

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Dragana S. Božić

**ADSORPCIJA JONA TEŠKIH METALA IZ VODENIH
RASTVORA KORIŠĆENJEM TRINE LISTOPADNIH VRSTA
DRVETA KAO ADSORBENSA**

Doktorska disertacija

Bor, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY BOR

Dragana S. Božić

**Adsorption of heavy metal ions from
aqueous solution using sawdust of
deciduous trees as adsorbent**

Doctoral Dissertation

Bor, 2016.

Komisija za pregled i odbranu

Mentor: *Dr Nada Štrbac, redovni profesor*
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: *Dr Mirjana Rajčić – Vujasinović, redovni profesor*
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Dr Milorad Cakić, redovni profesor

Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu

Dr Dragana Živković, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Dr Željko Kamberović redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane:

Zahvalnost

Zahvaljujem se svima koji su mi svojim znanjem, savetima i podrškom pomogli u izradi doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru dr Nadi Štrbac, redovnom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru, na svestranoj pomoći, korisnim savetima i sugestijama tokom izrade disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Velizaru Stankoviću (redovnom profesoru u penziji Tehničkog fakulteta u Boru), na velikoj pomoći u svim fazama izrade disertacije, razumevanju, podršci, formiranju konačne verzije teksta, na savetima, sugestijama i pomoći pri tumačenju rezultata.

Zahvalnost dugujem ostalim članovima komisije: dr Mirjani Rajčić-Vujasinović, redovnom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru; dr Miloradu Cakiću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Leskovcu; dr Dragani Živković, redovnom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru; dr Željku Kamberoviću, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, na saradnji, stručnoj pomoći, kao i na sadržajnim sugestijama pri konačnom formulisanju disertacije.

Zahvaljujem se i kolegi Milanu Gorgievskom asistentu Tehničkog fakulteta u Boru, na pomoći u eksperimentalnom delu disertacije kao i u delu tumačenja dobijenih rezultata.

Zahvalnost dugujem kolegama sa Tehnološkog fakulteta u Leskovcu i kolegama sa Tehničkog fakulteta u Boru, kao i Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor.

Posebnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima, svom bratu, porodici, a posebno Jani na podršci da istrajem i završim doktorsku disertaciju.

Doktorska disertacija predstavlja rezultat projekta br. TR34024, pod nazivom „Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih, i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visoko kvalitetnih proizvoda“ i projekta br. III46010, pod nazivom „Razvoj novih inkapsulacionih i enzimskih tehnologija za proizvodnju biokatalizatora i biološki aktivnih komponenata hrane u cilju povećanja njene konkurentnosti, kvaliteta i bezbednosti“, i na tome se zahvaljujem rukovodiocima projekata.

Dragana

REZIME

U disertaciji su prikazani rezultati adsorpcije jona teških metala iz sintetičkih i realnih vodenih rastvora korišćenjem trine različitih vrsta drveta (bukva, topola, lipa) kao adsorbensa. Eksperimenti adsorpcije su izvođeni u reaktoru sa mešanjem i u adsorpcionoj koloni. Izvršena je karakterizacija trine; određene su fizičke, hemijske i fizičko-hemijske osobine.

Određen je sadržaj organskih materija u vodi od ispiranja trine destilisanom vodom na osnovu hemijske potrošnje kiseonika (HPK). Dobijena vrednost za HPK je iznosila 0,8 mgO₂ dm⁻³ za trinu bukve, 7,1 mgO₂ dm⁻³ za trinu lipe, 8,4 mgO₂ dm⁻³ za trinu topole.

Određen je sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih metala, pre i nakon ispiranja trine destilisanom vodom, kao i nakon zasićenja datim jonima metala.

Određen je i kapacitet izmene katjona (KIK) između trine (bukve) i vodene faze, standardnom metodom jonske izmene sa NH₄Cl. Ukupni KIK iznosio je 1,45 mmol Me^{Z+}/g trine (Me^{Z+} ovde predstavlja jone alkalnih i zemnoalkalnih metala). Na osnovu dobijenih rezultata za KIK dominantan jon u izmenjivom položaju je Ca²⁺ jon.

Određena je tačka nultog naelektrisanja (pH_{zpc}), pri čemu je dobijena vrednost 7,4 za koncentraciju 0,1 M KNO₃, odnosno 7,2 za koncentraciju 0,01 M KNO₃.

Do porasta pH vrednosti rastvora, tokom ispiranja trine destilisanom vodom, dolazi usled prelaska H⁺ jona iz vodene faze u strukturu trine, gde bivaju izmenjeni sa Ca²⁺ jonima. Porast provodljivosti rastvora, tokom ispiranja trine destilisanom vodom posledica je porasta koncentracije Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺ jona u rastvoru koji se ispiranjem samoizlužuju i prelaze iz strukture trine u vodenu fazu.

Maksimalni kapacitet adsorpcije od 9,6 mg g⁻¹ trine dobijen je za adsorpciju Pb²⁺ jona na trini, dok je kapacitet adsorpcije Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ i Fe²⁺ jona na trini iznosio 4,5 mg g⁻¹, 4 mg g⁻¹ i 2,45 mg g⁻¹, 2 mg g⁻¹, 1 mg g⁻¹ i 0,35 mg g⁻¹ redom.

Uočava se da tokom adsorpcije jona Cu²⁺, Ni²⁺ i Zn²⁺ u koloni dolazi do značajnog povećanja pH. Ovakvo ponašanje rezultat je koadsorpcije jona bakra, nikla i cinka i vodonika, kada postoji kompeticija za „aktivno mesto“ na adsorbensu.

Za opisivanje kinetike adsorpcije datih jona na trini, najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima dao je kinetički model pseudo-drugog reda.

Izoterme adsorpcije jona bakra, nikla, cinka, mangana, kadmijuma i olova su analizirane prema tri teorijska modela izoterme: Langmuir-ovom, Freundlich-ovom i Temkin-ovom. Langmuir-ov model adsorpcione izoterme, pokazao je najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima za adsorpciju ispitivanih jona teških metala na trini.

Stepen adsorpcije se razlikuje u zavisnosti od jona koji se adsorbuje. Adsorpciona sposobnost za razmatrane jone je sledeća: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.

Pretpostavka je da se zemnoalkalni metali (pre svega kalcijum), prisutni u molekulskoj strukturi trine, mehanizmom jonske izmene izmenjuju sa datim jonima teških metala i protonima iz rastvora tokom procesa adsorpcije.

Generalno, trina listopadnog drveća bi mogla da posluži kao valjan prirodni adsorbens za adsorpciju jona teskih metala

Ključne reči: teški metali, trina, adsorpcija, mehanizam adsorpcije, kinetika adsorpcije, izoterme adsorpcije

Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

Uža naučna oblast: Ekstraktivna metalurgija

UDK broj: 628.3:66.067.8.081.3(043.3)

502.51:669.018.674(043.3)

ABSTRACT

The results of adsorption of heavy metal ions from synthetic and real water solutions by using sawdust are presented in this dissertation. Physical, chemical and physico-chemical characterization of sawdust was carried out.

Chemical oxygen demand (COD) of rinsed water was determined prior to the adsorption experiments. The consumption of oxygen was $0.8 \text{ mgO}_2 \text{ dm}^{-3}$ for beach sawdust, $7.1 \text{ mgO}_2 \text{ dm}^{-3}$ for linden sawdust, $8.4 \text{ mgO}_2 \text{ dm}^{-3}$ for poplar sawdust.

The content of alkali and alkaline-earth metals, before and after rinsing of sawdust with water, and after loading the adsorbent with heavy metal ions was given.

The cation exchange capacity (CEC) of alkali and alkaline-earth metals, exchanged in the reaction with NH_4Cl , was also determined. The determined total CEC of the beach sawdust was $1.45 \text{ mmol Me}^{z+} \text{ g}^{-1}$ (Me^{z+} denotes exchanged alkali and alkaline earth metal ions). Based on the CEC results, the dominant ion in the exchangeable position is Ca^{2+} ion.

The point of zero charge (pH_{zpc}) was determined. The obtained value was 7.4 for 0.1 M KNO_3 , i.e., 7.2 for 0.01 M KNO_3 .

The increase in the initial pH value of the solution, during rinsing sawdust with distilled water, occurs due to a transfer of H^+ ions from the aqueous phase to the molecular structure of sawdust, to be exchanged there with Ca^{2+} ions. The increase in the conductivity of the solution, during rinsing sawdust with distilled water, was due to the increase in the concentration of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} ions in the solution, which were leached from the sawdust via a leaching mechanism.

The maximum adsorption capacity of 9.6 mg g^{-1} was achieved for Pb^{2+} ions, while the adsorption capacity for Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} i Fe^{2+} ions was 4.5 mg g^{-1} , 4 mg g^{-1} , 2.45 mg g^{-1} , 2 mg g^{-1} , 1 mg g^{-1} i 0.35 mg g^{-1} , respectively.

Kinetics of adsorption was modelled by a pseudo-second order kinetic model showing a very good fitting with experimental data for all the considered metal ions.

The adsorption equilibrium data for Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} ions can be well modelled by the Langmuir adsorption isotherm model.

The degree of absorption varies depending on the ions that are adsorbed. Adsorption capacity in the studied ions is as follows: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.

It is assumed that the alkaline-earth metals (mostly calcium), from sawdust, are substituted by the considered heavy metal ions and protons during the adsorption process.

Overall, sawdust of deciduous trees could serve as a valid natural adsorbent for adsorption of heavy metals ions.

Keywords: heavy metals, sawdust, adsorption, adsorption mechanism, adsorption kinetics, adsorption isotherms

Scientific field: Metallurgical Engineering

Scientific subfield: Extractive Metallurgy

UDC number: 628.3:66.067.8.081.3(043.3)

502.51:669.018.674(043.3)

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Otpadne vode.....	2
1.1.1. Vrste otpadnih voda.....	2
1.1.2. Karakteristike otpadnih voda.....	4
1.1.3. Prečišćavanje otpadnih voda.....	4
1.2. Teški metali.....	5
1.3. Konvencionalne tehnologije prečišćavanja otpadnih voda.....	6
1.3.1. Precipitacija.....	7
1.3.2. Elektrohemijska redukcija (cementacija).....	8
1.3.3. Solventna ekstrakcija.....	8
1.3.4. Membranski procesi.....	9
1.3.5. Reverzna osmoza.....	9
1.3.6. Elektrodijaliza.....	9
1.3.7. Adsorpcija kao metoda za prečišćavanje otpadnih voda.....	10
2. TEORIJSKI DEO.....	12
2.1. Adsorpcija.....	12
2.1.1. Stepen adsorpcije.....	13
2.1.2. Kapacitet adsorpcije.....	14
2.1.3. Adsorpciona izoterma.....	14
2.1.3.1. Langmuir-ova izoterma.....	15
2.1.3.2. Freundlich-ova izoterma.....	17
2.1.3.3. Temkin-ova izoterma.....	18
2.1.4. Kinetika adsorpcije.....	19
2.1.4.1. Model pseudo-prvog reda.....	19
2.1.4.2. Model pseudo-drugog reda.....	20
2.1.4.3. Elovichev model.....	21
2.1.4.4. Model međučestične difuzije.....	22
2.2. Jonska izmena.....	22
2.2.1. Jonski izmenjivači.....	22
2.2.2. Kapacitet jonskih izmenjivača.....	27
2.2.3. Kinetika jonske izmene.....	27
2.3. Biosorpcija.....	30
3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	31
4. CILJEVI ISTRAŽIVANJA.....	33
5. EKSPERIMENTALNI DEO.....	35
5.1. Hemikalije.....	35

5.2.	Karakterizacija adsorbensa.....	36
5.3.	Fizička karakterizacija trine.....	36
5.3.1.	Određivanje specifične površine.....	36
5.3.2.	Određivanje sadržaja vlage.....	37
5.4.	Hemijska karakterizacija trine.....	37
5.4.1.	Određivanje hemijskog sastava.....	37
5.4.2.	Ispiranje trine destilisanom vodom.....	37
5.4.3.	Određivanje organskih materija u vodi od ispiranja trine destilovanom vodom.....	39
5.4.4.	Određivanje kapaciteta izmene katjona (KIK) trine.....	39
5.5.	Fizičko-hemijska karakterizacija trine.....	40
5.5.1.	Određivanje tačke nultog naelektrisanja.....	40
5.5.2.	Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR spektroskopija).....	42
5.6.	Adsorpcija Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} i Pb^{2+} jona na trini – postupak izvođenja eksperimenta.....	43
5.6.1.	Adsorpcija u reaktoru sa mešanjem.....	43
5.6.2.	Adsorpcija u koloni.....	44
5.6.3.	Merne tehnike i metode analize.....	46
6.	REZULTATI I DISKUSIJA	47
6.1.	Ispiranje trine destilisanom vodom.....	47
6.2.	Promena početne vrednosti pH tokom ispiranja trine destilisanom vodom..	53
6.3.	Promena provodljivosti rastvora tokom ispiranja trine destilisanom vodom	54
6.4.	Analiza FTIR spektara trine.....	56
6.5.	Adsorpcija jona teških metala u reaktoru sa mešanjem.....	60
6.5.1.	Uticaj početne vrednosti pH rastvora na kapacitet adsorpcije.....	60
6.5.2.	Promena pH vrednosti sa vremenom tokom adsorpcije jona teških metala.....	61
6.5.3.	Kinetika adsorpcije.....	63
6.5.4.	Izoterme adsorpcije.....	68
6.5.5.	Uticaj veličine čestica na procenat adsorpcije.....	72
6.5.6.	Uticaj vrste jona na stepen adsorpcije – selektivnost procesa.....	74
6.6.	Adsorpcija u koloni.....	76
6.6.1.	Promena pH vrednosti sa proteklom zapreminom tokom adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} jona.....	76
6.6.2.	Određivanje probojnih krivih za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} jona na trini.....	77
6.6.3.	Određivanje probojnih krivih za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} jona iz ternarnog rastvora datih jona na trini.....	80

6.7.	Adsorpcija u koloni korišćenjem realnih rastvora.....	81
6.8.	Mehanizam adsorpcije.....	82
6.9.	Tehnološki postupak uklanjanja teških metala iz vodenih rastvora postupkom adsorpcije na trini.....	84
7.	ZAKLJUČAK.....	87
8.	LITERATURA.....	90
9.	BIOGRAFIJA.....	100
10.	PUBLIKOVANI I SAOPŠTENI RADOVI IZ OKVIRA DISERTACIJE.....	102

UVOD

Globalni porast zagađenja voda pojačao je svest javnosti i velika pažnja posvećena je borbi protiv ovog problema. Glavni uzrok zagađenja voda je industrijska aktivnost (Piramid, 2003). Istraživači koji se bave ovom problematikom, rade na novim takozvanim zelenim tehnologijama baziranim na ekološki prihvatljivim standardima u svim granama privrede. Konvencionalne tehnologije korišćene za prečišćavanja otpadnih voda nisu zadovoljile uslove pre svega zbog visokih operativnih troškova (Ahluwalia i Goyal, 2005; Kivaisi A., 2001). Savremene metode u domenu separacionih tehnologija stavljaju akcenat na ekonomsku isplativost. U spektru metoda koje se razvijaju za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda, adsorpcija ovih jona korišćenjem prirodnih adsorbenasa, pokazala se kao jedna od efikasnijih (Munagapati i dr., 2010).

U dvadeset i prvom veku životna sredina postaje sve zagađenija, a površinske i podzemne vode su, direktno ili indirektno, ugrožene, usled svakodnevnog izbacivanja industrijskih otpadnih voda najrazličitijeg sastava. Otpadne vode mogu se ispuštati u recipijent uz prethodno prečišćavanje na način i do nivoa kako to lokalni zakoni nalažu.

Zagađenje životne sredine teškim metalima predstavlja ozbiljnu pretnju ljudskom zdravlju i ekološkim sistemima, zbog hemitoksičnosti. Uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda može se postići različitim hemijskim i fiziko-hemijskim metodama: precipitacijom, membranskim postupcima, jonskom izmenom, adsorpcijom, elektrohemijjskim procesima i dr.

Potrebe za vodom odraslog čoveka iznose od 2,5 do 3 litra dnevno. Voda ili pokreće razvoj ili ograničava progres svake zajednice – od porodice do civilizacije. Broj stanovnika na našoj planeti ubrzano se povećava, potreba za vodom još i brže, a njena količina se ne menja. Do 2025. godine dve trećine čovečanstva osetiće ozbiljan nedostatak vode. Procene stručnjaka kažu da oko 1,1 milijarda ljudi nema pristup pijaćoj vodi, 2,5 milijarde nema obezbeđene elementarne sanitarne uslove, a više od pet miliona ljudi godišnje umire od bolesti koje su uzrokovane zagađenom vodom. U narednih dvadesetak godina, ističe se u izveštaju Ujedinjenih nacija, prosečna količina vode kojom će ljudi raspolagati biće manja

za trećinu. Svakog dana se u reke, jezera i vodene tokove baca šest miliona tona otpada. Najveći deo raspoložive pitke vode koristi se za navodnjavanje pri proizvodnji hrane. Veliki deo toga mogao bi da se sačuva, kažu Ujedinjene nacije, ukoliko bi se za navodnjavanje koristile prečišćene otpadne vode (<http://static.astronomija.co.rs/suncsist/planete/zemlja/voda/ekoforum/voda.htm>).

1.1. OTPADNE VODE

Prirodna ili kondicionirana voda, pošto je jednom iskorišćena za određenu namenu postaje upotrebljena ili otpadna voda. Tom prilikom u njen sastav ulazi manja ili veća količina različitih primesa – zagađivača, odnosno menjaju se njene fizičke, hemijske i biološke karakteristike u toku upotrebe toliko, da ona postaje nepodobna za upotrebu.

1.1.1. Vrste otpadnih voda:

Zagađenje vode može biti neorganskog, organskog, ili mešovitog porekla. Zavisno od mesta nastajanja dele se na:

- Komunalne otpadne vode;
- Industrijske otpadne vode;
- Atmosferske vode;
- Otpadne vode iz poljoprivrede;
- Deponijske otpadne vode;
- Rudničke otpadne vode.

Komunalna otpadna voda predstavlja vodovodsku vodu, ili prirodnu vodu približnog kvaliteta, koja je upotrbljena u domaćinstvu za kuvanje, pranje, ili sanitarne potebe.

Industrijske otpadne vode obuhvataju sve one otpadne vode koje ne vode neposredno i isključivo poreklo iz domaćinstva. Industrijske otpadne vode nastaju u pogonima nakon upotrebe vode u procesu proizvodnje. Osnovna karakteristika ove grupe otpadnih voda je velika raznovrsnost sastava.

Atmosferske vode se pojavljuju povremeno za vreme padavina, ili pri topljenju snega i najčešće nisu značajnije zagađene. Jedini zagađivači ove vrste voda su prašina, pesak i sl.

Otpadne vode iz poljoprivrede sadrže pesticide i đubriva koji završavaju rastvoreni u tokovima reka, u jezerima, moru, ili podzemnim vodama.

Deponijske otpadne vode su procedne vode sa komunalnih deponija koje se ne skupljaju, niti prečišćavaju, ali i one zagađuju podzemne i površinske vode.

Rudničke otpadne vode

Kada je u pitanju eksploatacija rude, tu se pojavljuju dve vrste rudničkih voda kojima će, zbog njihovog značaja po okolinu, ovde biti dato više prostora pri definisanju i opisivanju (Gorgievski i dr., 2009):

- vode koje nastaju u samom rudniku – rudničke vode, kao posledica prekida neke podzemne vodene žile, nepredvidivog intenziteta i sastava
- vode koje nastaju usled atmosferskih padavina, ili zbog presecanja neke vodene žile usled rudarskih radova, i njihovog slivanja i akumuliranja na dno površinskih kopova, ili vode koje prodiru u jamske prostorije rudnika sa podzemnom eksploatacijom. Nezavisno od porekla, ove rudničke vode se periodično, ili kontinualno, ispumpavaju iz rudnika, kako bi se obezbedila nesmetana eksploatacija rude;
- vode koje nastaju tokom daljeg procesiranja (pripremu) iskopane rude – pranjem (ugljevi, pesak,...), mokrim mlevenjem, flotiranjem, koje se najčešće odvođe na jalovište, specijalno izgrađeno za odlaganje jalovine i akumuliranje i recikliranje vode, koja sa jalovinom odlazi iz postrojenja za pripremu;
- vode koje nastaju usled atmosferskih padavina na odlagalištima (haldama), tzv. vanbilansnih iskopina (raskrivke i jalovine), pronađu kroz njih i izvire u podnožju haldi.

- vode koje nastaju tokom daljeg procesiranja (pripremu) iskopane rude – pranjem (ugljevi, pesak,...), mokrim mlevenjem, flotiranjem, koje se najčešće odvođe na jalovište, specijalno izgrađeno za odlaganje jalovine i akumuliranje i recikliranje vode, koja sa jalovinom odlazi iz postrojenja za pripremu;
- Pretpostavlja se da u Evropi postoji >10.000 što aktivnih, što zatvorenih i napuštenih rudnika, iz kojih ističe 5 do 10 milijardi m³/god vode u vodotokove (Piramid, 2003).
- Čak i zatvoreni, ili napušteni, takvi rudnici i dalje proizvode manje, ili veće količine rudničkih voda na ostacima bivših rudnika - kopovi, deponije, flotacijska jalovišta, koje treba prečišćavati, a što zahteva ulaganje velikih finansijskih sredstava.
- Ovo čini rudničke vode ogromnim problemom, za koji ljudska zajednica još uvek nije našla odgovarajuće rešenje.

1.1.2. Karakteristike otpadnih voda

Zagađivači iz otpadnih voda mogu biti:

1. Hemijski (kisljine, alkalije, razne soli, pesticidi, deterđenti, ulja, nafta, organska jedinjenja, pigmenti i dr.),
2. Biološki (bakterije, virusi, alge, fekalije, lignini i dr.) i
3. Fizički (suspendovane čestice, toplota, boja, miris, radioaktivnost, i slično).

Osnovni cilj obrade svake otpadne vode je njeno što potpunije oslobađanje od neželjenih komponenti – zagađivača, što se ostvaruje primenom jednog ili više osnovnih procesa i operacija obrade.

1.1.3. Prečišćavanje otpadnih voda

Prečišćavanje otpadnih voda može biti:

1. Mehaničko prečišćavanje kojim se obezbeđuje uklanjanje istaloženih i plivajućih čvrstih materija

2. Biološko prečišćavanje koje obezbeđuje uklanjanje rastvorenih biorazgradivih organskih, koloidnih i čvrstih materija
3. Uklanjanje nutrijenata (azotnih i fosfatnih materija)
4. Završno prečišćavanje radi uklanjanja preostalog opterećenja i dezinfekcija vode ukoliko je neophodno

1.2. TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA

Uklanjanje jona teških metala iz različitih efluenata je stalan predmet interesovanja istraživača u svetu. Usled naglog razvoja industrije kao što su rudarska industrija i metalurgija, industrija veštačkih đubriva, industrija baterija, elektronska industrija, papirna industrija, farmaceutska industrija, uključujući i fito – farmaceutiku, itd., doveli su do toga da se otpadne vode, koje sadrže teške metale, direktno ili indirektno ispuštaju u životnu sredinu. Za razliku od organskih zagađivača, teški metali nisu biorazgradivi, a neki od njih imaju tendenciju da se akumuliraju u živim organizmima. Joni teških metala su toksični, a neki i kancerogeni. Zagađenje voda izazvano kadmijumom, hromom, bakrom, olovom, živom, niklom i arsenom naročito je opasno po živi svet. Koncentracije od $0,005 \text{ mg/dm}^3$ (za olovo i šestovalentni hrom), $0,001 \text{ mg/dm}^3$ (za kadmijum, nikel i arsen) i $0,1 \text{ mg/dm}^3$ (za bakar) mogu dovesti do ozbiljnih oštećenja organizma pa su stoga to maksimalno dozvoljene količine ovih metala u vodi. Stoga je uklanjanje jona teških metala jedan od najvažnijih problema prečišćavanja otpadnih voda.

S druge strane teški metali u određenom hemijskom obliku i dozi predstavljaju nutrijente, neophodne za pravilno funkcionisanje organizma.

Bakar obavlja važan posao u metabolizmu životinje. Međutim, preterana koncentracija bakra u organizmu dovodi do ozbiljnih toksikoloških problema, kao što su povraćanje, grčevi, konvulzije ili čak i smrt (Paullino i dr., 2006).

Nikl, ukoliko pređe dozvoljen nivo, može dovesti do ozbiljnih problema sa plućima, kožom itd. (Borba i dr., 2006).

Cink je mikroelement koji je neophodan za ljudsko zdravlje. Važan je za fiziološku funkciju tkiva i učestvuje u regulaciji mnogih biohemijskih procesa. Međutim, previše cinka može izazvati zdravstvene probleme, kao što su grčevi u stomaku, kožne iritacije, povraćanje, mučnina i anemija (Oyaro i dr., 2007).

Olovo U uslovima visoke kontaminiranosti, dospelo olovo u tkiva ljudi i životinja nakuplja se u jetri, bubrezima i kostima, izazivajući zdravstvene smetnje, pa čak i smrt.

Mangan je odgovoran za funkcionisanje brojnih enzima. Može izazvati oštećenje bubrega, imunog i reproduktivnog sistema

Gvožđe može izazvati cirozu jetre, dijabetes i kardiovaskularni poremećaj.

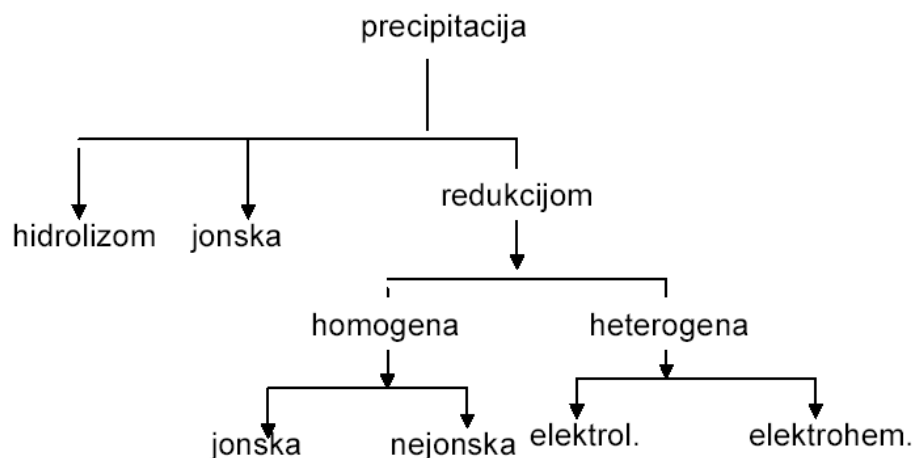
Kadmijum se deponuje u jetri, bubrezima i kostima. Postoji veza između unosa kadmijuma i kancera pluća (Oyaro i dr., 2007).

1.3. KONVENCIONALNE TEHNOLOGIJE PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Joni teških metala mogu biti uklonjeni više ili manje efikasno postojećim konvencionalnim tehnologijama kao što su: hemijska precipitacija i neutralizacija, cementacija ili elektrolitičko izdvajanje metala. Ove metode imaju nekoliko nedostataka, kao što su visoki troškovi prečišćavanja, nisku selektivnost, nepotpuno uklanjanje i proizvodnju velike količine otpada. Fizičko-hemijske metode, koje baziraju na separaciji i koncentraciji jona metala iz efluenta, te daljem tretiranju tako koncentrisanih rastvora, kao što je solventna ekstrakcija, adsorpcija, ili jonska izmena, takođe su našle industrijsku primenu za selektivno, ili kolektivno uklanjanje jona teških metala, uz dobijanje nekog komercijalnog proizvoda – metala najčešće.

1.3.1. Precipitacija

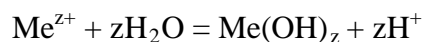
Osnovni princip precipitacije jeste da se joni metala uklone iz otpadne vode u obliku slabo rastvornog jedinjenja, hidroksida najčešće, ali u nekim slučajevima u obliku slaborastvorne soli — karbonata, hlorida, sulfida, fluorida, itd. Na slici 1.1. je prikazana šema mogućih oblika precipitacije.



Slika.1.1 Šema mogućih oblika precipitacije (Jüttner i dr.,2000)

Precipitacija hidrolizom — Primenjuje se na efluente koji sadrže znatne količine soli

i kiseline u sebi. U ovom slučaju voda je jedini reagens. Dodatkom vode u rastvor joni metala precipitiraju kao hidroksidi, ili oksidi, ili hidrati ovih jedinjenja (Jüttner i dr.,2000).



(1.1)

Zbog male koncentracije jona metala u otpadnim vodama ovaj metod se ne primenjuje, a ako se i primenjuje, prethodi mu neki separacioni i/ili koncentracioni proces.

Precipitacija jonima — Vrši se dodatkom hidroksilnih jona kako bi se uklonili vodonični joni, a time i reakcija hidrolize pospešivala. Na ovaj način se H^+ joni neutrališu, a reakcija se pomera udesno. Ovo je najzastupljeniji oblik precipitacije na industrijskom nivou.

U opštem obliku stehiometrija procesa bi bila:



Precipitacija redukcijom — Homogena redukcija se odvija dodatkom nekog redukujućeg jona u otpadnu vodu, pri čemu se određeni jon redukuje do metala uz oksidaciju reducenta:



1.3.2. Elektrohemijska redukcija (cementacija)

Ova metoda se koristi za uklanjanje jona metala iz voda do veoma niskih koncentracija, gde se joni elektropozitivnijeg metala redukuju pomoću manje pozitivnog metala, koji se oksidiše:



1.3.3. Solventna ekstrakcija

Pod solventnom ekstrakcijom, ili ekstrakcijom tečno-tečno, podrazumeva se izdvajanje supstance koja se nalazi rastvorena u jednom rastvaraču pomoću drugog rastvarača koji se ne meša sa prvim. Pri solventnoj ekstrakciji odvija se proces prenosa rastvorene supstance iz jedne tečne faze u drugu, dok su one u međusobnom kontaktu. Jedna faza je obično vodeni rastvor, iz koga se želi da ekstrahuje određena jonska vrsta. Druga faza je organska, to jest određeno organsko jedinjenje (ekstragens), koje željene jone prevodi u organsku fazu, pri čemu nastaje organo – metalno jedinjenje. Ovaj postupak se najčešće koristi za prečišćavanje lužnih rastvora, uklanjanje neželjenih jona iz elektrolita cinka, regeneraciju rastvora od bajcovanja, uklanjanje hroma iz otpadnih rastvora za elektrolitičko hromiranje, itd.

1.3.4. Membranski procesi

Membranski procesi predstavljaju procese razmene mase i energije između dve faze, kroz tanak sloj sastavljen od treće faze. Membrana je selektivna prepreka između dve faze, koja se po svojim fizičko-hemijskim karakteristikama razlikuje od obe faze koje razdvaja.

Ultrafiltracija - Ultrafiltracija (UF) je membranska tehnika koja radi pri niskim transmembranskim pritiscima i koristi se za uklanjanje koloidnih materijala iz voda (Landaburu-Aguirre i dr., 2009).

Nanofiltracija - Nanofiltracija je tehnologija za uklanjanje teških metala, naročito jona nikla, hroma, bakra i arsena iz otpadnih voda. Prednosti nanofiltracije su jednostavnost pri radu, pouzdanost i relativno niska potrošnja energije kao i visok stepen uklanjanja polutanata (Csefalvay i dr., 2009).

1.3.5. Reverzna osmoza

Reverzna osmoza (RO) je proces koji koristi polu-propusnu membranu, omogućavajući tečnosti da prođe kroz nju, dok zadržava zagađivače. RO je jedna od tehnika koja je u stanju da ukloni širok spektar rastvorenih vrsta iz vode. Reverzna osmoza je sve popularnija opcija tretmana otpadnih voda u hemijskom i inženjerstvu zaštite životne sredine. (Mohsen-Nia i dr., 2007).

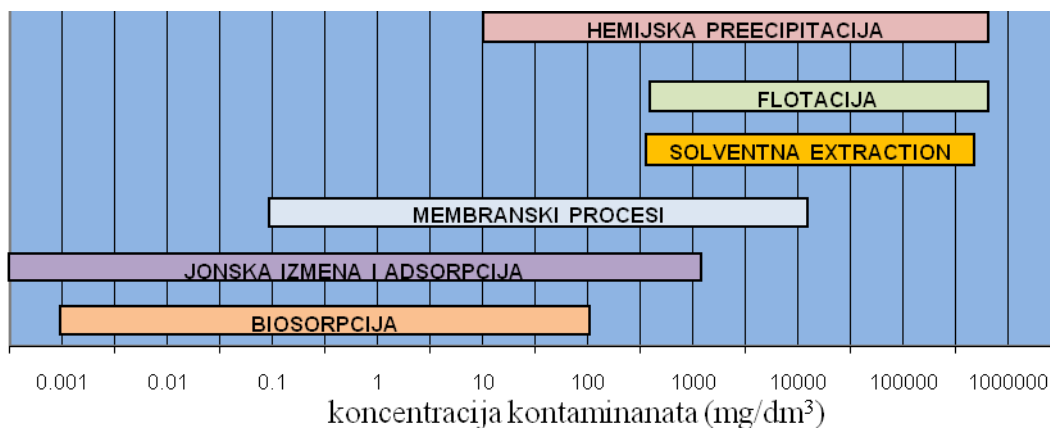
1.3.6. Elektrodijaliza

Elektrodijaliza (ED) je još jedan od membranskih procesa za razdvajanje jona preko naelektrisanih membrana iz jednog rastvora u drugi korišćenjem električnog polja kao pokretačke snage. U većini ED procesa, korišćene su jonoizmenjivačke membrane. Membrane mogu biti dva osnovna tipa: membrane za izmenu katjona i za izmenu anjona. Ovaj proces se dosta koristi za proizvodnju pijaće vode i vode za proizvodnju, iz slanih i morskih voda, za tretman industrijskih otpadnih voda, izdvajanje korisnih supstanci iz

otpadnih voda i proizvodnju soli. Elektrodijaliza je takođe jedan od mogućih metoda za tretman otpadnih voda od teških metala (Nataraj i dr.,2007).

1.3.7. Adsorpcija kao metoda za preciscavanje otpadnih voda

Adsorpcija je tehnološka operacija koja na industrijskom nivou predstavlja proces uklanjanja jedne, ili više komponenata iz tečne, ili gasne faze pogodnom čvrstom fazom. Adsorbensi su materije koje imaju veliku specifičnu površinu, sposobnost vezivanja velike količine adsorbata, selektivne su, postojanena visokim temperaturama i imaju sposobnostlakedesorpcije. Adsorpcija je u početku vrlo brz proces,dok je površina adsorbenSa slobodna i dostupna za veliki broj molekula,ili jona adsorbata. Koncentracija adsorbata vremenom raste i površina adsorbenta je sve manje dostupna za preostale molekule. Adsorbensi se dele na polarne i nepolarne. Nepolarni adsorbent je aktivni uglj, a polarni su silika gel, jonoizmenjivačke smole i zeoliti. Na slici 1.2 prikazani su dometi pojedinih tehnologija za prečišćavanje otpadnih voda uzavisnoti od koncentracije kontaminanata u njima. Može se videti sa slike, da se biosorpcija,kao alternativa postojećim konvencionalnim tehnologijama, može uspešno primeniti uopsegu koncentracije kontaminanata od nekoliko ppm pa sve do 100 mg dm^{-3} .



Slika 1.2 Dometi pojedinih tehnologija u zavisnosti od koncentracije kontaminanata u

otpadnim vodama (Stanković, 2014)

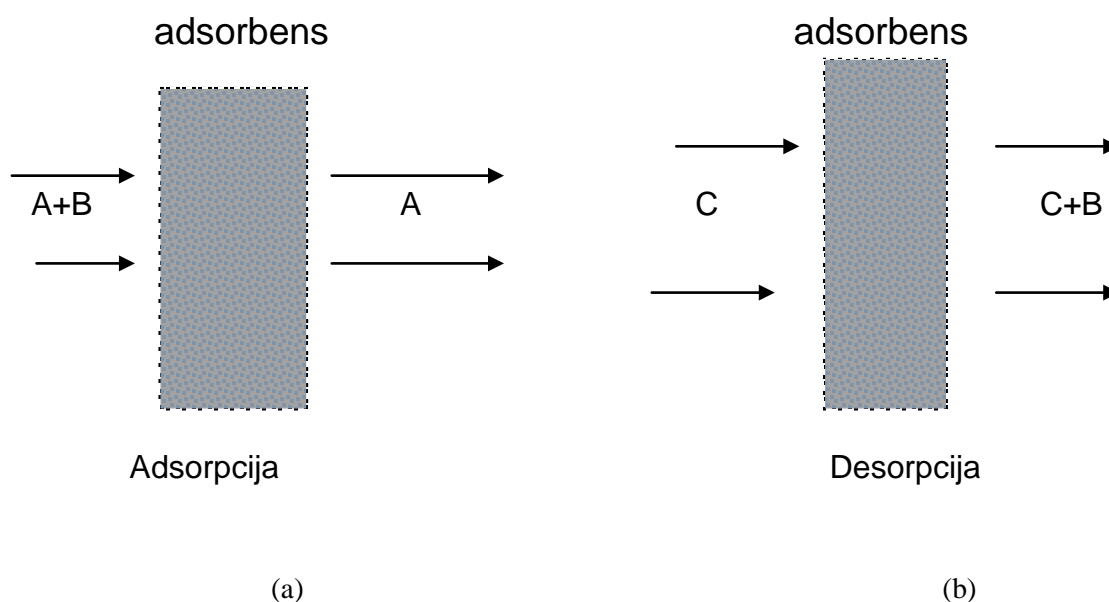
Glavni uzrok zagađenja voda je industrijska aktivnost. U poređenju sa konvencionalnim metodama, adsorpcija predstavlja najpogodniju metodu za uklanjanje zagađivača iz otpadnih voda zbog svoje isplativosti, jednostavnosti, visokog kapaciteta uklanjanja kako organskih tako i neorganskih zagađivača voda. Upotreba prirodnih adsorbensa predstavlja potencijalnu tehniku za uklanjanje teških metala, boja, fenola, iz otpadnih voda. Proces adsorpcije na prirodnim adsorbensima je relativno noviji proces koji je našao veliku primenu u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda. Adsorpcija na prirodnim adsorbensima je postala potencijalna alternativa postojećim tehnologijama za efikasno uklanjanje niskih koncentracija toksičnih metala iz otpadnih voda. Izvor prirodnih adsorbensa uključuje drvo, poljoprivredni otpad, otpadne materijale prehrambene i drvne industrije, različite vrste algi, gljiva, itd.

U poslednjih nekoliko godina posebna pažnja istraživača usmerena je na adsorpciju kao pogodnu metodu za prečišćavanje vodenih rastvora zagađenih bojom ispuštenom iz različitih hemijskih industrija. Adsorpcija fenola i uklanjanje različitih vrsta anjona prirodnim adsorbensima, upravo zbog štetnog uticaja na zdravlje čoveka, predmet je istraživanja sve većeg broja istraživača.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. ADSORPCIJA

Adsorpcija predstavlja difuzionu operaciju kojom se iz gasne ili tečne faze uklanja jedna ili više komponenata pomoću čvrstih poroznih materijala, koji se nazivaju adsorbensi. Supstanca koja se koncentriše, ili adsorbuje naziva se *adsorbat*, dok se čvrsta faza na kojoj se vrši adsorpcija naziva *adsorbens*. Operacija suprotna adsorpciji naziva se desorpcija i predstavlja uklanjanje adsorbovane materije sa zasićene površine adsorbensa, čineći je tako ponovo spremnom za novi ciklus adsorpcije. Na Slici 2.1 dat je shematski prikaz adsorpcije 3(a) i desorpcije 3(b), (Stanković, V., 1998).



Slika 2.1 Shematski prikaz adsorpcije (a) i desorpcije (b) komponente B; A – fluid koji treba prečistiti od komponente B; C – fluid kojim se vrši regeneracija adsorbensa i uklanjanje komponente B iz njega

Adsorpcija je zasnovana na vrstama i prirodi interakcija između adsorbensa i čestica adsorbata. U zavisnosti od vrsti interakcija, adsorpcija može biti fizička (fizisorpcija) i hemijska (hemisorpcija). Fizisorpcija se bazira na van der Wallsovim silama, dok hemijske

sile kod hemisorpcije podrazumevaju interakcije elektronskih oblaka uz preraspodelu naelektrisanja i uspostavljanje hemijskih veza. Najbitnije razlike između fizisorpcije i hemisorpcije su definisane na sledeći način:

- Fizisorpcija je uopšten fenomen sa niskim stepenom specifičnosti, dok je hemisorpcija bazirana na hemijskoj reakciji između adsorbensa i adsorptiva iz rastvora.
- Hemisorbovani molekuli ili joni su vezani za reaktivna mesta na površini adsorbensa u monosloju. Dok su kod fizičke adsorpcije prisutne u više adsorpcionih slojeva.
- Fizisorbovane čestice zadržavaju svoj hemijski identitet, to jest, početnu hemijsku strukturu tako da se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno stanje u rastvoru (reverzibilan proces). Nasuprot tome, hemisorbovane čestice su pretrpele hemijsku promenu (hemijska reakcija ili disocijacija) čime gube svoj hemijski identitet i ne mogu se vratiti u rastvor prostom desorpcijom.
- Energija hemisorpcije je istog reda veličine kao i prosečna hemijska reakcija i kreće se u rasponu od 40-400 J mol⁻¹.
- Kod hemisorpcije je zastupljen klasičan reakcioni put, stoga na nižim temperaturama sistemu može nedostajati termalna energija da bi se dostigla termodinamička ravnoteža. Fizisorpciona ravnoteža se postiže relativno brzo sem ukoliko limitirajući korak procesa nije transport mase.

Da li će u određenom slučaju preovladati fizisorpcija ili hemisorpcija zavisi od prirode adsorbata, prirode adsorbensa, kao i od temperature sistema. U slučaju da nije poznato koji se od ovih procesa odvija, ili ako se oba odvijaju u značajnoj meri, koristi se termin sorpcija.

2.1.1. Step en adsorpcije

Step en adsorpcije, odnosno step en uklanjanja jona metala iz rastvora, u slučaju koji će kroz ovu tezu isključivo biti razmatran, izračunava se na osnovu podataka o koncentraciji jona metala u rastvoru pre i nakon adsorpcije, korišćenjem sledećeg izraza:

$$AD\% = \left(1 - \frac{C(t)}{C_i}\right) \cdot 100 \quad (2.1)$$

gde su: C_i i $C(t)$ - početna i trenutna koncentracija metala u rastvoru za vreme t .

2.1.2. Kapacitet adsorpcije

Kapacitet adsorpcije predstavlja količinu adsorbovanog metala po jedinici mase adsorbensa i izračunava se korišćenjem jednačine:

$$q(t) = \frac{C_i - C(t)}{m} V \quad (2.2)$$

gde su: $q(t)$ – masa adsorbovanog metala po jedinici mase adsorbensa (mg g^{-1}); C_i i $C(t)$ su početna i aktuelna koncentracija metala g dm^{-3} za vreme t , respektivno; V - zapremina rastvora (dm^3); m – masa adsorbensa (g).

2.1.3. Adsorpciona izoterma

Pri kontaktu rastvora sa površinom čvrste faze, rastvorene čestice iz rastvora u početku procesa bivaju usmerene ka površini čvrste faze, neke se odmah adsorbuju, neke dodju u kontakt sa površinom, a onda difunduju natrag u rastvor, ali je izvesno da vremenom koncentracija adsorbata na površini čvrste faze raste. Paralelno sa procesom adsorpcije, odvija se i proces desorpcije koji podrazumeva da se primarno adsorbovane čestice vraćaju natrag u tečnu fazu. Ova pojava dobija na intenzitetu kada je vezivanje adsorbata već dostiglo značajne razmere. U određenom trenutku postiže se termodinamička ravnoteža kada se brzine adsorpcije i desorpcije izjednačavaju (Inglezakis i Pouloupoulos, 2006). Za dati sistem adsorbens-adsorbat, ravnotežna količina adsorbovanih čestica je u funkciji pritiska i temperature. U slučaju da je temperatura sistema konstantna ravnoteža se opisuje adsorpcionim izotermama i predstavlja najčešće korišćeni pristup za opisivanje stanja pri adsorpciji jer daje značajne informacije o adsorbensu, adsorbatu i samom mehanizmu procesa. Na ovom pristupu se baziraju određivanja specifične površine materijala, zapremine pora i njihova raspodela, entalpija adsorpcije, kao i relativna moć adsorpcije određene gasovite ili tečne materije na datom adsorbensu. Najpoznatije izoterme koje se

vrlo često koriste u adsorpciono-desorpcionim analizama su Langmuirova, Freundlichova, Temkinova, Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) i Dubininova izoterma. Prve tri su uveliko zastupljene u interpretaciji fizičke i hemijske adsorpcije, dok se BET i Dubininova izoterma uglavnom koriste pri opisivanju adsorpcije gasova i para na poroznim ugljeničnim materijalima.

2.1.3.1. Langmuirova izoterma

Irvin Langmuir je 1918. godine prvi postavio temelje razmatranja adsorpcionih procesa, tako da se kasnije na osnovu njegovih pretpostavki i saznanja kreirane i mnoge druge teorije u ovoj oblasti nauke. Koristeći dinamički pristup razmatranja adsorpciono-desorpcionih pojava koji se odvijaju pri kontaktu čvrste faze i gasa, došlo se do vredne interpretacije mnogih hemisorpcionih i fisorpcionih procesa. Langmuir je izveo jednačinu koja opisuje zavisnost stepena pokrivenosti površine molekulima supstance adsorbovanim iz gasne faze pri konstantnoj temperature (Despić, 2003) od parametara koji utiču na proces

Langmuirov adsorpcioni model je predstavljen jednačinom:

$$q_s = \frac{K_L C_s}{1 + \alpha_L C_s} \quad (2.3)$$

Linearizacijom jednačine 2.3. dobija se:

$$\frac{C_s}{q_s} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} C_s \quad (2.4)$$

gde su: c_e (mg dm^{-3}) ravnotežna koncentracija adsorptiva u fazi iz koje se adsorbuje, q_e (mg g^{-1}) je ravnotežni adsorpcioni kapacitet za dati adsorbat, K_L ($\text{dm}^3 \text{ g}^{-1}$) je Langmuirova ravnotežna konstanta, α_L ($\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) je Langmuirova konstanta koja se odnosi na energiju adsorpcije, a izraz K_L/α_L je takozvani teorijski monoslojni saturacioni kapacitet (q_0 ili q_{max}). Stoga, grafički prikaz c_e/q_e u funkciji od c_e daje pravolinijsku zavisnost sa nagibom α_L/K_L i presekom ordinate $1/K_L$. Jednu od karakteristika Langmuirove izoterme predstavlja tako

zvani separacioni faktor (R_L , poznat i kao ravnotežni parametar) koji se izražava jednačinom:

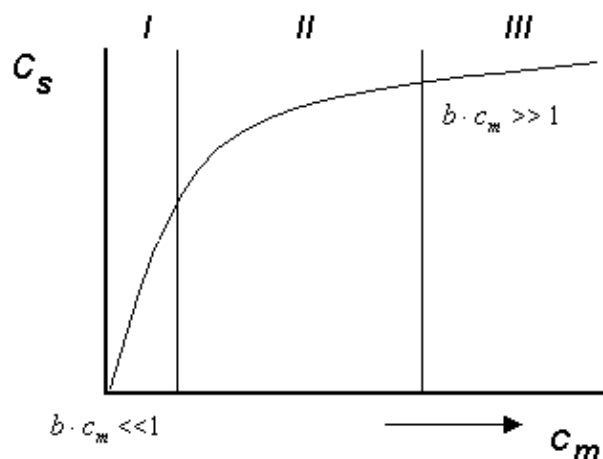
$$R_L = \frac{1}{1 + \alpha_L c_0} \quad (2.5)$$

Vrednost konstante R_L određuje oblik izoterme. Na osnovu njene vrednosti izoterma može biti nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$) (Bulut i dr., 2008).

Shvatanje procesa reverzibilnosti adsorpcije se po Langmuiru zasniva na sledećim pretpostavkama:

1. Na površini adsorbensa postoji tačno definisan broj lokalizovanih adsorpcionih centara;
2. Svaki adsorpcioni centar može vezati samo jednu česticu;
3. Energetsko stanje adsorbovanih čestica je identično za sve adsorbovane čestice bez obzira na položaj u prostoru ili stanje susednog adsorpcionog centra. Stoga, ovaj pristup podrazumeva da je površina adsorbensa ravna i homogena i da su interakcije međučesticama adsorbata zanemarljive.

Pri eksperimentalnom izučavanju adsorpcije Langmuirova izoterma, koja je prikazana na Slici 2.2, pokazuje tri karakteristične forme, i to, linearni deo zavisnosti stepena pokrivenosti od pritiska supstance u gasnoj fazi u oblasti niskih pritisaka, krivolinijski deo u oblasti umerenih pritisaka, asimptotsku težnju ka izvesnom maksimalnom stepenu pokrivenosti u oblasti visokih pritisaka. Maksimalna vrednost odgovara situaciji kada je površina potpuno pokrivena, pa je stepen pokrivenosti jednak jedinici.



Slika 2.2. Izgled Langmuirove izoterme

Ovim pristupom je ostvaren veliki uspeh u interpretaciji adsorpcije iz gasne faze. Međutim, nisu svi rezultati mogli biti adekvatno interpretirani upravo zbog jako uprošćenog pristupa na kome se ovaj model zasniva. Drugi adsorpcioni modeli su težili da otklone nedostatke u neslaganju očekivanih i dobijenih eksperimentalnih rezultata.

2.1.3.2. Freundlichova izoterma

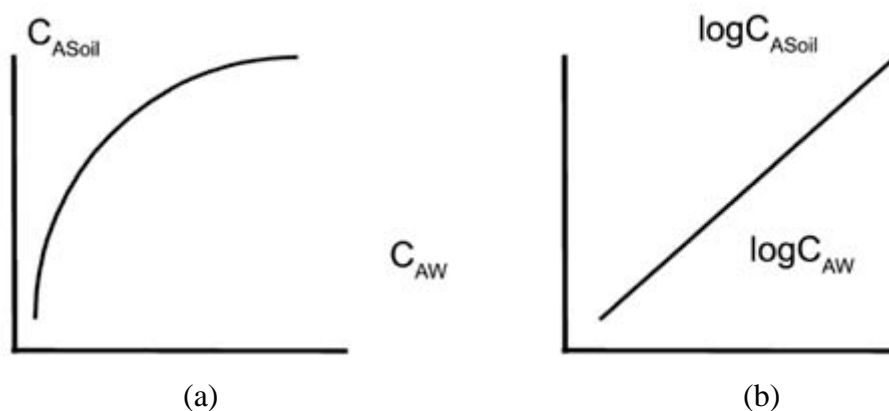
Freundlichov model izoterme je empirijski i zasniva se na postojanju energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbensa. Ovaj model dobro opisuje višeslojnu adsorpciju i adsorpciju na heterogenim površinama. Freundlichova izoterma je data sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

Linearni oblik ove izoterme je predstavljen jednačinom 2.7.:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.7)$$

gde su: K_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$) Freundlichova konstanta, a n (g dm^{-3}) je Freundlichov eksponent koji pokazuje koliko je adsorpcija favorizovana. Grafički prikaz $\log q_e$ prema $\log c_e$ daje vrednosti konstante K_F i eksponenta n (Coles i Yong, 2006).



Slika 2.3. Adsorpciona izoterme (a) i linearizovana Freundlichova kriva (b)

2.1.3.3. Temkinova izoterma

Temkin je 1941.godine zaključio da osnovni razlog za odstupanja eksperimentalno dobijenih rezultata od predviđenih kod Langmuirovog modela leži u neopravdanoj pretpostavci da je cela površina na kojoj se odvija adsorpcija homogena sa energetskog stanovišta, odnosno da je energija kojom se svaka čestica adsorbuje na površini jednaka u svakoj tački površine. U skladu sa ovim nedostatkom, on je postavio teorijski model adsorpcije prema kojem se površina adsorbensa sastoji od mesta sa različitim silama delovanja na česticu adsorbata pri čemu za svako takvo mesto važe sva ostala pravila Langmuirovog modela, ali sa različitim vrednostima energije adsorpcije. Pokazalo se da se mesta sa vrlo velikim energijama adsorpcije moraju potpuno popuniti već pri vrlo niskim koncentracijama supstance u rastvoru, te su za zavisnost adsorpcije od koncentracije odgovorna mesta sa niskim energijama adsorpcije (Despić, 2003).

Temkinova adsorpciona izoterma ima oblik predstavljen jednačinom 2.8:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (AC_e) \quad (2.8)$$

gde su: R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) gasna konstanta, T (K) je temperatura, a b i A su konstante. Linearan oblik ove jednačine je:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.9)$$

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

2.1.4. Kinetika adsorpcije

Kinetika adsorpcije zavisi od svojstava adsorbensa, eksperimentalnih uslova: temperature, pH sredine, hidrodinamičkih uslova (Shek i sar., 2009; Dang i sar., 2009). Za odredjivanje reda reakcije i konstante brzine razmene čestica sorptiva između rastvora adsorbenta primenjuju se različiti kinetički modeli: pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovičev model i model međučestične difuzije

2.1.4.1. Model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda postavljen od strane Lagergreena se izražava sledećom jednačinom za brzinu adsorpcije:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.10)$$

Veličina k_1 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) je konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda, a t (min) je vreme kontakta rastvora i adsorbensa. Nakon integracije za granične uslove od $t = 0$ do $t = t$ i $q = 0$ do $q = q_t$, jednačina 10 dobija oblik:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.11)$$

Za praktičnu upotrebu pri analizi kinetičkih parametara, jednačina 11 se prevodi u linearni oblik:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.12)$$

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

2.1.4.2. Kinetički model adsorpcije pseudo-drugog reda

Brzina adsorpcije po kinetičkom modelu pseudo-drugog reda se izražava sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.13)$$

Integrisanjem jednačine 2.13 za granične uslove dobija se sledeća jednačina

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.14)$$

odnosno preuređenjem njen eksplicitni oblik:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.15)$$

Linearni oblik jednačine 2.15 je:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_s^2} + \frac{1}{q_s} t \quad (2.16)$$

Veličina k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) je konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda. Grafički prikaz t/q_t u funkciji t daje linearnu zavisnost odakle se određuju q_e i k_2 kao nagib prave i odsečak na preseku sa ordinatom. Model pseudo-drugog reda naročito dobro opisuje hemisorpciju (Hoa i Ofomaja, 2006).

2.1.4.3. Elovichev model

Iako se Elovichev kinetički model isprva koristio za izučavanje hemisorpcije gasova kasnije je uspešno primenjen i na sisteme tečno-čvrsto. Elovičeva jednačina za brzinu adsorpcije je data kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.17)$$

Nakon integracije kao u prethodnim slučajevima, dobija se:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.18)$$

pri čemu je u ovim jednačinama α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) početna sorpciona brzina, a parametar β (g mg^{-1}) izražava opseg pokrivenosti površine i aktivacione energije hemisorpciju (Wu i dr., 2009).

2.1.4.4. Model međučestične difuzije

Model međučestične difuzije pretpostavlja da se adsorpcija ne odvija samo na površini adsorbensa, već je prisutna difuzija i adsorpcija unutar pora adsorbensa (Ofomaja 2010; Cheung i dr., 2007).

Dati model, se u linearnom obliku, može predstaviti sledećom jednačinom:

$$q(t) = k_i t^{1/2} \quad (2.19)$$

gde su: $q(t)$ – kapacitet adsorbensa (mg g^{-1}) definisan kao masa adsorbovanog metala po jedinici mase adsorbensa za vreme t ; k_i – konstanta brzine unutrašnje difuzije čestica.

2.2. JONSKA IZMENA

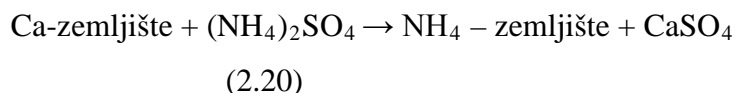
Prva primena jonske izmene u industrijskim razmerama počela je u 19. veku i narednih pedesetak godina koristila se isključivo pri demineralizaciji vode. Tek 50-tih godina 20. veka počinje da se širi oblast njihove primene. Osnovni cilj jonske izmene bilo je izdvajanje jona niskih koncentracija iz rastvora. Osnovne karakteristike jonskih izmenjivača su kapacitet i selektivnost, a na osnovu strukture i osobina mogu biti: prirodni (glina, zeoliti,...) i neorganski, sintetički organski – jonoizmenjivačke smole i tečni jonski izmenjivači (Pacović, 1980).

2.2.1. Jonski izmenjivači

Jonska izmena se odvija između rastvora, koji sadrži jone metala ili podesne ligande i druge faze jonskog izmenjivača. Pri tome rastvori mogu biti vodeni ili nevodeni. Jonoizmenjivač je obično organski polimer nerastvoran u vodi impregniran i njega karakterišu funkcionalne grupe i osobina izmene. U osnovi, jonska izmena zavisi od jonskog radijusa i naelektrisanja jona, kao i od stepena hidratacije jona.

Tomson, engleski agronom, prvi je ustanovio i publikovao rezultate o fenomenima jonske izmene 1850. godine. On je konstatovao da amonijumsulfat, adsorbovan od zemljišta, ne može da se ispere vodom, i da je najveći deo amonijumsulfata preveden u kalcijumsulfat.

Ovaj process može da se predstavi sledećim stehiometrijskim izrazom (Pacović, 1980).

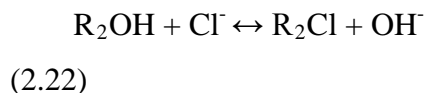


Prva primena jonske izmene u industrijskim razmerama je ostvarena 1896. godine pri odvajanju natrijuma i kalijuma u industriji šećera. Do 1948. godine metoda jonske izmene se koristila isključivo pri demineralizaciji vode, i pri tome su upotrebljavani prirodni zeoliti tipa $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, u kome je Na^+ izmenljiv. Tek 1935. godine se sintetizuju organski jonski izmenjivači (često nazvani jonoizmenjivačke smole), koji po svojim osobinama prevazilaze ranije prirodne jonoizmenjivače, kako po svojoj fizičkoj i hemijskoj stabilnosti tako i po selektivnosti i kapacitetu. Od tada počinje da se širi oblast njihove primene, i to: u industriji šećera i viših alkohola, farmaceutskoj industriji, koncentrisanju i prečišćavanju neorganskih reagenasa, u katalitičkim reakcijama, u medicini i sl. Osnovni cilj pri svim ovim izmenama bilo je izdvajanje niskih koncentracija primesa iz rastvora ili izdvajanje i prečišćavanje komponenti visoke vrednosti.

Pod jonskom izmenom se podrazumeva izmena jona između dva elektrolita. To su izmene tipa:



ili



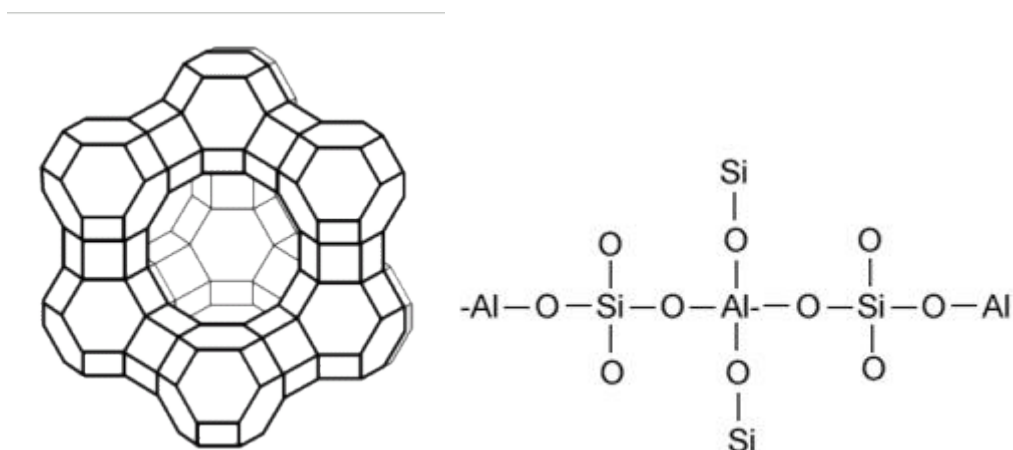
gde su:

R_1 i R_2 – matrice odgovarajućeg katjonskog, odnosno anjonskog izmenjivača.

Struktura i osobine jonskih izmenjivača

Jonski izmenjivač predstavlja materijal koji menja jone koje sadrži, za jone u rastvoru, dok je istovremeno nerastvoran u rastvoru u kojem se koristi. Najvažniji jonoizmenjivači su oni koji poseduju negativne fiksirane grupe, kao funkcionalne grupe. To su tzv. katjonski izmenjivači, koji imaju sposobnost da menjaju pozitivno naelektrisane jone.

- a. Prirodni neorganski jonoizmenjivači:** Najrasprostranjeniji jonski izmenjivači su kristalni alumosilikati sa katjonskim osobinama izmene. Karakteristični predstavnici ove grupe su zeoliti, od kojih skoro svi imaju trodimenzionalni strukturni sastav sa kanalima u aluminatnoj rešetki.



Slika 2.4. Izgled kristalne rešetke zeolita

Zeolitna rešetka se sastoji od SiO_4^- i AlO_4^- tetraedra, koji imaju zajedničke atome kiseonika. Pošto je aluminijum trovalentan, rešetka ima negativno naelektrisanje; ona se može izbalansirati sa alkalnim i zemnoalkalnim katjonima, koji ne zauzimaju fiksni položaj i mogu slobodno da se kreću u kanalima skeleta rešetke.

Poslednjih godina sintetizovani su razni zeoliti sa kompleksnom kristalnom strukturom, koji kao jonski izmenjivači, imaju malu praktičnu vrednost.

Poseban značaj, kao neorganski jonski izmenjivači, imaju materijali koji su dobijeni kombinacijom IV grupe periodnog sistema sa mnogo kiselijim oksidima V i VI grupe periodnog sistema elemenata (na primer, cirkonijumfosfata sa različitim odnosom $ZrO_2:P_2O_5$).

Izmena jona u cirkonijumfosfatu obuhvata zamenljive atome vodonika u kiselim fosfatnim grupacijama koje igraju analognu ulogu sa sulfonskim grupama u jako kiselim izmenjivačima organskog tipa za katjonsku izmenu (Pacović, 1980).

Kiselost grupa fosforne kiseline nalazi se na sredini između onih za potpuno jonizovane grupe u jako kiselim izmenjivačima i onih za veoma slabe kisele karbonske grupe u slabo kiselim izmenjivačima. Otuda se cirkonijumfosfat ponaša kao efikasan izmenjivač katjona u kiselim rastvorima gde je oslobađanje jona vodonika, pri tretiranju rastvora soli, jednako sa adsorbovanim katjonima.

Pored iznetih vrsta jonoizmenjivača, ugljevi (treseti), takođe, mogu da imaju jonoizmenjivačke osobine. Oni sadrže humusne kiseline i mogu da se upotrebe kao katjonski izmenjivači (Yalcin i sar., 2000). Međutim, ovi materijali bubre, sa alkalijama se brzo razlažu, pa zato moraju da se stabiliziraju pre upotrebe. Stabilizacija se postiže njihovim tretiranjem sa rastvorom soli bakra, hroma ili aluminijuma.

- b. Sintetički organski jonoizmenjivači:** Najveću vrednost u grupi jonskih izmenjivača imaju jonski izmenjivači tzv. Jonoizmenjivačke smole. Njihova struktura se sastoji iz nejednakog, makromolekularnog ugljovodoničnog niza, sa jonskim grupama, kao što su: $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-AsO_3^{2-}$ u katjonskim izmenjivačima, koji imaju negativne fiksirane grupe, i $-NH_3^+$, NH_2^+ , N^+ , $-S^+$ u anjonskim izmenjivačima, koji imaju pozitivno fiksirane grupe.



Slika 2.5. Jonoizmenjivačka smola

Jonoizmenjivačke osobine su određene fiksiranom jonskom grupom. Broj jonskih grupa određuje jonoizmenjivački kapacitet. Od hemijske prirode zavisi da li će se smola ponašati kao izmenjivač katjona ili anjona. Tako je izvršena podela na:

- Slabo kisele smole. Na primer $-\text{COOH}$ izmenjivačka grupa, koja može da se upotrebi samo pri srednjim ili visokim pH vrednostima, većim od 4, pri kojima disocijacija te grupe postaje značajnija i gde deluje kao izmenjivačka grupa. Pri vrednostima pH ispod 2 nema disocijacije i otuda nema ni izmene.
- Jako kisele smole. Na primer $-\text{SO}_3\text{H}$ grupe, koje izmenjuju H^+ pri svim vrednostima pH.
- Jako alkalne smole. Anjonski izmenjivači, koji sadrže samo funkcionalne grupe sa OH^- ili neki drugi anjon koji se izmenjuje. Grupe $-\text{NH}_2$ mogu da budu manje ili više supstituisane: NH_2^+ , N^+ , N-OH . Sa supstitucijom raste njihova alkalnost, tako da se smole sa kvaternom amonijum grupom ponašaju kao jake baze i mogu da se upotrebe i pri visokim vrednostima pH, za razliku od onih sa NH_2 grupom koja se upotrebljava samo u kiseloj sredini.

- Slabo alkaline smole. Na primer $-\text{NH}_3^+$, koje disosuju na visokim pH vrednostima.

Veličina i oblik čestica je važna osobina smole. Ukoliko su zrna smole veća, ravnoteža između jona koji se izmenjuju uspostavlja se sporije, što u radu sa kolonama nameće potrebu sporijeg protoka. Veličina zrna smole se najčešće kreće u opsegu od 0,2 do 0,5 mm.

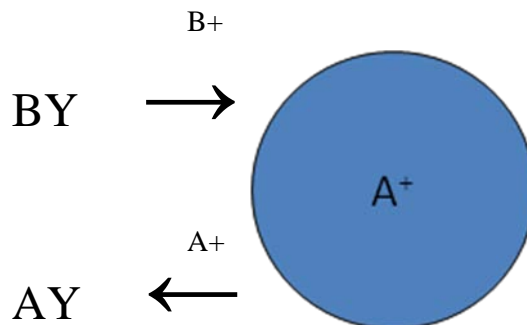
2.2.2. Kapacitet jonskih izmenjivača

Jonski izmenjivači se karakterišu svojim kapacitetom, tj. količinom izmenjivačkih jona po jedinici količine jonoizmenjivača. Kapacitet je jedna karakteristična konstanta. Izražava se kao milligram po gramu suve smole, H^+ ili Cl^- oblika (težinski kapacitet) ili po m^3 smole (tehnički zapreminski kapacitet). Sa tehničkog aspekta, praktično je izneti kapacitet kao kilogram adsorbovane materije po kubnom metru suve ili nabubrele smole.

2.2.3. Kinetika jonske izmene

Kinetika jonske izmene na jonoizmenjivačkim smolama je do danas srazmerno malo izučavana. Poslednji podaci o ravnoteži jonske izmene uključuju uticaje kao što su pritisak bubrenja i specifična interakcija.

- Mehanizam jonske izmene.** Ukoliko se sferična jonoizmenjivačka zrna jednakih veličina, koja sadrži jone A, smeste u rastvor elektrolita BY koji se dobro meša, gde je B drugi jon, tada se proces uravnotežavanja odvija tako što jon A difunduje sa zrna u rastvor, a jon B difunduje iz rastvora ka zrnju. Ova interakcija jona se naziva jonskom izmenom i shematski je prikazana na Slici 2.6. U svim slučajevima, koji su bili proučavani, brzina procesa izmene u većoj meri zavisi od difuzije jona nego od prave hemijske reakcije na fiksiranim jonskim grupama.



Slika 2.6. Shematski prikaz mehanizma jonske izmene

Jonska izmena je uvek vezana sa stehiometrijskim procesima. Svaki jon koji se odvaja sa jonoizmenjivača zamenjuje se ekvivalentnom količinom drugog jona. Ovo je u saglasnosti sa elektroneutralnosti sistema: prelaskom jona u rastvor, jon ostavlja naelektrisanje koje mora biti kompenzovano drugim jonom. Odstupanje od stehiometrijske zakonitosti može da se javi usled elektrolitičke adsorpcije i desorpcije, koje mogu da prate jonsku izmenu menjajući prateći jon izmenjivača, pri čemu prateći jon ima malo uticaja na stehiometriju i na brzinu procesa.

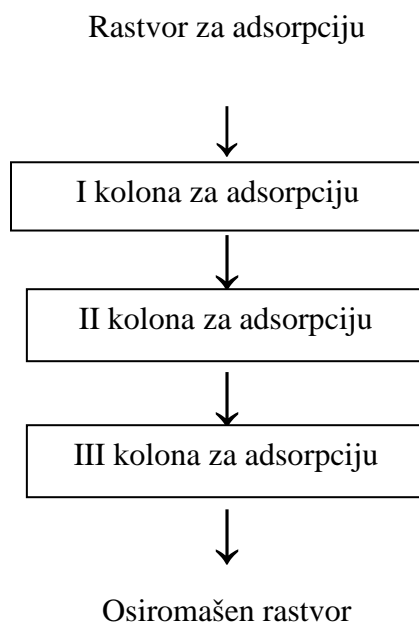
- b. Brzina procesa jonske izmene.** Sadašnje poznavanje brzine procesa jonske izmene je bazirano najpre na rezultatima Bojd-a i saradnika (Bojd i sar.,1947) koji su primenili Nernstovu teoriju o difuziji u tečnosti. Izneto je da je brzina procesa zavisna od brzine difuzije jona. Ukoliko jon A prelazi sa jonoizmenjivača u rastvor, tada će jon B iz rastvora težiti da zauzme njegovo mesto. To je izmena jona izmenjivača i rastvora. Brzina jonske izmene određena je difuzionim procesom, i to kako difuzijom ka izmenjivaču tako i difuzijom sa izmenjivača.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 (q_e - q(t))^2 \quad (2.23)$$

gde su: $q(t)$ – kapacitet adsorbensa definisan kao masa adsorbovanog metala po jedinici mase adsorbensa za vreme t (mg g^{-1}); q_e – kapacitet adsorbensa definisan kao masa adsorbovanog metala po jedinici mase adsorbensa (mg g^{-1}) pri ravnoteži; k_2 – konstanta brzine adsorpcije za kinetički model pseudo-drugog reda ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

- c. Eksperimentalne metode određivanja brzine jonske izmene i koeficijenta raspodele. Brzina jonske izmene zavisi od veličine zrna i geometrijskog oblika jonoizmenjivača, koji mora biti sferičan. Reproductivni rezultati mogu da se dobiju ako su čestice dobro definisane. Brzina može da se odredi diskontinualnom tehnikom ili tehnikom kolona.

Diskontinualna tehnika se izvodi sa poznatom količinom izmenjivača u RA obliku, koji se dovodi u kontakt sa rastvorom BY poznate koncentracije i zapremine, posle čega se vrši mešanje svih komponenti. Brzina izmene može biti određena bilo merenjem koncentracije komponente B, koja se smanjuje, bilo komponente A u rastvoru koja raste. Propuštanjem rastvora kroz sloj izmenjivača u koloni takođe može da se odredi brzina jonske izmene. Prati se zavisnost koncentracije efluenta od vremena. Praktično, kada je koncentracija jona u efluentu jednaka koncentraciji toga jona u ulaznom rastvoru, ciklus adsorpcije u toj koloni se zaustavlja, jonoizmenjivač u koloni je zasićen, i pristupa se narednoj operaciji eluiranja ili desorpcije, shema adsorpcije kroz tri kolone je prikazana na Slici 2.7., pri čemu se maksimalno koristi kapacitet jonoizmenjivača.



Slika 2.7. Šema adsorpcije kroz tri kolone

Određivanje koeficijenta raspodele pomoću tehnika kolona odvija se uz korišćenje jednačine:

$$D = CV/m \quad (2.24)$$

gde je:

C – koncentracija, V- zapremina rastvora, m – masa jonoizmenjivača

2.3. BIOSORPCIJA

Adsorpcija na prirodnim adsorbensima nastala kao nus - proizvod bilo agrara, ili prehranbene-, odnosno drvne industrije, je proces koji se intenzivno ispituje poslednjih 20-tak godina. Različiti prirodni, uglavnom otpadni proizvodi bili su predmet ispitivanja. Biosorpcija, kao alternativa postojećim konvencionalnim tehnologijama, bila je i još uvek je predmet interesovanja naučnika sa ciljem da se komercijalni adsorbensi zamene možda nešto manje efikasnijim, ali zato mnogo jeftinijim prirodnim adsorbensima.

Aktuelnost biosorpcije vidi se i kroz konstantan rast publikovanih naučnih radova iz ove oblasti, što samo potvrđuje kompleksnost i multidisciplinarnost biosorpcionog sistema (Vieira i Volesky, 2000; Gadd, 2009).

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

ADSORPCIJE NA PRIRODNIM BIOSORBENTIMA

Opsežna istraživanja istraživača širom sveta pokazala su da se mnogi poljoprivredni nusproizvodi, kao i otpadni materijali iz prehrambene i drvne industrije, koji imaju nisku ili pak nikakvu ekonomsku vrednost mogu koristiti za adsorpciju teških metala. Materijali koji su ispitivani kao potencijalno mogući za adsorpciju jona teških metala su: orah i ljsuske oraha (Volesky i Holan, 1995; Ngah i Hanafiah, 2008) koštice masline (Fioll i dr., 2006) ljsuske kikirikija, luka, pirinča, ostaci kafe i čaja (Febrianto i dr., 2009) paprat (Ho i dr., 2004) ljsuske od jaja (Ishikawa i dr., 2002), morske alge (Schiewer i Volesky., 1995) kora eukaliptusa (Sarin i Pant, 2006), kukuruzne mekinje (Singh i dr., 2006), slama (Gorgievski i dr., 2013), treset (Ho Y. i McKay, 2000; Bailey i dr., 1999), lignit, bentonit i glina (Mohan i Pittman, 2007) lignocelulozni materijal (Basso i dr., 2002), pepeo (Tofan i dr., 2008) i čitav niz drugih sličnih biljnih otpadnih materijala.

Veliki broj istraživača bavi se proučavanjem algi, kao organizmima koji se koriste u adsorpciji teških metala. Alge takođe predstavljaju obnovljivu biomasu i u velikoj količini su prisutne u primorskim zonama sveta. Primeri istraživanja uključuju biosorpciju jona Cu^{2+} i Zn^{2+} korišćenjem sušene zelene morske makroalge *Chaetomorpha linum* (Ajjab i Chocuba, 2009) biosorpciju Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} korišćenjem makroalge *Caulerpa lentillifera* (Pavasant i dr., 2006) i druge.

Uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda mikroorganizmima, takođe je veoma efikasno. Biosorpcija teških metala iz vodenih rastvora vršena je bakterijama *Bacillus cereus* (Pan i dr., 2007), *Escherichia coli* (Souri i dr., 2009) *Pseudomonas aeruginosa* (Gabr i dr., 2008).

Gljive i kvasac se lako razmnožavaju i na taj način daju velike količine biomase kojima se može genetski i morfološki manipulirati. Gljive koje se koriste kao biosorbenti su *Aspergillus niger* (Amini i dr., 2009), *Rhizopus arrhizus* (Aksu i Balibek, 2007) i dr.

Posebna pažnja usmerena je na lignocelulozne biosorbente, poput kore i trine različitih vrsta drveta koji su nus-proizvodi u drvenj industriji i kao takvi predstavljaju problem njihovog skladištenja i dalje upotrebe, pa se kao takvi mogu koristiti za adsorpciju raznih uglavnom jona teških metala iz otpadnih voda. Trina, koja ima značajan potencijal kao adsorbens, posebno je privukla pažnju istraživača koji se bave prečišćavanjem otpadnih voda.

Tabela 3.1. Adsorpcija određenih jonskih vrsta korišćenjem trine kao adsorbensa – literaturni podaci

Vrsta trine	Jon	AD %	Q (mg g ⁻¹)	pH	Referenca
Javor	Cu	90	/	4-8	(Yu i dr, 2000)
Različite vrste	Cu	/	2	4-7	(Larous i dr, 2005)
Javor	Pb	90	/	3-7	(Yu i dr, 2001)
Topola	Cu	76,2	/	4	(Šćiban i dr, 2007)
	Cd	31,9			
	Zn	37,5			
Mango	Cu	60	/	2-6	(Ajmal i dr, 1998)
Topola	Cu	90	/	4	(Acar i dr, 2006)
Topola i jela	Cu	/	2,5 (topola) 2,2 (jela)	4	(Šćiban i dr, 2006)
	Zn		1 (topola + jela)	6	
Različite vrste	Cr	100	/	1	(Gupta i dr, 2009)
Beli bor	Cd	/	9	5,5	(Taty-Costodes i dr, 2005)
	Pb		9		
Mahagoni	Cu	/	48,3	5	(Srinivasa Rao i dr, 2007)
	Ni	/	31,5	4	
Javor	Ni	70	/	4	(Shukla i dr, 2005)
Lipa	Cu	80	8	3,5-5,5	
	Zn	60	2	3,5-5,5	(Božić i dr, 2009)
	Mn	40	1	3,5-5,5	

4. PREDEMET I CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Imajući u vidu prethodno izneta razmatranja o adsorpciji i biosorpciji, istraživanja koja su izvršena u okviru ove doktorske disertacije bila su usmerena na:

- Karakterizaciju trine listopadnih vrsta drveća (bukva, lipa, topola); s tim u vezi određene su fizičke, hemijske i fizičko-hemijske osobine trine.
- Određivanje funkcionalnih grupa u trini, koje su odgovorne za izmenu jona.
- Određivanje dominantnog jona u izmenljivom položaju koji se u procesu adsorpcije mehanizmom jonske izmene izmenjuje sa ispitivanim jonima metala.
- Ispitivanje adsorpcionih sposobnosti trine za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} i Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora.
- Ispitivanje uticaja pojedinih parametara na proces adsorpcije.
- Pokušaj da se rasvetli mehanizam adsorpcije i uloga alkalnih i zemnoalkalnih metala prisutnih u strukturi adsorbensa na proces adsorpcije.
- Pokušaj da se objasni uticaj pojedinih fizičko-hemijskih osobina jona metala na adsorpciju datog jona.
- Inženjerski aspekt procesa adsorpcije i dalje tretiranje zasićenog adsorbensa jonom metala.

Na osnovu iznetih ciljeva istraživanja predložene su hipoteze koje su proizašle iz analize literature i iz sve veće potrebe za primenom otpadnih bio-materijala, kao zamenu za komercijalne adsorbense, za adsorpciju jona metala iz vodenih rastvora.

Osnovna hipoteza ove disertacije jeste da se na osnovu utvrđenih adsorpcionih sposobnosti pojedinih prirodnih adsorbenasa, kao i utvrđenog uticaja pojedinih parametara procesa, ispita mogućnost njihove eventualne praktične primene u cilju prečišćavanja otpadnih voda od jona teških metala.

Na osnovu osnovne hipoteze, može se izdvojiti nekoliko posebnih hipoteza:

- Pretpostavka je da se kinetika jonske izmene može opisati nekim od postojećih modela za kinetiku hemijskih reakcija.
- Pošlo se od pretpostavke da i ravnoteža adsorpcije može biti opisana nekim od važećih modela za opisivanje sistema adsorbens-vodeni rastvor u uslovima ravnoteže.
- S obzirom na to da je kod velikog broja biosorbenata ustanovljena jonska izmena, kandidat je pretpostavio da se alkalni i zemnoalkalni metali prisutni u molekulskoj strukturi trine izmenjuju sa jonima metala iz rastvora.
- Jedna od nepoznanica, kojoj nije posvećeno dovoljno pažnje u dosadašnjim ispitivanjima je pitanje selektivnosti i kapaciteta ove vrste adsorbenasa.

5. EKSPERIMENTALNI DEO

5.1. HEMIKALIJE

Za eksperimente adsorpcije korišćeni su realni i sintetički rastvori.

Sintetički rastvori koji sadrže Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} i Pb^{2+} jone polazne koncentracije $0,2 \text{ g dm}^{-3}$ pripremljeni su od odgovarajućih soli p.a. čistoće, proizvođača „Zorka Pharma“, Šabac i MERCK, Darmstadt (Nemačka).

Za ispiranje trine korišćena je takođe destilisana voda.

Za određivanje organskih materija u vodi od pranja trine korišćeni su rastvori $0,002 \text{ M KMnO}_4$ i $0,005 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{O}_4$.

Za određivanje kapaciteta izmene katjona (KIK) korišćen je rastvor $1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$.

Za određivanje tačke nultog naelektrisanja korišćeni su rastvori $0,1 \text{ M}$ i $0,01 \text{ M KNO}_3$.

Za određivanje specifične površine slame korišćen je rastvor metil-plavog koncentracije $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Sve korišćene hemikalije su bile p.a. čistoće. Svi rastvori su pripremljeni u laboratoriji za hidrometalurgiju na Katedri za metalurško inženjerstvo Tehničkog fakulteta u Boru.

Realni rastvori uzeti su iz „Ekološke brane” rudnika bakra „Cerovo”. Hemijski sastav realnih rudničkih voda dat je u sledećoj tabeli.

Tabela 5.1. Hemijski sastav realnih rudničkih voda

Koncentracija metala mg dm^{-3}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Be^{2+}
Rudnička voda mg dm^{-3}	132,45	9,7	0,14	0,07	0,32	0,05	5,7	0,009
Maksimalno dozvoljene koncentracije mg dm^{-3}	0,1	/	1	0,05	0,2	0,005	0,2	0,0002

5.2. KARAKTERIZACIJA ADSORBENSA

Za adsorpciju jona teških metala je korišćena trina lokalnog listopadnog drveta topole, lipe i bukve. Za karakterizaciju trine urađene su sledeće analize i eksperimenti:

- Fizička karakterizacija trine:
 - Određivanje specifične površine;
 - Određivanje sadržaja vlage;
- Hemijska karakterizacija trine:
 - Određivanje hemijskog sastava;
 - Određivanje sadržaja organskih materija u vodi od pranja adsorbensa (HPK);
 - Određivanje kapaciteta izmene katjona (KIK);
- Fizičko-hemijska karakterizacija trine:
 - Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{zpc}).
 - Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR spektroskopija);

5.3. FIZIČKA KARAKTERIZACIJA TRINE

5.3.1. Određivanje specifične površine

Specifična površina trine određena je adsorpcionom metodom korišćenjem rastvora metil plavo. Zapremina od 50 ml rastvora metil plavog ($4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) dovedena je u kontakt sa 1 g trine 24 h, nakon toga rastvor je profiltriran i filtrat je analiziran. Koncentracija metil plavog određena je na UV – spektrofotometru (PU 8620 UV/VIS/NIR) (Unnitham & Anirudham, 2001). Izračunata vrednost za specifičnu površinu trine bukve je iznosila $1,08 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, trine topole $0,89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i trine lipe $1,22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

5.3.2. Određivanje sadržaja vlage

Radi određivanja sadržaja alkalnih i zemnoalkalnih metala, kao i drugih neorganskih komponenata u trini, određena masa trine bukve, tople i lipe je najpre osušena u sušnici radi određivanja sadržaja vlage. Procenat vlage u trini bukve je iznosio 8,58 %, u trini tople 6,99% i trini lipe 7,12%. Nešto veći sadržaj vlage u trini bukve je verovatno posledica veće vlažnosti početnog uzorka, s obzirom da trina nije uzeta sa istog mesta.

5.4. HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA TRINE

5.4.1. Određivanje hemijskog sastava

Nakon određivanja sadržaja vlage u trini bukve, trina je spaljivana, potom žarena u komornoj peći na 815°C, 60 minuta, radi oksidacije ukupnog ugljenika do CO₂. Pepeo je nakon toga izmeren, i izračunat je procenat pepela u trini. Procenat pepela je iznosio 2,06 % od početne mase trine koja je spaljena, odnosno 2,256 % sračunato na suhu masu. Procenat organskog (sagorljivog) u trini je iznosio oko 97,7 %. Rezultati hemijske analize pepela prikazani su u Tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Hemijski sastav pepela trine bukve

Oksidi	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	Other
Sadržaj, %	1,51	4,56	3,32	22,39	3,00	34,08	24,76	4,73	1,17	0,18	0,13	0,17

5.4.2. Ispiranje trine destilisanom vodom

Ispiranje trine destilisanom vodom rađeno je iz dva razloga :

- da bi se pokazalo koja se količina alkalnih i zemnoalkalnih metala izlužuje pri pranju; i
- da bi se utvrdilo koja je količina ovih metala prešla u rastvor, a koja je ostala u trini, i koja će tokom adsorpcije učestvovati u izmeni sa jonima teških metala iz rastvora.

Da bi se odredila količina alkalnih i zemnoalkalnih metala koji se ispiranjem trine destilisanom vodom izlužuju, urađen je sledeći eksperiment: 1 g trine stavljen je na laboratorijski filter papir (plava traka) u stakleni levak i ispiran sa 200 ml destilisane vode u 10 jednakih porcija (svaka od po 20 ml). Nakon svake protekle porcije vode, uzimani su uzorci za analizu; merena je pH vrednost i električna provodljivost filtrata; te je određen sadržaj Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona u svakoj od porcija.

Stepen izluženja (SI%) svakog od metala je potom izračunat korišćenjem sledeće jednačine:

$$SI\% = \frac{m_L}{m_T} \cdot 100 \quad (5.1)$$

Pri čemu je: m_L – masa izluženog metala iz uzorka trine (mmol g^{-1}), m_T – masa datog metala u trini (mmol g^{-1}).

Količina jona alkalnih i zemnoalkalnih metala koji su nakon ispiranja trine sa 200 ml destilisane vode prešli u rastvor, i stepen izluženja dati su u tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Sadržaj jona alkalnih i zemnoalkalnih metala koji su prešli u vodeni rastvor nakon ispiranja trine destilisanom vodom i stepen izluženja

Ion	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Koncentracija (mmol g^{-1})	0,0056	0,0177	0,00625	0,003
Stepen izluženja %	58,6	87,34	6,18	17,07

U tabeli 5.3 se može videti da nakon ispiranja trine destilisanom vodom dolazi do različitog stepena izluženja datih jona. Natrijum i kalijum se izlužuju u većoj meri u odnosu na polazni sadržaj, dok se zemnoalkalni metali izlužuju u znatno manjoj količini u odnosu na natrijum i kalijum.

5.4.3. Određivanje organskih materija u vodi od ispiranja trine destilisanom vodom

Sadržaj organskih materija u vodi od ispiranja trine destilisanom vodom određivan je volumetrijski, titracijom vode od pranja rastvorom 0,002 M KMnO_4 . Na osnovu potrošnje KMnO_4 , izračunata je hemijska potrošnja kiseonika (HPK) za oksidaciju organskih materija u vodi od ispiranja trine. Dobijena vrednost HPK je iznosila 0,8 $\text{mgO}_2 \text{ dm}^{-3}$ za trinu bukve, 7,1 $\text{mgO}_2 \text{ dm}^{-3}$ za trinu lipe i 8,4 $\text{mgO}_2 \text{ dm}^{-3}$ za trinu topole.

5.4.4. Određivanje kapaciteta izmene katjona (KIK) trine

Kapacitet izmene katjona (KIK) je sposobnost materijala da adsorbuje katjone iz vodenog rastvora. U literaturi se najčešće izražava kao broj mmol izmenljivih katjona po gramu uzorka (mmol g^{-1}). KIK između trine i vodenog rastvora određivan je volumetrijski, standardnom metodom jonske izmene sa amonijum – hloridom (Matijašević & Daković, 2009), pri čemu amonijum joni iz rastvora bivaju zamenjeni jonima alkalnih i zemnoalkalnih metala iz strukture trine. S tim u vezi urađen je sledeći eksperiment: trina bukve, mase 1g, dovođena je u kontakt sa 50 ml 1 M NH_4Cl rastvora, za vreme od 24 časa, i održavana u suspenziji mešanjem na magnetnoj mešalici, pri konstantnoj brzini mešanja od 300 min^{-1} . Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 5.4.

Tabela 5.4. Količina jona alkalnih i zemnoalkalnih metala koji su prešli u rastvor nakon reakcije sa 1 M NH_4Cl

Jon	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Koncentracija (mmol g^{-1} trine)	0,152	0,092	1,10	0,107

Na osnovu rezultata datih u tabeli 4, ukupni kapacitet izmene katjona (KIK) iznosi 1,45 $\text{mmol Me}^{z+}/\text{g}$. (Me^{z+} predstavlja jone alkalnih i zemnoalkalnih metala) odnosno oko 54 mg g^{-1} trine. Iz Tabele 4 se takođe može videti da je dominantni jon u izmenljivom položaju Ca^{2+} , sa najvećim kapacitetom izmene katjona (>80%), dok je kapacitet Na^+ , K^+ i Mg^{2+} skoro isti, ali za jedan red veličine manji od kapaciteta Ca^{2+} i čini sumarno nešto manje od

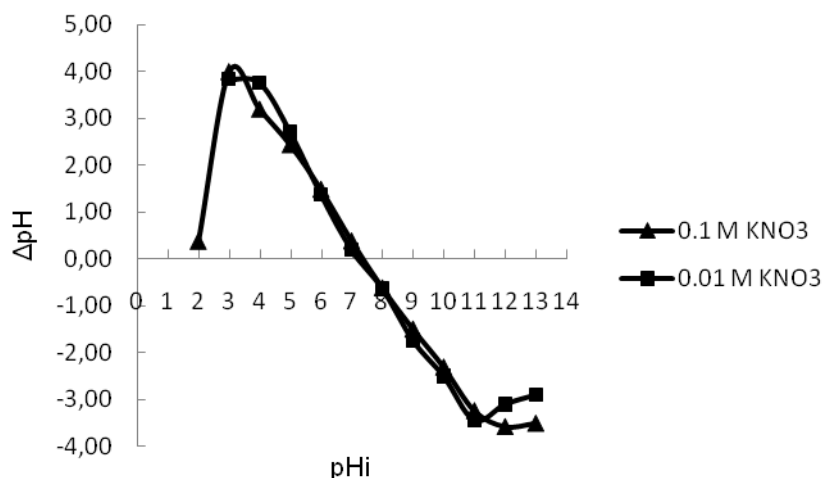
1/5 od ukupnog kapaciteta izmene. Ovo znači da se joni kalcijuma, prisutni u strukturi trine, mehanizmom izmene jona izmenjuju sa jonima teških metala tokom adsorpcije, te da kapacitet izmene Ca^{2+} određuje kapacitet adsorbensa.

5.5. FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA TRINE

5.5.1. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{zpc}) se utvrđuje merenjem promene pH rastvora različite početne vrednosti pH. Definiše se kao pH vrednost rastvora na kojoj je gustina površinskog naelektrisanja jednaka 0, odnosno broj pozitivno naelektrisanih centara jednak je broju negativno naelektrisanih centara. Ukoliko je $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ površina adsorbensa je pozitivno naelektrisana, ukoliko je $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ površina adsorbensa je negativno naelektrisana (Ibrahim i dr., 2010; Iqbal i dr., 2009). Pri vrednostima $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ dominantni joni u rastvoru su pozitivno naelektrisani (M^{2+} i $\text{M}(\text{OH})^+$) i površina adsorbensa je pozitivno naelektrisana. Pri vrednostima $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ površina adsorbensa je negativno naelektrisana pri čemu dolazi do deprotonizacije aktivnih mesta u adsorbensu i do vezivanja jona metala na data mesta (Shukla i dr., 2002).

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{zpc}) određena je iz grafika $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ za dve različite koncentracije rastvora KNO_3 . Predstavlja onu vrednost za koju kriva $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ seče pH_i osu, kao što je prikazano na Slici 10.



Slika 5.1. Određivanje tačke nultog naelektrisanja slame za dve različite koncentracije KNO_3

Na Slici 5.1, može se videti da tačka nultog naelektrisanja za koncentraciju 0,1 M KNO_3 iznosi 7,4, dok za koncentraciju 0,01 M KNO_3 tačka nultog naelektrisanja iznosi 7,2. To znači, da pri vrednostima $\text{pH} < 7,2$ površina trine je pozitivno naelektrisana, a pri vrednostima $\text{pH} > 7,2$ površina trine je negativno naelektrisana. Prilikom uravnotežavanja trine i rastvora KNO_3 u oblasti ispod tačke nultog naelektrisanja dolazi do asocijacije H^+ jona sa površinskim funkcionalnim grupama u trini što dovodi do smanjivanja koncentracije H^+ jona u rastvoru i povišenja vrednosti pH rastvora. Zbog toga su pri $\text{pH} < \text{pH}_{zpc}$ finalne pH vrednosti (pH_f) manje od polaznih (pH_i). U oblasti iznad tačke nultog naelektrisanja je $\text{pH} > \text{pH}_{zpc}$ jer dolazi do disocijacije površinskih (OH) grupa u trini što dovodi do povećanja koncentracije H^+ jona u rastvoru i smanjenja vrednosti pH rastvora.

5.5.2. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR spektroskopija)

FTIR spektroskopija je instrumentalna metoda koja se koristi za određivanje funkcionalnih grupa u adsorbensu odgovornih za izmenu jona sa jonima metala iz rastvora. U radu je izvršeno snimanje FTIR spektara uzoraka trine bukve, pre i posle adsorpcije sa jonima bakra. Snimanja su obavljena na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, na FTIR spektrofotometru BOMEM MB-100 (Hartman & Braun Michelson) u spektralnom opsegu 4000-400 cm^{-1} , sa rezolucijom od 2 cm^{-1} . Za potrebe snimanja, uzorci trine su pripremljeni sa kalijum-bromidom u masenom odnosu 1:150 (1 mg trine i 150 mg KBr), pri čemu su dobijene odgovarajuće "KBr-tablete". Dobijene "KBr" tablete su potom snimane na datom FTIR spektrofotometru.

U sledećoj tabeli prikazane su fizičko – hemijske karakteristike adsorbenasa dobijene prethodno opisanim metodama.

Tabela 5.5 Fizičko – hemijske karakteristike adsorbenasa

Ion	Trina topole	Trina bukve	Trina lipe
Specifična površina, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,89	1,08	1,22
Procenat vlage, %	6,99	8,58	7,12
Procenat pepela, %	/	2,06	/
Sadržaj organsih materija u vodi, $\text{mgO}_2 \text{dm}^{-3}$	8,4	0,8	7,1
Kapacitet izmene katjona, $\text{mmol Me}^{z+} \text{g}^{-1}$	/	1,45	/
Tačka nultog naelektrisanja	/	7,4	/

5.6. ADSORPCIJA JONA TEŠKIH METALA NA TRINI - POSTUPAK IZVOĐENJA EKSPERIMENTA

Eksperimenti adsorpcije su izvođeni u reaktoru sa mešanjem i u adsorpcionoj koloni.

5.6.1. Adsorpcija u reaktoru sa mešanjem

Eksperimenti adsorpcije su izvođeni u reaktoru sa mešanjem, svaki opremljen magnetnom mešalicom, radi održavanja trine u suspenziji. Brzina mešanja je održavana konstantnom u svim eksperimentima i iznosila je 300 min^{-1} . Pre eksperimenata adsorpcije datih jona na trini, trina je isprana sa 200 ml destilisane vode, i merena je pH vrednost i konduktivnost rastvora. Kao vodena faza za eksperimente adsorpcije, korišćeni su sintetički rastvori Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} i Pb^{2+} jona koncentracije 0.2 g dm^{-3} . Jedan gram trine, dovođen je u kontakt sa 50 ml sintetičkog rastvora datog jona, za različito vreme trajanja procesa. Nakon određenog vremena, suspenzija je filtrirana i filtrat analiziran na sadržaj Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} i Pb^{2+} jona, kao i na sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih metala. Iz materijalnog bilansa određivana je količina adsorbovanog metala, te kapacitet adsorpcije i njegova promena sa vremenom adsorpcije. Tokom adsorpcije praćena je promena i pH vrednosti rastvora sa vremenom. Svi eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi.

Stepen adsorpcije odnosno stepen uklanjanja jona metala iz rastvora, je izračunavan na osnovu podataka za koncentraciju jona metala u rastvoru pre i nakon adsorpcije, korišćenjem sledećeg izraza:

$$AD\% = \left(1 - \frac{c(t)}{c_i}\right) \cdot 100 \quad (5.2)$$

gde su: c_i i $c(t)$ - početna i trenutna koncentracija metala u rastvoru (g dm^{-3}) za vreme t .

Kapacitet adsorpcije predstavlja količinu adsorbovanog metala po jedinici mase adsorbensa i izračunat je korišćenjem sledećeg izraza:

$$q(t) = \frac{c_i - c(t)}{m} V \quad (5.3)$$

gde je: $q(t)$ – kapacitet adsorpcije definisan kao masa adsorbovanog metala po jedinici mase adsorbensa (mg g^{-1}); c_i and $c(t)$ su početna i aktuelna koncentracija metala (g dm^{-3}) za vreme t ; V - zapremina rastvora korišćenog u eksperimentima adsorpcije (dm^3); m – masa adsorbensa (g).

5.6.2. Adsorpcija u koloni

Za eksperimente adsorpcije u koloni, korišćeni su sintetički rastvori Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona koncentracije $0,2 \text{ g dm}^{-3}$. Urađene su dve serije eksperimenata: jedna serija eksperimenata kada je kroz kolonu propušten 2 dm^3 sintetičkog rastvora datog jona metala; i druga serija eksperimenata, kada je kroz kolonu propušteno 5 dm^3 sintetičkog ternarnog rastvora Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona.

Eksperimenti adsorpcije Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , jona izvodjeni su i korišćenjem realnih rastvora iz „Ekološke brane“ rudnika bakra „Cerovo“. Količina vodene faze, propuštene kroz kolonu, iznosila je $3,3 \text{ dm}^{-3}$.

Eksperimenti su izvođeni su u koloni od pleksiglasa prečnika 32 mm i visine 500 mm (Slika 5.2.). Na dnu kolone postavljena je trina, a iznad nje sloj staklene vune. U kolonu je zatim sipana trina, i na taj način formiran sloj trine visine oko 400 mm. Zatim je ponovo stavljen sloj staklene vune, čija je uloga bila da spreči stvaranje levka i kanala u sloju prilikom uvođenja rastvora. Trina sitovne frakcije $(-1 + 0,4) \text{ mm}$ korišćena je za eksperimente adsorpcije u koloni. Pre uvođenja rastvora datog jona metala, trina je u koloni isprana određenom količinom destilisane vode u cilju ispiranja rastvornih jedinjenja iz trine.

Nakon ispiranja i ceđenja kolone, eksperiment je nastavljen sa sintetičkim i realnim rastvorima datih jona metala.



Slika 5.2 Adsorpciona kolona: prečnik kolone 32 mm; visina kolone 500 mm; visina sloja trine u koloni 400 mm; protok vodene faze 10 ml min^{-1}

U oba slučaja, rastvor se kretao kroz sloj trine odozgo naniže, slobodnim padom.

U koloni, iznad sloja trine, visina stuba vodene faze je održavana konstantnom, u cilju postizanja približno konstantnog protoka (10 ml min^{-1}) kroz kolonu. Eksperimenti adsorpcije u koloni vršeni su u jednom prolazu. Nakon propuštanja određene zapremine rastvora uzimani su uzorci za analizu i merena je pH vrednost. Nakon završetka eksperimenta i dreniranja sloja trine, kolona je pražnjena, trina iz kolone je zatim prosušena na vazduhu, i potom spaljivana. Dobijeni pepeo je žaren u komornoj peći na $800 \text{ }^\circ\text{C}$ do potpunog sagorevanja ugljenika. Nakon hlađenja pepela u peći, pepeo je lužen sa određenom zapreminom $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, a lužni rastvor filtriran i analiziran na sadržaj metala.

5.6.3. Merne tehnike i metode analize

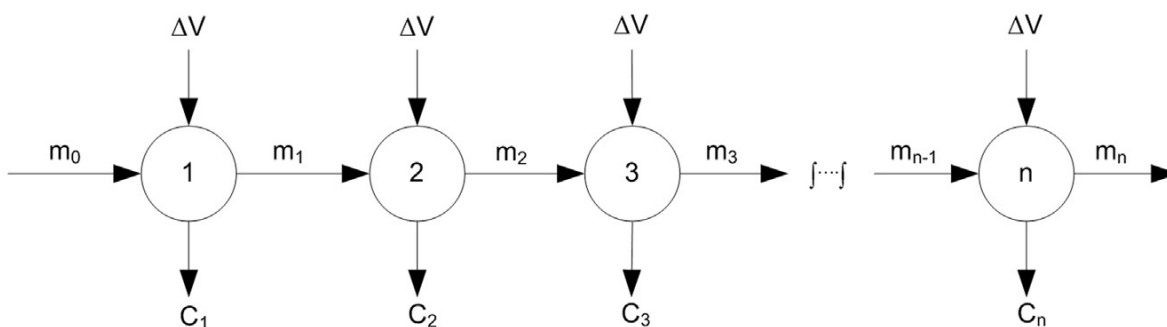
Za određivanje koncentracije jona teških, alkalnih i zemnoalkalnih metala korišćen je atomski apsorpcioni spektrofotometar (Perkin – Elmer 403 AAS), dok je pH vrednost rastvora merena pH-metrom WTW inoLab pH – 720. Konduktivnost rastvora je merena konduktometrom WTW inoLab cond – 720. Specifična površina trine određivana je na UV – spektrofotometru (PU 8620 UV/VIS/NIR). Za određivanje funkcionalnih grupa u uzorcima trine pre i nakon adsorpcije, korišćen je uređaj oznake BOMEM MB-100 (Hartman & Braun Michelson).

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. ISPIRANJE TRINE DESTILISANOM VODOM

Eksperimenti su izvedeni na sličan način kao što je opisano u literaturi (Jenkins i dr., 1996; Naiya i dr., 2009; Saddawi i dr., 2012; Vaccaro i dr., 2012; Gorgievski i dr., 2013, Stanković i dr., 2016) to jest, jedan gram prethodno osušene trine stavljen je na filter papir u laboratorijskom levku i deset puta ispran sa jednakim porcijama destilovane vode ($0,02 \text{ dm}^3$). Početna pH vrednost iznosila je 5-5.5, a početna vrednost konduktivnosti bila je $1,9 \mu\text{S cm}^{-1}$. Nakon prolaska vode kroz trinu, filtrat je sakupljan u laboratorijsku čašu i merena je konduktivnost i pH.

Kao što je opisano, postupak pranja trine može se smatrati višestepenim procesom luženja trine kao što je to prikazano na Slici 6.1, gde broj kruga označava fazu luženja. Voda zapremine ΔV prolazi kroz svaku fazu i sadržaj metala i u čvrstoj (m_i) i u tečnoj fazi (C_i) će se menjati tokom faze pranja kao što je to prikazano na Slici 6.1 ovaj način luženja karakteriše postepena promena čvrste faze koja se ispira kao i koncentracija filtrata iz faze u fazu.



Slika 6.1 Šematski prikaz ispiranja trine (Stanković, 1998)

Kao što je prikazano na Slici 6.1., proces pranja trine se sastoji od n identičnih faza koje služe kao faze kontakta. Trina, koja se ispira, ulazi u prvu fazu sa sadržajem elemenata m_0 , koji se trebaju izlužiti. U ovom slučaju razmatraće se izluženje Na, K, Ca i Mg iz trine. Trina će u više navrata biti isprana konstantnom zapreminom destilovane vode ($0,002 \text{ dm}^3$),

jednake za svaku fazu. Prolaskom kroz trinu, svaka porcija vode će u sebi sadržati određenu količinu razmatranog elementa. Koncentracija jona metala u filtratu (procednoj vodi) označena je sa C_1 . Oznaka 1 odgovara prvoj fazi, numerisanoj sa 1 na Slici 6.1. Procedjena čvrsta faza sadrži masu razmatranog metala $m_1 < m_0$. Nakon toga trina će biti isprana sa istom zapreminom destilovane vode, kao i u fazi 1. Koncentracija izluženih metala će sada biti C_2 , a preostala masa razmatranih elemenata u tretiranoj trini biće $m_2 < m_1$. Ponavljanjem operacije pranja n puta, konačan sadržaj metala u trini biće m_n , dok će njihov sadržaj u filtratu iznositi C_n .

Prema Slici 6.1. Materijalni bilans izluženih hemijskih elemenata u prvom stupnju biće:

$$m_0 - m_1 = \Delta m_1 = \Delta V \cdot C_1 \quad (6.1)$$

Ovo znači da je smanjenje alkalnih i zemnoalkalnih metala u trini, zbog luženja, jednako zapremini vode pomnoženoj sa koncentracijom odgovarajućeg elementa u filtratu.

Za drugi stupanj, na isti način, jednačina materijalnog bilansa biće:

$$m_1 - m_2 = \Delta m_2 = \Delta V \cdot C_2 \quad (6.2)$$

dok će za n -tu fazu biti:

$$m_{n-1} - m_n = \Delta m_n = \Delta V \cdot C_n \quad (6.3)$$

Kada broj faza n teži beskonačnosti, sadržaj razmatranog metala u čvrstoj fazi težiće ravnotežnoj vrednosti m_e i process luženja prestaje, to jest, $n \rightarrow \infty$; $m_n \rightarrow m_e$; i $C_n \rightarrow 0$.

Kontinuirano smanjenje sadržaja razmatranog metala iz trine sa određenom zapreminom vode može biti prikazano sledećom diferencijalnom jednačinom:

$$-\frac{d(m - m_e)}{dV} = k(m - m_e)n\Delta V = k(m - m_e)V \quad (6.4)$$

Nakon grupisanja promenljivih, dobija se sledeća jednačina:

$$\frac{-d(m - m_e)}{m - m_e} = kVdV \quad (6.5)$$

Gde je : k – koeficijent proporcionalnosti, dm^{-6} ; m – masa razmatranog elementa u trini, mg; n- broj porcija vode; $V = n \cdot \Delta V$ - ukupna zapremina vode koja je prošla kroz trinu, dm^3 , m_e – masa izluženog metala, mg.

Jednačina 6.5 može biti integrisana pomoću sledećih graničnih uslova:

$$m = m_0 \text{ for } V = 0; \text{ i } m = m \text{ for } V = V$$

Nakon integracije jednačine 6.5 za gore navedene uslove, dobija se sledeća jednačina:

$$\ln \frac{m - m_e}{m_0 - m_e} = -\frac{kV^2}{2} \quad (6.6)$$

Ili, u eksponencijalnom obliku, kao:

$$m = m_e + (m_0 - m_e)e^{-\frac{kV^2}{2}} \quad (6.7)$$

Jednačina 6.7 opisuje promenu sadržaja metala u ispranoj trini kao funkciju zapremine isprane vode.

Koeficijent k se može izračunati iz eksperimentalnih podataka, korišćenjem jednačine 6.6 i m_e ekstrapolacijom koncentracije eksperimentalne krive C_i i V. Pošto su m_0 i V poznate vrednosti, procenom m_e i izračunavanjem k, moguće je izračunati preostali sadržaj metala u trini nakon ispiranja vodom. Razlika $m - m_e$ predstavlja pokretačku snagu za prenos metala iz čvrste u tečnu fazu tokom ispiranja.

U konkretnom slučaju, kada je stepen izluženja razmatranog metala dovoljno veliki, što znači da je $m_e \ll m$, umesto razlike $m - m_e$, može se koristiti m: $m - m_e \approx m$, pa se jednačina 6.5 može napisati kao:

$$-\frac{dm}{m} = kVdV \quad (6.8)$$

Integralni oblik, za iste granične uslove, kao i u predhodnom slučaju, dovode do približnog rešenja:

$$m = m_o e^{-\frac{kV^2}{2}} \quad (6.9)$$

Koncentracija metalnih jona u bilo kojoj fazi pranja, to jest u bilo kojoj porciji destilovane vode koja prolazi kroz trinu može se odrediti iz jednačine za koncentraciju i jednačina 6.1 do 6.3 i jednačine 6.7, ili iz pojednostavljenog oblika datog jednačinom 6.9.

Jednačina za koncentraciju je:

$$C_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta V} \quad (6.10)$$

Gde subscript i označava broj pocija pranja, ili fazu pranja.

Prvi izvod jednačine 6.7 će povezati koncentraciju sa početnom i krajnjim sadržajem metala u trini i zapreminu vode proteklu kroz trinu:

$$C = \frac{\Delta m_i}{\Delta V} = kV(m_o - m_e) e^{-\frac{kV^2}{2}} \quad (6.11)$$

Ili u pojednostavljenom obliku, kada je $m_o \gg m_e$:

$$C \approx kVm_o e^{-\frac{kV^2}{2}} \quad (6.12)$$

Iz jednačine 6.11 ili 6.12, proizilazi da je za $V=0$; $C=0$, dok kada $V \rightarrow \infty$; $C \rightarrow 0$, takođe.

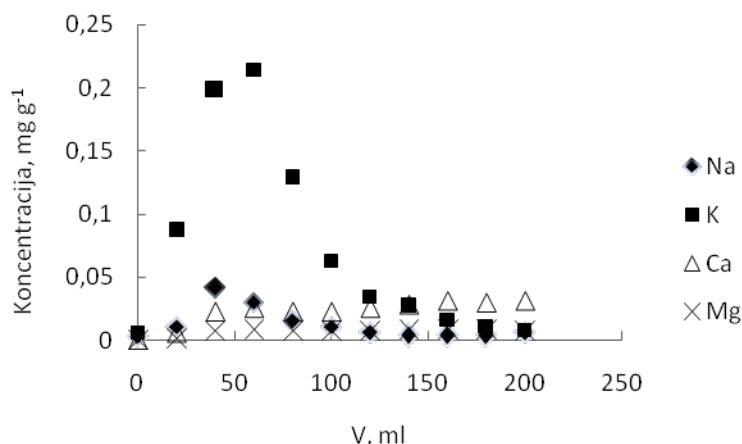
To znači da jednačina 6.11 ili 6.12 mora da prođe kroz maksimum, što je potvrđeno eksperimentalnim podacima prikazanim na Slici 6.2 i 6.3. Pored toga, kordinate maksimuma se mogu izračunati nalaženjem prvog izvoda jednačina 6.11 ili 6.12 :

$$C' = km_o e^{-\frac{kV^2}{2}} (1 - kV^2) \quad (6.13)$$

gde je C' prvi izvod C i predstavlja brzinu njegove promene sa zapreminim ispirne vode V . Jednačina 6.13 će imati vrednost nula za:

$$V = k^{-1/2} \quad (6.14)$$

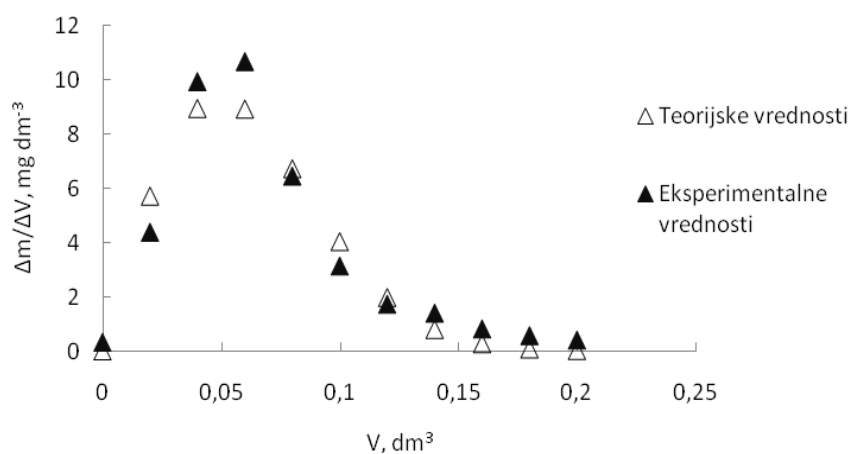
Postepena promena koncentracije alkalnih i zemnoalkalnih metala u filtratu u zavisnosti od protekle zapremine vode prošle kroz trinu prikazana je na Slici 6.2.



Slika 6.2 Promena koncentracije alkalnih i zemnoalkalnih metala u filtratu tokom ispiranja trine destilovanom vodom

Sa slike se može videti da se kalijum veoma brzo izlužio. Nakon protekle tri do četiri porcije kroz trinu koncentracija kalijuma je dostigla svoj maksimum, a nakon toga počela naglo da pada dostižući veoma niske vrednosti na kraju procesa pranja. Stepenn izluženja kalijuma iznosio je 87 %, sračunato na ukupan sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih metala u vodenoj fazi nakon ispiranja.

Slika 6.3. predstavlja teorijske i eksperimentalne vrednosti promene koncentracije kalijuma tokom ispiranja trine destilisanom vodom. Teorijske vrednosti dobijene su korišćenjem jednačine 6.8. Vrlo dobro slaganje izmedju predloženog modela i eksperimentalnih podataka potvrđuju validnost modela.

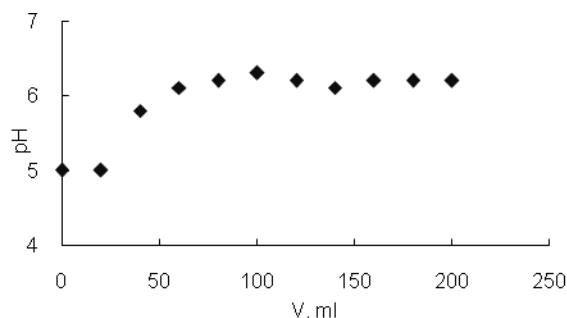


Slika 6.3 Promena koncentracije jona kalijuma (eksperimentalne i teorijske vrednosti) tokom ispiranja trine vodom

Luženje drugih razmatranih metala je manje izraženo. Od njih oblik krive za natrijum je sličan krivi kalijuma ali sa manje izraženim maksimumom, dok se krive kalcijuma i magnezijuma ponašaju drugačije i za ove elemente nije zabeležen maksimum. Ovo bi moglo da znači sporiju kinetiku ili postojanje različitih mehanizama ispiranja između alkalnih i zemnoalkalnih metala.

6.2. PROMENA POČETNE VREDNOSTI pH TOKOM ISPIRANJA TRINE DESTILISANOM VODOM

Na Slici 6.4 je prikazana promena pH vrednosti tokom ispiranja 1 g trine sa 200 ml destilovane vode u porcijama od 20 ml.



Slika 6.4 Promena pH vrednosti rastvora tokom ispiranja trine destilisanom vodom

Sa slike se može videti da na samom početku ispiranja pH ostaje nepromenjen, da bi se nakon proteklih 40 ml destilisane vode pH vrednost ispirne vode počela naglo da povećava dostižući konstantnu vrednost nakon proteklih 80 do 100 ml vode, a daljim ispiranjem pH ostaje konstantna. U ovom, inicijalnom, periodu dolazi do vlaženja trine, do penetracije vode u unutrašnju strukturu trine, ali još nije počeo transfer H^+ - jona iz vodene u čvrstu fazu i (verovatno) njihova izmena sa jonima alkalnih metala, za koje je već utvrđeno (Tabela 4) da ispiranjem prelaze iz trine u vodenu fazu. Materijalni bilans, nakon ispiranja trine vodom, alkalnih i zemnoalkalnih metala pokazao je da je ukupna količina ovih metala koji su prešli u vodenu fazu $0.032 \text{ mmol g}^{-1}$ trine. Istovremeno materijalni bilans H^+ jona prešlih iz vodene faze u trinu iznosio je $0.0094 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$ trine, što predstavlja adsorpciju H^+ jona $>90\%$. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da zbog evidentne razlike u količini jona alkalnih i zemnoalkalnih metala prešlih u vodenu fazu i jona H^+ prešlih u strukturu trine, ne dolazi do njihove izmene već da se joni alkalnih i zemnoalkalnih metala samoizlužuju.

6.3. PROMENA PROVODLJIVOSTI RASTVORA TOKOM ISPIRANJA TRINE DESTILISANOM VODOM

Elektrolitička provodljivost (konduktivnost) vodenih rastvora (κ) je sposobnost rastvora da provodi električnu struju. Provodljivost vodenih rastvora zavisi od prisutnih jona u rastvoru, koncentracije jona, pokretljivosti i naelektrisanja jona, kao i od temperature na kojoj se određuje provodljivost (Đorđević & Dražić, 1990; Prieto i dr., 2001).

Za izračunavanje provodljivosti rastvora korišćena je jednačina (Jenkins i dr., 1996):

$$\kappa = \sum_i^n c_i f_i \quad (6.15)$$

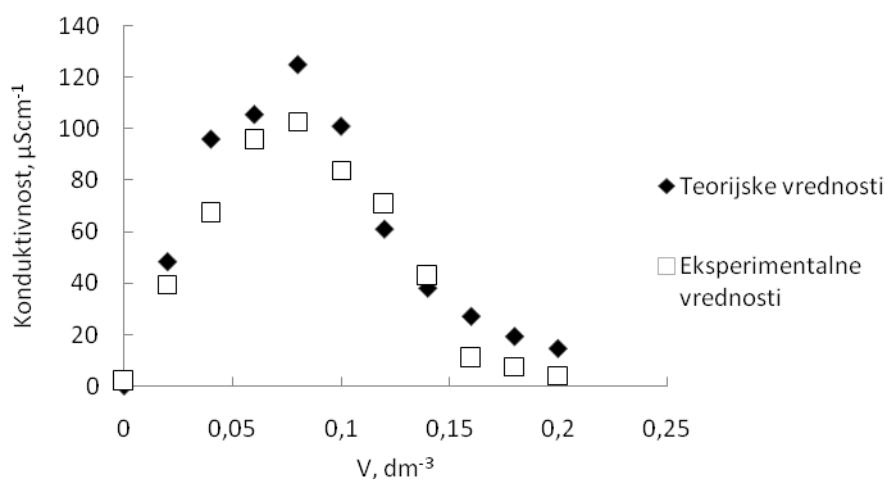
gde su: κ – provodljivost rastvora ($\mu\text{S cm}^{-1}$); c_i – koncentracija jona metala u rastvoru (mg dm^{-3}); f_i – faktor provodljivosti jona metala ($\mu\text{S cm}^{-1}\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$). Numeričke vrednosti za faktor provodljivosti za pojedine jone uzeti su iz radova (Jenkins i dr., 1996; Deng i dr., 2012) i date su u tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Vrednosti faktora provodljivosti za određene jone (Stanković i dr., 2016)

Jon	$\gamma_i, \mu\text{S cm}^{-1} \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$
K^+	1,84
Na^+	2,13
Ca^{2+}	2,6
Mg^{2+}	3,82
Cl^-	2,14
SO_4^{2-}	1,54
CO_3^{2-}	2,82

Tokom ovih eksperimenata, koncentracija anjona propuštena tokom pranja nije posebno analizirana. Prema relevantnoj literaturi (Jenkins i dr., 1996; Deng i dr., 2012; Jenkins i dr., 2003) moglo bi se zaključiti da su odgovarajući anjoni prisutni u ispirnoj vodi uglavnom Cl^- i SO_4^{2-} . Anjoni karbonata i bikarbonata su takodje prisutni ali u manjoj meri, i to uglavnom zbog apsorpcije CO_2 u destilovanoj vodi. Naime, anjoni Cl^- i SO_4^{2-} se mogu isprati iz čvrste faze do vrednosti od 80-90% (Jenkins i dr., 1996; Jenkins i dr., 2003).

S obzirom da su kalijumovi joni dominantni u ispirnoj vodi, treba očekivati da će ovi joni i njegovi odgovarajući anjoni odrediti ukupnu provodljivost vodene faze. Prisustvo jona magnezijuma i natrijuma ne utiče na konduktivnost previše, pa se može zanemariti, dok joni kalcijuma blago utiču na konduktivnost. Sa ovom pretpostavkom, i korišćenjem dobijenih vrednosti za koncentracije katjona i njihove promene tokom ispiranja, izračunata je konduktivnost u zavisnosti od protekle zapremine vode.). Sa slike 6.5 se takođe može videti da su vrednosti za izračunatu i izmerenu provodljivost bliske, te se može zaključiti da jednačina 6.15 pokazuje veoma dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima.



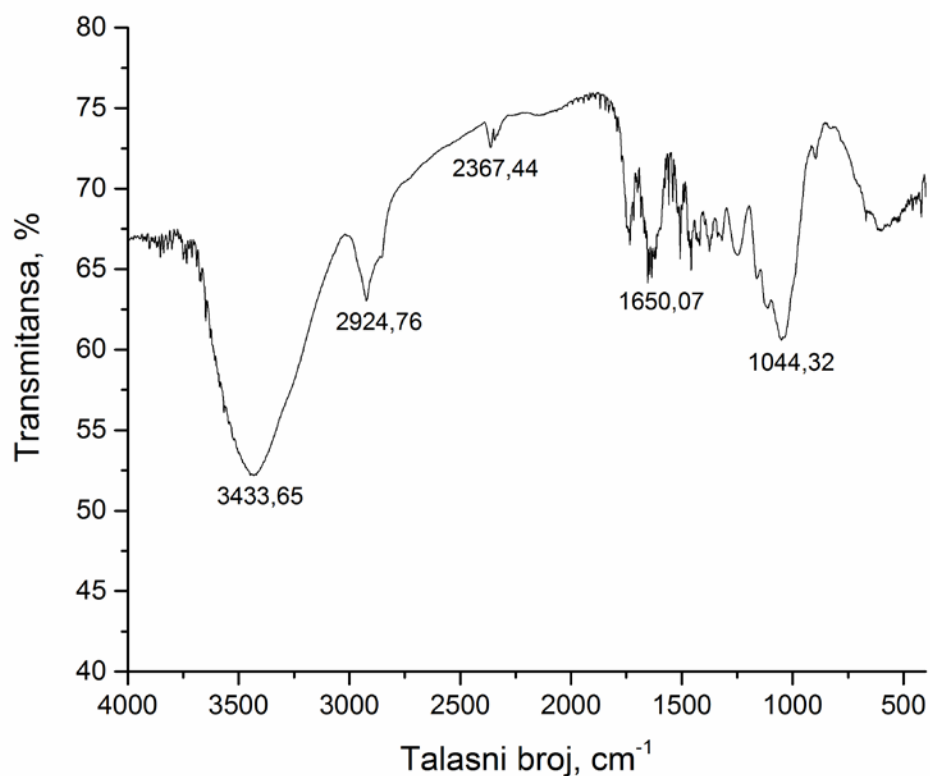
Slika 6.5. Promena provodljivosti rastvora tokom ispiranja slame destilisanom vodom

6.4. ANALIZA FTIR SPEKTARA TRINE

FTIR analiza je urađena kako bi se indentifikovale funkcionalne grupe u adsorbensu i njihovo stanje pre i posle adsorpcije jona metala (Yuvaraja i dr., 2014; Lee i dr., 2014; Abdolali i dr., 2014, Krishnani i sar., 2008; Panda i sar., 2008).

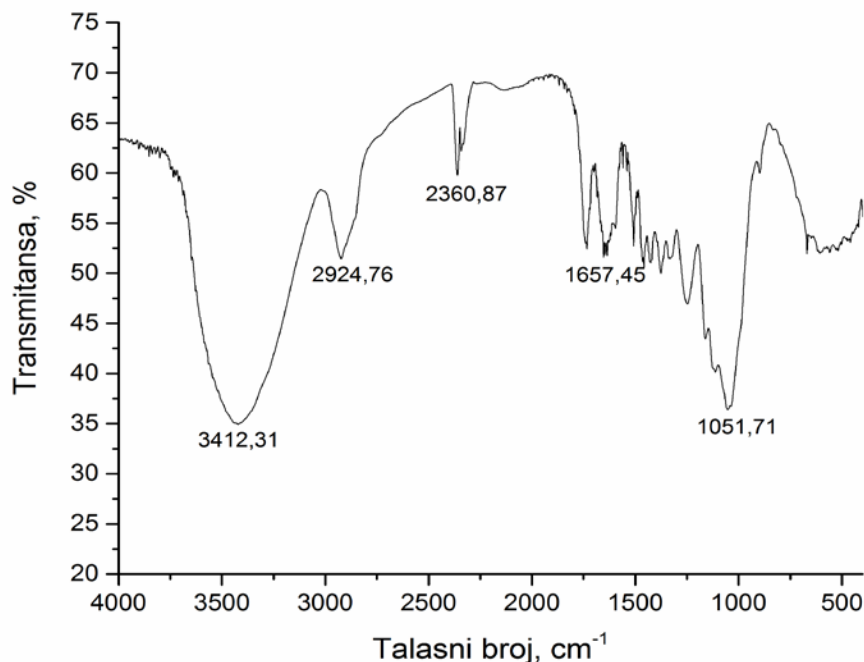
Pikovi koji postoje u FTIR spektru biosorbenta trine pripadaju brojnim grupama i hemijskim vezama, u skladu sa njihovim talasnim brojevima, prema literaturnim podacima (Krishnani i sar., 2008; Panda i sar., 2008; Yao i sar., 2009; Iqbal i sar., 2009)

Na slikama 6.6, 6.7, 6.8 i 6.9 prikazan je FTIR spektar za trinu ispranu destilisanom vodom i nakon adsorpcije jona bakra, nikla i cinka.

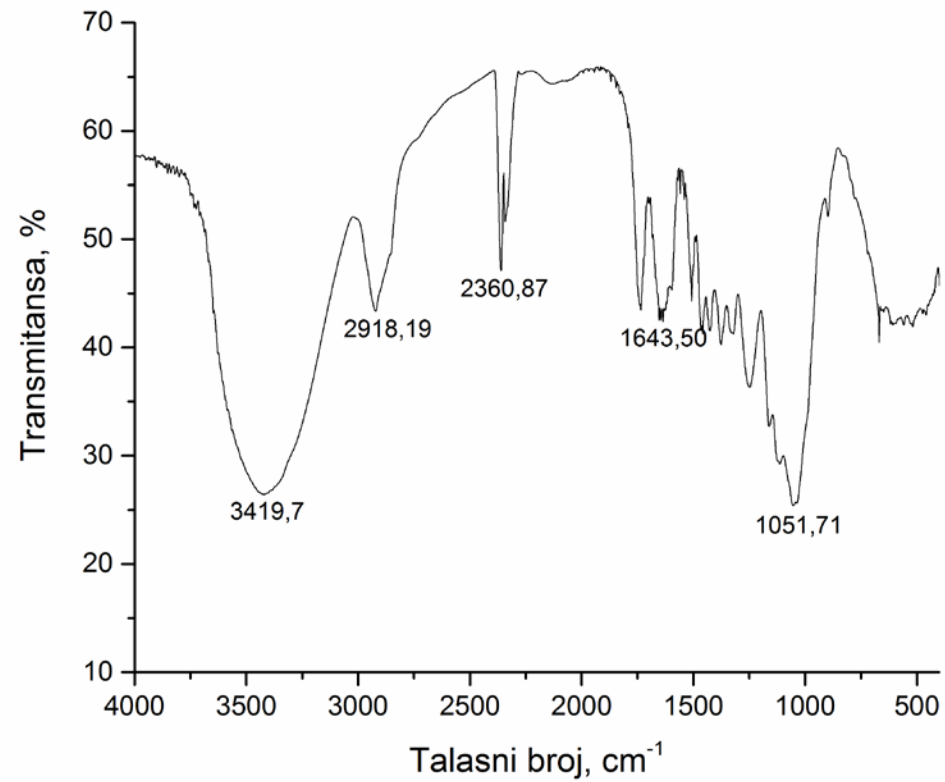


6.6. FTIR spektar trine bukve ispran destilovanom vodom

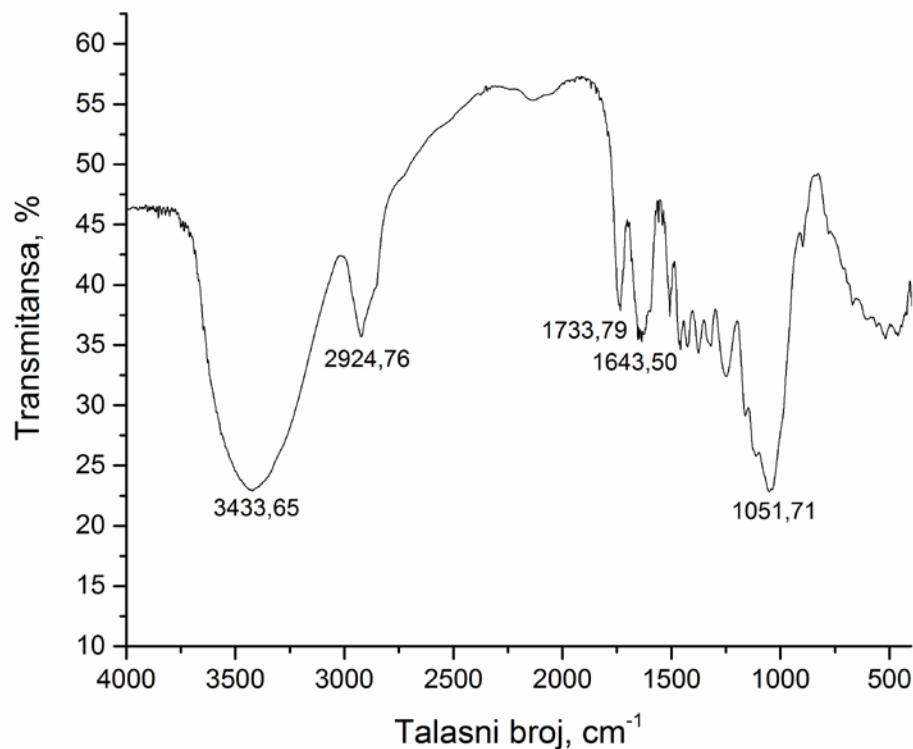
Na slici 6.6. mogu se uočiti dva karakteristična pika. Prvi karakteristični pik se javlja na $3433,65\text{ cm}^{-1}$ i pripada valencionoj vibraciji O – H grupe koja u slučaju trine ima specifičan položaj u spektru zbog građenja intra- i inter-molekulske vodonične veze u polimernoj strukturi, između alkoholnih, fenolnih i karboksilnih funkcionalnih grupa prisutnih u sastavu celuloze i lignina (Gnanasambandam i Protor, 2000; Iqbal i sar., 2009). Drugi karakteristični pik se javlja na $1044,32\text{ cm}^{-1}$ i ukazuje na jake C-O veze koje potvrđuju postojanje lignina. Izraženi pik na $2924,76\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na simetričnu ili asimetričnu –C–H valencionu vibraciju alifatičnih kiselina. Takođe, pik na $1044,32\text{ cm}^{-1}$ se može povezati sa postojanjem valencione vibracije –C–O iz alkohola ili karbonskih kiselina (Guibaud i sar., 2003). FTIR spektar biosorbenta trine pokazuje značajno prisustvo karboksilnih i hidroksilnih grupa za koje se predpostavlja da u biomasi mogu u protonovanom i deprotonovanom obliku predstavljati ključna mesta vezivanja teških metala. FTIR spektar trine nakon adsorpcije jona bakra, nikla i cinka prikazan je na slici 6.7., 6.8. i 6.9.



6.7. FTIR spektar trine bukve nakon adsorpcije jona bakra



6.8. FTIR spektar trine bukve nakon adsorpcije jona nikla



6.9. FTIR spektar trine bukve nakon adsorpcije jona cinka

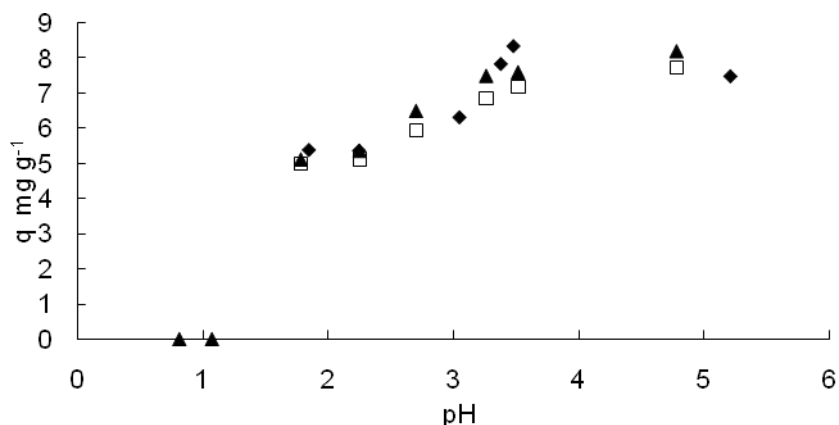
FTIR spektri trine bukve nakon adsorpcije jona bakra, nikla i olova su manje ili više slični spektru trine isprane destilovanom vodom uz postojanje promena u intenzitetu i položaju pojedinih pikova. Očigledno je da vezivanje metala nije izazvalo drastične promene u strukturi trine zbog građenja veze sa jonima metala. Najupadljivija promena u FTIR spektrima je smanjenje intenziteta i blago pomeranje pikova u oblastima 3500-3200 cm⁻¹ i 1100-900 cm⁻¹, što ukazuje na smanjenje udela slobodnih hidroksilnih grupa biosorbenta. Pomeranje pikova koje se kod trine nakon adsorpcije javljaju na talasnim brojevima 1650 i 1050 cm⁻¹, takođe ukazuje na učešće -C=O grupe u vezivanju teških metala. Pretpostavlja se da pri vezivanju jona metala za pomenute funkcionalne grupe u trini, dolazi do oslobađanja protona, zbog visokog afiniteta tih funkcionalnih grupa prema jonima metala. Otpuštanjem protona raskidaju se vodonične veze između hidroksilnih funkcionalnih grupa u strukturi trine.

6.5. ADSORPCIJA JONA TEŠKIH METALA U REAKTORU SA MEŠANJEM

Eksperimenti adsorpcije jona metala na trini su izvođeni u reaktoru sa mešanjem. Kao adsorbens je korišćena trina prethodno isprana sa 200 ml destilovane vode. Kao vodena faza korišćeni su sintetički rastvori jona Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} i Pb^{2+} početne koncentracije $0,2 \text{ g dm}^{-3}$. Trina je dovođena je u kontakt sa sintetičkim rastvorom datog jona, za različito vreme kontakta faza i održavana u suspenziji mešanjem. Nakon određenog vremena, suspenzija je filtrirana i filtrat analiziran na preostali sadržaj jona ispitivanog metala, kao i na sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih metala. Iz materijalnog bilansa određivana je količina adsorbovanog metala, kapacitet adsorpcije i njegova promena sa vremenom. Tokom adsorpcije praćena je promena pH vrednosti rastvora sa vremenom kao i promena konduktivnosti. Svi eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi.

6.5.1. Uticaj početne vrednosti pH rastvora na kapacitet adsorpcije

Da bi ispitali uticaj pH vrednosti vodene faze na kapacitet adsorpcije jona metala, urađena je serija eksperimenata korišćenjem sintetičkog rastvora bakra sa različitim početnim vrednostima pH u interval od 0,81 do 5,21. Podešavanje pH vršeno je dodavanjem sumporne kiseline osnovnom rastvoru. Početna koncentracija bakra u rastvoru bila je konstantna ($C_i = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$), kao i brzina mešanja, veličina čestice i vreme adsorpcije, koje je iznosilo 60 minuta. Za eksperiment je korišćena trina bukve, lipe i topole. Rezultati su prikazani na slici 6.10.



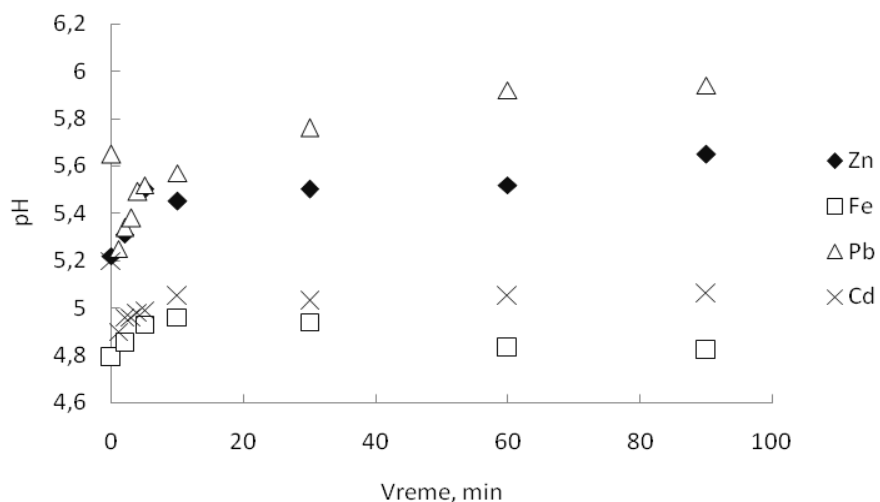
Slika 6.10 Promena kapaciteta adsorpcije trine sa početnom vrednosti pH vodene faze ◆ - lipa, ▲ - topola, □ - bukva

Sa Slike 6.10 se može videti da početna pH vrednost ima veliki uticaj na kapacitet adsorpcije korišćenog adsorbensa, koji je bio jednak 0 pri $\text{pH} < 2$, a svoju maksimalnu vrednost dostigao je pri vrednostima pH od 4.8 do 5.3. Smanjenje kapaciteta adsorpcije, pri nižim vrednostima pH, je posledica veće koncentracije H^+ jona prisutnih u rastvoru, koji se takmiče sa jonima Me^{2+} za adsorpciona mesta u trini. Pri $\text{pH} \leq 2$, kada je kapacitet adsorpcije nula, postojanje relativno visoke koncentracije protona dovodi do okupacije aktivnih mesta, potiskivanjem već adsorbovanih jona metala, pri čemu se menja pravac ravnoteže jonske izmene. Pri višim vrednostima pH, koncentracija H^+ je manja i aktivna mesta na površini trine mogu vršiti izmenu alkalnih i zemnoalkalnih metala iz adsorbensa sa jonima teških metala iz rastvora (Schiewer i Volesky, 1997). Može se takodje videti da vrsta trine nije značajnije uticala na kapacitet adsorpcije.

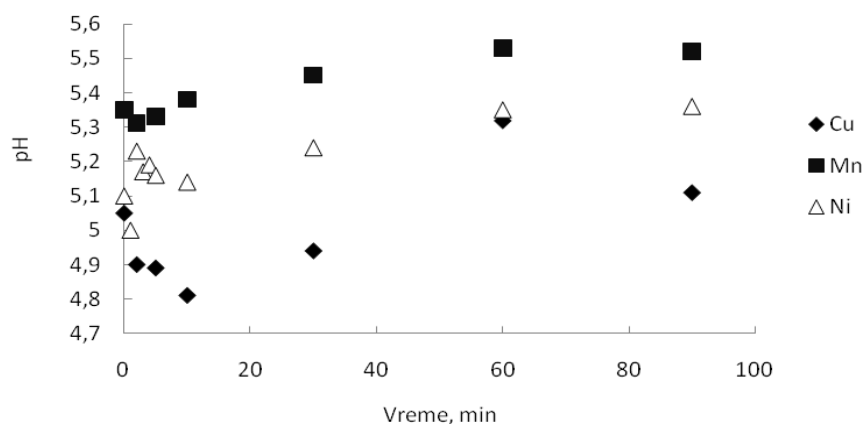
6.5.2. Promena pH vrednosti sa vremenom tokom adsorpcije jona teških metala

Na Slici 6.11 prikazana je promena pH vrednosti vodene faze sa vremenom pri adsorpciji jona cinka, kadmijuma, gvoždja, olova (6.11a) i bakra, nikla i mangana (6.11b). Praćenjem promene pH vrednosti vodene faze tokom adsorpcije, primećena je nagla promena pH na samom početku procesa adsorpcije, koja se manifestovala padom pH vrednosti u prvih

nekoliko minuta adsorpcije, a potom povećanjem u narednih nekoliko minuta, te dostizanje pH vrednosti približno jednake onoj inicijalnoj. Sve ove promene su se odigravale u prvih 10-15 minuta od početka procesa, kada se dešava i najveća promena brzine adsorpcije (Slika 6.11). Pretpostavlja se da do pada pH vrednosti dolazi, jer se adsorpcija na trini odvija mehanizmom izmene jona, pri čemu joni kalcijuma pre svega, ali i vodonika, koji se nalaze u strukturi adsorbensa bivaju zamenjeni jonima metala, čime se nešto poveća kiselost vodene faze. Protokom vremena, kapacitet adsorpcije se bliži svojoj ravnotežnoj vrednosti, pri čemu dolazi do ponovne adsorpcije H^+ jona i do uspostavljanja ravnoteže. Promene pH sa vremenom su izraženije za jone Zn^{2+} , i Ni^{2+} , od one koja se dešava pri adsorpciji jona bakra.



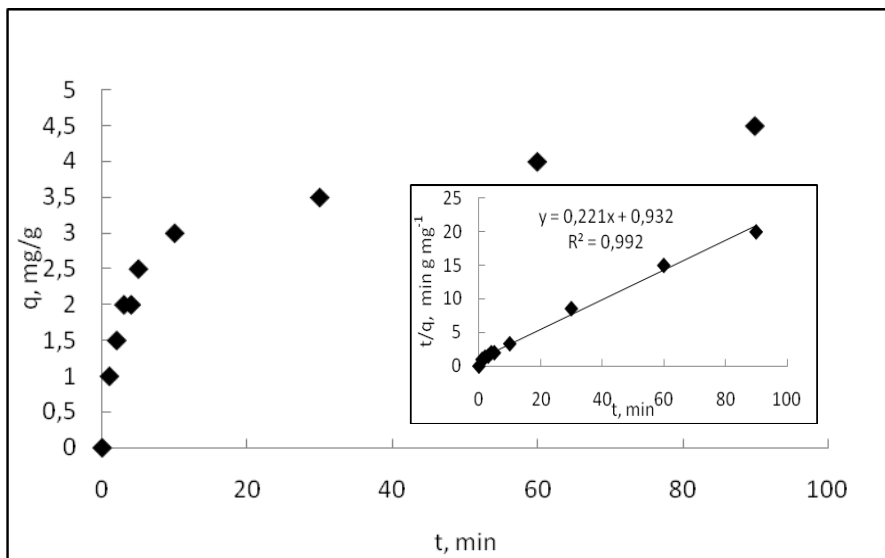
Slika 6.11a Promena pH sa vremenom pri adsorpciji jona metala: trina bukve; 20 mg dm^{-3} ; frakcije $< 1 \text{ mm}$



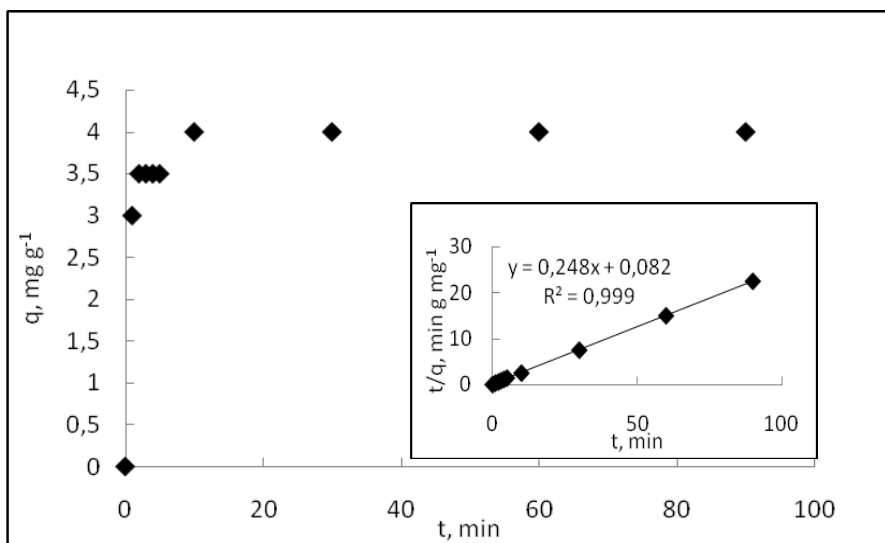
Slika 6.11b. Promena pH sa vremenom pri adsorpciji jona metala: trina bukve; 20 mg dm^{-3} ; frakcije $< 1 \text{ mm}$

6.5.3. Kinetika adsorpcije

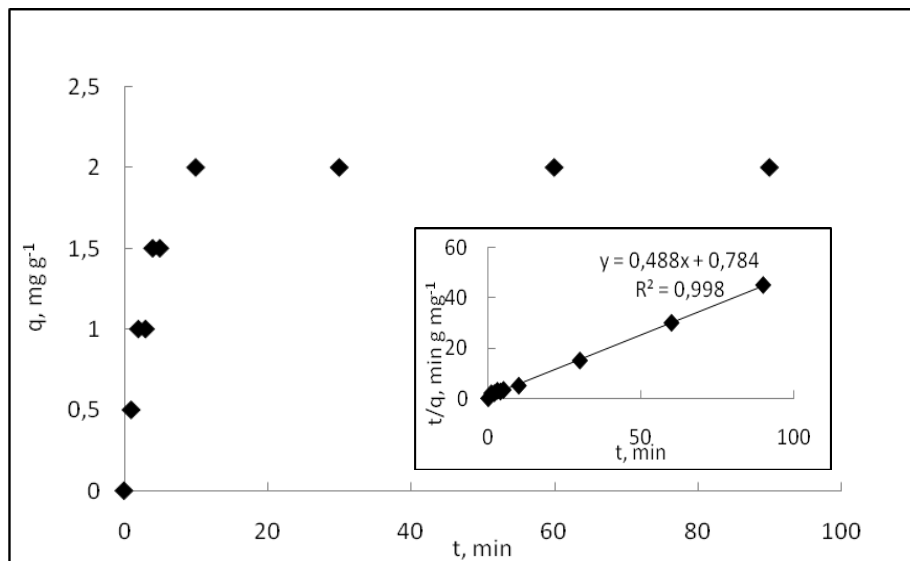
Kinetika adsorpcije je ispitivana sa ciljem da se dobije uvid u to kako se količina adsorbovanog metala menja sa vremenom, kao i o vremenu potrebnom da se postigne ravnoteža između vodene i čvrste faze. U ovoj seriji eksperimenata, početna koncentracija jona metala bila je 200 mg dm^{-3} , dok je pH vrednost bila oko 5, vreme trajanja eksperimenta bilo je 90 minuta. Promena kapaciteta sa vremenom prikazana je na slikama 6.12 do 6.18 za sve ispitivane jone.



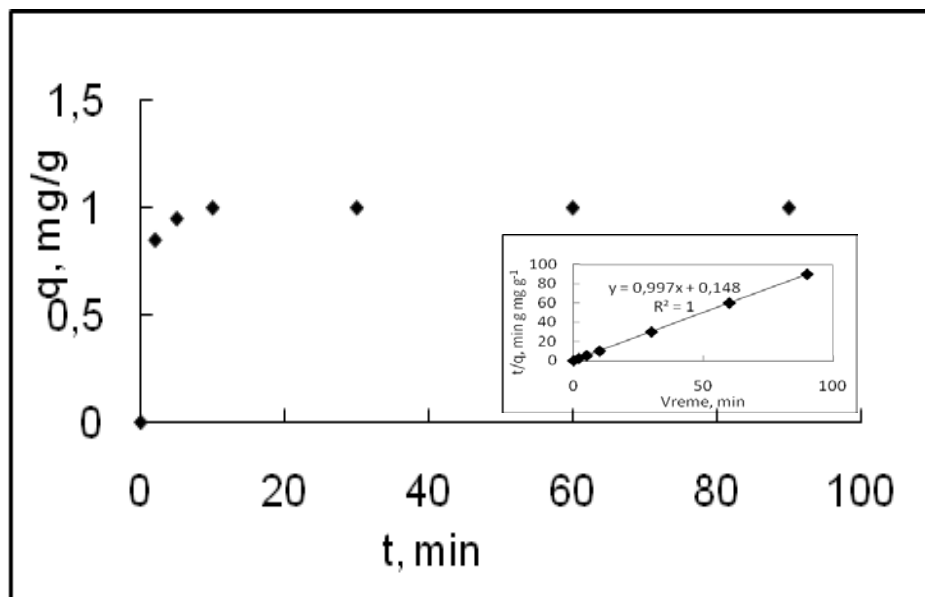
Slika 6.12. Promena kapaciteta adsorpcije jona bakra sa vremenom i kinetički model pseudo-drugog reda datog jona



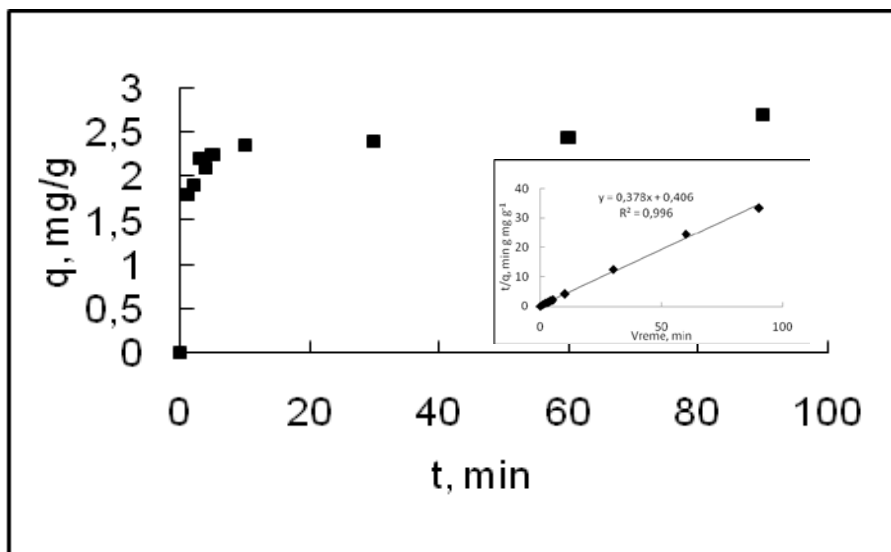
Slika 6.13. Promena kapaciteta adsorpcije jona nikla sa vremenom i kinetički model pseudo-drugog reda datog jona



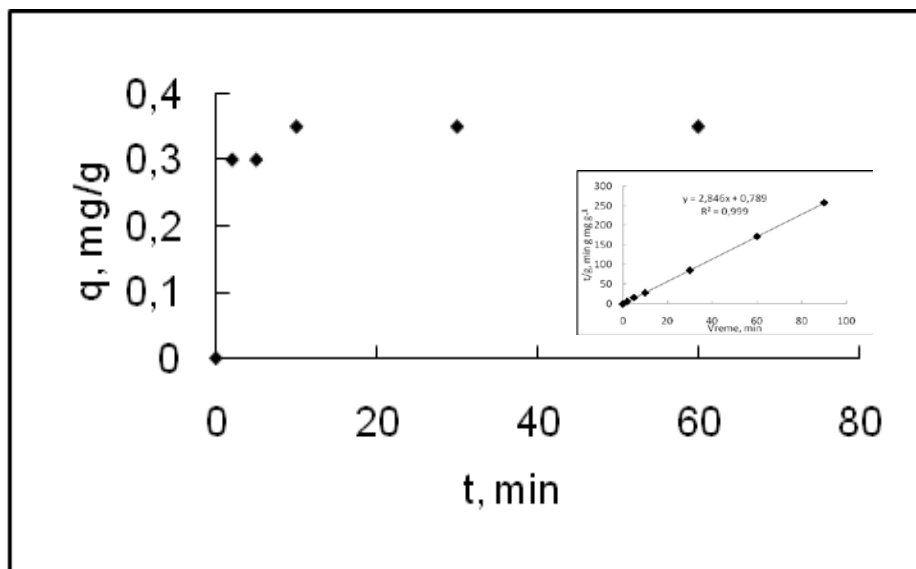
6.14. Promena kapaciteta adsorpcije jona cinka sa vremenom i kinetički model pseudo-drugog reda datog jona



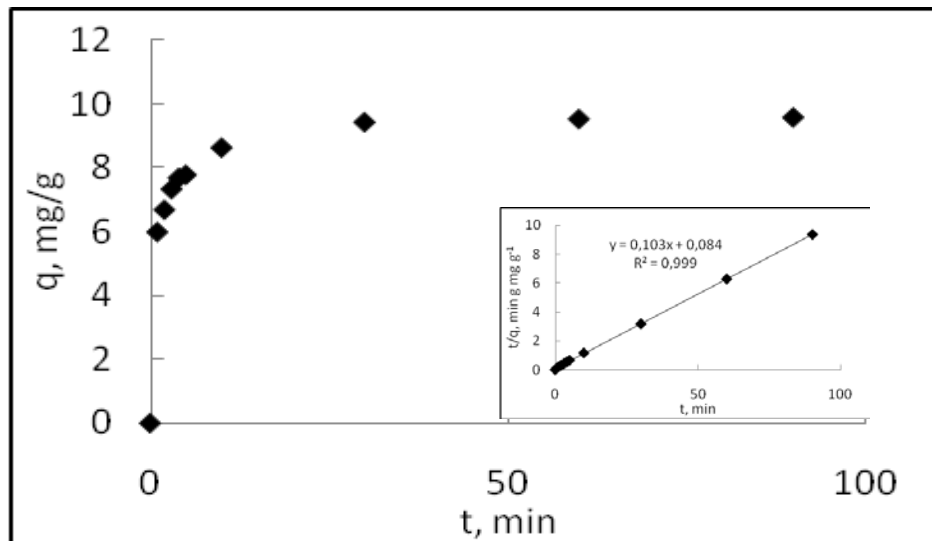
6.15. Promena kapaciteta adsorpcije jona mangana sa vremenom i kinetički model pseudo-drugog reda datog jona



6.16. Promena kapaciteta adsorpcije jona kadmijuma sa vremenom i kinetički model pseudo-drugog reda datog jona



6.17. Promena kapaciteta adsorpcije jona gvožđa sa vremenom i kinetički model pseudo-drugog reda datog jona



6.18. Promena kapaciteta adsorpcije jona olova sa vremenom i kinetički model pseudo-drugog reda datog jona

Na slici 6.12 do 6.18 se može videti da se adsorpcija jona metala odvija u dve faze. U prvoj fazi, odnosno na samom početku procesa (prvih 10-20 minuta), adsorpcija se odvija dosta brzo, kapacitet adsorpcije naglo raste sa vremenom kontakta faza. Zatim nastupa druga faza, kada se kapacitet adsorpcije polako menja sa vremenom, dostižući ravnotežnu vrednost gotovo nakon 30 minuta procesa, odnosno nakon 60 minuta u slučaju adsorpcije jona bakra. Naglo povećanje kapaciteta adsorpcije na samom početku procesa, posledica je velike dostupnosti aktivnih mesta u adsorbensu. Slične rezultate dobili su i drugi istraživači (Šćiban i dr., 2006; Yu i dr., 2000; Liang i dr., 2010; Iftikhar i dr., 2009; Božić i dr., 2013). Na osnovu nagiba pravih sa slike 6.12 , određen je ravnotežni kapacitet adsorpcije za date jone metala, dok je na osnovu odsečaka i prethodno izračunate vrednosti za q_e , određena konstanta brzine reakcije za svaki od jona metala.

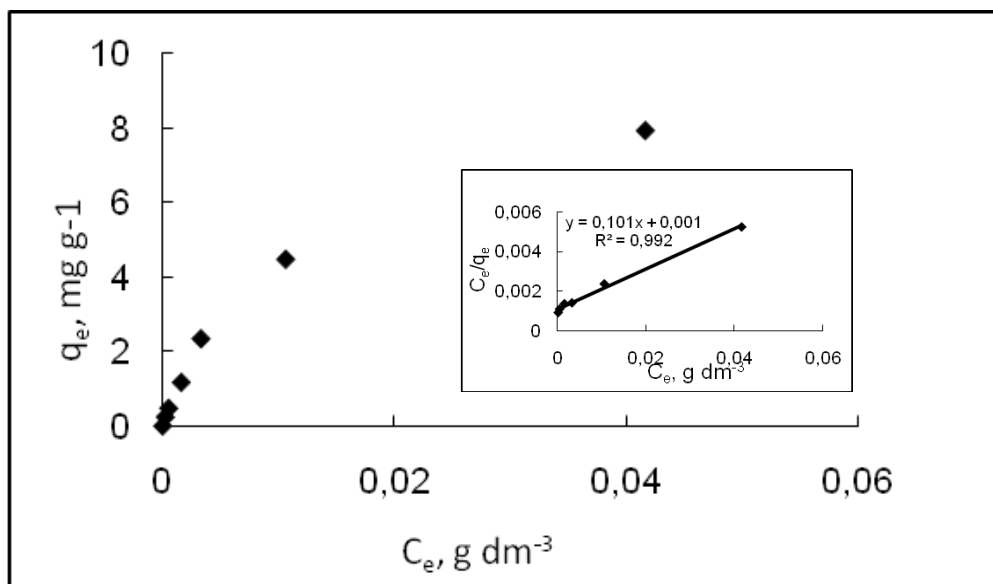
Tabela 6.2. Vrednosti konstante brzine, kapaciteta i koeficijenta korelacije za date jone metala

Metal	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Pb ²⁺
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,052	0,75	0,3	0,343	6,82	9,5	0,13
q_e (mg g ⁻¹)	4,5	4	2	2,45	1	0,35	9,6
R^2	0,992	0,999	0,998	0,997	1	1	0,999

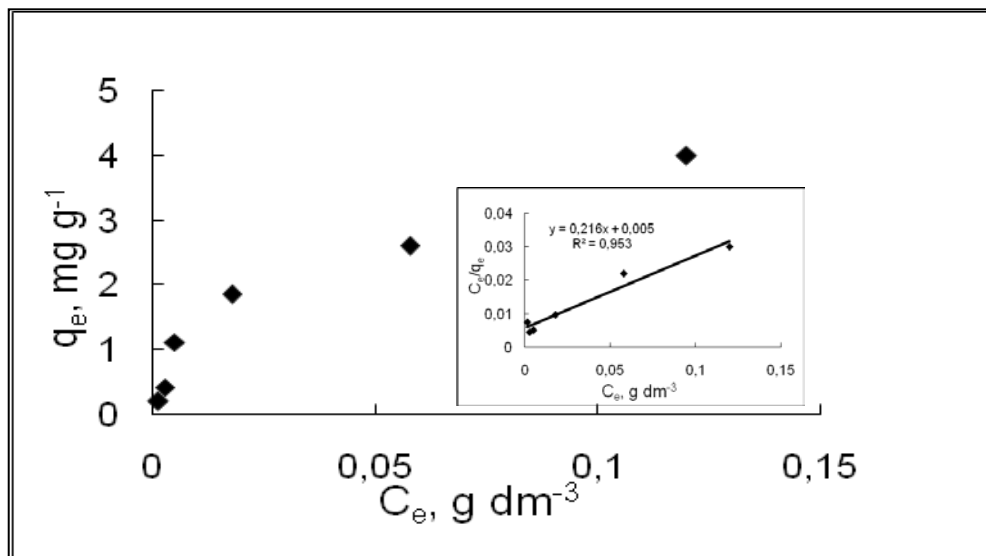
U tabeli 6.2 se može videti da je koeficijent korelacije $R^2 \approx 1$ za sve ispitivane jone metala što ukazuje na izuzetno slaganje eksperimentalnih podataka sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Slične rezultate su dobili (Zhang & Yan, 2011b; Wu i dr., 2011).

6.5.4. Izoterme adsorpcije

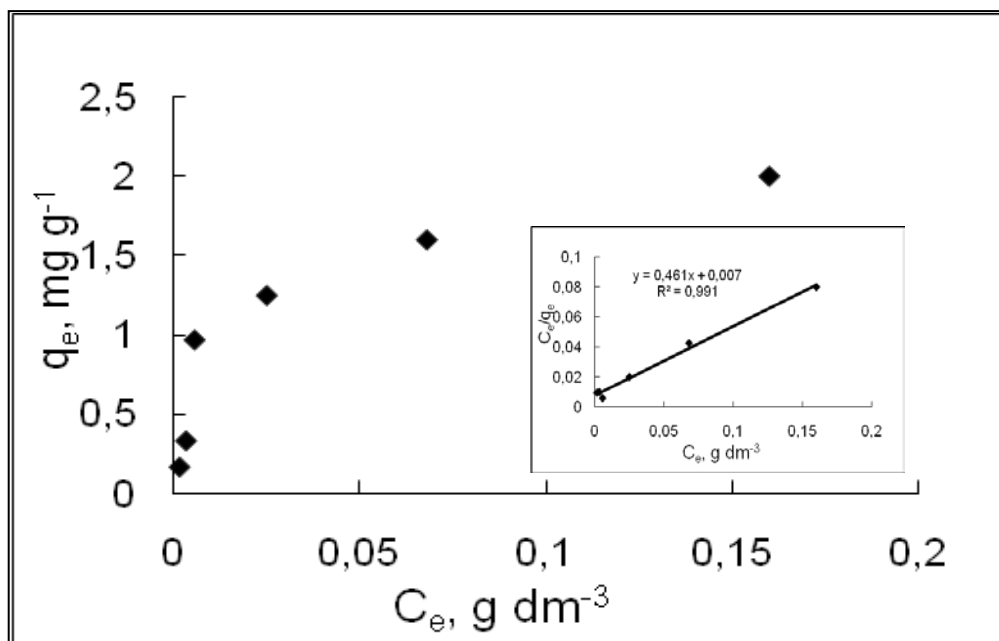
Serijski eksperimenti su izvedeni dovođenjem u kontakt jednake mase trine (1 g), sa jednakom zapreminama rastvora (50 ml), koja je sadržala različite početne koncentracije jona metala u opsegu od 5 do 200 mg dm⁻³. Faze su održavane u suspenziji magnetnom mešalicom, za vreme od 60 minuta, smatrajući da je to dovoljno dug kontakt da se postigne ravnoteža između faza (Božić i dr., 2009; Hanafiah i dr., 2012) suspenzija je zatim filtrirana i filtrat analiziran na preostali sadržaj metalnih jona. Rezultati eksperimenata prikazani su obliku zavisnosti ravnotežnog kapaciteta od koncentracije jona koji se adsorbuju, za sve ispitivane jone, na slikama 6.19 do 6.24.



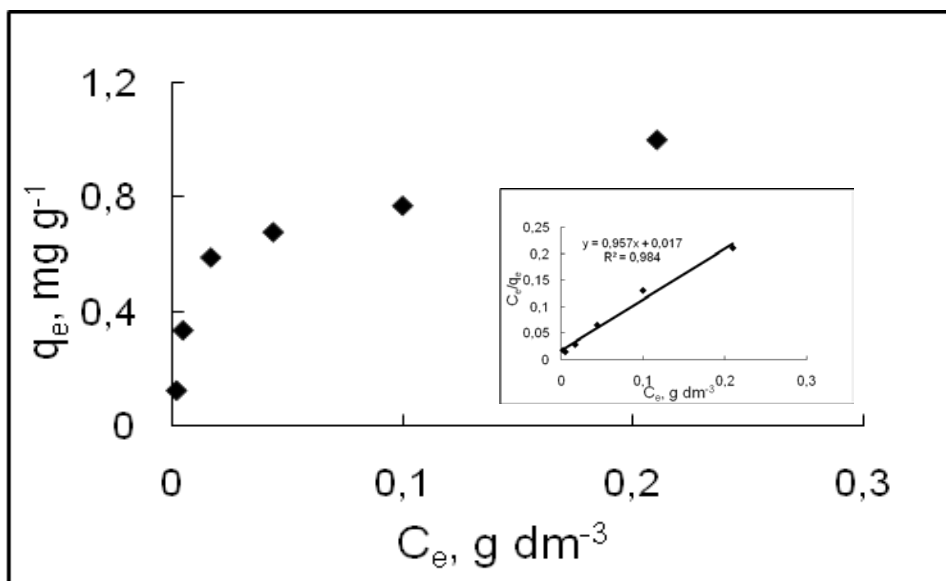
Slika 6.19. Adsorpcione izoterme i linearizovane Langmuirove krive za jone bakra: trina bukve; veličina čestice < 1 mm; $C_i = 0.2$ g dm⁻³



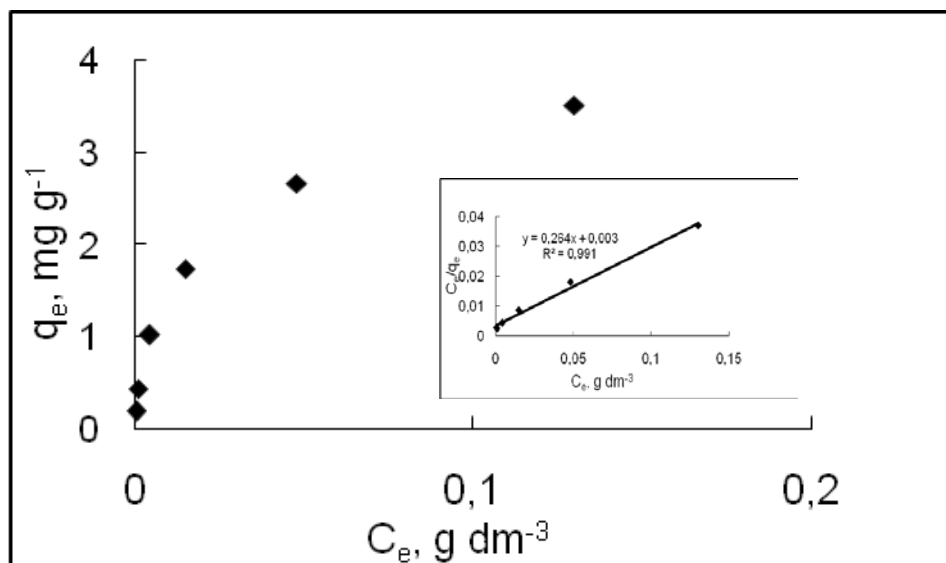
Slika 6.20. Adsorpcione izoterme i linearizovane Langmuirove krive za jone nikla: trina bukve; veličina čestice < 1 mm; $C_i = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$



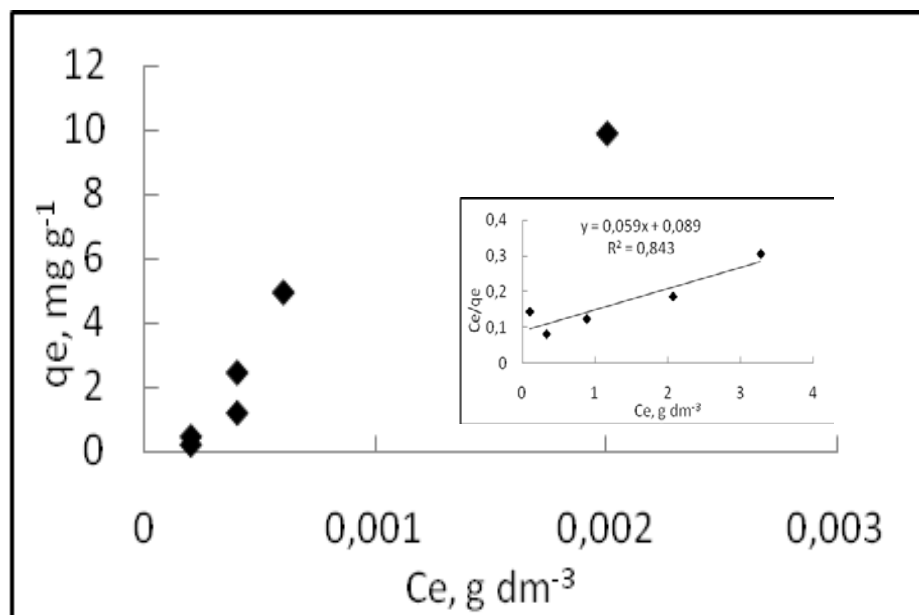
Slika 6.21. Adsorpcione izoterme i linearizovane Langmuirove krive za jone cinka: trina bukve; veličina čestice < 1 mm; $C_i = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$



Slika 6.22. Adsorpcione izoterme i linearizovane Langmuirove krive za jone mangana: trina bukve; veličina čestice < 1 mm; $C_i = 0.2 \text{ g dm}^{-3}$



Slika 6.23. Adsorpcione izoterme i linearizovane Langmuirove krive za jone kadmijuma: trina bukve; veličina čestice < 1 mm; $C_i = 0.2 \text{ g dm}^{-3}$



Slika 6.24. Adsorpcione izoterme i linearizovane Langmuirove krive za jone olova: trina bukve; veličina čestice $< 1 \text{ mm}$; $C_i = 0.2 \text{ g dm}^{-3}$

Na istoj slici prikazane su i linearizovane izoterme adsorpcije, korišćenjem Langmuirove zavisnosti. Iz preseka dobijenih pravih sa ordinatom je izračunato q_m za svaki ispitivani jon metala, a nakon toga, iz nagiba pravih, izračunata je i vrednost Langmuirove konstante ravnoteže K_L . Sličan postupak linearizacije je primenjen i korišćenjem jednačine za Freundlichov model. I za ovaj model su određene brojne vrednosti k_F i n . Svi adsorpcioni parametri prikazani su sumarno u Tabeli 6.3., zajedno sa regresionim koeficijentima R^2 , za oba modela.

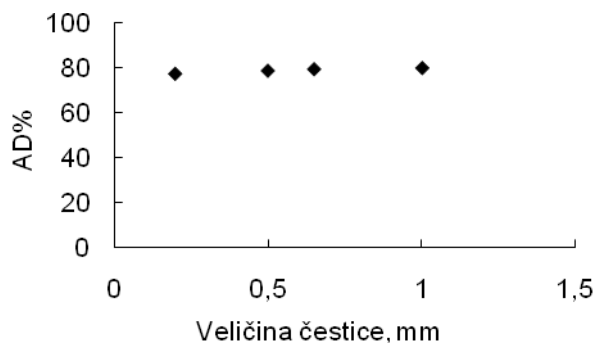
Tabela 6.3. Ravnotežni parametri Langmuirove i Freundlichove izoterme izračunati iz eksperimentalnih vrednosti

Metal	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}
K_L ($\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$)	92	45,9	60,72	14,3	38,14	0,66
q_m (mg g^{-1})	9,9	1,0	2,17	3,5	4,6	16,95
R^2	0,99	0,98	0,99	0,997	0,95	0,84
K_F	1,92	2,21	6,25	11,5	21,65	190546,1
n	2,26	2,42	2,04	2,04	1,5	0,66
R^2	0,98	0,862	0,835	0,965	0,926	0,847

Prema regresionim koeficijentima, eksperimentalni rezultati za adsorpcione izoterme pokazuju bolje slaganje sa Langmuirovim modelom u odnosu na Freundlichov model za sve ispitivane jone metala. Do sličnog zaključka došli su i drugi istraživači koristeći trinu za adsorpciju različitih jona metala (Lu i Gibb, 2008.; Srinivasa i dr., 2007; Fiol i dr., 2006).

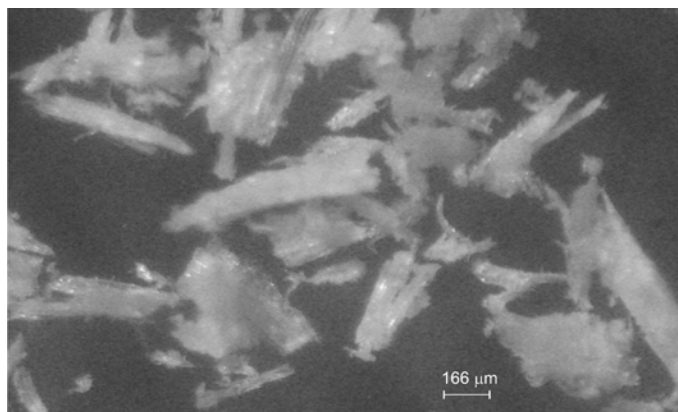
6.5.5. Uticaj veličine čestica na procenat adsorpcije

Da bi se videlo kako veličina čestice utiče na adsorpciju uradjena je serija eksperimenata korišćenjem trine lipe kao adsorbensa. Veličina čestice trine kretala se od 0.2 do 1 mm, dok je početna koncentracija rastvora bakra iznosila 0.2 g dm^{-3} . Dobijene vrednosti procenta adsorpcije, definisane jednačinom, u zavisnosti od veličine čestice prikazani su na slici 6.25.



6.25. Uticaj veličine čestica na stepen adsorpcije

Očigledno je da veličina čestice trine nema značajniji uticaj na procenat adsorpcije, pa se može smatrati nezavisnim od veličine čestice. Čestice trine imaju pahuljast oblik, kao što se to može videti na slici 6.26.



6.26. Izgled čestica trine

Takav nepravilan oblik čestica, malog faktora oblika ($\psi \approx 0.126$), (Geiger i Poirier, 1972), znači da je njihova geometrijska površina 8 – 10 puta veća od čestica iste zapremine. Ovde je faktor oblika ψ , poznat kao sferični u literaturi, definisan kao odnos površine sfere jednake zapremine i površine čestice:

$$\psi = A_s/A_p \text{ za } V_s = V_p \quad (6.16)$$

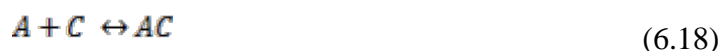
gde su: A_s i A_p – površina sfere i čestice, respektivno. V_s je zapremina sfere, dok je V_p zapremina čestice.

Imajući to u vidu, može se pretpostaviti da su čestice trine razvile spoljašnju (usled pločastog oblika) i unutrašnju površinu (zbog porozne structure) koja je lako dostupna za prodiranje vodene faze, dopremajući jone teških metala do aktivnih mesta adsorpcije. Promena veličine čestice izabrane frakcije, opseg veličine od 0,2 do 1 mm ne menja značajnije površinu pa procenat adsorpcije ostaje gotovo konstantan sa promenom veličine čestice.

6.5.6. Uticaj vrste jona na stepen adsorpcije – selektivnost procesa

Selektivnost procesa se odnosi na različite afinitete sa kojima se različiti ligandi vezuju za supstrat pri formiranju kompleksa. Koeficijent selektivnosti je konstanta ravnoteže reakcije zamene jednog liganda drugim u kompleksu sa supstratom.

Koeficijent selektivnosti se koristi za kvantifikaciju stepena u kojem se dati supstrat A, vezuje za dva različita liganda, B i C. Najjednostavniji slučaj je kad formirani kompleksi imaju 1:1 stehiometriju.



Onda se te dve interakcije mogu karakterisati konstantama ravnoteže K_{AB} i K_{AC} .

$$K_{AB} = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (6.19)$$

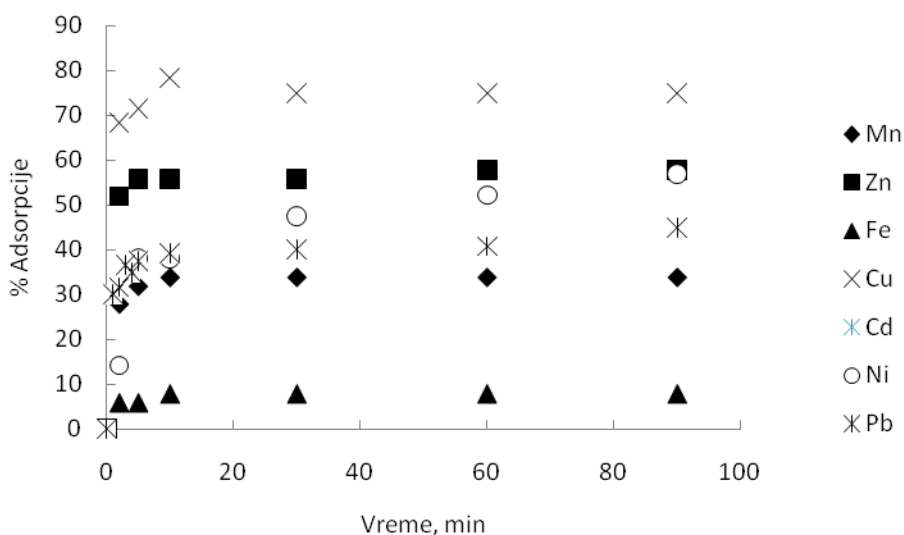
$$K_{AC} = \frac{[AC]}{[A][C]} \quad (6.20)$$

Koeficijent selektivnosti se definiše kao odnos dve konstante ravnoteže:

$$K_{B,C} = \frac{K_{AC}}{K_{AB}} \quad (6.21)$$

Može se pokazati da je ista definicija primenljiva na komplekse sa različitom stehiometrijom, A_pB_q i A_pC_q . Što je veća brojna vrednost koeficijenta selektivnosti, to u većoj meri ligand C zamenjuje ligand B iz kompleksa formiranog sa supstratom A. Alternativna interpretacija je da što je veći koeficijent selektivnosti, to je niža koncentracija liganda C potrebna za zamenjivanje liganda B u kompleksu AB. Koeficijent selektivnosti se eksperimentalno određuju, K_{AB} i K_{AC} .

Sa inženjerske tačke gledišta, važno je pribaviti podatke o sposobnosti trine da adsorbuje jone različitih teških metala. Na taj način dobijaju se podaci o selektivnosti adsorbenta prema određenim jonima. Stepem adsorpcije ispitivanih teških metala u zavisnosti od vremena trajanja procesa adsorpcije prikazan je na slici 6.27. Očigledno je da stepen adsorpcije prati oblik kinetičke krive, i naglo se povećava u prvih 10 – 20 minuta, nakon toga stepen adsorpcije postiže konstantnu vrednost i ne menja se dalje sa vremenom. Stepem adsorpcije se razlikuje u zavisnosti od jona koji se adsorbuje. Prema slici 6.27, najveća adsorpciona sposobnost je za bakar i iznosi skoro 80 %, dok adsorpcija gvoždja ne prelazi 10%. Adsorpciona sposobnost za ostale razmatrane jone je sledeća: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} = Pb^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{2+}$.

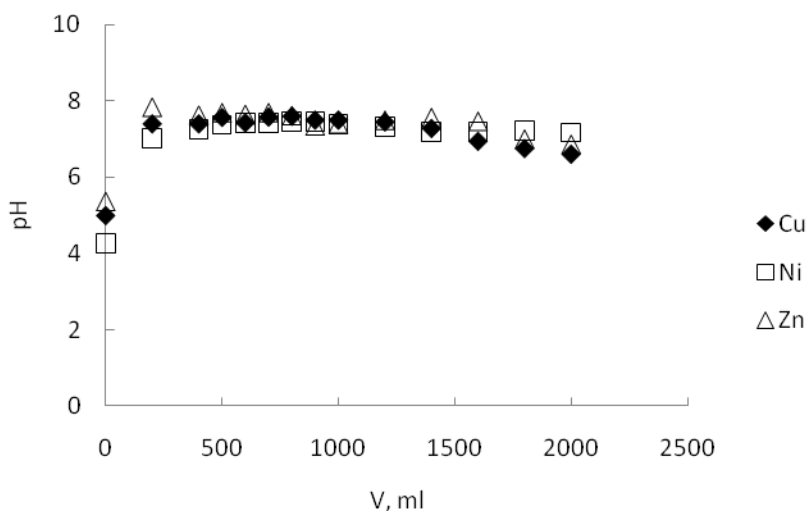


Slika 6.27. Stepem adsorpcije jona metala na trini u zavisnosti od vremena trajanja procesa

6.6. ADSORPCIJA U KOLONI

Adsorpcija jona Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} vršena je u koloni prečnika 32 mm i visine 500 mm. Na dnu kolone postavljena je slavina, a iznad nje sloj staklene vune. U kolonu je zatim sipana trina određene visine, koja je bila parametar sistema i ponovo stavljen sloj staklene vune, čija je uloga bila da spreči stvaranje levka, a potom i kanala u sloju, prilikom uvođenja rastvora u kolonu. Rastvor se kretao kroz sloj trine odozgo naniže. Pre uvođenja rastvora, kroz sloj je propuštana destilovana voda u cilju ispiranja rastvornih jedinjenja iz trine.

6.6.1. Promena pH vrednosti sa proteklom zapreminom tokom adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona



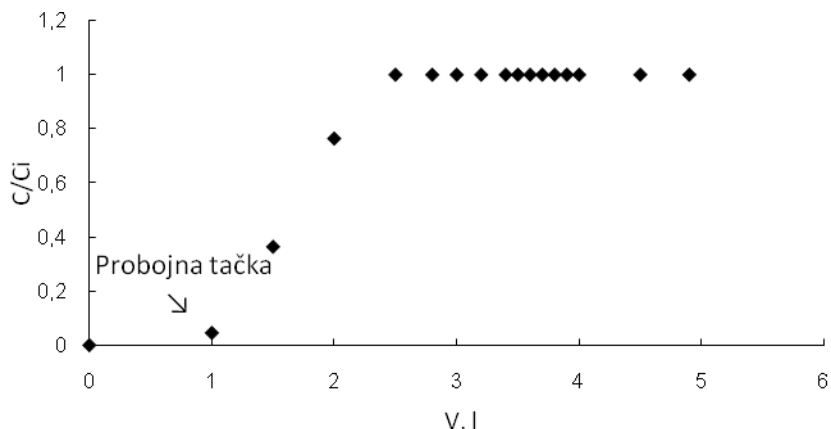
Slika 6.28. Promena početne vrednosti pH sa proteklom zapreminom rastvora kroz kolonu za date jone metala; protok 10 ml min^{-1} ; $\text{Cu} = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{Ni} = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{Zn} = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$

Praćenjem promene pH vrednosti sintetičkog rastvora bakra sa proteklom zapreminom vodene faze kroz kolonu, tokom procesa adsorpcije, dobijena je zavisnost koja je prikazana na Slici 6.28. Uočava se da na samom početku procesa, pri protekloj zapremini rastvora od 0.1- 0.2 dm³, dolazi do značajnog povećanja pH, što odgovara promeni koncentracije H⁺ jona za dva reda veličine, dok sa daljim protokom pH vrednost ostaje praktično konstantna. Ovakvo ponašanje rezultat je koadsorpcije jona bakra i vodonika, kada postoji kompeticija za „aktivno mesto“ na adsorbensu (Božić i dr.,2009). Naime, većina autora smatra da se mehanizam adsorpcije zasniva na modelu tzv. „aktivnih mesta“ koja postoje u strukturi same trine i mehanizma izmene jona tokom adsorpcije (Yu i dr., 2000; Šćiban i dr., 2006; Božić i dr., 2009).

Aktivna mesta u strukturi trine sadrže lignin, tanin ili druga jedinjenja sa fenol grupama sposobna za izmenu protona sa jonima metala, što je uočeno i diskutovano pri razmatranju FTIR spektara. Takođe, dolazi do izmene jona teških metala sa zemno-alkalnim metalima sadržanim u strukturi drveta (Božić i dr., 2009), o čemu će biti reči dalje u tekstu.

6.6.2. Određivanje probojnih krivih za adsorpciju Cu²⁺, Ni²⁺ i Zn²⁺ jona na trini

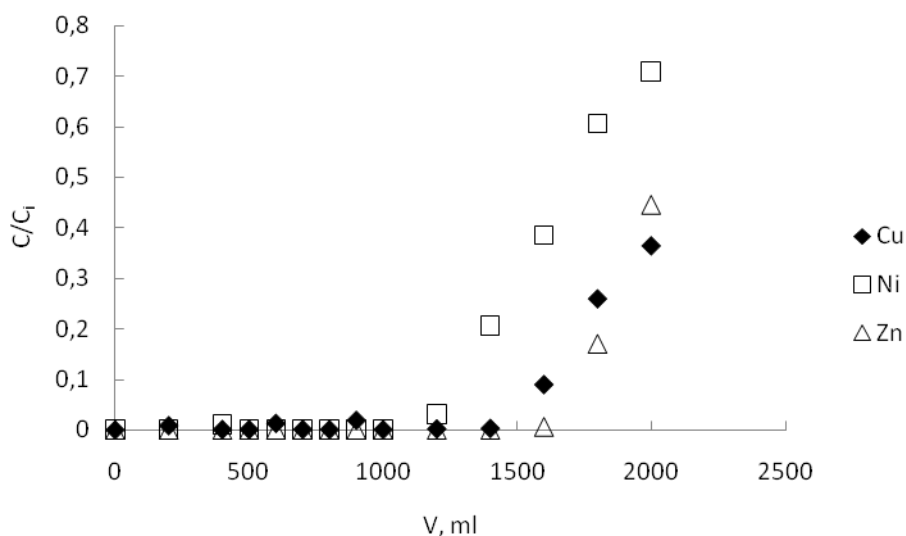
Da bi se odredio kapacitet trine, urađena je serija eksperimenata u adsorpcionoj koloni, kao što je objašnjeno u poglavlju 5.6.2. Dobijeni rezultati su prikazani u formi probojnih krivih, koje predstavljaju zavisnost bezdimenzione koncentracije C/C_i i zapremine rastvora proteklog kroz kolonu V (dm³), pri čemu su: C - aktuelna koncentracija jona metala pri datoj zapremini rastvora proteklog kroz kolonu (g dm⁻³); C_i – početna koncentracija jona metala (g dm⁻³). Tipičan izgled probojne krive prikazan je na slici 6.29.



Slika 6.29. Izgled probojne krive

Za eksperimente adsorpcije u koloni, propušteno je 2 dm³ sintetičkog rastvora datog jona metala. Na samom početku procesa, rastvor datog jona metala koji se kreće slobodnim padom kroz kolonu odozgo naniže, prolazi kroz sloj trine u koloni, pri čemu gornji sloj trine koji predstavlja zonu adsorpcije biva najpre zasićen adsorbovanim metalom. Koncentracija jona metala u izlaznom rastvoru, za prvih nekoliko ml propuštenog rastvora kroz kolonu, biće ispod vrednosti koju aparat može da detektuje, tako da se može smatrati da je približno jednaka nuli. Dalje, sa povećanjem protekle zapremine rastvora kroz kolonu, zona adsorpcije se pomera naniže ka slojevima trine koji još uvek nisu zasićeni metalom, približavajući se dnu kolone, što se manifestuje detektovanjem jona metala u izlaznom rastvoru. Detekcija jona metala u izlaznom rastvoru je pokazatelj da je zona adsorpcije dostigla dno kolone. Ovaj momenat je poznat kao probojna tačka na probojnoj krivoj. Dalje, kako proces adsorpcije odmiče, raste koncentracija metala u izlaznom rastvoru, pri čemu dolazi do povećanja bezdimenzione koncentracije sa proteklom zapreminom rastvora. Kada koncentracija metala u izlaznom rastvoru bude jednaka koncentraciji metala u ulaznom rastvoru, sloj trine u koloni biva potpuno zasićen datim metalom i proces adsorpcije je završen.

Na slici 6.30 prikazan je dijagram promene bezdimenzione koncentracije C/C_i sa proteklom zapreminom rastvora V kroz kolonu, za date jone metala.



Slika 6.30. Probojne krive za adsorpciju datih jona na trini: $\text{Cu}^{2+} = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{Ni}^{2+} = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{Zn}^{2+} = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$; protok 10 ml min^{-1}

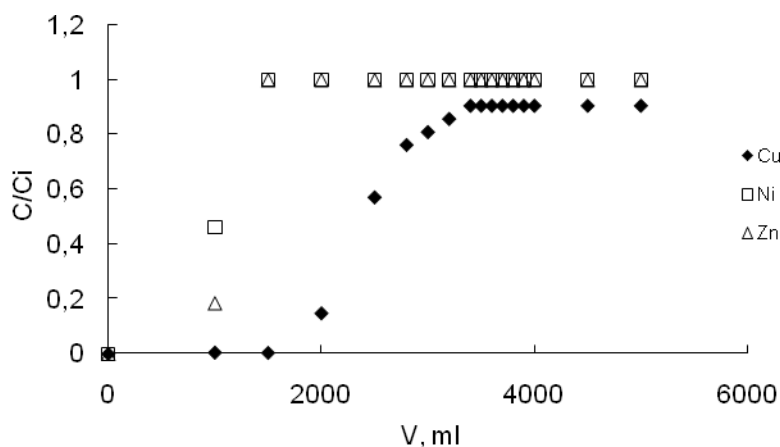
Može se videti sa slike da se probojna tačka za adsorpciju jona bakra i cinka javlja kasnije, u odnosu na probojnu tačku za adsorpciju jona nikla. Probojna tačka za adsorpciju jona bakra i cinka se javlja pri protekloj zapremini rastvora od oko $1,5 \text{ dm}^3$, dok se probojna tačka za adsorpciju jona nikla javlja pri protekloj zapremini rastvora od oko $1,2 \text{ dm}^3$.

Naime, adsorpcija jona bakra, cinka i nikla na trini u koloni, odvija se nesmetano i potpuno do protekle zapremine rastvora od $1,5 \text{ dm}^3$, odnosno, $1,2 \text{ dm}^3$ za adsorpciju jona nikla, kada se javlja probojna tačka na probojnoj krivoj. Nakon toga, pošto je došlo do zasićenja sloja trine bliže ulazu rastvora u kolonu, dolazi do postepenog porasta koncentracije jona datog metala u izlaznom rastvoru.

6.6.3. Određivanje probojnih krivih za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona iz ternarnog rastvora datih jona na trini

Da bi se na neki način simulirale rudničke otpadne vode (Stanković i dr., 2009) koje su pored drugih jona sadržale i ispitivane jone metala, urađen je sledeći eksperiment: kroz kolonu je propušteno 5 dm^3 sintetičkog ternarnog rastvora jona bakra, nikla i cinka jednake početne koncentracije (200 mg dm^{-3}) svakog jona metala. Protok rastvora kroz kolonu iznosio je 10 ml min^{-1} . Masa trine u koloni je iznosila 85 g. Zapremina rastvora (5 dm^3), koji je propušten kroz kolonu, je uzeta pod pretpostavkom da je ova zapremina dovoljna da bi se sloj trine u koloni u potpunosti zasitio datim jonima metala.

Tokom adsorpcije, praćena je promena koncentracije datih jona metala sa proteklom zapreminom rastvora kroz kolonu i dobijen je dijagram prikazan na slici 6.31.



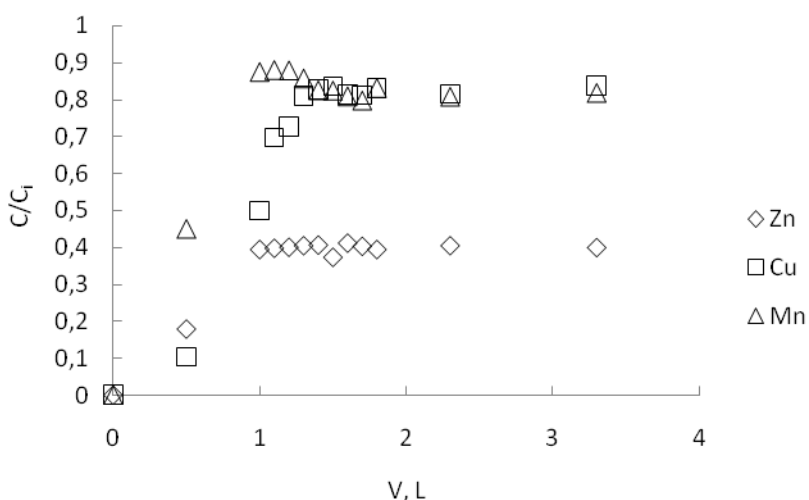
6.31. Probojne krive za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona iz ternarnog rastvora datih jona na trini: $\text{Cu}^{2+} = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{Ni}^{2+} = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{Zn}^{2+} = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$

Na slici 6.31 data je promena bezdimenzionone koncentracije sa proteklom zapreminom rastvora kroz kolonu, za adsorpciju jona bakra, nikla i cinka iz ternarnog rastvora datih jona

metala. Adsorpcija jona cinka i nikla u koloni, odvija se nesmetano i potpuno do protekle zapremine rastvora od 1 dm^3 , kada se javlja probojna tačka. Probajna tačka se za adsorpciju jona bakra javlja pri protekloj zapremini rastvora od 2 dm^3 . Nakon toga, pošto je došlo do zasićenja sloja trine bliže ulazu rastvora u kolonu, dolazi do postepenog porasta koncentracije jona metala u izlaznom rastvoru. Pri protekloj zapremini rastvora kroz kolonu od oko $1,5 \text{ dm}^3$, za adsorpciju jona nikla i cinka, odnosno $3,6 \text{ dm}^3$, za adsorpciju jona bakra, i pri početnoj koncentraciji datih jona metala koja je korišćena u ovom eksperimentu, proces adsorpcije je praktično završen.

6.7. ADSORPCIJA U KOLONI KORIŠĆENJEM REALNIH RASTVORA

Eksperimenti adsorpcije sa realnim rastvorom rudničkih voda (hemijski sastav prikazan u Tabeli 5.1) izvodjeni su korišćenjem trine lipe, frakcije $< 0,4 \text{ mm}$. Masa trine iznosila je 42 g , a zapremina realnih rudničkih voda proteklih kroz kolonu $3,3 \text{ dm}^3$. Tokom procesa adsorpcije praćena je promena koncentracije Cu^{2+} , Mn^{2+} i Zn^{2+} jona, zbog toga što je koncentracija ovih jona bila znatno veća od koncentracije ostalih jona u rudničkoj vodi. Na slici 6.32 prikazane su probajne krive za ispitivane jone.



6.32. Probajne krive za adsorpciju Cu^{2+} , Mn^{2+} i Zn^{2+} jona iz realnih rudničkih voda

Sa slike se može videti da se već sa proteklih 0,5 dm³ javljaju probojne krive za sva tri praćena jona. Pri protekloj zapremini rastvora kroz kolonu od oko 1 dm³, za adsorpciju jona cinka i mangana, odnosno 1,5 dm³, za adsorpciju jona bakra, proces adsorpcije je praktično završen.

6.8. MEHANIZAM ADSORPCIJE

Da bi se bliže objasnila uloga alkalnih i zemnoalkalnih metala u mehanizmu adsorpcije, urađena je serija eksperimenata, gde je 1 g trine doveden u kontakt sa 0.1 M rastvorom sumporne kiseline (50 mL) u trajanju od 60 minuta; suspenzija je potom filtrirana i filtrat analiziran na sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih metala. Druga serija eksperimenata, pri istim uslovima, izvedena je mešanjem trine sa destilovanom vodom. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 6.4. Takođe, u istoj tabeli prikazan je sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih metala nakon adsorpcije jona Cu²⁺, Zn²⁺ i Ni²⁺ iz rastvora koji je sadržao jone ispitivanih metala, početne koncentracije 200 mg dm⁻³.

Tabela 6.4. Koncentracija alkalnih i zemnoalkalnih metala u filtratima nakon tretmana sa 0.1 M H₂SO₄, destilovanom vodom i nakon adsorpcije Cu²⁺, Ni²⁺ i Zn²⁺.

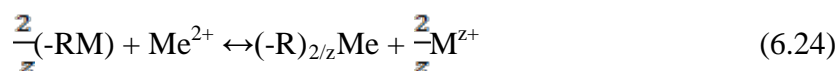
Jon	Na ⁺ (mg dm ⁻³)	K ⁺ (mg dm ⁻³)	Ca ²⁺ (mg dm ⁻³)	Mg ²⁺ (mg dm ⁻³)
0.1 M H ₂ SO ₄	0,5	23	30	6
H ₂ O	0,35	17	1,7	0,6
Adsorpcija Cu ²⁺	0,5	1	42	4,9
Adsorpcija Ni ²⁺	1,9	1,2	53	5,2
Adsorpcija Zn ²⁺	3,7	1,2	57	4,4

Dobijeni rezultati pokazuju prisustvo alkalnih i zemnoalkalnih metala u filtratu. Iz tabele 6.4. se može videti da se kalijum najviše i najlakše izlučuje vodom i rastvorom sumporne kiseline. Kalcijum se u najvećoj meri izmenjuje sa jonima vodonika i sa jonima teških metala. U kontaktu trine sa destilisanom vodom kalcijum se za red veličine manje izlučuje, nego kalijum i za red veličine manje nego pri adsorpciji jona metala odnosno jona

vodonika. Očigledno je da postoji jaka interakcija između trine, sumporne kiseline i sintetičkih rastvora koja potvrđuje izmenu zemnoalkalnih metala iz trine sa jonima metala, te sa vodonikom, što se može prikazati stehiometrijskom jednačinom opšteg oblika:



U prisustvu jona teških metala u vodenoj fazi, moguće je pretpostaviti sledeću stehiometrijsku jednačinu procesa izmene jona između čvrste i tečne faze:



gde je: M alkalni, odnosno zemnoalkalni metal sadržan u strukturi drveta; Me označava teški metal za adsorpciju; z broj pozitivnog naelektrisanja.

U sledećoj tabeli biće prikazani rezultati koji praktično potvrđuju postojanje mehanizma izmene jona kalcijuma sa jonima teških metala, pri adsorpciji. Utvrđivanjem sadržaja alkalnih i zemnoalkalnih metala u trini, zatim merenjem količine otpuštenih katjona (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) prilikom ispiranja trine destilovanom vodom i merenjem količine otpuštenih katjona nakon adsorpcije jona metala (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}), praktično je zaokružena slika o mehanizmu adsorpcije.

Tabela 6.5. Sadržaja alkalnih i zemnoalkalnih metala u trini i u rastvoru nakon adsorpcije jona teških metala

Jon	Sadržaj u trini ($mg\ g^{-1}$)	Sadržaj u trini nakon ispiranja ($mg\ g^{-1}$)	Sadržaj nakon adsorpcije bakra ($mg\ g^{-1}$)	Sadržaj nakon adsorpcije nikla ($mg\ g^{-1}$)	Sadržaj nakon adsorpcije cinka ($mg\ g^{-1}$)
Na^+	0,23	0,1	0,02	0,01	0,01
K^+	0,79	0,1	0,05	0,06	0,06
Ca^{2+}	4,04	3,8	2,1	2,65	2,85
Mg^{2+}	0,41	0,34	0,24	0,26	0,22

6.9. TEHNOLOŠKI POSTUPAK UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ VODENIH RASTVORA POSTUPKOM ADSORPCIJE NA TRINI

Nakon završenih eksperimenata adsorpcije kao jedna od metoda za regeneraciju korišćenih adsorbensa, pristupilo se desorpciji. Međutim desorpcija nije dala očekivane rezultate. Pregledom relevantne literature može se zaključiti da je i u dosadašnjim istraživanjima desorpcija samo pomenuta, a ne i proučavana (Fiol idr., 2006; Yu i dr., 2000; Yu idr., 2001; Ajmal i dr., 1998). Ostvareni procenat desorpcije u navedenim referencama nije prelazio 50%. Razlog za ovo leži i u tome što biosorbenti, iz više razloga, ne mogu da se koriste bezbroj puta, kao konvencionalni adsorbensi (Amirnia S. i dr., 2016). Uz ovu pretpostavku, jasno je da desorpcija ne bi došla u obzir, već bi morao da se traži novi tehnološki postupak.

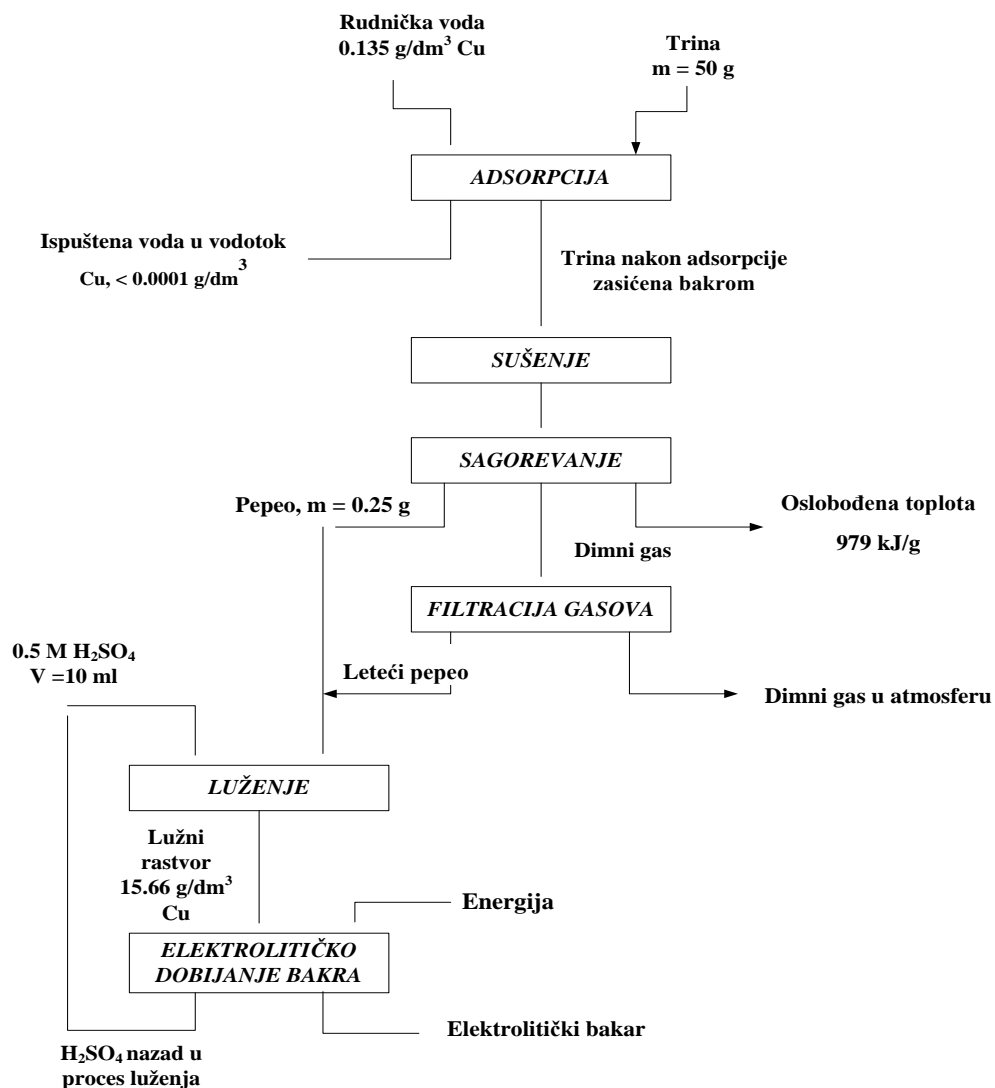
S tim u vezi, predložen je tehnološki postupak za tretman vodenih rastvora, kombinovanjem postupaka adsorpcije korišćenjem trine kao adsorbensa, solventne ekstrakcije i elektrolitičkog dobijanja metala, čiji je blok dijagram, prikazan na slici 6.33.

Prikazani tehnološki postupak bi se sastojao iz sledećih faza i to:

- Nakon završetka procesa adsorpcije u koloni, umesto desorpcije, trina zasićena metalom bi se, a nakon ceđenja i sušenja, spaljivala, pri čemu bi se kao glavni proizvod dobijala toplotna energija, a u pepelu bi se koncentrisali teški metali;
- Tako dobijeni pepeo bi se potom lužio rastvorom sumporne kiseline unapred zadate koncentracije, pri čemu bi teški metali prešli u rastvorni oblik. U cilju valorizacije bakra, ali i drugih metala koji bi komercijalno mogli da budu interesantni, lužni rastvor bi zatim bio podvrgnut solventnoj ekstrakciji, pri čemu bi se nakon reekstrakcije dobio rastvor obogaćen bakrom. Bakar bi se iz takvog rastvora, nakon solventne ekstrakcije i reekstrakcije, dobijao elektrohemijskim postupkom, pri čemu bi se kao finalni proizvod dobio katodni bakar, a osiromašeni elektrolit na bakru bi se vratio nazad u proces reekstrakcije bakra, dok bi se oslobođena toplota nakon sagorevanja adsorbensa iskoristila za interne potrebe postrojenja.

Predloženi tehnološki postupak, primenjen na rudničke vode nastale u rudnicima bakra, na primer, ima za cilj da prikaže osnovne procese i operacije koji bi bili korišćeni u njemu, što bi rezultiralo smanjenjem kiselosti rudničke vode, uklanjanjem jona bakra i drugih metala i iskorišćenjem bakra kao najzastupljenijeg metala u rudničkim vodama.

Predloženi tehnološki postupak bi se mogao primeniti, pored rudničkih voda sa niskom koncentracijom jona teških metala i na slične efluente iz različitih postrojenja ekstraktivne metalurgije bakra, kao i na otpadne vode drugih postrojenja sa niskim sadržajem teških metala u sebi (Stanković i dr., 2009).



Slika 6.33. Blok dijagram redosleda tehnoloških operacija pri valorizaciji bakra iz sintetičkih rastvora kombinovanjem postupaka adsorpcije, solventne ekstrakcije i elektrodobijanja (Stanković i dr., 2009)

7. ZAKLJUČAK

Na osnovu analize svih dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

- Ispiranje trine destilisanom vodom dovodi do različitog stepena izluženja jona alkalnih i zemnoalkalnih metala.
- Prilikom ispiranja trine destilisanom vodom, znatno veća količina alkalnih i zemnoalkalnih metala se samoizlužuje, nego što se izmeni sa jonima vodonika.
- Do porasta pH vrednosti rastvora tokom ispiranja trine dolazi usled smanjenja koncentracije H^+ jona u rastvoru, koji su ispiranjem prešli u strukturu trine, pri čemu se oko 90 % jona vodonika adsorbovalo u odnosu na početnu koncentraciju.
- Porast provodljivosti rastvora, tokom ispiranja trine destilisanom vodom, posledica je porasta koncentracije Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona u rastvoru, koji su se ispiranjem trine samoizlužili i prešli iz strukture trine u vodenu fazu.
- Na osnovu dobijene vrednosti za KIK, proizilazi zaključak da je dominantan jon u izmenljivom položaju Ca^{2+} jon.
- Određena je tačka nultog naelektrisanja (pH_{zpc}), pri čemu je dobijena vrednost 7,4 za koncentraciju 0,1 M KNO_3 , odnosno 7,2 za koncentraciju 0,01 M KNO_3 . To pokazuje, da je pri vrednostima $pH < 7,2$ površina trine pozitivno naelektrisana, odnosno pri vrednostima $pH > 7,2$ površina trine je negativno naelektrisana.
- Uočava se da tokom adsorpcije jona Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} u koloni dolazi do značajnog povećanja pH. Ovakvo ponašanje rezultat je koadsorpcije jona bakra, nikla i cinka i vodonika, kada postoji kompeticija za „aktivno mesto“ na adsorbensu.
- FTIR analiza trine pre i nakon adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona ukazuje da su hidroksilne funkcionalne grupe odgovorne za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona na trini.
- Kinetika adsorpcije jona bakra, nikla, cinka, magana, kadmijuma, gvožđa i olova je analizirana prema tri teorijska kinetička modela: modelu pseudo-drugog reda,

modelu međučestične difuzije i Elovichevom modelu. Utvrđeno je da se adsorpcija u svim slučajevima najbolje opisuje modelom pseudo-drugog reda. Ovakav rezultat navodi na zaključak da je hemisorpcija mogući način vezivanja adsorbata na površini adsorbensa.

- Izoterme adsorpcije jona bakra, nikla, cinka, mangana, kadmijuma i olova su analizirane prema tri teorijska modela izoterme: Langmuir-ovom, Freundlich-ovom i Temkin-ovom. Langmuir-ov model adsorpcione izoterme, pokazao je najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima za adsorpciju ispitivanih jona teških metala na trini.
- Maksimalni kapacitet adsorpcije $9,6 \text{ mg g}^{-1}$ trine dobijen je za adsorpciju Pb^{2+} jona na trini, dok je kapacitet adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} i Fe^{2+} jona na trini iznosio $4,5 \text{ mg g}^{-1}$, 4 mg g^{-1} i $2,45 \text{ mg g}^{-1}$, 2 mg g^{-1} , 1 mg g^{-1} i $0,35 \text{ mg g}^{-1}$ redom.
- Stepens adsorpcije se razlikuje u zavisnosti od jona koji se adsorbuje. Najveća adsorpciona sposobnost je za bakar i iznosi skoro 80 %, dok adsorpcija gvoždja ne prelazi 10%. Adsorpciona sposobnost za razmatrane jone je sledeća: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.
- Mehanizam jonske izmene definisan je kao glavni mehanizam adsorpcije. Pretpostavka je da su se zemnoalkalni metali (pre svega kalcijum) koji su prisutni u molekulskoj strukturi trine, mehanizmom jonske izmene, izmenili sa ispitivanim jonima teških metala.
- Generalno, trina listopadnog drveća bi mogla da posluži kao valjan prirodni adsorbens za adsorpciju jona teskih metala.
- Predložen je tehnološki postupak za tretman vodenih rastvora kombinovanjem postupaka adsorpcije, solventne ekstrakcije i elektrodobijanja koji se sastoji iz nekoliko faza: Nakon završetka procesa adsorpcije u koloni, umesto desorpcije, trina zasićena jonima metala bi se nakon ceđenja i sušenja spalila, pri čemu bi se u pepelu koncentrisali joni metala. Tako dobijeni pepeo bi se potom lužio rastvorom sumporne kiseline, pri čemu bi joni metala prešli u rastvor. U cilju valorizacije

bakra, lužni rastvor bi zatim bio podvrgnut solventnoj ekstrakciji, pri čemu bi se nakon reekstrakcije dobio rastvor obogaćen bakrom. Bakar bi se iz takvog rastvora, nakon solventne ekstrakcije i reekstrakcije, dobijao elektrohemijским postupkom, pri čemu bi se kao finalni proizvod dobio katodni bakar, a osiromašeni elektrolit na bakru bi se vratio nazad u proces reekstrakcije, dok bi se dobijena toplota nakon sagorevanja adsorbensa iskoristila za interne potrebe postojenja.

- Međutim, s obzirom da još uvek nije u potpunosti realizovan, kao i da u literaturi nema dovoljno takvih podataka, predloženi inženjerski pristup je tek pionirski pokušaj, koji zahteva dodatna ispitivanja, čime se otvara mogućnost za dalji istraživački rad u ovoj oblasti.

Dobijeni rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljaju doprinos aktuelnim ispitivanjima u oblasti biosorpcije, i pokazuju da se trina može uspešno koristiti kao jeftin, prirodni adsorbens za adsorpciju jona teških metala iz vodenih rastvora. Pomenuti inženjerski pristup je od značaja za rešavanje postojećih problema u tretmanu otpadnih voda, kako sa stanovišta zaštite životne sredine, tako i sa ekonomskog aspekta i aspekta održivog razvoja, i otvara mogućnost za dalje inovativne aktivnosti u ovoj istraživačkoj oblasti.

8. LITERATURA

1. Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W. S., Lee, D. J., Tung, K. L., Wang, X. C. Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent. *Bioresource Technology*, 160 (2014), 98-106.
2. Acar, F. N., & Eren, Z. Removal of Cu (II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 909–914.
3. Ajmal, M., Khan, A. H., Ahmad, S., & Ahmad, A. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Research*, 32 (1998), 3085-3091.
4. Ahluwalia S.S., Goyal D.: Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solution, *Engineering in Life Sciences*, Vol 5, No 2, 2005, pp. 158–162.
5. Ajjabi L.C., Chocuba L., Biosorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by dried marine green macroalge *Chaetomorpha linum*, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 3485-3489.
6. Aksu Z., Balibek E., Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 210-220.
7. Amini M., Younesi H., Bahramifar N., Statistical modeling and equilibrium studies of adsorption of chromium (VI) ion from industrial wastewater using *Chrysophyllum albidum* (Sapotaceae) seed shells, *Colloid Surf.* 68 (2009) 184-192
8. Amirnia S., Ray M., Margaritis A., Copper ion removal by *Acer saccharum* leaves in a regenerable continuous-flow column *Chemical Engineering Journal* 287 (2016) 755–764.
9. Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11) (1999), 2469-2479.
10. Borba C. E., Guirardello R., Silva E. A., Veit M. T. , Tavares C. R. G., Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves, *Biochem. Eng. J.* 30 (2006) 184-191.

11. Bulut E., Ozacar M., Sengil I.A., Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 234-246.
12. Bulut Y., Aydin H., A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination* 194 (2006) 259-267.
13. Bailey S.E., Olin T.J., Adrian R.D., Bricka M, A review of potentially low-cost sorbent for heavy metals, *Water Res.*, 33 (11)(1999) 2469-2479.
14. Basso M.C., Cerrella E.G., Cukierman A.L, Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewaters, *Ind. Eng. Chem. Res.*41 (15)(2002) 3580-3585.
15. Božić, D., Stanković, V., Gorgievski, M., Bogdanović, G., Kovačević, R. Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees. *Journal of Hazardous Materials*, 171 (2009)., 684-692.
16. Božić, D., Gorgievski, M., Stanković, V., Štrbac, N. Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust – Kinetics, mechanism and equilibrium of the process. *Ecological Engineering*, 58(2013), 202-206.
17. Boyd G.E., Adamson A. W., Myers Jr L.S., The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics¹, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69 (11), pp 2836–2848.
18. Csefalvay E., Pauer V., Mizsey P., Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination* 240 (2009) 132-142.
19. Cheung, W. H., Szeto, Y. S., McKay, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*, 98(15) (2007), 2897-2904.
20. Coles C.A., Yong R.N., Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments, *Engineering Geology* 85 (2006) 19-25.
21. Despić A., *Osnove elektrohemije 2000*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd (2003).

22. Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, *Bioresource Technology*, 100(1) (2009), 211–219.
23. Deng L, Che D. Chemical, Electrochemical and Spectral Characterization of Water Leachates from biomass. *IndEngChem Res*; 51(48) (2012): 15710-15719.
24. Đorđević, S., & Dražić, V. (1990). *Fizička hemija*. Beograd : Tehnološko-metalurški fakultet
25. Fiol N., Villaescusa I., Martinez M., Miralles N, Poch J., Serarols J., Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 132-140.
26. Febrianto J., Kosashih A. N., Sunarso , J. Ju Y., Indrasawati N., Ismadji S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *J. Hazard. Mater.*162 (2009) 616-645.
27. Geiger G.H. , Poirier D.R. , *Transport Phenomena in Metallurgy*, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., (1972), p. 96.
28. Gnanasambandam R., Protor A., Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, *Food Chemistry*, 68(2000), 327-332.
29. Guibaud G., Tixier N., Bouju A., Baudu M., Relation between extracellular polymer's composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb, *Chemosphere*, 52(2003), 1701-1710.
30. Gorgievski, M., Božić, D., Stanković, V., & Bogdanović, G., Copper electrowinning from acid mine drainage: A case study from the closed mine "Cerovo". *Journal of Hazardous Materials*, 170(2009), 716-721.
31. Gorgievski M, Božić D, Stanković V, Štrbac N, Šerbula S. Kinetics, Equilibrium and Mechanism of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ Ions Biosorption using wheat straw. *EcolEng*; 58(2013), 113-122.

32. Gabr R.M., Hassan S.H.A., Shoreit A.A.M., Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6A, *Int. Biodeterior. Biodegradation* 62 (2008) 195-203.
33. Gadd, G. M., Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(1) (2009), 13–28.
34. Gupta, S., & Babu, B. V., Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, 150(2) (2009), 352-365.
35. Ho Y., Chin W., Huang C., Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent, *Hydrometallurgy* 73 (2004), 55-61.
36. Ho Y.S., McKay G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water. Res.* 34 (3) (2000), 735-742.
37. Hanafiah, M. A. K. M., Ngah, W. S. W., Zolkafly, S. H., Teong, L. C., Majid, Z. A. A., Acid Blue 25 adsorption on base treated *Shorea dasyphylla* sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis. *Journal of Environmental Sciences*, 24(2) (2012), 261-268.
38. Hoa Y., Ofomaja A.E., Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *Journal of Hazardous Materials B129* (2006) 137-142.
39. <http://static.astronomija.co.rs/suncsist/planete/zemlja/voda/ekoforum/voda.htm>
40. Iqbal M., Saeed A., Zafar S.I. (2009) FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd(2+) and Pb₂₊ removal by mango peel waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 161-171.
41. Ibrahim, M. N., & Norliyama, M. S. (2010). A Novel Agricultural Waste Adsorbent for the Removal of Lead (II) Ions from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials* 182, 377-385.

42. Ishikawa S., Suyama K., Arihara K., Itoh M., Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane, *Bioresour. Technol.* 81 (2002) 201-206.
43. Inglezakis V.J., Pouloupoulos S.G., *Adsorption, ion exchange and catalysis*, Elsevier (2006).
44. Iftikhar, A. R., Bhatti, H. N., Hanif, M. A, & Nadeem, R., Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3) (2009), 941-947.
45. Jüttner, K., Galla, U., Schmieder, H., Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochem Acta*, 45(2000), 2575-2594.
46. Jenkins BM, Bakker RR, Wei JB. On the Properties of Washed Straw. *Biomass Bioenergy* (1996); 10(4): 177-200.
47. Jenkins B, Mannapperuma JD, Bakker RR. Biomass Leachate Treatment by Reverse Osmosis. *Fuel Proc Technol* (2003); 81: 223-246.
48. Krishnani K.K., Xiaoguang M.X., Christodoulatos C., Boddu V.M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk, *Journal of Hazardous Materials* 153(2008), 1222–1234.
49. Kivaisi, A.: The potential of constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review, - *Ecological Engineering*, Vol 16, (2001), pp. 545–560.
50. Larous S., Meniai A., Lehocine M. B. ; Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust, *Desalination* 185 (2005) 483-490.
51. Lu S., Gibb S. W., Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1509-1517.
52. Liang, S., Guo, X., Feng, & N., Tian, Q. , Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3)(2010), 756-762.

53. Lee, L. Y., Lee, X. J., Chia, P. C., Tan, K. W., Gan, S. Utilisation of *Cymbopogon citratus* (lemon grass) as biosorbent for the sequestration of nickel ions from aqueous solution: Equilibrium, kinetic, thermodynamics and mechanism studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2014), 1764-1772.
54. Landaburu-Aguirre J, Garcia V., Pongracz E., Keiski R.L., The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments, *Desalination* 24 (2009) 262-269.
55. Munagapati V.S., Yarramuthi V., Nadavala S.K., Alla, S.R., Abburi K.: Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, - *Chemical Engineering Journal*, Vol 157, No 2-3, (2010), pp. 357–365.
56. Mohsen-Nia M., Montazeri P., Modarress H., Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, *Desalination* 217 (2007) 276-281.
57. Mohan D., Pittman C.U. Jr., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review, *J. Hazard Mater* 142 (2007) 1-53.
58. Matijašević, S., & Daković, A., Adsorption of Uranyl Ion on Acid – Modified Zeolitic Mineral Clinoptilolite. *Chemical Industry* 63(2009), 407–414.
59. Naiya TK, Chowdhury P, Bhattacharya AK, Das SK. Sawdust and Neem Bark as low-cost Natural Biosorbent for Adsorptive Removal of Zn(II) and Cd(II) Ions from Aqueous Solutions. *ChemEng J* (2009); 148: 68–79.
60. Ngah W.S.W., Hanafiah , M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3935-3948.
61. Nataraj S.K., Hosamani K.M. , Aminabhavi T.M, Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal, *Desalination* 217 (2007) 181-190.
62. Oyaro N., Juddy O., Murago E.N.M., Gitonga E., The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya, *Int.J. Food Agric. Environ.* 5 (2007) 119-121.

63. Ofomaja A. E. Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresource Technology*, 101(15) (2010), 5868-5876.
64. Panda C.G., Das K.S., Guha K.A. Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativus*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 62(2008), 173-179.
65. Prieto, F., Barrado, E., Vega, M., & Deban, L. Measurement of electrical conductivity of wastewater for fast determination of metal ion concentration. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(8)(2001), 1321–1324.
66. Pavasant P., Apiratikul R., Suthiparinyanont P., Sungkhum V., Wattanachira S., Marhaba T.F., Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Canlerpa lentillifera*, *Bioresour. Technol.* 97 (2006), 2321-2329.
67. Pan J.H., Lin R.X., Tang , H.X. Surface reaction of *Bacillus cereus* biomass and its biosorption for lead and copper ions, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 403-408.
68. Pacović N., *Hidrometalurgija*, 1980.
69. Paulino A.T. , Minasse F.A.S., Guilherme M.R., Reis A.V. , Muniz E.C., Nozaki J., Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, *J. Colloid Interface Sci.*, 301 (2006) 479-487.
70. *PIRAMID Design Guidelines v. 1.0 Sept. 2003.*
71. Srinivasa Rao, P., Reddy, K. V. N. S. S., Kalyar, S., & Krishuchiah, A. Comparative sorption of copper and nickel from aqueous solutions by natural neem (*Azadirachta indica*) sawdust and acid treated sawdust. *Wood Science Technology*, 41(2007), 427- 442.
72. Schiewer S., Volesky B., Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metal ions and protons, *Environ. Sci. Technol.* 31 (7) (1997) 2478–2485
73. Shukla, A., Zhang, Y., Dubey, P., Margrave, J. L., Shujla, S., The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1-2) (2002), 137-152.

74. Saddawi A, Jones JM, Williams A, Le Coeur C. Commodity Fuels from Biomass through Pretreatment and Torrefaction: Effect of Mineral Content on Torrefied Fuel Characteristics and Quality. *Energ Fuel* (2012); 26: 6466-6474.
75. Shek T-H., Ma A., Lee V.K.C., McKay G., Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin, *Chemical Engineering Journal* 146 (2009), 63-70.
76. Souri M., Gammondi I., Ovada H.B., Mora L., Jouenne T., Jaffrezic-Renault N., Dejous C., Othmane A., Duncan A.C., Escherichia coli-functionalized magnetic nanobeads as an ultrasensitive biosensor for heavy metals, *Proced. Chem.* 1 (2009) 1027-1030.
77. Schiewer S., Volesky B., Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 3049-3058.
78. Sarin V., Pant K.K., Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, *Bioresour. Technol.*, 97 (2006) 15-20.
79. Singh K.K., Talat M., Hasan S.H., Removal of lead from aqueous solution by agricultural waste maize bran, *Bioresour. Technol.*, 97 (2006) 2124-2130.
80. Stanković, V., *Uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda. Predavanje po pozivu od strane Saveza inženjera kemije Hrvatske, Zagreb, 2014).*
81. Stanković, V., Božić, D., Gorgievski, M., & G. Bogdanović., Heavy metal ions adsorption from mine waters by sawdust. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 15(4)(2009), 237–249.
82. Stanković, V., Gorgievski, M., Božić, D., Cross-flow leaching of alkali and alkaline-earth metals from sawdust and wheat straw - Modelling of the process, *Biomass and bioenergy*, 88 (2016) 17-23.
83. Stanković, V., *Fenomeni prenosa i operacije u metalurgiji 2, (1998).*
84. Šćiban, M., Klačnja, M., & Škrbić, B., Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2006), 266–271.

85. Šćiban M , Radetić B, Kevresan Z, Klašnja M; Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 402–409.
86. Taty-Costodes V.C., Fauduet H., Porte C., Ho Y.S.,; *J. Hazard. Mater.* B123 (2005) 135-144.
87. Tofan L., Padurarm C., Bilbia D., Rotorin M., Thermal power plants ash as sorbent for the removal of Cu (II) and Zn (II) ions from wastewaters, *J.Hazard. Mater.*156 (2008) 1-8.
88. Unnitham, M. R., & Anirudham, T. S., The kinetics and thermodynamics of sorption of chromium(VI) onto the iron(III) complex of a car-boxylated polyacrilamide-grafted sawdust. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(2001), 2693-2701.
89. Vaccaro S. Demineralization and Desulfurization Process to Generate Clean Coal. *ChemEng Trans* (2010); 21: 1489-1494.
90. Vieira, R.H., Volesky, B. Biosorption: a solution to pollution, *Int. Microbiology*, 3(2000), 17–24.
91. Villaescusa, I., Fiol, N. Removal of copper and nickel ions from aqueous solution by grape stalks wastes. *Water Research*, 38(2004), 992-1002.
92. Volesky B., Holan Z.R., Biosorption of heavy metals, *Biotechnolog. Prog.* 1 (1995) 235-250.
93. Wu, Y. H., Mi, X. M., Jiang, L., Li, B., Feng, S. X. Equilibrium, kinetics and thermodynamics study on biosorption of Cr(VI) by fresh biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(3) (2011), 895-901.
94. Wu F., Tseng R., Juang R., Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye–chitosan systems, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 366-373.

95. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., & Shukla, S. S. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption- removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, 80(2000), 33–42.
96. Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S.S.; *J. Hazard. Mater.* B84 (2001) 83-94.
97. Yao L., Ye Z.F., Tong M.P., Lai P., Ni J.R., Removal of Cr³⁺ from aqueous solution by biosorption with aerobic granules., *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009), 250-255.
98. Yalcin N., Sevinc V., *Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks*, *Carbon* 38 (2000), 1943-1945.
99. Yuvarajaa, G., Krishnaiahb, N., Subbaiahc, M. V., Krishnaiah, A. Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114(2014), 75-81.
100. Zhang, W., & Yan, H. Removal of Dyes from Aqueous Solutions by Straw Based Adsorbents: Batch and Column Studies. *Chemical Engineering Journal*, 168(2011b), 1120-1127.

9. BIOGRAFIJA

Ime i prezime: Dragana Božić

Adresa: ul. Mikloš Radnoti 4, 19210 Bor

Telfon: 030/439693; 064/1762939

E-mail: dragana.bozic@irmbor.co.rs

Obrazovanje i stručno usavršavanje:

Dragana Božić rođena je 01.04.1980. godine u Boru (Srbija), gde je završila osnovnu školu i Gimnaziju Bora Stanković. Upisala je Tehnički fakultet u Boru (studijski program Metalurško inženjerstvo), 1999.godine. Na Tehničkom fakultetu u Boru, na studijskom programu Metalurško inženjerstvo, diplomirala je 2006. godine sa prosečnom ocenom 7.61/10 i ocenom 10/10 na diplomskom radu i time stekla zvanje dipl.inž.metalurgije. U periodu od maja 2008.godine do maja 2009 godine volontirala je na Tehničkom fakultetu u Boru nakon čega je dobila sertifikat o pohađanom projektu Pripravnici – Volonteri finansiran od strane Nacionalne službe za zapošljavanje. Nakon završenih osnovnih akademskih studija i položenog pripravničkog rada, oktobra 2009. godine, upisala je doktorske akademske studije na studijskom programu Metalurško inženjerstvo na Tehničkom fakultetu u Boru. Od 1.1.2011 radi u Institutu za Rudarstvo i Metalurgiju kao istraživač saradnik gde je angažovana na projektima koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja: Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda – evidencioni broj projekta TR34024, Razvoj novih inkapsulacionih i enzimskih tehnologija za proizvodnju biokatalizatora i biološki aktivnih komponenata hrane u cilju povećanja njene konkurentnosti, kvaliteta i bezbednosti – evidencioni broj projekta III46010.

Takođe je angažovana i na Projektu između Republike Srbije i Japana pod nazivom "Istraživanje na uvođenju integralnog sistema upravljanja rudničkim otpedom" ("Research on the integration system of spatial environment analyses and advanced metal recovery to ensure sustainable resource development").

Majka je jednog deteta.

Istraživačka interesovanja:

Oblasti interesovanja – adsorpcija jona metala iz vodenih rastvora korišćenjem prirodnih adsorbenasa, eventualna praktična primena otpadnih bio-materijala kao zamena komercijalnih adsorbenasa u cilju prečišćavanja otpadnih voda od jona teških metala.

Kandidat je autor i koautor 6 radova (111 *citata u 105 dokumenta*) publikovanih u međunarodnim časopisima kategorisanim prema JCR-listi (*podaci prema SCOPUS-u od 10.05. 2016. godine*), 6 radova publikovanih u nacionalnim časopisima kategorije M50, 32 saopštenja sa konferencija međunarodnog značaja kategorije M30, 8 saopštenja nacionalnog značaja kategorije M60, kao i dva tehnička rešenja kategorije M82.

10. PUBLIKOVANI I SAOPŠTENI RADOVI IZ OKVIRA DISERTACIJE

RADOVI U VRHUNSKIM MEĐUNARODNIM ČASOPISIMA (M21):

1. **D.Božić**, V.Stanković, M. Gorgievski, G.Bogdanović, R. Kovačević, Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 684-692.
2. M. Gorgievski, **D.Božić**, V.Stanković, G.Bogdanović, Copper electrowinning from acid mine drainage: A case study from the closed mine “Cerovo”, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 716-721.
3. M. Gorgievski, **D.Božić**, V.Stanković, N. Štrbac, S. Šerbula, Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions biosorption using wheat straw, *Ecological Engineering*, 58 (2013) 113-122.
4. **D.Božić**, M. Gorgievski, V.Stanković, N. Štrbac, S. Šerbula, N. Petrović, Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust – Kinetics, mechanism and equilibrium of the process, *Ecological Engineering*, 58 (2013) 202-206.
5. V. Stanković, M. Gorgievski, **D. Božić**, Cross-flow leaching of alkali and alkaline-earth metals from sawdust and wheat straw - Modelling of the process, *Biomass and bioenergy*, 88 (2016) 17-23.

RADOVI PUBLIKOVANI U MEĐUNARODNIM ČASOPISIMA (M23):

1. V. Stanković, **D. Božić**, M. Gorgievski, G. Bogdanović, Heavy metal ions adsorption from mine waters by sawdust, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 15 (4) (2009) 237-249.

RADOVI PUBLIKOVANI U NACIONALNIM ČASOPISIMA (M52):

1. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, V. Trujić, Adsorpcija jona bakra korišćenjem trine bukve, *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu* 20, Leskovac, (2011) 27-34.
2. M. Gorgievski, **D. Božić**, V. Stanković, V. Trujić, Biosorpcija jona bakra korišćenjem pšenične slame kao adsorbensa, *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu* 20, Leskovac, (2011) 35-43.

3. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić**, V. Stanković, D. Živković, Removal of nickel ions from synthetic solutions using wheat straw and beech sawdust, *Ecologica* 21 (74) (2014) str.267-271.

RADOVI SAOPŠTENI NA MEĐUNARODNIM SKUPOVIMA ŠTAMPANI U CELINI (M33):

1. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, G. Bogdanović, R. Kovačević, Removal of heavy metals from mine waters by adsorption on sawdust, *Proceedings, 40th International October Conference on Mining and Metallurgy, Sokobanja, Serbia, (2008)* 277 - 284.
2. M. Gorgievski, **D.Božić**, V.Stanković, G.Bogdanović, Copper electrowinning from seepages of closed mine "Cerovo", *Proceedings, 40th International October Conference on Mining and Metallurgy, Sokobanja, Serbia (2008)* 386 - 392.
3. V. Cvetanovski, **D. Božić**, M. Gorgievski, M. Šteharnek, V. Stanković, Electroplating plants rinse waters treatment by column adsorption onto wheat straw, *Proceedings, XVIII International Scientific and Professional Meeting "Ecological Truth" ECO-IST'10, Spa Junaković, Apatin, Serbia, (2010)* 366-371.
4. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, Column adsorption of copper, zinc and nickel ions onto beech sawdust and wheat straw, *Proceedings, 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2010)* 78-81.
5. **D. Božić**, M. Gorgievski, Ljubiša Mišić, Vlastimir Trujić, Adsorption of zinc ions onto beech sawdust, *1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, Zaječar, Serbia, (2011)* 136-141.
6. M. Gorgievski, **D. Božić** Ljubiša Mišić, Vlastimir Trujić, Adsorption of zinc ions onto wheat straw, *1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, Zaječar, Serbia, (2011)* 158-163.
7. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, N.Štrbac, S. Dragulović, Z. Stanojević-Šimšić, Z. Ljubomirović, Adsorption of nickel ions onto beech sawdust, *Proceedings, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2011)* 396-399.
8. **ZD. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, N.Štrbac, S. Dragulović, Beech sawdust and wheat straw as natural adsorbents for the adsorption of zinc ions from synthetic solution, *Proceedings, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2012)* 603-606.
9. M. Gorgievski, **D. Božić**, V. Stanković, N.Štrbac, S. Dragulović, Wheat straw as an adsorbent for nickel ions adsorption from synthetic solutions, *Proceedings, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2012)* 613-616.
10. **D. Božić**, N. Štrbac, M. Gorgievski, V. Stanković, Column adsorption of zinc ions onto beech sawdust and wheat straw, *45th International October Conference on*

- Mining and Metallurgy, Bor, Serbia, (2013), Proceedings, pp.668-671 (ISBN 978-86-6305-012-9).
11. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić**, V. Stanković, D. Živković, Removal of copper ions from aqueous solution by wheat straw and beech sawdust, XXII International Conference "Ecological Truth" ECO-IST'14, 10-13 June 2014, Hotel "Jezero", Bor Lake, Bor, Serbia, Proceedings, pp. 271-276, (ISBN 978-86-6305-021-1).
 12. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić**, V. Stanković, M. Cakić, Column adsorption of nickel ions from aqueous solution using wheat straw and beech sawdust, 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, 01-04 October 2014, Bor, Lake, Bor, Serbia, Proceedings, pp. 469-472, (ISBN 978-86-6305-026-6).
 13. **D. Božić**, N. Štrbac, M. Gorgievski, V. Stanković, Adsorption of copper and nickel ions onto beech sawdust as an adsorbent, 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, 04-06 October 2015, Bor, Lake, Bor, Serbia, Proceedings, pp. 379-382, (ISBN 978-86-7827-047-5).
 14. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić** and V. Stanković, The adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ ions from synthetic solutions using low cost biosorbent wheat straw, XXIII International Conference "Ecological truth " Eco-Ist'15, 17-20 June 2015, Hotel "Putnik", Kopaonik, Serbia, Proceedings, 343-348, (ISBN 978-86-6305-032-7).
 15. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić** and V. Stanković, D. Živković, Utilisation of wheat straw as biosorbent for the removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions from synthetic solutions, X International Symposium on Recycling Technologies and Sustainable Development, 4-7 November 2015, Hotel "Albo" Bor, Serbia, 74-79, (ISBN 978-86-6305-037-2).

RADOVI SAOPŠTENI NA MEĐUNARODNIM SKUPOVIMA ŠTAMPANI U IZVODU (M34):

1. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, Sawdust as an adsorbent for the copper ions adsorption, Proceedings, 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Slovakia, (2010) 109.
2. M. Gorgievski, **D. Božić**, V. Stanković, Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption onto wheat straw, Proceedings, 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Slovakia, (2010) 110.
3. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, The adsorption of copper ions onto beech sawdust, Book of abstracts, 9th Symposium Novel Technologies and Economic Development, Leskovac, (2011) 149.
4. M. Gorgievski, **D. Božić**, V. Stanković, Biosorption of copper ions onto wheat straw, The adsorption of copper ions onto beech sawdust, Book of abstracts, 9th Symposium Novel Technologies and Economic Development, Leskovac, (2011) 148.

5. **D. Božić**, M. Gorgievski, Ljubiša Mišić, Vlastimir Trujić, Adsorption of zinc ions onto beech sawdust, 1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, Zaječar, Serbia, (2011) 136-141
6. M. Gorgievski, **D. Božić** Ljubiša Mišić, Vlastimir Trujić, Adsorption of zinc ions onto wheat straw, 1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, Zaječar, Serbia, (2011) 158-163.
7. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić**, V. Stanković, D. Živković, Removal of nickel ions from synthetic solutions using wheat straw and beech sawdust, International Scientific Conference on Sustainable Economy and the Environment, Beograd, 23-25. april, 2014, Book of Abstracts, p.148 (ISBN 978-86-89061-05-5).

RADOVI SAOPŠTENI NA NACIONALNIM SKUPOVIMA ŠTAMPANI U CELINI (M63):

1. **D. Božić**, V. Stanković, M. Gorgievski, G. Bogdanović, Adsorpcija jona bakra u koloni sa trinom kao adsorbensom, Zbornik radova, Ekološka istina, Kladovo (2009) 133-136.
2. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, G. Bogdanović, Adsorpcija jona teških metala korišćenjem trine kao adsorbensa, Zbornik radova, Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Kladovo (2009) 352-355.
3. M. Gorgievski, **D. Božić**, V. Stanković, G. Bogdanović, Adsorpcija jona bakra sa pšeničnom slamom kao adsorbensom, Zbornik radova, Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Kladovo (2009) 356-359.
4. J. V. Kalinović, **D. Božić**, V. Stanković, M. Gorgievski, S. M. Šerbula, T. S. Klinović, A. A. Ilić, R. Stamenkovski, Adsorption of Pb²⁺ ions from synthetic solutions on the beech sawdust, III International Symposium "Mining 2012", Zlatibor, Serbia, (2012) 467-472.
5. T. S. Klinović, **D. Božić**, V. Stanković, M. Gorgievski, S. M. Šerbula, A. A. Ilić, J. V. Kalinović, V. Cvetanovski, Adsorption of Pb²⁺ ions from synthetic solutions on wheat straw, III International Symposium "Mining 2012", Zlatibor, Serbia, (2012) 480-484.

Navedeni radovi su urađeni u okviru projekta br. TR34024 i III46010 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Драгана Божић

број индекса 7/09

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Адсорпција јона тешких метала из водених раствора коришћењем трине листопадних врста дрвета као адсорбенса

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Бору, 23.06.2016

Божић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Драгана Божић

Број индекса 7/09

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада Адсорпција јона тешких метала из водених раствора
коришћењем трине листопадних врста дрвета као адсорбенса

Ментор проф др Нада Штрбац

Потписани Драгана Божић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Бору, 23.06.2016.

Божић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Адсорпција јона тешких метала из водених раствора коришћењем трине листопадних врста дрвета као адсорбенса

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Бору, 23.06.2016.

Александар