STP 1033, eds. P.L.Cote and T.M. Gilliam, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 257-272
29. Broom G.P., R.C. Squires, M.P.J. Simpson and I. Martin (1994): The Treatment of Heavy Metal Effluents by Cross - Flow Microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 87, 1-2, 219-230
30. Brower J.B., R.L. Ryan and M. Pazirandeh (1997): Comparison of Ion-Exchange Resins and Biosorbents for the Removal of Heavy-Metals from Plating Factory Waste Water. *Environmental Science & Technology*, 31, 10, 2910-2914
31. Budinova T.K., K.M. Gergova, N.V. Petrov and V.N. Minkova (1994): Removal of Metal Ions from Aqueous Solution by Activated Carbon Obtained from Different Raw Materials. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 60, 2, 177-182
32. Bustard M., A. Rollan and A.P. Mchale (1998): The Effect of Pulse Voltage and Capacitance on Biosorption of Uranium by Biomass Derived from Whiskey Spent Wash. *Bioprocess Engineering*, 18, 1, 59-62
33. Butter T.J., L.M. Evison, I.C. Hancock and F.S. Holland (1998): The Kinetics of Metal Uptake by Microbial Biomass: Implications for the Design of a Biosorption Reactor. *Water Science and Technology* 38, 6, 279-286
34. Butter T.J., L.M. Evison, I.C. Hancock, F.S. Holland, K.A. Matis, A. Philipson, A.I. Sheikh and A.I. Zouboulis (1998a): The Removal and Recovery of Cadmium from Dilute Aqueous Solutions by Biosorption and Electrolysis at Laboratory Scale. *Water Research*, 32, 2, 400-406
35. Bux F., B. Atkinson and C. Kasan (1999): Zinc Biosorption by Waste Activated and Digested Sludges. *Water Science and Technology*, 39, 10-11, 127-130
36. Carriere P., S. Mohaghegh, R. Gaskari, B. Reed and M. Jamil (1996): Performance of a Virtual Adsorber System for Removal of Lead. *Separation Science and Technology*, 31, 7, 965-985
37. Cassano A., E. Drioli, R. Molinari and C. Bertolutti (1997): Quality Improvement of Recycled Chromium in the Tanning Operation by Membrane Processes. *Desalination*, 108, 1-3, 193-203
38. Cepicka J., P. Dostalek and D. Pilarek (1997): Development of Heavy Metal Biosorbent Derived from Waste Brewing Yeast. *Izvod u Monatschrift of Brauwissenschaft* 50, 3/4, 89

39. Chang J., R. Law and C. Chang (1997): Biosorption of Lead, Copper and Cadmium by Biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. *Water Research*, 31, 7, 1651-1658
40. Chaudhari S. and V. Tare (1996): Analysis and Evaluation of Heavy Metal Uptake and Release by Insoluble Starch Xanthate in Aqueous Environment. *Water Science and Technology*, 34, 10, 161-168
41. Chen J.P., W.R. Chen and R.C. Hsu (1996): Biosorption of Copper from Aqueous-Solutions by Plant Root Tissues. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 81, 5, 458-463
42. Chen S.L. and D.B. Wilson (1997): Genetic-Engineering of Bacteria and Their Potential for Hg²⁺ Bioremediation. *Biodegradation*, 8, 2, 97-103
43. Chen X.-H., T. Gosset and D.R. Thevenot (1990): Batch Copper Ion Binding and Exchange Properties of Peat. *Water Research*, 24, 12, 1463-1471
44. Cheung C.W., J.F. Porter and G. McKay (2001): Sorption Kinetic Analysis for the Removal of Cadmium Ions from Effluents Using Bone Char. *Water Research*, 35, 3, 605-612
45. Chu H.Y., N.C. Chen, M.C. Yeung, N.F.Y. Tam and Y.S. Wong (1998): Tide-Tank System Simulating Mangrove Wetland for Removal of Nutrients and Heavy-Metals from Waste-Water. *Water Science and Technology*, 38, 1, 361-368
46. Chu K.H., M.A. Hashim, S.M. Phang and V.B. Samuel (1997): Biosorption of Cadmium by Algal Biomass - Adsorption and Desorption Characteristics. *Water Science and Technology*, 35, 7, 115-122
47. Chua H. and F.L.Hua (1996): Effects of Heavy Metal (Zinc) on Organic Adsorption Capacity and Organic Removal in Activated Sludge. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 57-8, 845-849
48. Cibulić V., K. Nikolovski, V. Meško i F. Poposka (1994): Prečišćavanje otpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana adsorpcijom na prirodnim zeolitima; I - Definisane i karakterizacija ravnoteže i kinetike procesa adsorpcije. *Voda i sanitarna tehnika*, 24, 4, 39-44
49. Cimino G., A. Passerini and G. Toscano (2000): Removal of Toxic Cations and Cr(VI) from Aqueous Solutions by Hazelnut Shell. *Water Research*, 34, 11, 2955-2962
50. Clement M., R. Seux and S. Rabarot (2000): A Practical Model for Estimating Total Lead Intake from Drinking Water. *Water Research*, 34, 5, 1533-1542
51. Corapcioglu M.O. and C.P. Huang (1987): The Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon. *Water Research*, 21, 9, 1031-1044
52. Cowling E.B. (1975): Physical and Chemical Constraints in the Hydrolysis of Cellulose and Lignocellulosic Materials. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, 5, 163-181
53. Crist R.H., J.R. Martin, P.W. Guptill, J.M. Eslinger and D.R. Crist (1990): Interaction of Metals and Protons with Algae; 2. Ion Exchange in Adsorption and Metal Displacement by Protons. *Environmental Science and Technology*, 24, 337-342
54. Ćurković L., Š. Cerjan-Stefanović and T. Filipan (1997): Metal Ion Exchange by Natural and Modified Zeolites. *Water Research*, 31, 6, 1379-1382
55. Ćukić Z. i B. Bogdanović (2000): Kvalitet ambijentalnih voda. u Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom (urednik Dalmacija B.), PMF Institut za hemiju, Novi Sad, 85-94
56. Das N.C. and M. Bandyopadhyay (1992): Removal of Copper (II) Using Vermiculite. *Water Environment Research*, 64, 7, 852-857
57. Davila J.S., C.M. Matos and M.R. Cavalcanti (1992): Heavy-Metals Removal from Waste-Water by Using Activated Peat. *Water Science and Technology*, 26, 9-11, 2309-2312
58. Davis J.A. and J.O. Leckie (1980): Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface; 3. Adsorption of Anions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 74, 1, 32-43
59. Davis T.A., B. Volesky and R.H.S.F. Vieira (2000): *Sargassum* Seaweed as Biosorbent for Heavy Metals. *Water Research*, 34, 17, 4270-4278
60. de Groot B. (1998): Alkaline Hemp Woody Core Pulping - Impregnation Characteristic, Kinetic Modelling and Papermaking Qualities. Ph. D. Thesis, Landbouwniversiteit Wageningen, Netherlands.

61. de Rome L. and G.M. Gadd (1991): Use of Pelleted and Immobilized Yeast and Fungal Biomass for Heavy Metal and Radionuclide Recovery. *Journal of Industrial Microbiology*, 7, 97-104
62. Deans J.R. and B.G. Dixon (1992): Uptake of Pb^{2+} and Cu^{2+} by Novel Biopolymers. *Water Research*, 26, 4, 469-472
63. Delgado M., E.Guardiola and M. Bigeriego (1995): Organic and Inorganic Nutrients Removal from Pig Slurry by Water Hyacinth. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering*, 30,7, 1423-1434
64. Deshkar A.M., S.S. Bokade and S.S. Dara (1990): Modified *Hardwickia binata* Bark for Adsorption of Mercury (II) from Water. *Water Research*, 24, 8, 1011-1016
65. Direktive EU o vodi za piće (1998), Council Directive 98/83/EC
66. Dronnet V.M., C.M.G.C. Renard, M.A.V. Axelos and J.F. Thibault (1997): Binding of Divalent Metal-Cations by Sugar-Beet Pulp. *Carbohydrate Polymers*, 34, 1-2, 73-82
67. Dronnet V.M., M.A.V. Axelos, C.M.G.C. Renard and J.F. Thibault (1998): Improvement of the Binding-Capacity of Metal-Cations by Sugar-Beet Pulp; 2 - Binding of Divalent Metal-Cations by Modified Sugar-Beet Pulp. *Carbohydrate Polymers*, 35, 3-4, 239-247
68. Dushenkov V., P.B.A.N. Kumar, H. Motto and I. Raskin (1995): Rhizofiltration - The Use of Plants to Remove Heavy-Metals from Aqueous Streams. *Environmental Science & Technology*, 29, 5, 1239-1245
69. Duvnjak S. (1996): Solidifikacija muljeva iz procesa prečišćavanja otpadnih voda metaloprerađivačke industrije. Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad
70. Elkhatib E.A., G.M. Elshebiny, G.M. Elsubruiti and A.M. Balba (1993): Thermodynamics of Lead Sorption and Desorption in Soils. *Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde*, 156, 6, 461-465
71. Fabiani C., F. Ruscio, M. Spadoni and M. Pizzichini (1997): Chromium (III) Salts Recovery Process from Tannery Wastewaters. *Desalination*, 108, 1-3, 183-191
72. Faust S.D. and O.M. Aly (1987): Adsorption Processes for Water Treatment. Butterworth Publishers, Stoneham Ma 02180
73. Fengel D. and G. Wegener (1984): WOOD, Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, New York
74. Filipović I. i S. Lipanović (1979): Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb
75. Flynn C.M.Jr., T.G. Carnahan and R.E. Lindstorm (1980): Adsorption of Heavy Metal Ions by Xanthated Sawdust. Report of Investigations#8427. United States Bureau of Mines. Preko: Bailey i sar. (1999)
76. Fraust C.L.(1975): Plating and Surface Finishing 62, 1048
77. Gharaibeh S.H., W.Y. Abuelshar and M.M. Alkofahi (1998): Removal of Selected Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Processed Solid Residue of Olive Mill Products. *Water Research*, 32, 2, 498-502
78. Gokcay C.F. and U. Yetis (1991): Effect of Chromium (VI) on Activated Sludge. *Water Research*, 25,1, 65-74
79. Gonçalves E.P. and R.A.R. Boaventura (1998): Uptake and Release Kinetics of Copper by the Aquatic Moss *Fontinalis antipyretica*. *Water Research*, 32, 4, 1305-1313
80. Gosset T., J.L. Trancart and D.R. Thevenot (1986): Batch Metal Removal by Peat. *Water Research*, 20, 1, 21-26
81. Govedarica M., N. Milošević i M. Jarak (1997): Teški metali i mikroorganizmi zemljišta. u Teški metali u životnoj sredini (urednik Kastori R.), Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 155 - 193
82. Gurova T.A. (1980): Tehničkij analiz i kontrol proizvodstva plastmas. Visšaja škola, Moskva

83. Hames B.R., B. Kurek, B. Pollet, C. Lapierre and B. Monties (1998): Interaction Between MnO₂ and Oxalate: Formation of a Natural and Abiotic Lignin Oxidizing System. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 12, 5362-5367
84. Hammouda O., A. Gaber and N. Abdelraouf (1995): Microalgae and Waste Water Treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 31,3, 205-210
85. Hansen C.L., G. Zwolinski, D. Martin and J.W. Williams (1984): Bacterial Removal of Mercury from Sewage. *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 1330-1333
86. Helsen L. and E. Vandenbulck (1998): The Microdistribution of Copper, Chromium and Arsenic in CCA Treated Wood and Its Pyrolysis Residue Using Energy Dispersive X-Ray Analysis and Scanning Electron Microscopy. *Holzforschung*, 52, 6, 607-614
87. Higgins E.T. and P.D. Desher (1989): Metal Finishing and Processing. *Journal WPCF*, 61, 6, 897-901
88. Ho Y.S. and G. McKey (1999): The Sorption of Lead (II) Ions on Peat. *Water Research*, 33, 2, 578-584
89. Ho Y.S., D.A.J. Wase and C.F. Forster (1996): Kinetic-Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat. *Environmental Technology*, 17, 1, 71-77
90. Holan Z.R. and B. Volesky (1994): Biosorption of Lead and Nickel by Biomass of Marine Algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 43, 11, 1001-1009
91. Horacek J., L. Soukupova, M. Puncocar, J. Slezak, J. Drahos, K. Yoshida and A. Tsutsumi (1994): Purification of Waste-Water Containing Low Concentrations of Heavy Metals. *Journal of Hazardous Materials*, 37, 1, 69-76
92. Huang C. and C.P. Huang (1996): Aplikacion of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) Removal. *Water Research*, 30, 9, 1985-1990
93. Huang C., C. Huang and A.L. Morehart (1990): The Removal of Cu(II) from Dilute Aqueous Solutions by *Saccharomyces cerevisiae*. *Water Research*, 24, 4, 433-439
94. Huang C.P., E.A. Rhoads and O.J. Hao (1988): Adsorption of Zn(II) Onto Hydrous Aluminosilicates in the Presence of EDTA. *Water Research*, 22, 8, 1001-1009
95. IEA (1995), IEA World Energy Outlook, OECD/IEA, Paris, 1995
96. Ioannou A., A. Dimirkou and P. Papadopoulos (1996): Communications in Soil Science and Plant Analysis, 27, 1949-1969; preko Kotsopoulou i sar. (1998)
97. Jang L.K., G.G. Geesey, S.L. Lopez, S.L. Eastman and P.L. Wichlacz (1990): Use of a Gel-Forming Biopolymer Directly Dispersed Into a Loop Fluidized Bed Reactor to Recover Dissolved Copper. *Water Research*, 24, 7, 889-898
98. Jansson-Charrier M., E. Guibal, J. Roussy, R. Surjous and P. Le Cloirec (1996): Dynamic Removal of Uranium by Chitosan: Influence of Operating Parameters. *Water Science and Technology*, 34, 10, 169-177
99. Jensen W. (1977): Puukemia. Prevod na ruski pod redakcijom M.A. Ivanova: Himija drevesini. Lesnaja promišlenost. Moskva, 1982
100. Juang R.S., F.C. Wu and R.L. Tseng (1999): Adsorption Removal of Copper (II) Using Chitosan from Simulated Rinse Solutions Containing Chelating Agents. *Water Research*, 33, 10, 2403-2409
101. Kapoor A. and T. Viraraghavan (1998): Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Immobilized Fungal Biomass in Continuous Mode. *Water Research*, 32, 6, 1968-1977
102. Kasan H.C. and A.A.W. Baecker (1989): An Assessment of Toxic Metal Biosorption by Activated Sludge from the Treatment of Coal - Gasification Effluent of a Petrochemical Plant. *Water Research*, 23,7, 795-800
103. Kastori R., N. Petrović i I. Arsenijević-Maksimović (1997): Teški metali i biljke. u Teški metali u životnoj sredini (urednik Kastori R.). Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 197-257
104. Kesraouiouki S., C.R. Cheeseman and R. Perry (1993): Effects of Conditioning and Treatment of Chabazite and Clinoptilolite Prior to Lead and Cadmium Removal. *Environmental Science & Technology*, 24, 6, 1108-1116

105. Kesraouiouki S., C.R. Cheeseman and R. Perry (1994): Natural Zeolite Utilization in Pollution - Control - A Review of Applications to Metals Effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59, 2, 121-126
106. Khalfaoui B., A.H. Meniai and R. Borja (1995): Removal of Copper from Industrial Waste-Water by Row Charcoal Obtained from Reeds. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 64, 2, 153-156
107. Khalil M.I. and S. Farag (1998): Utilization of Some Starch Derivatives in Heavy-Metal Ions Removal. *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 1, 45-50
108. Klačnja B. and Š. Kopitović (1994): Some Changes of Chemical Composition of *Robinia* wood During Hydrothermal Treatment. *Drevarsky vyskum*, 39, 1-2, 1-7
109. Kokorevics A. (1998): Sorption of Heavy Metal Ions on Biodamaged Wood and Lignin. *Latvian State Institute of Wood Chemistry, Riga, Year Book*, p. 33
110. Kollmann F.F.P. and W.A. Cote, Jr. (1968): *Principles of Wood Science and Technology; I - Solid Wood*. Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
111. Kopitović Š. i B. Klačnja (1991): Uticaj svojstava drveta pojedinih klonova američke crne topole na osobine poluceluloze po NSSC postupku. *Šumarstvo*, 3-4, 1-17
112. Kotsopoulou V., A. Ioannou and A. Dimirkou (1998): Kinetics of Iodide Adsorption by Bentonite and Calcium Bentonite. 1st International Conference "Chemical Sciences and Industry", Halkidiki, Greece, Book of Abstracts, Vol. I, PO 75
113. Kratochvil D., P. Pimentel and B. Volesky (1998): Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent. *Environmental Science and Technology* 32, 18, 2693-2698
114. Kratochvil D., Volesky B. and G. Demopoulos (1997): Optimizing Cu Removal/Recovery in a Biosorption Column. *Water Research*, 31, 9, 2327-2339
115. Kuyucak N. and B. Volesky (1989): Desorption of Cobalt-Laden Algal Biosorbent. *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 815-822
116. Lai C.H., S.L. Lo and C.F. Lin (1994): Evaluating an Iron-Coated Sand for Removing Copper from Water. *Water Science and Technology*, 30, 9, 175-182
117. Lajšić S. i B. Grujić-Injac (1998): Hemija prirodnih proizvoda. Tehnološki fakultet, Novi Sad
118. Lalvani S.B., T.S. Wiltowski, D. Murphy and L.S. Lalvani (1997): Metal Removal from Process Water by Lignin. *Environmental Technology*, 18, 11, 1163-1168
119. Lee C.K., K.S. Low and K.L. Kek (1995): Removal of Chromium from Aqueous Solution. *Bioresource Technology*, 54, 183-189
120. Lee M.Y., H.J. Shin, S.H. Lee, J.M. Park and J.W. Yang (1998): Removal of Lead in a Fixed-Bed Column Packed with Activated Carbon and Crab Shell. *Separation Science and Technology*, 33, 7, 1043-1056
121. Lee S.E., H.S. Shin and B.C. Paik (1989): Treatment of Cr(VI) - Containing Wastewater by Addition of Powdered Activated Carbon to the Activated Sludge Process. *Water Research*, 23, 1, 67-72
122. Lee S.H. and J.W. Yang (1997): Removal of Copper in Aqueous Solution by Apple Wastes. *Separation Science and Technology*, 32, 8, 1371-1387
123. Leighton I.R. and C.F. Forster (1997): The Adsorption of Heavy Metals in an Acidogenic Thermophilic Anaerobic Reactor. *Water Research*, 31, 12, 2969-2972
124. Lens P.N., P.M. Vochten, L. Speleers and W.H. Verstraete (1994): Direct Treatment of Domestic Wastewater by Percolation over Peat, Bark and Woodchips. *Water Research*, 28, 1, 17-26
125. Lequart C., B. Kurek, P. Debeire and B. Monties (1998): MnO₂ and Oxalate: An Abiotic Route for the Oxidation of Aromatic Components in Wheat Straw. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 9, 3868-3874
126. Lin K.W., M.R. Ladisch, M. Voloch, J.A. Patterson and C.H. Noller (1985): Effect of Pretreatments and Fermentation on Pore Size in Cellulosic Materials. *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 10, 1427-1433

127. Linkov N.A., J.J. Smit, V.M. Linkov and V.D. Grebenyuk (1998): Electroadsorption of Ni²⁺ Ions in an Electrodialysis Chamber Containing Granulated Ion-Exchange Resin. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28, 11, 1189-1193
128. Loaç M., R. Olier and J. Guezennec (1997): Uptake of Lead, Cadmium and Zinc by a Novel Bacterial Exopolysaccharide. *Water Research*, 31, 5, 1171-1179
129. Lopez E., B. Soto, M. Arias, A. Nunez, D. Rubinos and M.T. Barral (1998): Adsorbent Properties of Red Mud and Its Use for Wastewater Treatment. *Water Research*, 32, 4, 1314-1322
130. Lövgren L. and S. Sjöberg (1989): Equilibrium Approaches to Natural Water Systems; 7. Complexation Reactions of Copper (II), Cadmium (II) and Mercury (II) with Dissolved Organic Matter in a Concentrated Bog-water. *Water Research*, 23, 3, 327-332
131. Low K.S., C.K. Lee and A.C. Leo (1995): Removal of Metals from Electroplating Wastes Using Banana Pith. *Bioresource Technology*, 51, 227-231
132. Low K.S., C.K. Lee and C.H. Tai (1994): Biosorption of Copper by Water Hyacinth Roots. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering*, 29, 1, 171-188
133. Lurie J.J. (1978): *Handbook of Analytical Chemistry*. MIR Publishers, Moscow
134. Mameri N., N. Boudries, L. Addour, D. Belhocine, H. Lounici, H. Grib and A. Pauss (1999): Batch Zinc Biosorption by a Bacterial Nonliving *Streptomyces rimosus* Biomass. *Water Research*, 33, 6, 1347-1354
135. Manahan E.S. (1990): *Hazardous Waste Chemistry, Toxicology and Treatment*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 343-362
136. Maranon E. and H. Sastre (1992): Preconcentration and Removal of Trace Metals from Water by Apple Waste. *Bioresource Technology*, 40, 1, 73-76
137. Marjanović N. (1983): Instrumentalne metode analize. *Zavod za izdavanje udžbenika, Novi Sad*, 89-100
138. Marshall W.E. and E.T. Champagne (1995): Agricultural by-Products as Adsorbents for Metal Ions in Laboratory Prepared Solutions and in Manufacturing Waste-Water. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering*, 30, 2, 241
139. Marshall W.E. and M.M. Johns (1996): Agricultural by-Products as Metal Adsorbents - Sorption Properties and Resistance to Mechanical Abrasion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66, 2, 192-198
140. Marshall W.E., E.T. Champagne and W.J. Evans (1993): Use of Rice Milling By-Products (Hulls and Bran) to Remove Metal Ions from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering*, 28, 9, 1977-1992
141. Marzotto A., E. Montoneri, P. Savarino, G. Viscardi and U. Croatto (1993): Vegetable Composts for Sea Water Uranium Extraction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 58, 3, 215-222
142. Matheickal J.T., Q. Yu and J. Feltham (1997): Cu(II) Binding by *Ecklonia radiata* Biomaterial. *Environmental Technology*, 18, 1, 25-34
143. Matheickal J.T., Q. Yu and G.M. Woodburn (1999): Biosorption of Cadmium (II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Marine Alga *Durvilleae potatorum*. *Water Research*, 33, 2, 335-342
144. Mc Veigh R. and L. Weatherley (1999): Ammonium Ion (NH₄⁺) Removal from Secondary Effluent Through Ion-Exchange: The Effect of Biological Activity and the Presence of Other Cations. *Water Science and Technology*, 40, 2, 143-149
145. Michaels A.S. (1952): Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fluid Bed Ion Exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 1922; prema Sundstrom i Klei (1979)
146. Milojević M. (1993): Uslovi za ispuštanje industrijskih otpadnih voda u gradsku kanalizaciju. *Voda i sanitarna tehnika*, 23, 1-2, 65-71

147. Mise S.R. and G.M. Shantha (1993): Adsorption Studies of Chromium (VI) from Synthetic Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Bagasse. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering*, 28, 10, 2263-2280
148. Muhammad N., J. Parr, M.D. Smith and A.D. Wheatley (1998): Microbial Uptake of Heavy-Metals in Slow Sand Filters. *Environmental Technology*, 19, 6, 633-638
149. Mullen M.D., D.C. Wolf, F.G. Ferris, C.A. Flemming and G.W. Bailey (1989): Bacterial Sorption of Heavy Metals. *Applied Environmental Microbiology*, 55, 3143-3149
150. Munaf E. and R. Zein (1997): The Use of Rice Husk for Removal of Toxic Metals from Waste-Water. *Environmental Technology*, 18, 3, 359-362
151. Mungur A.S., R.B.E. Shutes, D.M. Revitt and M.A. House (1997): An Assessment of Metal Removal by a Laboratory Scale Wetland. *Water Science and Technology*, 35,5, 125-133
152. Nakajima A. and T. Sakaguchi (1993): Uptake and Recovery of Gold by Immobilized Persimmon Tannin. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 57, 31-326
153. Namasivayam C. and R.T. Yamuna (1995): Waste Biogas Residual Slurry as an Adsorbent for the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution and Radiator Manufacturing Industry Waste Water. *Bioresource Technology*, 52, 2, 125-131
154. Namasivayam C. and K. Periasamy (1993): Bicarbonate - Treated Peanut Hull Carbon for Mercury (II) Removal from Aqueous Solution. *Water Research*, 27, 11, 1663-1668
155. Namasivayam C. and K. Ranganathan (1998): Effect of Organic Ligands on the Removal of Pb(II), Ni(II) and Cd(II) by "Waste" Fe(III)/Cr(III) Hydroxide. *Water Research*, 32, 3, 969-971
156. Navarro R.R., K. Sumi, N. Fujii i M. Matsumura (1996): Mercury Removal from Wastewater Using Porous Cellulose Carrier Modified with Polyethyleneimine. *Water Research*, 30, 10, 2488-2494
157. Niu H., X.S. Xu, J.H. Wang and B. Volesky (1993): Removal of Lead from Aqueous Solutions by Penicillium Biomass. *Biotechnology and Bioengineering*, 42, 6, 785-787
158. Nourbakhsh M., Y. Sag, D. Ozer, Z. Aksu, T. Kutsal and A. Caglar (1994): A Comparative Study of Various Biosorbents for Removal of Chromium(VI) Ions from Industrial Waste Waters. *Process Biochemistry*, 29, 1-5
159. Orhan Y. and H. Buyukgungor (1993): The Removal of Heavy Metals by Using Agricultural Wastes. *Water Science and Technology*, 28, 2, 247-255
160. Ouki S.K. and M. Kavannagh (1999): Treatment of Metals-Contaminated Wastewaters by Use of Natural Zeolites. *Water Science and Technology*, 39, 10-11, 115-122
161. Ozer A., H.I. Ekiz, D. Ozer, T. Kutsal and A. Caglar (1997): A Staged Purification Process to Remove Heavy-Metal Ions from Waste-Water Using *Rhizopus arrhizus*. *Process Biochemistry*, 32, 4, 319-326
162. Patane G., S. Dipasquale, F. Corigliano and L. Mavilia (1996): Use of Zeolitised Waste Materials in the Removal of Copper (II) and Zinc (II) from Waste-Water. *Annali di Chimica*, 86, 1-2, 87-98
163. Pelekani C. and V.L. Snoeyink (1999): Competitive Adsorption in Natural Water: Role of Activated Carbon Pore Size. *Water Research*, 33, 5, 1209-1219
164. Periasamy K. and C. Navasivayam (1994): Process - Development for Removal and Recovery of Cadmium from Waste-Water by a Low-Cost Adsorbent - Adsorption Rates and Equilibrium Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 2, 317-320
165. Periasamy K. and C. Navasivayam (1996): Removal of Copper (II) by Adsorption Onto Peanut Hull Carbon from Water and Copper Plating Industry Waste - Water. *Chemosphere*, 32, 4, 769-789
166. Plečaš I., A. Perić i A. Kostadinović (1993): Tretman opasnih otpadnih materija. *Voda i sanitarna tehnika*, 23, 1-2, 55-60
167. Polić P. i S. Blagojević (1997): Teški metali u vodama. u *Teški metali u životnoj sredini* (urednik Kastori R.). Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 197 - 257

168. Pommery J., J.P. Ebenga, M. Imbenotte, G. Palavit and F. Erb (1988): Determination of the Complexing Ability of a Standard Humic Acid Towards Cadmium Ions. *Water Research*, 22, 2, 185-190
169. Popović M. i I. Brković-Popović (2000): Normiranje MDK u efluentima - emisijski standardi za površinske vode. u *Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom* (urednik Dalmacija B.). PMF Institut za hemiju, Novi Sad, 195-209
170. Prakasham R.S., J.S. Merrie, R. Sheela, N. Saswathi and S.V. Ramakrishna (1999): Biosorption of Chromium-VI by Free and Immobilized *Rhizopus arrhizus*. *Environmental Pollution*, 104, 3, 421-427
171. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (1998), Službeni list Savezne Republike Jugoslavije 42/98
172. Pravilnik o kvalitetu otpadnih voda i načinu njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju i prirodni recipijent (1997), Službeni list Republike Crne Gore 10/97
173. Pravilnik o opasnim materijama u vodama (1982), Službeni glasnik Socijalističke Republike Srbije 31/82
174. Pulp and Paper Capacities, Survey 1997-2002., FAO Rome (1998)
175. Pulp and Paper Towards 2010. FAO Rome (1994)
176. Ravat C., J. Dumonceau and F. Monteil-Rivera (2000): Acid/base and Cu(II) Binding Properties of Natural Organic Matter Extracted from Wheat Bran: Modeling by the Surface Complexation Model. *Water Research*, 34, 4, 1327-1339
177. Reed B.E. and S. Arunachalam (1994): Use of Granular Activated Carbon Columns for Lead Removal. *Journal of Environmental Engineering - ASCE*, 120, 2, 416-436
178. Riberean-Gajon J., E. Peynaud, P. Sudraud et P. Riberean-Gajon (1972): *Traite d'oenologie sciences et techniques du vin. Tome 1 - Analyse et controle des vins*. Dunod, Paris
179. Richard F.C. and A.C.M. Bourg (1991): Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review. *Water Research*, 25, 7, 807-816
180. Ricou P., I. Lecuyer and P. Le Cloirec (1999): Removal of Cu²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ by Adsorption Onto Fly Ash and Fly Ash/Lime Mixing. *Water Science and Technology*, 39, 10-11, 239-247
181. Roberts E.J. and S.P. Rowland (1973): Removal of Mercury from Aqueous Solutions by Nitrogen-Containing Chemically Modified Cotton. *Environmental Science and Technology*, 7, 6, 552-555
182. Rorrer G.L., T.Y. Hsien and J.D. Way (1993): Synthesis of Porous-Magnetic Chitosan Beads for Removal of Cadmium Ions from Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 9, 2170-2178
183. Rozman H.D., R.N. Kumar, M.R.M. Adlli, A. Abusamah and Z.A.M. Ishak (1998): The Effect of Lignin and Surface Activation on the Mechanical-Properties of Rubberwood-Polypropylene Composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 18, 4, 471-490
184. Sag Y. and T. Kutsal (1995): Copper (II) and Nickel (II) Adsorption by *Rhizopus arrhizus* in Batch Stirred Reactors in Series. *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 58, 3, 265-273
185. Sag Y. and T. Kutsal (1997): The Simultaneous Biosorption Process of Lead(II) and Nickel(II) on *Rhizopus arrhizus*. *Process Biochemistry*, 32, 7, 591-597
186. Sajo I. (1973): *Komplexometrija*. Muszaki konykiado. Budapest
187. Salim R., M.M. Alsubu and S. Qashoa (1994): Removal of Lead from Polluted Water Using Decaying Leaves. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering*, 29, 10, 2087-2114
188. Saltabas O. and G. Akcin (1994): Removal of Chromium, Copper and Nickel by Water Hyacinth (*Eichhornia Crasipes*). *Toxicological and Environmental Chemistry*, 41, 3-4, 131-134
189. Sapari N., A. Idris and N.H. Abhamid (1996): Total Removal of Heavy Metal from Mixed Plating Rinse Waste Water. *Desalination*, 106, 1-3, 419-422

190. Schneider I.A.H. and J. Rubio (1995): New Trends in Biosorption of Heavy Metals by Freshwater Macrophytes. in *Biometallurgical Processing*, Ed. C.A. Jerez et al., University of Chile
191. Scott G.M. and A. Smith (1995): Sludge Characteristics and Disposal Alternatives for the Pulp and Paper Industry. *Proceedings of the 1995 International Environmental Conference*, Atlanta, GA, TAPPI PRESS, 269-279
192. Seki K., N. Saito and M. Aoyama (1997): Removal of Heavy Metal Ions from Solutions by Coniferous Barks. *Wood Science and Technology*, 31, 441-447
193. Sharma D.C. and C.F. Forster (1993): Removal of Hexavalent Chromium Using Sphagnum Moss Peat. *Water Research*, 27, 7, 1201-1208
194. Sharma D.C. and C.F. Forster (1994): A Preliminary Examination into the Adsorption of Hexavalent Chromium Using Low-Cost Adsorbents. *Bioresource Technology* 47, 3, 257-264
195. Shukla S.R. and V.D. Sakhardande (1992): Column Studies on Metal Ion Removal by Dyed Cellulosic Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 903-910
196. Singh D.K., D.P. Tiwari and D.N. Saksena (1993): Removal of Lead from Aqueous Solutions by Chemically Treated Tea Leaves. *Indian Journal of Environmental Health*, 35, 3, 169-177
197. Smernice SZO (1993), WHO Guidelines for drinking-water quality, Second ed. Recommendations, 1
198. Smith M.J. and C.H. Van-Ness (1975): *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Co., New York
199. Srivastava S.K., A.K. Singh and A. Sharma (1994): Studies on the Uptake of Lead and Zinc by Lignin Obtained from Black Liquor - A Paper Industry Waste Material. *Environmental Technology*, 15, 4, 353-361
200. Srivastava S.K., R. Tyagi and N. Pant (1989): Adsorption of Heavy Metal Ions on Carbonaceous Material Developed from the Waste Slurry Generated in Local Fertilizer Plants. *Water Research*, 23, 9, 1161-1165
201. Standard Methods (1989): *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17th edition, APHA, AWWA, WPCF, American Public Health Association, Washington DC
202. Stanisavljević M. (1999): Analiza postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda galvanizacije EI "Čegar" - Niš. 28. konferencija "Zaštita voda '99", Soko Banja, Zbornik radova, 385-388
203. Stefanova R.Y. (1999): Kinetics of Removal of Zinc Ions from Aqueous Solutions by a Modified Acrylnitrile Copolymer. *Water Science and Technology*, 39, 8, 139-146
204. Steritt R.M. and J.N. Lester (1985): Aspects of the Determination of Complexation Parameters for Metal-Particulate Complexes in Activated Sludge. *Water Research*, 19, 3, 315-321
205. Stevanović Janežić T. (1993): *Hemija drveta sa hemijskom preradom*. Jugoslavijapublik, Beograd
206. Stevanović Janežić T. i B. Bujanović (1988): Hemijske i anatomske karakteristike i mogućnosti korišćenja jelovog pilanskog otpatka za proizvodnju hemijsko-mehaničke pulpe visokog prinosa. *Drvena industrija*, 5-6, 119-123
207. Stevanović Janežić T. i B. Bujanović (1998): *Hemija drveta sa hemijskom preradom, praktikum, I deo: Hemija drveta*. Šumarski fakultet, Beograd
208. Stevanović Janežić T., G. Danon, B. Bujanović and A. Dedić (1993): Correlation Between Chemical Composition and Heating Value of Some Domestic Wood Species. *Drevarsky vyskum*, 38, 3, 1-7
209. Sun G. and W. Shi (1998): Sunflower Stalks as Adsorbents for the Removal of Metal Ions from Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 1324-1328
210. Sun R.C., J.M. Fang, A. Goodwin, J.M. Lawther and A.J. Bolton (1998): Physico - Chemical and Structural Characterization of Alkali Lignins from Abaca Fibre. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 18, 3, 313-331
211. Sundstrom D.W. and H.E. Klei (1979): *Wastewater Treatment*. Prentice - Hall, INC., Englewood Cliffs

212. Suyama K., Y. Fukazawa and Y. Umetsu (1994): A New Biomaterial, Hen Egg-Shell Membrane, to Eliminate Heavy-Metal Ion from Their Dilute Waste Solution. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 45, 6, 871-879
213. Symeopoulos B., A. Gioulis, J. Athanasiou, M. Soupioni, P. Tsohis-Katagas and P. Koutsoukos (1998): The Removal of Mercury (II) Ions from Aqueous Solutions Using Zeolite (Mordenite Rich) Tuff from Samos Island, Greece. 1st International Conference "Chemical Sciences and Industry", Greece, Book of Abstracts, Vol.I, PO 137
214. Šćiban M. and M. Klačnja (1998): Adsorption of Heavy Metals from Water and Wastewater with Some Lignocellulosic Materials. 1st International Conference "Chemical Sciences and Industry", Halkidiki, Greece. Book of Abstracts, Volume I, PO 124
215. Theis T.L., R. Iyer and S.K. Ellis (1992): Evaluating a New Granular Iron-Oxide for Removing Lead from Drinking-Water. *Journal of AWWA*, 84, 7, 101-105
216. Thezos M. and B. Volesky (1982a): The Mechanism of Thorium Biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 955-969
217. Thezos M. and B. Volesky (1982b): The Mechanism of Uranium Biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 385-401
218. Tiravanti G., D. Petruzzelli and R. Passino (1997): Pretreatment of Tannery Wastewaters by an Ion-Exchange Process for Cr(III) Removal and Recovery. *Water Science and Technology*, 36, 2-3, 197-207
219. Tišler V. (1993): Lignin-Based Flocculants. *Drevarsky Vyskum*, 3, 17-22
220. Tobin J.M., D.G. Cooper and R.J. Neufeld (1984): Uptake of Metals by *Rhizopus arrhizus* Biomass. *Applied Environmental Microbiology*, 47, 821-824
221. Tobin J.M., B. Lhomme and J.C. Roux (1993): Immobilisation Protocols and Effects on Cadmium Uptake by *Rhizopus arrhizus* Biosorbents. *Biotechnology Techniques*, 7, 10, 739-744
222. Tošović S. i V. Jovanović (1993): Živa u vodi kao problem na teritoriji grada Beograda. *Voda i sanitarna tehnika*, 23, 1-2, 39-41
223. Tran H.H., F.A. Roddick and J.A. O'Donnell (1999): Comparison of Chromatography and Desiccant Silica Gels for the Adsorption of Metal Ions - I. Adsorption and Kinetics. *Water Research*, 33, 13, 2992-3000
224. Trauner E.J. (1993): Sludge Ash Bricks Fired to Above and Below Ash - Vitriifying Temperature. *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, 119, 3, 506-519
225. Tsao G.T., Y.Z. Zheng, J. Lu and C.S. Gong (1997): Adsorption of Heavy Metal Ions by Immobilized Phytic Acid. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 63-5, SPR, 731-741
226. Tunay O. and N.I. Kabdasil (1994): Hydroxide Precipitation of Complexed Metals. *Water Research*, 28, 10, 2117-2124
227. Tyagi R.D. and D. Couillard (1987): Bacterial Leaching of Metals from Digested Sewage Sludge. *Process Biochemistry*, 22, 4, 114-117
228. Uslovi za ispuštanje otpadnih voda u javnu kanalizaciju grada Novog Sada (1993), Službeni list grada Novog Sada 17/93
229. Vanvelsen A.F.M., G. Vandervos, R. Boersma and J.L. Dereuver (1991): High - Gradient Magnetic Separation Technique for Waste - Water Treatment. *Water Science and Technology* 24, 10, 195-203
230. Vapa M. i Lj. Vapa (1997): Teški metali i životinjski svet. u Teški metali u životnoj sredini (urednik Kastori R.). Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 261 - 301
231. Vazquez G., G. Antorrena, J. Gonzalez and M.D. Doval (1994): Adsorption of Heavy Metal Ions by Chemically - Modified Pinus Pinaster Bark. *Bioresource Technology*, 48, 3, 251-255
232. Veeken A.H.M. and H.V.M. Hamelers (1999): Removal of Heavy Metals from Sewage Sludge by Extraction with Organic Acids. *Water Science and Technology*, 40, 1, 129-136

233. Verma K.V.R., T. Swaminathan and P.V.R. Subrahmanyam (1990): Heavy Metal Removal with Lignin. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering*, 25, 243
234. Vilotić. D. (2000): Uperedna anatomija drveta. Šumarski fakultet, Beograd
235. Viraraghavan T. and M.M. Dronamraju (1993): Removal of Copper, Nickel and Zinc from Waste Water by Adsorption Using Peat. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering*, 28, 6, 1261-1276
236. Viraraghavan T., K.S. Subramanian and J.A. Aruldoss (1999): Arsenic in Drinking Water - Problems and Solutions. *Water Science and Technology*, 40, 2, 69-76
237. Volesky B. (1990): *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press, Boca Raton, FL
238. Volesky B. and I. Prasetyo (1994): Cadmium Removal in a Biosorption Column. *Biotechnology and Bioengineering*, 43, 11, 1010-1015
239. Weber W.J., Jr. and J.C. Morris (1963): Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of Sanitary Engineering of Div. Am. Soc. Civil Engineering*, 89(SA2), 31-39, preko AlAsheh i Duvnjak (1997)
240. Williams C.J., D. Aderhold and R.G.J. Edyvean (1998): Comparison Between Biosorbents for the Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions. *Water Research*, 32, 1, 216-224
241. Wong M.K., L.M. Gan, L.L. Koh and O.L. Lum (1990): Some Further Studies on Factors Affecting the Leaching of Lead from Unplasticized Poly (Vinyl Chloride) Pipes. *Water Research*, 24, 4, 451-455
242. Wu F.C., R.L. Tseng and R.S. Juang (2001): Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan. *Water Research*, 35, 3, 613-618
243. Xue H., W. Stumm and L. Sigg (1988): The Binding of Heavy Metals to Algal Surfaces. *Water Research*, 22, 7, 917-926
244. Yamaoka Y., O. Takimura, H. Fuse, K. Kamimura and K. Murakami (1996): Accumulation and Recovery of Copper from Mining Waste Water by *Chattonella antiqua*. *Nippon Kagaku Kaishi*, 6, 566-571
245. Yetis U., A. Dolek, F.B. Dilek and G. Ozcengiz (2000): The Removal of Pb(II) by *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research*, 34, 16, 4090-4100
246. Yoneda S. and F. Nakatsubo (1998): Effects of the Hydroksilation Patterns and Degrees of Polymerization of Condensed Tannins on Their Metal Chelating Capacity. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 18, 2, 193-205
247. Yu Q., J.T. Matheickal, P. Yin and P. Kaewsarn (1999): Heavy Metal Uptake Capacities of Common Marine Macro Algal Biomass. *Water Research*, 33, 6, 1534-1537
248. Zakon o osnovama zaštite životne sredine (1998), Službeni list Savezne Republike Jugoslavije 24/98
249. Zakon o vodama (1991), Službeni glasnik Republike Srbije 46/91
250. Zanuttini M. and V. Marzocchi (1997): Kinetics of Alkaline Deacetylation of Poplar Wood. *Holzforchung*, 51, 251-256
251. Zhang B.W., K. Fischer, D. Bieniek and A. Kettrup (1993): Synthesis of Amidoxime - Containing Modified Starch and Application for the Removal of Heavy Metals. *Reactive Polymers*, 20, 3, 207-216
252. Zhang L., L. Zhao, Y. Yu and C. Chen (1998): Removal of Lead from Aqueous Solution by Non-Living *Rhizopus nigricans*. *Water Research*, 32, 5, 1437-1444
253. Zhao M., J.R. Duncan and R.P. van Hille (1999): Removal and Recovery of Zinc from Solution and Electroplating Effluent Using *Azolla filiculoides*. *Water Research*, 33, 6, 1516-1522
254. Zouboulis A.I., K.A. Matis and I.C. Hancock (1997): Biosorption of Metals from Dilute Aqueous Solutions. *Separation and Purification Methods*, 26, 2, 255-292



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

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 mr Marina B. Šćiban

Mentor:
MN dr Mile Klačnja, vanr.prof.
Tehnološki fakultet, Novi Sad

Naslov.rada:
NS UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODE PILJEVINOM
DRVETA, CELULOZOM I LIGNINOM

Jezik publikacije:
JZ srpski (latinica)

Jezik izvoda:
JI s/en

Zemlja publikovanja:
ZP SR Jugoslavija

Uže geografsko područje:
UGP Novi Sad, Vojvodina

Godina:
GO 2002.

Izdavač:
IZ - autorski reprint

Mesto i adresa:
MS 21000 Novi Sad, YU, Bul. Cara Lazara 1

Fizički opis rada:

FO (broj poglavlja/strana/lit. citata/tabela/slika/grafikona/priloga)
6 162 254 93 15 45 -

Naučna oblast:

NO hemijska tehnologija

Naučna disciplina:

ND tehnologija vode i otpadnih voda

Predmetna odredica/Ključne reči:

PO voda, teški metali, adsorpcija, piljevina drveta, tehnička celuloza, lignin

UDK: 628.316.12:676.014

Čuva se:

ČU u biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu,
21000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1

Važna napomena:

VN

Izvod/abstrakt:

IZ

Istraživana je mogućnost primene piljevine različitih vrsta drveta, tehničke celuloze i Kraft lignina kao adsorbenata različitih teških metala iz vode. Za adsorpciju teških metala koji su u vodi prisutni u vidu katjona, kao najbolji adsorbenti su se pokazale piljevine drveta hrasta i bagrema i Kraft lignin. Za adsorpciju hromatnih anjona najbolje su se pokazali Kraft lignin i piljevina drveta jele. Kapacitet adsorpcije piljevine drveta se može poboljšati prethodnim tretiranjem piljevine rastvorom natrijum hidroksida. Efikasnost adsorpcije teških metala iz vode je bolja: kada se primenjuju sitnije čestice piljevine, kada se radi sa većom količinom piljevine i/ili dvostepeno, na povišenoj temperaturi. Utvrđen je optimalni pH za adsorpciju pojedinih teških metala, optimalno vreme kontakta adsorbenta i vode, uticaj prisustva različitih teških i lakih metala i anjona na efikasnost adsorpcije teških metala. Adsorbovani teški metali se mogu desorbovati sa piljevine drveta rastvorima različitih mineralnih kiselina. Piljevina drveta se može primeniti u više ciklusa adsorpcije-desorpcije, uz nešto smanjeni kapacitet adsorpcije. Ispitivani adsorbenti se mogu primeniti i u dinamičkim uslovima adsorpcije u koloni.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća:

DP 10.12.2001.

Datum odbrane:

14.05.2002.

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik:

dr Olgica Grujić, red. prof., Tehnološki fakultet, Novi Sad

Član:

dr Mile Klačnja, vanr. prof., Tehnološki fakultet, Novi Sad

Član:

dr Božo Dalmacija, red. prof., PMF, Novi Sad

Član:

dr Eva Lončar, red. prof., Tehnološki fakultet, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY WORD DOKUMENTATION

Accession number:
ANO

Identification number:
INO

Document type:
DT monographic publication

Type of record:
TR textual material, printed

Contents code:
CC Ph.D.thesis

Author:
AU mr Marina B. Šćiban

Menthor:
MN Prof. Mile Klašnja, Ph.D., Assoc. Professor,
Faculty of Technology, Novi Sad

Title: .
HEAVY METALS REMOVAL FROM WATER BY WOOD
SAWDUST, PULP AND LIGNIN

Language of text:
LT serbian (roman)

Language of abstract:
LA serbian/english

Country of publication:
CP FR Yugoslavia

Locality of publication:
LP Novi Sad, Vojvodina

Publication year:
PY 2002.

Publisher:
PB author's reprint

Publishing place:
PL 21000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1

Physical description:
PD (chapter/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)
6 162 254 93 15 45 -

Scientific field:

SF chemical technology

Scientific discipline:

SD water and wastewater technology

Subject/Key words:

SX water, heavy metals, adsorption, wood sawdust, pulp, lignin

UDK:

628.316.12:676.014

Holding data:

HD Library of Faculty of Technology, Novi Sad
21000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1

Note:

N

Abstract:

AB

The possibility of adsorption of different heavy metals from water by sawdust of different species of wood, pulp, and Kraft lignin has been investigated. Oak and black locust sawdust, and Kraft lignin were shown to be the most efficient adsorbents for heavy metals in cationic form. Kraft lignin and fir sawdust were shown to be the most efficient adsorbents for chromium anions. Previous treatment of wood sawdust by sodium hydroxide solution can increase its adsorption capacity. Better adsorption efficiency was accomplished: when smaller parts of sawdust were used, when a large amount of sawdust was used and/or two stage process was applied, and adsorption process was done on higher temperature. There were established: optimum initial pH value for different heavy metals, optimum adsorbent - water contact time, and degree of influence of other different heavy and lite metals, and anions on adsorption efficiency. Adsorbed heavy metals can be desorbed from wood sawdust with solutions of different mineral acids. Sawdust can be applied in several cycles of adsorption - desorption, with some decrease of adsorption capacity. Investigated adsorbents can be also used in dynamic conditions of adsorption in column.

Accepted by the Scientific Board on:

ASB 10.12.2001.

Defended on:

DE

Thesis defend board

(Degree/Names/Surname/Title/Faculty)

DB

President:

Ph.D. Olgica Grujić, Professor, Faculty of Technology, Novi Sad

Member:

Ph.D. Mile Klačnja, Assoc. professor, Faculty of Technology, Novi Sad

Member:

Ph.D. Božo Dalmacija, Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member:

Ph.D. Eva Lončar, Professor, Faculty of Technology, Novi Sad

BIOGRAFIJA

Mr Marina B. Šćiban, dipl.inž. (rođena Amidžić) rođena je 7.4.1960. u Novom Sadu (Republika Srbija). Osnovnu školu i gimnaziju je završila u Srbobranu, sa odličnim uspehom.

Tehnološki fakultet Univerziteta u Novom Sadu upisala je 1978. godine, a diplomirala 1983. godine sa prosečnom ocenom položenih ispita 9,03. Diplomski rad pod nazivom "Dobijanje biogasa iz otpadnih voda farme svinja" odbranila je sa ocenom 10.

Poslediplomske studije na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu, smer Tehnologija vrenja, upisala je 1984. godine, a završila sa srednjom ocenom položenih ispita 8,67. Magistarski rad pod nazivom "Uticaj sastava i načina pripreme otpadne vode iz procesa prerade melase kao podloge za proizvodnju biogasa" odbranila je 1991. godine.

Zaposlila se 1985. godine na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu kao asistent pripravnik (od 1986. godine kao asistent) u naučnom radu za oblast Biotehnologija. 1991. godine je izabrana za asistenta u vaspitno-obrazovnom radu na predmetu Tehnologija vode i otpadnih voda, na kome se nalazi i sada. U svom nastavnom radu je držala vežbe na predmetima Tehnologija vode i otpadnih voda, Tehnologija vode i jedne školske godine na Industrijskoj mikrobiologiji.

Autor je i koautor 67 radova i saopštenja, od čega je 8 poglavlja u monografijama, 1 pregledni članak u časopisu nacionalnog značaja, 11 radova objavljenih u časopisima nacionalnog značaja, 8 radova saopštenih na skupovima međunarodnog značaja, štampani u celini, 17 radova saopštenih na skupovima nacionalnog značaja, štampani u celini, 1 rad saopšten na skupu međunarodnog značaja, štampan u izvodu i 21 rad saopšten na skupovima nacionalnog značaja, štampani u izvodu. U 20 radova i saopštenja je jedini autor ili prvi koautor.