



UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU



Nena D. Velinov

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I
PRIMENA BIOSORBENATA NA BAZI
RAZLIČITIH LIGNO-CELULOZNIH
MATERIJALA HEMIJSKI
MODIFIKOVANIH POMOĆU Al_2O_3**

Doktorska disertacija

Niš, 2019.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS
DEPARTMENT OF CHEMISTRY



Nena D. Velinov

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
APPLICATION OF BIOSORBENTS
BASED ON DIFFERENT
LIGNOCELLULOSIC MATERIALS
CHEMICALLY MODIFIED WITH Al_2O_3**

Doctoral dissertation

Niš, 2019.

MENTOR:

dr Aleksandar Bojić, redovni profesor

Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Vlada Veljković, redovni profesor

Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu

dr Aleksandra Zarubica, redovni profesor

Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

dr Miljana Radović Vučić, naučni saradnik

Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

dr Miloš Kostić, naučni saradnik

Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

Datum odbrane _____



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални / графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Нена Д. Велинов
Ментор, МН:	Александар Љ. Бојић
Наслов рада, НР:	СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА БИОСОРБЕНАТА НА БАЗИ РАЗЛИЧИТИХ ЛИГНО-ЦЕЛУЛОЗНИХ МАТЕРИЈАЛА ХЕМИЈСКИ МОДИФИКОВАНИХ ПОМОЋУ Al_2O_3
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	српски
Земља публиковања, ЗП:	Република Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2019.
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	9 поглавља; 169 страна; 235 цитата; 22 табеле; 80 слика
Научна област, НО:	Хемија
Научна дисциплина, НД:	Примењена хемија
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	биосорпција, лигно-целулозна биомаса, алуминијум, хемијска модификација, тешки метали, органски полутанти, кинетика, термодинамика, сорпциона равнотежа
УДК	543.544-414.7 + [547.458.84 + 666.762.11]
Чува се, ЧУ:	библиотека
Важна напомена, ВН:	Дисертација је део истраживања у оквиру пројекта ТР 34008 МПНТР РС. Експериментални део је рађен у Лабораторији за примењену и хемију животне средине, Департман за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу. Неке анализе су вршене на Факултету за природне и техничке науке, Универзитет у Гриничу, Енглеска и Технолошком факултету у Лесковцу, Универзитет у Нишу.

Извод, ИЗ:	Циљ ове докторске дисертације је био развој нових биосорбената хемијском модификацијом различитих лигно-целулозних материјала помоћу Al_2O_3 . Коришћене су три лигно-целулозне биомасе различитог порекла: отпадна струготина храстовог дрвета и две врсте агро-индустријског отпада (кора нејестиве бундеве и коштица шљиве). Поред повећања сорпционог капацитета и проширења спектра полутаната, овај поступак модификације је омогућио превазилажење разлика у пореклу и саставу лигно-целулозних биомаса, при чему коначни материјали имају исте сорпционе карактеристике. Хемијска модификација лигно-целулозних материјала помоћу Al_2O_3 доводи до стварања нових специфичних активних центара на површини биосорбента, за које се могу везати различити типови полутаната (катјонски, анјонски и неполарни). Анализом основних параметара сорпционог процеса утврђени су оптимални услови за уклањање полутаната из воде појединачно и симултано у смеши.
Датум прихватања теме, ДП:	24.05.2017.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	Председник: Члан: Члан: Члан: Члан, ментор:



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	monograph
Type of record, TR :	textual / graphic
Contents code, CC :	doctoral dissertation
Author, AU :	Nena D. Velinov
Mentor, MN :	Aleksandar Lj. Bojić
Title, TI :	SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF BIOSORBENTS BASED ON DIFFERENT LIGNOCELLULOSIC MATERIALS CHEMICALLY MODIFIED WITH Al ₂ O ₃
Language of text, LT :	serbian
Language of abstract, LA :	english
Country of publication, CP :	Serbia
Locality of publication, LP :	Serbia
Publication year, PY :	2019
Publisher, PB :	author's reprint
Publication place, PP :	Niš, Višegradaska 33.
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	9 chapters; 169 pages; 235 refereces; 22 tables; 80 pictures
Scientific field, SF :	Chemistry
Scientific discipline, SD :	Applied Chemistry
Subject/Key words, S/KW :	biosorption, lignocellulosic biomass, aluminium, chemical modification, heavy metals, organic pollutants, kinetics, thermodynamics, sorption equilibrium
UC	543.544-414.7 + [547.458.84 + 666.762.11]
Holding data, HD :	library
Note, N :	This dissertation is a part of the research performed within the Grant No. TR 34008. The experimental part of this thesis was done in the Laboratory for applied and industrial chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš. Some analyses were done at the Faculty of Engineering and Science, University of Greenwich, UK and the Faculty of Technology in Leskovac, University of Niš.

Abstract, AB :	The aim of this doctoral dissertation is the synthesis of new biosorbents by chemical modification of various lignocellulosic materials with Al ₂ O ₃ . Three lignocellulosic biomasses of different origin were used: waste oak wood chips and two types of agro-industrial waste (gourd shell and plum stone). In addition, to increase sorption capacity and the ability for removal of different types of pollutants, chemical modification overcome the differences in the origin and composition of lignocellulose biomasses and the final materials have the same sorption characteristics. The chemical modification of lignocellulosic materials with Al ₂ O ₃ leads to the creation of new specific active centers on the surface of the biosorbent, where different types of pollutants can be bound (cationic, anionic and nonpolar). By analyzing the principal parameters of the sorption process, the optimal conditions for removal of pollutants from water in the single-component solution, and also simultaneously in the multi-component system, were determined.
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	24.05.2017.
Defended on, DE :	
Defended Board, DB :	President: ----- Member: ----- Member: ----- Member: ----- Member, mentor:

Подаци о докторској дисертацији

Ментор:	др Александар Љ. Бојић, редовни професор, Департман за Хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу
Наслов:	Синтеза, карактеризација и примена биосорбената на бази различитих лигно-целулозних материјала хемијски модификованих помоћу Al_2O_3
Резиме:	Циљ ове докторске дисертације је био развој нових биосорбената хемијском модификацијом различитих лигно-целулозних материјала помоћу Al_2O_3 . Коришћене су три лигно-целулозне биомасе различитог порекла: отпадна струготина храстовог дрвета и две врсте агро-индустријског отпада (кора нејестиве бундеве и коштица шљиве). Поред повећања сорпционог капацитета и проширења спектра полутаната, овај поступак модификације је омогућио превазилажење разлика у пореклу и саставу лигно-целулозних биомаса, при чему коначни материјали имају исте сорпционе карактеристике. Хемијска модификација лигно-целулозних материјала помоћу Al_2O_3 доводи до стварања нових специфичних активних центара на површини биосорбента, за које се могу везати различити типови полутаната (катјонски, анјонски и неполарни). Анализом основних параметара сорпционог процеса утврђени су оптимални услови за уклањање полутаната из воде појединачно и симултано у смеши.
Научна област:	Хемија
Научна дисциплина:	Примењена хемија
Кључне речи:	биосорпција, лигно-целулозна биомаса, алуминијум, хемијска модификација, тешки метали, органски полутанти, кинетика, термодинамика, сорпциона равнотежа
УДК:	543.544-414.7 + [547.458.84 + 666.762.11]
CERIF класификација :	П 003
Тип лиценце Креативне заједнице:	CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor: dr Aleksandar Lj. Bojić, Full Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš

Title: Synthesis, characterization and application of biosorbents based on different lignocellulosic materials chemically modified with Al₂O₃

Abstract: The aim of this doctoral dissertation is the synthesis of new biosorbents by chemical modification of various lignocellulosic materials with Al₂O₃. Three lignocellulosic biomasses of different origin were used: waste oak wood chips and two types of agro-industrial waste (gourd shell and plum stone). In addition, to increase sorption capacity and ability for removal of different types of pollutants, chemical modification overcome the differences in the origin and composition of lignocellulose biomasses and the final materials have the same sorption characteristics. The chemical modification of lignocellulosic materials with Al₂O₃ leads to the creation of new specific active centers on the surface of the biosorbent, for which different types of pollutants can be bound (cationic, anionic and nonpolar). By analysing of the principal parameters of the sorption process, the optimal conditions for removal of pollutants from water in single-component solution, and also simultaneously in multi-component system, were determined.

Scientific Field: Chemistry

Scientific Discipline: Applied Chemistry

Key Words: biosorption, lignocellulosic biomass, aluminium, chemical modification, heavy metals, organic pollutants, kinetics, thermodynamics, sorption equilibrium

UDC: 543.544-414.7 + [547.458.84 + 666.762.11]

CERIF Classification : P 003

Creative Commons License Type: **CC BY-NC-ND**

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji su rađena u Laboratoriji za primenjenu i hemiju životne sredine, Departmana za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, u okviru istraživačkog projekta TR 34008 „Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda” Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Neizmerno se zahvaljujem svom mentoru dr Aleksandru Bojiću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu na savetima i nesebičnoj stručnoj pomoći i podršci koju mi je pružio tokom izrade ove disertacije, ali i tokom celokupnog studiranja.

Zahvaljujem se članovima Komisije: dr Vladi Veljkoviću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, dr Aleksandri Zarubici, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, dr Miljani Radović Vučić, naučnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu i dr Milošu Kostiću naučnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, na korisnim savetima, pomoći i sugestijama tokom izrade ove disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Jeleni Mitrović, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu i kolegi Slobodanu Najdanoviću, istraživaču saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, na stručnoj i tehničkoj pomoći i korisnim savetima koji su doprineli kvalitetu ovog rada.

Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima i sestri na podršci, pomoći, strpljenju i razumevanju tokom školovanja.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1 Zagađenje voda organskim i neorganskim polutantima	6
2.1.1 Organski polutanti	7
2.1.1.1 Reaktivna plava 19	8
2.1.1.2 Ciprodinil	9
2.1.2 Neorganski polutanti	10
2.1.2.1 Bakar (Cu)	11
2.2 Prečišćavanje voda	15
2.2.1 Sorpcioni procesi	16
2.2.2 Ligno-celulozni biosorbenti	19
2.2.2.1 <i>Lagenaria siceraria</i>	22
2.2.2.2 <i>Quercus robur</i> L.	23
2.2.2.3 <i>Prunus domestica</i> L.	25
2.2.3 Kinetika sorpcionih procesa	26
2.2.3.1 Reakcioni kinetički modeli	27
Model pseudo-prvog reda	27
Model pseudo-drugog reda	28
2.2.3.2 Difuzioni kinetički modeli	28
Model difuzije unutar čestica	28
Krastilov difuzioni model	29
2.2.4 Ravnoteža sorpcionih procesa	30
2.2.4.1 Dvoparametarske sorpcione izoterme	31
Lengmirova sorpciona izoterma	31
Frojdlihova sorpciona izoterma	32
2.2.4.2 Troparametarske sorpcione izoterme	33
Šipsova sorpciona izoterma	33
2.2.5 Termodinamika sorpcije	33
3. EKSPERIMENTALNI DEO	37
3.1 Sinteza biosorbenata pomoću Al_2O_3 (LC-Al_2O_3)	38
3.2 Reagensi i metode	39
3.3 Ispitivanje sorpcione efikasnosti dobijenih biosorbenata	40
3.4 Optimizacija parametara sinteze	41
3.5 Karakterizacija biosorbenta	41
3.5.1 Hemijska i acido-bazna analiza LC- Al_2O_3 biosorbenta	41
3.5.1.1 Određivanje sadržaja celuloze	41
3.5.1.2 Određivanje sadržaja lignina	42
3.5.1.3 Određivanje sadržaja vlage	42
3.5.1.4 Određivanje sadržaja pepela	43
3.5.1.5 Određivanje sadržaja aluminijuma	43

3.5.1.6	Određivanje pH suspenzije (pH_{sus})	43
3.5.1.7	Određivanje pH nultog naelektrisanja (pH_{pzc})	44
3.5.1.8	Određivanje sadržaja kiseoničnih kiselih funkcionalnih grupa	44
3.5.1.9	Infracrvena spektroskopska analiza	44
3.5.2	Fizička karakterizacija	45
3.5.2.1	Određivanje specifične površine i poroznosti	45
3.5.2.2	Skenirajuća elektronska mikroskopija	45
3.5.2.3	Energetska disperzna spektroskopska analiza	45
3.5.2.4	Rendgenska difrakciona analiza	46
3.6	Primena biosorbenta za uklanjanje polutanata	46
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	49
4.1	Ispitivanje sorpcione efikasnosti dobijenih biosorbenata	50
4.2	Optimizacija parametara sinteze	52
4.2.1	Uticaj koncentracije rastvora NaOH tokom baznog tretmana sinteze biosorbenata	52
4.2.2	Uticaj koncentracije rastvora $Al(NO_3)_3$ na hemijsku modifikaciju biosorbenta	54
4.3	Fizičko-hemijska karakterizacija LC-Al_2O_3 biosorbenta	56
4.3.1	Analiza hemijskog sastava sorbenata	57
4.3.2	Acido-bazna analiza sorbenata	58
4.3.3	SEM analiza	61
4.3.4	EDS analiza	63
4.3.5	XRD analiza	64
4.3.6	FTIR analiza	65
4.3.7	Analiza teksturalnih karakteristika	68
4.4	Primena LC-Al_2O_3 biosorbenta za uklanjanje polutanata	70
4.4.1	Uticaj kontaktnog vremena	70
4.4.2	Uticaj pH vrednosti rastvora	73
4.4.3	Uticaj temperature	77
4.4.4	Uticaj doze biosorbenta	80
4.4.5	Uticaj veličine čestica biosorbenta	83
4.4.6	Uticaj početne koncentracije polutanata	85
4.4.7	Uticaj hidrodinamičkih uslova	93
4.4.8	Simultano uklanjanje polutanata u smeši	98
4.5	Kinetika sorpcije	102
4.5.1	Reakciona kinetika	103
4.5.2	Difuziona kinetika	109
4.6	Ravnoteža sorpcije	117
4.6.1	Lengmirova izoterma	124
4.6.2	Frojdlihova izoterma	126
4.6.3	Sipsova izoterma	127
4.7	Termodinamika sorpcije	128
5.	ZAKLJUČAK	132
6.	LITERATURA	136

7. BIOGRAFIJA	156
8. BIBLIOGRAFIJA	158
9. IZJAVE AUTORA	165

1. Uvod

Voda je najvažniji makronutrijent, koji učestvuje u nizu vitalnih funkcija u našem organizmu i omogućava život na zemlji. Osnovni globalni izazov u svetu je da u 21. veku imamo kvalitetnu pijaću vodu. Čista i nezagađena voda je osnovna potreba svih živih organizama. Preko 70 % zemljine kore je prekriveno vodom, ali primenom svetskih standarda o dozvoljenim koncentracijama zagađujućih supstanci u njoj, manje od 1 % ispunjava uslove kvalitetne pijaće vode po važećim svetskim standardima (Lofrano, 2012; WHO, 2011). Kvalitet vode se godinama pogoršava usled antropogenih aktivnosti, porasta populacije, neplanske urbanizacije, brze industrijalizacije i nemarnog korišćenja resursa prirodnih voda. Osnovni izvor zagađenja voda predstavljaju otpadne industrijske, poljoprivredne i komunalne vode. Teški metali, organska jedinjenja i mikroorganizmi, prisutni čak i u tragovima, mogu biti veoma opasni po zdravlje ljudi, vodenih organizama i životne sredine uopšte. Ovakav globalni problem je izazvao potrebu za pronalaženje moćnog, ekonomičnog i ekološkog postupka za uklanjanje zagađujućih supstanci iz voda (Lofrano, 2012).

Postoji mnogo postupaka i tehnika različitog stepena efikasnosti koji se koriste u kontroli i smanjenju zagađenja voda izazvanog različitim polutantima, između ostalih, teškim metalima, bojama, pesticidima, đubrivima, organskim kiselinama, halogenim, fenolnim i drugim organskim jedinjenjima (Tchobanoglous i sar., 2003). Za uklanjanje ovih zagađujućih materija primenjuju se različiti postupci, kao što su: precipitacija, ekstrakcija, koagulacija, flokulacija, jonska izmena, reversna osmoza, membranska filtracija, elektrohemijski, foto-elektrohemijski i unapređeni oksidacioni procesi, kao i neke biološke metode (Zhu i sar., 2016). Međutim, ovi postupci često imaju različite nedostatke u pogledu visokih operativnih troškova i troškova održavanja, niske efikasnosti uklanjanja polutanata, stvaranja toksičnog otpadnog mulja i nus-proizvoda, komplikovane procedure i primene (Bhatnagar i sar., 2015). Sa druge strane, sorpcioni procesi su se pokazali kao dobra alternativa za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda imajući u vidu praktičnost i jednostavnost postupka, ekonomičnost i visok stepen efikasnosti (Ali i sar., 2012; Bhatnagar i sar., 2015; Gautam i sar., 2014). Aktivni ugljevi su najčešće primenjivani sorbenti za prečišćavanje voda i uklanjanje širokog spektra različitih polutanata (Lofrano, 2012; Tchobanoglous i sar., 2003). Međutim, upotreba aktivnih ugljeva u tretmanima voda je najčešće ograničena njihovom visokom cenom (Gautam i sar., 2014), što je izazvalo potrebu za pronalaženjem jeftinijih sorbenata koji pokazuju visoku sorpcionu efikasnost.

Za dobijanje jeftinih, efikasnih i ekoloških sorbenata, najveću pažnju su privukli prirodni materijali i biomase, najčešće agro-industrijski ostaci i otpad, koji su lako dostupni u velikim količinama. Imajući u vidu i probleme sa skladištenjem ovih materijala, ovakva ideja ima dvostruku prednost; korišćenje agro-industrijskih sirovina za dobijanje efikasnih biosorbenata omogućava delimično smanjenje agro-industrijskog otpada, a sa druge strane primena dobijenih biosorbenata doprinosi smanjenju zagađenja prirodnih i otpadnih voda (Lofrano, 2012). Ovakve sirovine su pretežno ligno-celuloznog sastava sa specifičnom strukturom i hemijskim osobinama, kao i velikim brojem funkcionalnih grupa odgovornih za vezivanje polutanata (Bhatnagar i sar., 2015). Biosorbenti dobijeni iz otpadnih ligno-celuloznih sirovina pokazuju visoku efikasnost za uklanjanje neorganskih i organskih polutanata iz zagađenih voda (Abdolali i sar., 2014; De Gisi i sar., 2016; Singh i sar., 2018; Zhou i sar., 2015). Ovaj postupak prečišćavanja voda za sada ima malu komercijalnu primenu, ali imajući u vidu sve ekonomske i ekološke koristi, očekuje se potencijalna primena u skorijoj budućnosti.

Osnovne hipoteze ove doktorske disertacije su:

- (i) razvoj novog postupka za sintezu biosorbenata iz jeftinih i lako dostupnih ligno-celuloznih sirovina, koji će omogućiti prevazilaženje razlika u poreklu i sastavu polazne biomase, u cilju dobijanja materijala identičnih karakteristika,
- (ii) kreiranje biosorbenta, hemijskom modifikacijom pomoću Al_2O_3 , sposobnog da iz zagađenih voda efikasno uklanja širok spektar polutanata značajno različite prirode: katjonskih, anjonskih i nepolarnih.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je razvoj novog biosorbenta hemijskom modifikacijom različitih ligno-celuloznih materijala pomoću Al_2O_3 . Korišćene su tri ligno-celulozne biomase različitog porekla: otpadna strugotina hrastovog drveta i dve vrste agro-industrijskog otpada (kora nejestive bundeve i koštica šljive). Pored povećanja sorpcionog kapaciteta sorbenta i proširenja spektra polutanata, ovaj postupak modifikacije će omogućiti prevazilaženje razlike u poreklu i sastavu ligno-celulozne biomase, pri čemu će konačni materijali biti istih sorpcionih karakteristika. Hemijska modifikacija ligno-celuloznih materijala pomoću Al_2O_3 dovešće do stvaranja novih specifičnih aktivnih centara na površini materijala, za koje se mogu vezati različiti tipovi polutanata (katjonski, anjonski, nepolarni i slabo polarni) u odgovarajućim uslovima.

Naučni ciljevi ove doktorske disertacije su:

- razvoj postupka za sintezu novih biosorbenata hemijskom modifikacijom različitih ligno-celuloznih materijala pomoću Al_2O_3 , koji omogućavaju dobijanje proizvoda istih karakteristika bez obzira na razlike u poreklu i sastavu polaznih biomasa;
- postizanje visokog sorpcionog kapaciteta za vezivanje širokog spektra polutanata značajno različitih fizičko-hemijskih karakteristika, pojedinačno i simultano u smeši;
- mogućnost primene dobijenih biosorbenata u različitim uslovima sredine, koji postoje u realnim komunalnim i industrijskim otpadnim i zagađenim prirodnim vodama.

Imajući u vidu predmetni problem i ciljeve ove doktorske disertacije, predviđeni su sledeći program i metodologija istraživanja:

- izbor različitih jeftinih i lako dostupnih otpadnih ligno-celuloznih sirovina i njihova mehanička i fizičko-hemijska priprema;
- sinteza biosorbenta hemijskom modifikacijom ligno-celuloznih prekursora pomoću Al_2O_3 u optimalnim uslovima;
- upoređivanje efikasnosti uklanjanja polutanata pomoću biosorbenata dobijenih iz tri biomase;
- karakterizacija sintetisanih biosorbenata ispitivanjem teksturalnih i morfoloških osobina površine materijala, analizom elementnog sastava i strukturnog sastava, vrste i udela funkcionalnih grupa, kiselinsko-baznih i drugih svojstava;
- primena dobijenih biosorbenata za uklanjanje odabranih katjonskih, anjonskih i nepolarnih polutanata, pojedinačno i simultano u smeši, iz vodenih model rastvora i optimizacija parametara sorpcionog procesa: kontaktno vreme, početna koncentracija, pH sredine, doza i veličina čestica sorbenta, temperatura i hidrodinamički uslovi;
- definisanje kinetičke, ravnotežne i termodinamičke prirode sorpcionog procesa na dobijenim biosorbentima matematičkim modelovanjem eksperimentalnih rezultata sorpcije;

2. Teorijski deo

2.1 Zagađenje voda organskim i neorganskim polutantima

Zagađenje životne sredine je jedan od najozbiljnijih problema za čovečanstvo i živi svet na zemlji. Problem zagađenja životne sredine je nastao još sa nastankom planete Zemlje, ali je porast zagađenja poprimio globalne razmere sa početkom industrijske revolucije tokom 19. veka (Muralikrishna i Manickam, 2017). Zagađenje životne sredine ne predstavlja problem samo u razvijenim zemljama, već je, takođe, problem i zemalja u razvoju (Rai, 2016).

Faktori kao što su rast stanovništva, tehnološki napredak i urbanizacija dovode do sve većeg iskorišćavanja prirodnih resursa (Muralikrishna i Manickam, 2017). Jedan od najznačajnijih prirodnih resursa je voda. Upotreba vode je znatno porasla poslednjih nekoliko decenija, širom Sveta. To je dovelo do ispuštanja velike količine različitih zagađujućih materija u vodene sisteme (Abdolali i sar., 2014). Glavni izvori zagađenja vode uključuju različite industrije (automobilska, elektronska, tekstilna, zaštita metala, prerada gume, kože, papira, plastike, uglja, prehrambena, petrohemijska i farmaceutska), poljoprivredne aktivnosti (upotreba pesticida i veštačkih đubriva u poljoprivredi, šumarstvu, veterinarstvu i akvakulturi), komunalne vode i druge ekološke i globalne promene (Zhou i sar., 2015).

Utvrđeno je da nekoliko stotina zagađujućih materija kontaminira vodene resurse (Ali i sar., 2012). Najčešće supstance koje zagađuju vodene sisteme su toksični teški metali, zatim organska jedinjenja, kao što su boje, pesticidi, huminske supstance, deterdženti, lekovi i drugi postojani organski polutanti (Abdolali i sar., 2014; Singh i sar., 2018). Ovakve vrste zagađujućih materija uglavnom karakteriše, ne samo postojanost prema hemijskoj ili biološkoj razgradnji, već i visoka ekološka mobilnost i jaka tendencija ka bioakumulaciji u lancu ishrane (Abdolali i sar., 2014).

2.1.1 Organski polutanti

Zagađenje voda organskim supstancama predstavlja sve veći problem za životnu sredinu usled njihove velike raznolikosti i brojnih štetnih posledica po živi svet. Pronađeno je više stotina organskih supstanci koje kontaminiraju vodene resurse i dovode do niza štetnih i toksičnih efekata na akvatične organizme, ali i na čoveka (Zhou i sar., 2015). Različite industrije, kao što su: petrohemijska, farmaceutska, tekstilna, gumarska, kožarska, papira, plastike, hrane, zatim poljoprivredne aktivnosti i upotreba pesticida, kao i komunalne vode, koje sadrže brojne surfaktante, predstavljaju glavne izvore zagađenja organskim polutantima (Džilani i sar., 2012; Njoku i sar., 2014). Većina organskih polutanata izazivaju embriotoksičnost, mutagenost, kancerogenost i teratogenost, a pokazuju i visok stepen bioakumulacije (Abdeen i Mohammad, 2013; Chen i sar., 2011; Valili i sar., 2013). Ove supstance, čak i u vrlo niskim koncentracijama, dovode do oboljenja bubrega, jetre, mozga, reproduktivnih organa i centralnog nervnog sistema (Kohler i sar., 2006; Meyers, 2000). Svetska zdravstvena organizacija je donela stroge propise o maksimalno dozvoljenim koncentracijama organskih zagađujućih materija u vodi (WHO, 2011). Dve velike grupe organskih polutanata koje se često mogu naći u prirodnim i otpadnim vodama su boje poreklom iz industrije i domaćinstva i pesticidi koji se sve više koriste u poljoprivredi.

Boje, kao i sam proces bojenja predmeta, poznate su od davnina, ali je tek u 19. veku sa otkrićem sintetičkih boja, krenula masovna proizvodnja i korišćenje ove grupe organskih jedinjenja (Barnett, 2007). Njihova ogromna upotreba u tekstilnoj industriji dovela je do proizvodnje velike količine otpadnih voda i zagađenja životne sredine ovim polutantima (Mohan i sar., 2007). Godišnje se proizvede preko 7000 t oko 10.000 različitih tekstilnih boja i pigmenata (Robinson i sar., 2001). Tokom procesa bojenja od 1 do 15 % boje putem otpadnih voda dospeva u životnu sredinu (Manna i sar., 2017). Čak i u koncentracijama ispod 1 mg dm^{-3} , tekstilne boje izazivaju obojenje vodenih sistema i čine vodu nepogodnom za upotrebu (Malik i sar., 2007). One mogu da utiču na akvatični biljni svet time što smanjuju prodiranje sunčeve svetlosti kroz vodu, čime se otežava proces fotosinteze, samim tim i rast i razvoj biljaka (Ferreira i sar., 2014). Takođe, boje mogu biti toksične, mutagene i kancerogene po žive organizme. One mogu izazvati ozbiljna oštećenja nekih organa u ljudskom telu (bubrega, reproduktivnog sistema, jetre, mozga i centralnog nervnog sistema) (Adegoke i Bello., 2015; Ferreira i sar., 2014; Kyzas i Kostoglou, 2014). Ligno-celulozni biosorbenti kao

što su: kora kokosa (Umar i sar., 2015), kore pomorandže i limuna (Asgher i Bhatti, 2012a, 2012b), lišće čaja (Madrakian i sar., 2012), su primenjeni za uklanjanje boja iz vodenih sistema.

Pored tekstilnih boja, poslednjih godina ozbiljan ekološki problem je postala i kontaminacija površinskih i podzemnih voda pesticidima. Iako se pesticidi koriste sa namerom da pomognu čoveku, povećanjem prinosa u poljoprivredi, voćarstvu, vinogradarstvu i šumarstvu suzbijanjem štetnih mikroorganizama, njihova velika i nekontrolisana upotreba dovodi do kontaminacije zemljišta (Aktar i sar., 2009; Zhou i sar., 2015). Padavine i navodnjavanje zagađenog zemljišta pesticidima, mogu lako kontaminirati površinske i podzemne vode. Uticaj pesticida na živi svet zavisi od vrste pesticida. Neki pesticidi nadražuju kožu i oči, dok drugi mogu dovesti do ozbiljnog oštećenja bubrega, jetre, endokrinog i nervnog sistema (Aktar i sar., 2009; Ghorab i Khalil, 2016). Pojedini pesticidi su veoma toksični i mogu imati mutagene, teratogene i kancerogene efekte (Ghorab i Khalil, 2016). Za uklanjanje različitih pesticida najčešće su primenjivani aktivni ugljevi dobijeni hemijsko-termičkom modifikacijom ligno-celulozne biomase: ljuska pirinča i ljuska suncokreta za uklanjanje atrazina i alahlora (Rojas i sar., 2014), drveni ugalj za uklanjanje atrazina (Alam i sar., 2000), koštica urme i stabljika banane za uklanjanje bentazona i karbofurana (Salman i sar., 2011a, 2011b; Salman i Hameed, 2010), klip kukuruza za uklanjanje bromopropilata (Ioannidou i sar., 2010), ljuska pirinča i kora kokosa za uklanjanje malationa (Kumar i sar., 2014; Jusoh i sar., 2011).

2.1.1.1 Reaktivna plava 19

Reaktivna plava 19 (RP19), jedinjenje molekulske formule $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$, spada u klasu antrahinonskih reaktivnih tekstilnih boja. Na sobnoj temperaturi je čvrst, plavo-crni prah sa svetlucavim odsjajem, koji se lako rastvara u vodi, pri čemu daje tamno plavo obojen rastvor. Dobija se kondenzacijom 1-amino-4-bromo-2-antrahinonsulfonske kiseline pomoću 3-((sulfoksietil)sulfonyl)anilina. Koristi se za bojenje tekstila i papira. Osnovne osobine, oznake i strukturna formula boje RP19, prikazane su tabeli 2.1 (NTP, 1992).

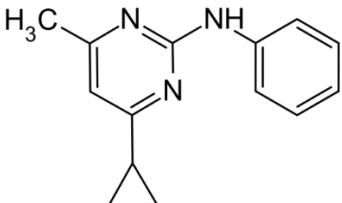
Tabela 2.1 Fizičke i hemijske osobine boje RP19

Oznake i opšte osobine	
Naziv	reaktivna plava 19
IUPAC naziv	dinatrijum-[1-amino-9,10-diokso-4-[3-(2-sulfonatooksietilsulfonil)-anilino]antracen-2-sulfonat]
Molekulska formula	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$
Relativna molekulska masa ($g\ mol^{-1}$)	626,533
CAS broj	121552-61-2
C.I. broj	61200
Fizičke i hemijske osobine	
Boja	plavo-crna
Agregatno stanje	čvrsto
Temperatura topljenja ($^{\circ}C$)	305
Rastvorljivost u vodi ($mg\ cm^{-3}$) na $25\ ^{\circ}C$	10-50
Maksimum apsorpcije (nm)	592
Strukturna formula	

2.1.1.2 Ciprodinil

Pesticid ciprodinil je organsko jedinjenje molekulske formule $C_{14}H_{15}N_3$, koje spada u klasu anilino-pirimidina i predstavlja sistemski fungicid širokog spektra. Deluje kao inhibitor biosinteze metionina i ometa životni ciklus gljivica inhibicijom penetracije i ometanjem rasta micelija kako unutar tako i na površini biljaka. Registrovana je upotreba u mnogim zemljama na mnogim usevima (Heye i sar., 1994). Na sobnoj temperaturi je beli, čvrsti, kristalni prah, slabog mirisa. Karenca, odnosno, vremenski period neophodan za razgradnju ciprodinila je 14 dana za višnju, breskvu i šljivu; 21 dan za vinovu lozu; između 28 i 34 dana za jabuku. Osnovne osobine i strukturna formula ciprodinila prikazane su u tabeli 2.2 (FAO, 2009; Waechter i sar., 2010).

Tabela 2.2 Fizičke i hemijske osobine ciprodinila

Oznake i opšte osobine	
Naziv	ciprodinil
IUPAC naziv	4-ciklopropil-6-metil-N-fenilpirimidin-2-amin
Molekulska formula	C ₁₄ H ₁₅ N ₃
Relativna molekulska masa (g mol ⁻¹)	225,3
CAS broj	2580-78-1
Fizičke i hemijske osobine	
Boja	bela
Agregatno stanje	čvrsto
Temperatura topljenja (°C)	75,9
Rastvorljivost u vodi (mg dm ⁻³) na 25 °C	12
Rastvorljivost u metanolu (g dm ⁻³) na 25 °C	150
Rastvorljivost u etanolu (g dm ⁻³) na 25 °C	160
pKa na 25 °C	4,44
Maksimum apsorpcije (nm)	270,8
Strukturna formula	
	

2.1.2 Neorganski polutanti

Značajan problem zagađenja voda predstavljaju neorganski joni prisutni u vodenim sistemima, naročito toksični joni teških metala (Ciesielczyk i sar., 2017). Brzi porast industrijalizacije i razvoj rudarstva, metalurgije, elektronske industrije, elektrotehnike, automobilske industrije i proizvodnje boja i pesticida širom sveta, doveo je do značajnog zagađenja vodenih resursa teškim metalima (Kumar i sar., 2017). Otpadne vode poreklom iz ovih industrija sadrže visoke koncentracije (do 1000 mg dm⁻³) toksičnih jona, kao što su: joni kadmijuma (Cd), olova (Pb), žive (Hg), bakra (Cu), nikla (Ni), kobalta (Co), cinka (Zn), mangana (Mn), arsena (As), molibdena (Mo), vanadijuma (V), hroma (Cr), antimona (Sb) (Ahmed i Ahmaruzzaman, 2016; Ciesielczyk i sar., 2017; Kumar i sar., 2017). Ovi joni su perzistentni, ne degradiraju, imaju visoku tendenciju akumuliranja u živim organizmima, što može dovesti do niza

štetnih i toksičnih efekata na živi svet (Ahmed i Ahmaruzzaman, 2016; Kumar i sar., 2012; Marin i sar., 2010). Usvojeni su strogi propisi i regulative širom sveta o maksimalno dozvoljenim koncentracijama teških metala u vodi (Ahmed i Ahmaruzzaman, 2016). Ukoliko su joni toksičnih metala prisutni iznad dozvoljenog nivoa, mogu biti fatalni za vodene životinje, ali i za ljude (Kumar i sar., 2017). Čak i u niskim koncentracijama, ovi joni mogu izazvati poremećaje u radu i oštećenja mnogih organa ljudskog organizma (Nguyen i sar., 2013). Mogu dovesti do oštećenja nervnog sistema, jetre, bubrega, endokrinih žlezda, zatim gastrointestinalnih poremećaja i različitih vrsta alergija. Pored toga, joni teških metala mogu biti kancerogeni (Ahmed i Ahmaruzzaman, 2016; Jaishankar i sar., 2014). Zbog toga je veoma važno pronaći odgovarajuće tehnike i metode za uklanjanje jona toksičnih teških metala iz vodenih sistema (Kumar i sar., 2017; Nguyen i sar., 2013).

Bakar, kao predstavnik teških metala, može se često naći u prirodnim i otpadnim vodama kao posledica antropogenog zagađenja. On uklanja iz zagađenih voda različitim ligno-celuloznim biosorbentima: ljuska pirinča (Rocha i sar., 2009), ljuska sočiva i pšenice (Aydin i sar., 2008), koštica masline (Gautam i sar., 2014; Fiol i sar., 2006), slama ječma (Pehlivan i sar., 2012), strugotina drveta (Šćiban i sar., 2007), kora kokosa (Sousa i sar., 2010), kora pomorandže (Guiza, 2017; Sha i sar., 2009) i ljuska suncokreta (Witek-Krowiak, 2012), zbog čega je pogodan za poređenje.

2.1.2.1 Bakar (Cu)

Bakar (lat. *cuprum*) je hemijski element sa simbolom Cu i atomskim brojem 29. Zastupljen je u zemljinoj kori u količini od oko 55 ppm u vidu minerala od kojih su najrasprostranjeniji halkopirit ($\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_2$), halkozin (Cu_2S) i kuprit (Cu_2O), dok se u elementarnom stanju vrlo retko javlja (Cotton i Wilkinson, 1972; Filipović i Lipanović, 1991). Najveća nalazišta bakra su u SAD, Rusiji i Kanadi. U Srbiji, najveće rezerve bakra se nalaze u istočnom delu zemlje, na području Bora i Majdanpeka. Bakar se dobija iz njegovih ruda različitim složenim postupcima, koji se odvijaju u nekoliko faza, pri čemu se kao konačni proizvod dobija čist bakar (Filipović i Lipanović, 1991). Čist bakar je relativno mek metal, crvenkastobraon boje, vrlo velike toplotne i električne provodljivosti. Sa gustinom od 8920 kg m^{-3} , bakar spada u teške metale. Ima visoke tačke topljenja i ključanja (tabela 2.3) (Holleman i Wiberg, 2001).

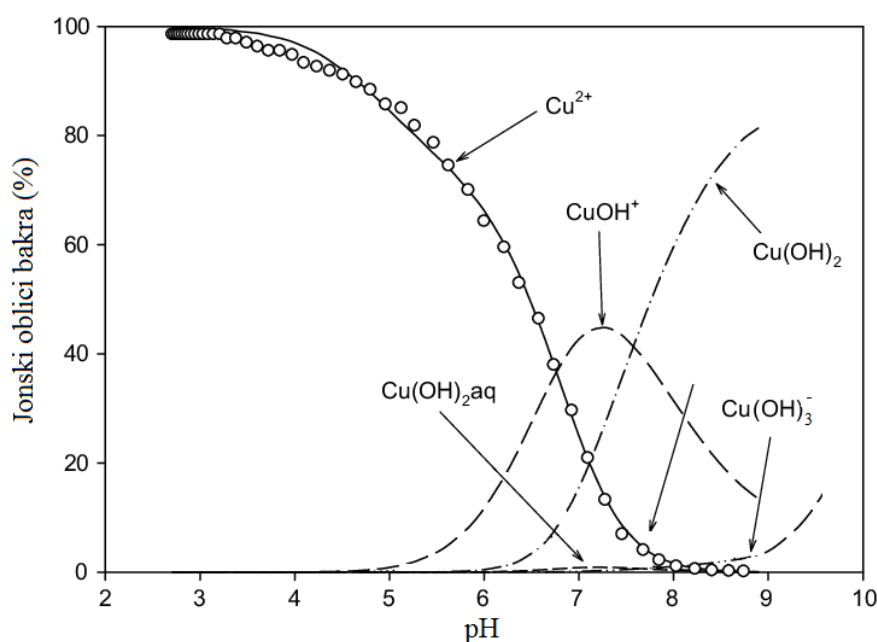
Tabela 2.3 Fizičke i hemijske osobine bakra

Opšte osobine	
Simbol	Cu
Atomski broj	29
Grupa, perioda, orbitala	8, 4, d
Kategorija	prelazni metal
Relativna atomska masa (g mol^{-1})	63,546
Elektronska konfiguracija	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$
Fizičke i hemijske osobine	
Boja	crvenkastobraon
Agregatno stanje	čvrsto
Temperatura topljenja ($^{\circ}\text{C}$)	1084,4
Temperatura ključanja ($^{\circ}\text{C}$)	2567
Gustina (kg m^{-3})	8920
Molarna zapremina ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	$7,11 \cdot 10^{-3}$
Toplota isparavanja (kJ mol^{-1})	300,3
Specifični toplotni kapacitet ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	380
Tvrdoća (Mosova skala)	3
Atomske osobine	
Oksidaciona stanja	+1, +2, +3, +4
Elektronegativnost	1,90
Prva energija jonizacije (kJ mol^{-1})	745,5
Atomski radijus	135 pm
Kovalentni radijus	138 pm
Van der Valsov radijus	140 pm
Kristalna orijentacija	Regularno zidno centralna
Magnetne osobine	Dijamagnetičan

Na vazduhu ne podleže koroziji, ali se dugim stajanjem prevlači zelenim slojem baznih soli bakra (hidroksikarbonata, hidroksisulfata i hidroksihlorida). Ukoliko se u vazduhu nalazi veća količina sumpor(IV) oksida, umesto zelenog, stvara se crni sloj bakar sulfida (Conry, 2011; Holleman i Wiberg, 2001). Bakar se može javiti u nekoliko oksidacionih stanja: 0, +1, +2, +3 i +4, dok su najčešća +1 i +2. Bakar(II) je najstabilnije stanje bakra i njegove soli su uglavnom plave ili zelene boje. Bakar pokazuje hemijske osobine slične zlatu i srebru, koji se nalaze u istoj grupi periodnog sistema elemenata. Pri normalnim uslovima, hlorovodonična kiselina ne rastvara bakar, dok vruća sumporna, kao i azotna kiselina, mogu da ga rastvore (Holleman i Wiberg, 2001).

U vodenim sistemima bakar se može naći u suspendovanom, koloidnom ili rastvornom obliku. Rastvorni oblik bakra podrazumeva slobodne jone bakra, kao i komplekse koje gradi sa neorganskim i organskim ligandima. Bakar je u slatkim vodama pretežno vezan u vidu kompleksa sa organskom materijom, tačnije sa huminskim supstancama, dok u morskoj vodi to nije slučaj. Rastvorljivost i koncentracija bakra i njegova biodostupnost u prirodnim vodama zavisi od mnogih faktora sredine, kao što su: tvrdoća vode, jonska jačina, pH vode, tip i koncentracija liganda i helatnih agenasa, redoks potencijal sredine (Filipović i Lipanović, 1991).

Jonska vrsta bakra koja je dominantna u uslovima sredine do pH 6,0 su Cu^{2+} joni. Na većim pH vrednostima, bakar se javlja u obliku hidroksida. Pri pH vrednostima u opsegu od 6,0 do 8,0, prisutne su vrste $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuOH^+ , Cu^{2+} , dok na većim vrednostima pH preko 8,0, bakar se javlja u obliku $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, kao i u vidu slabo rastvornog taloga $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Cuppett, 2006). Raspodela jonskih vrsta bakra u vodi u zavisnosti od pH sredine je prikazana na slici 2.1.



Slika 2.1 Raspodela jonskih vrsta bakra u vodi u zavisnosti od pH sredine

Bakar može lako dospeti u vodene sisteme, imajući u vidu njegovu veliku primenu, koja se zasniva na njegovim izvanrednim osobinama: veoma dobra toplotna i električna provodljivost, otpornost prema koroziji, dobre mehaničke osobine. Koristi se u elektronici za proizvodnju električnih provodnika, provodničkih traka, delova za

transformatore i drugih tehničkih proizvoda, u elektroinstalacijama i uopšte u inženjeringu, u građevinarstvu kao krovni pokrivač i za izradu oluka, zatim za izradu delova za precizne alate, kovanice, pribora za jelo, ukrasnih predmeta. Bakar se koristi u metalurgiji i ulazi u sastav legura. Najkorišćenije bakarne legure su bronza sa 94 % bakra i 6 % kalaja i mesing sa 67 % bakra i 33 % cinka (Cotton i Wilkinson, 1972; Filipović i Lipanović, 1991).

Bakar je mikroelement koji se javlja u kofaktorima mnogih enzima, kao što je superoksid-dizmutaza. Potreban je za stvaranje crvenih krvnih zrnaca, ulazi u sastav hemocijanina, ima pozitivan uticaj na ćelijsku membranu nervnih ćelija i učestvuje u slanju nervnih impulsa. Dnevno je potrebno uneti 0,5 ppm. Nedostatak bakra može da prouzrokuje malokrvnost, poremećaje u radu srca i usporavanje rada nervnog sistema. Takođe, nedostatak bakra smanjuje količinu belih krvnih zrnaca, a samim tim i otpornost organizma na bolest (Olivares i Uauy, 1996).

Sa druge strane, bakar je otrovan za mnoge mikroorganizme i pokazuje baktericidno dejstvo, čak i u vrlo malim koncentracijama. Dugotrajna izloženost većim koncentracijama bakra dovodi do glavobolje, bolova u stomaku, iritacije nosa, usta i očiju, oštećenja jetre. Akumulacija bakra u organizmu čoveka dovodi do nastanka Vilsonove bolesti (Ahmed i Ahmaruzzaman, 2016; Cai i sar., 2014; Nguyen i sar., 2013). Zbog toga je maksimalno dozvoljena koncentracija bakra u vodi za piće $2,0 \text{ mg dm}^{-3}$ prema pravilniku Svetske zdravstvene organizacije (WHO, 2003), a takođe, i prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće u Republici Srbiji (Službeni list SRJ, 1998).

2.2 Prečišćavanje voda

Prečišćavanje vode je proces uklanjanja štetnih hemijskih i bioloških materija, kao i čvrstih i tečnih supstanci i gasova u cilju dobijanja vode za specifičnu namenu (Gaćeša i Klašnja 1994; Hammer, 1975). Tretman, odnosno, prečišćavanje vode zavisi od njene primene, i može se klasifikovati na:

- prečišćavanje vode za upotrebu u domaćinstvu,
- prečišćavanje vode za industrijsku primenu i
- prečišćavanje otpadne vode da bi se mogla ispustiti u vodotok ili ponovo koristiti.

Pijaća voda je najosnovnija prehrambena namirnica, od izuzetnog fiziološkog značaja, koja ne može biti zamenjena. Tehnologije prečišćavanja vode za piće i upotrebu u domaćinstvu najčešće se oslanjaju na postupke taloženja (sedimentacije), filtracije flokulacije, dezinfekcije (Gaćeša i Klašnja, 1994). Kao rezultat, ovi procesi daju čistu, hemijski i biološki ispravnu vodu, čiji je sastav u svetu i kod nas propisan pravilnicima i regulativama (WHO, 2003; Službeni list SRJ, 1998).

Industrija i energetika su veliki potrošači vode. Prirodna voda sadrži razne materije koje treba ukloniti pre korišćenja za napajanje tokom industrijskih procesa. Voda se u industriji može koristiti kao reaktant u procesu, kao sredstvo za prenos toplote i za održavanje higijenskih uslova. Glavni postupci obrade, odnosno, pripreme vode za industrijsku primenu su: filtracija, jonska izmena (demineralizacija) i degasifikacija (Gaćeša i Klašnja, 1994).

Otpadne vode (komunalne ili industrijske) je neophodno prečistiti pre ispuštanja u recipijent radi očuvanja i zaštite životne sredine (Ljubisavljević, 2004). Izbor metode prečišćavanja otpadnih voda zavisi od niza faktora, kao što su:

- vrsta zagađujućih supstanci,
- stepen zagađenja,
- količina vode koju treba prečistiti,
- kvalitet prečišćene vode i
- troškovi prečišćavanja.

Imajući u vidu ove faktore, postoji mnoštvo klasičnih i savremenih metoda i tehnika različitog stepena uspešnosti koje se koriste za prečišćavanje otpadnih voda, kao što su: destilacija, ekstrakcija, precipitacija, hemijska precipitacija, koagulacija, flokulacija, filtracija (Gaćeša i Klašnja, 1994), membranska filtracija, ultrafiltracija (Ahmad i sar., 2006), nanofiltracija (Cheng i sar., 2012), unapređeni oksidacioni procesi (Neamtu i sar., 2004), elektrohemijska degradacija (Yang i sar., 2014), ozonizacija (Zhang i sar., 2009), fotokatalitička degradacija (Soltani i sar., 2012), elektrokoagulacija (Huitte i Brillas, 2009), reversna osmoza, elektrodijaliza, jonska izmena, biološke metode (Khataee et al., 2010; Sarayu and Sandhya, 2012) i sorpcioni procesi (Abdolali i sar., 2014; Singh i sar., 2018; Zhou i sar., 2015). Svaku od ovih tehnika prečišćavanja karakteriše niz prednosti i ograničenja. To stvara potrebu za modifikovanjem postojećih ili pronalaženjem novih postupaka za uklanjanje zagađujućih materija iz vode.

2.2.1 Sorpcioni procesi

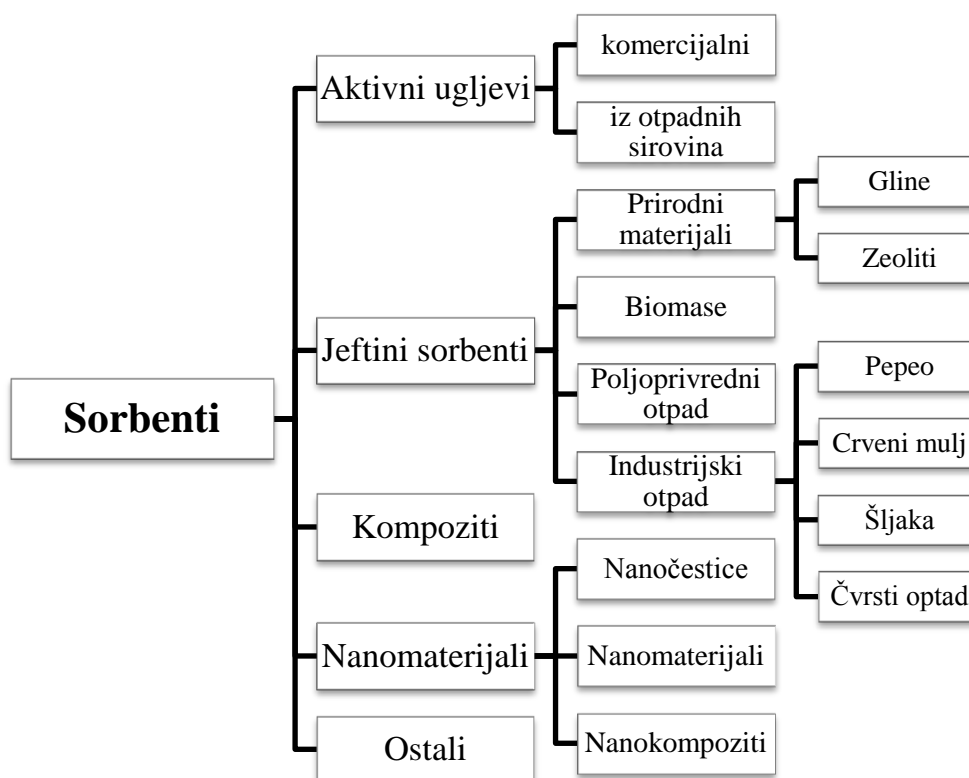
Sorpcioni procesi su se pokazali kao obećavajuća tehnika za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda zbog njihove praktičnosti, jednostavnosti, ekonomičnosti i visokog stepena efikasnosti (Ali i sar., 2012; Bhatnagar i sar., 2015; Gautam i sar., 2014).

U heterogenim sistemima čvrsto-tečno i čvrsto-gas dolazi do određenih privlačnih interakcija između molekula, atoma ili jona koji se nalaze na površini čvrste faze sa rastvorom ili gasom, pri čemu čestice čvrste faze vezuju molekule, atome ili jone iz te druge faze (tečne ili gasovite). Ovaj proces povećanja koncentracije stranih molekula, atoma ili jona na čvrstoj fazi naziva se sorpcija. Supstanca koja se sorbuje iz tečnosti na čvrstu površinu zove se sorbat, a supstanca za koju se vezuje sorbat naziva se sorbent. Ukoliko se proces sorpcije odvija samo na graničnoj površini dodira dveju faza naziva se adsorpcija. Interakcije između sorbenta i sorbata mogu da se podele na fizičke (međumolekulske) i hemijske (međuatomske), pa na osnovu ove podele, razlikuju se dva osnovna tipa sorpcije: fizička (fizisorpcija) i hemijska (hemisorpcija). Karakteristika fizisorpcije je pojava slabih međumolekulskih interakcija, kao što su Van der Valsove sile i Londonove sile, dok je hemisorpcija bazirana na uspostavljanju hemijskih veza razmenom elektrona između sorbata i sorbenta. U energetsom smislu, između ova dva mehanizma nalazi se jonska izmena, koja je bazirana na jačem elektrostatičkom privlačenju od međumolekulskih sila, a slabijem od hemijskih veza,

što je praćeno razmenom jona između rastvora i sorbenta. Oštra granica između fizisorpcije i hemisorpcije se ne može uvek povući, odnosno postoje slučajevi kod kojih je teško definisati tip sorpcije.

Obrnut proces od procesa sorpcije poznat je kao desorpcija. Fizisorpciju karakteriše reverzibilnost usled vezivanja čestica sorbata za aktivne centre na površini sorbenta u više sorpcionih slojeva, pri čemu sorbovane čestice zadržavaju svoju početnu hemijsku strukturu, samim tim se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno početno stanje. Kod hemisorpcije su sorbovane čestice vezane za aktivne centre na površini sorbata u monosloju, pri čemu dolazi do hemijskih promena ovih čestica i one gube svoj hemijski identitet, pa se ne mogu uvek vratiti u rastvor desorpcijom. Parametri koji mogu uticati na proces sorpcije su: priroda strukture i površine sorbenta, veličina pora sorbenta, doza i veličina čestica sorbata, početna koncentracija sorbata, pH rastvora, temperatura i hidrodinamički uslovi (način i brzina mešanja, primena ultrazvuka).

Veliki broj sorbenata koji su testirani u tretmanima voda mogu se podeliti na: prirodne materijale, sintetičke sorbente i poljoprivredni i industrijski otpad (slika 2.2) (Singh i sar., 2018).



Slika 2.2 Sorbenti za uklanjanje zagađujućih supstanci iz vode

Zagađujuće supstance iz vodenih sistema se mogu uklanjati: nanomaterijalima i kompozitima gde spadaju različite nanočestice, nanotube i nanomreže (najčešće grafitne), aktivirane različitim reagensima (Ihsanullah i sar., 2015; Konicki i sar., 2012; Raoof i sar., 2014; Salam i sar., 2014; Sadeh i sar., 2015). Međutim, ove materijale karakteriše visoka cena reagensa i operativnih uslova dobijanja. Aktivni ugljevi su najčešće primenjivani sorbenti za prečišćavanje voda i uklanjanje širokog spektra različitih polutanata (Lofrano, 2012; Tchobanoglous i sar., 2003). Međutim, kao i kod nanomaterijala, upotreba aktivnih ugljeva u tretmanima voda je najčešće ograničena njihovom visokom cenom (Gautam i sar., 2014), što je izazvalo potrebu za pronalaženjem jeftinijih sorbenata visoke sorpcione efikasnosti. U jeftine sorbente spadaju:

- prirodni materijali: glina (Elmoubarki i sar., 2015; Lin i sar., 2006), zeoliti (Dong i sar., 2010; Guo i sar., 2015; Liu i sar., 2014), bentonit (Hao i sar., 2014), treset (Aroguz, 2006) i hitozan (Zhang i sar., 2011, 2014);
- industrijski otpad i međuproizvodi: pepeo (Sun i sar., 2011), otpadna guma (Saleh i sar., 2014), aktivni mulj (Aksu i Yener, 2001), poliuretanska pena (Vinhai i sar., 2015) i silika gel (Nie i sar., 2015);
- poljoprivredni otpad i međuproizvodi: kora, ljuska i koštice plodova, strugotina drveta, klip kukuruza, stabljike biljaka, slama (Singh i sar., 2018).

Poljoprivredne otpadne sirovine predstavljaju obnovljivi organski resurs i pokazuju dosta prednosti u odnosu na ostale sirovine za dobijanje sorbenata, kao što su: niska cena, izobilje i laka regeneracija (Nasuha i Hameed, 2011). Primena određenog prirodnog ili otpadnog biološkog materijala za uklanjanje jona ili molekula iz rastvora u sistemu čvrsto-tečno sorpcionim procesom predstavlja biosorpciju. Proces biosorpcije karakteriše složen mehanizam, koji može da uključuje: fizičku sorpciju, hemijsko vezivanje, jonsku izmenu i kompleksiranje.

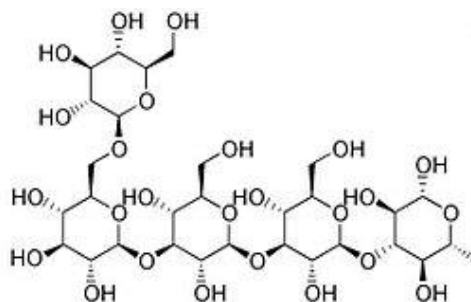
Biosorpciono uklanjanje jona i molekula sorbata može biti aktivno (živim ćelijama) i pasivno (odumrlom biomasom). Uklanjanje živim ćelijama obuhvata proces vezivanja sorbata na površini žive ćelije i transportovanje kroz ćeliju i intracelularno akumuliranje. Sorbat prolazi kroz ćelijsku membranu i ulazi u metabolički ciklus. Biosorpcija pasivnim usvajanjem sorbata od strane odumrlih ćelija ne zavisi od metaboličkih procesa, već se sorbat vezuje za površinu biomase (Vijayaraghavan i Yun, 2008). Aktivna biomasa se ne može koristiti u tretmanima otpadnih voda gde je

koncentracija toksičnih supstanci visoka ili se proces prečišćavanja odvija duži vremenski period. U tom slučaju, količina akumuliranih toksičnih supstanci od strane žive biomase dostiže maksimum i prelazi prag toksičnosti, što dovodi do prekidanja metabolizma žive ćelije i njene smrti. Sa druge strane, odumrla biomasa nije osetljiva na uslove okoline i koncentraciju toksičnih materija. Takva biomasa može biti prirodna ili otpadna sirovina iz agro-industrije, što olakšava njenu dostupnost u velikim količinama, kao i potreba za malom dodatnom obradom, što znatno snižava cenu biosorbenata (Anastopoulos and Kyzas, 2014). Imajući u vidu probleme sa skladištenjem otpadnih biomasa, kao i činjenicu da nemaju upotrebnu vrednost i predstavljaju balast u životnoj sredini, njihovo korišćenje za dobijanje efikasnih biosorbenata omogućava delimično smanjenje agro-industrijskog otpada. Ovakve sirovine su pretežno ligno-celuloznog sastava sa specifičnom strukturom i hemijskim osobinama, kao i velikim brojem funkcionalnih grupa odgovornih za vezivanje sorbata, odnosno polutanata (Bhatnagar i sar., 2015).

2.2.2 Ligno-celulozni biosorbenti

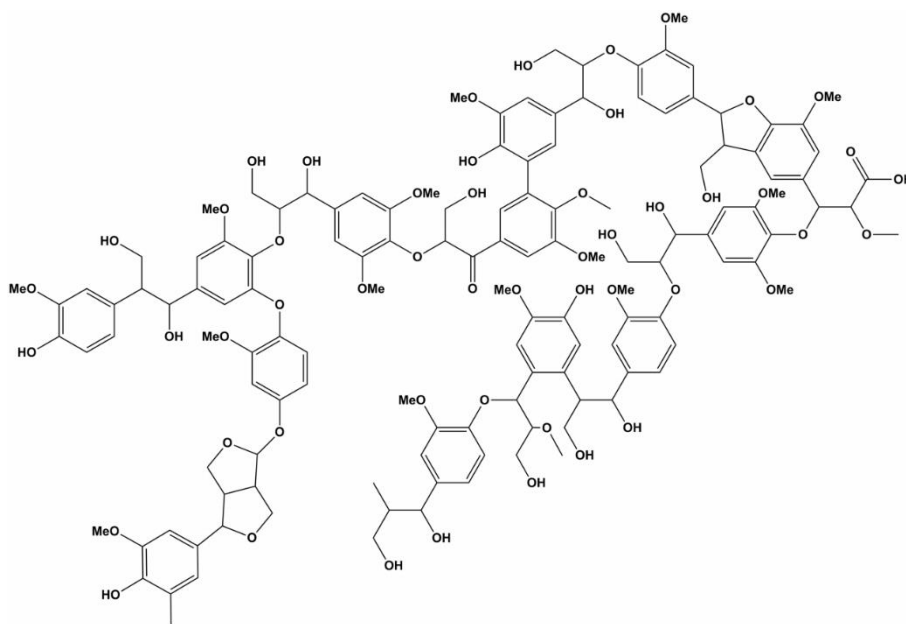
Biosorbenti na bazi ligno-celuloznih sirovina pokazuju visoku efikasnost za uklanjanje neorganskih i organskih polutanata iz zagađenih voda, što je rezultat njihove specifične strukture i hemijskih svojstava (Singh i sar., 2018). Ligno-celulozna biomasa se sastoji iz tri glavne strukturne komponente: celuloze, hemiceluloze i lignina (Cagnon i sar., 2009). Njihov sadržaj u biomaterijalu zavisi od porekla, odnosno izvora sirovine. Pored toga, ligno-celulozna biomasa sadrži male količine vode, pepela, cikličnih ugljovodonika, pektina, proteina, vitamina, lipida i ekstraktiva (Abdolali i sar., 2014; Jørgensen et al., 2007).

Celuloza je linearni polisaharid izgrađen od monomernih jedinica β -D-glukopiranoze sa stepenom polimerizacije lanaca od 9000 do 10000 jedinica (slika 2.3). Njen sadržaj u ligno-celuloznoj biomasi varira u opsegu od 15 do 55 % (Abdolali i sar., 2017).



Slika 2.3 Deo strukture makromolekula celuloze

Sadržaj hemiceluloze u ligno-celuloznoj biomasi može biti u opsegu od 15 do 50 %. Ova strukturna komponenta se odlikuje nižim stepenom polimerizacije od celuloze. Lignini su trodimenzionalni, visoko umreženi i veoma razgranati makromolekuli, koji su nastali enzimskom polimerizacijom tri vrste supstituisanih fenola (slika 2.4). Sadržaj lignina u ligno-celuloznoj biomasi može biti od 5 do 40 % (Abdolali i sar., 2014).



Slika 2.4 Deo strukture makromolekula lignina

Hemijska reaktivnost ligno-celulozne biomase je, u velikoj meri, rezultat visoke donorske reaktivnosti hidrosilnih grupa u molekulima celuloze i lignina. Pored hidrosilnih grupa, za ligno-celulozne materijale je karakterističan veliki broj drugih funkcionalnih grupa, kao što su: fenolne, metoksidne, karbonilne i karboksilne. Sve ove grupe su odgovorne za vezivanje i uklanjanje polutanata iz voda (Bhatnagar et al., 2015).

Ligno-celulozne biomase se mogu primeniti u nativnoj ili modifikovanoj formi za uklanjanje polutanata iz vodene sredine (Bhatnagar i Sillanpää, 2010). Ukoliko se biomasa primenjuje u nativnoj formi, onda je njena priprema jednostavna i sastoji se u ispiranju, usitnjavanju i prosejavanju u cilju dobijanja frakcija željenih dimenzija za upotrebu u tretmanu voda. Kod modifikovanih biosorbenata, nativna biomasa podleže predtretmanu različitim fizičkim i hemijskim metodama pripreme u cilju poboljšanja potencijala i aktivnosti funkcionalnih grupa, kao i broja aktivnih mesta (De Gisi i sar., 2016). U tu svrhu se kao agensi mogu koristiti mineralne i organske kiseline (HCl, HNO₃, H₂SO₄, acetatna, limunska i mravlja kiselina), baze i druge alkalne supstance (NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂ i amini), oksidaciona sredstva (KMnO₄ i H₂O₂) i druge organske i neorganske supstance (formalehid, glutaraldehyd, metanol, polietilenimin i epihlorhidrin), kao i oksidima različitih elemenata (Fe₂O₃, SiO₂ i TiO₂) (Abdolali i sar., 2014; Bakircioglu i sar., 2010).

Veliki broj različitih ligno-celuloznih materijala u nativnom ili modifikovanom obliku je primenjen za uklanjanje neorganskih i organskih polutanata: kora pomorandže (Hassan, 2014), kora grejpfruta (Tasaso, 2014), limuna (Kannan and Veemaraj, 2010), banane (Ponou et al., 2014), kokosa (Hameed et al., 2008) i drveta manga (Srivastava i Rupainwar, 2011), ljuska pirinča (Lakshmi et al., 2009; Vadivelan i Vasanth Kumar, 2005), pšenice (Singh et al., 2006), kafe (Oliveira i sar., 2008) i kikirikija (Gong i sar., 2005; Sadaf i Bhatti, 2014), opna semena mahunarki (Ahalya et al., 2005), koštica masline (Akar i sar., 2009) i lišće čaja (Hameed, 2009).

Prilikom izbora ligno-celuloznih biomasa kao polazne sirovine za hemijsku modifikaciju pomoću Al₂O₃, najznačajniji uslovi su: dostupnost, niska cena, lako uzgajanje i mala dodatna obrada. Pored toga, od značaja je činjenica da su polazne sirovine karakteristične za naše podneblje, da nemaju upotrebnu vrednost i predstavljaju balast u životnoj sredini, čije skladištenje, takođe, predstavlja problem. Kora nejestive bundeve (*Lagenaria siceraria*), strugotina hrastovog drveta (*Quercus robur* L.) i koštice šljive (*Prunus domestica* L.) ispunjavaju zadate uslove i predstavljaju odgovarajuće biomase koje se, nakon hemijske modifikacije pomoću Al₂O₃, mogu primeniti kao efikasni biosorbenti za uklanjanje neorganskih i organskih polutanata.

2.2.2.1 *Lagenaria siceraria*

L. siceraria (LS) je nadzemna jednogodišnja biljka iz carstva *Plantae* (divizija *Magnoliophyta*), reda *Cucurbitales*, porodice *Cucurbitaceae*, roda *Lagenaria* (*Cucurbita lagenaria* L.) (NRCS, 2019a). U sastav porodice *Cucurbitaceae* ulazi oko 120 rodova i čak više od 700 vrsta koje su kosmopolitske. Osim LS (nejestiva bundeva) karakteristični predstavnici ove porodice su: bundeva (*Cucurbita pepo* L.), dinja (*Cucumis melo* L.), lubenica (*Citrullus lanatus* (Thunb.) Matsum. & Nakai) i krastavac (*Cucumis sativus* L.). Upotreba ovih biljaka u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji je velika. *L. siceraria* je puzajuća biljka, sa dugačkim stabljikama prekrivene mekim dlačicama, koja može da raste u širokom spektru tipova zemljišta u tropskim i subtropskim predelima. Listovi su veliki, široki, do 40 cm dugi. Cvetovi su jednopolni, pravilni petoročlani, bledo-žute ili bele boje. Plod biljke LS je veliki, zelene boje i podseća na flašu. Može dostići dužinu do 20 cm i težinu do 1,2 kg. Prilikom sazrevanja ploda, boja se menja u žutu ili svetlo braon. Kora ploda je veoma tvrda, ligno-celuloznog sastava, a unutar nje se nalazi suđerasto tkivo biljke sa semenkama. Ranije se, nakon sazrevanja ploda i odstranjivanja unutrašnjeg sadržaja, plod koristio za zahvatanje vode, pa se u narodu ova biljka često naziva lejka ili sudovnjača.



Slika 2.5 Izgled biljke *L. siceraria* (cvet, zeleni plod, unutrašnjost ploda, suvi plod, seme, suva kora)

U tradicionalnoj medicini ova biljka se koristi u tretmanima mnogih bolesti kao što su srčana insuficijencija, hipertenzija, žučne tegobe, dijabetes, kožne bolesti, čirevi i hemoroidi. Pulpa se koristi kao sedativ i emetični purgativ, diuretik i kod pektoralnih tegoba. Takođe, ekstrakti biljke su pokazali antibiotsku aktivnost (Mohan i sar., 2012; Prajapati i sar., 2010).

Kora biljke LS je korišćena u brojnim studijama za uklanjanje polutanata iz vodenih sistema kao hemijski modifikovana primenom različitih metoda: acido-bazna aktivacija (Mitić-Stojanović, 2012), sulfonovanje (Bojić, 2016; Bojić i sar., 2013) i metil-sulfonovanje (Stanković i sar., 2013), ksantovanje (Kostić, 2014), amonoliza (Marković., 2017) i hemijsko-termička modifikacija (Bojić, 2016). Dobijeni biosorbenti su primenjeni za uklanjanje katjonskih polutanata, kao što su joni teških metala (Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cr(II)) i boja (metilensko plavo) i anjonskih polutanata (fosfata i nitrata). Uklanjanje organskih molekula (herbicida 2,4-dihlorfenoksi sirćetne kiseline (2,4-D) i leka ranitidina) je postignuto aktivnim ugljem dobijenim hemijsko-termičkom modifikacijom kore biljke LS (Bojić, 2016). Biosorbente na bazi kore LS karakteriše visok sorpcioni kapacitet za ispitivane polutante, brzo postizanje ravnoteže, jednostavni i jeftini postupci sinteze. Sintetisani biosorbenti se mogu primeniti za selektivno uklanjanje zagađujućih supstanci iz prirodnih i otpadnih voda, pri čemu efikasnost dobijenih sorbenata zavisi od prirode funkcionalnih grupa na površini materijala i njegove specifične površine i vrste sorbata.

Sa druge strane, pronalaženje metode modifikacije kore ploda LS u cilju dobijanja sorbenta sposobnog da efikasno uklanja sve tri vrste polutanata (katjona, anjona i nepolarnih molekula) pojedinačno, ali i istovremeno u smeši, iz vodenih rastvora, otvorilo je novo polje istraživanja i mogućnosti primene ovog ekonomičnog i ekološki prihvatljivog agro-otpadnog materijala.

2.2.2.2 *Quercus robur* L.

Q. robur L. (QR) je višegodišnja listopadna drvenasta biljka iz carstva *Plantae* (divizija *Magnoliophyta*), reda *Fagales*, familije *Fagaceae*, roda *Quercus* (NRCS, 2019b). Narodni nazivi za ovu biljku su: hrast, hrast lužnjak, dub, rani hrast i grm. U sastav roda *Quercus* ulazi oko 600 vrsta hrastova, a *Q. robur* je vrlo rasprostranjena evropska vrsta. Može da raste u širokom spektru tipova zemljišta u kontinentalnim predelima. Upotreba ove biljke u drvnoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji je velika, kao i u ozelenjavanju većih površina. *Q. robur* može dostići visinu i do 50 m, sa stablom prečnika i do 2,5 m. To je dugovečno drvo, koje može trajati do 2000 godina (Vukićević, 2005). Korenov sistem je vrlo razvijen i prodire u dubinu do nekoliko metara. Krošnja je široka, nepravilna i dobro razgranata. Pupoljci su okruglastog, petougaoznog oblika. Listovi su prosti, zeljasti i naizmenično raspoređeni na grani.

Cvetovi su jednopolni, dužine do 5 cm. Plod hrasta je izdužen, veličine od 2 do 4 cm, svetlo smeđe boje, poznat pod nazivom žir. Ovaj plod je bogat skrobom, šećerom, belančevinama, mastima, ali i visokim sadržajem tanina, koji rezultira gorkim ukusom što ograničava njegovu upotrebu u ljudskoj ishrani. Međutim, u nekim vidovima ishrane zasnovane na upotrebi prirodnih proizvoda, koristi se pečeni žir, pire, brašno za dodatak hlebu, kao zamena za kafu (Grlić, 1986).



Slika 2.6 Izgled biljke *Q. robur* L. (drvo, kora, cvet, list, plod, strugotina)

Drvo, odnosno stablo hrasta je ligno-celuloznog sastava i po svojim fizičkim, mehaničkim, estetskim, tehnološkim i upotrebnim osobinama predstavlja etalon kvaliteta drveta. Drvo je fino, zlatno žute boje, dobre teksture, sjaja, gustine i čvrstoće, trajno i lako za obradu (Klepac, 2002). Koristi se kao građevinski materijal (grede, stubovi) i za izradu nameštaja. Zbog dobrog kvaliteta i određene zakrivljenosti u građi, koristi se u brodogradnji. Takođe, zbog velike trajnosti pod vodom i u zemlji, stablo hrasta je korišćeno u Mletačkoj republici za izgradnju Venecije, tako što su hrastovi stubovi zabijani u muljevito tlo i na njima su podignute čuvane današnje građevine (Černicki, 2012). Pored toga, poznata je i upotreba kore hrasta u medicine za pripremu sredstva koje se koristi za ispiranje i zaustavljanje krvarenja. Može se koristiti i kao antidot kod trovanja teškim metalima (Tucakov, 1984).

Prilikom obrade drveta hrasta za njegovu upotrebu dolazi do stvaranje velike količine otpadne sirovine u obliku čipsa (iver), strugotine i piljevine, koje predstavljaju problem odlaganja i skladištenja. Koriste se u proizvodnji peleta i briketa, kao i u poljoprivredi za poboljšavanje strukture zemljišta. Pored toga, ove biomase su korišćene i u mnogim studijama za uklanjanje neorganskih ili organskih polutanata iz vodenog medijuma. Strugotina se može koristiti u nativnom stanju za uklanjanje neorganskih katjona: Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), NH_4^+ (Bulut i Tez, 2007; Mishra i sar., 2012; Prado i sar., 2010; Raftari i sar., 2011; Šćiban i sar., 2007; Wahab i sar., 2010), kao i za

uklanjanje organskih molekula: boje reaktivna plava 259 (Ozacar i Sengil, 2005), 4-nitrofenola (Ofomaja, 2011), 4,4-DDT (Boussahel i sar., 2009). Za uklanjanje boje metilensko plavo i Zn(II), korišćena je hemijski modifikovana pomoću neorganskih soli (Batziias i Sidiras, 2007) i EDTA (Pereira i sar., 2010), redom. Hemijsko-termičkom modifikacijom strugotine su dobijeni aktivni ugljevi koji su primenjeni za uklanjanje organskih molekula: boje malahitno zeleno (Akmil-Basar i sar., 2005), boje metanil žuto (Malik, 2003), fenola (Hameed i Rahman, 2008a) i 4-hlorfenola (Hameed i sar., 2008b).

2.2.2.3 *Prunus domestica* L.

P. domestica L. (PD) je višegodišnja listopadna drvenasta biljka iz carstva *Plantae* (divizija *Magnoliophyta*), reda *Rosales*, familije *Rosaceae* - ruža, roda *Prunus* L. - šljiva (NRCS, 2019c). U sastav roda *Prunus* L. ulazi oko 430 vrsta šljiva, a PD je vrlo rasprostranjena sorta domaće šljive. Gaji se u čitavoj Evropi, izuzev krajnjeg severa, severnoj i južnoj Africi, istočnoj Aziji i severnoj Americi. Biljka PD može narasti do visine od 10 m. Njena krošnja je široka i razgranata. Listovi su ovalni i nazubljeni. Cvetovi su sitni, dvopolni, bele boje, na kratkim drškama, uglavnom po dva zajedno. Plod šljive je duguljast, sočan i tamnoplave boje. Unutar ploda, nalazi se koštica koja obavlja seme. Koristi se sočni deo ploda, dok koštica zaostaje kao otpadni materijal.



Slika 2.7 Izgled biljke *Prunus domestica* L. (drvo, list, cvet, plod, koštica)

Plodovi biljke se koriste u ishrani, u vidu voća, i veoma su značajni zato što sadrže vitamine i minerale (vitamin A, riboflavin i vitamin C, kalcijum, magnezijum i kalijum) i pokazuju lekovita, antioksidativna i antikancerogena svojstva (Birwal i sar., 2017). Lekovitost šljive dolazi do izražaja kod oboljenja bubrega, gihta, bolesti jetre i pojave reumatizma. Povoljno deluje na probavne organe i reguliše rad creva (Stacewicz-

Sapuntzakis i sar., 2001). Od plodova se, takođe, prave marmelade i džemovi. Pored toga, širom Evrope se od plodova šljive spravlja alkoholni napitak - šljivovica, koji se na našem području smatra nacionalnim pićem.

Velike površine zasađenih šljiva se nalaze u Zapadnoj Srbiji i Šumadiji. Srbija se nalazi na trećem mestu po proizvodnji šljiva, nakon Kine i Sjedinjenih Američkih Država. Prosečna godišnja proizvodnja šljiva u Srbiji je za period od 2006. do 2017. godine iznosila 494.963 t, a u 2009. godini je iznosila čak 662.631 t (FAOSTAT, 2018). Imajući u vidu ovako veliku godišnju proizvodnju šljive, prilikom njene upotrebe i korišćenja samo sočnog dela plodova, dolazi do stvaranja velike količine otpadne sirovine, odnosno koštica kao balasta.

Koštica šljive je biomasa ligno-celuloznog sastava i kao takva je poslužila u nemodifikovanom obliku za uklanjanje Pb(II) jona (Gala i Sanak-Rydlewska, 2011) i u obliku aktivnog uglja za uklanjanje Cu(II) i Pb(II) jona (Parlayici i Pehlivan, 2018); Pb(II) jona (Bozecka i sar., 2014; Treviño-Cordero i sar., 2013); boja bazna crvena 22, kisela plava 25, fenola i 3-hlorfenola (Juang i sar., 2000).

2.2.3 Kinetika sorpcionih procesa

Kinetika sorpcionih procesa je veoma važna za opisivanje brzine i mehanizma uklanjanja zagađujućih materija iz vodene sredine, što je značajno sa aspekta primenjivosti sorbenta. Ona zavisi od svojstava sorbenta i sorbata, ali i od eksperimentalnih uslova (pH, temperatura i hidrodinamički uslovi) (Kumar i sar., 2017). Sorpcija predstavlja ravnotežni heterogeni proces vezivanja sorbata za sorbent. Uspostavljanje ravnoteže sorpcionog procesa može trajati od nekoliko sekundi do nekoliko časova, ali u nekim slučajevima i znatno duže. Proces sorpcije primenom čvrstih sorbenata je vrlo složen i sastoji se od nekoliko konsektivnih difuzionih i reakcionih faza (Weber i Morris, 1963):

- transport molekula ili jona sorbata kroz rastvor do graničnog sloja čestica sorbenta (difuzija u masi),
- spoljni prenos mase kroz film tečne faze oko čestica sorbenta (difuzija kroz granični sloj - eksterna difuzija),
- difuzija unutar čestica sorbenta u porama i duž zidova pora (interna difuzija) i
- sorpcija, odnosno vezivanje sorbata na aktivnim centrima na površini sorbenta.

Brzina najsporije faze kontroliše ukupnu brzinu sorpcionog procesa, pa je veoma važno definisati ovu fazu procesa. Sorpcioni proces se odvija sve do uspostavljanja termodinamičke ravnoteže između preostale količine sorbata u rastvoru i količine vezane na površini sorbenta. Određivanjem parametara različitih kinetičkih modela, na osnovu eksperimentalno dobijenih sorpcionih kapaciteta pri različitim vremenima kontakta između sorbata i sorbenta, može se definisati model koji je najpogodniji za opisivanje kinetike sorpcionog procesa (Ho i sar., 2000; Kumar i sar., 2017).

Za opisivanje kinetike sorpcionog procesa u ovoj doktorskoj disertaciji su korišćena dva reakciona modela: Lagergrenov (Lagergren) model pseudo-prvog reda i Hoov (Ho) model pseudo-drugog reda, i dva difuziona modela: Veber-Morisov (Weber-Morris) model difuzije unutar čestica i Krastilov (Chrastil) difuzioni model.

2.2.3.1 Reakcioni kinetički modeli

Model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda se može primeniti za opisivanje početnih faza sorpcionih procesa pri nižim ispitivanim koncentracijama sorbata, dok se za veća opterećenja površine sorbenta sorbatom ovaj model pokazao neprimenjivim (Kumar i sar., 2017). Prema ovom modelu, brzina sorpcionog procesa zavisi od koncentracije samo jednog učesnika reakcije (Lagergren, 1898). Za sorpcioni sistem čvrsto-tečno, Lagergrenova jednačina kinetike pseudo-prvog reda izgleda ovako:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

gde su: q_t i q_e (mg g^{-1}) - količine sorbovanih molekula/jona na sorbentu u vremenu t (min) i u stanju ravnoteže i k_1 (min^{-1}) - konstanta brzine sorpcije pseudo-prvog reda. Integraljenjem ove jednačine za granične uslove: $t = 0, q_t = 0$ i $t = t, q_t = q_t$, dobija se sledeći nelinearni oblik jednačine pseudo-prvog reda:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.2)$$

Pomoću nelinearne regresije eksperimentalnih vrednosti q_t u funkciji t dobijaju se vrednosti parametara k_1 i q_e .

Model pseudo-drugog reda

Imajući u vidu da se kinetički model pseudo-prvog reda može primeniti samo za početnu fazu sorpcionog procesa, Ho i saradnici su razvili model pseudo-drugog reda koji može da opiše čitav opseg sorpcionog procesa (Kumar i sar., 2017). Prema ovom modelu kinetika sorpcionog procesa zavisi istovremeno od koncentracije sorbata u rastvoru i od broja aktivnih mesta na površini sorbenta (Ho i McKay, 1999; Ho i sar., 2000). Kinetički model pseudo-drugog reda se može opisati jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

gde su: q_t i q_e (mg g^{-1}) - količine sorbovanih molekula/jona na sorbentu u vremenu t (min) i u stanju ravnoteže i k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) - konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda. Integraljenjem ove jednačine za granične uslove: $t = 0, q_t = 0$; $t = t, q_t = q_t$, dobija se sledeći nelinearni oblik jednačine pseudo-drugog reda:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.4)$$

Pomoću nelinearne regresije eksperimentalnih vrednosti q_t u funkciji t dobijaju se vrednosti parametara k_2 i q_e .

2.2.3.2 Difuzioni kinetički modeli*Model difuzije unutar čestica*

Ograničena primena modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, u smislu ispitivanja uloge difuzije kao bitnog segmenta kinetike sorpcionog procesa, prevaziđena je primenom Veber-Morisovog modela difuzije unutar čestica (Kumar i sar., 2017). Ovaj model je dobar za opisivanje sorpcije na poroznim materijalima, jer se difuzija unutar čestica ne može odvijati kod neporoznih sorbenata (Roy i sar., 2013). Proces sorpcije podrazumeva postojanje četiri konsektivne faze i primenom modela difuzije unutar čestica moguće je predvideti uticaj pojedinačnih faza sorpcionog procesa na njegovu ukupnu brzinu (Weber i Morris, 1963). Proces vezivanja sorbata za sorbent podrazumeva postojanje otpora:

- difuziji u masi rastvora,
- spoljašnjem prenosu mase kroz granični sloj i
- prenosu mase unutar čestica.

Prva faza se smatra brzim procesom, dok difuzija kroz granični sloj ili difuzija unutar čestica, kao i kombinacija ova dva procesa, najčešće određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa. Veber-Morisov model difuzije unutar čestica zasniva se na drugom Fikovom (Fick) zakonu i može se opisati linearnom jednačinom:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (2.5)$$

gde je: q_t (mg g^{-1}) - količina sorbovanih molekula/jona na sorbentu u vremenu t (min), a k_{id} ($\text{mg g}^{1/2} \text{min}^{-1/2}$) - konstanta brzine difuzije unutar čestica i C - konstanta srazmerna debljini graničnog sloja.

Iz nagiba linearne zavisnost q_t od $t^{1/2}$ može se odrediti konstanta brzine difuzije unutar čestica, dok odsečak daje uvid u debljinu graničnog sloja. Difuzija unutar čestica kontroliše brzinu sorpcionog procesa ukoliko je ova zavisnost linearna i prolazi kroz koordinatni početak, a debljina graničnog sloja je zanemarljiva. Ukoliko prava ne prolazi kroz koordinatni početak, onda difuzija unutar čestica nije jedini proces koji određuje brzinu sorpcionog procesa, već je od značaja i difuzija kroz granični sloj ili sorpcija na površini. Tada, ukoliko konstanta C ima veću vrednost, veći je i efekat graničnog sloja, odnosno veći je uticaj površinske sorpcije na ukupnu brzinu sorpcionog procesa.

Krastilov difuzioni model

Pored modela difuzije unutar čestica, za opisivanje kinetike sorpcionog procesa kada je ispitivani sistem pod difuzionom kontrolom koristi se i Krastilov difuzioni model, koji se može izraziti sledećom nelinearnom jednačinom (Chrastil, 1990):

$$q_t = q_e(1 - e^{k_c A_0 t})^n \quad (2.6)$$

gde su: q_t i q_e (mg g^{-1}) - količine sorbovanih molekula/jona na sorbentu u vremenu t (min) i u stanju ravnoteže, k_c - konstanta brzine, A_0 - doza sorbenta (mg g^{-1}) i n - konstanta difuzionog otpora i ima karakteristike reda reakcije.

Iz nelinearne regresije eksperimentalnih rezultata q_t u funkciji t dobijaju se vrednosti parametara k_C i n . Konstanta brzine k_C zavisi od koeficijenta difuzije i sorpcionog kapaciteta sorbenta. Konstanta difuzionog otpora n zavisi od prirode površine sorbenta, ali ne zavisi od koncentracije sorbenta A_0 , temperature i sorpcione ravnoteže. Vrednost konstante n može se kretati u opsegu od 0 do 1. U sistemima sa malim otporom difuzije, vrednost konstante n je bliska jedinici, dok niske vrednosti ove konstante ($< 0,5$) ukazuju na to da je sistem pod difuzionom kontrolom (Chrastil, 1990).

2.2.4 Ravnoteža sorpcionih procesa

Kod sorpcionih procesa u sistemu čvrsto-tečno, pri kontaktu rastvora i čvrste faze, odnosno, sorbenta, molekuli/joni iz rastvora usmeravaju se ka površini sorbenta. Neke čestice sorbata se odmah vezuju za aktivne centre sorbenta, dok se određeni broj čestica vraća u rastvor. Vremenom koncentracija sorbata na površini sorbenta raste. U početku je brzina sorpcije velika, zato što je cela površina sorbenta slobodna, ali kako proces odmiče, brzina sorpcije opada, usled smanjenja koncentracije molekula/jona sorbata u rastvoru i broja slobodnih aktivnih centara na površini sorbenta (tj. povećanja koncentracije sorbovanih molekula/jona sorbata). Paralelno sa procesom sorpcije, odvija se i proces desorpcije, koji podrazumeva vraćanje u rastvor primarno sorbovanih molekula/jona sorbata. Brzina desorpcije molekula/jona sorbata se povećava usled povećanja pokrivenosti sorbenta. Smanjenje brzine sorpcije i povećanje brzine desorpcije vremenom dovode do njihovog izjednačavanja, pa u određenom trenutku nastupa termodinamička ravnoteža u sorpcionom sistemu (Foo i Hameed, 2010). Ravnoteža sorpcije zavisi od niza faktora, kao što su: koncentracija i priroda rastvorene supstance, priroda tečne faze, razvijenost površine i poroznost, ali i od uslova pri kojima se sorpcija vrši: temperatura, pritisak i hidrodinamički uslovi.

Ravnoteža sorpcionih procesa, u slučaju da je temperatura sistema konstantna, opisuje se sorpcionim izotermama. Njihovom primenom dobijaju se značajne informacije o sorbentu i sorbatu, kao i o stanju sistema tokom sorpcije, a služe, sa druge strane, za razumevanje samog mehanizama sorpcionih procesa (El-Khaiary, 2008).

Za opisivanje ravnoteže sorpcionog procesa u ovoj doktorskoj disertaciji korišćene su dvoparametarske Lengmirova (Langmuir) i Frojndlihova (Freundlich) i troparametarska Sipsova sorpciona izoterma.

2.2.4.1 Dvoparametarske sorpcione izoterme

Lengmirova sorpciona izoterma

Lengmirov model se bazira na monomolekulskej sorpciji na energetski uniformnoj površini, bez transmigracije sorbata po površini sorbenta i interakcije među sorbovanim česticama (Langmuir, 1918). Ovaj model je izveden na osnovu sledećih pretpostavki:

- na površini sorbenta nalazi se određeni broj aktivnih mesta koja su energetski identična,
- svaki sorpcioni centar može da veže samo po jednu česticu (molekul, atom, jon) sorbata,
- vezivanje za aktivno mesto sorbenta je nezavisno od stepena pokrivenosti površine i
- sorbent ima konačan kapacitet za sorbat, odnosno, sorbovani molekuli mogu pokrivati površinu sve dok se ne formira potpun monomolekulski sloj i uspostavi ravnoteža, čime se proces sorpcije završava.

Zbog ovih karakteristika, Lengmirov model sorpcione izoterme izabran je za procenu maksimalnog sorpcionog kapaciteta, koji odgovara formiranju kompletnog monosloja na površini sorbenta. Sa druge strane, prema ovom modelu uzimaju se u obzir samo interakcije između sorbenta i sorbata i zanemaruju se lateralne interakcije između molekula sorbata. Takođe, Lengmirov model pretpostavlja da postoji samo jedan tip sorpcionih mesta, što u realnosti nije uvek slučaj. Bez obzira na ograničenja, Lengmirov model uspešno opisuje mnoge sorpcione sisteme (Foo i Hameed, 2010; Kumar i sar., 2018; Singh i sar; 2018). Lengmirova sorpciona izoterma se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$q_e = q_m \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (2.7)$$

gde je: q_e (mg g⁻¹) - sorpcioni kapacitet, odnosno ravnotežna koncentracija sorbovanih molekula/jona na sorbentu, q_m (mg g⁻¹) - maksimalni sorpcioni kapacitet sorbenta pri kompletnom monosloju sorbata, c_e (mg dm⁻³) - ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru i K_L (dm³ mg⁻¹) - Lengmirova sorpciona ravnotežna konstanta, koja se odnosi na energiju sorpcije.

Pomoću nelinearne regresije eksperimentalnih vrednosti q_e u funkciji c_e dobijaju se vrednosti parametara q_m i K_L . Jednu od najznačajnijih karakteristika Lengmirove izoterme predstavlja separacioni faktor ili parametar ravnoteže R_L , koji je bezdimenziona veličina, definisana izrazom:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (2.8)$$

gde je c_0 (mg dm^{-3}) - početna koncentracija sorbata u rastvoru.

Ravnotežni parametar R_L ukazuje na tip izoterme, pa na osnovu njegove vrednosti izoterma može biti nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$).

Frojdlihova sorpciona izoterma

Frojdlihov model je empirijski i pretpostavlja postojanje energetski heterogenih sorpcionih centara na površini sorbenta, a energija sorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine sorbenta, pri čemu se sorpciona energija smanjuje zasićenjem sorpcionih centara sorbenta vezivanjem sorbata (Freundlich, 1906). Ovaj model dobro opisuje višeslojnu sorpciju i sorpciju na energetski nehomogenim površinama. Frojdlihova sorpciona izoterma se može predstaviti jednačinom:

$$q_e = K_F c_e^{1/n_F} \quad (2.9)$$

gde je: q_e (mg g^{-1}) - sorpcioni kapacitet, odnosno ravnotežna koncentracija sorbovanih molekula/jona na sorbentu, c_e (mg dm^{-3}) - ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru, K_F ($\text{mg g}^{-1})(\text{mg dm}^{-3})^{1/n}$) - Frojdlihova konstanta koja se odnosi na kapacitet sorpcije, n_F - Frojdlihova konstanta koja se odnosi na intenzitet sorpcije i $1/n_F$ - Frojdlihov eksponent, koji varira sa heterogenošću površine.

Pomoću nelinearne regresije eksperimentalnih vrednosti q_e u funkciji c_e dobijaju se vrednosti parametara K_F i n_F . Velika vrednost Frojdlihove konstante K_F ukazuje na veliki sorpcioni kapacitet, odnosno, visok afinitet sorbenta prema sorbatu. Bezdimenziona konstanta n ukazuje na energetsku heterogenost površine sorbenta i predviđa oblik sorpcione izoterme. Njena vrednost je uvek veća od 1, pa je eksponent $1/n$, odnosno, mera intenziteta sorpcije i heterogenosti površine, u opsegu između 0 i 1.

Ukoliko je vrednost $1/n$ blizu 0, onda se očekuje da je površina sorbenta heterogena, dok u slučaju kada je $1/n = 1$ sorpcija je linearna i sorbent karakterišu sorpcioni centri sa istom energijom. Vrednosti $1/n < 1$ impliciraju na Lengmirov sorpcioni model, dok vrednosti $1/n > 1$ govore o kooperativnoj sorpciji.

2.2.4.2 Troparametarske sorpcione izoterme

Sipsova sorpciona izoterma

Sipsova izoterma predstavlja kombinaciju Lengmirove i Frojndlihove izoterme (Sips, 1948). Ovaj izotermski model opisuje ravnotežne sorpcione pojave kod energetski heterogenih sistema (Foo i Hameed, 2010), pri čemu prevazilazi ograničenja Frojndlihovog modela pri visokim koncentracijama sorbata. Sipsova izoterma se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{K_S c_e^{\beta_S}}{1 + \alpha_S c_e^{\beta_S}} \quad (2.10)$$

gde je: K_S ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) - Sipsova ravnotežna konstanta, α_S ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-3}$) - konstanta koja je srazmerna energiji sorpcije i β_S - eksponencijalni faktor, čija se vrednost kreće između 0 i 1.

Pomoću nelinearne regresije eksperimentalnih vrednosti q_e u funkciji c_e dobijaju se vrednosti parametara K_S , α_S i β_S . Pri nižim koncentracijama sorbata, Sipsova izoterma se svodi na Frojndlihov model, dok pri višim koncentracijama, odnosno kada vrednost eksponencijalnog faktora β_S teži jedinici, Sipsova izoterma predviđa monoslojnu sorpciju, koja je karakteristična za Lengmirovu izotermu. Parametri Sipsove izoterme uglavnom zavise od operativnih uslova sorpcionog tretmana, kao što su pH sredine, temperatura i koncentracija sorbata (Perez-Marin i sar., 2007).

2.2.5 Termodinamika sorpcije

Termodinamika sorpcionog procesa daje informacije o verovatnoći, prirodi i mogućim mehanizmima odvijanja ovog procesa. Određivanjem vrednosti termodinamičkih parametara i uticaja temperature može se predvideti pravac odvijanja, odnosno

spontanost sorpcionog procesa, kao i vrsta interakcije koja postoji između sorbata i sorbenta (Singh i sar., 2018). Osnovni termodinamički parametri sorpcionog procesa su: promena standardne Gibsove slobodne energija (ΔG°), promena standardne entalpije (ΔH°) i promena standardne entropije (ΔS°). Vrednosti ovih veličina se mogu izračunati primenom sledećih jednačina (Atkins, 2001; Đorđević i Dražić, 2010):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.11)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.12)$$

$$K_D = K_L M \quad (2.13)$$

gde je: R ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) - univerzalna gasna konstanta, T (K) - apsolutna temperatura i K_D ($\text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$) - distribicioni koeficijent, K_L ($\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) - Lengmirova sorpciona ravnotežna konstanta i M (g mol^{-1}) - molarna masa sorbata.

Promena standardne Gibsove slobodne energije (ΔG°) može se izračunati primenom sledeće jednačine:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (2.14)$$

Pomoću nelinearne regresije eksperimentalnih vrednosti $\ln K_D$ u funkciji $1/T$ dobijaju se vrednosti promene standardne entalpije i promene standardne entropije, iz nagiba prave i odsečka, redom.

Promena standardne Gibsove slobodne energije ukazuje na verovatnoću odvijanja procesa, odnosno njegovu spontanost. Ukoliko je vrednost ΔG° negativna, sorpcija se spontano odvija, i što je njena vrednost niža odvijanje sorpcionog procesa je povoljnije (Đorđević i Dražić, 2010). Smanjenje vrednosti promene standardne Gibsove slobodne energije sa povećanjem temperature, ukazuje da je sorpcioni proces favorizovan na višim temperaturama. Ovakva promena se dešava usled povećanja difuzije sorbata sa povećanjem temperature, ili u slučaju kada se sa promenom temperature dešavaju strukturne promene na površini sorbenta koje uzrokuju povećanje afiniteta prema sorbatu. Sa druge strane, povećanje temperature kod nekih sorpcionih procesa može

dovesti do povećanja ΔG° , pa je sorpcioni proces povoljniji pri nižim temperaturama (Đorđević i Dražić, 2010).

Pozitivna vrednost promene standardne entalpije ukazuje da je sorpcioni proces endoterman, dok je u slučaju negativne vrednosti ΔH° sorpcija egzotermna. Proces vezivanja sorbata za površinu sorbenta prati proces desorpcije molekula vode sa površine sorbenta. Ukoliko vezivanje sorbata zahteva desorpciju više od jednog molekula vode sa površine sorbenta, naročito kod površina sa hidrofilnim karakterom, sorpcioni proces zahteva utrošak energije, odnosno endotermne je prirode (Saha i Chowdhury, 2011). Kod egzoternog sorpcionog procesa, ukupna promena energije vezivanja sorbata je pozitivna, što dovodi do oslobađanja viška energije u vidu toplote ($\Delta H^\circ < 0$). Povećanje temperature kod endoternih sorpcionih procesa utiče na povećanje konstante ravnoteže K_D . Suprotno tome, kod egzoternih procesa, kada ΔH° ima negativnu vrednost, sa povećanjem temperature vrednost konstante K_D se smanjuje, čime se favorizuje suprotni proces, odnosno, desorpcija.

Vrednost promene standardne entalpije može ukazati i na prirodu veze između sorbenta i sorbata. Ukoliko je vrednost ΔH° manja od 20 kJ mol^{-1} , onda se radi o fizičkoj sorpciji koja nastaje kao rezultat delovanja Van der Valsovih međumolekulskih privlačnih sila između molekula/jona sorbata i aktivnih centara na površini sorbenta. Kada je vrednost promene standardne entalpije veća od 80 kJ mol^{-1} , u pitanju je hemisorpcija, koja uključuje transfer sorbata iz rastvora na površinu sorbenta uz razmenu elektrona i formiranje hemijske veze. Granični slučaj između ovih vrednosti promene standardne entalpije sistema, interakcija između sorbenta i sorbata je pretežno baziran na jonskoj izmeni (Saha i Chowdhury, 2011).

Pozitivna vrednost promene standardne entropije sorpcionog procesa govori o povećanju neuređenosti sistema na granici dodira faza sorbent/sorbat, kao posledica činjenice da molekuli rastvarača koji se desorbuju sa površine, dobijaju veću translacionu energiju od one koju gube molekuli sorbata pri vezivanju za aktivne centre sorbenta. Sa druge strane, pozitivna vrednost ΔS° ukazuje i na postojanja afiniteta sorbenta prema ispitivanom sorbatu (Atkinson, 2001). Ukoliko je vrednost promena standardne entropije sorpcionog procesa negativna, onda dolazi do smanjenja neuređenosti sistema na granici faza čvrsto/tečno, što govori o tome da ispitivani sorbent nema izražen afinitet prema određenom sorbatu. Međutim, efikasna sorpcija u

ovakvim sistemima se odvija zahvaljujući značajnoj vrednosti promene standardne entalpije, koja u tom slučaju postaje značajniji faktor od ΔS° (Saha i Chowdhury, 2011).

3. Eksperimentalni deo

3.1 Sinteza biosorbenata pomoću Al_2O_3 (LC- Al_2O_3)

U ovoj doktorskoj disertaciji korišćene su tri različite ligno-celulozne biomase (prekursora), kao polazni materijal za sintezu hemijski modificovanih biosorbenata pomoću Al_2O_3 : kora nejestive bundeve (*L. siceraria*), strugotina hrastovog drveta (*Q. robur* L.) i koštice šljive (*P. domestica* L.). Sva tri prekursora su više puta ispirana destilovanom vodom radi uklanjanja prašine i mehaničkih nečistoća, osušena i usitnjena. Nakon toga, svaki prekursor je dodatno samleven u laboratorijskom blenderu (Waring, Nemačka) i frakcionisan prema dimenzijama čestica prosejavanjem kroz standardna sita (Endecotts, Engleska). Dobijene frakcije su podvrgnute prvo kiselinskom, zatim baznom tretmanu i, na kraju, hemijskoj modifikaciji pomoću Al_2O_3 . Svi reagensi (HNO_3 , NaOH , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH) koji su korišćeni tokom sinteze biosorbenata bili su analitičke čistoće (Merck, Nemačka).

Kiselinski tretman je vršen pomoću razblažene HNO_3 u trajanju od 60 min uz stalno mešanje pomoću magnetne mešalice AGE (Velp Scientifica, Italija) radi uklanjanja bioakumuliranih metala tokom rasta biljaka, nakon čega su materijali temeljno isprani demineralizovanom vodom do neutralne sredine.

Bazni tretman je vršen rastvorom NaOH koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ uz zagrevanje do ključanja grejnim telom HP-20D (Witeg, Nemačka) uz povremeno mešanje. Nakon 120 min, dobijeni materijali su isprani demineralizovanom vodom do neutralne sredine.

Hemijska modifikacija materijala je vršena rastvorom $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ koncentracije $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ uz stalno mešanje magnetnom mešalicom (30 min), a zatim je suspenzija zagrevana uz ključanje 60 min. Dobijeni materijal je tretiran u atmosferi NH_3 (120 min), a nakon toga je ispiran demineralizovanom vodom do neutralne sredine. Isprani materijal je sušen u laboratorijskoj sušnici (Raypa, Španija) 7 h na $60 \text{ }^\circ\text{C}$, čime je postupak hemijske modifikacije završen.

Nakon sinteze dobijena su tri biosorbenta čije su oznake:

1. *L. siceraria*- Al_2O_3 biosorbent (LS- Al_2O_3)
2. *Q. robur*- Al_2O_3 biosorbent (KR- Al_2O_3)
3. *P. domestica*- Al_2O_3 biosorbent (PD- Al_2O_3)

3.2 Reagensi i metode

Biosorpcioni eksperimenti su vršeni uklanjanjem sledećih polutanata iz vodenih model rastvora: bakar(II) jona (katjon), tekstilna boja RP19 (anjon) i fungicid ciprodinil (nepolarni molekul). Svi reagensi (HNO_3 , NaOH, metalni Cu, RP19, ciprodinil, etanol) koji su korišćeni tokom biosorpcionih eksperimenata bili su analitičke čistoće (Merck, Nemačka). Za pripremanje osnovnih i radnih rastvora korišćena je demineralizovana voda (18 M Ω).

Pripremljeni su osnovni rastvori svakog polutanta rastvaranjem odgovarajućih supstanci. Osnovni rastvor Cu(II) jona koncentracije 1000,0 mg dm⁻³ je pripremljen rastvaranjem 1,000 g metalnog Cu u minimalnoj zapremini HNO_3 (50:50, v/v), a rastvor je zatim dopunjen do 1,0 dm³ razblaženom 1 % HNO_3 (v/v). Osnovni rastvor tekstilne boje RP19 koncentracije 1000,0 mg dm⁻³ je pripremljen rastvaranjem 1,000 g boje u 1,0 dm³ demineralizovane vode. Osnovni rastvor ciprodinila koncentracije 12,0 mg dm⁻³ pripremljen je rastvaranjem 0,0120 g ciprodinila u 1,0 dm³ demineralizovane vode. Za pripremanje rastvora ciprodinila većih koncentracija, radi povećanja rastvorljivosti osnovni rastvor koncentracije 100,0 mg dm⁻³ je pripremljen rastvaranjem 0,100 g ciprodinila u 1,0 dm³ demineralizovane vode sa 10 % etanola. Svi rastvori su čuvani u frižideru na 4 °C. Radni rastvori polutanata određenih koncentracija pripremani su neposredno pre izvođenja eksperimenata razblaživanjem osnovnog rastvora određenog polutanta.

Kvantitativna analiza polutanata je vršena neposredno nakon završenog eksperimenata određenom metodom u zavisnosti od prirode ispitivanog polutanta. Koncentracija Cu(II) jona je određivana atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom korišćenjem AAnalyst 300 spektrofotometra (Perkin Elmer, SAD), pri čemu je svaki uzorak pre analize konzerviran sa 0,05 cm³ koncentrovane HNO_3 . Koncentracija boje RP19 određivana je UV-vis spektrofotometrijom korišćenjem UV-1800 spektrofotometra (Shimadzu, Japan) merenjem apsorbanca na 230 nm i 592 nm. Koncentracija ciprodinila je određivana tečnom hromatografijom visokih performansi korišćenjem Dionex Ultimate 3000 HPLC sistema (Thermo Fisher Scientific, SAD). Kvantifikacija ciprodinila je vršena na temperaturi od 25 °C upotrebom ZORBAX Eclipse XDB-C18 kolone (1,5 mm×150 mm, 5 μm). Hromatografski uslovi određivanja su bili sledeći: voda kao eluent A, acetonitril kao eluent B, protok 1 cm³ min⁻¹, gradijent od 35 do 60 %

eluenta B u prvih 3,5 min, a zatim bez promene sledećih 20 min. Zapremina injektiranja je bila 10 mm³. Detekcija je vršena na talasnoj dužini 270 nm. Granica detekcije ciprodinila (eng. limit of detection, LOD) za ovu metodu je približno 0,01 mg dm⁻³ (Vaquero-Fernandez i sar., 2008). Instrument je kontrolisan i podaci su analizirani korišćenjem softvera Chromeleon 7 Data Analysis (Thermo Fisher Scientific, SAD).

3.3 Ispitivanje sorpcione efikasnosti dobijenih biosorbenata

Sorpciona efikasnost biosorbenata LS-Al₂O₃, KR-Al₂O₃ i PD-Al₂O₃ je ispitivana uklanjanjem Cu(II) jona, RP19 i ciprodinila iz vodenih model rastvora. Sorpcioni eksperimenti za ispitivanje efikasnosti uklanjanja katjonskog polutanta su rađeni u model rastvorima koncentracije Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³ na pH 5,0. Sorpcioni eksperimenti za ispitivanje uklanjanja anjonskog polutanta su rađeni u model rastvorima koncentracije boje RP19 100,0 mg dm⁻³ na pH 2,0, a ispitivanje uklanjanja nepolarnog polutanta je rađeno u model rastvorima koncentracije ciprodinila 12,0 mg dm⁻³ na nativnoj pH vrednosti rastvora (5,0). Svi eksperimenti su vršeni na temperaturi od 25,0 °C uz mešanje pomoću magnetne mešalice brzinom mešanja 200 o min⁻¹. Uzorkovana je nulta proba za kvantitativnu analizu, a zatim je u rastvore polutanata dodavano po 2,0 g svakog LC-Al₂O₃ biosorbenta po dm³ rastvora. Nakon 180 min, uzeti su uzorci zapremine 4 cm³ za analizu rezidualne koncentracije polutanata, koji su filtrirani kroz membranske filtre od regenerisane celuloze sa veličinom pora od 0,45 μm (Agilent Technologies, SAD). Sorpciona sposobnost biosorbenata je utvrđena na osnovu efikasnosti uklanjanja (*EU*) polutanata prema jednačini:

$$EU (\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

gde je: c_0 (mg dm⁻³) - početna koncentracija polutanta, a c_t (mg dm⁻³) - koncentracija polutanta u određenom vremenu t .

3.4 Optimizacija parametara sinteze

Ključni parametri sinteze biosorbenta su: koncentracija rastvora NaOH tokom baznog tretmana i koncentracije rastvora $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ tokom faze hemijske modifikacije. Radi optimizacije uslova sinteze za dobijanje najefikasnijeg biosorbenta, ispitivanje ova dva parametra je vršeno primenom konačno dobijenog biosorbenta za uklanjanje boje RP19 iz vodenih model rastvora. Koncentracija rastvora NaOH tokom baznog tretmana je varirana u opsegu od 0,1 do 0,8 mol dm^{-3} , dok su ostale faze sinteze vršeni pod istim uslovima (poglavlje 3.1). Koncentracija rastvora $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ tokom faze hemijske modifikacije je varirana u opsegu od 0,004 do 0,06 mol dm^{-3} , dok su ostale faze sinteze vršene pod istim uslovima (poglavlje 3.1). Sorpcioni eksperimenti su rađeni u model rastvorima koncentracije boje RP19 100,0 mg dm^{-3} na pH 2,0 i temperaturi 25,0 °C uz mešanje pomoću magnetne mešalice brzinom mešanja 200 min^{-1} . Nakon uzorkovanja nulte probe, u rastvore je dodato po 2,0 g LC- Al_2O_3 biosorbenta po dm^3 model rastvora boje RP19. Određivanje rezidualne koncentracije boje je vršeno nakon 20 min eksperimenta uzorkovanjem probe zapremine 4 cm^3 .

3.5 Karakterizacija biosorbenta

Nakon ispitivanja sorpcione sposobnosti sintetisanih LC- Al_2O_3 biosorbenata (LS- Al_2O_3 , KR- Al_2O_3 , PD- Al_2O_3) i definisanja optimalnih uslova sinteze za dobijanje najefikasnijeg biosorbenta, urađena je karakterizacija biosorbenta koji je pokazao najbolju sorpcionu efikasnost.

3.5.1 Hemijska i acido-bazna analiza LC- Al_2O_3 biosorbenta

3.5.1.1 Određivanje sadržaja celuloze

Sadržaj celuloze u polaznoj ligno-celuloznoj biomasi i LC- Al_2O_3 biosorbentu određivan je Kušner-Hoferovom metodom prema američkom standardnom testu ASTM D 1103-60 (1977). Radi uklanjanja lignina iz biomase, poznata masa uzorka (m_1) je tretirana sveže pripremljenom smešom $\text{HNO}_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (20:80 v/v) uz refluks u trajanju od 60

min. Nakon tretmana zaostaje celuloza, koja se odvaja filtriranjem kroz prethodno osušeni guč mase (m_2). Guč sa celulozom je, zatim, sušen u sušnici (Raypa, Španija) na temperaturi od 105 °C do konstantne mase i izmeren (m_3). Procentni sadržaj celuloze u ligno-celuloznoj biomasi i LC-Al₂O₃ biosorbentu izračunat je prema jednačini:

$$\text{Sadržaj celuloze (\%)} = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (3.2)$$

3.5.1.2 Određivanje sadržaja lignina

Sadržaj lignina u polaznoj ligno-celuloznoj biomasi i LC-Al₂O₃ biosorbentu određivan je Klasovom metodom prema američkom standardnom testu ASTM D 1106-96 (1996). Metoda se zasniva na tretiranju biomase demineralizovanom vodom na temperaturi ključanja uz refluktovanje u trajanju od 3 h, pri čemu dolazi do uklanjanja ekstrahujućih materija koje su rastvorne u vodi. Nakon toga, poznata masa ekstrahovanog uzorka (m_1) je tretirana pomoću 72 % H₂SO₄, a zatim je dodavanjem demineralizovane vode koncentracija kiseline snižavanja do 3 %. Na taj način dolazi do taloženja lignina, koji se filtrira kroz prethodno osušeni guč mase (m_2) i suši u sušnici na temperaturi od 105 °C do konstantne mase. Nakon sušenja, meri se masa guča sa uzorkom nakon sušenja (m_3). Procentni sadržaj lignina u ligno-celuloznoj biomasi i LC-Al₂O₃ biosorbentu izračunat je prema jednačini:

$$\text{Sadržaj celuloze (\%)} = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (3.3)$$

3.5.1.3 Određivanje sadržaja vlage

Sadržaj vlage u polaznoj ligno-celuloznoj biomasi i LC-Al₂O₃ biosorbentu određivan je gravimetrijskom metodom prema američkom standardnom testu ASTM D 4442-16 (2016). Metoda se zasniva na sušenju poznate mase uzorka (m_1) na temperaturi od 150 °C u trajanju od 3 h. Nakon sušenja, meri se masa uzorka nakon sušenja (m_2). Procentni sadržaj vlage u ligno-celuloznoj biomasi i LC-Al₂O₃ biosorbentu izračunat je prema jednačini:

$$\text{Sadržaj vlage (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (3.4)$$

3.5.1.4 Određivanje sadržaja pepela

Sadržaj pepela u polaznoj ligno-celuloznoj biomasi i LC-Al₂O₃ biosorbentu određivan je gravimetrijskom metodom prema američkom standardnom testu ASTM D 1702-84 (2013). Metoda se zasniva na žarenju prethodno osušenog uzorka poznate mase (m_1) u peći za žarenje (Selecta, Španija) na temperaturi od 650 °C do konstantne mase izarenog ostatka. Nakon žarenja izmerena je masa sa uzorkom nakon žarenja (m_2). Procentni sadržaj pepela u LC-Al₂O₃ biosorbentu izračunat je prema jednačini:

$$\text{Sadržaj pepela (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (3.5)$$

3.5.1.5 Određivanje sadržaja aluminijuma

Sadržaj aluminijuma u polaznoj ligno-celuloznoj biomasi i LC-Al₂O₃ biosorbentu određivan je atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom korišćenjem AAnalyst 300 spektrofotometra (Perkin Elmer, SAD). Za pripremu kalibracionih rastvora korišćen je osnovni rastvor aluminijuma koncentracije 1000,0 mg dm⁻³ pripremljen rastvaranjem 1,000 g metalnog Al u minimalnoj zapremini HCl (50:50 v/v), a rastvor je zatim dopunjen do 1,0 dm³ razblaženom 1 % (v/v) HCl. Određivanje je vršeno u atmosferi azot-suboksid/aceten.

3.5.1.6 Određivanje pH suspenzije (pH_{sus})

Biosorbent ($0,20 \pm 0,01$ g LC-Al₂O₃) je suspendovan u 30 cm³ demineralizovane vode (Gad i sar., 2013) pa je suspenzija mešana 72 h, nakon čega je izmerena pH vrednost, koja predstavlja pH_{sus} za ispitivani biosorbent.

3.5.1.7 Određivanje pH nultog naelektrisanja (pH_{pzc})

pH vrednost tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) biosorbenta je određivana drift metodom na osnovu promene pH vrednosti rastvora odgovarajućeg inertnog elektrolita u kome je suspendovan ispitivani biosorbent (Prahas i sar., 2008). Napravljena je serija rastvora osnovnog elektrolita $NaNO_3$ koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ u opsegu vrednosti pH od 2,0 do 10,0 dodavanjem razblaženih rastvora HNO_3 ili $NaOH$. U 50 cm^3 svakog rastvora, nakon merenja pH vrednosti (pH_i), dodato je $0,20 \pm 0,01 \text{ g LC-Al}_2\text{O}_3$ biosorbenta i mešano 24 h, nakon čega je ponovo izmerena pH vrednost (pH_f). Na osnovu izmerenih vrednosti, crta se grafička zavisnost $pH_f = f(pH_i)$, a tačka preseka dobijenih linija $pH_f = f(pH_i)$ i $pH_i = f(pH_i)$ predstavlja pH_{pzc} vrednost za ispitivani biosorbent.

3.5.1.8 Određivanje sadržaja kiseoničnih kiselih funkcionalnih grupa

Sadržaj kiseoničnih kiselih funkcionalnih grupa biosorbenta je određivan potenciometrijskom titracijom prema Bemovoj metodi (Boehm, 1966) korišćenjem sveže pripremljenih rastvora baza $NaOH$, Na_2CO_3 i $NaHCO_3$. Svaki uzorak je protonizovan tretmanom pomoću $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl u trajanju od 2 h, a nakon toga su isprani demineralizovanom vodom i sušeni u sušnici na $40 \text{ }^\circ\text{C}$. $0,50 \pm 0,01 \text{ g LC-Al}_2\text{O}_3$ biosorbenta je suspendovano u 100 cm^3 rastvora $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $NaNO_3$, radi održavanja konstantne jonske jačine rastvora tokom titracije. Titracije su rađene u zatvorenoj ćeliji u atmosferi azota, pri čemu je azot uveden u rastvor sat vremena pre početka titracije i tokom cele titracije, da bi se izbeglo rastvaranje CO_2 iz vazduha. Titrovanje uzorka je vršeno upotrebom digitalne birete Solarus (Hirschman, SAD).

3.5.1.9 Infracrvena spektroskopska analiza

Infracrvena spektroskopska (infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, FTIR) analiza funkcionalnih grupa i strukture nemodifikovane ligno-celulozne biomase i dobijenog $LC-Al_2O_3$ biosorbenta je rađena metodom KBr pastile. Uzorci su osušeni na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ u sušnici, a nakon toga su usitnjeni u ahatnom avanu i prosejani kroz standardno sito čija je dimenzija otvora $20 \text{ }\mu\text{m}$ (Endecotts, Engleska). $1,0 \text{ mg}$ svakog uzorka je homogenizovan sa $150,0 \text{ mg}$ KBr, dok je čist KBr korišćen kao referentni uzorak.

Presovanjem svakog uzorka pod pritiskom od 200 MPa dobijene su transparentne pastile prečnika 13 mm, koje su snimane transmissionom tehnikom, na infracrvenom spektrometru sa Furijeovom transformacijom (FTIR) BOMEM MB-100 (Hartmann i Braun, Kanada), u spektralnom opsegu od 4000 do 400 cm^{-1} , pri rezoluciji 2 cm^{-1} , sa 16 skeniranja u cilju eliminisanja šumova. Dobijeni FTIR spektri su obrađeni pomoću softvera ACD/SpecManager 10 (Advanced Chemistry Development, Kanada).

3.5.2 Fizička karakterizacija

3.5.2.1 Određivanje specifične površine i poroznosti

Teksturalna analiza izvršena je metodom Brunauera, Emeta i Telera (BET metoda) (Brunauer i sar., 1938) radi određivanja specifične površine i poroznosti LC- Al_2O_3 biosorbenta. Analiza je vršena adsorpcijom azota korišćenjem sorptometra Gemini 5 (Micromeritics, SAD). Svi uzorci su pre snimanja degazirani na pritisku od oko 0,1 Pa i temperaturi od 90 °C tokom 20 h. Za obradu podataka iz adsorpciono-desorpcionih izoterma azota korišćen je softver Win ADP (ADP, Kanada) i određeni su sledeći parametri porozne strukture: specifična površina uzoraka, ukupna površina pora, ukupna zapremina pora i srednji prečnik pora.

3.5.2.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopska (SEM) analiza morfoloških promena tokom modifikacije biomase i analize površinske strukture biosorbenta tokom sorpcionih procesa je rađena na skenirajućem elektronskom mikroskopu SEM Joel JSM-6610 LV (Joel, Japan). Uzorci su bili pričvršćeni za aluminijumske nosače pomoću ugljeničnog umetka (Agar Scientific, Velika Britanija) i analizirani su bez prevlake. Nominalna uvećanja uzoraka su u opsegu od 100 do 2000 puta.

3.5.2.3 Energetska disperzna spektroskopska analiza

Energetska disperzna spektroskopska semi-kvantitativna analiza biosorbenta je rađena korišćenjem EDS detektora X-Max Large Area Analytical Silicon Drift (Oxford Instruments, Velika Britanija), koji je povezan sa INCAEnergy 350 Microanalysis

System (Oxford Instruments, Velika Britanija). Uzorci su prekriveni ugljenikom vakuumskim naparavanjem radi postizanja provodljivosti površine. Analiza je ponovljena tri puta unutar istog vidnog polja.

3.5.2.4 Rendgenska difrakciona analiza

Rendgenska difrakciona analiza je vršena u cilju analiziranja kristalne strukture biosorbenta korišćenjem filtriranog Cu K α zračenja na instrumentu modela Ultima IV (Rigaku, SAD). Eksperimenti su rađeni u opsegu skeniranja $2\theta = 5-90^\circ$, strujom od 40 kV, 40 mA, brzinom skeniranja 5 stepeni u min i koracima od 0,02 stepena. Pre merenja, ugaona korekcija je obavljena pomoću visoko kvalitetnog kristalnog Si standarda. Parametri rešetke su dobijeni iz eksperimentalnih podataka koristeći metodu najmanjih kvadrata. Standardno odstupanje je bilo oko 1 %.

3.6 Primena biosorbenta za uklanjanje polutanata

Sintetisani LC-Al₂O₃ biosorbent je primenjen za pojedinačno uklanjanje Cu(II) jona, boje RP19 i pesticida ciprodinila iz vodenih model rastvora. Nakon optimizacije osnovnih parametara procesa biosorpcije, sva tri polutanta su istovremeno uklanjani iz smeše.

Eksperimenti su rađeni u staklenim čašama zapremine 250 cm³. Radni rastvori određenog polutanta odgovarajuće koncentracije mešani su magnetnom mešalicom AGE (Velp Scientifica, Italija). pH vrednost rastvora je podešavan razblaženim rastvorom HCl ili NaOH; pH je meren pomoću pH-metra Orion Star A214 (Termo Scientific, SAD). Konstantna temperatura je održavana korišćenjem vodenog kupatila sa automatskom regulacijom F-12 (Julabo, Nemačka). Eksperimenti ispitivanja uticaja hidrodinamičkih uslova i jačine ultrazvuka na proces sorpcije rađeni su u ultrazvučnoj kadi (Sonic, Serbia; maksimalna jačina: 50 W dm⁻³) frekvencije 40 kHz, a mešanje je vršeno stubnom mešalicom PW (Velp Scientifica, Italija). Pre početka svakog eksperimenta, uzorkovana je nulta proba. Nakon toga, u rastvor je dodata određena doza LC-Al₂O₃ biosorbenta. Uzorci zapremine 4 cm³ su uzimani nakon određenih vremenskih intervala (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120 i 180 min), a prilikom svakog

uzorkovanja izmerena je pH vrednost rastvora i temperatura. Uzorci su filtrirani kroz membranske filtre od regenerisane celuloze sa veličinom pora od 0,45 μm (Agilent Technologies, SAD) i kvantitativno analizirani neposredno nakon završenog eksperimenta metodom koja odgovara prirodi ispitivanog polutanta.

Izvršena je optimizacija sledećih parametara procesa biosorpcije za pojedinačno uklanjanje svakog polutanta: kontaktno vreme, početna koncentracija, pH sredine, temperatura, doza sorbenta, veličina čestica i hidrodinamički uslovi.

Nakon definisanja optimalnih uslova za pojedinačno uklanjanje svakog polutanta, pripremljen je model rastvor smeše Cu(II) jona, RP19 i ciprodimila, radi utvrđivanja sposobnosti biosorbenta za istovremeno uklanjanje sva tri polutanta.

U cilju definisanja prirode i mehanizma procesa sorpcije polutanata LC- Al_2O_3 biosorbentom izvršena je kinetička, ravnotežna i termodinamička analiza eksperimentalnih merenja dobijenih pri optimalnim uslovima sorpcionog procesa.

Svi eksperimenti su ponavljani najmanje tri puta, a rezultati predstavljaju srednju vrednost svih merenja. Statistička analiza, proračun i obrada podataka su urađeni korišćenjem OriginPro 2016 softvera (OriginLab Corporation, SAD).

Efikasnost uklanjanja polutanata je izračunavana pomoću jednačine 3.1. Sorpcioni kapacitet sorbenta (q_t) u vremenu t za svaki polutant izračunavan je prema jednačini:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (3.6)$$

gde je: c_0 (mg dm^{-3}) - početna koncentracija polutanta, c_t (mg dm^{-3}) - koncentracija u određenom vremenu t , V (dm^3) - zapremina rastvora, a m (g) - masa biosorbenta.

Koeficijent determinacije je izračunavan prema jednačinama:

$$R^2 = \frac{\sum_1^n (y_i - y_{\text{model},i})^2}{\sum_1^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.7)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_1^n y_i}{n} \quad (3.8)$$

gde su: y_i - eksperimentalni podatak, $y_{\text{model},i}$ - vrednost koju predviđa model i \bar{y} - srednja vrednost svih eksperimentalnih podataka.

Relativno odstupanje (*RO*) i srednje relativno odstupanje (*SRO*) su izračunavani prema jednačinama:

$$RO (\%) = \frac{|q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}|}{q_{\text{exp}}} \cdot 100 \quad (3.9)$$

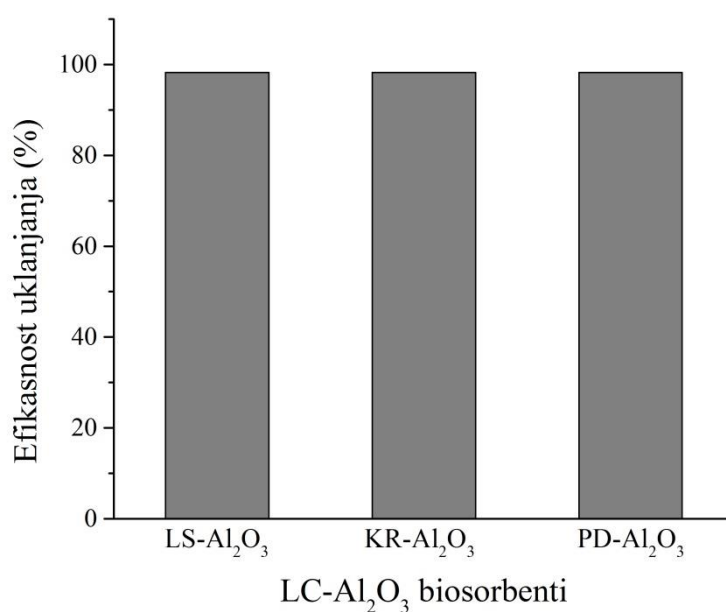
$$SRO (\%) = \frac{\sum |q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}|}{q_{\text{exp}}^i} \cdot 100 \quad (3.10)$$

gde je: q_{exp} i q_{cal} (mg dm^{-3}) - eksperimentalno dobijena i izračunata vrednost za sorpcioni kapacitet sorbenta za određeni polutant, a i - broj merenja.

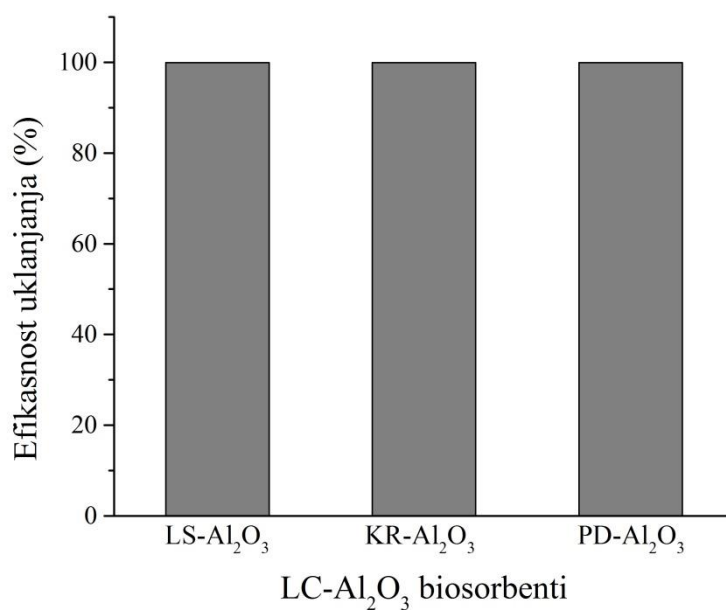
4. Rezultati i diskusija

4.1 Ispitivanje sorpcione efikasnosti dobijenih biosorbenata

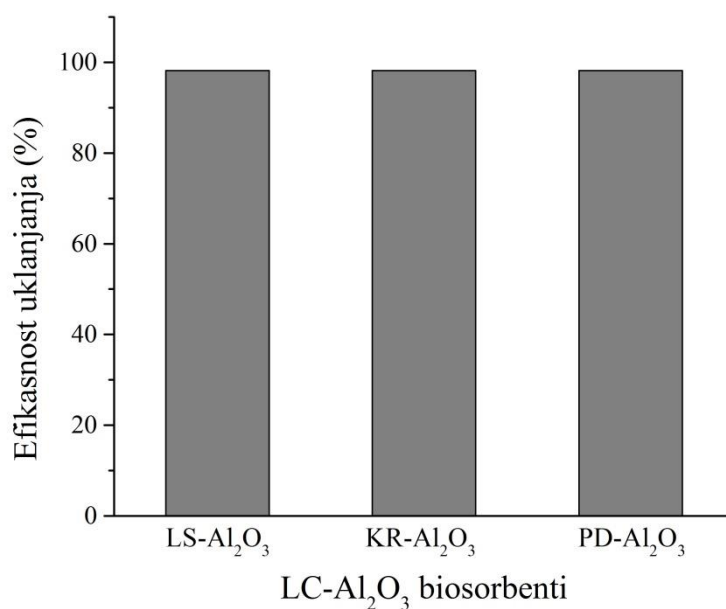
Sorpciona efikasnost biosorbenata LS-Al₂O₃, KR-Al₂O₃ i PD-Al₂O₃ je ispitivana tretiranjem rastvora 20 mg dm⁻³ Cu(II) jona, 100 mg dm⁻³ RP19 i 12 mg dm⁻³ ciprodinila u trajanju od 3 h. Rezultati ispitivanja sorpcione efikasnosti dobijenih biosorbenata za uklanjanje Cu(II) jona, RP19 i ciprodinila su prikazani na slikama 4.1, 4.2 i 4.3, redom.



Slika 4.1 Efikasnost uklanjanja Cu(II) jona biosorbentima LS-Al₂O₃, KR-Al₂O₃ i PD-Al₂O₃: početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.2 Efikasnost uklanjanja RP19 biosorbentima LS-Al₂O₃, KR-Al₂O₃ i PD-Al₂O₃: početna koncentracija RP19 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.3 Efikasnost uklanjanja ciprofloxacin biosorbentima (LS-Al₂O₃, KR-Al₂O₃ i PD-Al₂O₃): početna koncentracija ciprofloxacin 12,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, nativni pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1°C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

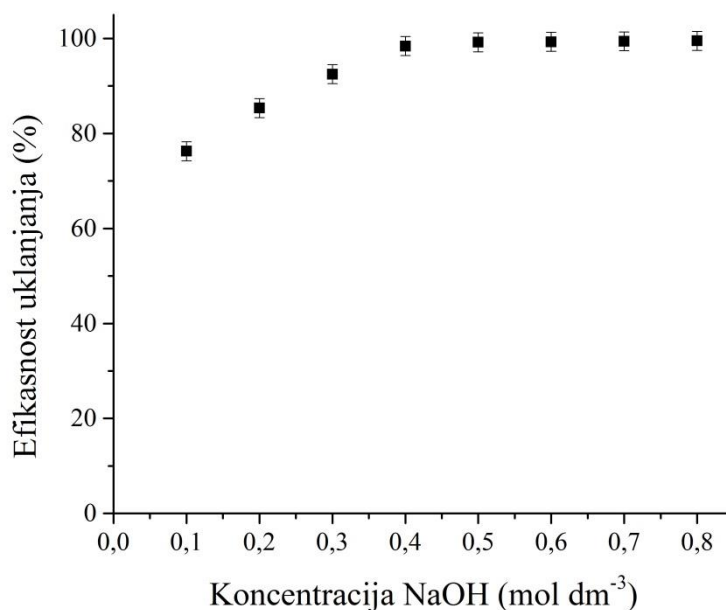
Primenom sva tri biosorbenata efikasnost uklanjanja Cu(II) jona je gotovo bez promene nakon 180 min tretmana i iznosi oko $98,3 \pm 0,1\%$. Efikasnost uklanjanja boje RP19 je takođe gotovo ista primenom LS-Al₂O₃, KR-Al₂O₃ i PD-Al₂O₃ biosorbenata i iznosi oko $99,9 \pm 0,1\%$. Efikasnost uklanjanja ciprodinila je ista nakon 180 min tretmana za sva tri biosorbenta i iznosi $98,2 \pm 0,1\%$. Na osnovu predstavljenih rezultata može se zaključiti da sva tri biosorbenta pokazuju gotovo istu efikasnost uklanjanja polutanata, što potvrđuje univerzalnost razvijenog postupka sinteze. Na ovaj način je omogućeno prevazilaženje razlika u poreklu i sastavu polaznih ligno-celuloznih biomasa i dobijanje proizvoda, odnosno biosorbenata istih sorpcionih karakteristika. Imajući u vidu zanemarljive razlike u efikasnosti uklanjanja ispitivanih polutanata za sva tri biosorbenta, detaljna karakterizacija i svi ostali eksperimenti su rađeni sa jednim hemijski modifikovanim ligno-celuloznom biosorbentom pomoću Al₂O₃, pa će zbog toga biti korišćena samo oznaka biosorbenta LC-Al₂O₃. Najekonomičnija i najdostupnija ligno-celulozna biomasa, u našem okruženju, je strugotina hrastovog drveta, koja u drvnoj industriji predstavlja otpadni materijal, tako da su sa ovom biomasom urađeni svi eksperimenti, kao i detaljna karakterizacija. Upotreba ove sirovine za sintezu hemijski modifikovanih ligno-celuloznih biosorbenata omogućava dobijanje efikasnog biosorbenta koji se može primeniti za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda.

4.2 Optimizacija parametara sinteze

4.2.1 Uticaj koncentracije rastvora NaOH tokom baznog tretmana sinteze biosorbenata

Ligno-celulozne biomase koje se mogu koristiti za dobijanje hemijski modifikovanih biosorbenata pomoću Al₂O₃ imaju različite sadržaje celuloze i lignina. Prevazilaženje razlika u sastavu i osobinama prekursora omogućuje bazni tretman u procesu sinteze, koji utiče na sastav i osobine konačno dobijenog biosorbenta. Koncentracija rastvora NaOH je ključni parametar baznog tretmana sinteze biosorbenta, koji dovodi do potpune hidrolize estarskih funkcionalnih grupa, uklanjanja pigmenata i molekula malih molekulskih masa sa površine ligno-celuloznih materijala, uz izvesno rastvaranje i

izluživanje celuloze i lignina (Bashyal i sar., 2010). Koncentracija rastvora NaOH je varirana u opsegu od 0,1 do 0,8 mol dm⁻³, dok su ostale faze sinteze vršene pod istim uslovima (poglavlje 3.1). Uticaj koncentracije NaOH tokom baznog tretmana sinteze LC-Al₂O₃ biosorbenta ispitivan je na primeru uklanjanja 100,0 mg dm⁻³ boje RP19 iz vodenih model rastvora. Rezultati su prikazani na slici 4.4.



Slika 4.4 Uticaj koncentracije rastvora NaOH tokom baznog tretmana sinteze LC-Al₂O₃ biosorbenta na efikasnost uklanjanje RP19 iz vode: početna koncentracija RP19 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o·min⁻¹ i kontaktno vreme 20 min

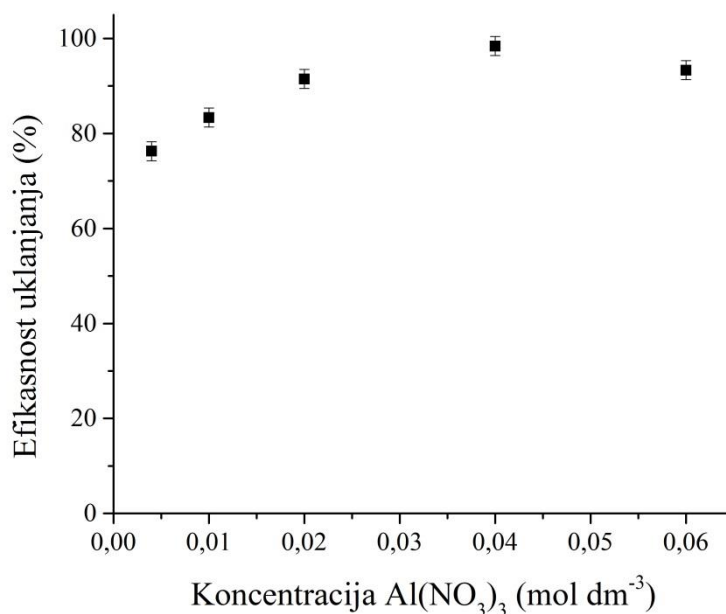
Sa porastom koncentracije rastvora NaOH od 0,1 do 0,5 mol dm⁻³ efikasnost uklanjanja RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom značajno raste od 76,3 ± 0,2 do 99,2 ± 0,2 %. Daljim povećanjem koncentracije rastvora NaOH, efikasnost uklanjanja boje se ne menja i pri koncentraciji rastvora NaOH 0,8 mol dm⁻³ iznosi 99,5 ± 0,2 %. Bazni tretman utiče na obe komponente ligno-celuloznih materijala. Visoke koncentracije rastvora NaOH dovode do intenzivnog bubrenja celuloze, njenog delimičnog rastvaranja i građenja Na-celuloze (alkaliceluloze) (Mishra, 2005). Na-celuloza je veoma važan intermedijer, koji pokazuje povećanu reaktivnost u odnosu na nativnu celulozu, pa je sam postupak dalje hemijske modifikacije pomoću Al₂O₃ efikasniji. Sa druge strane, pored uticaja na celulozu, bazni tretman pomoću NaOH ima veliki uticaj i na lignin. Dolazi do hidrolize

estarskih funkcionalnih grupa, delimičnog rastvaranja lignina i njegovog parcijalnog uklanjanja iz ligno-celuloznih prekursora (Bashyal i sar., 2010; Wyman i sar., 2005). Na taj način, postiže se veća dostupnost hidroksilnih grupa celuloze i zaostalog lignina (Mosa i sar., 2011). Samim tim, postupak dalje hemijske modifikacije pomoću Al_2O_3 je olakšan.

Maksimalna efikasnost uklanjanja boje ($99,2 \pm 0,2 \%$) postiže se kada se tokom baznog tretmana ligno-celuloznog materijala koristi rastvor NaOH optimalne koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

4.2.2 Uticaj koncentracije rastvora $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ na hemijsku modifikaciju biosorbenta

Bazni tretman ligno-celulozne biomase je omogućio nastajanje novih funkcionalnih grupa značajnih za formiranje veze sa modifikatorom Al_2O_3 . Hemijska modifikacija ligno-celuloznog materijala pomoću Al_2O_3 je ključni korak u sintezi novog biosorbenta, koji omogućava dobijanje biosorbenata identičnih karakteristika, bez obzira na razlike u poreklu i sastavu polaznih biomasa. Sa druge strane, hemijska modifikacija omogućava postizanje visokog sorpcionog afiniteta biosorbenta za sorpciju polutanata značajno različitih fizičko-hemijskih karakteristika. U cilju dobijanja biosorbenta maksimalnih sorpcionih karakteristika, u fazi hemijske modifikacije ključni parametar sinteze bila je koncentracija rastvora $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Koncentracija rastvora $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ je varirana u opsegu od $0,004$ do $0,06 \text{ mol dm}^{-3}$, dok su ostale faze sinteze vršene pod istim uslovima (poglavlje 3.1). Uticaj koncentracije rastvora $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ na sorpcionu efikasnost LC- Al_2O_3 biosorbenta ispitivan je na primeru uklanjanja $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ boje RP19 iz model rastvora. Rezultati su prikazani na slici 4.5.



Slika 4.5 Uticaj koncentracije rastvora Al(NO₃)₃ tokom hemijske modifikacije LC-Al₂O₃ biosorbenta na efikasnost uklanjanje RP19 iz vode: početna koncentracija RP19 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 20 min

Sa porastom koncentracije rastvora Al(NO₃)₃ od 0,004 do 0,04 mol dm⁻³, efikasnost uklanjanja boje LC-Al₂O₃ biosorbentom značajno raste od 76,3 do 99,2 %. Daljim povećanjem koncentracije rastvora Al(NO₃)₃ do 0,06 mol dm⁻³ efikasnost dobijenog sorbenta opada i iznosi 93,3 %. Povećanje koncentracije rastvora Al(NO₃)₃ u procesu sinteze povećava efikasnost uklanjanja boje usled povećanja udela novonastalih aluminijum-oksidnih aktivnih centara na površini biosorbenta odgovornih za vezivanje polutanata. Sa povećanjem koncentracije rastvora Al(NO₃)₃ iznad 0,04 mol dm⁻³ dolazi do smanjenja sorpcione sposobnosti najverovatnije usled previše agresivne sredine i niske pH vrednosti u suspenziji, što može dovesti do raskidanja postojećih veza u ligno-celuloznom materijalu i degradacije njegove strukture zbog čega konačni proizvod gubi karakteristike efikasnog sorbenta.

Maksimalna efikasnost uklanjanja boje LC-Al₂O₃ biosorbentom postignuta je pri optimalnoj koncentraciji Al(NO₃)₃ od 0,04 mol dm⁻³ u procesu hemijske modifikacije ligno-celuloznog materijala.

4.3 Fizičko-hemijska karakterizacija LC-Al₂O₃ biosorbenta

Ispitivanje fizičko-hemijskih osobina LC-Al₂O₃ biosorbenta daje detaljan uvid u stanje površine materijala u pogledu fizičke i hemijske prirode dobijenog biosorbenta i promena koje nastaju u procesu sinteze. Ova ispitivanja doprinose razumevanju prirode i vrste interakcije koja nastaje između biosorbenta i ispitivanih sorbata u vodenoj fazi, kao i o uticaju pojedinih parametara procesa na efikasnost sorpcije polutanata.

Fizičko-hemijska karakterizacija LC-Al₂O₃ biosorbenta je obuhvatila ispitivanje hemijskog sastava materijala, analizu njegove površine u pogledu acido-baznih svojstava, zatim morfoloških, teksturalnih, spektroskopskih osobina i ispitivanje kristalnih karakteristika. Hemijskom analizom ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta utvrđen je sastav materijala, u pogledu sadržaja celuloze i lignina, zatim sadržaja vlage i pepela, kao i promene koje su nastale tokom sinteze. AAS metodom je određen sadržaj aluminijuma u LC-Al₂O₃ biosorbentu, što predstavlja najznačajniju potvrdu da je modifikator Al₂O₃ sastavni deo dobijenog biosorbenta. Acido-baznom analizom LC-Al₂O₃ biosorbenta utvrđena je priroda funkcionalnih grupa na površini biosorbenta, sadržaj kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa i njihova raspodela. Naelektrisanje funkcionalnih grupa na površini materijala i njihovo ponašanje u različitim uslovima pH sredine vodenog medijuma je jedan od ključnih faktora odgovornih za interakciju LC-Al₂O₃ biosorbenta sa polutantima i njihovo vezivanje. Morfološkom SEM analizom i semi-kvantitativnom EDS analizom utvrđene su morfološke i teksturalne osobine, kao i izgled nemodifikovane ligno-celulozne biomase i modifikovanog LC-Al₂O₃ biosorbenta, kao i elementalni sastav njihovih površina. Kristalografskom XRD analizom LC-Al₂O₃ biosorbenta utvrđeno je kristalno stanje biosorbenta, pri čemu je očekivana potvrda amorfne strukture dobijenog biosorbenta i da Al₂O₃ ne postoji kao individualna kristalna faza na površini LC-Al₂O₃ biosorbenta. Spektroskopskom FTIR analizom utvrđen je kvalitativni sastav funkcionalnih grupa ligno-celulozne biomase pre modifikacije i LC-Al₂O₃ biosorbenta, kao i promena do kojih je doveo sam postupak modifikacija. Ova analiza pruža dokaze o formiranju hemijske veze između ligno-celuloznog materijala i Al₂O₃ kao modifikatora i stvaranju novih funkcionalnih grupa na površini materijala, koje predstavljaju nove aktivne centre za vezivanje polutanata.

4.3.1 Analiza hemijskog sastava sorbenata

Dobijeni rezultati ispitivanja hemijskog sastava LC-Al₂O₃ biosorbenta u pogledu sadržaja celuloze, lignina, vlage i pepela i aluminijuma prikazani su u tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Osnovne hemijske karakteristike ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta

Parametar	Ligno-celulozna biomasa	LC-Al ₂ O ₃
Celuloza (%)	46,02	40,37
Lignin (%)	35,67	20,67
Vlaga (%)	3,82	3,74
Pepeo (%)	0,28	17,76
Al (mg g ⁻¹)	0	42,25

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.1 može se primetiti da je u dobijenom LC-Al₂O₃ biosorbentu veći sadržaj celuloze, a manji sadržaj lignina u odnosu na polaznu ligno-celuloznu biomasu, kao rezultat baznog tretmana lignocelulozne biomase i hemijske modifikacije pomoću rastvora Al(NO₃)₃ u kojima dolazi do delimične destrukcije ligno-celulozne biomase i delignifikacije (Bashyal i sar., 2010; Mishra, 2005).

Sadržaj vlage u LC-Al₂O₃ biosorbentu je relativno mali i iznosi 3,74 %, što je karakteristično za ligno-celuloznu biomasu i druge modifikovane ligno-celulozne sorbente (Abdolali i sar., 2014). Očigledno je da hemijska modifikacija ligno-celulozne biomase pomoću Al₂O₃ ne dovodi do znatnog povećanja higroskopnosti dobijenog biosorbenta, on u sebi zadržava malu količinu vode, može se čuvati na vazduhu, pri čemu ne dolazi do bubrenja, omekšavanja i slepljivanja čestica.

Sadržaj mineralnih materija u LC-Al₂O₃ biosorbentu iznosi 17,78 % i znatno je povećan u odnosu na nemodifikovanu ligno-celuloznu biomasu usled vezivanja aluminijuma u obliku Al₂O₃ za ligno-celuloznu strukturu. Sadržaj mineralnih materija u polaznoj biomasi je vrlo mali i iznosi svega 0,28 %, što je karakteristično za ligno-celulozne materijale (Abdolali i sar., 2014) i potiče od alkalnih i zemnoalkalnih metala, koji su inkorporirani u ligno-celuloznu strukturu biljaka tokom njihovog rasta.

Koncentracija aluminijuma u LC-Al₂O₃ biosorbentu određena AAS metodom iznosi 46,25 mg g⁻¹, što potvrđuje prisustvo aluminijuma u dobijenom biosorbentu. Nemodifikovana ligno-celulozna biomasa, po pravilu, ne sadrži aluminijum.

4.3.2 Acido-bazna analiza sorbenata

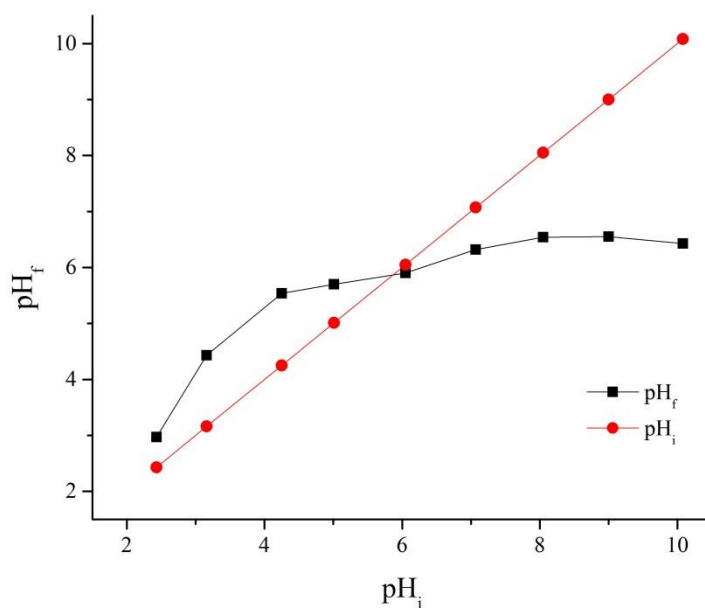
Dobijeni rezultati ispitivanja acido-baznih osobina LC-Al₂O₃ biosorbenta određivanjem pH vrednosti suspenzije (pH_{sus}), pH vrednosti tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) i sadržaja kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa Bemovom titracijom, prikazani su u tabeli 4.2.

Tabela 4.2 Acido-bazne karakteristike LC-Al₂O₃ biosorbenta

Parametar	LC-Al ₂ O ₃
pH _{sus}	5,93
pH _{pzc}	5,85
Ukupan sadržaj kiselih grupa (mmol g ⁻¹)	0,26
Jako kisele grupe (mmol g ⁻¹)	0,21
Slabo kisele grupe (mmol g ⁻¹)	0,04
Veoma slabo kisele grupe (mmol g ⁻¹)	0,01

Prilikom suspendovanja LC-Al₂O₃ biosorbenta u demineralizovanu vodu dolazi do reakcije između kiselih i baznih grupa na površini biosorbenta sa vodom, pri čemu se pH suspenzije menja. Izmerena pH vrednost suspenzije je nešto manja od pH demineralizovane vode (pH = 7) i iznosi 5,93, što je niže od pH_{sus} ligno-celulozne biomase (6,90). Na osnovu vrednosti pH_{sus} LC-Al₂O₃ biosorbenta, može se zaključiti da je proces sinteze doveo do povećanja udela kiselih funkcionalnih grupa na površini biosorbenta, usled hidrolize estarskih funkcionalnih grupa tokom baznog tretmana i hemijske modifikacije pomoću Al₂O₃.

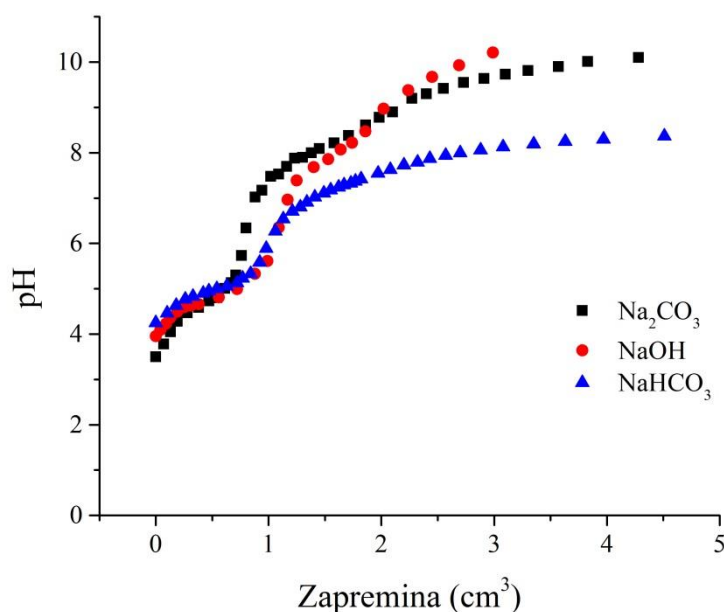
pH vrednost tačke nultog naelektrisanja predstavlja onu pH vrednost rastvora na kojoj je površina ispitivanog biosorbenta elektroneutralna, odnosno kada je koncentracija pozitivnog i negativnog naelektrisanja na površini biosorbenta jednaka. Na slici 4.6 je prikazana grafička zavisnost pH_f = f(pH_i) na osnovu koje je određena pH_{pzc} vrednost LC-Al₂O₃ biosorbenta.



Slika 4.6 Potenciometrijska titracija LC-Al₂O₃ biosorbenta, rastvorima NaOH, Na₂CO₃ i NaHCO₃

Na osnovu preseka krivih zavisnosti $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ i $\text{pH}_i = f(\text{pH}_f)$, pH_{pzc} vrednost LC-Al₂O₃ biosorbenta iznosi 5,85 i veoma je bliska vrednosti pH suspenzije. To znači da je pri pH vrednostima rastvora ispod ove vrednosti, površina LC-Al₂O₃ biosorbenta pozitivno naelektrisana i može interagovati sa negativno naelektrisanim polutantima, dok je pri pH vrednostima rastvora iznad vrednosti pH_{pzc} , površina biosorbenta negativno naelektrisana i može interagovati sa pozitivno naelektrisanim polutantima (Banerjee i Chatopadhyaya, 2017; Manna i sar., 2017; Velinov i sar., 2019a). Promena pH vrednosti rastvora utiče na naelektrisanje površine biosorbenta, a samim tim i na vrstu polutanata koja se uklanja procesom sorpcije iz vodenog medijuma.

Sadržaj kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini LC-Al₂O₃ biosorbenta je kvantitativno određen Bemovom titracijom, a krive titracije su predstavljene na slici 4.7.

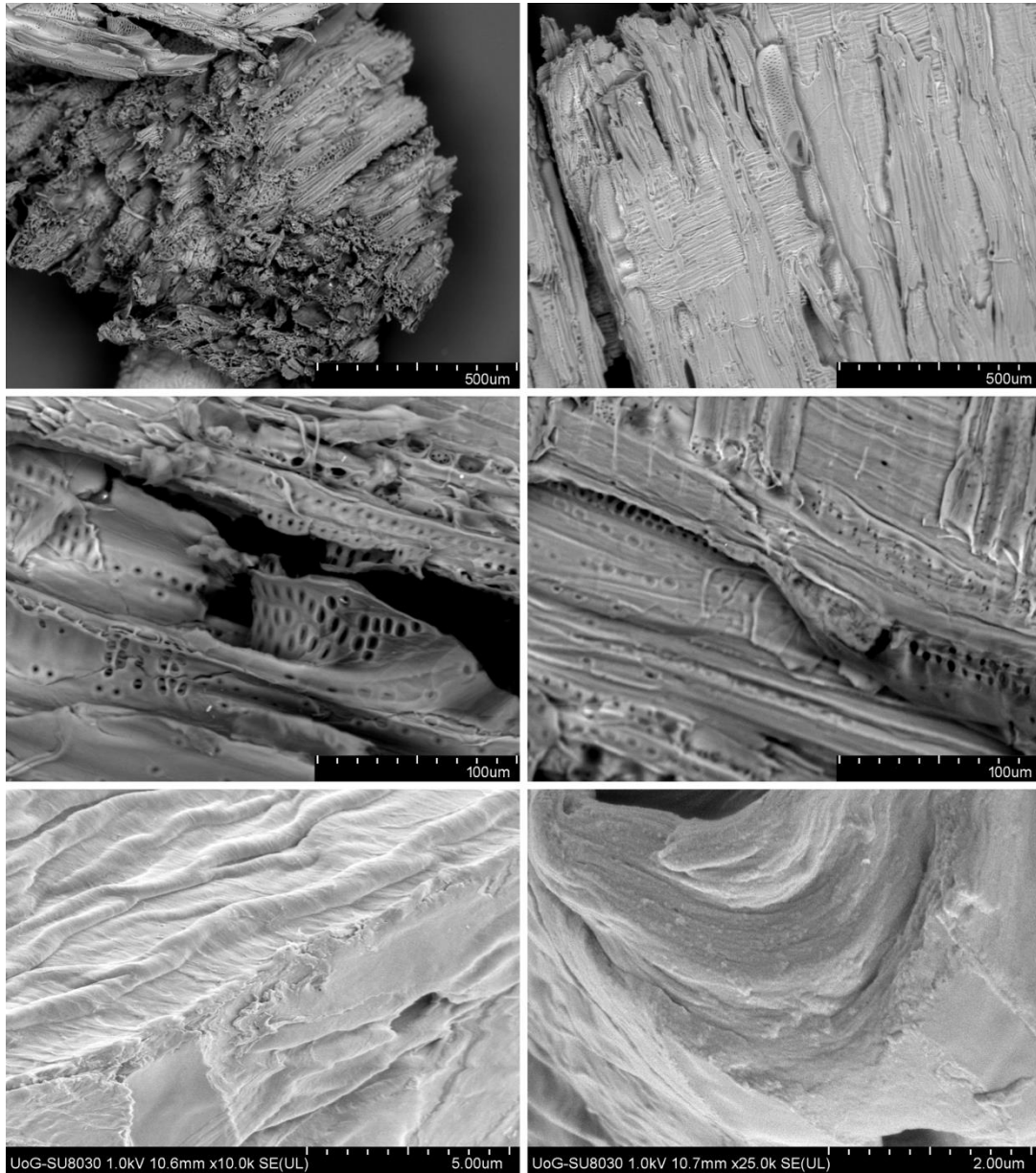


Slika 4.7 Potenciometrijska titracija LC-Al₂O₃ biosorbenta rastvorima NaOH, Na₂CO₃ i NaHCO₃

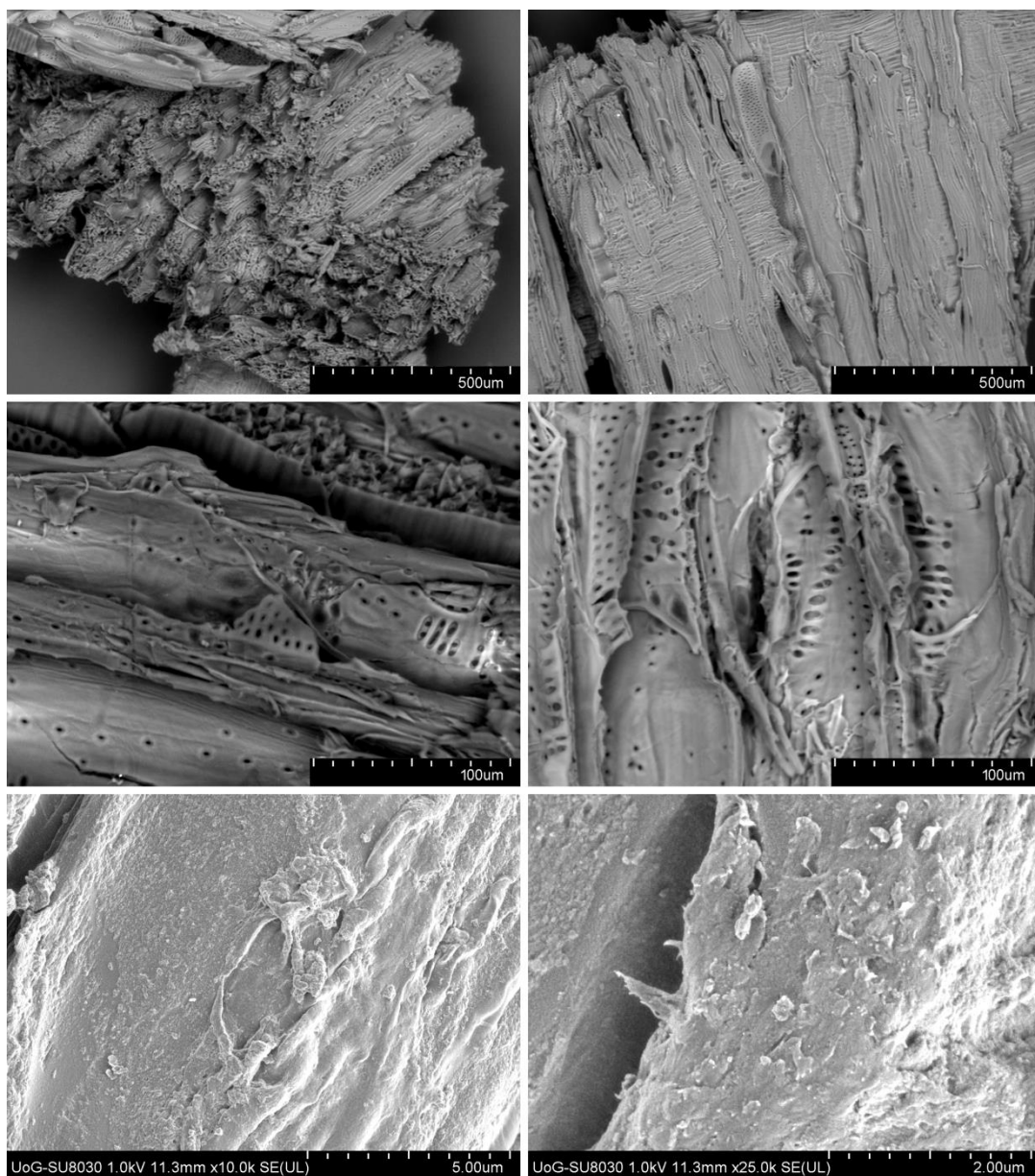
Ukupan sadržaj kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini LC-Al₂O₃ biosorbenta određen je titracijom sa NaOH kao reagensom i iznosi 0,26 mmol g⁻¹. Sadržaj karboksilnih grupa, kao jako kiselih funkcionalnih grupa je najveći i iznosi 0,21 mmol g⁻¹. Koncentracije laktonskih i fenolnih grupa, kao slabo kiselih i veoma slabo kiselih funkcionalnih grupa, su veoma male i iznose 0,04 i 0,01 mmol g⁻¹, redom. Sadržaj kiseoničnih kiselih funkcionalnih grupa na površini LC-Al₂O₃ biosorbenta je znatno manji, kao rezultat hemijske modifikacije ligno-celulozne biomase pomoću Al₂O₃. Vezivanje aluminijuma za kiseonik karboksilnih, fenolnih i laktonskih grupa dovodi do smanjenja koncentracija kiseoničnih funkcionalnih grupa na račun formiranja novih funkcionalnih grupa tipa -O-Al-O- i kreiranja novih aktivnih centara za vezivanje sorbata. Preostale kiseonične funkcionalne grupe najverovatnije takođe učestvuju u vezivanju sorbata iako sa manjim udelom (Velinov i sar., 2018).

4.3.3 SEM analiza

SEM mikrografije nemodifikovane ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta su prikazane na slikama 4.8 i 4.9.



Slika 4.8 SEM mikrografije površine ligno-celulozne biomase



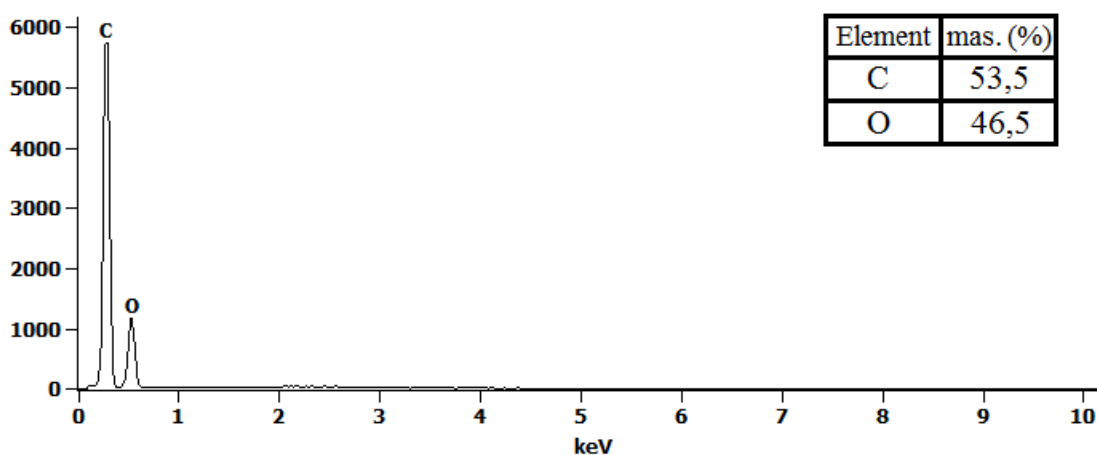
Slika 4.9 SEM mikrografije površine LC-Al₂O₃ biosorbenta

Rezultati ove analize pokazuju da struktura ligno-celulozne biomase nije glatka, već reljefna, nepravilna i porozna. Ovi materijali sadrže makropore, dimenzija od nekoliko do stotinak mikrometara, i šupljine i kanale većih dimenzija haotično raspoređenih, sa nepravilnom strukturom i orijentacijom. Odsustvo mikropora je karakteristično za ligno-celulozne materijale, pa tako i mala specifična površina (Chen i sar., 2011), što je potvrđeno i porozimetrijskom BET metodom. Upoređivanjem mikrografija ligno-celuloznog materijala pre i posle modifikacije pomoću Al₂O₃ može se zapaziti da proces modifikacije nije izazvao značajnu promenu u morfologiji površine konačno dobijenog LC-Al₂O₃ biosorbenta. Na osnovu SEM mikrografija LC-Al₂O₃ biosorbenta vidi se da

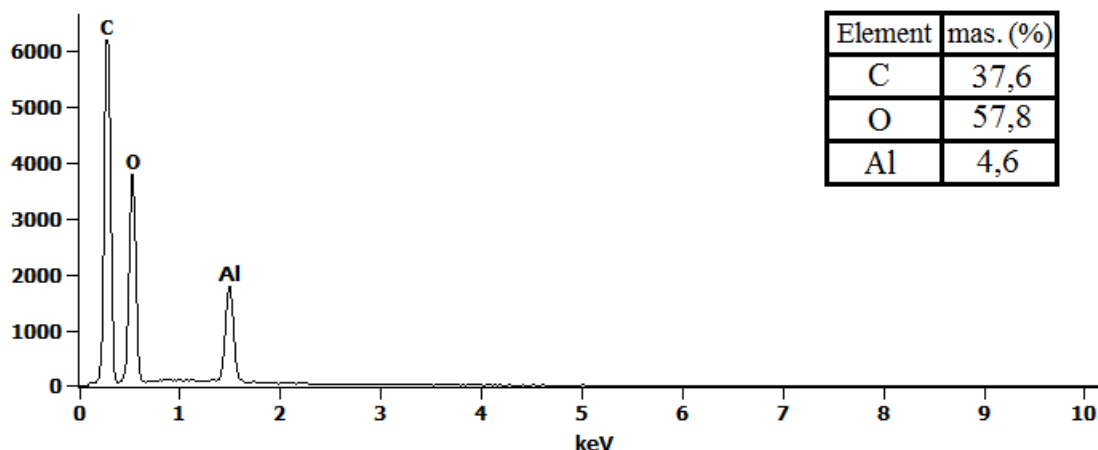
površina ima veću glatkoću u odnosu na nemodifikovanu ligno-celuloznu biomasu, ali da i dalje sadrži brojne šupljine, kanale i pore, sličnih dimenzija, karakteristične za polaznu ligno-celuloznu biomasu. Ovakva struktura omogućava dobar kontakt površine LC-Al₂O₃ biosorbenta sa vodenom fazom pri biosorpcionim eksperimentima u heterogenom sistemu tečno-čvrsto, olakšavajući kretanje tečnosti u unutrašnjosti čestica biosorbenta, i pospešujući unutrašnju difuziju polutanata. Vidljivi slojevi i agregati Al₂O₃ kao individualne faze na površini LC-Al₂O₃ biosorbenta nisu detektovane, što znači da je modifikator, odnosno Al₂O₃ homogeno raspoređen i inkorporiran po celokupnoj površini ligno-celulozne biomase.

4.3.4 EDS analiza

Rezultati ispitivanja kvalitativne i semi-kvantitativne EDS analize nemodifikovane ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta su prikazani na slikama 4.10 i 4.11.



Slika 4.10 EDS spektar ligno-celulozne biomase

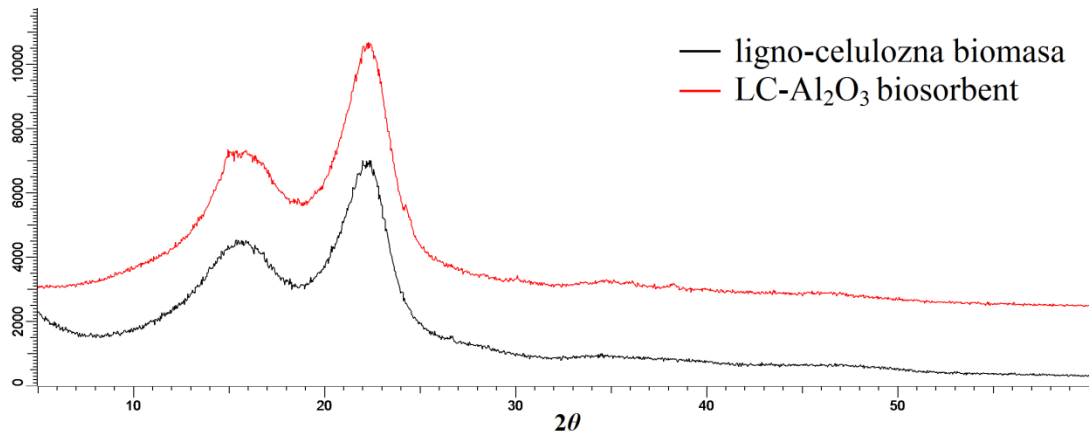


Slika 4.11 EDS spektar LC-Al₂O₃ biosorbenta

EDS spektri pokazuju prisustvo ugljenika i kiseonika u nemodifikovanoj ligno-celuloznoj biomasi, što je karakteristično za ligno-celulozne materijale (Darmawan i sar., 2016). U EDS spektru LC-Al₂O₃ biosorbenta, pored pikova koji ukazuju na prisustvo ugljenika i kiseonika, javlja se i intenzivan pik koji odgovara prisustvu aluminijuma. Kvantifikacijom izraženom u masenim procentima utvrđeno je da se nemodifikovana ligno-celulozna biomasa sastoji iz 57,38 % ugljenika i 42,62 % kiseonika, dok se LC-Al₂O₃ biosorbent sastoji iz 29,63 % ugljenika, 52,87 % kiseonika i 17,50 % aluminijuma. Znatno povećanje udela kiseonika u LC-Al₂O₃ biosorbentu u odnosu na nemodifikovanu ligno-celuloznu biomasu, ukazuje da proces modifikacije ne dovodi do inkorporacije individualnih atoma aluminijuma u ligno-celuloznu strukturu, već oksidne forme aluminijuma. Sadržaj aluminijuma određenog semi-kvantitativnom EDS analizom je u saglasnosti sa rezultatima o sadržaju aluminijuma dobijenim AAS analizom (tabela 4.1).

4.3.5 XRD analiza

Rezultati XRD analize ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta su prikazani na slikama 4.12 i 4.13.

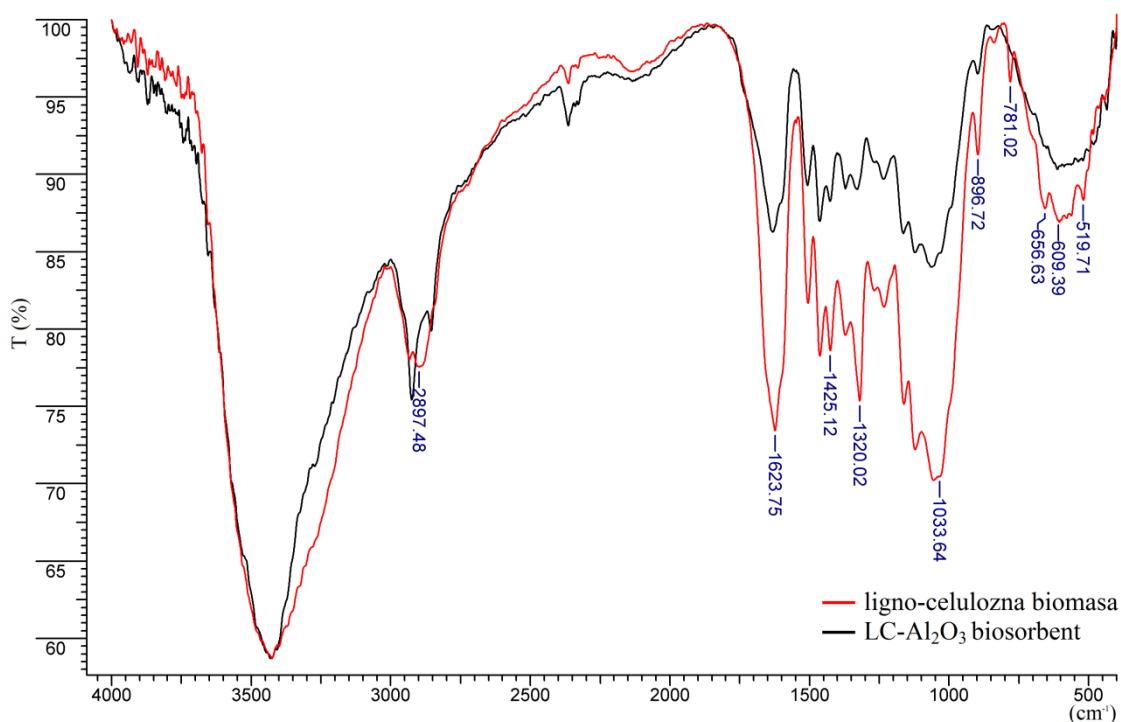


Slika 4.12 XRD spektri ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta

U XRD spektrima ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta javljaju se pikovi koji su karakteristični za ligno-celulozne materijale koji imaju amorfnu strukturu. Karakteristični pikovi različitih kristalnih vrsta Al₂O₃ (Kummar i sar., 1999) izostaju u dobijenom spektru LC-Al₂O₃ biosorbenta, što ukazuje da se Al₂O₃ ne javlja kao individualna kristalna faza u LC-Al₂O₃ biosorbentu, već da je hemijski vezan i predstavlja sastavni deo dobijenog biosorbenta.

4.3.6 FTIR analiza

Rezultati FTIR analize ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta su prikazani na slici 4.13. Trake koje se pojavljuju u predstavljenim FTIR spektrima ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta odgovaraju karakterističnim funkcionalnim grupama i hemijskim vezama u strukturi ispitivanih materijala.



Slika 4.13 FTIR spektri ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta

Na osnovu FTIR spektara ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta može se primetiti da hemijska modifikacija ligno-celulozne biomase pomoću Al₂O₃ dovodi do niza promena u spektru opsega talasnog broja 4000-400 cm⁻¹, koje mogu potvrditi interakciju aluminijuma sa celuloznim -O-H grupama. Široka i intenzivna traka, koja potiče od valentne vibracije O-H veze na oko 3424 cm⁻¹ u spektru ligno-celulozne biomase, uža je i pomerena ka većim talasnim brojevima, na oko 3432 cm⁻¹ u spektru LC-Al₂O₃ biosorbenta, što ukazuje na smanjene interakcije vodoničnih veza i gubitak nekih -O-H grupa usled interakcije sa aluminijumom, pri čemu je određeni broj vodonikovih atoma u -O-H grupama supstituisan aluminijumom. To potvrđuje i smanjenje intenziteta trake na oko 3266 cm⁻¹, koja potiče od valentne vibracije -O-H grupe drugačijeg tipa (Ayoob et al. 2007). Traka na oko 2897 cm⁻¹ u spektru ligno-celulozne biomase, koja potiče od simetrične vibracije C-H veze u R₃-C-H grupi, gubi se u spektru LC-Al₂O₃ biosorbenta, pa se jasnije uočavaju alifatične metilenske -CH₂- grupe na oko 2924 i 2855 cm⁻¹ u spektru LC-Al₂O₃ biosorbenta, koje potiču od asimetričnih i simetričnih vibracija C-H veze. Ova pojava je karakteristična za promenu polazne kristaliničnosti celuloze u strukturi ligno-celuloznog materijala usled hemijske modifikacije ligno-celulozne biomase i reakcije sa aluminijumom.

Traka na 1632 cm^{-1} u spektru ligno-celulozne biomase, koja potiče od deformacione vibracije O–H veze kristalohidrata celuloze, pomerena je ka većim talasnim brojevima na oko 1623 cm^{-1} u spektru LC- Al_2O_3 biosorbenta i vidno menja intenzitet, najverovatnije usled gubitka molekula vode. Istovremeno, ova traka u spektru LC- Al_2O_3 biosorbenta menja i simetriju, jer se smanjuje intenzitet levog prevoja ove trake na oko 1660 cm^{-1} . Takođe, kao posledica gubitka molekula vode, trake na oko 1730 cm^{-1} , koje potiču od valentne vibracije hemicelulozne C=O veze, i trake na oko 1600 cm^{-1} , koje potiču od valentne vibracije ligninske C=C veze, slabijeg su intenziteta.

Traka na oko 1460 cm^{-1} u spektru ligno-celulozne biomase, koja potiče od asimetrične H–C–H deformacione vibracije u ligninskim $-\text{CH}_3$ grupama, ostaje nepromenjena u spektru LC- Al_2O_3 biosorbenta, kao i traka na oko 1370 cm^{-1} , koja potiče od simetrične H–C–H deformacione vibracije metil grupe iz ligninske $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ grupe. Međutim, trake na oko 1425 cm^{-1} i 1330 cm^{-1} u spektru ligno-celulozne biomase su znatno manjeg intenziteta u spektru LC- Al_2O_3 biosorbenta. Traka na oko 1425 cm^{-1} u spektru ligno-celulozne biomase, koja je povezana sa deformacionom vibracijom $-\text{O}-\text{H}$ grupe iz $-\text{CH}_2-\text{OH}$, smanjila je intenzitet u spektru LC- Al_2O_3 biosorbenta, najverovatnije, usled interakcije aluminijuma sa $-\text{O}-\text{H}$ grupom i supstitucijom vodonika iz $-\text{O}-\text{H}$ grupe aluminijumom. Traka na oko 1330 cm^{-1} u spektru ligno-celulozne biomase, koja je povezana sa deformacionom vibracijom celulozne $-\text{O}-\text{H}$ grupe, pomerena je ulevo na oko 1320 cm^{-1} u spektru LC- Al_2O_3 biosorbenta i manjeg je intenziteta, što ukazuje, takođe, na moguću interakciju ligno-celulozne biomase sa aluminijumom baš na ovim centrima (Vazquez-Guerrero et al. 2016).

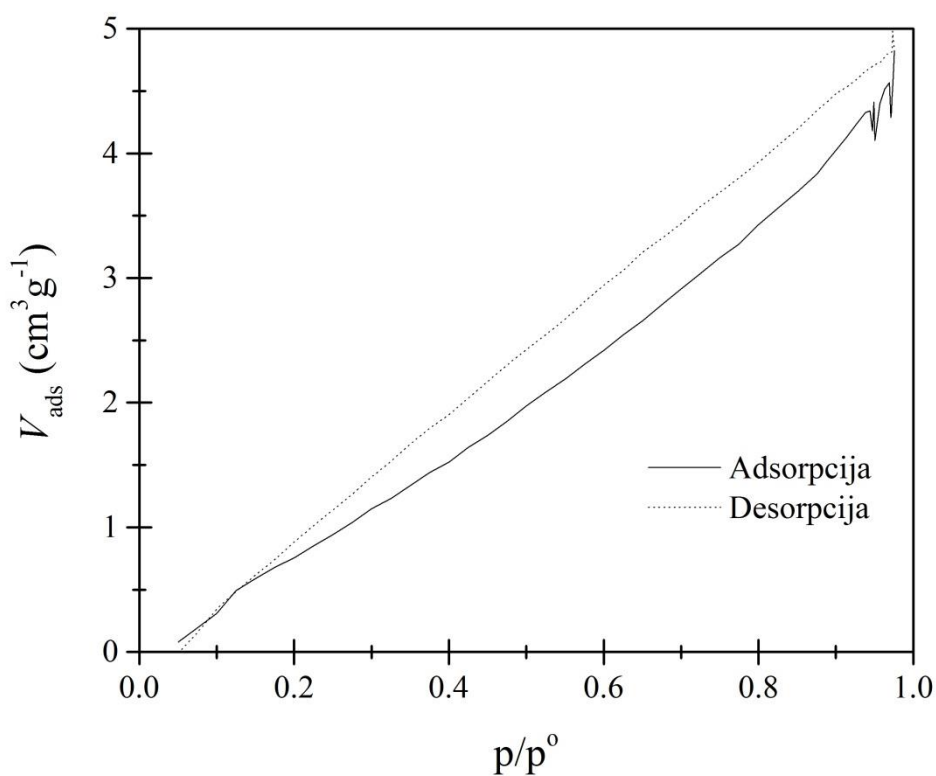
Traka na oko 781 cm^{-1} u spektru ligno-celulozne biomase, koja potiče od asimetrične deformacione vibracije C=O grupe, potpuno se gubi u spektru LC- Al_2O_3 biosorbenta nakon hemijske modifikacije pomoću Al_2O_3 , takođe, najverovatnije usled vezivanja aluminijuma na ove centre i formiranja $-\text{C}-\text{O}-\text{Al}$ veze. Na ove promene ukazuju i promene intenziteta traka koje se javljaju u oblasti od 700 do 400 cm^{-1} u spektru ligno-celulozne biomase, a koje potiču od deformacionih vibracija C–H i O–H veza van ravni. Ove trake preklapaju traku na oko 570 cm^{-1} , koja potiče od vibracija $-\text{Al}-\text{O}-$ veze u $-\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ grupi (El-Sakhawy, 2000), pa se ne može se jasno uočiti.

4.3.7 Analiza teksturalnih karakteristika

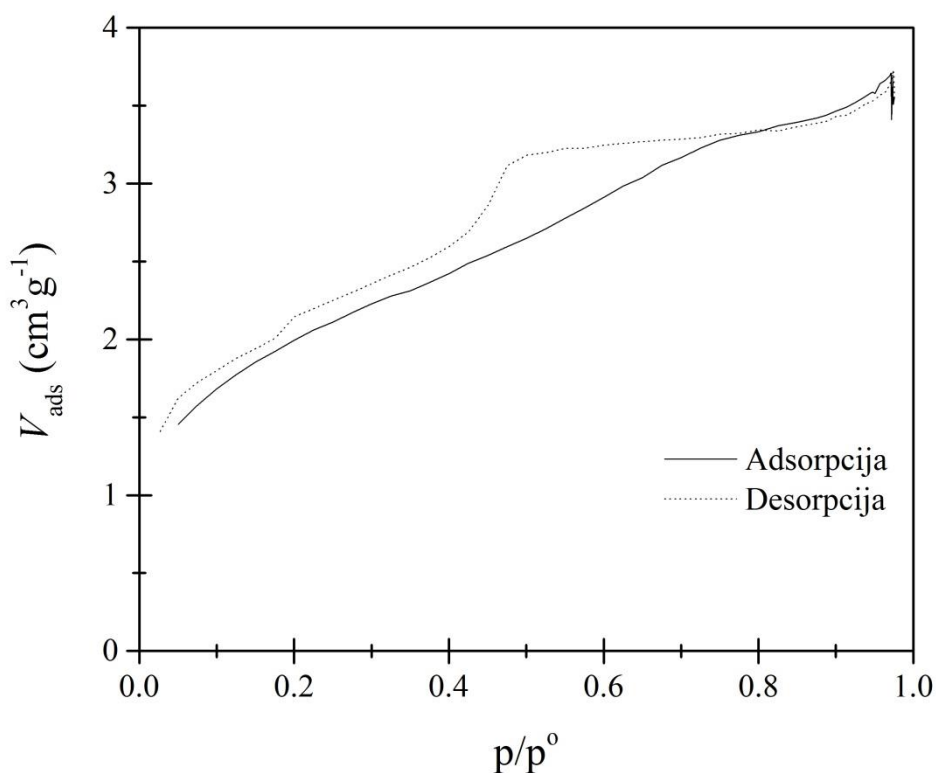
Rezultati teksturalne analize ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta dobijenih metodom Brunauera, Emeta i Telera prikazani su u tabeli 4.3 i na slikama 4.14 i 4.15.

Tabela 4.3 Određivanje specifične površine ligno-celulozne biomase i LC-Al₂O₃ biosorbenta BET metodom

Parametar	Ligno-celulozna biomasa	LC-Al ₂ O ₃
Specifična površina (m ² g ⁻¹)	5,71	7,16
Ukupna površina pora (m ² g ⁻¹)	5,26	6,34
Ukupna zapremina pora (cm ³ g ⁻¹)	0,0067	0,0055
Srednji prečnik pora (nm)	5,13	3,50



Slika 4.14 Adsorpciono-desorpciona izoterma azota na ligno-celuloznoj biomasi



Slika 4.15 Adsorpciono-desorpciona izoterma azota na LC-Al₂O₃ biosorbentu

Na osnovu dobijenih rezultata može se primetiti da ligno-celuloznu biomasu i LC-Al₂O₃ biosorbent karakteriše niska poroznost i mala specifična površina (Chen i sar., 2011; Velinov i sar., 2019b). LC-Al₂O₃ biosorbent ima veću specifičnu površinu i veću ukupnu površinu pora u odnosu na ligno-celuloznu biomasu, ali ima manju ukupnu zapreminu pora i manji prečnik pora. Specifična površina LC-Al₂O₃ biosorbenta iznosi 7,16 m² g⁻¹, dok je srednji prečnik pora 3,50 nm. Kod ligno-celulozne biomase specifična površina iznosi 5,71 m² g⁻¹ sa srednjim prečnikom pora 5,13 nm. Ovo ukazuje da postupak hemijske modifikacije biomase pomoću Al₂O₃ ne utiče u velikoj meri na teksturalna svojstva površine.

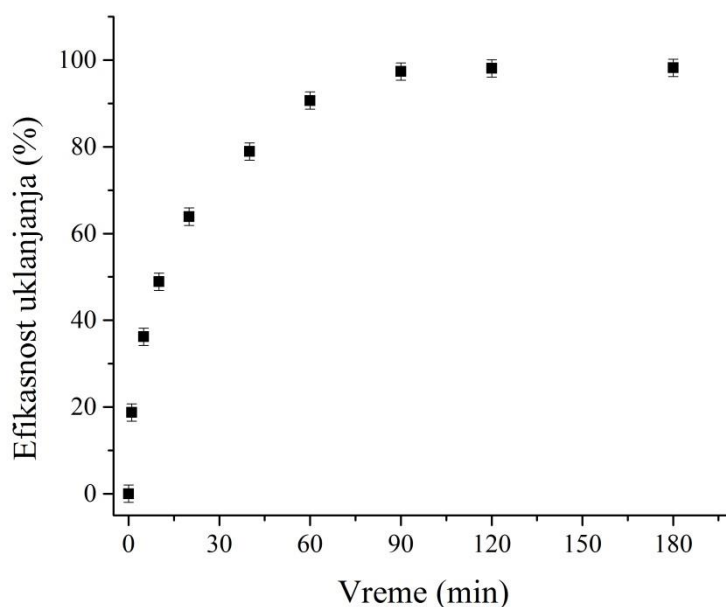
4.4 Primena LC-Al₂O₃ biosorbenta za uklanjanje polutanata

Biosorbent LC-Al₂O₃ je primenjen za uklanjanje tri različita polutanta iz vodene sredine: jednog neorganskog (Cu(II) jona) i dva organska (tekstilna boja RP19 i pesticid ciprodinil). Cu(II) jon je izabran kao karakteristični predstavnik katjonskih, boja RP19 anjonskih, dok je ciprodinil predstavnik nepolarnih polutanata. Izbor ovakvog spektra polutanata ima realan smisao, zato što se u vodi, kao delu životne sredine, pored tekstilnih boja i teških metala iz industrije, mogu naći i pesticidi, koji usled masovnog korišćenja u poljoprivredi lako dospevaju u vodene tokove podzemnih i nadzemnih voda spiranjem zemljišta.

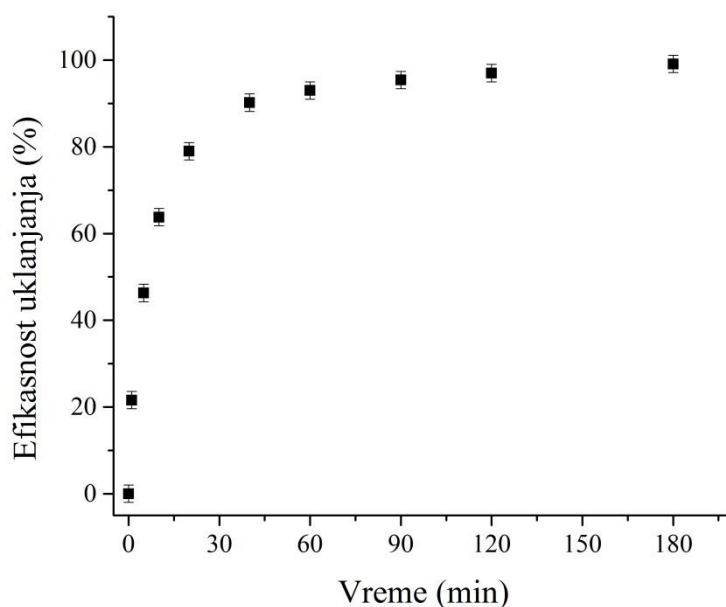
Prilikom uklanjanja pojedinačnih polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom iz vodenih model rastvora, izvršena je optimizacija osnovnih parametara procesa i definisani su optimalni uslovi za najefikasnije uklanjanje svakog polutanta iz vode. Najveći značaj na efikasnost LC-Al₂O₃ biosorbenta imaju sledeći parametri procesa: kontaktno vreme, pH vrednost sredine, doza biosorbenta, početna koncentracija polutanata, temperatura i hidrodinamički uslovi (brzina mešanja i primena ultrazvuka). Nakon definisanja optimalnih uslova u kojima se može ukloniti svaki od polutanata, definisani su uslovi pri kojima se polutanti mogu istovremeno ukloniti.

4.4.1 Uticaj kontaktnog vremena

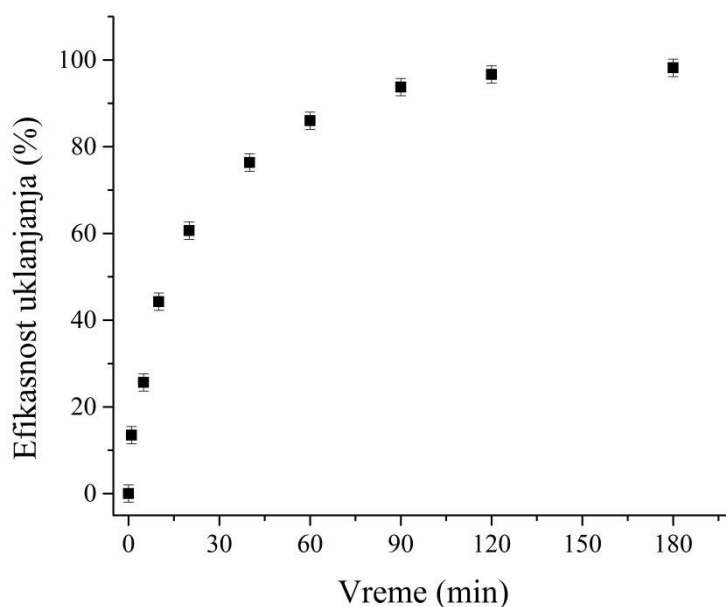
Uticaj kontaktnog vremena na pojedinačno uklanjanje polutanata iz vodenih model rastvora LC-Al₂O₃ biosorbentom ispitivan je pri početnim koncentracijama od 20,0 mg dm⁻³ Cu(II) jona na pH 5,0 ± 0,1, 100,0 mg dm⁻³ RP19 na pH 2,0 ± 0,1 i 12,0 mg dm⁻³ ciprodinila na nativnom pH 5,0 ± 0,1 tokom 180 min, pri konstantnim vrednostima ostalih parametara (doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,1 °C i brzina mešanja 200 o·min⁻¹). Rezultati su prikazani na slikama 4.16, 4.17 i 4.18 kao efikasnost uklanjanja polutanata u funkciji vremena za svaki polutant.



Slika 4.16 Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja Cu(II) jona biosorbentom LC-Al₂O₃: početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C i brzina mešanja 200 o min⁻¹



Slika 4.17 Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja RP19 biosorbentom LC-Al₂O₃: početna koncentracija RP19 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C i brzina mešanja 200 o min⁻¹



Slika 4.18 Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja ciprodinila biosorbentom LC-Al₂O₃: početna koncentracija ciprodinila 12,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, nativni pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C i brzina mešanja 200 o min⁻¹

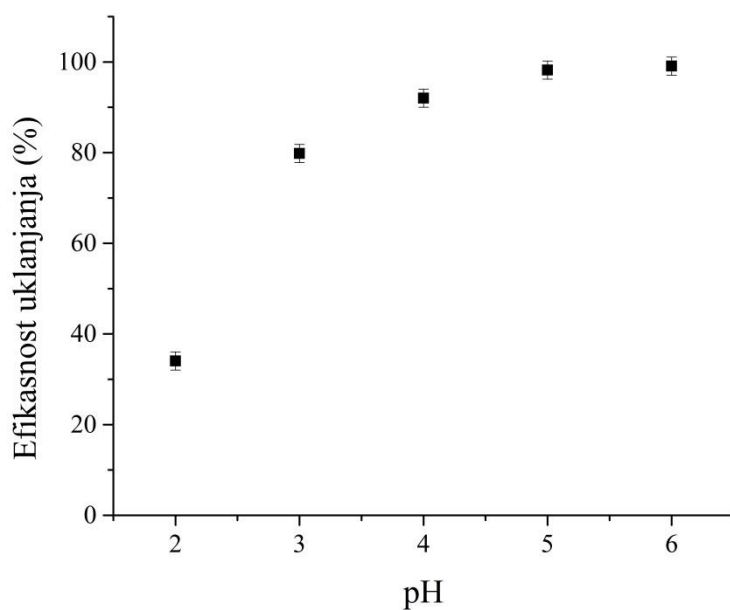
Rezultati pokazuju da LC-Al₂O₃ biosorbent ima visoku efikasnost za uklanjanje predmetnih polutanata pri datim uslovima u relativno kratkom vremenskom periodu. Sorpcija svih polutanata iz vodenih model rastvora se odvija u dve faze. Prva faza je brza i tokom nje dolazi do sorpcije preko 90 % od ukupne količine polutanata u model rastvorima. Kod uklanjanja jonskih polutanata Cu(II) jona i RP19 prva faza se dešava u prvih 60 min kontakta između biosorbenta i sorbata, pri čemu je uklonjeno preko 90 % Cu(II) jona, odnosno, preko 93 % boje. Kod nepolarnog polutanta ciprodinila prva faza ima kontinualni porast do 90. min kontakta sa biosorbentom, pri čemu je uklonjeno preko 93 %. Nakon brze faze, nastupa sporija faza uklanjanja polutanata, pri kojoj se efikasnost uklanjanja vrlo malo menja sve do kraja sorpcionog procesa. Ovakva promena na početku biosorpcionog procesa je rezultat velike pokretačke sile procesa, tj. visoke koncentracije polutanata u rastvoru i velikog broja slobodnih vezivnih aktivnih centara na površini LC-Al₂O₃ biosorbenta (Ciesielczyk i sar., 2017; Manna i sar., 2017). Tokom vremena, dolazi do smanjenja pokretačke sile procesa, usled smanjenja koncentracije ispitivanih polutanata u rastvoru, i do zasićenja slobodnih vezivnih centara na površini biosorbenta. Samim tim, ukupna brzina biosorpcionog procesa

opada i nastupa stanje termodinamičke ravnoteže. Ravnoteža sorpcionog procesa u slučaju katjonskog i anjonskog polutanta se postiže u prvih 60 min kontakta sa biosorbentom, odnosno u slučaju nepolarnog polutanta oko 90. min tretmana. Efikasnost uklanjanja nakon perioda od 180 min tretmana iznosi 98,2 % za Cu(II) jone, 99,9 % za RP19 i 98,2 % za ciprodinil.

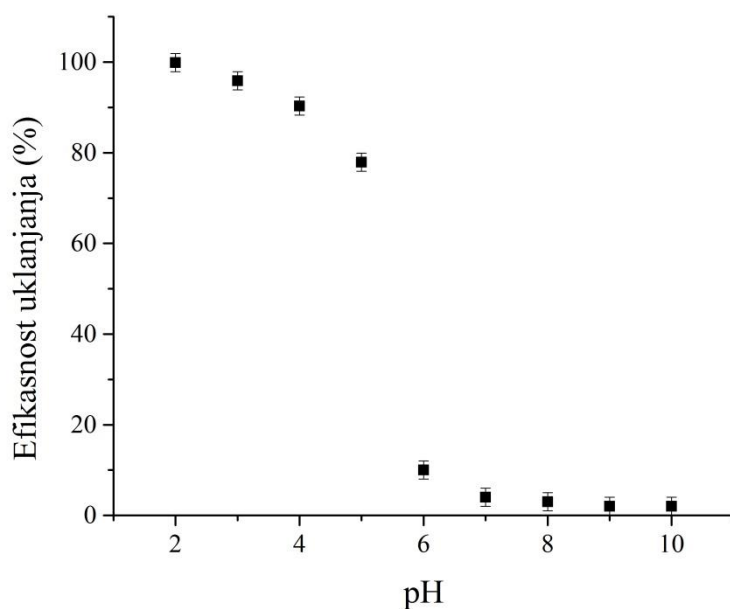
4.4.2 Uticaj pH vrednosti rastvora

pH vrednost vodenog medijuma u kome se odvija biosorpcioni proces je jedan od ključnih faktora koji utiče na efikasnost i prirodu procesa. pH vrednost sredine utiče kako na prirodu funkcionalnih grupa, odnosno, aktivnih vezivnih centara biosorbenta, tako i na stanje i raspodelu jonskih vrsta ispitivanih polutanata u vodenom rastvoru (Banerjee i Chattopadhyaya, 2017; Kumar i sar, 2012). Kao što je već rečeno kod acido-bazne analize, pH vrednost tačke nultog naelektrisanja LC-Al₂O₃ biosorbenta iznosi 5,85.

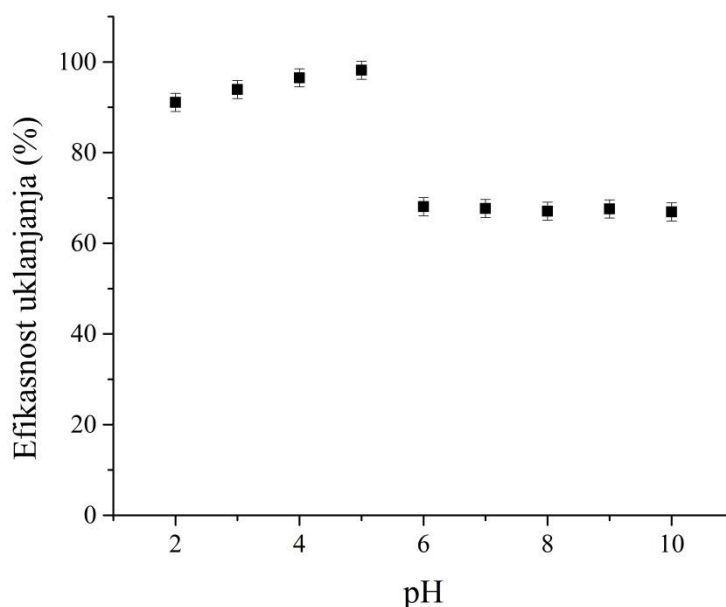
Uticaj pH vrednosti na uklanjanje polutanata iz vodenih model rastvora LC-Al₂O₃ biosorbentom ispitivan je u opsegu pH vrednosti od 2,0 do 6,0 za Cu(II) jone i u opsegu od 2,0 do 12,0 za organske polutante, tokom 180 min, pri konstantnim vrednostima ostalih parametara (početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³, RP19 100,0 mg dm⁻³ i ciprodinila 12,0 mg dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³ i brzina mešanja 200 o min⁻¹). Na pH vrednostima rastvora iznad 6,0 dolazi do taloženja Cu(II) jona u vidu hidroksida, zbog čega uklanjanje Cu(II) jona iz model rastvora pri pH vrednostima iznad 6,0 nije razmatrano (Akbari i sar., 2015; Todorciuc i sar., 2015; Yunhong i sar., 2017). Rezultati uticaja pH rastvora na efikasnost uklanjanja polutanata prikazani su na slikama 4.19, 4.20 i 4.21, kao efikasnost uklanjanja polutanata u funkciji pH.



Slika 4.19 Uticaj početne pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.20 Uticaj početne pH vrednosti na efikasnost uklanjanja RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija RP19 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.21 Uticaj početne pH vrednosti na efikasnost uklanjanja ciprodinila LC- Al_2O_3 biosorbentom: početna koncentracija ciprodinila $12,0 \text{ mg dm}^{-3}$, doza sorbenta $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, brzina mešanja 200 o min^{-1} i kontaktno vreme 180 min

Kod uklanjanja bakra, dominantna jonska vrsta u ispitivanom opsegu pH vrednosti rastvora od 2,0 do 6,0 je Cu(II) jon. Sa povećanjem pH vrednosti rastvora od 2,0 do 5,0, dolazi do povećanja efikasnosti uklanjanja Cu(II) jona LC- Al_2O_3 biosorbentom od 34,0 do 98,2 %. Sa daljim povećanjem pH vrednosti rastvora do 6,0, efikasnost uklanjanja beleži mali porast do 99,1 %. Jonski radijus H_3O^+ jona (100 pm) je sličan jonskom radijusu Cu(II) jona (81 pm), pa pri nižim pH vrednostima, usled prevelike koncentracije H_3O^+ jona u rastvoru, dolazi do konkurentske sorpcije sa Cu(II) jonima aktivnim centrima na površini LC- Al_2O_3 biosorbenta (Ciesielczyk i sar., 2017; Guiza, 2017). Sa povećanjem pH vrednosti rastvora, koncentracija H_3O^+ jona u rastvoru opada, pri čemu dolazi do smanjenja konkurentske sorpcije vodonika i do povećanja efikasnosti uklanjanja Cu(II) jona iz rastvora. Ispitivani opseg pH vrednosti rastvora od 2,0 do 6,0 je niži od pH_{pzc} LC- Al_2O_3 biosorbenta tako da je ukupno naelektrisanje funkcionalnih grupa na površini materijala pozitivno pod ovim uslovima. Međutim, na osnovu rezultata (slika 4.19) vidi se da i pri ovim uslovima dolazi do efikasnog uklanjanja pozitivno naelektrisanih Cu(II) jona, što znači da se vezivanje jona vrši najverovatnije na deprotonanim karboksilnim i fenolnim funkcionalnim grupama ligno-

celulozne biomase. Karboksilna grupa (pK_a 1,8–2,4) je negativno naelektrisana i pri relativno niskim vrednostima pH sredine, tako da i u ovim uslovima pokazuje visok afinitet za vezivanje pozitivno naelektrisanih jona. Najverovatniji mehanizam vezivanja Cu(II) jona je jonska izmena, ali su mogući i drugi mehanizmi vezivanja, na primer, fizisorpcija i kompleksiranje. Prema tome, najveća efikasnost uklanjanja Cu(II) jona iz vodenog medijuma LC-Al₂O₃ biosorbentom se postiže pri pH vrednostima rastvora od 5,0 do 6,0.

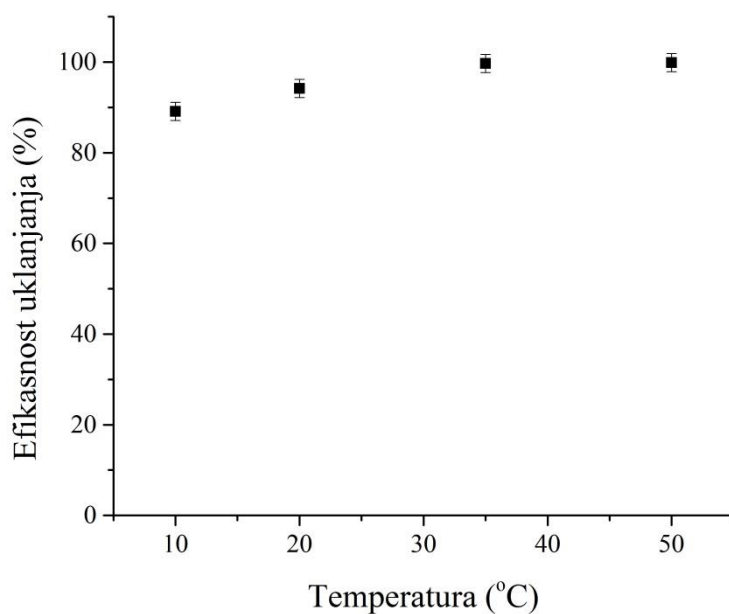
Kod uklanjanja boje, u ispitivanom opsegu pH vrednosti rastvora od 2,0 do 12,0, efikasnost uklanjanja opada (slika 4.20). Sa povećanjem pH od 2,0 do 5,0, efikasnost uklanjanja beleži relativno mali pad od 99,9 % na 77,9 %. Sa daljim povećanjem pH od 6,0 do 12,0 efikasnost uklanjanja značajno opada i na pH 12 iznosi svega 2,0 %. Molekul boje RP19 u sebi sadrži sulfonsku grupu koja predstavlja jaku kiselinu i deprotonovana je, kako na nižim, tako i pri višim pH vrednostima rastvora, odnosno molekul RP19 je u obliku anjona u ispitivanom opsegu pH vrednosti. Pri $pH < pH_{pzc}$ (od 2,0 do 5,0), funkcionalne grupe na površini biosorbenta su pozitivno naelektrisane i elektrostatičkim interakcijama mogu da vezuju negativno naelektrisane jone, kao što je sulfonska grupa u molekulu boje. Sa povećanjem pH rastvora, udeo pozitivno naelektrisanih grupa na površini LC-Al₂O₃ biosorbenta opada, a samim tim opada i efikasnost uklanjanja boje. Pri $pH > pH_{pzc}$ (od 6,0 do 12,0), funkcionalne grupe na površini biosorbenta su negativno naelektrisane, tako da dolazi do međusobnog odbijanja sa molekulima boje. Međutim, i pri $pH > 6,0$, dolazi do vezivanja određene količine molekula boje, tako da jonska izmena nije jedini mehanizam sorpcije, iako je dominantan (Albadarin i sar., 2017; Guerrero-Coronilla i sar., 2015; Kyzas i sar., 2013). Dobijeni rezultat uticaja pH rastvora na efikasnost uklanjanja RP19 ukazuju da se molekuli boje mogu efikasnije ukloniti iz vodenog medijuma LC-Al₂O₃ biosorbentom pri nižim pH vrednostima, pri čemu je maksimalna efikasnost uklanjanja na pH 2,0.

Dok kod jonskih polutanata pH vrednost rastvora ima veliki uticaj na efikasnost uklanjanja pomoću LC-Al₂O₃, kod nepolarnih je taj uticaj znatno manji najverovatnije usled uklanjanja polutanta mehanizmom fizičke sorpcije (slika 4.21). Kod uklanjanja ciprodinila, pri pH vrednostima rastvora od 2,0 do 5,0, efikasnost sorpcije je vrlo visoka, sa vrednostima preko 90 %. Sa daljim povećanjem pH na 6,0 dolazi do izvesnog pada efikasnosti uklanjanja i u oblasti od pH 6,0 do 12,0 kreće se u opsegu 68,1–66,9 %. Sa povećanjem pH rastvora od 2,0 do 5,0, efikasnost uklanjanja ciprodinila raste od

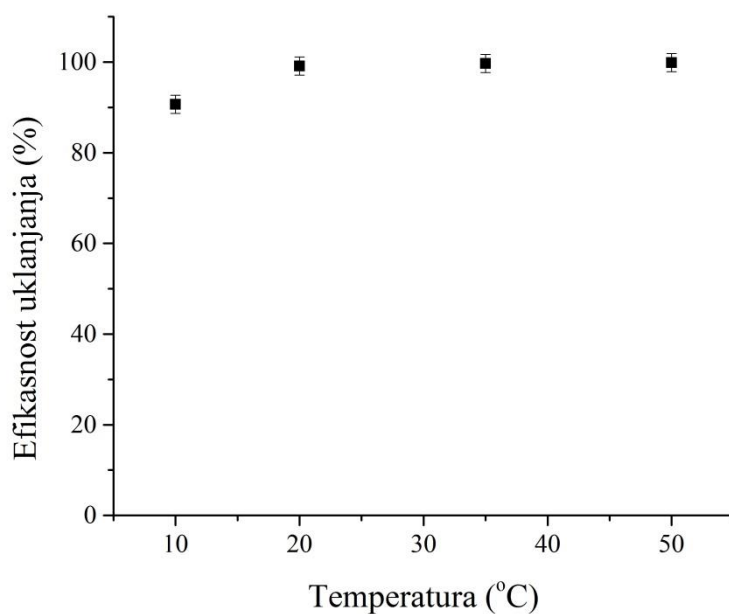
91,1 % do 98,2 %. pKa ciprodinila je 4,4, pa je pri $\text{pH} < \text{pKa}$, molekul ciprodinila formalno pozitivno naelektrisan, dok iznad ove vrednosti negativno naelektrisan. Pri $\text{pKa} < \text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, ukupno naelektrisanje površine biosorbenta je pozitivno, dok je molekul ciprodinila formalno negativno naelektrisan, tako da je pri $\text{pH} 5,0$ efikasnost uklanjanja ciprodinila maksimalna. Smanjenje koncentracije H_3O^+ jona, koji konkurišu molekulima ciprodinila za sorpciona mesta na površini LC- Al_2O_3 biosorbent, takođe dovodi do povećanja efikasnosti uklanjanja ciprodinila sa povećanjem pH rastvora. Sa daljim povećanjem pH vrednosti preko 6,0, dolazi do smanjenja sorpcije ciprodinila, usled odbijanja negativno naelektrisane površine biosorbenta i formalno negativno naelektrisanog molekula ciprodinila (Chaudhuri i sar., 2016; Roonasi i Nezhad, 2016; Yue i sar., 2011). Na osnovu dobijenih rezultata uticaja pH na efikasnost sorpcije ciprodinila, može se zapaziti da se ovaj polutant može efikasno uklanjati iz vodenog medijuma LC- Al_2O_3 biosorbentom u širokom opsegu pH vrednosti rastvora, pri čemu je maksimalna efikasnost uklanjanja na $\text{pH} 5,0$ što predstavlja nativnu pH vrednost rastvora ciprodinila.

4.4.3 Uticaj temperature

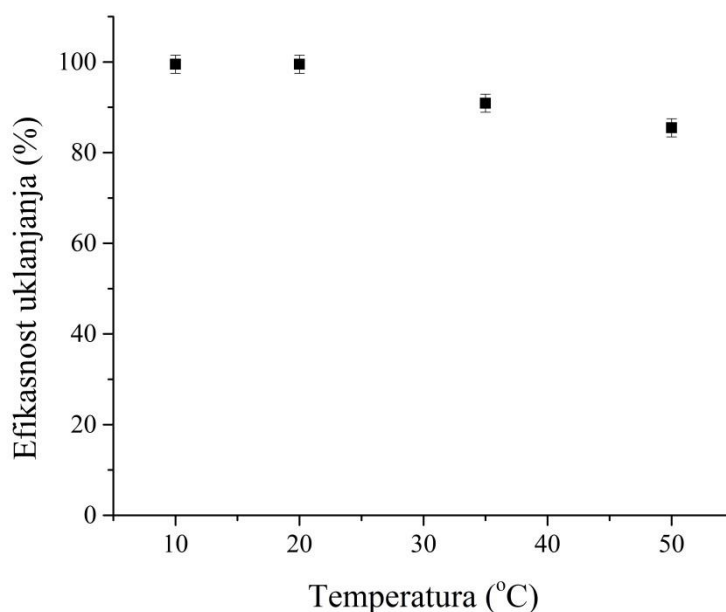
Uticaj temperature na pojedinačno uklanjanje polutanata iz vodenih model rastvora LC- Al_2O_3 biosorbentom ispitivan je na temperaturama 10,0, 20,0, 35,0 i 50,0 °C tokom 180 min, pri konstantnim vrednostima ostalih parametara (početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm^{-3} na $\text{pH} 5,0 \pm 0,1$, RP19 100,0 mg dm^{-3} na $\text{pH} 2,0 \pm 0,1$ i ciprodinila 12,0 mg dm^{-3} na nativnom $\text{pH} 5,0 \pm 0,1$, doza sorbenta 2,0 g dm^{-3} i brzina mešanja 200 o min^{-1}). Rezultati su prikazani na slikama 4.22, 4.23 i 4.24, kao efikasnost uklanjanja polutanata u funkciji temperature.



Slika 4.22 Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.23 Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija RP19 20,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.24 Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja ciprofloksacina LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija ciprofloksacina 12,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

Sa povećanjem temperature od 10,0 do 50,0 °C, dolazi do izvesnog povećanja efikasnosti uklanjanja Cu(II) jona od 89,1 do 99,9 % i RP19 od 90,7 do 100,0 %. Proces sorpcije ovih polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom je endoterman. Može se zapaziti da je kod ova dva polutanata najveći skok efikasnosti uklanjanja sa povećanjem temperature od 10,0 do 20,0 °C, dok je na višim temperaturama ovaj efekat znatno manje izražen. Ovakve promene efikasnosti uklanjanja su, verovatno, posledica povećane pokretljivosti molekula polutanata sa povećanjem temperature, odnosno, brzine procesa difuzije molekula kroz rastvor, kao i verovatni mehanizam vezivanja polutanata jonskom izmenom, na šta ukazuje i uticaj pH vrednosti rastvora na uklanjanje ovih polutanata (Javadian i sar., 2014; Naushad i sar., 2015; Saleh i sar., 2011).

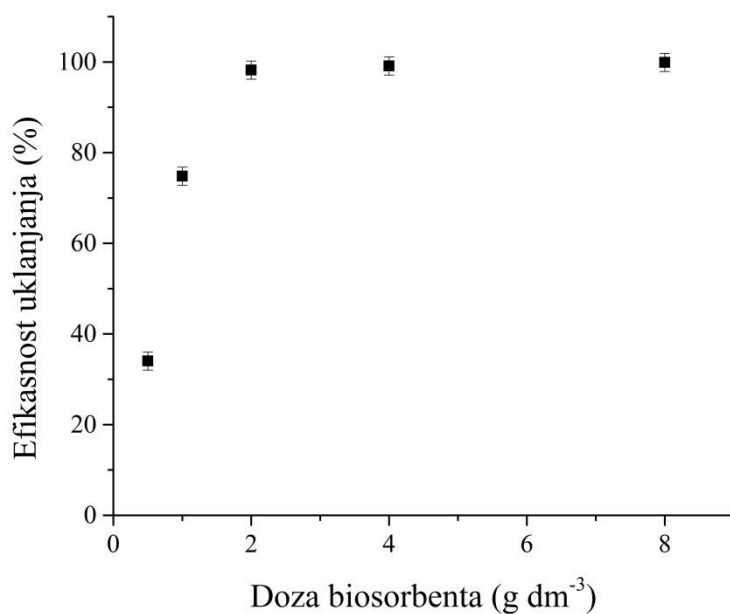
Sa druge strane, povećanje temperature od 10,0 do 20,0 °C, efikasnost uklanjanja ciprofloksacina LC-Al₂O₃ biosorbentom je bez promene i iznosi 99,5 %, dok sa daljim povećanjem temperature efikasnost uklanjanja ciprofloksacina opada na 85,5 %. Ova činjenica ukazuje na blagu egzotermnost procesa sorpcije ciprofloksacina i da je najverovatniji mehanizam vezivanja ciprofloksacina za LC-Al₂O₃ biosorbent fizička sorpcija, koju karakteriše negativan uticaj temperature (Berrazoum i sar., 2015; Manna i

sar., 2017). To je u skladu i sa uticajem pH vrednosti na proces sorpcije ciprodinila, koja ima mnogo manji značaj za efikasnost uklanjanja ovog polutanata, zbog čega se ciprodinil može uklanjati u širokom opsegu pH sredine. Sa povećanjem temperature, energija molekula ciprodinila sorbovanih na površini LC-Al₂O₃ biosorbenta raste, pri čemu verovatno dolazi do njihove desorpcije, kao i do smanjenja debljine difuzionog sloja na površini biosorbenta, koji takođe pospešuje desorpciju. Međutim, iako se dešava desorpcija, sa povećanjem temperature dolazi do ubrzanja difuzije molekula u rastvoru i njihovog vezivanje na površini biosorbenta, pa se u određenoj meri kompenzuje efekat desorpcije, odnosno u ovom opsegu temperature ne dolazi do potpune desorpcije.

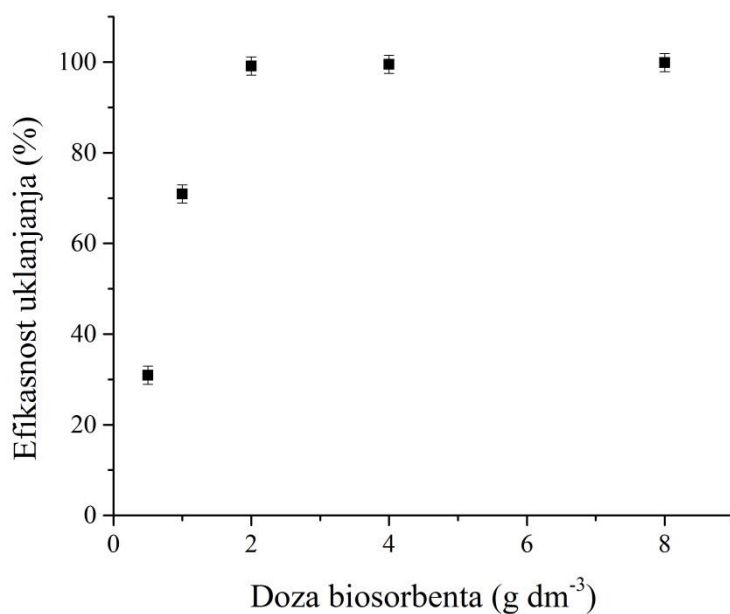
Rezultati uticaja temperature na efikasnost uklanjanja svih ispitivanih polutanata ukazuju da se ovi molekuli mogu efikasno ukloniti iz vodenog medijuma LC-Al₂O₃ biosorbentom pri temperaturi od 25,0 °C, zato što je ispod ove vrednosti efikasnost uklanjanja Cu(II) jona i RP19 znatno manja, dok iznad ove temperature neznatno raste. Sa druge strane efikasnost uklanjanja ciprodinila značajno opada na temperaturama iznad ove vrednosti, pa je temperatura od 25,0 °C uzeta kao optimalna.

4.4.4 Uticaj doze biosorbenta

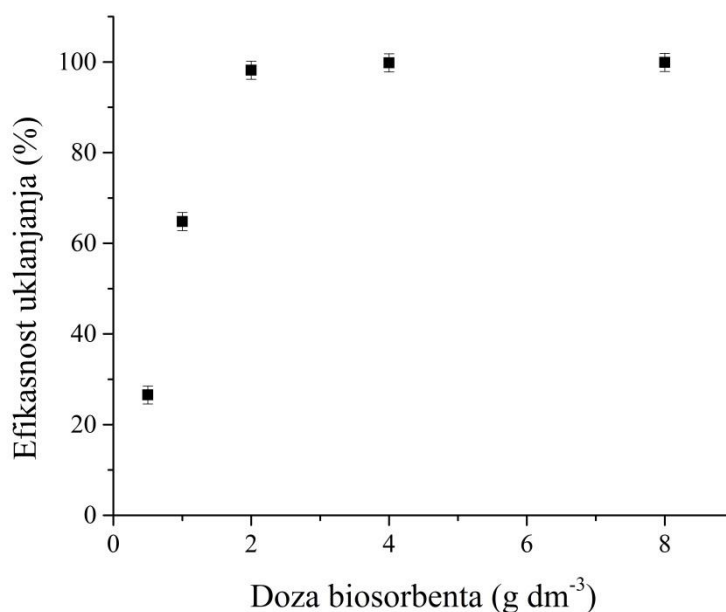
Uticaj doze LC-Al₂O₃ biosorbenta na pojedinačno uklanjanje polutanata iz vodenih model rastvora ispitivan je u tokom 180 min pri dozama LC-Al₂O₃ biosorbenta od 0,5 do 8,0 g dm⁻³, pri konstantnim vrednostima ostalih parametara (početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³ na pH 5,0 ± 0,1, RP19 100,0 mg dm⁻³ na pH 2,0 ± 0,1 i ciprodinila 12,0 mg dm⁻³ na nativnom pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C i brzina mešanja 200 o min⁻¹). Rezultati su prikazani na slikama 4.25, 4.26 i 4.27, kao efikasnost uklanjanja polutanata u funkciji doze LC-Al₂O₃ biosorbenta.



Slika 4.25 Uticaj doze biosorbenta na efikasnost uklanjanja Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.26 Uticaj doze na efikasnost uklanjanja RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija RP19 100,0 mg dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



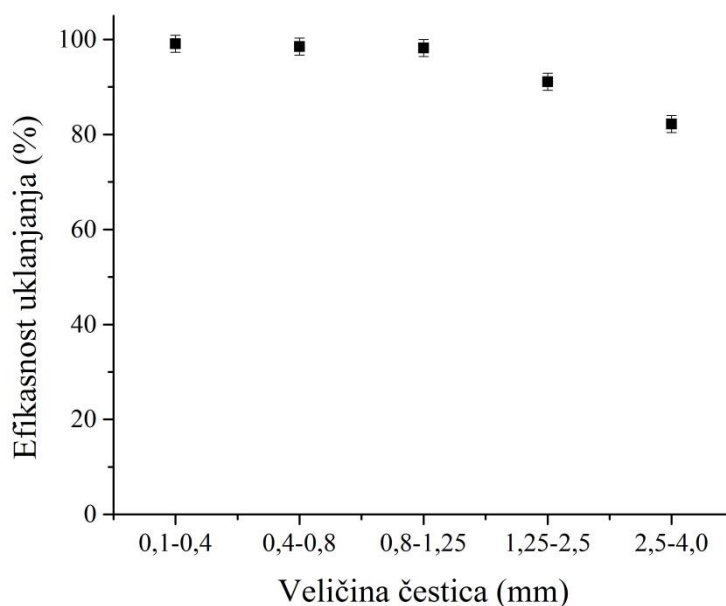
Slika 4.27 Uticaj doze biosorbenta na efikasnost uklanjanja ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija ciprodinila 12,0 mg dm⁻³, nativni pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

Sa povećanjem doze LC-Al₂O₃ biosorbenta od 0,5 do 2,0 g dm⁻³, dolazi do znatnog povećanja efikasnosti uklanjanja kod svih polutanata. Efikasnost uklanjanja Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom se povećava od 34,0 do 98,2 %, a kod RP19 od 30,9 do 99,9 %. Kod ciprodinila se efikasnost uklanjanja povećava od 26,6 do 98,2 %. Veliko povećanje efikasnosti uklanjanja polutanata sa povećanjem doze LC-Al₂O₃ biosorbenta od 0,5 do 2,0 g dm⁻³ je rezultat povećanja aktivne površine biosorbenta, odnosno, broja slobodnih aktivnih centara na površini biosorbenta za vezivanje molekula polutanta. Dalje povećanje doze LC-Al₂O₃ biosorbenta na 4,0 g dm⁻³ dovodi do neznatnog povećanja efikasnosti uklanjanja svih polutanata i ona iznosi 99,2 % za Cu(II) jon, 100,0 % za RP19 i 99,7 % za ciprodinil. Sa daljim povećanjem doze LC-Al₂O₃ biosorbenta od 6,0 do 8,0 g dm⁻³ efikasnost uklanjanja polutanata je gotovo bez promene. Zanimljiva promena efikasnosti sorpcije polutanata pri dozama većim od 2,0 g dm⁻³ se može pripisati prisustvu većoj količini slobodnih aktivnih vezivnih centara na površini biosorbenta u odnosu na konstantnu koncentraciju polutanata, pri čemu dolazi do vezivanja skoro svih molekula polutanata na površini biosorbenta i uspostavljanja ravnoteže između sorbovanih molekula polutanata i molekula preostalih

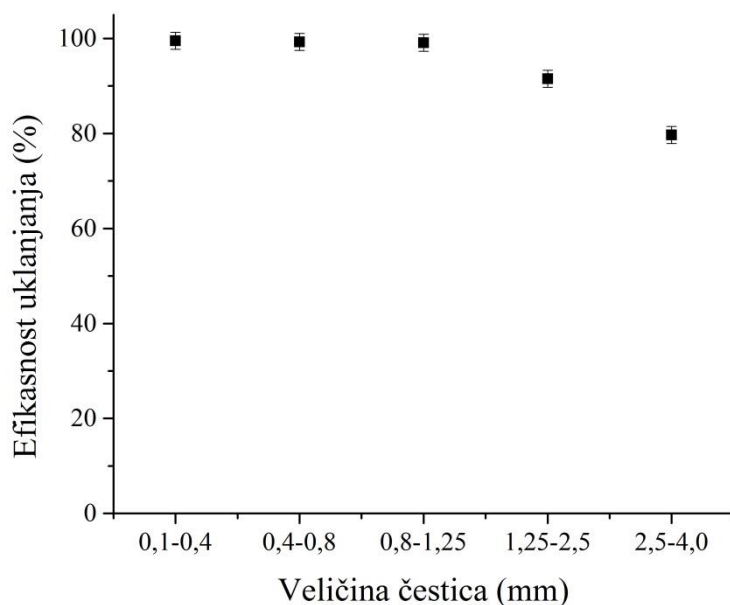
u rastvoru (Bozbas i Boz 2016; Ciesielczyk i sar., 2017; Guiza, 2017; Tural i sar., 2017). Doza LC-Al₂O₃ biosorbenta od 2,0 g dm⁻³ je minimalna koja obezbeđuje dovoljno visoku efikasnost biosorpcionog procesa kod svih ispitivanih polutanata, pa je stoga izabrana kao optimalna.

4.4.5 Uticaj veličine čestica biosorbenta

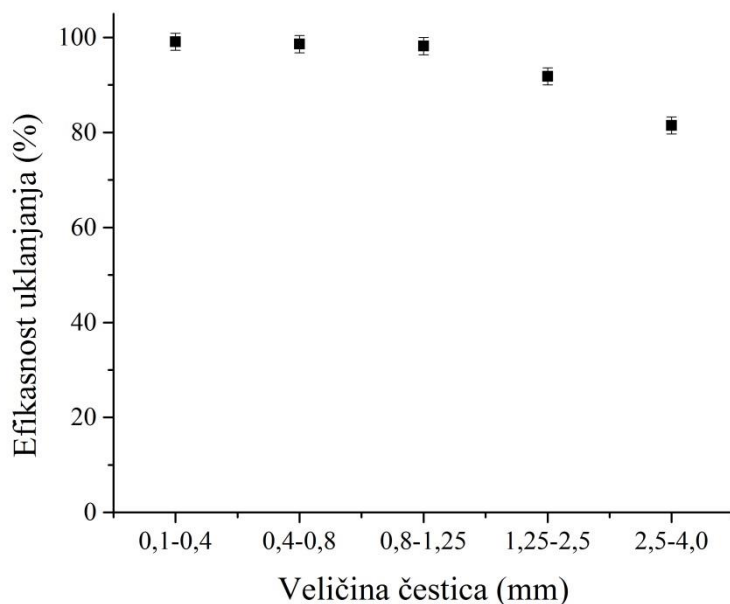
Uticaj veličine čestica, odnosno, granulacije LC-Al₂O₃ biosorbenta na pojedinačno uklanjanje polutanata iz vodenih model rastvora ispitivan je pri veličinama čestica LC-Al₂O₃ biosorbenta u opsegu 0,1–0,4, 0,4–0,8, 0,8–1,25 i 2,5–4,0 mm u periodu od 180 min, pri konstantnim vrednostima ostalih parametara (početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³ na pH 5,0 ± 0,1, RP19 100,0 mg dm⁻³ na pH 2,0 ± 0,1 i ciprodinila 12,0 mg dm⁻³ na nativnom pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³ i brzina mešanja 200 o min⁻¹). Rezultati su prikazani na slikama 4.28, 4.29 i 4.30, kao efikasnost uklanjanja polutanata u funkciji granulacije LC-Al₂O₃ biosorbenta.



Slika 4.28 Uticaj veličine čestica biosorbenta na efikasnost uklanjanja Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.29 Uticaj veličine čestica na efikasnost uklanjanja RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija RP19 100,0 mg dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



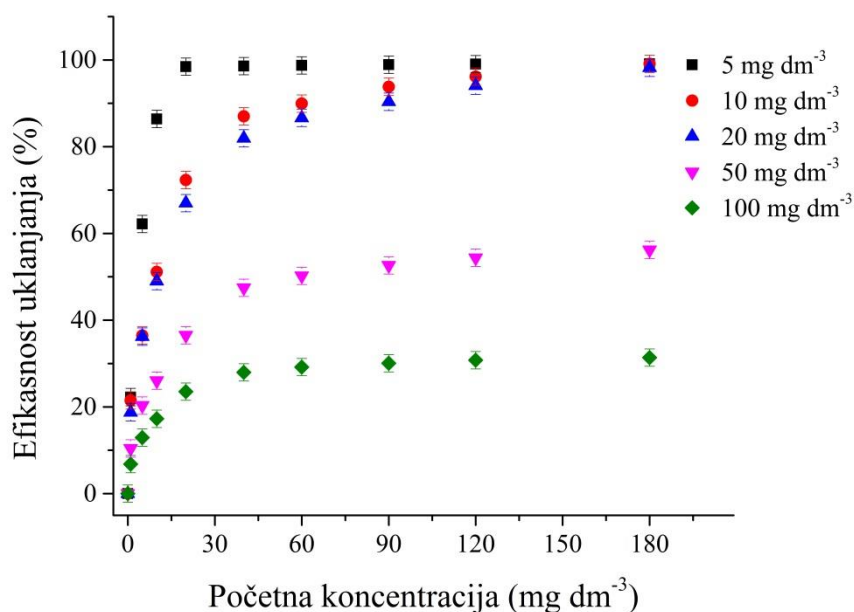
Slika 4.30 Uticaj veličine čestica na efikasnost uklanjanja ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija ciprodinila 12,0 mg dm⁻³, nativni pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

Sa povećanjem veličine čestica LC-Al₂O₃ biosorbenta, dolazi do smanjenja efikasnosti uklanjanja kod svih polutanata. Rezultati pokazuju da sa česticama biosorbenta veličine od 0,1–0,4 do 0,8–1,25 mm, efikasnost uklanjanja polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom zanemarljivo pada od 99,2 % do 98,2 % za Cu(II) jone, od 100,0 % do 99,9 % za RP19 i od 99,1 % do 98,2 % za ciprodinil. Sa granulacijom LC-Al₂O₃ biosorbenta većom od 0,8–1,25 mm, efikasnost uklanjanja polutanata naglo opada i pri granulaciji 2,5–4,0 mm efikasnost uklanjanja pada na 82,2 % za Cu(II) jone, 80,7 % za RP19 i 80,5 % za ciprodinil.

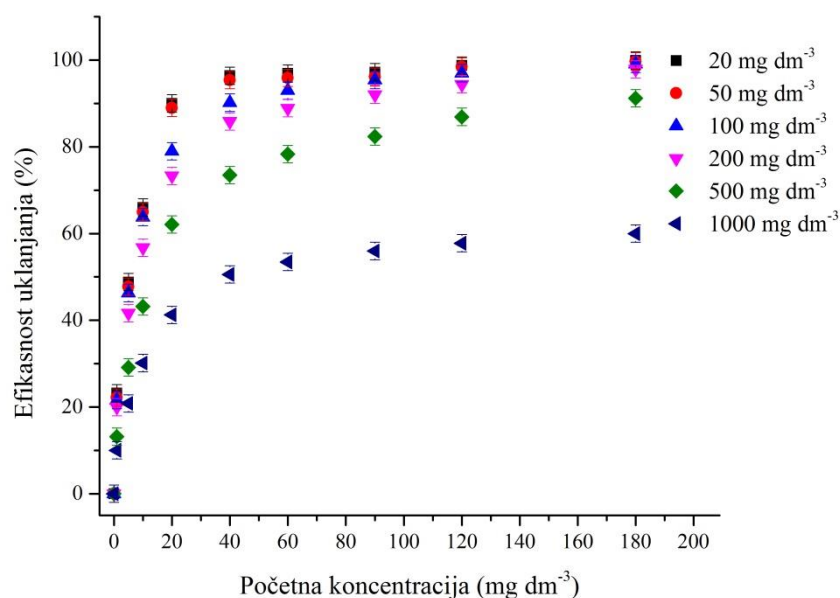
Sa povećanjem veličine čestica biosorbenta, smanjuje se specifična površina i broj aktivnih mesta na površini biosorbenta za vezivanje polutanata (Amarashinge i Williams, 2007; Banerjee i sar., 2012; Kelly-Vargas i sar., 2012). U skladu sa tim, kod čestica manjih dimenzija veća je dostupnost i broj aktivnih centara, pa je veća efikasnost uklanjanja polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom. Sa druge strane, primena biosorbenta granulacije 0,1–0,4 i 0,4–0,8 mm, otežava postupak sinteze (odvajanje materijala od rastvora, problem flotiranja čestica), kao i kasnija primena biosorbenta za uklanjanje polutanata, dok je efikasnost sorpcije zanemarljivo veća u odnosu na granulaciju 0,8–1,25 mm. Zbog toga je granulacija LC-Al₂O₃ biosorbenta 0,8–1,25 mm izabrana kao optimalna.

4.4.6 Uticaj početne koncentracije polutanata

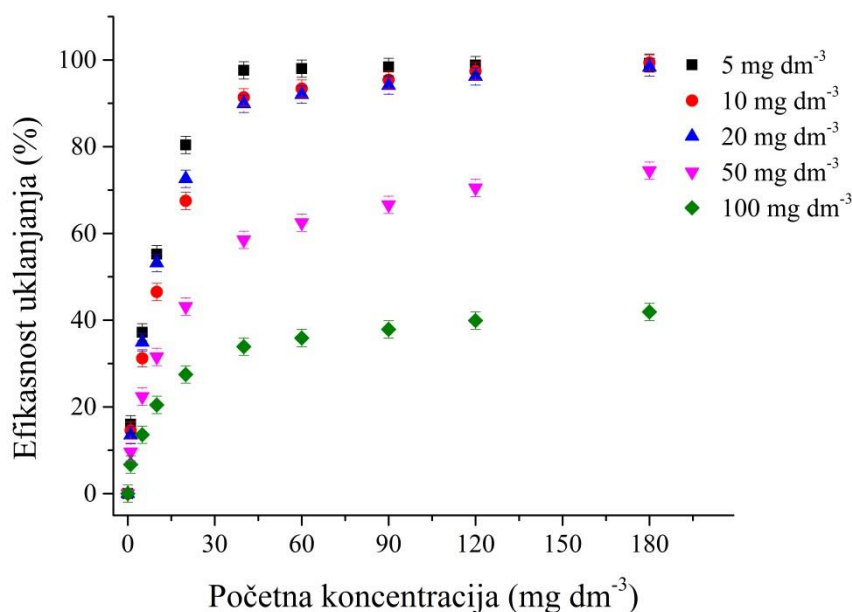
Početna koncentracija polutanta predstavlja pokretačku silu procesa prenosa mase između tečne faze, odnosno, vodenog medijuma i čvrste površine biosorbenta, kao difuzionog parametra. Takođe, početna koncentracija je važan kinetički parametar i za proces vezivanja polutanta za vezivne aktivne centre biosorbenta. Uticaj početne koncentracije polutanata na njihovo pojedinačno uklanjanje iz vodenih model rastvora LC-Al₂O₃ biosorbentom ispitivan je pri početnim koncentracijama polutanta od 5,0 do 100,0 mg dm⁻³ za Cu(II) jona na pH 5,0 ± 0,1, od 5 do 1000,0 mg dm⁻³ za RP19 na pH 2,0 ± 0,1 i od 5 do 100 mg dm⁻³ ciprodinila na nativnom pH 5,0 ± 0,1 u periodu od 180 min, pri konstantnim vrednostima ostalih parametara (temperatura 25,0 ± 0,1 °C, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³ i brzina mešanja 200 o min⁻¹). Rezultati su prikazani na slikama 4.31, 4.32 i 4.33, kao efikasnost uklanjanja polutanata u funkciji vremena za različite početne koncentracije polutanata.



Slika 4.31 Uticaj početne koncentracije Cu(II) jona na efikasnost uklanjanja LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija Cu(II) 5,0–100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.32 Uticaj početne koncentracije RP19 na efikasnost uklanjanja LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija RP19 20,0–1000,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



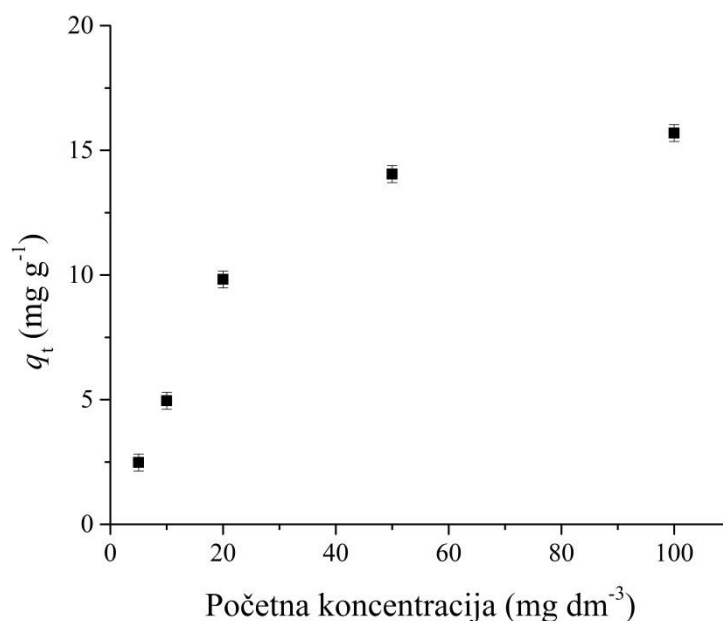
Slika 4.33 Uticaj početne koncentracije ciprodinila na efikasnost uklanjanja LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija ciprodinila 5,0–100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, nativni pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

Sa povećanjem početne koncentracije polutanata dolazi do znatnog smanjenja efikasnosti uklanjanja kod svih polutanata. Sa povećanjem početne koncentracije Cu(II) jona od 5,0 do 20,0 mg dm⁻³, efikasnost uklanjanja LC-Al₂O₃ biosorbentom je visoka, skoro bez promene i iznosi od 99,1 do 98,2 %. Sa daljim povećanjem početne koncentracije do 100 mg dm⁻³ efikasnost uklanjanja opada i iznosi 31,4 %. Sličan uticaj početne koncentracije polutanata je i kod uklanjanja nepolarnog polutanta ciprodinila pomoću LC-Al₂O₃. Sa povećanjem početne koncentracije ciprodinila od 5,0 do 20,0 mg dm⁻³, efikasnost uklanjanja je visoka i iznosi od 99,2 do 98,0 %, dok sa daljim povećanjem početne koncentracije do 100,0 mg dm⁻³ efikasnost uklanjanja opada i iznosi 41,9 %.

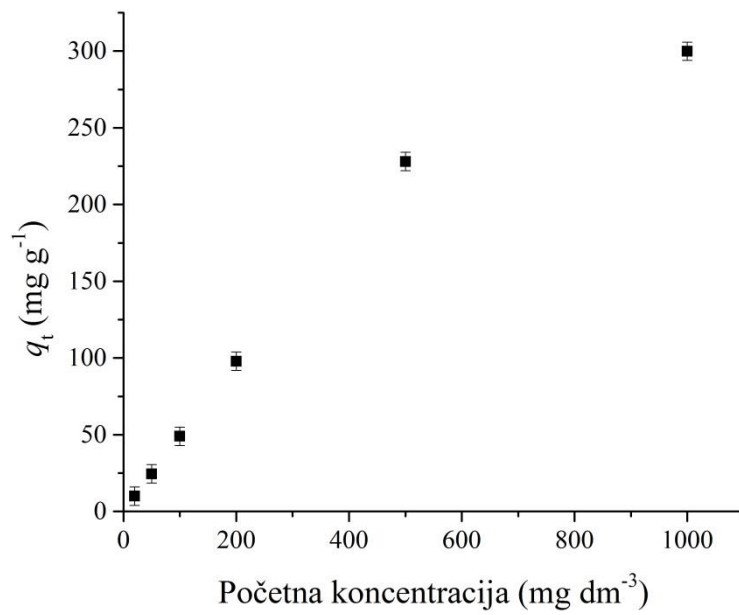
Za razliku od Cu(II) jona i ciprodinila, kod uklanjanja anjonskog polutanta RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom sposobnost sorpcije i opseg koncentracija ovog polutanta je znatno veći, dok je sam uticaj početne koncentracije sličan. Sa povećanjem početne koncentracije RP19 od 20,0 do 100,0 mg dm⁻³, efikasnost uklanjanja je visoka i iznosi od 100,0 do 99,9 %, dok sa daljim povećanjem početne koncentracije do 1000,0 mg dm⁻³ efikasnost uklanjanja opada i konačno iznosi 60,0 %.

Maksimalna efikasnost uklanjanja postoji pri nižim koncentracijama u slučaju sva tri ispitivana polutanata (5,0, 10,0 i 20,0 mg dm⁻³ za Cu(II) jone i ciprodinil, odnosno, 20,0 50,0 i 100,0 mg dm⁻³ za RP19), usled znatno većeg udela slobodnih vezivnih aktivnih centara na površini biosorbenta u odnosu na nisku koncentraciju molekula polutanata u rastvoru. Sa povećanjem početne koncentracije polutanata, odnos biosorbent/sorbat se smanjuje, odnosno, smanjuje se broj slobodnih aktivnih centara na površini biosorbenta potrebnih za vezivanje visokih koncentracija polutanata. Kao posledica toga, određena količina polutanata zaostaje u rastvoru usled zasićenja vezivnih centara biosorbenta i efikasnost uklanjanja polutanata se smanjuje (Ciesielczyk i sar., 2017; Tural i sar., 2017; Kallel i sar., 2016). Na osnovu dobijenih rezultata može se zapaziti da je efikasnost uklanjanja polutanata iz vodenog medijuma LC-Al₂O₃ biosorbentom najveća pri nižim vrednostima početne koncentracije.

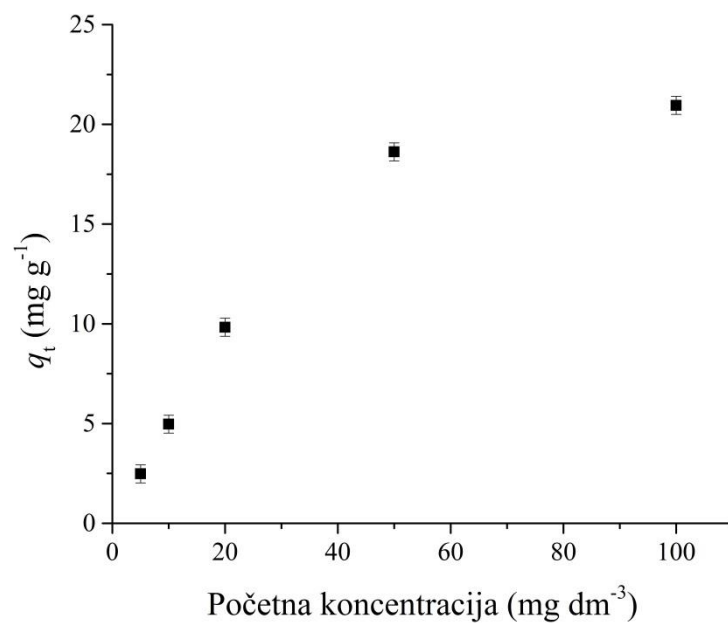
Sa druge strane, sorpcioni kapacitet LC-Al₂O₃ biosorbenta za vezivanje Cu(II) jona, RP19 i ciprodinila (slike 4.34, 4.35 i 4.36, redom) raste sa povećanjem početne koncentracije ovih polutanata.



Slika 4.34 Uticaj početne koncentracije Cu(II) jona na sorpcioni kapacitet LC-Al₂O₃ biosorbenta: doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.35 Uticaj početne koncentracije RP19 na sorpcioni kapacitet LC-Al₂O₃ biosorbenta: doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.36 Uticaj početne koncentracije ciprofloxacin na sorpcioni kapacitet LC-Al₂O₃ biosorbenta: doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, nativni pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

Porast sorpcionog kapaciteta je uzrokovan porastom pokretačke sile procesa prenosa mase između tečne i čvrste faze sa povećanjem koncentracije polutanata. Na ovaj način dolazi do povećanja difuzije molekula polutanata kroz rastvor, granični sloj i unutar čestica biosorbenta, što rezultuje efikasnijim vezivanjem polutanata za aktivna mesta biosorbenta, što je u skladu sa rezultatima drugih autora (Kumar i sar., 2012; Reddy i sar., 2010; Wang i Chen; 2010). Ovaj porast je gotovo linearan sa povećanjem početne koncentracije polutanata od 5,0 do 20,0 mg dm⁻³ kod uklanjanja Cu(II) jona, odnosno od 5 do 50 mg dm⁻³ kod uklanjanja ciprodinila, dok sa daljim povećanjem početne koncentracije na 100,0 mg dm⁻³, sorpcioni kapacitet beleži relativno malu promenu. Kod sorpcije RP19, linearni porast sorpcionog kapaciteta je u opsegu koncentracija od 20 do 500 mg dm⁻³, a dalje povećanje koncentracije boje do 1000,0 mg dm⁻³ dovodi do znatno manjih promena sorpcionog kapaciteta. Ovakva zavisnost je najverovatnije posledica ograničenog broja vezivnih aktivnih centara na površini biosorbenta, pa se zbog toga javlja izražena konkurencija između molekula polutanata za sorpciona mesta (Liu i sar., 2013; Todorciuc i sar., 2015).

Sa povećanjem početne koncentracije Cu(II) jona od 5,0 do 100,0 mg dm⁻³, sorpcioni kapacitet LC-Al₂O₃ biosorbenta raste od 2,48 do 15,69 mg g⁻¹. Maksimalni sorpcioni kapacitet LC-Al₂O₃ biosorbenta za Cu(II) jone je upoređen sa kapacitetom drugih ligno-celuloznih biosorbenata korišćenih za uklanjanje ovog metala datih u literaturi (tabela 4.4). Može se zapaziti da ispitivani LC-Al₂O₃ biosorbent pokazuje zadovoljavajući sorpcioni kapacitet za Cu(II) jone u odnosu na druge ligno-celulozne biosorbente, što ukazuje da se sintetisani biosorbent može primeniti za efikasno prečišćavanje voda zagađenih jonima ovog metala.

Tabela 4.4 Poređenje maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih ligno-celuloznih biosorbenata za Cu(II) jone

Biosorbent	q_m (mg g ⁻¹)	Referenca
Ljuska pirinča	2,95	Aydin i sar. (2008)
Slama ječma	4,64	Pehlivan i sar. (2012)
Strugotina drveta	6,88	Šćiban i sar. (2007)
Ljuska pirinča	8,13	Rocha i sar. (2009)
Ljuska sočiva	9,59	Aydin i sar. (2008)
Koštica masline	10,00	Gautam i sar. (2014)
LC-Al ₂ O ₃	15,69	Ova disertacija
Ljuska pšenice	17,42	Aydin i sar. (2008)
Koštica masline	20,2	Fiol i sar. (2006)
Kora kokosa	20,26	Sousa i sar. (2010)
Slama ječma	31,71	Pehlivan i sar. (2012)
Kora kokosa	41,36	Sousa i sar. (2010)
Kora pomorandže	50,94	Sha i sar. (2009)
Ljuska suncokreta	57,14	Witek-Krowiak (2012)
Baštenska trava	58,34	Hossain i sar. (2012)
Kora pomorandže	63,30	Guiza (2017)

Sorpcioni kapacitet LC-Al₂O₃ biosorbenta za sorpciju RP19 raste od 9,95 do 299,99 mg g⁻¹ sa povećanjem početne koncentracije boje od 5,0 do 1000,0 mg dm⁻³. Ovakva vrednost sorpcionog kapaciteta LC-Al₂O₃ biosorbenta za boju RP19 ukazuje na visok afinitet primenjenog sorbenta za ovaj polutant, koji je znatno veći u odnosu na mnoge druge ligno-celulozne biosorbente koji su korišćeni za uklanjanje RP19 iz vode (tabela 4.5). Ova činjenica je od velikog značaja za primenu LC-Al₂O₃ biosorbenta za prečišćavanje otpadnih voda zagađenih visokim koncentracijama anjonskih boja.

Tabela 4.5 Poređenje maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih ligno-celuloznih biosorbenata za boju RP19

Biosorbent	q_m (mg g ⁻¹)	Referenca
Kora kokosa	2,78	Umar i sar. (2015)
Kora pomorandže	23,31	Asgher i Bhatti (2012a)
Kora citrusa	37,45	Asgher i Bhatti (2012b)
Kora citrusa	75,19	Asgher i Bhatti (2012b)
Čaj	87,72	Madrakian i sar. (2012)
LC-Al ₂ O ₃	299,99	Ova disertacija
Kora citrusa	400,00	Asgher i Bhatti (2012b)

Sa povećanjem početne koncentracije ciprodinila od 5,0 do 50,0 mg dm⁻³, sorpcioni kapacitet LC-Al₂O₃ biosorbenta beleži porast od 2,48 do 20,95 mg g⁻¹. Radi upoređivanja maksimalnog sorpcionog kapaciteta LC-Al₂O₃ biosorbenta za ciprodinil, vrednost sorpcionog kapaciteta dobijenog biosorbenta je upoređen sa kapacitetima drugih ligno-celuloznih biosorbenata korišćenih za uklanjanje pesticida datih u literaturi (tabeli 4.6). Može se primetiti da sorbenti na bazi aktivnih ugljeva (AU), dobijenih iz agro-industrijskog otpada ligno-celuloznog porekla, pokazuju znatno veći sorpcioni kapacitet za pesticide. Sa druge strane, ostali ligno-celulozni biosorbenti pokazuju znatno manji sorpcioni kapacitet u odnosu na sintetisani LC-Al₂O₃ biosorbent i na taj način predstavlja obećavajući biosorbent za efikasno prečišćavanje voda zagađenih pesticidima ovog tipa.

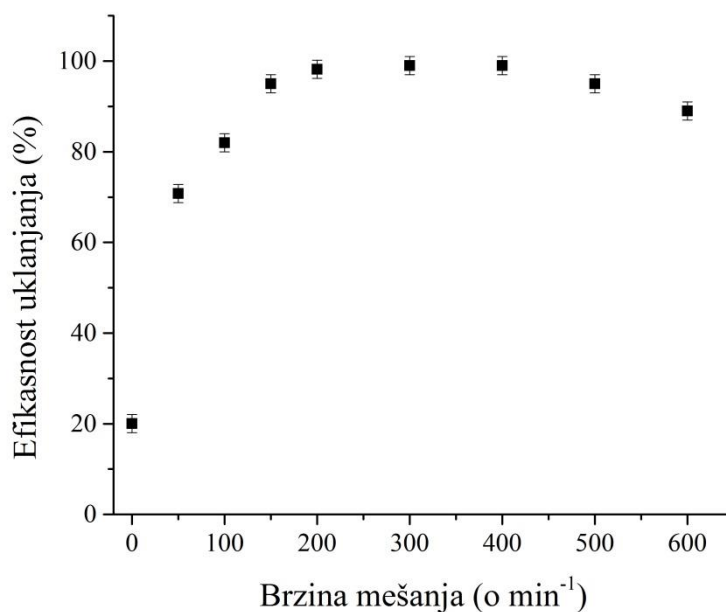
Tabela 4.6 Poređenje maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih ligno-celuloznih biosorbenata za neke pesticide

Biosorbent	Sorbat	q_m (mg g ⁻¹)	Referenca
LC-Al ₂ O ₃	Ciprodinil	20,95	Ova disertacija
Ljuska pirinča	Atrazin	5,95·10 ⁻⁵	Rojas i sar. (2014)
Ljuska suncokreta	Atrazin	3,67·10 ⁻³	Rojas i sar. (2014)
Drveni ugalj	Atrazin	0,8	Alam i sar. (2000)
Ljuska pirinča	Alahlor	6,29 ·10 ⁻³	Rojas i sar. (2014)
Ljuska suncokreta	Alahlor	5,55·10 ⁻³	Rojas i sar. (2014)
Koštica urme AU	Bentazon	86,26	Salman i sar. (2011b)
Stabljika banane AU	Bentazon	115,07	Salman i sar. (2011a)
Kora mahagonije AU	Bentazon	166,67	Njoku i sar. (2014)
Klip kukuruza AU	Bromopropilat	18,9·10 ⁻²	Ioannidou i sar. (2010)
Koštica urme AU	Karbofuran	137,04	Salman i sar. (2011b)
Stabljika banane AU	Karbofuran	164,00	Salman i Hameed (2010)
Ljuska pirinča	Malation	4,29	Kumar i sar. (2014)
Ljuska pirinča AU	Malation	16,13	Kumar i sar. (2014)
Kora kokosa AU	Malation	555,60	Jusoh i sar. (2011)
Kora kokosa AU	Malation	909,10	Jusoh i sar. (2011)
Ljuska pirinča	Trifluralin	1,48·10 ⁻²	Rojas i sar. (2014)
Ljuska suncokreta	Trifluralin	1,52·10 ⁻²	Rojas i sar. (2014)

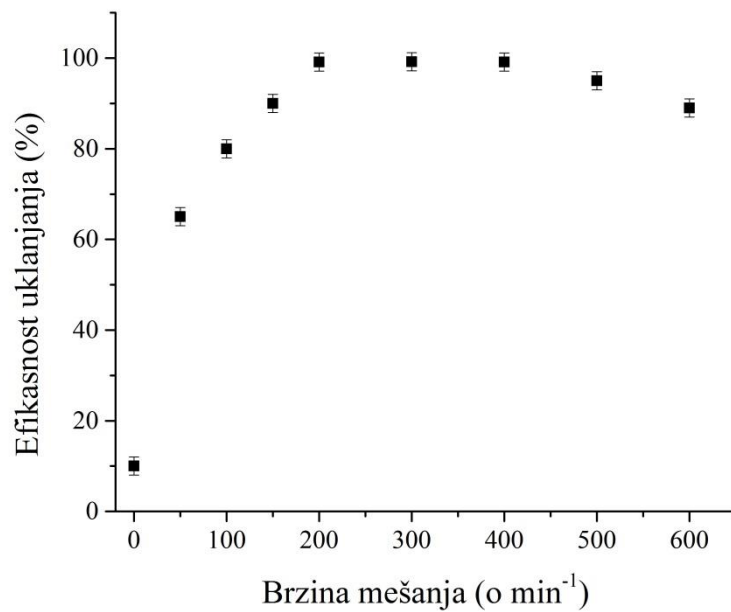
4.4.7 Uticaj hidrodinamičkih uslova

Uticaj hidrodinamičkih uslova: brzina mešanja i primena ultrazvuka, na uklanjanje polutanata iz vodenih model rastvora LC-Al₂O₃ biosorbentom ispitivan je pri brzinama obrtaja magnetne mešalice od 0 do 600 o min⁻¹ i intenzitetima ultrazvuka od 0 do 50 W dm⁻³ tokom 180 min, pri konstantnim vrednostima ostalih parametara (početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³ na pH 5,0 ± 0,1, RP19 100,0 mg dm⁻³ na pH 2,0 ± 0,1 i ciprodinila 12,0 mg dm⁻³ na nativnom pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C i doza sorbenta 2,0 g dm⁻³).

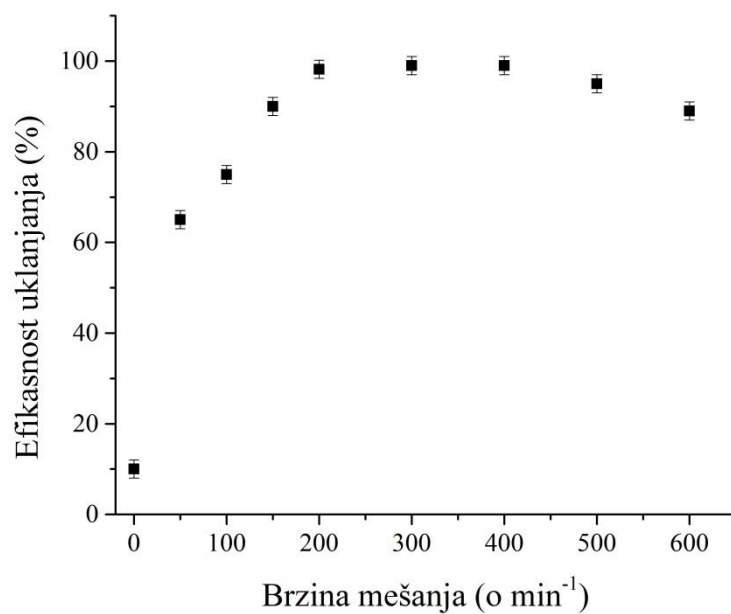
Rezultati uticaja brzine mešanja su prikazani na slikama 4.37, 4.38 i 4.39, kao efikasnost uklanjanja polutanata u funkciji brzine obrtaja magnetne mešalice.



Slika 4.37 Uticaj brzine mešanja na uklanjanje Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C i kontaktno vreme 180 min



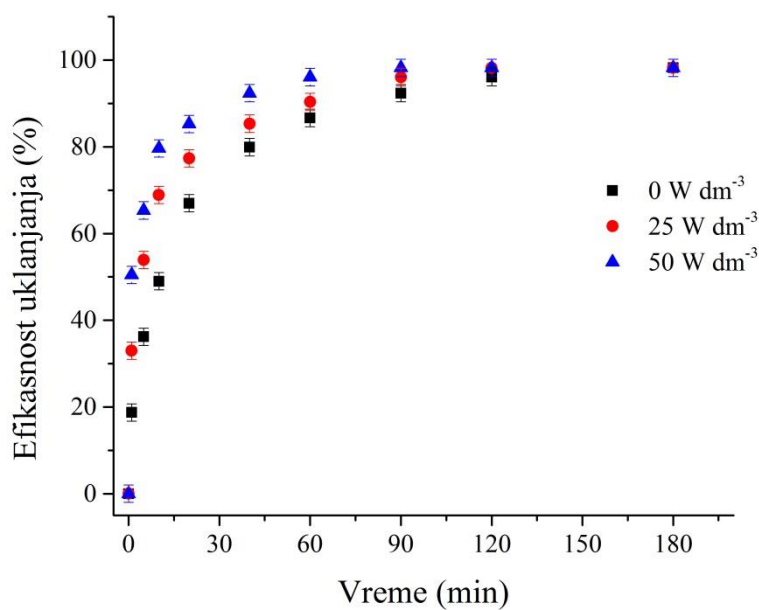
Slika 4.38 Uticaj brzine mešanja na uklanjanje RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija RP19 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C i kontaktno vreme 180 min



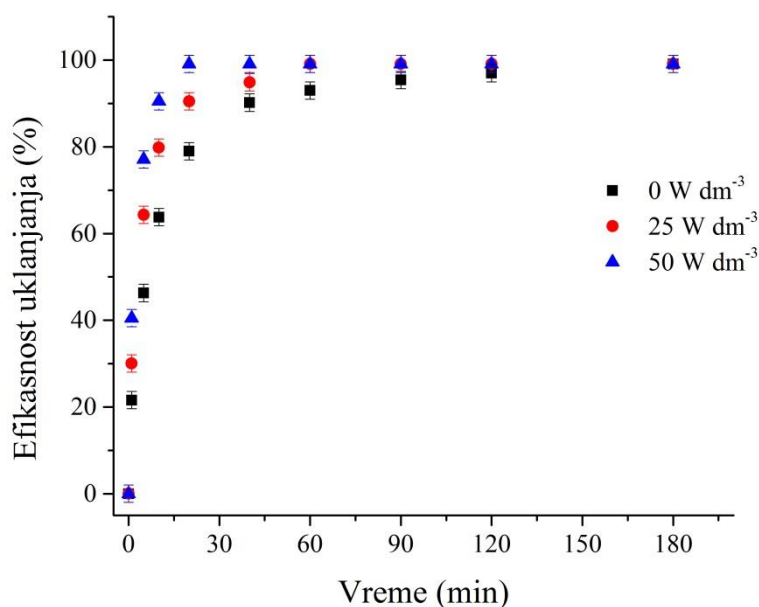
Slika 4.39 Uticaj brzine mešanja na uklanjanje ciprofloxacin LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija ciprofloxacin 12,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, nativni pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C i kontaktno vreme 180 min

U sistemu bez mešanja, efikasnost uklanjanja jonskih polutanata Cu(II) i RP19 iznosi 20,1 % i 10,8 %, redom, dok kod nepolarnog polutanta ciprodinila iznosi 11,1 %. Sa povećanjem brzine mešanja, efikasnost uklanjanja raste i pri 200 o min⁻¹ iznosi 98,2 %, 99,9 % i 98,2 %, za Cu(II), RP19 i ciprodinil, redom. Sa daljim povećanjem brzine mešanja do 400 o min⁻¹, efikasnost uklanjanja se gotovo ne menja, dok pri brzini mešanja od 600 o min⁻¹ efikasnost uklanjanja značajno opada i iznosi 89,0 %, 88,2 % i 88,7 % za Cu(II), RP19 i ciprodinil, redom. Efikasnost uklanjanja je najmanja u sistemu bez mešanja usled grupisanja čestica u aggregate, taloženja čestica na dno čaše i flotiranja određene količine čestica na površini rastvora, pri čemu čestice biosorbenta nisu ravnomerno raspoređene, odnosno, suspendovane u čitavoj zapremini rastvora. Usled toga, veći deo površine biosorbenta nije dostupan molekulima polutanata, pa se sorpcija vrši samo na aktivnim centrima koji su orijentisani ka vodenom medijumu, odnosno molekulima polutanata koji se u njemu nalaze. Kao rezultat toga, efikasnost uklanjanja polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom je manja i zavisi od difuzije molekula kroz rastvor, koja je veoma spora u sistemu bez mešanja. Sa druge strane, mešanje povećava pokretljivost čestica biosorbenta, obezbeđuje dobar kontakt između biosorbenta i vodenog medijuma, smanjuje debljinu difuzionog sloja oko površine čestica biosorbenta, što dovodi do povećanja brzine prenosa mase, a time i povećanja efikasnosti uklanjanja polutanata iz rastvora (Guiza, 2017). Međutim, pri velikim brzinama mešanja dolazi do smanjenja efikasnosti uklanjanja usled pojave vrtloga na sredini rastvora u čaši, tzv. vorteks efekat, pri čemu se smanjuje kontaktna površina između čestica biosorbenta i vodenog medijuma, odnosno, molekula polutanata. Maksimalna efikasnost uklanjanja svih polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom se postiže pri brzini mešanja od 200 o min⁻¹.

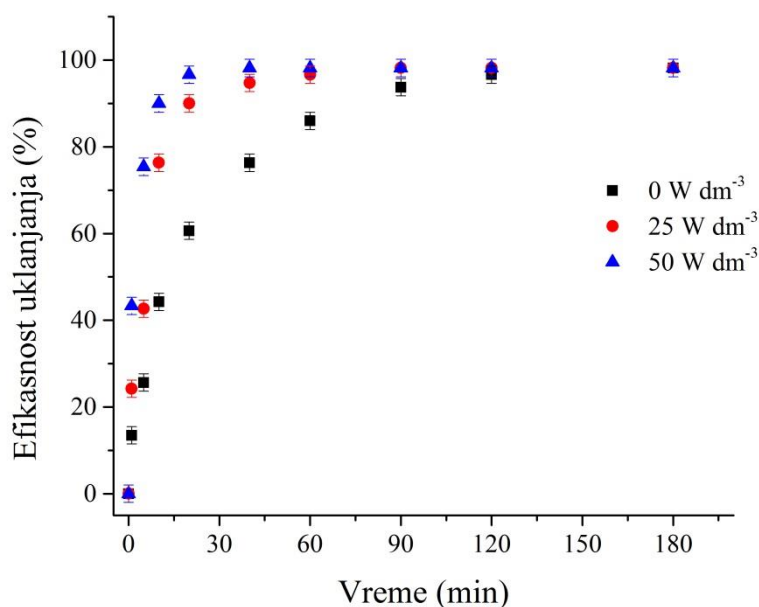
Rezultati uticaja intenziteta ultrazvuka su prikazani na slikama 4.40, 4.41 i 4.42, kao efikasnost uklanjanja polutanata u funkciji vremena za različite intenzitete ultrazvuka.



Slika 4.40 Uticaj intenziteta ultrazvuka na uklanjanje Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija Cu(II) jona 20,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.41 Uticaj intenziteta ultrazvuka na uklanjanje RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija RP19 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



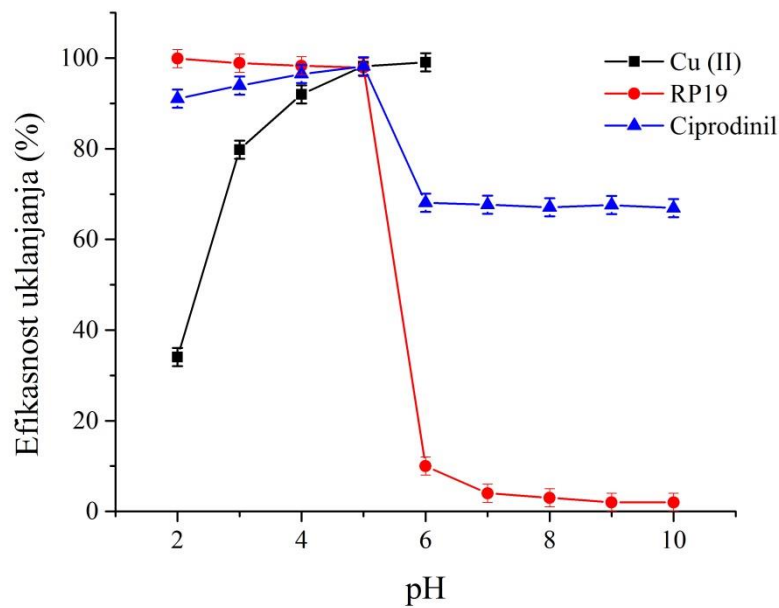
Slika 4.42 Uticaj intenziteta ultrazvuka na uklanjanje ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija ciprodinila 12,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, nativni pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

Na osnovu rezultata uticaja intenziteta ultrazvuka može se primetiti da se efikasnost uklanjanja svih vrsta polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom ne menja pri različitim intenzitetima ultrazvuka, ali se proces biosorpcije znatno ubrzava. Pri ispitivanim intenzitetima ultrazvuka: 0, 25 i 50 W dm⁻³, efikasnost uklanjanja Cu(II), RP19 i ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom je identična i iznosi 98,2 %, 99,9 % i 98,2 %, redom, ali se ravnoteža uspostavlja za znatno kraće vreme. U sistemu bez prisustva ultrazvuka, ravnoteža se postiže oko 120. min tretmana za sva tri polutanta. Pri intenzitetima ultrazvuka od 25 i 50 W dm⁻³ ravnoteža kod sorpcije Cu(II) jona se uspostavlja oko 90. i 60. min tretmana, redom, dok kod sorpcije organskih polutanata ravnoteža se uspostavlja znatno brže, oko 60. i 20. min tretmana, redom. Ultrazvučni talasi ubrzavaju proces prenosa mase između čvrste i tečne faze, time što smanjuju debljinu difuzionog sloja oko površine čestica biosorbenta, čime se difuzija povećava (Entezari i Keshavarzi, 2001). Sa povećanjem intenziteta ultrazvuka, veći je intenzitet ultrazvučnog polja, što dovodi do poboljšanja mikrostrujanja, mikroturbulencija, udarnih talasa i povećanja brzine prenosa mase i brzine biosorpcionog procesa i vezivanja polutanata na površini biosorbenta (Entezari i Soltani, 2008). Ovaj efekat je

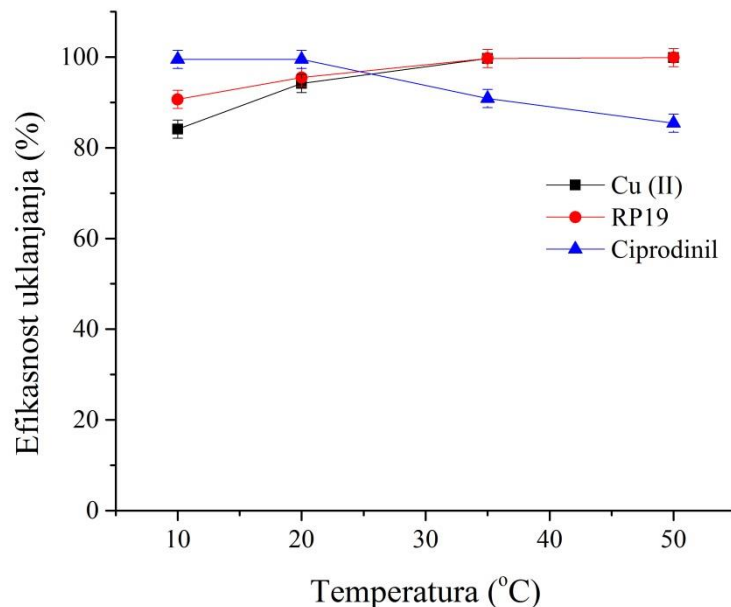
veći kod molekula većih dimenzija, kao što su organski molekuli RP19 i ciprodinil, u odnosu na manje neorganske jone, kao što je Cu(II) jon. Prisustvo ultrazvuka znatno ubrzava proces biosorpcije, ali ne utiče na efikasnost uklanjanja polutanata pomoću LC-Al₂O₃. Zbog toga su svi ostali eksperimenti rađeni bez prisustva ultrazvuka.

4.4.8 Simultano uklanjanje polutanata u smeši

Nakon detaljnog ispitivanja i definisanja optimalnih uslova za pojedinačnu sorpciju Cu(II) jona (kao katjona), RP19 (kao anjona) i ciprodinila (kao nepolarnog polutanta) pomoću LC-Al₂O₃, potrebno je definisati optimalne parametre pri kojima se mogu ukloniti sva tri polutanta u smeši sa zadovoljavajućom efikasnošću. Na osnovu rezultata dobijenih o uticaju kontaktnog vremena, doze i veličine čestica biosorbenta i hidrodinamičkih uslova na efikasnost pojedinačnog uklanjanja polutanata (poglavljja 4.4.1, 4.4.4, 4.4.5 i 4.4.7), polutanti u smeši se mogu uklanjati simultano tokom 180 min dozom biosorbenta od 2,0 g dm⁻³ pri brzini mešanja od 200 o min⁻¹. Početna koncentracija sva tri polutanta je ista (20,0 mg dm⁻³). Imajući u vidu različitu prirodu polutanata (katjona, anjona i nepolarnog jedinjenja), ključni faktori koji najviše utiču na efikasnost uklanjanja polutanata u smeši su pH vrednost rastvora i temperatura. Na osnovu rezultata dobijenih o uticaju pH vrednosti rastvora (poglavlje 4.4.2) i temperature (poglavlje 4.4.3) na pojedinačno uklanjanje polutanata, dobijaju se grafičke zavisnosti uticaja pH vrednosti rastvora (slika 4.43) i temperature (slika 4.44) na efikasnost uklanjanja za sva tri polutanta.



Slika 4.43 Uticaj pH vrednosti na efikasnost pojedinačnog uklanjanja Cu(II) jona, RP19 i ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija polutanata 20,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,1° C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

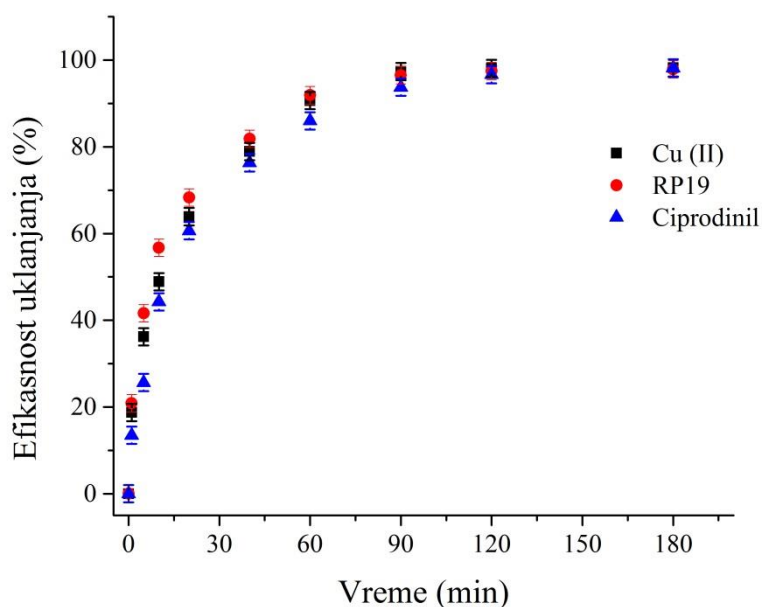


Slika 4.44 Uticaj temperature na efikasnost pojedinačnog uklanjanja Cu(II) jona, RP19 i ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija polutanata 20,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

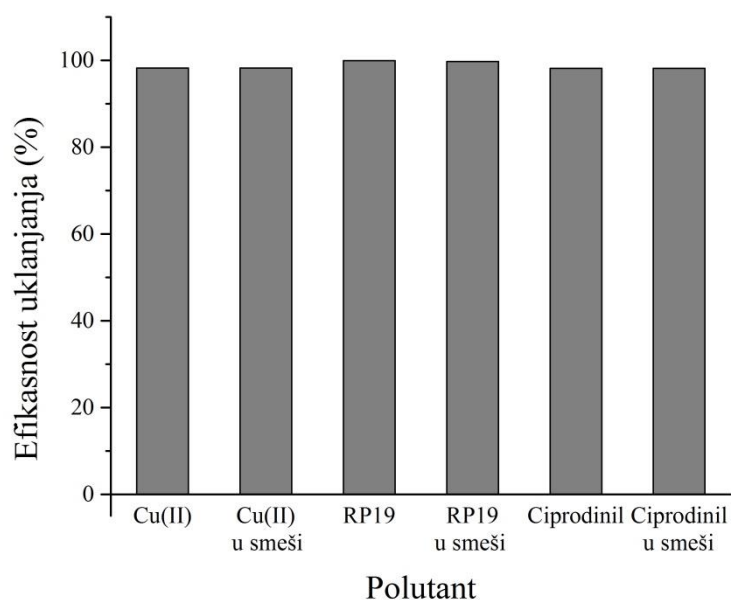
Može se primetiti da se krive uticaja pH vrednosti na efikasnost uklanjanja za sva tri polutanta seku u blizini vrednosti pH 5,0 sa zadovoljavajućom efikasnošću pod datim uslovima. Maksimalna efikasnost uklanjanja bakra i ciprodinila je na pH 5,0, tako da je ta vrednost optimalna kod pojedinačnog uklanjanja polutanata, ali i kod uklanjanja polutanata u smeši. Kod uklanjanja boje RP19, maksimalna efikasnost je na pH 2,0 sa početnom koncentracijom boje $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, dok je na pH 5,0 efikasnost uklanjanja nešto manja (slika 4.20), ali zadovoljavajuća za efikasno uklanjanje boje pri koncentraciji od $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ (slika 4.43). Što se temperature tiče, krive efikasnosti uklanjanja za sva tri polutanta seku u blizini vrednosti od $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ sa zadovoljavajućom efikasnošću pod datim uslovima. Efikasnost uklanjanja Cu(II) jona i RP19 je manja na temperaturama ispod $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, dok na većim temperaturama efikasnost uklanjanja neznatno raste. Sa druge strane, efikasnost uklanjanja ciprodinila značajno opada na većim temperaturama od $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, tako da je ova vrednost optimalna za simultano uklanjanje sva tri polutanta u smeši.

Na osnovu ovih rezultata, mogućnost simultanog uklanjanja polutanata u smeši iz vodenog model rastvora LC- Al_2O_3 biosorbentom ispitivana je pri istim početnim koncentracijama $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ svakog polutanta u periodu od 180 min, pri definisanim optimalnim vrednostima ostalih parametara (pH $5,0 \pm 0,1$, temperatura $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, doza sorbenta $2,0 \text{ g dm}^{-3}$ i brzina mešanja 200 o min^{-1}). Rezultati uticaja kontaktnog vremena na simultano uklanjanje Cu(II) jona, RP19 i ciprodinila su prikazani na slici 4.45, kao efikasnost uklanjanja polutanata u funkciji vremena.

Efikasnost uklanjanja nakon 180 min iznosi 98,2 % za Cu(II), 99,7 % za RP19 i 98,2 % za ciprodinil. Rezultati uticaja kontaktnog vremena na pojedinačno uklanjanje polutanata (poglavlje 4.4.1), ukazuju na to da je efikasnost uklanjanja polutanata u smeši skoro identična efikasnosti pojedinačnog uklanjanja polutanata (slika 4.46).



Slika 4.45 Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost simultanog uklanjanja Cu(II) jona, RP19 i ciprodinila u smeši LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija polutanata 20,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹



Slika 4.46 Efikasnost pojedinačnog i simultanog uklanjanja Cu(II) jona, RP19 i ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija polutanata 20,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o·min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

Na osnovu dobijenih rezultata može se zapaziti da nema značajnog međusobnog uticaja i kompetitivnog efekta između ispitivanih polutanata za sorpciona mesta na površini biosorbenta. Sorpcija polutanata se vrši na različitim funkcionalnim grupama biosorbenta i vezivanje svakog od polutanata se odvija različitim mehanizmom (Velinov i sar., 2019b). Sinergistički efekat, odnosno, uklanjanje polutanata u smeši bez njihovog međusobnog uticaja, je proučavan i kod drugih autora, koji su se bavili istovremenim uklanjanjem dva polutanta u smeši (Deng et al. 2013; Huang et al. 2015; Jin et al. 2016; Oyanedel-Craver et al. 2007).

4.5 Kinetika sorpcije

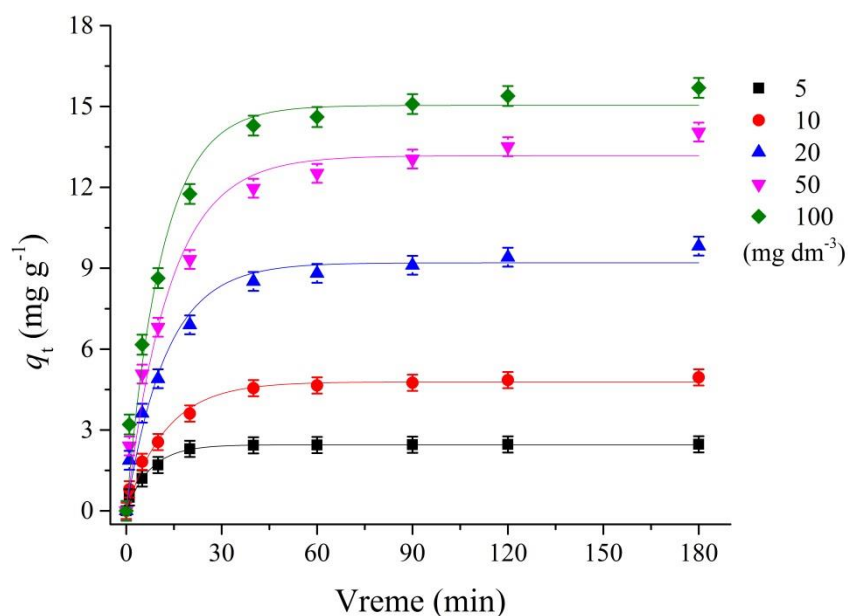
Kako bi se definisao mehanizam sorpcije polutanata pomoću LC-Al₂O₃, kao i stadijum biosorpcionog procesa koji kontroliše njegovu brzinu, dobijeni eksperimentalni rezultati su analizirani primenom Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda i Hoovog modela pseudo-drugog reda, za definisanje reakcione kinetike, i Veber-Morisovog modela difuzije unutar čestica i Krastilovog difuzionog modela, za definisanje difuzione kinetike. Ovi modeli su tipični za opisivanje kinetike sorpcionih procesa u sistemu tečno-čvrsto i primenjeni su u najvećem broju studija (Abdolali i sar., 2015; Alqadami i sar., 2017; Banerjee i Chattopadhyaya, 2017; Bektas i sar., 2011; Ciesielczyk i sar., 2017; Guiza, 2017; Javadian i sar., 2014; Manna i sar., 2017; Naushad i sar., 2015, 2017; Todorcius i sar., 2014). Primenom metode nelinearne regresije eksperimentalnih vrednosti na funkcionalnu zavisnost sorpcionog kapaciteta (q_t) u toku vremena (t) izračunati su karakteristični parametri primenjenih kinetičkih modela, a na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) i relativnog odstupanja (RO) izračunatih vrednosti sorpcionog kapaciteta ($q_{t,cal}$) od eksperimentalno dobijenih ($q_{t,exp}$), utvrđeni su modeli koji najbolje opisuju kinetiku sorpcije polutanata pomoću LC-Al₂O₃.

Kinetika sorpcije polutanata na LC-Al₂O₃ biosorbentu ispitivana je u opsegu početnih koncentracija Cu(II) jona i ciprodinila od 5,0 do 100,0 mg dm⁻³ na pH 5,0 ± 0,1 i RP19 od 5,0 do 1000,0 mg dm⁻³ na pH 2,0 ± 0,1 iz vodenih model rastvora tokom 180 min, pri optimalnim vrednostima ostalih parametara: temperatura 25,0 ± 0,1 °C, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³ i brzina mešanja 200 o min⁻¹.

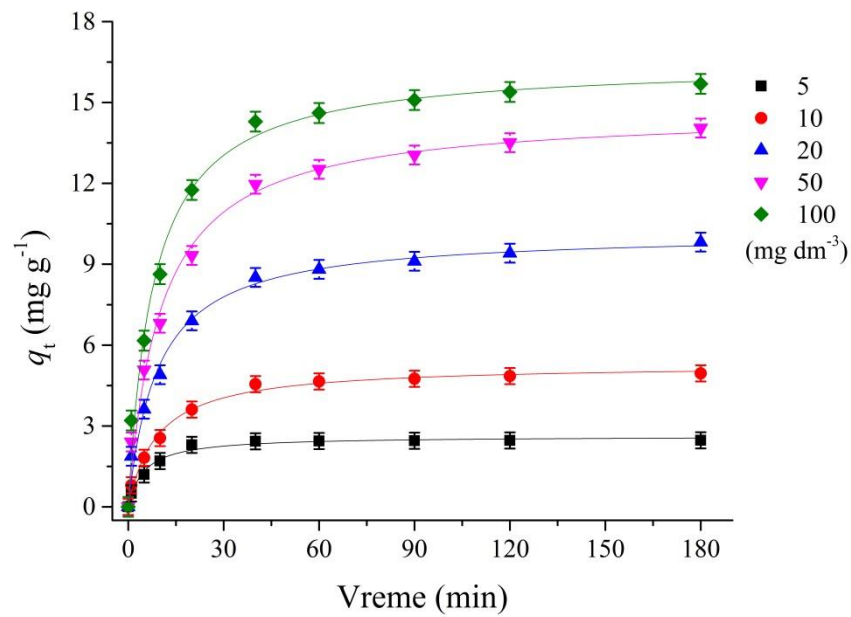
4.5.1 Reakciona kinetika

Grafički prikaz promene količine sorbovanih polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom sa vremenom primenom nelinearnih oblika Lagergrenove jednačine pseudo-prvog reda i Hoove jednačine pseudo-drugog reda, predstavljene su na slikama 4.47 i 4.48 za Cu(II) jone, 4.49 i 4.50 za RP19 i 4.51 i 4.52 za ciprodinil.

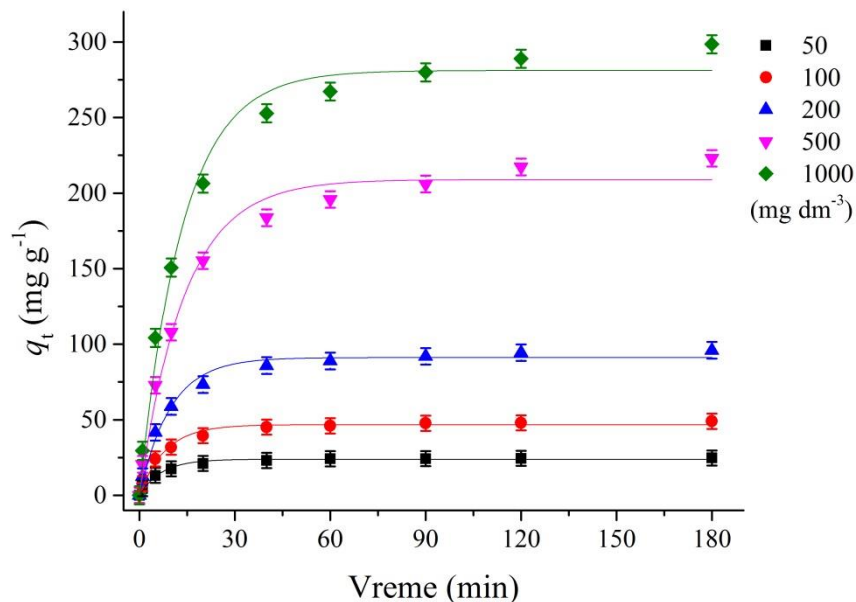
Dobijene vrednosti karakterističnih kinetičkih i statističkih parametara, primenom metode nelinearne regresije, predstavljeni su u tabelama 4.7, 4.8 4.9 za Cu(II) jone, RP19 i ciprodinil, redom.



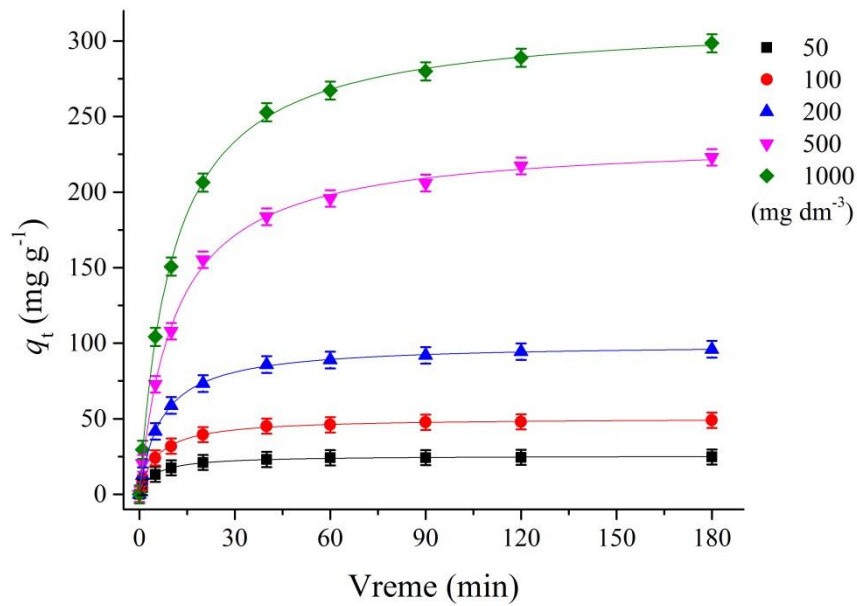
Slika 4.47 Kinetika pseudo-prvog reda za sorpciju Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



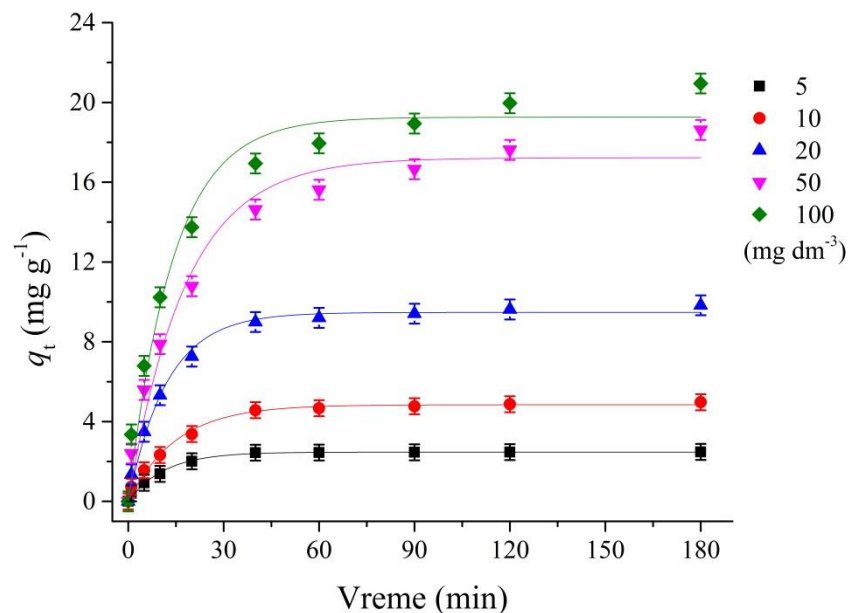
Slika 4.48 Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



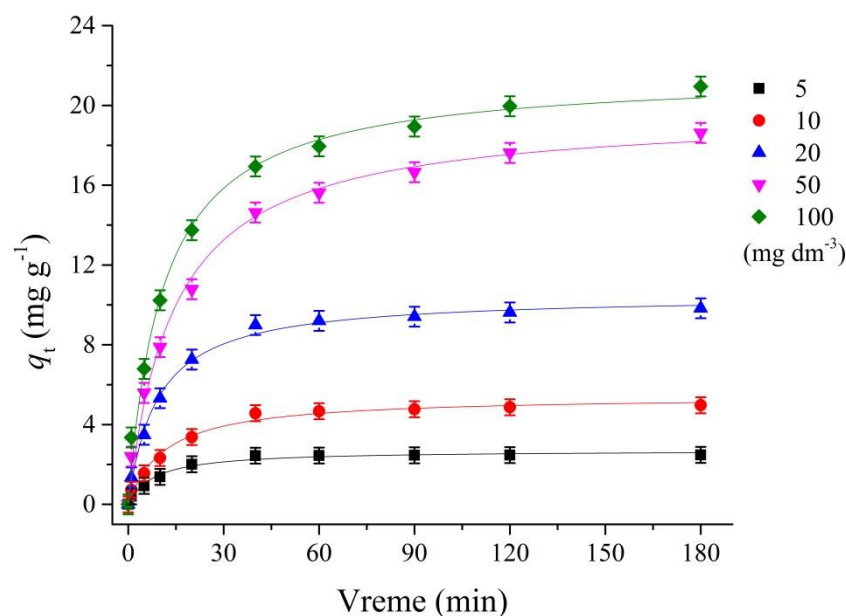
Slika 4.49 Kinetika pseudo-prvog reda za sorpciju RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija 50,0–1000,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.50 Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija 50,0–1000,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.51 Kinetika pseudo-prvog reda za sorpciju ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.52 Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

Tabela 4.7 Vrednosti kinetičkih parametara sorpcije Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbenta za modele pseudo-prvog i pseudo-drugog reda

Parametar	Početna koncentracija Cu(II) jona (mg dm ⁻³)				
	5,0	10,0	20,0	50,0	100,0
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	2,48	4,96	9,72	13,89	15,75
Model pseudo-prvog reda					
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	2,44	4,69	9,11	13,26	14,93
k_1 , (min ⁻¹)	0,219	0,085	0,077	0,071	0,069
R^2	0,989	0,989	0,987	0,987	0,987
RO (%)	1,1–7,2	0,1–5,34	0,6–6,2	0,6–5,6	0,6–6,2
SRO (%)	2,6	2,7	3,3	2,9	3,0
Model pseudo-drugog reda					
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	2,56	5,19	10,17	14,89	16,38
k_1 , (min ⁻¹)	0,365	0,113	0,099	0,090	0,090
R^2	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999
RO (%)	0,2–2,5	0,1–2,0	0,1–1,1	0,1–1,5	0,1–1,4
SRO (%)	1,1	0,6	0,5	0,4	0,5

Tabela 4.8 Vrednosti kinetičkih parametara sorpcije RP19 pomoću LC-Al₂O₃ biosorbenta za modele pseudo-prvog i pseudo-drugog reda

Parametar	Početna koncentracija RP19 (mg dm ⁻³)				
	50,0	100,0	200,0	500,0	1000,0
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	24,51	49,01	97,92	228,18	299,97
Model pseudo-prvog reda					
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	23,99	46,87	91,29	209,08	281,29
k_1 , (min ⁻¹)	0,143	0,122	0,103	0,071	0,070
R^2	0,989	0,988	0,987	0,986	0,986
RO (%)	1,3–5,9	1,5–6,7	0,2–6,5	0,6–6,3	0,3–5,8
SRO (%)	2,9	3,3	3,1	3,1	3,1
Model pseudo-drugog reda					
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	25,62	50,51	99,71	235,24	314,41
k_1 , (min ⁻¹)	0,217	0,180	0,143	0,091	0,090
R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
RO (%)	0,2–1,2	0,1–1,5	0,1–1,0	0,1–1,4	0,2–1,1
SRO (%)	0,7	0,5	0,3	0,8	0,5

Tabela 4.9 Vrednosti kinetičkih parametara sorpcije ciprodinila pomoću LC-Al₂O₃ biosorbenta za modele pseudo-prvog i pseudo-drugog reda

Parametar	Početna koncentracija ciprodinila (mg dm ⁻³)				
	5,0	10,0	20,0	50,0	100,0
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	2,48	4,97	9,83	18,62	20,95
Model pseudo-prvog reda					
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	2,42	4,81	9,41	17,26	19,31
k_1 , (min ⁻¹)	0,097	0,082	0,081	0,072	0,071
R^2	0,994	0,990	0,990	0,987	0,986
RO (%)	0,4–4,0	0,4–4,9	0,1–5,1	1,2–5,4	1,6–6,9
SRO (%)	2,3	2,1	2,4	3,2	3,5
Model pseudo-drugog reda					
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	2,64	5,42	10,45	19,84	21,72
k_1 , (min ⁻¹)	0,134	0,109	0,107	0,091	0,090
R^2	0,998	0,998	0,999	0,999	0,999
RO (%)	0,3–3,3	0,1–2,2	0,4–1,5	0,0–1,8	0,0–1,9
SRO (%)	1,3	1,1	0,9	0,7	0,6

Dobijene vrednosti koeficijenta determinacije kod kinetike pseudo-prvog reda imaju visoke vrednosti za sve ispitivane koncentracije svih polutanata i kreću se u opsegu 0,989–0,987 za Cu(II) jone, 0,989–0,986 za RP19 i 0,994–0,986 za ciprodinil. Može se primetiti da je vrednost koeficijenta determinacije kod kinetike pseudo-prvog reda veće pri nižim koncentracijama polutanata, odnosno vrednost koeficijenta determinacije opada sa povećanjem početne koncentracije polutanata. Sa druge strane, dobijene vrednosti koeficijenta determinacije kod kinetike pseudo-drugog reda su veoma visoke (0,998–0,999) i bliske su jedinici u čitavom opsegu ispitivanih početnih koncentracije kod svih ispitivanih polutanata.

Dobijene vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta kod kinetike pseudo-prvog reda su relativno bliske eksperimentalno dobijenim rezultatima, ali su karakteristično niže za sve početne koncentracije kod svih polutanata. Sa povećanjem početne koncentracije polutanata, značajno raste vrednost SRO za ravnotežni sorpcioni kapacitet u opsegu 2,6–3,3 % za Cu(II), 2,9–3,7 % za RP19 i 2,1–3,5 % za ciprodinil. Kod kinetike pseudo-prvog reda pri nižim ispitivanim koncentracijama, manje je odstupanje izračunatih vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta sa eksperimentalno dobijenim. Sa druge strane, dobijene vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta kod kinetike pseudo-drugog reda su veoma bliske eksperimentalnim za sve početne koncentracije kod svih polutanata, a u većini slučajeva i identične. SRO ravnotežnog sorpcionog kapaciteta kod kinetike pseudo-drugog reda je znatno manje nego kod kinetike pseudo-prvog reda i kreće se opsegu 0,4–1,1 % za Cu(II), 0,3–0,8 % za RP19 i 0,6–1,3 % za ciprodinil. Sa povećanjem početne koncentracije polutanata vrednosti SRO rastu, ali u znatno manjoj meri nego kod kinetike pseudo-prvog reda, što znači da je i kod kinetike pseudo-drugog reda bolje slaganje rezultata u čitavom opsegu početnih koncentracija polutanata (Alqadami i sar., 2017; Ciesielczyk i sar., 2017; Lee i sar., 2016; Naushad i sar., 2017).

Konstanta kinetike pseudo-prvog reda opada sa povećanjem početne koncentracije polutanata od 0,219 do 0,069 za Cu(II), od 0,143 do 0,070 za RP19 i od 0,097 do 0,071 za ciprodinil. Sličan uticaj je i kod konstante kinetike pseudo-drugog reda, koja opada u opsegu 0,365–0,090 za Cu(II), 0,217–0,090 za RP19 i 0,134–0,090 za ciprodinil sa povećanjem početne koncentracije, pri čemu se vidi da je pad vrednosti konstante kod ovog modela veći. Uzrok tome je što su pri nižim koncentracijama polutanata sva vezivna mesta na površini biosorbenta slobodna, pa su i vrednosti konstante kinetike velike, dok pri visokim koncentracijama polutanata dolazi do zasićenja sorpcionih

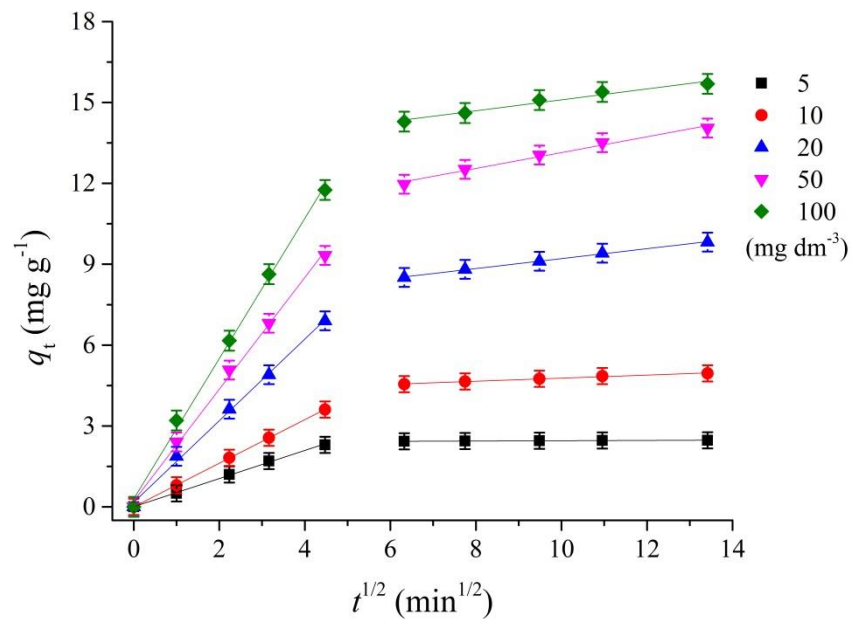
mesta i vrednost konstante kinetike opada. Sličan uticaj početne koncentracije polutanata na vrednosti konstante kinetike je zabeležen i u radovima drugih autora (Basu i sar., 2017; Ciesielczyk i sar., 2017; Lam i sar., 2016; Naushad i sar., 2015).

Dobijeni rezultati primenom modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda ukazuju na to da kinetički model pseudo-drugog reda, generalno, bolje opisuje reakcionu kinetiku sorpcionog procesa polutanata pomoću LC-Al₂O₃, što pokazuju veće vrednosti koeficijenta determinacije u širokom opsegu početnih koncentracija polutanata, bolje slaganje izračunatih eksperimentalnih vrednosti sorpcionog kapaciteta i manje vrednosti SRO. Na osnovu ovog kinetičkog modela sledi da je kinetika sorpcije funkcija i broja slobodnih vezivnih mesta koji se nalaze na površini biosorbenta i koncentracije polutanata u rastvoru i da brzinu sorpcije određuje stadijum vezivanja polutanata za sorpciona mesta LC-Al₂O₃ biosorbenta različitim interakcijama. Međutim, pri nižim početnim koncentracijama polutanata, kinetički model pseudo-prvog reda pokazuje veoma dobro slaganje izračunatih vrednosti sa eksperimentalnim, pa se ovaj model, takođe, može pouzdano primeniti u ovim uslovima. Ovo je posledica prirode kinetičkog modela pseudo-prvog reda, prema kome je kinetika sorpcije funkcija samo broja slobodnih vezivnih mesta na površini biosorbenta, dok se koncentracija polutanata i njena promena ne uzima u obzir, što jeste slučaj kod nižih početnih koncentracija polutanata.

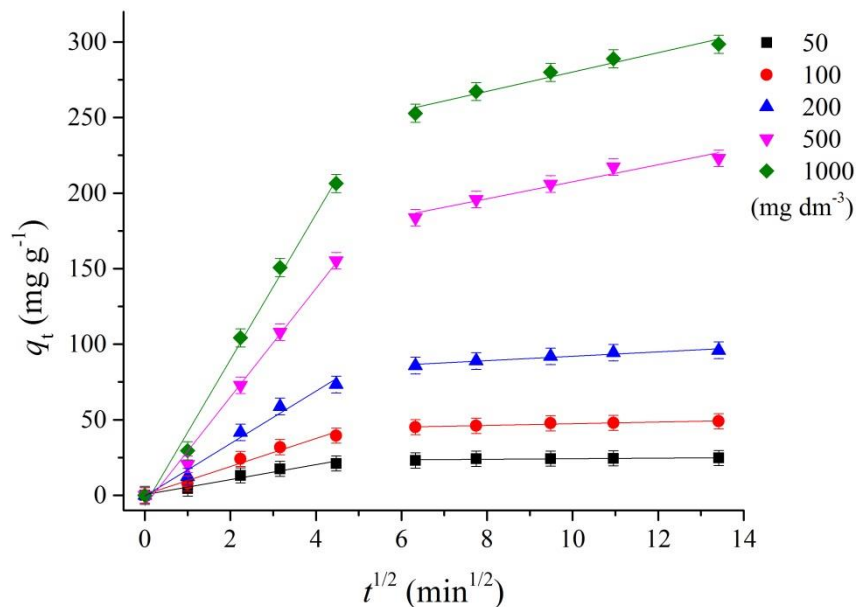
4.5.2 Difuziona kinetika

Za ispitivanje difuzione kinetike i mehanizma sorpcionog procesa polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom primenjen je Veber-Morisov model difuzije unutar čestica. Grafički prikaz promene količine sorbovanih polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom u toku vremena, primenom linearnog oblika jednačine modela, predstavljene su na slikama 4.53, 4.54 i 4.55 za Cu(II) jone, RP19 i ciprodinil, redom.

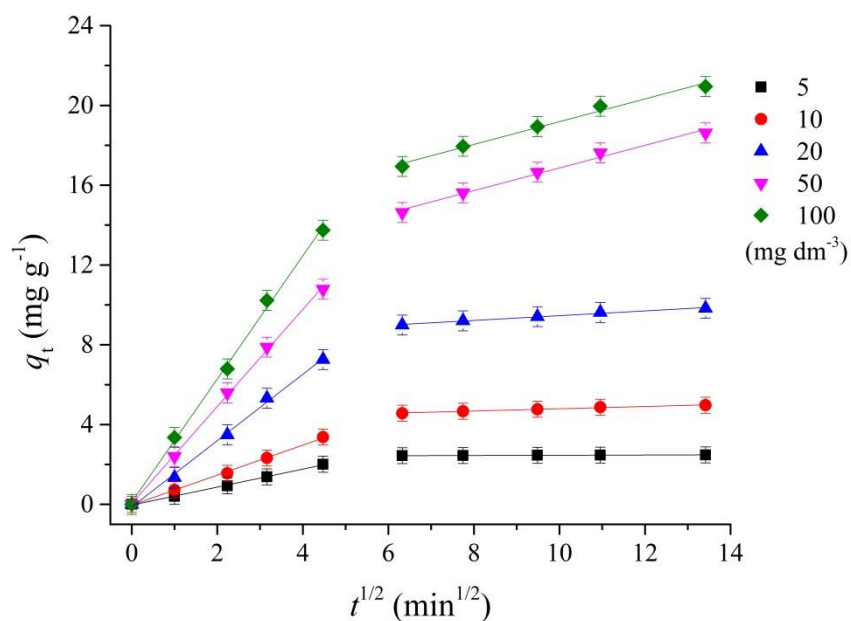
Dobijene vrednosti karakterističnih kinetičkih i statističkih parametara, primenom metode linearne regresije, predstavljene su u tabelama 4.10, 4.11 i 4.12 za Cu(II) jone, RP19 i ciprodinil, redom.



Slika 4.53 Kinetika difuzije unutar čestica za sorpciju Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.54 Kinetika difuzije unutar čestica za sorpciju RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija 50,0–1000,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.55 Kinetika difuzije unutar čestica za sorpciju ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

Tabela 4.10 Vrednosti kinetičkih parametara sorpcije Cu(II) jona pomoću LC-Al₂O₃ biosorbenta za model difuzije unutar čestica

Parametar	Početna koncentracija Cu(II) jona (mg dm ⁻³)				
	5,0	10,0	20,0	50,0	100,0
k_{i1} , (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,541	0,783	1,477	1,994	2,583
C_1 (mg g ⁻¹)	0,031	0,111	0,208	0,328	0,435
R^2	0,992	0,992	0,992	0,992	0,993
RO (%)	0,6–4,8	0,0–3,6	0,2–2,1	0,9–2,3	0,2–2,7
SRO (%)	1,1	0,7	0,7	0,8	0,9
k_{i2} , (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,002	0,086	0,227	0,305	0,336
C_2 (mg g ⁻¹)	2,45	3,83	6,85	10,12	12,68
R^2	0,911	0,974	0,980	0,953	0,932
RO (%)	0,0–0,2	0,1–0,8	0,3–0,9	0,5–1,3	0,6–1,1
SRO (%)	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4

Tabela 4.11 Vrednosti kinetičkih parametara sorpcije RP19 pomoću LC-Al₂O₃ biosorbenta za model difuzije unutar čestica

Parametar	Početna koncentracija RP19 (mg dm ⁻³)				
	50,0	100,0	200,0	500,0	1000,0
k_{i1} , (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	4,96	9,27	17,36	35,89	48,10
C_1 (mg g ⁻¹)	0,480	0,517	0,534	6,727	6,833
R^2	0,966	0,972	0,977	0,990	0,990
RO (%)	2,0–6,7	1,1–5,9	0,5–4,6	0,3–3,8	0,8–4,1
SRO (%)	2,4	2,0	1,7	0,7	1,0
k_{i2} , (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,189	0,556	1,451	5,631	6,388
C_2 (mg g ⁻¹)	22,35	4,83	77,52	151,18	216,23
R^2	0,922	0,930	0,937	0,940	0,953
RO (%)	0,0–0,6	0,2–0,5	0,2–1,1	0,5–1,2	0,1–0,6
SRO (%)	0,1	0,3	0,2	0,4	0,4

Tabela 4.12 Vrednosti kinetičkih parametara sorpcije ciprodinila pomoću LC-Al₂O₃ biosorbenta za model difuzije unutar čestica

Parametar	Početna koncentracija ciprodinila (mg dm ⁻³)				
	5,0	10,0	20,0	50,0	100,0
k_{i1} , (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,451	0,752	1,664	2,434	3,087
C_1 (mg g ⁻¹)	0,035	0,035	0,063	0,089	0,112
R^2	0,998	0,998	0,996	0,999	0,997
RO (%)	0,4–1,7	0,3–1,7	0,2–0,8	0,5–1,7	0,5–1,7
SRO (%)	0,4	0,4	0,7	0,3	0,5
k_{i2} , (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,006	0,057	0,119	0,568	0,570
C_2 (mg g ⁻¹)	2,406	4,225	8,265	11,187	13,481
R^2	0,986	0,986	0,986	0,986	0,985
RO (%)	0,0–0,1	0,1–0,4	0,1–0,5	0,2–1,2	0,2–1,1
SRO (%)	0,1	0,1	0,2	0,4	0,3

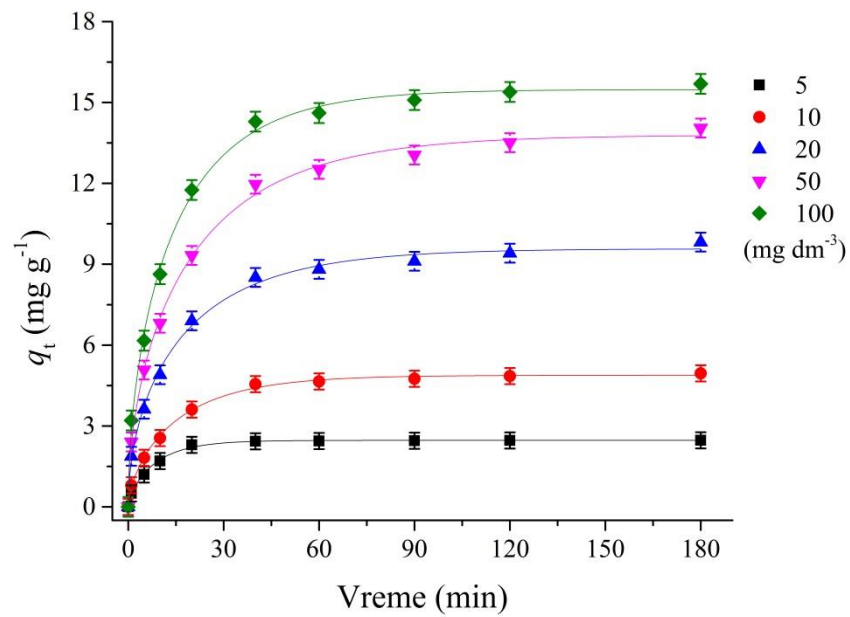
Na osnovu grafičkog prikaza modela difuzije unutar čestica (slike 4.50, 4.51 i 4.52) primećujemo multilinearost u slučaju svih ispitivanih početnih koncentracija kod sva tri ispitivana polutanta. Sorpcija LC-Al₂O₃ biosorbentom se odvija u dva stadijuma, kojima odgovaraju dve prave na grafiku različitih nagiba na osnovu kojih su određene konstante brzine k_{id} svakog stadijuma procesa, dok odsečak svake prave predstavlja konstantu C , koja je proporcionalna debljini graničnog sloja (Liu i sar., 2015; Shakib i sar., 2017). Može se primetiti da konstanta brzine, a samim tim i brzina svakog stadijuma procesa, proporcionalno raste sa povećanjem koncentracije polutanata, usled veće pokretačke sile procesa. Izračunate konstante brzine k_{id1} za prvi stadijum procesa,

odnosno, za proces difuzije kroz granični difuzioni sloj i procesa difuzije unutar čestica imaju veće vrednosti u odnosu na vrednosti konstante brzine za drugi stadijum i rastu od 0,541 do 2,583 mg g⁻¹ min^{-1/2} za Cu(II), od 4,96 do 48,10 mg g⁻¹ min^{-1/2} za RP19 i od 0,451 do 3,087 mg g⁻¹ min^{-1/2} za ciprodinil, sa povećanjem njihove početne koncentracije. To znači da je ovaj stadijum procesa veoma brz i nije ograničavajući. Sa druge strane, konstanta C_1 ima niže vrednosti u odnosu na vrednosti konstante C_2 i raste sa povećanjem početne koncentracije polutanata 0,031–0,435 mg g⁻¹ za Cu(II) jone, 0,480–6,833 mg g⁻¹ za RP19 i 0,035–0,112 mg g⁻¹ za ciprodinil. Vrednosti koeficijenta determinacije za ovaj stadijum procesa imaju visoke vrednosti za sve ispitivane koncentracije kod svih polutanata (>0,99), dok su vrednosti SRO male i kreću se u opsegu 0,7–1,1 za Cu(II) jone, 0,7–2,4 za RP19 i 0,3–0,7 za ciprodinil.

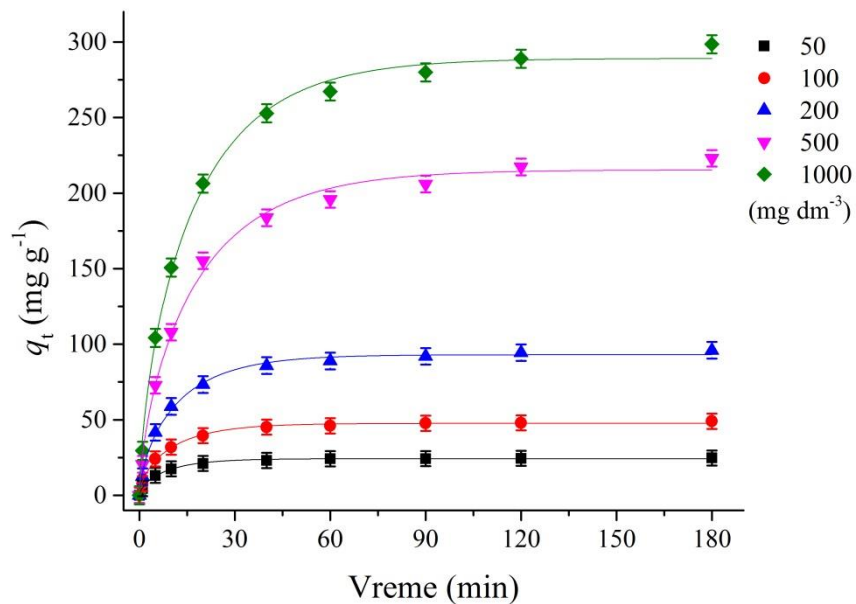
Konstante brzine k_{id2} za drugi stadijum procesa imaju znatno manje vrednosti i kreću se od 0,002 do 0,336 mg g⁻¹ min^{-1/2} za Cu(II) jone, od 0,189 do 6,388 mg g⁻¹ min^{-1/2} za RP19 i od 0,006 do 0,570 mg g⁻¹ min^{-1/2} za ciprodinil. Ovo ukazuje da je proces finalne sorpcije najsporiji stadijum, koji se završava iscrpljivanjem sorbata u rastvoru, zasićenjem aktivnih centara na površini sorbenta i uspostavljanjem ravnoteže. Konstante C_2 imaju znatno veće vrednosti i rastu sa povećanjem početne koncentracije polutanata od 2,45 do 12,68 mg g⁻¹ za Cu(II), od 22,35 do 216,23 mg g⁻¹ za RP19 i od 2,41 do 13,48 mg g⁻¹ za ciprodinil. Vrednosti koeficijenta determinacije za proces finalne sorpcije imaju visoke vrednosti za sve ispitivane koncentracije kod svih polutanata (>0,985) zanemarljivo manje u odnosu na koeficijente determinacije za proces difuzije (>0,996).

Pored Veber-Morisovog modela difuzije unutar čestica, za ispitivanje difuzione kinetike i mehanizma sorpcije na LC-Al₂O₃ biosorbentu primenjen je i Krastilov difuzioni model. Grafički prikaz promene količine sorbovanih polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom u toku vremena primenom nelinearnog oblika jednačine Krastilovog modela, predstavljene su na slikama 4.56, 4.57 i 4.58 za Cu(II) jone, RP19 i ciprodinil, redom.

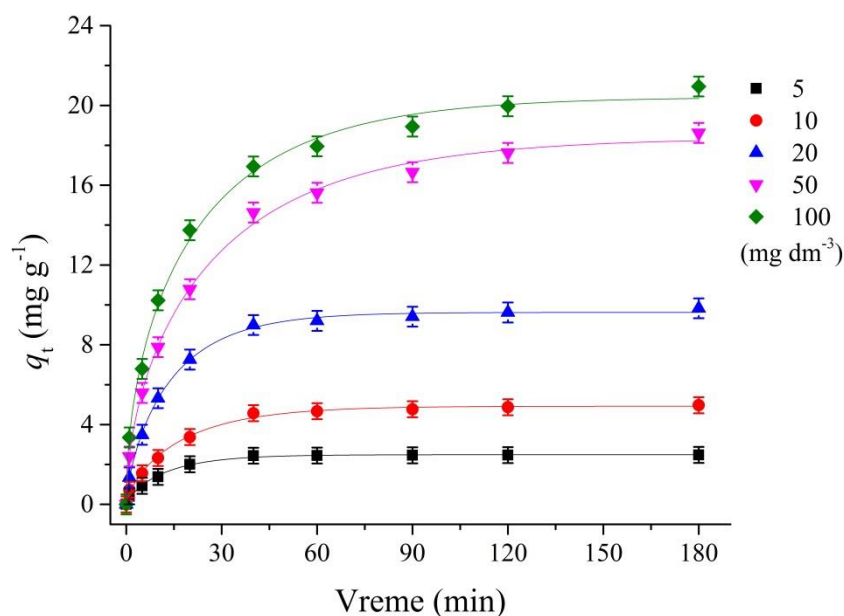
Dobijene vrednosti karakterističnih kinetičkih i statističkih parametara Krastilovog difuzionog modela, primenom metode nelinearne regresije, predstavljani su u tabelama 4.13, 4.14 i 4.15 za Cu(II) jone, RP19 i ciprodinil, redom.



Slika 4.56 Kinetika Krastilovog difuzionog modela za sorpciju Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹



Slika 4.57 Kinetika Krastilovog difuzionog modela za sorpciju RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom: početna koncentracija 50,0–1000,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹



Slika 4.58 Kinetika Krastilovog difuzionog modela za sorpciju ciprodinila LC- Al_2O_3 biosorbentom: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm^{-3} , kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm^{-3} , pH $5,0 \pm 0,1$, temperatura $25,0 \pm 0,1$ $^\circ\text{C}$, brzina mešanja 200 o min^{-1}

Tabela 4.13 Vrednosti kinetičkih parametara sorpcije Cu(II) jona LC- Al_2O_3 biosorbentom za Krastilov difuzioni model

Parametar	Početna koncentracija Cu(II) jona (mg dm^{-3})				
	5,0	10,0	20,0	50,0	100,0
$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	2,467	4,78	9,37	13,60	15,26
k_C , ($\text{dm}^{-3} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,066	0,027	0,022	0,022	0,021
n	0,61	0,68	0,63	0,67	0,62
R^2	0,998	0,996	0,995	0,997	0,997
RO (%)	0,1–2,8	0,5–3,6	0,6–3,6	0,1–3,2	0,8–2,7
SRO (%)	0,9	1,5	1,76	1,4	1,5

Tabela 4.14 Vrednosti kinetičkih parametara sorpcije RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom za Krastilov difuzioni model

Parametar	Početna koncentracija RP19 (mg dm ⁻³)				
	50,0	100,0	200,0	500,0	1000,0
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	24,25	47,63	93,05	215,38	289,15
k_C , (dm ⁻³ g ⁻¹ min ⁻¹)	0,044	0,035	0,030	0,021	0,020
n	0,64	0,61	0,63	0,65	0,64
R^2	0,997	0,996	0,995	0,994	0,997
RO (%)	0,2–2,8	0,3–3,0	0,8–3,5	0,2–3,5	0,3–3,2
SRO (%)	1,3	1,6	1,9	1,94	1,4

Tabela 4.15 Vrednosti kinetičkih parametara sorpcije ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom za Krastilov difuzioni model

Parametar	Početna koncentracija ciprodinil (mg dm ⁻³)				
	5,0	10,0	20,0	50,0	100,0
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	2,45	4,90	9,58	17,96	19,97
k_C , (dm ⁻³ g ⁻¹ min ⁻¹)	0,034	0,027	0,022	0,019	0,016
n	0,72	0,72	0,70	0,65	0,62
R^2	0,998	0,999	0,997	0,995	0,995
RO (%)	0,2–3,7	0,0–1,5	0,0–2,5	0,4–3,8	0,1–3,8
SRO (%)	1,2	0,8	1,2	1,8	1,8

Koeficijenti determinacije Krastilovog difuzionog modela imaju veoma visoke vrednosti (preko 0,995) za sve ispitivane koncentracije svih polutanata. Izračunate vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta su veoma bliske eksperimentalno dobijenim rezultatima, a vrednost srednjeg relativnog odstupanja izračunatih vrednosti ravnotežnih sorpcionih kapaciteta od eksperimentalno dobijenih su vrlo male i kreću se u opsegu 0,9–1,8 % za Cu(II) jone, 1,3–1,9 % za RP19 i 0,8–1,8 % za ciprodinil. Sve ovo pokazuje da se Krastilov difuzioni model može primeniti za definisanje difuzionih karakteristika sorpcije ispitivanih polutanata pomoću LC-Al₂O₃.

Prema Krastilovom difuzionom modelu, vrednost konstante n govori o difuzionom otporu u sorpcionom sistemu. Konstante difuzionog otpora u slučaju sorpcije polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom imaju vrednosti manje od 1 i kreće se u opsegu 0,61–0,68 za Cu(II) jone, 0,61–0,65 za RP19 i 0,62–0,72 za ciprodinil, što znači da je proces sorpcije u slučaju sva tri ispitivana polutanta pod značajnim uticajem difuzije.

Dobro slaganje primenjenih difuzionih modela sa eksperimentalnim rezultatima govori o značajnom uticaju difuzije tokom sorpcije polutanata pomoću LC-Al₂O₃. Takođe, veoma dobro slaganje kinetičkog reakcionog modela pseudo-drugog reda ukazuje na to da je reakcija vezivanja polutanata vrlo bitan ograničavajući faktor sorpcionog procesa. Prema tome, sorpcija sva tri ispitivana polutanta LC-Al₂O₃ biosorbentom je pod mešovitom reakciono-difuzionom kontrolom, pri čemu su brzina difuzije sorbata i proces vezivanja polutanata za površinu sorbenta istovremeno ograničavajući faktori.

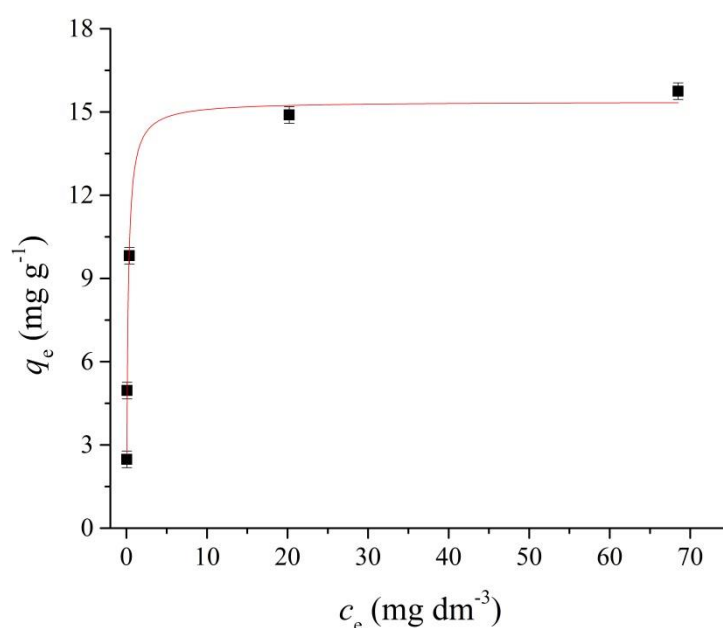
4.6 Ravnoteža sorpcije

Za opisivanje sorpcionog procesa u stanju ravnoteže u sistemu tečno-čvrsto koriste se sorpcione izoterme, koje govore o raspodeli sorbata između vodenog rastvora i sorbenta i daju informacije o stanju površine sorbenta, sorpcionom kapacitetu, prirodi sorpcionog procesa i veze između sorbata i sorbenta. Dobijeni ravnotežni eksperimentalni rezultati su modelovani primenom Lengmirove, Frojndlihove i Sipsove izoterme. Ovi modeli su tipični za definisanje ravnoteže sorpcionih procesa u sistemu tečno-čvrsto i primenjeni se najvećem broju studija (Abdolali i sar., 2015; Alqadami i sar., 2017; Banerjee i Chattopadhyaya, 2017; Bektas i sar., 2011; Ciesielczyk i sar., 2017; Guiza, 2017; Javadian i sar., 2014; Manna i sar., 2017; Naushad i sar., 2015; Naushad i sar., 2017; Todorcius i sar., 2014). Primenom metode nelinearne regresije eksperimentalnih rezultata na funkcionalnu zavisnost ravnotežnog sorpcionog kapaciteta (q_e) od ravnotežne koncentracije polutanata (c_e) izračunati su karakteristični parametri primenjenih izotermkih modela. Na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) i relativnog odstupanja (RO) izračunatih vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta ($q_{e,cal}$) od eksperimentalno dobijenih ($q_{e,exp}$), utvrđeno je koji modeli najbolje opisuju ravnotežu sorpcije polutanata pomoću LC-Al₂O₃.

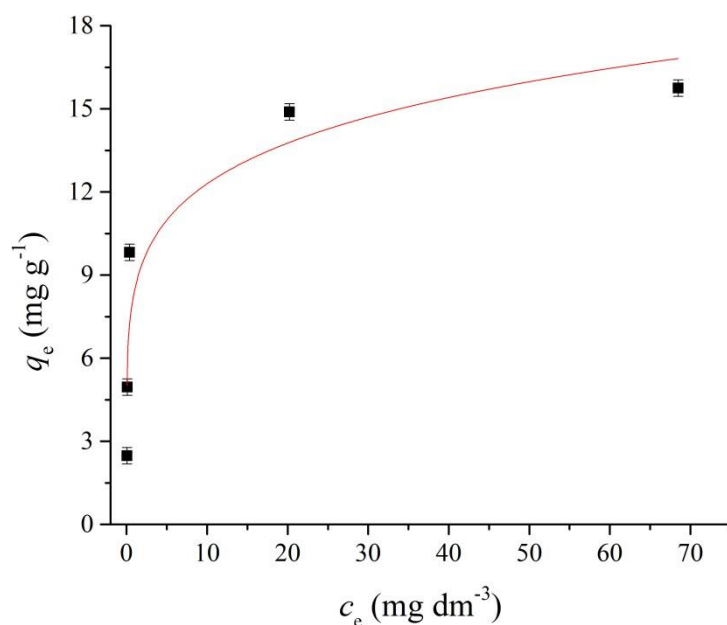
Ravnoteža sorpcije polutanata u opsegu početnih koncentracija polutanata od 5,0 do 100,0 mg dm⁻³ za Cu(II) jone i ciprodinil na pH 5,0 ± 0,1 i u opsegu od 5,0 do 1000,0 mg dm⁻³ za RP19 na pH 2,0 ± 0,1, iz vodenih model rastvora LC-Al₂O₃ biosorbentom ispitivana je tokom 180 min, pri sledećim vrednostima ostalih parametara: temperatura 25,0 ± 0,1 °C, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³ i brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Grafički prikazi promene ravnotežnog kapaciteta LC-Al₂O₃ biosorbenta za ispitivane polutante u funkciji ravnotežne koncentracije polutanata u rastvoru, primenom nelinearnih oblika Lengmirove, Frojndlihove i Sipsove izoterme, predstavljeni su na slikama 4.59, 4.60 i 4.61 za Cu(II) jone i 4.62, 4.63 i 4.64 za RP19 i 4.65, 4.66 i 4.67 za ciprodinil.

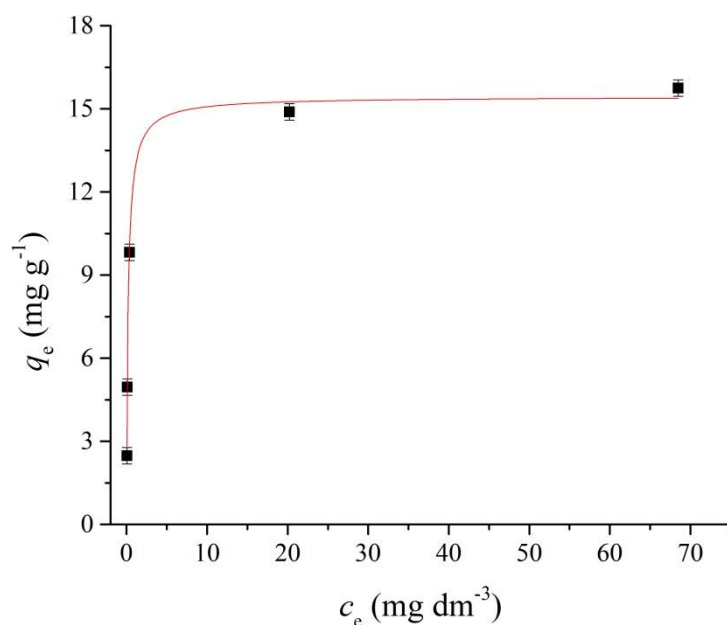
Dobijene vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta, karakterističnih konstanti i statističkih ocena, primenom metode nelinearne regresije, predstavljene su u tabelama 4.16, 4.17 i 4.18 za Cu(II) jone, RP19 i ciprodinil, redom.



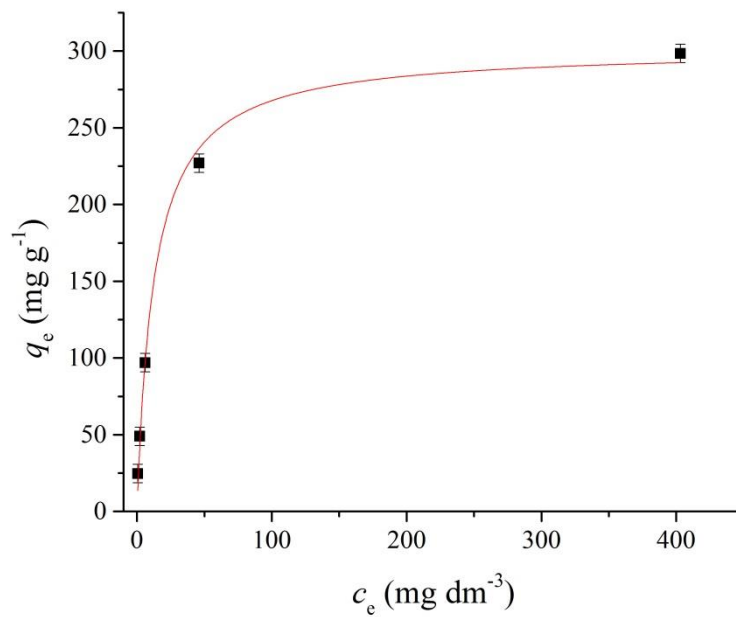
Slika 4.59 Lengmirova izoterma sorpcije Cu(II) jona na LC-Al₂O₃ biosorbentu: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



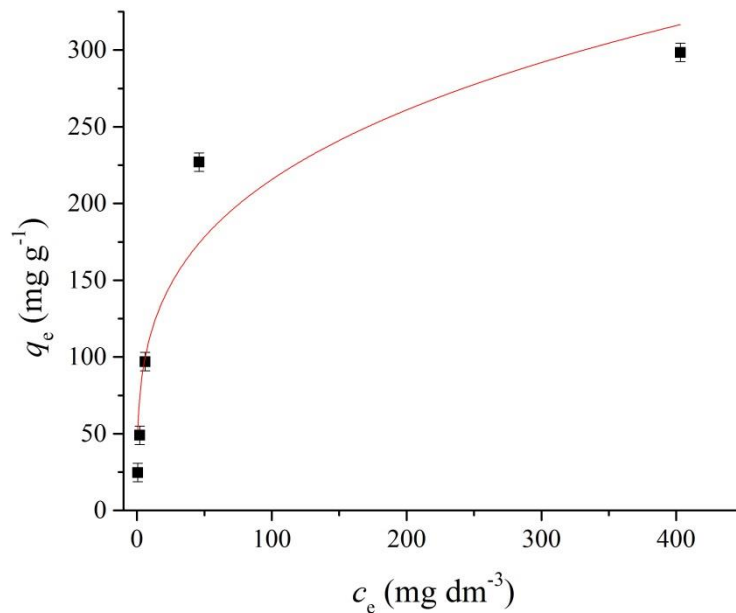
Slika 4.60 Frojndliхова izoterma sorpcije Cu(II) jona na LC-Al₂O₃ biosorbentu: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



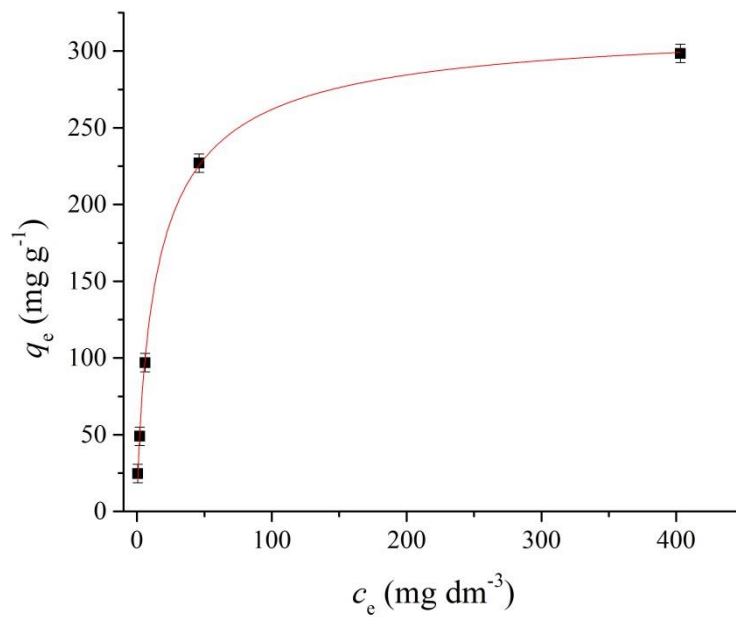
Slika 4.61 Sipsova izoterma sorpcije Cu(II) jona na LC-Al₂O₃ biosorbentu: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



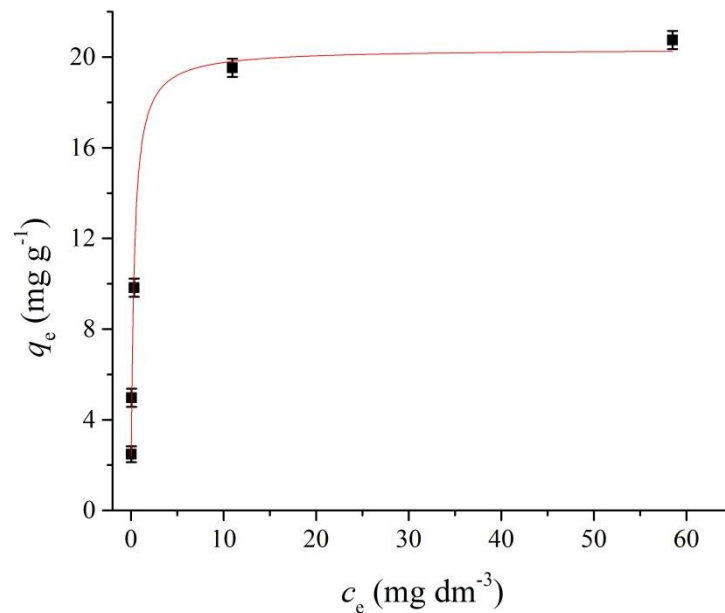
Slika 4.62 Lengmirova izoterma sorpcije RP19 na LC-Al₂O₃ biosorbentu: početna koncentracija 50,0–1000,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



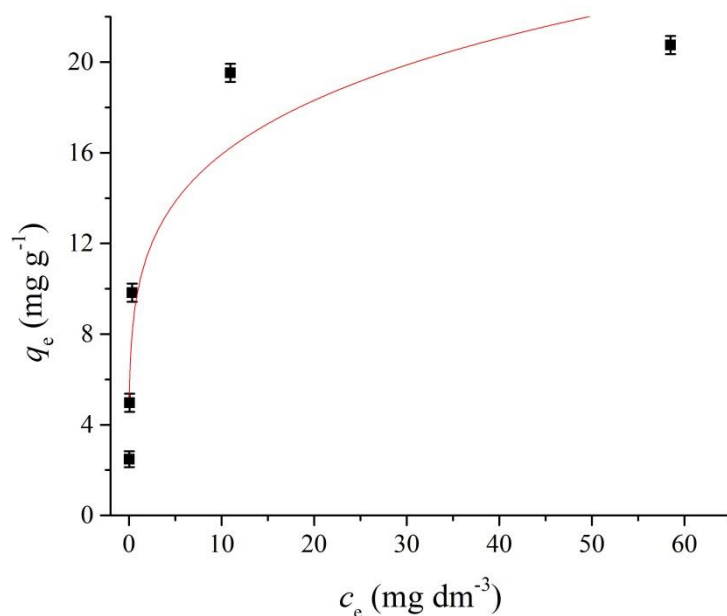
Slika 4.63 Frojndlihova izoterma sorpcije RP19 na LC-Al₂O₃ biosorbentu: početna koncentracija 50,0–1000,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 2,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



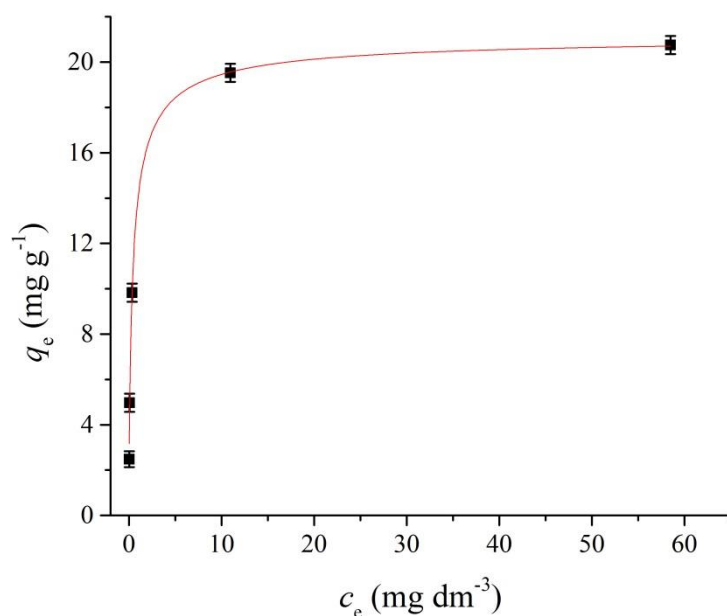
Slika 4.64 Sipsova izoterma sorpcije RP19 na $\text{LC-Al}_2\text{O}_3$ biosorbentu: početna koncentracija $50,0\text{--}1000,0$ mg dm^{-3} , kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta $2,0$ g dm^{-3} , $\text{pH } 2,0 \pm 0,1$, temperatura $25,0 \pm 0,1$ $^\circ\text{C}$, brzina mešanja 200 o min^{-1} i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.65 Lengmirova izoterma sorpcije ciprodinila na $\text{LC-Al}_2\text{O}_3$ biosorbentu: početna koncentracija $5,0\text{--}100,0$ mg dm^{-3} , kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta $2,0$ g dm^{-3} , $\text{pH } 5,0 \pm 0,1$, temperatura $25,0 \pm 0,1$ $^\circ\text{C}$, brzina mešanja 200 o min^{-1} i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.66 Frojndliхова izoterma sorpcije ciprodinila na LC-Al₂O₃ biosorbentu: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min



Slika 4.67 Sipsova izoterma sorpcije ciprodinila na LC-Al₂O₃ biosorbentu: početna koncentracija 5,0–100,0 mg dm⁻³, kontaktno vreme 180 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,1 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹ i kontaktno vreme 180 min

Tabela 4.16 Parametri sorpcionih izoterma za sorpciju Cu(II) jona na LC-Al₂O₃ biosorbentu

Adsorpciona izoterma	Parametri	Vrednosti
Lengmirova	q_m (mg g ⁻¹)	15,38
	K_L (dm ³ mg ⁻¹)	5,26
	R^2	0,995
	RO (%)	0,3–0,6
	SRO (%)	0,5
Frojndlihova	$K_F, (mg g^{-1})^{1/n}$	8,45
	n	6,14
	R^2	0,843
	RO (%)	0,9–3,9
	SRO (%)	2,1
Sipsova	q_m (mg g ⁻¹)	15,45
	K_S (dm ³ mg ⁻¹)	5,10
	n	0,94
	R^2	0,993
	RO (%)	0,1–0,5
	SRO (%)	0,4

Tabela 4.17 Parametri sorpcionih izoterma za sorpciju RP19 na LC-Al₂O₃ biosorbentu

Adsorpciona izoterma	Parametri	Vrednosti
Lengmirova	q_m (mg g ⁻¹)	301,69
	K_L (dm ³ mg ⁻¹)	0,079
	R^2	0,993
	RO (%)	0,0–2,7
	SRO (%)	1,7
Frojndlihova	$K_F, (mg g^{-1})^{1/n}$	60,56
	n	3,63
	R^2	0,893
	RO (%)	0,6–13,1
	SRO (%)	6,0
Sipsova	q_m (mg g ⁻¹)	320,61
	K_S (dm ³ mg ⁻¹)	0,062
	n	0,891
	R^2	0,999
	RO (%)	0,1–1,0
	SRO (%)	0,5

Tabela 4.18 Parametri sorpcionih izoterma za sorpciju ciprodinila na LC-Al₂O₃ biosorbentu

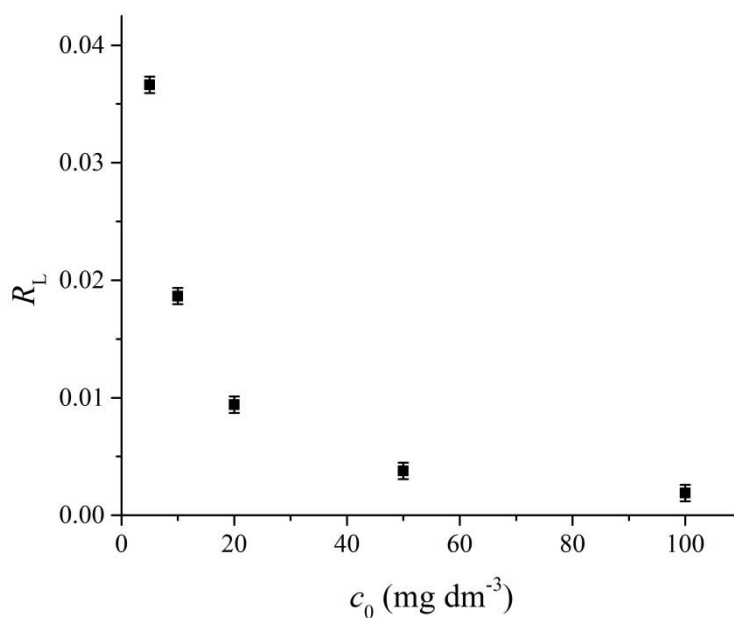
Adsorpciona izoterma	Parametri	Vrednosti
Lengmirova	q_m (mg g ⁻¹)	20,36
	K_L (dm ³ mg ⁻¹)	3,30
	R^2	0,983
	RO (%)	0,2–2,8
	SRO (%)	1,1
Frojdlihova	K_F , (mg g ⁻¹) ^{1/n}	10,00
	n	4,95
	R^2	0,874
	RO (%)	1,2–5,7
	SRO (%)	3,6
Sipsova	q_m (mg g ⁻¹)	21,20
	K_S (dm ³ mg ⁻¹)	2,47
	n	0,75
	R^2	0,991
	RO (%)	0,1–1,2
	SRO (%)	0,6

4.6.1 Lengmirova izoterma

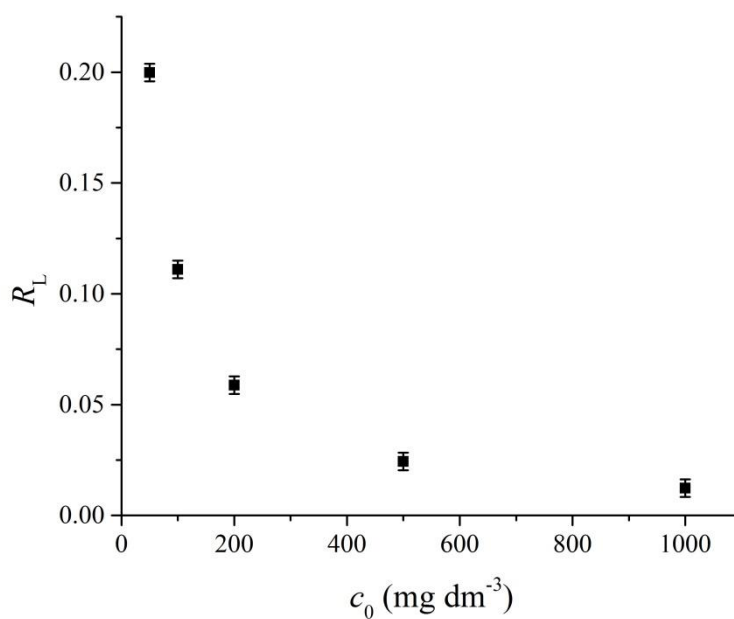
Vrednost koeficijenta determinacije Lengmirovog modela iznosi 0,995 za Cu(II) jone, 0,993 za RP19, i 0,983 za ciprodinil, što ukazuje na veoma dobro slaganje modela sa eksperimentalnim rezultatima u slučaju uklanjanja sva tri ispitivana polutanta pomoću LC-Al₂O₃. Vrednosti RO su veoma male i za Cu(II) jone, RP19 i ciprodinil iznose 0,3–2,7 %, 0,0–2,7 % i 0,2–2,8 %, redom, što potvrđuje, takođe, veoma dobro slaganje ove izoterme sa eksperimentalnim podacima.

Maksimalni sorpcioni kapacitet LC-Al₂O₃ biosorbenta dobijen primenom Lengmirove izoterme iznosi 15,38 mg g⁻¹ za Cu(II) jone, 301,69 mg g⁻¹ za RP19 i 20,36 mg g⁻¹ za ciprodinil, pri optimalnim uslovima, što je veoma blisko eksperimentalno dobijenim vrednostima. Vrednosti Lengmirove ravnotežne sorpcione konstante K_L , koja je u vezi sa energijom sorpcije, iznose 5,26 dm³ mg⁻¹ za Cu(II) jone, 0,079 dm³ mg⁻¹ za RP19, 3,30 dm³ mg⁻¹ za ciprodinil, što znači da je afinitet sorpcije polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom visok. Na osnovu dobijene vrednosti Lengmirove ravnotežne sorpcione konstante K_L , može se izračunati vrednost Lengmirovog bezdimenzionog faktora

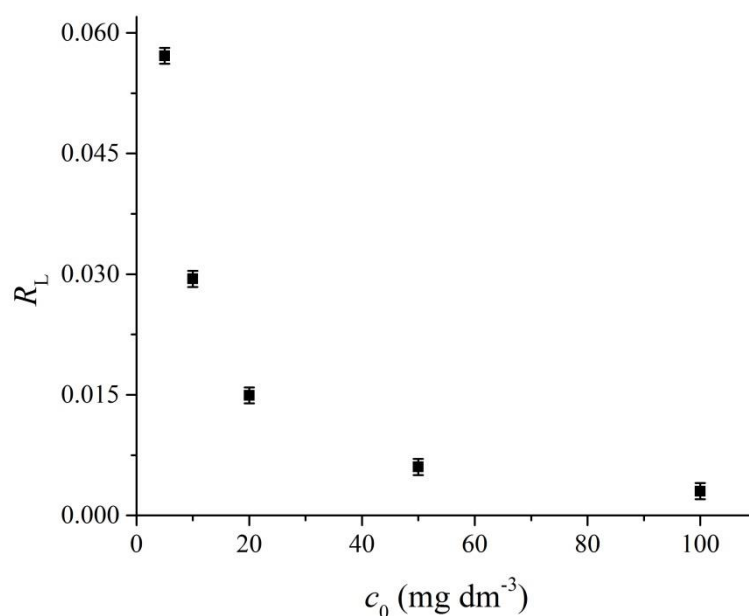
razdvajanja R_L . Na slikama 4.68, 4.69 i 4.70, prikazana je zavisnost Lengmirovog faktora razdvajanja R_L u funkciji početne koncentracije polutanata za Cu(II), RP19 i ciprodinil, redom.



Slika 4.68 Lengmirov bezdimenzioni faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije Cu(II) jona



Slika 4.69 Lengmirov bezdimenzioni faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije RP19



Slika 4.70 Lengmirov bezdimenzioni faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije ciprofloxacinila

Sa povećanjem početne koncentracije polutanata, vrednosti Lengmirovog faktora razdvajanja opadaju i nalaze se u opsegu 0,037–0,002 za Cu(II) jone, 0,199–0,012 za RP19 i 0,057–0,003 za ciprofloxacinil. Ovako male vrednosti ukazuju na spontano odvijanje procesa sorpcije polutanata, a sa povećanjem početne koncentracije polutanata povećava se i spontanost procesa (Naushad i sar., 2015).

Veoma dobro slaganja Lengmirovog izoternskog modela sa eksperimentalnim podacima ukazuje na to da se sorpcija sva tri ispitivana polutanta LC-Al₂O₃ biosorbentom odvija na energetski homogenoj površini i bez međusobne interakcije sorbovanih molekula.

4.6.2 Frojndliхова izoterma

Vrednosti koeficijenta determinacije Frojndlihovog modela su relativno male i iznose 0,843 za Cu(II) jone, 0,893 za RP19 i 0,874 za ciprofloxacinil, što ukazuje na to da je primena ovog modela za tumačenje sorpcije ispitivanih polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom ograničena. Vrednosti RO su veća u odnosu na Lengmirov model i za Cu(II) jone, RP19 i ciprofloxacinil iznose 0,9–3,9 %, 0,6–13,1 % i 1,2–5,7 %, redom, a sa

grafičkog prikaza se, takođe, može videti značajnije odstupanje modela od eksperimentalnih rezultata pogotovo pri većim početnim koncentracijama polutanata.

Vrednosti Frojndlihove konstante K_F iznose 8,45 (mg g⁻¹)^{1/n} za Cu(II) jone, 60,56 (mg g⁻¹)^{1/n} za RP19 i 10,00 (mg g⁻¹)^{1/n} za ciprodinil, dok vrednosti Frojndlihovog parametra n iznose 6,14 za Cu(II) jone, 3,63 za RP19 i 4,95 za ciprodinil. Vrednost parametra n za sva tri ispitivana polutanta je veća od 1, što znači da se sorpcija LC-Al₂O₃ biosorbentom odvija spontano, uz visok sorpcioni kapacitet sorbenta za ispitivane polutante.

4.6.3 Sipsova izoterma

Vrednost koeficijenta determinacije Sipsovog modela je 0,995 za Cu(II) jone, 0,999 za RP19, 0,993 za ciprodinil, što ukazuje da ovaj model dobro opisuje sorpciju sva tri ispitivana polutanta pomoću LC-Al₂O₃. Vrednosti RO su veoma male i za Cu(II) jone, iznose 0,1–0,5 %, za RP19 0,1–1,0 % i za ciprodinil 0,1–1,2 %, što potvrđuje, takođe, veoma dobro slaganje ove izoterme sa eksperimentalnim podacima. Maksimalni sorpcioni kapacitet LC-Al₂O₃ biosorbenta dobijen primenom Sipsove izoterme iznosi 15,45 mg g⁻¹ za Cu(II) jone, 320,61 mg g⁻¹ za RP19 i 21,20 mg g⁻¹ za ciprodinil, pri optimalnim uslovima, što je veoma blisko eksperimentalno dobijenim vrednostima.

Vrednosti Sipsovog eksponenta n_S iznose 0,94 za Cu(II) jone, 0,89 za RP19 i 0,75 za ciprodinil, što znači da se kod jonskih polutanta Sipsova izoterma svodi na Lengmirov izotermni model, koji je, takođe, dao najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima, ali je kod nepolarnog polutanta, Sipsov eksponent znatno različit od 1, što govori o mogućem uticaju fizisorpcionog mehanizma na sorpciju ovog polutanta.

Izvršena analiza ukazuje da Lengmirova izoterma najbolje opisuje ravnotežu sorpcionog procesa polutanata pomoću LC-Al₂O₃, jer ima veću vrednost koeficijenta determinacije u širokom opsegu početnih koncentracija polutanata, bolje slaganje izračunatih i eksperimentalnih ravnotežnih vrednosti sorpcionog kapaciteta i manje vrednosti SRO (Abdolali i sar., 2015; Ciesielczyk i sar., 2017; Todorciuc i sar., 2015). Sipsova izoterma ima, takođe, dobro slaganje, ali se ona svodi na Lengmirovu jer je vrednost Sipsovog eksponenta n_S bliska jedinici kod sva tri ispitivana polutanta. Prema tome, sorpcija ispitivanih polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom odvija se u monomolekulskom

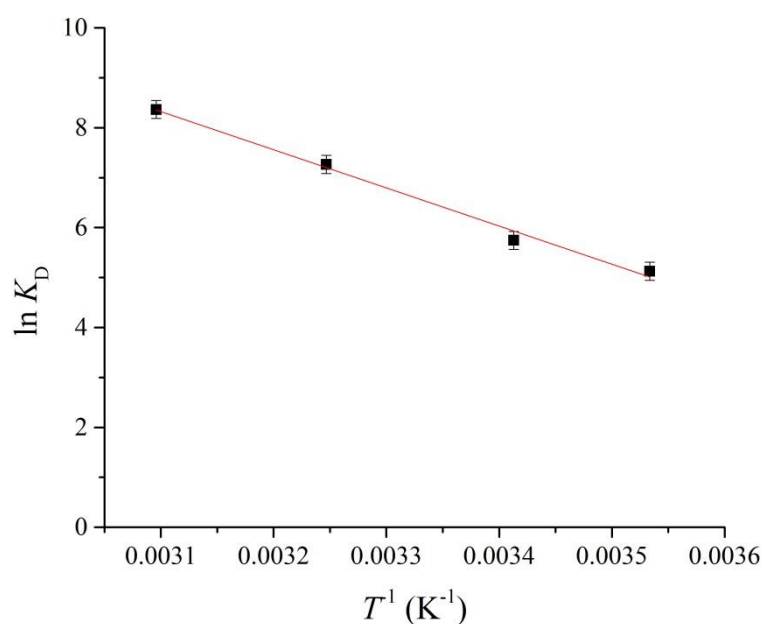
sloju, na energetski homogenoj površini sa konačnim brojem aktivnih centara, bez međusobne interakcije sorbovanih molekula na površini biosorbenta.

4.7 Termodinamika sorpcije

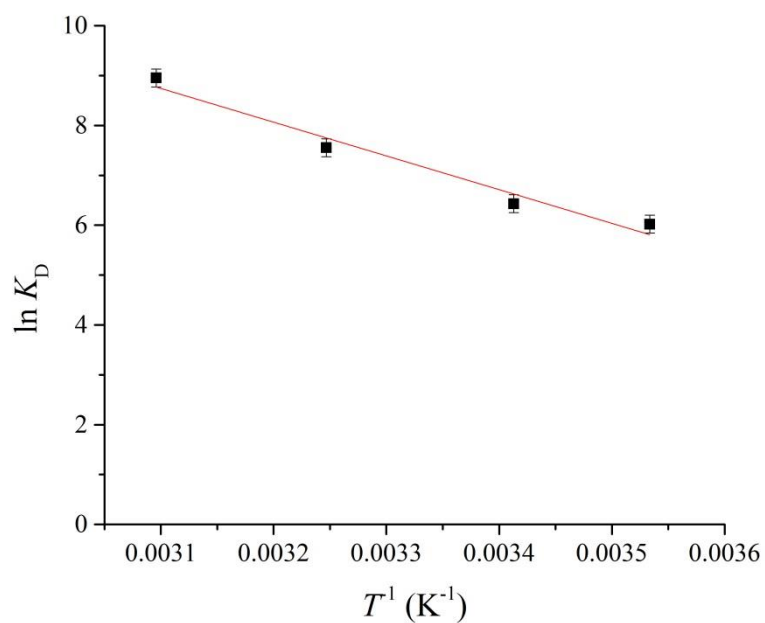
Termodinamika sorpcije polutanata na LC-Al₂O₃ biosorbentu ispitivana je na različitim temperaturama: 10,0-50,0 °C tokom 180 min u opsegu početnih koncentracija polutanata 5,0-100,0 mg dm⁻³ za Cu(II) jone i ciprodinil na pH 5,0 ± 0,1 i u opsegu 5,0-1000,0 mg dm⁻³ za RP19 na pH 2,0 ± 0,1, pri sledećim vrednostima ostalih parametara: doza sorbenta 2,0 g dm⁻³ i brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Grafički prikaz termodinamike sorpcije Cu(II) jone, RP19 i ciprodinila LC-Al₂O₃ biosorbentom predstavljene su na slikama 4.71, 4.72 i 4.73, redom.

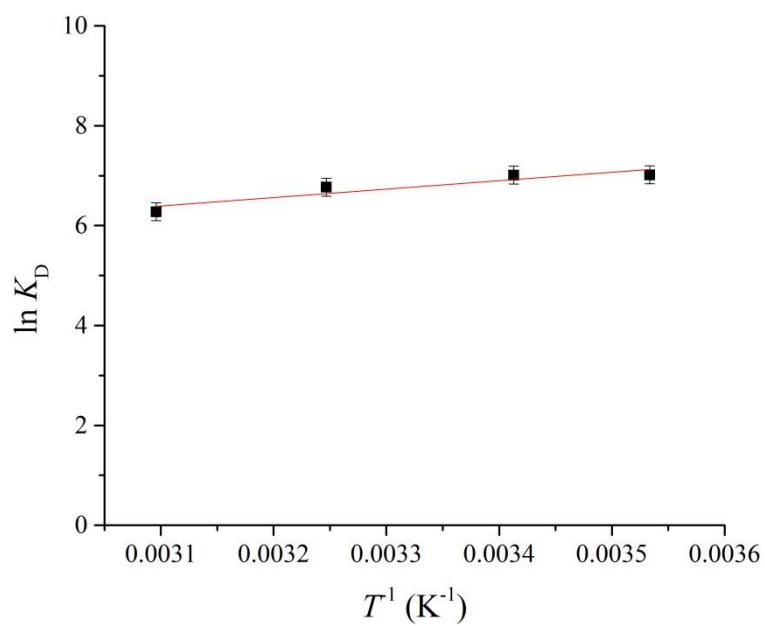
Dobijene vrednosti karakterističnih termodinamičkih i statističkih parametara, predstavljene su u tabeli 4.19.



Slika 4.71 Zavisnost $\ln K_D$ od $1/T$ za sorpciju Cu(II) jona LC-Al₂O₃ biosorbentom



Slika 4.72 Zavisnost $\ln K_D$ od $1/T$ za sorpciju RP19 LC- Al_2O_3 biosorbentom



Slika 4.73 Zavisnost $\ln K_D$ od $1/T$ za sorpciju ciprodinila LC- Al_2O_3 biosorbentom

Tabela 4.19 Termodinamički parametri sorpcije Cu(II) jona, RP19 i ciprodinila na LC-Al₂O₃ biosorbentu

Polutant	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			
			283 K	293 K	308 K	323 K
Cu (II)	266,11	59,52	-15,79	-18,45	-22,44	-26,43
RP19	247,00	56,23	-13,67	-16,14	-19,84	-23,54
Ciprodinil	9,60	-14,05	-11,33	-11,23	-11,09	-10,94

Dobijene vrednosti za promenu standardne Gibsove slobodne energije na svim temperaturama kod svih ispitivanih polutanata su negativne, što ukazuje da se proces sorpcije ispitivanih polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom odvija spontano. Sa povećanjem temperature, vrednost promene standardne Gibsove slobodne energije kod jonskih polutanata Cu(II) jona i RP19 opada u opsegu od -15,79 do -26,43 kJ mol⁻¹ i od -13,43 do -23,54 kJ mol⁻¹, redom, što znači da je proces sorpcije ovih polutanata na većim temperaturama povoljniji i efikasnost uklanjanja polutanata raste. Kod uklanjanja ciprodinila, sa povećanjem temperature promena standardne Gibsove slobodne energije blago raste od -11,33 do -10,94 kJ mol⁻¹, što ukazuje zanemarljiv uticaj temperature na odvijanje sorpcije (Wibowo i sar., 2017).

Spontanost biosorpcionog procesa Cu(II) jona i RP19 na LC-Al₂O₃, takođe potvrđuju i pozitivne vrednosti promene standardne entropije sistema. Ovakve vrednosti odražavaju afinitet biosorbenta prema ispitivanim polutantima i ukazuju na povećanu neuređenost na površini sorbenta i ireverzibilnost procesa vezivanja ovih polutanata za površinu LC-Al₂O₃ biosorbenta. Kod ciprodinila, promena standardne entropije je, takođe, pozitivna, što govori o spontanosti sorpcije ovog polutanta (Atkins, 2001; Đorđević i Dražić, 2010).

Vrednost ravnotežne sorpcione konstante K_D za sorpciju Cu(II) jona i RP19 LC-Al₂O₃ biosorbentom raste sa povećanjem temperature, što pokazuje pozitivan uticaj temperature na sorpciju ovih polutanata i endoterman karakter procesa. To potvrđuju, takođe pozitivne vrednosti promene standardne entalpije sistema. Sa druge strane, kod sorpcije ciprodinila pomoću LC-Al₂O₃, vrednost ravnotežne sorpcione konstante opada sa povećanjem temperature, a vrednost promene standardne entalpije je negativna, što govori o negativnom uticaju temperature i mogućnosti desorpcije ciprodinila na većim temperaturama i egzotermnom karakteru sorpcionog procesa ovog polutanta.

Vrednost promene standardne entalpije govori i o prirodi interakcije između sorbata i sorbenta. Kod sorpcije Cu(II) i RP19 vrednosti promene standardne entalpije ukazuju na fizičko-hemijsku interakciju između ovih polutanata i sorbenta (jonska izmena), dok je kod ciprodinila sorpcioni proces pretežno fizičke prirode. Proces sorpcije ispitivanih polutanata LC-Al₂O₃ biosorbentom je spontan i efikasan na svim ispitivanim temperaturama.

5. Zaključak

Rezultati ove doktorske disertacije su potvrdili predviđene hipoteze:

- (i) razvijen je novi postupak sinteze biosorbenata, hemijskom modifikacijom različitih ligno-celuloznih materijala pomoću Al_2O_3 , koji je omogućio dobijanje materijala istih karakteristika bez obzira na razlike u poreklu i sastavu polaznih biomasa i
- (ii) hemijska modifikacija ligno-celulozne biomase pomoću Al_2O_3 je omogućila generisanje novih specifičnih aktivnih centara na površini biosorbenta, koji imaju afinitet prema širokom spektru hemijski različitih polutanata (katjonski, anjonski, nepolarni i slabo polarni) u odgovarajućim uslovima.

U radu su korišćene tri različite ligno-celulozne biomase, kao polazni materijal za sintezu: kora biljke *Lagenaria siceraria*, strugotina hrastovog drveta (*Quercus robur* L.) i koštica šljive (*Prunus domestica* L.). Dobijeni ligno-celulozni- Al_2O_3 biosorbent je primenjen za uklanjanje katjenskog (teški metal bakar(II)), anjonskog (tekstilna boja reaktivna plava 19) i nepolarnog polutanta (fungicid ciprodinil) iz vodenih model rastvora, kako za pojedinačno uklanjanje polutanata, tako i za uklanjanje u smeši.

Na osnovu dobijenih rezultata i njihove detaljne analize, mogu se izvući sledeći zaključci:

Optimizacijom glavnih parametara sinteze LC- Al_2O_3 biosorbenta: koncentracije rastvora NaOH kod baznog tretmana i koncentracije $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ pri hemijskoj modifikaciji, dobijen je biosorbent maksimalne efikasnosti, što je testirano na primeru uklanjanja boje RP19.

pH vrednost tačke nultog naelektrisanja LC- Al_2O_3 biosorbenta je 5,85 što znači da je pri nižim pH vrednostima rastvora površina biosorbenta pozitivno naelektrisana i pogodna za uklanjanje anjona, dok je pri višim vrednostima površina biosorbenta negativno naelektrisana i pogodna za uklanjanje katjona. Odavde se kontrolisanjem pH može uticati na acido-bazne karakteristike materijala, odnosno na njegovu selektivnost prema različitim polutantima.

Biosorbent LC- Al_2O_3 ima znatno manji sadržaj slobodnih kiseoničnih kiselih funkcionalnih grupa u odnosu na polaznu ligno-celuloznu biomasu, usled hemijske modifikacije vezivanjem aluminijuma za kiseonik karboksilnih, fenolnih i laktonskih grupa, što je potvrdila i semi-kvantitativna analiza koja je pokazala povećani sadržaj kiseonika u biosorbentu, pored prisutnog aluminijuma.

Proces hemijske modifikacije nije izazvao značajne promene u morfologiji površine, u odnosu na početni materijal, što potvrđuje da je Al_2O_3 homogeno raspoređen u strukturi biosorbenta bez prisustva individualne kristalne faze, pri čemu su morfološki elementi (makropore, kanali i šupljine) na površini biosorbenta dobro očuvani, što je od velikog značaja za efikasnost difuzije u strukturu materijala.

Uticaoj kontaktnog vremena na efikasnost sorpcije polutanata LC- Al_2O_3 biosorbentom pokazuje da se sorpcioni proces odvija u dve faze: brza faza pri kojoj dolazi do uklanjanja preko 90 % sorbata, nakon čega sledi sporija faza uspostavljanja ravnoteže, koja se u slučaju katjonskog i anjonskog polutanta postiže u prvih 60 min, dok se u slučaju nepolarnog polutanta ravnoteža uspostavlja u srazmerno dužem periodu (90 min) zbog prirode sorpcionog procesa.

Uticaoj početne pH vrednosti rastvora na efikasnost sorpcije polutanata zavisi od prirode i naelektrisanja funkcionalnih grupa biosorbenta LC- Al_2O_3 , kao i od oblika i raspodele jonskih vrsta sorbata, pri čemu je ovaj uticaoj značajniji kod jonskih polutanata.

Efikasnost uklanjanja Cu(II) jona (katjon) je najniža na pH 2,0, kada je površina sorbenta pozitivno naelektrisana, dok je maksimalna efikasnost uklanjanja na vrednostima pH iznad 5,0, kada je površina sorbenta negativno naelektrisana. Uklanjanje RP19 (anjon) je najefikasnije na pH 2,0, kada je površina sorbenta pozitivno naelektrisana. Ciprodinil, kao nepolarni polutant, može se efikasno uklanjati u veoma širokom opsegu pH sredine.

Uticaoj temperature na efikasnost uklanjanja polutanata biosorbentom LC- Al_2O_3 zavisi od prirode sorpcionog procesa. Promena temperature ima relativno mali efekat kod jonskih polutanata, gde je sorpcioni proces baziran na jonskoj izmeni, dok je kod nepolarnog polutanta ciprodinila uticaoj znatno veći, što je karakteristično za fizičku sorpciju gde se sa povećanjem energije sorbata favorizuje suprotan proces – desorpcija.

Ispitivanjem simultanog uklanjanja katjonskog, anjonskog i nepolarnog polutanta biosorbentom LC- Al_2O_3 , utvrđeno je da je efikasnost uklanjanja u smeši skoro identična efikasnosti uklanjanja pojedinačnih polutanata pri istim uslovima, odnosno da nema značajnog međusobnog uticaja i kompetitivnog efekta između sorbata.

Kinetika sorpcije ispitivanih polutanata biosorbentom LC-Al₂O₃ podleže zakonitostima kinetike modela pseudo-drugog reda, modela difuzije unutar čestica i Krastilovog difuzionog modela, što znači da je sorpcioni proces pod mešovitom difuziono-reakcionom kontrolom, pri čemu je najverovatnije difuzija značajniji ograničavajući faktor.

Ravnoteža sorpcije jonskih polutanata biosorbentom LC-Al₂O₃ podleže zakonitostima Lengmirove i Sipsove izoterme, što ukazuje da se sorpcija odvija u monomolekulskom sloju, na energetski homogenoj površini sa konačnim brojem energetski ekvivalentnih aktivnih centara, bez međusobne interakcije sorbovanih molekula na površini biosorbenta. Kod nepolarnog polutanta, ravnotežni parametri sorpcije ukazuju na pretežno fizesorpcioni mehanizam.

Termodinamička ispitivanja sorpcije jonskih polutanata na LC-Al₂O₃ govore o spontanom procesu koji se efikasno odvija u širokom opsegu temperature, dok pozitivne vrednosti entalpije ukazuju na egzotermnu prirodu procesa favorizovanog na višim temperaturama, što potvrđuje da je jonska izmena najverovatniji sorpcioni mehanizam ovih polutanata. S druge strane, termodinamika sorpcije nepolarnog polutanta govori o endotermnom spontanom procesu i pretežno fizesorpcionom mehanizmu, koji karakteriše relativno lako odvijanje desorpcije sa povećanjem temperature.

Istraživanja koja su predstavljena u ovoj doktorskoj disertaciji, pokazala su da se jednostavnim i pristupačnim postupkom hemijske modifikacije pomoću Al₂O₃ ekonomične i lako dostupne ligno-celulozne biomase, može dobiti biosorbent koji ima veliki potencijal za uklanjanje toksičnih metala (katjonskih polutanata), kao i organskih anjonskih, nepolarnih i slabo polarnih jedinjenja iz vode, pojedinačno, ali i istovremeno u smeši. Ovaj biosorbent se može ponuditi na tržištu kao konkurentan materijal za primenu u postupcima prečišćavanja vode.

6. Literatura

- Abdeen Z, Mohammad SG (2014) Study of the adsorption efficiency of an ecofriendly carbohydrate polymer for contaminated aqueous solution by organophosphorus pesticide. *Open Journal of Organic Polymer Materials* 04(01):16–28.
- Abdolali A, Guo WS, Ngo HH, Chen SS, Nguyen NC, Tung KL (2014) Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology* 160:57–66.
- Abdolali A, Ngo HH, Guo W, Zhou JL, Du B, Wei Q, Wang XC, Nguyen PD (2015) Characterization of a multi-metal binding biosorbent: Chemical modification and desorption studies. *Bioresource Technology* 193:477–487.
- Adegoke KA, Bello OS (2015) Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry* 12:8–24.
- Ahalya N, Kanamadi TV, Ramachandra RD (2005) Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electronic Journal of Biotechnology* 8(3):258–264.
- Ahmad AL, Puasa SW, Zulkali MMD (2006) Micellar-enhanced ultrafiltration for removal of reactive dyes from an aqueous solution. *Desalination* 191(1–3):153–161.
- Ahmed MJK, Ahmaruzzaman M (2016) A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering* 10:39–47.
- Akar T, Tosun I, Kaynak Z, Ozkara E, Yeni O, Sahin EN, Akar ST (2009) An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials* 166(2–3):1217–1225.
- Akbari M, Hallajisani A, Keshtkar AR, Shahbeig H, Ghorbanian SA (2015) Equilibrium and kinetic study and modeling of Cu(II) and Co(II) synergistic biosorption from Cu(II)-Co(II) single and binary mixtures on brown algae *C. indica*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(1):140–149.
- Akmil-Basar C, Onal Y, Kilicer T, Eren D (2005) Adsorptions of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures. *Journal of Hazardous Materials* 127(1–3):73–80.
- Aksu Z, Yener J (2001) A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management* 21(8):695–702.
- Aktar W, Sengupta D, Chowdhury A (2009) Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology* 2(1):1–12.
- Alam JB, Dikshit AK, Bandyopadhyay M (2000) Efficacy of adsorbents for 2,4-D and atrazine removal from water environment. *Global NEST Journal* 2(2):139–148.

- Albadarin AB, Solomon S, Kurniawan TA, Mangwandi C, Walker G (2017) Single, simultaneous and consecutive biosorption of Cr(VI) and Orange II onto chemically modified masau stones. *Journal of Environmental Management* 204:365–374.
- Ali I, Asim M, Khan TA (2012) Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 113:170–183.
- Alqadami AA, Naushad M, Alothman ZA, Ghfar AA (2017) Novel Metal–Organic Framework (MOF) Based Composite Material for the Sequestration of U(VI) and Th(IV) Metal Ions from Aqueous Environment. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9(41):36026–36037.
- Amarasinghe BMWPK, Williams RA (2007) Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal* 132(1–3):299–309.
- Anastopoulos I, Kyzas GZ (2014) Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids* 200:381–389.
- Aroguz AZ (2006) Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600°C) ocean peat moss (*Sphagnum sp.*). *Journal of Hazardous Materials* 135(1–3):100–105.
- Asgher M, Bhatti HN (2012a) Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecological Engineering* 38 (1):79–85.
- Asgher M, Bhatti HN (2012b) Removal of reactive blue 19 and reactive blue 49 textile dyes by citrus waste biomass from aqueous solution: Equilibrium and kinetic study. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 90(2):412–419.
- ASTM D1102-84 (2013) Standard Test Method for Ash in Wood. ASTM International. West Conshohocken, PA.
- ASTM D1103-60 (1977) Standard Test Method for Alpha-Cellulose in Wood. ASTM International. West Conshohocken, PA.
- ASTM D1106-96 (1996) Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. ASTM International. West Conshohocken, PA.
- ASTM D4442-16 (2016) Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Based Materials. ASTM International. West Conshohocken, PA.
- Atkins PW (2001) *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford.

- Aydın H, Bulut Y, Yerlikaya Ç (2008) Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management* 87(1):37–45.
- Ayoob S, Gupta AK, Bhakat PB, Bhat VT (2007) Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules. *Chemical Engineering Journal* 140(1–3):6–14.
- Bakircioglu Y, Bakircioglu D, Akman S (2010) Biosorption of lead by *filamentous fungal* biomass-loaded TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 178(1–3):1015–1020.
- Banerjee K, Ramesh ST, Gandhimathi R, Nidheesh PV, Bharathi KS (2012) A novel agricultural waste adsorbent, watermelon shell for the removal of copper from aqueous solutions. *Iranica Journal of Energy & Environment* 3(2):143–156.
- Banerjee S, Chattopadhyaya MC (2017) Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry* 10:S1629–S1638
- Barnett JC (2007) Synthetic organic dyes, 1856–1901: an introductory literature review of their use and related issues in textile conservation. *Studies in Conservation*, 52(sup1):67–77.
- Bashyal D, Homagai PL, Ghimire KN (2010) Removal of lead from aqueous medium using xanthate modified apple juice residue. *Journal of Nepal Chemical Society* 26:53–60.
- Basu M, Guha AK, Ray L (2017) Adsorption Behavior of Cadmium on Husk of Lentil. *Process Safety and Environmental Protection* 106:11–22.
- Batzias FA, Sidiras DK (2007) Simulation of methylene blue adsorption by salts treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149(1):8–17.
- Bektaş N, Aydın S, Öncel MS (2011) The Adsorption of Arsenic Ions Using Beidellite, Zeolite, and Sepiolite Clays: A Study of Kinetic, Equilibrium and Thermodynamics. *Separation Science and Technology* 46(6):1005–1016.
- Berrazoum A, Marouf R, Ouadjenia F, Schott J (2015) Bioadsorption of a reactive dye from aqueous solution by municipal solid waste. *Biotechnology Reports* 7:44–50.
- Bhatnagar A, Sillanpää M (2010) Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. *Chemical Engineering Journal* 157(2– 3):277–296.

- Bhatnagar A, Sillanpää M, Witek-Krowiak A (2015) Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chemical Engineering Journal* 270:244–271.
- Birwal P, Deshmukh G, Saurabh SP, Pragati S (2017) Plums: A Brief Introduction. *Journal of Food, Nutrition and Population Health* 1(1–8):1–5.
- Boehm HP (1966) Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis* 16:179–274.
- Bojić D, Ranđelović M, Zarubica A, Mitrović J, Radović M, Purenović M, Bojić A (2013) Comparison of new biosorbents based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell. *Desalination and Water Treatment* 51(34–36):6871–6881.
- Bojić D (2016) Razvoj i primena eko-sorbenata na bazi modifikovane ligno-celulozne biomase, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu, Leskovac.
- Boussahel R, Irinislimane H, Harik D, Moussaoui KM (2009) Adsorption, kinetics, and equilibrium studies on removal of 4,4-DDT from aqueous solutions using low-cost adsorbents. *Chemical Engineering Communications* 196(12):1547–1558.
- Bożęcka A, Bożęcki P, Sanak-Rydlowska S (2014) Study of chemical surface structure of natural sorbents used for removing of Pb^{2+} ions from model aqueous solutions (Part II). *Archives of Mining Sciences* 59(1), 217–223.
- Bozbas SK, Boz Y (2016) Low-cost biosorbent: *Anadara inaequalis* shells for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution. *Process Safety and Environmental Protection* 103:144-152.
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60(2): 309–319.
- Bulut Y, Tez Z (2007) Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences* 19(2):160-166.
- Cagnon B, Py X, Guillot A, Stoeckli F, Chambat G (2009) Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology* 100(1):292–298.
- Cai X, Gao Y, Sun Q, Chen Z, Megharaj M, Naidu R (2014) Removal of co-contaminants Cu(II) and nitrate from aqueous solution using kaolin-Fe/Ni nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 244:19–26.
- Chaudhuri H, Dash S, Ghorai S, Pal S, Sarkar A (2016) SBA-16: Application for the removal of neutral, cationic, and anionic dyes from aqueous medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(1):157–166.

- Chen B, Yuan M, Liu H (2011) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent. *Journal of Hazardous Materials* 188(1–3):436–442.
- Cheng S, Oatley DL, Williams PM, Wright CJ (2012) Characterisation and application of a novel positively charged nanofiltration membrane for the treatment of textile industry wastewaters. *Water Research* 46(1):33–42.
- Chrastil J (1990) Adsorption of direct dyes on cotton: kinetics of dyeing from finite baths based on new information. *Textile Research Journal* 60(7):413 – 416.
- Ciesielczyk F, Bartczak P, Klapiszewski Ł, Jesionowski T (2017) Treatment of model and galvanic waste solutions of copper(II) ions using a lignin/inorganic oxide hybrid as an effective sorbent. *Journal of Hazardous Materials* 328:150–159.
- Conry RR (2011) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Copper: Inorganic & Coordination Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Cotton AF, Wilkinson G (1972) *Basic inorganic chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
- Cuppett JD (2006) Evaluation of Copper Speciation and Water Quality Factors That Affect Aqueous Copper Tasting Response. *Chemical Senses* 31(7):689–697.
- Černicki L (2012) Dragulj sredozerne šumske vegetacije. *Hrvatske šume* 187/188:14–15.
- Darmawan S, Wistara NJ, Pari G, Maddu A, Syafii W (2016) Characterization of lignocellulosic biomass as raw material for the production of porous carbon-based materials. *BioResources* 11(2):3561–3574.
- De Gisi S, Lofrano G, Grassi M, Notarnicola M (2016) Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies* 9:10–40.
- Deng JH, Zhang XR, Zeng GM, Gong JL, Niu QY, Liang J (2013) Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 226:189–200.
- Djilani C, Zaghoudi R, Modarressi A, Rogalski M, Djazi F, Lallam A (2012) Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal* 189–190:203–212.
- Dong Y, Wu DY, Chen XC, Lin Y (2010) Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 348(2):585–590.
- Đorđević S, Dražić V (2010) *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

- El-Khaiary MI (2008) Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options. *Journal of Hazardous Materials* 158(1):73–87.
- El-Sakhawy M (2000) Characterization of modified oxycellulose. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 63(2):549-558.
- Elmoubarki R, Mahjoubi FZ, Tounsadi H, Moustadraf J, Abdennouri M, Zouhri A, Albani AE, Barka N (2015) Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry* 9:16–29.
- Entezari M, Keshavarzi A (2001) Phase-transfer catalysis and ultrasonic waves II: saponification of vegetable oil. *Ultrasonics Sonochemistry* 8(3):213–216.
- Entezari MH, Soltani T (2008) Simultaneous removal of copper and lead ions from a binary solution by sono-sorption process. *Journal of Hazardous Materials* 160(1):88–93.
- FAO (2009) Food and Agriculture Organization of United Nations, Specifications and evaluations for agricultural pesticides. Cyprodinil. 1-31.
- FAOSTAT (2018) Food & Agriculture Organization Statistics Division. Crops: World, Production Quantity and Plum and sloe by picklists.
- Ferreira AM, Coutinho JAP, Fernandes AM, Freire MG (2014) Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology* 128:58–66.
- Filipović I, Lipanović S (1991) *Opća i anorganska kemija I i II deo*. Školska knjiga, Zagreb.
- Fiol N, Villaescusa I, Martínez M, Miralles N, Poch J, Serarols J (2006) Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology* 50(1):132–140.
- Foo KY, Hameed BH (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156(1):2–10
- Freundlich HMF (1906) Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry* 57:385–471.
- Gaćeša S, Klašnja M (1994) *Tehnologija vode i otpadnih voda*. Jugoslovensko udruženje pivara, Beograd.
- Gad HMM, Omar HA, Khalil MH, Hassan MR (2013) Factors Affecting Sorption of Pb(II) from Aqueous Solutions Using Sawdust Based Activated Carbon. *Journal of American Science* 9(10):95–106.

- Gala A, Sanak-Rydlewska S (2011) A comparison of Pb(II) sorption from aqueous solutions on walnut shells and plum stones. *Polish Journal of Environmental Studies* 20(4):877–883.
- Gautam RK, Mudhoo A, Lofrano G, Chattopadhyaya MC (2014) Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1):239–259.
- Ghorab MA, Khalil MS (2016) The Effect of Pesticides Pollution on Our Life and Environment. *Journal of Pollution Effects & Control* 4(2):1–2.
- Guerrero-Coronilla I, Morales-Barrera L, Cristiani-Urbina E (2015) Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves. *Journal of Environmental Management* 152:99–108.
- Gong R, Sun Y, Chen J, Liu H, Yang C (2005) Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dyes and Pigments* 67(3):175–181.
- Grić Lj (1986) *Enciklopedija samoniklog jestivog bilja*. Zagreb: 83–85.
- Guiza S (2017) Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. *Ecological Engineering* 99:134–140
- Guo ZB, Liu J, Liu FL (2015) Selective adsorption of p-CNB and o-CNB in silica-coating HZSM-5 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 213:8–13.
- Hameed BH, Tan IAW, Ahmad AL (2008) Adsorption isotherm, kinetic model and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 144(2):235–244.
- Hammer MJ (1975) *Water and Waste-Water Technology*. John Wiley & Sons, New York.
- Hameed BH (2009) Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 161(2–3):753–759.
- Hameed BH, Rahman AA (2008a) Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials* 160(2–3):576–581.
- Hameed BH, Chin LH, Rengaraj S (2008b) Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination* 225(1–3):185–198.
- Hao YF, Yan LG, Yu HQ, Yang K, Yu SJ, Shan RR, Du B (2014) Comparative study on adsorption of basic and acid dyes by hydroxy-aluminum pillared bentonite. *Journal of Molecular Liquids* 199:202–207.

- Hassan AA (2014) Removal of Reactive Red 3B from aqueous solution by using treated orange peel. *International Journal of Civil Engineering and Technology* 5(3):160–169.
- Heye UJ, Speich J, Siegle H, Steinemann A, Forster B, Knauf-Beiter G, Herzog J, Hubel A (1994) CGA 219417: A novel broad-spectrum fungicide. *Crop Protection* 13(7):541–549.
- Ho YS, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34(5):451 – 465
- Ho YS, Ng JCY, McKay G (2000) Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and Purification Methods* 29(2), 189–232.
- Holleman AF, Wiberg E (2001) *Inorganic Chemistry*. Academic Press, San Diego.
- Hossain MA, Ngo HH, Guo WS, Setiadi T (2012) Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass. *Bioresource Technology* 121:386–395.
- Huang L, Zhou Y, Guo X, Chen Z (2015) Simultaneous removal of 2,4-dichlorophenol and Pb(II) from aqueous solution using organoclays: Isotherm, kinetics and mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22:280–287.
- Ihsanullah, Asmaly HA, Saleh TA, Laoui T, Gupta VK, Atieh MA (2015) Enhanced adsorption of phenols from liquids by aluminum oxide/carbon nanotubes: comprehensive study from synthesis to surface properties. *Journal of Molecular Liquids* 206:176–182.
- Ioannidou OA, Zabaniotou AA, Stavropoulos GG, Islam MA, Albanis TA (2010) Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. *Chemosphere* 80(11):1328–1336.
- Jaishankar M, Tseten T, Anbalagan N, Mathew BB, Beeregowda KN (2014) Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology* 7(2):60–72.
- Javadian H, Angaji MT, Naushad M (2014) Synthesis and characterization of polyaniline/ γ -alumina nanocomposite: A comparative study for the adsorption of three different anionic dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(5):3890–3900.
- Jin X, Zha S, Li S, Chen Z (2014) Simultaneous removal of mixed contaminants by organoclays – Amoxicillin and Cu(II) from aqueous solution. *Applied Clay Science* 102:196–201.
- Jorgensen H, Kristensen JB, Felby C (2007) Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 1(2):119–134.

- Juang R-S, Wu F-C, Tseng R-L (2000) Mechanism of Adsorption of Dyes and Phenols from Water Using Activated Carbons Prepared from Plum Kernels. *Journal of Colloid and Interface Science* 227(2):437-444
- Jusoh A, Hartini WJH, Ali NA, Endut A (2011) Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon. *Bioresource Technology* 102(9):5312–5318.
- Kallel F, Bouaziz F, Chaari F, Belghith L, Ghorbel R, Chaabouni SE (2016) Interactive effect of garlic straw on the sorption and desorption of Direct Red 80 from aqueous solution. *Process Safety and Environmental Protection* 102:30–43.
- Kannan N, Veemaraj T (2010) Dynamics and equilibrium studies for the removal of Cd^{2+} and Cd^{2+} -EDTA onto lemon peel carbon. *Indian Journal of Environmental Protection* 30(1):26-33
- Kelly-Vargas K, Cerro-Lopez M, Reyna-Tellez S, Bandala ER, Sanchez-Salas JL (2012) Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 37–39:26–29.
- Khataee AR, Dehghan G, Ebadi A, Zarei M, Pourhassan M (2010) Biological treatment of a dye solution by *Macroalgae Chara sp.*: Effect of operational parameters, intermediates identification and artificial neural network modeling. *Bioresource Technology* 101(7):2252–2258.
- Klepac D (2002) Hrast lužnjak (*Quercus robur* L.) - spoznaje. *Šumarski list* 7–8:359.
- Köhler A, Hellweg S, Escher BI, Hungerbühler K (2006) Organic pollutant removal versus toxicity reduction in industrial wastewater treatment: The example of wastewater from fluorescent whitening agent production. *Environmental Science & Technology* 40(10):3395–3401
- Konicki W, Pelech I, Mijowska E, Jasińska I (2012) Adsorption of anionic dye direct red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes-Fe₃C nanocomposite: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* 210:87–95.
- Kostić M (2014) Sinteza i karakterizacija ksantovanih biosorbenata i njihova primena za uklanjanje katjonskih polutanata iz vodenih rastvora, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- Kumar PM, Balasubramanian C, Sali ND, Bhoraskar SV, Rohatgi VK, Badrinarayanan S (1999) Nanophase alumina synthesis in thermal arc plasma and characterization: correlation to gas-phase studies. *Materials Science and Engineering: B* 63(3):215–227.

- Kumar PS, Ramalingam S, Sathyaselvabala V, Kirupha SD, Murugesan A, Sivanesan S (2012) Removal of Cd(II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. *Korean Journal of Chemical Engineering* 29(6):756–768.
- Kumar P, Singh H, Kapur M, Mondal MK (2014) Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents. *Journal of Water Process Engineering* 3:67–73.
- Kumar R, Sharma RKr, Singh AP (2017) Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. *Journal of Molecular Liquids* 232:62–93.
- Kyzas GZ, Lazaridis NK, Kostoglou M (2013) On the simultaneous adsorption of a reactive dye and hexavalent chromium from aqueous solutions onto grafted chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science* 407:432–41.
- Kyzas GZ, Kostoglou M (2014) Green adsorbents for wastewaters: A critical review. *Materials* 7(1):333–364.
- Lagergren S (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24(4):1–39.
- Lakshmi UR, Srivastava VC, Mall ID, Lataye DH (2009) Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management* 90(2):710–720.
- Lam YF, Lee LY, Chua SJ, Lim SS, Gan S (2016) Insights into the equilibrium, kinetic and thermodynamics of nickel removal by environmental friendly *Lansium domesticum* peel biosorbent. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 127:61–70.
- Lee H, Shim E, Yun H-S, Park Y-T, Kim D, Ji M-K, Kim C-K, Shin W-S, Choi J (2016) Biosorption of Cu(II) by immobilized microalgae using silica: kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. *Environmental Science and Pollution Research* 23(2):1025–1034.
- Lin S, Hsiao R, Juang R (2006) Removal of soluble organics from water by a hybrid process of clay adsorption and membrane filtration. *Journal of Hazardous Materials* 135(1–3):134–140.
- Liu Y, Liao T, He Z, Li T, Wang H, Hu X, Guo Y, He Y (2013) Biosorption of copper(II) from aqueous solution by *Bacillus subtilis* cells immobilized into chitosan beads. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23(6):1804–1814.
- Liu SG, Ding YQ, Li PF, Diao KS, Tan XC, Lei FH, Zhan YH, Li QM, Huang B, Huang ZY (2014) Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide. *Chemical Engineering Journal* 248:135–144.

- Liu Y, Liu K, Zhang L, Zhang Z (2015) Removal of Rhodamine B from aqueous solution using magnetic NiFe nanoparticles. *Water Science and Technology* 72(7):1243–1249.
- Ljubisavljević D (2004) *Prečišćavanje otpadnih voda*. Građevinski fakultet, Beograd.
- Lofrano G (2012) *Emerging Compounds Removal From Wastewater. Natural and Solar Based Treatments*. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process 15–37. Springer Nature.
- Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M (2012) Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 99:102–109.
- Malik PK (2003) Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments* 56(3):239–249.
- Malik R, Ramteke DS, Wate SR (2007) Adsorption of malachite green on ground nut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management* 27(9):1129–1138.
- Manna S, Roy D, Saha P, Gopakumar D, Thomas S (2017) Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. *Process Safety and Environmental Protection* 107:346–56.
- Marin ABP, Aguilar MI, Ortuno JF, Meseguer VF, Saez J, Florenz M (2010) Biosorption of Zn(II) by orange waste in batch and packed bed systems. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 85(10):1310–1318.
- Marković D (2017) Sinteza katjonskih ligno-celuloznih sorbenata i primena za uklanjanje anjonskih polutanata iz vode, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- Martinez-Huitle CA, Brillas E (2009) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 87(3–4):105–145.
- Meyers RA (2000) *The Wiley Encyclopedia of Environmental Pollution and Cleanup*. John Wiley & Sons, New York.
- Mishra SP (2000) *A text book of fibre science and technology*. New Age International, New Delhi.
- Mishra V, Balomajumder C, Agarwal VK (2012) Kinetics, mechanistic and thermodynamics of Zn(II) ion sorption: a modeling approach. *Clean – Soil, Air, Water* 40(7):718–727.

- Mitić-Stojanović D-L (2012) Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- Mohan N, Balasubramanian N, Basha CA (2007) Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials* 147(1–2):644–651.
- Mohan R, Birari R, Karmase A, Jagtap S, Bhutani KK (2012) Antioxidant activity of a new phenolic glycoside from *Lagenaria siceraria* Stand. fruits. *Food Chemistry* 132(1):244–251.
- Mosa AA, El-Ghamry A, Trüby P (2011) Chemically modified crop residues as a low-cost technique for the removal of heavy metal ions from wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution* 217(1–4):637–647.
- Muralikrishna IV, Manickam V (2017) *Environmental Management: Science and Engineering for Industry*. Introduction 1–4. Elsevier Inc.
- Nasuha N, Hameed BH (2011) Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chemical Engineering Journal* 166(2):783–786.
- Naushad M, Abdullah ALOthman Z, Rabiul Awwal M, Alfadul SM, Ahamad T (2015) Adsorption of rose Bengal dye from aqueous solution by amberlite Ira-938 resin: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment* 57(29):13527–13533.
- Naushad M, Ahamad T, Al-Maswari BM, Alqadami AA, Alshehri SM (2017) Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous medium. *Chemical Engineering Journal* 330:1351–1360.
- Neamtu M, Yediler A, Siminiceanu I, Macoveanu M, Kellrup A (2004) Decolorization of Disperse Red 354 azo dye in water by several oxidation processes – A comparative study. *Dyes and Pigments* 60(1):61–68.
- Nguyen TAH, Ngo HH, Guo WS, Zhang J, Liang S, Yue QY, Li Q, Nguyen TV (2013) Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 148:574–85.
- Nie LR, Lu J, Zhang W, He A, Yao S (2015) Ionic liquid-modified silica gel as adsorbents for adsorption and separation of water-soluble phenolic acids from *Salvia miltiorrhiza* Bunge. *Separation and Purification Technology* 155:2–12
- Njoku VO, Islam MA, Asif M, Hameed BH (2014) Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption. *Chemical Engineering Journal* 251:183–191.

- NRCS (2019a) Natural Resources Conservation Service Plants Database, *Lagenaria siceraria*, United States Department of Agriculture.
- NRCS (2019b) Natural Resources Conservation Service Plants Database, *Quercus robur* L., United States Department of Agriculture.
- NRCS (2019c) Natural Resources Conservation Service Plants Database, *Prunus domestica* L., United States Department of Agriculture.
- NTP (1992) National Toxicology Program, United States Department of Health and Human Services, Reactive blue 19, 2580781.
- Ofomaja AE (2011) Kinetics and pseudo-isotherm studies of 4-nitrophenol adsorption onto mansonia wood sawdust. *Industrial Crops and Products* 33(2):418–428.
- Olivares M, Uauy R (1996) Copper as an essential nutrient. *The American Journal of Clinical Nutrition* 63(5):791S–796S,
- Oliveira LS, Franca AS, Alves TM, Rocha SDF (2008) Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials* 155(3):507–512.
- Oyanedel-Craver VA, Fuller M, Smith JA (2007) Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science* 309(2):485–492.
- Ozacar M, Sengil IA (2005) Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology* 96(7):791–795.
- Pehlivan E, Altun T, Parlayici S (2012) Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chemistry* 135(4):2229–2234.
- Pereira FV, Gurgel LVA, Gil LF (2010) Removal of Zn^{2+} from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Journal of Hazardous Materials* 176(1–3):856–863.
- Perez-Marin AB, Meseguer Zapata V, Ortuno JF, Aguilar M, Saez J, Llorens M (2007) Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials* 139(1):122–131.
- Ponou J, Wang LP, Dodbiba G, Matuo S, Fujita T (2016) Effect of carbonization on banana peels for removal of cadmium ions from aqueous solution. *Environmental Engineering and Management Journal* 15(4):851–860.
- Prado AGS, Moura AO, Holanda MS, Carvalho TO, Andrade RDA, Pescara IC, de Oliveira AHA, Okino EYA, Pastore TCM, Silva DJ, Zara LF (2010)

- Thermodynamic aspects of the Pb adsorption using Brazilian sawdust samples: Removal of metal ions from battery industry wastewater. *Chemical Engineering Journal* 160(2):549–555.
- Prahas D, Kartika Y, Indraswati N, Ismadji S (2008) Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal* 140(1–3):32–42.
- Prajapati RP, Kalariya M, Parmar SK, Sheth NR (2010) Phytochemical and pharmacological review of *Lagenaria siceraria*. *Journal of Ayurveda and Integrative Medicine* 1(4):266–272.
- Raftari H, Moazami H, Ganjidoust H, Ayati B (2011) Effects of natural adsorbents on copper and lead removal. *Environmental Sciences* 8(3):97–108.
- Rai PK (2016) *Biomagnetic Monitoring of Particulate Matter: in the Indo-Burma hotspot region*. Chapter One - Particulate Matter and Its Size Fractionation 1–13, Elsevier Inc.
- Raof J, Hosseini SR, Rezaee S (2014) Preparation of Pt/poly(2 methoxyaniline)/multiwall-ed carbon nanotube nanocomposite and its application for electrocatalytic oxidation of methanol. *Journal of Molecular Liquids* 200:196–204.
- Rocha CG, Zaia DAM, Alfaya RVdaS, Alfaya AAdaS (2009) Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials* 166(1):383–388.
- Reddy DHK, Harinath Y, Seshaiiah K, Reddy AVR (2010) Biosorption of lead from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves. *Chemical Engineering Journal* 162(2):626–634.
- Rojas R, Vanderlinden E, Morillo J, Usero J, Bakouri HE (2014) Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques. *Science of The Total Environment* 488–489:124–135.
- Roonasi P, Nezhad AY (2016) A comparative study of a series of ferrite nanoparticles as heterogeneous catalysts for phenol removal at neutral pH. *Materials Chemistry and Physics* 172:143–149.
- Roy A, Adhikari B, Majumder SB (2013) Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of azo dye adsorption from aqueous solution by chemically modified lignocellulosic jute fiber. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52(19):6502–6512.
- Sadaf S, Bhatti HN (2014) Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(2):541–553.

- Sadegh H, Shahryari-Ghoshekandi R, Agarwal S, Tyagi I, Asif M, Gupta VK (2015) Microwave-assisted removal of malachite green by carboxylate functionalized multi-walled carbon nanotubes: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Molecular Liquids* 206:151–158.
- Saha P, Chowdhury S (2011) *Insight Into Adsorption Thermodynamics* 349-364. Thermodynamics, Prof. Mizutani Tadashi (Ed.), InTech.
- Salam MA, El-Shishtawy RM, Obaid AY (2014) Synthesis of magnetic multi-walled carbon nanotubes/magnetite/chitin magnetic nanocomposite for the removal of Rose Bengal from real and model solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(5):3559–3567.
- Saleh TA (2011) The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Applied Surface Science* 257(17):7746–7751.
- Saleh TA, Al-Saadi AA, Gupta VK (2014) Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: experimental and computational evaluations of organic dye methyl orange. *Journal of Molecular Liquids* 191:85–91.
- Salman JM, Hameed BH (2010) Removal of insecticide carbofuran from aqueous solutions by banana stalks activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 176(1–3):814–819.
- Salman JM, Njoku VO, Hameed BH (2011a) Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 174(1):41–48.
- Salman JM, Njoku VO, Hameed BH (2011b) Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: kinetics and equilibrium. *Chemical Engineering Journal* 173(2):361–368.
- Sarayu K, Sandhya S (2012) Current technologies for biological treatment of textile wastewater – A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 167(3):645–661.
- Singh KK, Singh AK, Hasan SH (2006) Low cost bio-sorbent wheat bran for the removal of cadmium from wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology* 97(8):994–1001.
- Singh NB, Nagpal G, Agrawal S, Rachna (2018) Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation* 11:187–240
- Sips R (1948) On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics* 16(5):490–495.

- Sha L, Xueyi G, Ningchuan F, Qinghua T (2009) Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 73(1):10–14.
- Shakib F, Koohi AD, Pirzaman AK (2017) Adsorption of methylene blue by using novel chitosan-g-itaconic acid/bentonite nanocomposite equilibrium and kinetic study. *Water Science and Technology* 75(8):1932–1943.
- Službeni list SRJ (1989) *Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće* (Sl. list SRJ, 42/98).
- Soltani N, Saion E, Hussein MZ, Erfani M, Abedini A, Bahmonrokh G, Navasery M, Vaziri P (2012) Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences* 13(10):12242–12258.
- Sousa FW, Oliveira AG, Ribeiro JP, Rosa MF, Keukeleire D, Nascimento RF (2010) Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management* 91(8):1634–1640.
- Srivastava R, Rupainwar DC (2011) A comparative evaluation for adsorption of dye on Neem bark and Mango bark powder. *Indian Journal of Chemical Technology* 18(1):67–75.
- Stacewicz-Sapuntzakis M, Bowen PE, Hussain EA, Damayanti-Wood BI, Farnsworth NR (2001) Chemical Composition and Potential Health Effects of Prunes: A Functional Food? *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 41(4):251–86
- Stanković M, Krstić N, Slipper I, Mitrović J, Radović M, Bojić D, Bojić A (2013) Chemically modified *Lagenaria vulgaris* as a biosorbent for the removal of Cu(II) from water. *Australian Journal of Chemistry* 66(2):227–236.
- Sun D, Zhang XD, Wu YD, Liu X (2010) Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 181(1–3):335–342.
- Šćiban M, Radetić B, Kevrešan Ž, Klačnjana M (2007) Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresource Technology* 98(2):402–409.
- Šušterčić N (1979) *Ispitivanje materijala*. Kemijsko-tehnološki obrazovni centar, Zagreb.
- Tasaso P (2014) Adsorption of copper using pomelo peel and depectinated pomelo peel. *Journal of Clean Energy Technologies* 2(2):154–157.
- Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse: Adsorption* 1138–1162, Metcalf & Eddy Inc, New York.

- Todorciuc T, Bulgariu L, Popa IV (2015) Adsorption of Cu(II) from aqueous solution on wheat straw lignin: Equilibrium and kinetic studies. *Cellulose Chemistry and Technology* 49(5–6):439–447.
- Treviño-Cordero H, Juárez-Aguilar LG, Mendoza-Castillo DI, Hernandez-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Montes-Moran MA (2013) Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Industrial Crops and Products* 42:315–323.
- Tucakov J (1984) *Lečenje biljem: fitoterapija*. Beograd. 664–665.
- Tural B, Ertaş E, Enez B, Fincan SA, Tural S (2017) Preparation and characterization of a novel magnetic biosorbent functionalized with biomass of *Bacillus Subtilis*: Kinetic and isotherm studies of biosorption processes in the removal of Methylene Blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(5):4795–4802.
- Umar IA, Giwa A, Salisu B, Sallahudeen M, Mustapha A (2015) Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. *International Biodeterioration & Biodegradation* 102:265–273.
- Vadivelan V, Vasanth Kumar K (2005) Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science* 286(1):90–100.
- Valili S, Siavalas G, Karapanagioti HK, Manariotis ID, Christanis K (2013) Phenanthrene removal from aqueous solutions using well-characterized, raw, chemically treated, and charred malt spent rootlets, a food industry by-product. *Journal of Environmental Management* 128:252–258.
- Vaquero-Fernández L, Sáenz-Hernández A, Sanz-Asensio J, Fernández-Zurbano P, Sainz-Ramírez M, Pons-Jubera B, Lopez-Alonso M, Epifanio-Fernandez S-I, Martinez-Soria M-T (2008) Determination of cyprodinil and fludioxonil in the fermentative process of must by high-performance liquid chromatography-diode array detection. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 88(11):1943–1948.
- Vázquez-Guerrero A, Alfaro-Cuevas-Villanueva R, Rutiaga-Quíñones J-G, Cortés-Martínez R (2016) Fluoride removal by aluminum-modified pine sawdust: Effect of competitive ions. *Ecological Engineering* 94:365–379.
- Velinov N, Mitrović J, Radović M, Petrović M, Kostić M, Bojić D, Bojić A (2017) A New Biosorbent Based on Chemically Modified Lignocellulosic Biomass (*Lagenaria vulgaris*) by Al₂O₃: Characterization and Application for Anionic Pollutant Removal. *Environmental Engineering Science* 35(8):791–803.

- Velinov N, Najdanović S, Radović Vucić M, Mitrović J, Kostić M, Bojić D, Bojić A (2019) Biosorption of loperamide by lignocellulosic- Al_2O_3 hybrid: Optimization, kinetics, isothermal and thermodynamic studies. *Cellulose Chemistry and Technology* 53(1-2):175-189
- Velinov N, Mitrović J, Kostić M, Radović M, Petrović M, Bojić D, Bojić A (2019) Wood residue reuse for a synthesis of lignocellulosic biosorbent: characterization and application for simultaneous removal of copper (II), Reactive Blue 19 and cyprodinil from water. *Wood Science and Technology*
- Vinhal JO, Lage MR, Carneiro JWM, Lima CF, Cassella RJ (2015) Modeling, kinetic, and equilibrium characterization of paraquat adsorption onto polyurethane foam using the ion-pairing technique. *Journal of Environmental Management* 156:200–208.
- Vukićević E (2005) Dekorativna dendrologija. *Privredno finansijski vodič* 781(2):272–304.
- Waechter F, Weber E, Hertner T, May-Hertl U (2010) Cyprodinil: A Fungicide of the Anilinopyrimidine Class 1903–1913. *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*, Elsevier Inc.
- Wahab MA, Jellali S, Jedidi N (2010) Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresource Technology* 101(14):5070–5075.
- Wang J, Chen C (2010) Research advances in heavy metal removal by biosorption. *Acta Scientiae Circumstantiae* 30(4):673–701.
- Weber WJ, Morris JC (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89(2):31–60.
- WHO (2003) Copper in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, Geneva (WHO/SDE/WSH/03.04/88).
- WHO (2011) Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, Geneva.
- Wibowo E, Rokhmat M, Sutisna, Khairurrijal K, Abdullah M (2017) Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. *Desalination* 409:146–156.
- Witek-Krowiak A (2012) Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu^{2+} ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. *Chemical Engineering Journal* 192, 13–20.

- Wyman C, Decker S, Himmel M, Brady J, Skopec C, Viikari L (2005) *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*: Hydrolysis of Cellulose and Hemicellulose 995–1035, NW Suite.
- Yang B, Zuo J, Tang X, Liu F, Yu X, Tang X, Jiang H, Gan L (2014) Effective ultrasound electrochemical degradation of methylene blue wastewater using a nanocoated electrode. *Ultrasonics Sonochemistry* 21(4):1310–1317.
- Yue D, Jing Y, Ma J, Xia C, Yin X, Jia Y. (2011) Removal of Neutral Red from aqueous solution by using modified hectorite. *Desalination* 267(1):9–15.
- Zhang J, Lee KH, Cui L, Jeong TS (2009) Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15(2):185–189.
- Zhang QY, Deng SD, Yu G, Huang J (2011) Removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution by crosslinked chitosan beads: Sorption kinetics and uptake mechanism. *Bioresource Technology* 102(3):2265–2271.
- Zhang L, Cheng Z, Guo X, Jiang X, Liu R (2014) Process optimization, kinetics and equilibrium of Orange G and Acid Orange 7 adsorptions onto chitosan/surfactant. *Journal of Molecular Liquids* 197:353–367.
- Zhou Y, Zhang L, Cheng Z (2015) Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *Journal of Molecular Liquids* 212:739–762
- Zhu R, Chen Q, Zhou Q, Xi Y, Zhu Q, He H (2016) Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science* 123:239–258.

7. Biografija

Nena Velinov, master hemičar, rođena je 11. juna 1989. godine u Bosilegradu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju - opšti smer, odličnim uspehom, kao đak generacije. Osnovne akademske studije na Departmanu za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, upisala je 2008. godine i završila ih 05.09.2011. sa prosečnom ocenom 9,53 i stekla zvanje Hemičar. Dobitnica je specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh u toku studiranja 2012. godine. Master akademske studije, studijski program Primenjena hemija, upisala je 2011. godine, na Departmanu za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu. Master tezu, pod nazivom „Biosorbent na bazi ksantovane kore *Lagenaria vulgaris*: primena za uklanjanje Cu(II) jona iz vode“, je odbranila 16.10.2013. ocenom 10 i završila master studije prosečnom ocenom 9,85, čime je stekla zvanje Master hemičar. Od strane Fonda „Ana Bjeletić i Ivan Marković“ proglašena je za najboljeg studenta Departmana za hemiju u školskoj 2012/2013. Ukupna prosečna ocena, koju je ostvarila tokom svih nivoa studija je 9,65. Školske 2013/2014. godine upisala je doktorske studije na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu,. Položila je sve ispite predviđene studijskim programom (150 ESPB bodova) ocenom 10 (deset).

Od aprila 2014. godine bila je Stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja na doktorskim studijama u okviru projekta TR 34008, pod nazivom „Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda“ (NIO realizator Prirodno-matematički fakultet u Nišu, rukovodilac prof. dr Aleksandar Bojić).

Od januara 2018. godine angažovana je kao istraživač na istom projektu.

Od školske 2014/15. godine angažovana je za izvođenje praktične nastave na predmetima Katedre za Primenjenu i industrijsku hemiju, na Departmanu za hemiju.

U cilju promocije Departmana za hemiju bila je deo ekipe demonstratora sa Prirodno-matematičkog fakulteta na Festivalu nauke „Nauk nije bauk“ koji je organizovala gimnazija „Svetozar Marković“ iz Niša, u periodu od 2013. do 2018. godine, i manifestaciji „Noć istraživača“ koji se finansira iz programa HORIZON 2020, u periodu od 2014. do 2018. godine. Od 2013. godine učestvuje u organizaciji škola Masene spektrometrije koje se organizuju u okviru saradnje Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu i Univerziteta „Pjer i Marija Kiri“ iz Pariza.

Član je Srpskog hemijskog društva i Međunarodnog društva za elektrohemiju (International Society of Electrochemistry).

8. Bibliografija

Naučni rezultati proistekli iz doktorske disertacije obeleženi su zvezdicom (*)

Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a - 1)

1. ***Nena Velinov**, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Miljana Radović, Milica Petrović, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2019) Wood residue reuse for a synthesis of lignocellulosic biosorbent: characterization and application for simultaneous removal of copper (II), Reactive Blue 19 and cyprodinil from water. *Wood Science and Technology*, DOI: 10.1007/s00226-019-01093-0

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21 - 3)

1. Danijela Bojić, Milan Momčilović, Dragan Milenković, Jelena Mitrović, Predrag Bankovic, **Nena Velinov**, Goran Nikolić (2017) Characterisation of a low cost *Lagenaria Vulgaris* based carbon for ranitidine removal from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry* 10(7):956–964. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.12.018
2. Miloš Kostić, Miloš Đorđević, Jelena Mitrović, **Nena Velinov**, Danijela Bojić, Milan Antonijević, Aleksandar Bojić (2017) Removal of cationic pollutants from water by xanthated corn cob: optimization, kinetics, thermodynamics, and prediction of purification process. *Environmental Science and Pollution Research* 24(21):17790-17804. DOI: 10.1007/s11356-017-9419-1
3. Miloš Kostić, Miljana Radović, **Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Danijela Bojić, Andrew Hurt, Aleksandar Bojić (2018) Synthesis of mesoporous triple-metal nanosorbent from layered double hydroxide as an efficient new sorbent for removal of dye from water and wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 159:332–341. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.05.015

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22 - 1)

1. ***Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Miljana Radović Vučić, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2019) Biosorption of loperamide by lignocellulosic-Al₂O₃ hybrid: optimization, kinetics, isothermal and thermodynamic studies. *Cellulose Chemistry and Technology* 53(1-2):175-189

Rad u međunarodnom časopisu (M23 - 4)

1. Jelena Mitrović, Miljana Radović Vučić, Miloš Kostić, **Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2019) Sulfate radicals based degradation of the anthraquinone textile dye in a plug flow photoreactor. *Journal of the Serbian Chemical Society*. DOI: 10.2298/JSC190313035M

2. ***Nena Velinov**, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Milica Petrović, Milos Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2018) A New Biosorbent Based on Chemically Modified Lignocellulosic Biomass (*Lagenaria vulgaris*) by Al_2O_3 : Characterization and Application for Anionic Pollutant Removal. *Environmental Engineering Science* 35(8):791–803. DOI: 10.1089/ees.2017.0263
3. Milos M. Kostic, Andrew P. Hurt, Dragan D. Milenkovic, **Nena D. Velinov**, Milica M. Petrovic, Danijela V. Bojic, Dragana Z. Markovic-Nikolic, Aleksandar Lj. Bojic (2018) Effects of Ultrasound on Removal of Ranitidine Hydrochloride from Water by Activated Carbon Based on *Lagenaria siceraria*. *Environmental Engineering Science* 36(2):237–248. DOI: 10.1089/ees.2017.0539
4. Milica Petrović, Slobodan Najdanović, Miloš Kostić, Miljana Radović Vučić, Nena Velinov, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2019) Effect of electrochemical parameters and working electrode material on the characteristics of bismuth (III) oxide obtained by electrodeposition and thermal oxidation. *Journal Serbian Chemical Society*. DOI:10.2298/JSC190130014P

Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51 - 1)

1. ***Nena Velinov**, Miljana D. Radović, Aleksandra R. Zarubica, Aleksandar Lj. Bojić (2016) Characterization and application of biosorbents modified with TiO_2 for heavy metal ions removal. *Facta Universitatis, Series: Physics, Chemistry and Technology* 14 (2):79–87. DOI: 10.2298/FUPCT1602079V

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33 - 5)

1. Milica Petrović, Miljana Radović, Miloš Kostić, Jelena Mitrović, Slobodan Najdanović, **Nena Velinov**, Aleksandar Bojić (2018) Effect of electrode potential on morphology and chemical composition of electrosynthesized bismuth (III) oxide, *14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2018*, Proceedings Volume II, 593-596, 24–28 September, Belgrade, Serbia. ISBN 978-86-82475-37-8
2. Miljana Radović, Miloš Kostić, Milica Petrović, Jelena Mitrović, **Nena Velinov**, Danijela Bojic, Aleksandar Bojić (2018) Kinetics studies of reactive blue 19 dye adsorption on nanosorbent Iron (III) oxide prepared by a modified low temperature urea method, *14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2018*, Proceedings Volume II, 597-600, 24–28 September, Belgrade, Serbia. ISBN 978-86-82475-37-8

3. Miloš Kostić, Miljana Radović, Milica Petrović, Slobodan Najdanović, **Nena Velinov**, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2018) Sorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by chemically modified corn cob, *14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2018*, Proceedings Volume II, 681-684, 24–28 September, Belgrade, Serbia. ISBN 978-86-82475-37-8
4. ***Nena Velinov**, Miljana Radović Vučić, Milica Petrović, Miloš Kostić, Jelena Mitrović, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2019) Process optimization for textile dye removal onto lignocellulosic-Al₂O₃ biosorbent from water, *VI International Congress "Engineering, Environment and Materials in Processing Industry"*, Proceedings, 481-486, 11-13 March, Jahorina, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina. ISBN: 978-99955-81-28-2.
DOI: 10.7251/EEMEN1901481V
5. Slobodan Najdanović, Milica Petrović, **Nena Velinov**, Miljana Radović Vučić, Miloš Kostić, Jelena Mitrović, Aleksandar Bojić (2019) Synthesis of photocatalyst bismuth oxo citrate and its application for decolorization of Reactive Blue 19: kinetic study, *VI International Congress "Engineering, Environment and Materials in Processing Industry"*, Proceedings, 487-495, 11-13 March, Jahorina, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina. ISBN: 978-99955-81-28-2, DOI:10.7251/EEMEN1901487N

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34 - 11)

1. Aleksandar Lj Bojic, Jelena Z Mitrovic, Miljana D Radovic, Danijela V Bojic, **Nena D Velinov**, Slobodan M Najdanovic (2013) Degradation of metamizole in synthetic wastewater by UV and UV/H₂O₂ processes, *44th World Chemistry Congress IUPAC 2013*, 11-16. August, Istanbul, Turkey, 574.
2. ***Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2016) Removal of cyprodinil from water by *Lagenaria vulgaris* shell-Al₂O₃ biosorbent, *GREEDIT 2016 – Green development, infrastructure, technology*, 31 March – 2 April, Skopje, Macedonia, 166, ISBN 978-608-4624-22-6.
3. Slobodan Najdanović, Milica Petrović, **Nena Velinov**, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2016) Electrochemical synthesis of basic bismuth nitrate highly efficient sorbent for textile dye removal, *GREEDIT 2016 – Green development, infrastructure, technology*, 31 March – 2 April, Skopje, Macedonia, 252, ISBN 978-608-4624-22-6.

4. ***Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2016) Kinetic and isotherm studies for DBS biosorption from aqueous solution by LVB- Al_2O_3 , *24th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia*, 11-14. September, Ohrid, Macedonia, 252. ISBN 978-9989-760-13-6
5. Jelena Mitrović, Miljana Radović, **Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2016) Hydroxyl radicals based degradation of pharmaceutical ranitidine hydrochloride in aqueous medium, *24th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia*, 11-14. September, Ohrid, Macedonia, 183. ISBN 978-9989-760-13-6
6. ***Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2016) Biosorption of Chromium(VI) by chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell with Al_2O_3 , *6th International Conference "Protection of Natural Resources and Environmental Management: The Main Tools for Sustainability" (PRONASEM 2016)*, 11-13. November, Bucharest, Romania, 87, S2-P5. ISBN 978-606-8066-53-0
7. ***Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Miljana Radović, Jelena Mirović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2017) Biosorption of Loperamide from water by *Lagenaria vulgaris* shell chemically modified with Al_2O_3 : kinetic and isotherms studies, *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes EUROMAT 2017*, 17-22. September, Thessaloniki, Greece. B6-P-TUE-P1-26.
8. ***Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2018) Optimization of parameters for loperamide biosorption onto lignocellulosic- Al_2O_3 hybrid, *GREDIT 2018 – Green development, green infrastructure, green technology*, Proceedings 222 – 223, 22-25. March, Skopje, Macedonia. ISBN 978-608-4624-27-1.
9. **Nena Velinov**, Milica Petrović, Slobodan Najdanović, Jelena Mitrović, Milan Antonijević, Aleksandar Bojić (2018) Effect of Current Density on Morphology and Chemical Composition of Electrosynthesized Bi_2O_3 Coat-based Anode and Its Use for Electrochemical Decolorization of Crystal Violet, *The 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 2 - 7 September, Bologna, Italy, S14-053.
10. Miloš Kostić, Slobodan Najdanović, **Nena Velinov**, Miljana Radović, Jelena Mitrović, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2018) Removal of textile dye Reactive Blue 19 from water by new mesoporous metal sorbent, *25th Congress of chemists and technologists of Macedonia*, Proceedings 93 – 94, 19 - 22 September, Ohrid, Republic of Macedonia. ISBN 978-9989-760-16-7.

11. ***Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2018) Effect of Initial pH on the Removal of Textile Dye RB19 from Water by Lignocellulosic- Al_2O_3 Biosorbent, *3rd International Congress of Chemists and Chemical Engineers of Bosnia and Herzegovina*, 83, PP-CAM-01, 19-21 September, Sarajevo, Bosna i Hercegovina, , Print ISSN: 0367-4444, Online ISSN: 2232-7266

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M63 - 2)

1. **Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2012) Uticaj nižih karboksilnih kiselina na degradaciju tekstilne boje UV/ H_2O_2 procesom, *41. godišnja konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda "VODA 2012"*, 5-7. June, Divčibare, Serbia, 327-332.
2. **Nena Velinov**, Milica Petrović, Slobodan Najdanović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2014) Removal of Cr(VI) from water by *Lagenaria vulgaris* shell- ZrO_2 biosorbent, *51st Meeting of Serbian Chemical Society*, 5-7. June, Niš, Serbia, 63-66.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64 - 6)

1. ***Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2015) Effect of initial pH on the removal of DBS from water by *Lagenaria Vulgaris* shell- Al_2O_3 biosorbent, *7th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2015*, 09-12. June, Palić, Serbia, 381-382.
2. Slobodan Najdanović, **Nena Velinov**, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Milica Petrović, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2015) Synthesis of photocatalyst bismuth-citrate with sol-gel process for photocatalytic decolorization of textile dye RB19, *7th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2015*, 09-12. June, Palić, Serbia, 389-390.
3. ***Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2017) Kinetic and isotherm studies for cyprodinil biosorption from aqueous solution by LVB- Al_2O_3 , *12th Symposium "Novel Technologies and Economic Development"*, 20-21. October, Leskovac, Serbia, 138, ISBN 978-86-89429-22-0.
4. Miloš Kostić, Miljana Radović, Jelena Mitrović, **Nena Velinov**, Slobodan Najdanović, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2017) Biosorption of Cd(II) ions by plum kernel (*Prunus domestica*), *12th Symposium "Novel Technologies and Economic Development"*, 20-21. October, Leskovac, Serbia, 139, ISBN 978-86-89429-22-0.

5. ***Nena Velinov**, Jelena Mitrović, Milica Petrović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2018) Effect of power of ultrasound on the removal of cyprodinil from water by lignocellulosic-Al₂O₃ biosorbent; *8th Symposium „Chemistry and Environmental Protection - EnviroChem“*, Proceedings 187 – 188, 30. maj-1. Jun, Kruševac, Serbia. ISBN 978-86-7132-068-9.
6. Jelena Mitrović, Miljana Radović, Slobodan Najdanović, **Nena Velinov**, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2018) Photochemical degradation of textile dye C.I. Reactive Blue 19 in a continuous photoreactor by means of sulfate radicals, *8th Symposium „Chemistry and Environmental Protection - EnviroChem“*, Proceedings 49 – 50, 30. maj-1 June, Kruševac, Serbia. ISBN 978-86-7132-068-9.

9. Izjave autora

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

**СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА БИОСОРБЕНАТА НА
БАЗИ РАЗЛИЧИТИХ ЛИГНО-ЦЕЛУЛОЗНИХ МАТЕРИЈАЛА ХЕМИЈСКИ
МОДИФИКОВАНИХ ПОМОЋУ Al_2O_3**


која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивала на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредила ауторска права, нити злоупотребила интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 07.05.2019. године

Потпис аутора дисертације:



Нена Д. Велинов

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ
ОБЛИКА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

**СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА БИОСОРБЕНАТА НА
БАЗИ РАЗЛИЧИТИХ ЛИГНО-ЦЕЛУЛОЗНИХ МАТЕРИЈАЛА ХЕМИЈСКИ
МОДИФИКОВАНИХ ПОМОЋУ Al_2O_3**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предала за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 07.05.2019. године

Потпис аутора дисертације:



Нена Д. Велинов

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА БИОСОРБЕНАТА НА БАЗИ РАЗЛИЧИТИХ ЛИГНО-ЦЕЛУЛОЗНИХ МАТЕРИЈАЛА ХЕМИЈСКИ МОДИФИКОВАНИХ ПОМОЋУ Al_2O_3

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- 3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)**
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 07.05.2019. године

Потпис аутора дисертације:



Нена Д. Велинов