

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Milan D. Gorgievski

**Adsorpcija jona teških metala iz vodenih
rastvora korišćenjem pšenične slame
kao adsorbensa**

doktorska disertacija

Bor, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY BOR

Milan D. Gorgievski

**Adsorption of heavy metal ions from
aqueous solution using wheat straw as
an adsorbent**

Doctoral Dissertation

Bor, 2015

Komisija za pregled i odbranu

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

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

 Dr Milorad Cakić, redovni profesor
Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu

 Dr Dragana Živković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Datum odbrane:

Zahvalnost

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

Takođe, ogromnu zahvalnost dugujem i dr Velizaru Stankoviću (redovnom profesoru u penziji Tehničkog fakulteta u Boru) što mi je omogućio da se bavim ovom aktuelnom tematikom, a koji je svojim nesebičnim savetima, ali i primedbama i sugestijama, doprineo da se disertacija definiše i dobije svoju konačnu formu.

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

Zahvaljujem se i kolegici Dragani Božić, istraživaču saradniku Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor, na pomoći u eksperimentalnom delu disertacije kao i u delu tumačenja dobijenih rezultata.

Zahvalnost dugujem i dr Slađani Alagić, vanrednom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru, na pomoći na tumačenju rezultata FTIR analize ispitivanih uzoraka.

Mirjani Božić, Nevenki Petrović, kao i Renati Kovačević, sa Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor, se zahvaljujem na pomoći pri izvođenju dela eksperimentalnih analiza.

Kolegama sa Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, se zahvaljujem na urađenim FTIR analizama uzoraka pšenične slame.

Zahvalnost dugujem i kolegama sa Tehničkog fakulteta u Boru, dr Ljubiši Balanoviću kao i dr Ivani Marković, na urađenim SEM snimcima uzoraka pšenične slame.

Reči zahvalnosti upućujem i kolegicama, laborantima Radi Ilić i Javorki Stošić na pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dela disertacije.

Zahvaljujem se kolegama sa Katedre za pripremu mineralnih sirovina Tehničkog fakulteta u Boru, na pomoći oko pripreme uzoraka pšenične slame.

Tokom izrade disertacije bio sam stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, na projektu br. TR34024, pod nazivom „Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih, i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visoko kvalitetnih proizvoda“ i projektu br. III46010, pod nazivom „Razvoj novih inkapsulacionih i enzimskih tehnologija za proizvodnju biokatalizatora i biološki aktivnih komponenata hrane u cilju povećanja njene konkurentnosti, kvaliteta i bezbednosti“, i na tome se zahvaljujem rukovodiocima projekata prof dr Vlastimiru Trujiću, prof dr Pavlu Bugarskom, kao i prof dr Snežani Šerbuli.

Ogromnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima i sestri na stalnoj i bezrezervnoj podršci tokom izrade doktorske disertacije.

Na kraju, zahvalnost dugujem svojoj supruzi Tanji, čija ljubav, strpljenje, razumevanje i podrška su mi umnogome pomogli da završim doktorsku disertaciju, a sinu Luki za svaki osmeh i radost koji je uneo u naš život.

Milan

Rezime

U disertaciji su prikazani rezultati adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona iz sintetičkih rastvora korišćenjem pšenične slame kao adsorbensa. Eksperimenti adsorpcije su izvođeni u reaktoru sa mešanjem i u adsorpcionoj koloni. Izvršena je karakterizacija pšenične slame; određene su fizičke, hemijske i fizičko-hemijske osobine. Određen je sadržaj organskih materija u vodi od ispiranja slame destilisanom vodom na osnovu hemijske potrošnje kiseonika (HPK). Dobijena vrednost za HPK je iznosila $18 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$.

Određen je sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih metala, pre i nakon ispiranja slame destilisanom vodom, kao i nakon zasićenja datim jonima metala. Određen je i kapacitet izmene katjona (KIK) između slame i vodene faze, standardnom metodom jonske izmene sa NH_4Cl . Ukupni KIK iznosio je $1,86 \text{ mmol Me}^{z+}/\text{g}$ slame (Me^{z+} ovde predstavlja jone alkalnih i zemnoalkalnih metala). Na osnovu dobijenih rezultata za KIK dominantan jon u izmenjivom položaju je Ca^{2+} jon. Određena je tačka nultog naelektrisanja (pHzpc) pšenične slame, pri čemu je dobijena vrednost od 6,5 za koncentraciju $0,1 \text{ M KNO}_3$, odnosno 6,7 za koncentraciju $0,01 \text{ M KNO}_3$.

SEM analiza pšenične slame, pre i posle adsorpcije datih jona metala, ukazuje na jasne morfološke promene površine pšenične slame nakon adsorpcije. FTIR analiza pšenične slame pre i posle adsorpcije jona bakra, pokazala je da su O-H i C-O funkcionalne grupe u strukturi pšenične slame moguća mesta vezivanja Cu^{2+} jona.

Do porasta pH vrednosti rastvora, tokom ispiranja slame destilisanom vodom, dolazi usled prelaska H^+ jona iz vodene faze u strukturu slame, gde bivaju izmenjeni sa Ca^{2+} jonima. Porast provodljivosti rastvora, tokom ispiranja slame destilisanom vodom posledica je porasta koncentracije Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona u rastvoru koji se ispiranjem samoizlužuju i prelaze iz strukture slame u vodenu fazu.

Maksimalni kapacitet adsorpcije ($9,3 \text{ mg g}^{-1}$ slame) dobijen je za adsorpciju Pb^{2+} jona, dok je kapacitet adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona iznosio 5 mg g^{-1} , $2,5 \text{ mg g}^{-1}$ i $3,25 \text{ mg g}^{-1}$ slame, redom.

Do smanjenja pH vrednosti tokom adsorpcije Cu^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona dolazi usled

deprotonizacije funkcionalnih grupa u slami i prelaska H^+ jona u rastvor. Porast pH vrednosti rastvora tokom adsorpcije Ni^{2+} jona govori o tome da se paralelno sa adsorpcijom Ni^{2+} jona na slami odvija i adsorpcija H^+ jona.

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

Za opisivanje ravnoteže adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona na pšeničnoj slami najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima dali su Langmuir-ov i Temkin-ov model adsorpcione izoterme. Za opisivanje ravnoteže adsorpcije Pb^{2+} jona na slami, najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima dao je Temkin-ov model adsorpcione izoterme.

Za eksperimente adsorpcije u koloni, stepen adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona, pre dostizanja probojne tačke, je iznosio 99,4 %, 99,1 % i 99,65 %, redom. Stepen adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona iz ternarnog rastvora datih jona metala, pre dostizanja probojne tačke, je iznosio 99,2 %, 95 % i 90 %, redom.

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

Afinitet adsorbensa prema datom jonu metala je u korelaciji sa fizičko-hemijskim osobinama (jonski radijus, elektronegativnost, elektronska konfiguracija) datog jona metala.

Dobijeni rezultati ukazuju da se pšenična slama može uspešno koristiti kao jeftin, prirodni adsorbens za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora.

Ključne reči: teški metali, pšenična slama, adsorpcija, mehanizam adsorpcije, kinetika adsorpcije, izoterme adsorpcije

Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

Uža naučna oblast: Ekstraktivna metalurgija

UDK broj: 628.3:633.11(043.3)

66.067.8.081.3:669.018.674(043.3)

Abstract

The results of adsorption of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} ions from synthetic solutions by using wheat straw are presented in this dissertation. Physical, chemical and physico-chemical characterization of wheat straw was carried out. Chemical oxygen demand (COD) of rinsed water was determined prior to the adsorption experiments. The consumption of oxygen was $18 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

The content of alkali and alkaline-earth metals, before and after rinsing of wheat straw with water, and after loading the adsorbent with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} ions, was given. The cation exchange capacity (CEC) of alkali and alkaline-earth metals, exchanged in the reaction with NH_4Cl , was also determined. The determined total CEC of the wheat straw was $1.86 \text{ mmol Me}^{z+} \text{ g}^{-1}$ (Me^{z+} denotes exchanged alkali and alkaline earth metal ions). Based on the CEC results, the dominant ion in the exchangeable position is Ca^{2+} ion. The point of zero charge (pHzpc) was determined. The obtained value was 6.5 for 0.1 M KNO_3 , i.e., 6.7 for 0.01 M KNO_3 .

SEM analysis of wheat straw before and after adsorption of considered metal ions indicates, the obvious morphological changes of the wheat straw surface after adsorption of the metal ions. The FTIR spectra analysis of wheat straw before and after adsorption of Cu^{2+} ions revealed that O-H and C-O functional groups are possible sites for Cu^{2+} ions bonding.

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

The maximum adsorption capacity of 9.3 mg g^{-1} was achieved for Pb^{2+} ions, while the adsorption capacity for Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions was 5 mg g^{-1} , 2.5 mg g^{-1} and 3.25 mg g^{-1} , respectively.

Kinetics of adsorption was modelled by a pseudo-second order kinetic model

showing a very good fitting with experimental data for all the considered metal ions.

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

In the column experiments, the adsorption degree of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions, before reaching the breakthrough point, was 99.4 %, 99.1 % and 99.65 %, respectively. The adsorption degree of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from ternary solution, before reaching the breakthrough point, was 99.2 %, 95 % and 90 %, respectively.

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

The affinity of the adsorbent to a considered metal ion is correlated with the physico-chemical properties (ionic radius, electronegativity, electronic configuration) of a given metal ion.

The obtained results show that wheat straw can be successfully used as cheap, natural adsorbent for the adsorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} ions from aqueous solutions, containing few ppm of heavy metal ions.

Keywords: heavy metals, wheat straw, adsorption, adsorption mechanism, adsorption kinetics, adsorption isotherms

Scientific field: Metallurgical Engineering

Scientific subfield: Extractive Metallurgy

UDC number: 628.3:633.11(043.3)

66.067.8.081.3:669.018.674(043.3)

Sadržaj:

1. UVOD	1
1.1 Otpadne vode	1
1.2 Teški metali u vodama	4
1.3 Toksično dejstvo Cu, Ni, Zn i Pb na životnu sredinu	5
1.3.1.1 Bakar	5
1.3.1.2 Nikal.....	6
1.3.1.3 Cink.....	6
1.3.1.4 Olovo	7
1.4 Konvencionalne tehnologije prečišćavanja otpadnih voda	7
1.4.1 Hemijska precipitacija	8
1.4.2 Cementacija	8
1.4.3 Elektrolitičko dobijanje metala	9
1.4.4 Jonska izmena	9
1.4.5 Ekstrakcija tečno-tečno (solventna ekstrakcija)	9
1.4.6 Membranski procesi	10
2. TEORIJSKI DEO	11
2.1 Adsorpcija	11
2.2 Biomasa – pšenična slama kao obnovljivi izvor energije	13
2.3 Biosorpcija- novi pristup u tretmanu otpadnih voda	13
3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	15
4. CILJEVI ISTRAŽIVANJA	19
5. EKSPERIMENTALNI DEO	21
5.1 Hemikalije	21
5.2 Adsorbens	21
5.3 Fizička karakterizacija pšenične slame	22
5.3.1 Određivanje specifične površine	22
5.3.2 Određivanje sadržaja vlage	22
5.4 Hemijska karakterizacija pšenične slame	22
5.4.1 Određivanje hemijskog sastava	22
5.4.2 Ispiranje pšenične slame destilisanom vodom	23
5.4.3 Određivanje organskih materija u vodi od ispiranja slame destilisanom vodom	24
5.4.4 Određivanje kapaciteta izmene katjona (KIK) pšenične slame	25
5.5 Fizičko-hemijska karakterizacija pšenične slame	25
5.5.1 Određivanje tačke nultog naelektrisanja	25
5.5.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM mikroskopija)	27
5.5.3 Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR spektroskopija)	27
5.6 Adsorpcija Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ i Pb²⁺ jona na slami - postupak izvođenja eksperimenta	28

5.6.1	Adsorpcija u reaktoru sa mešanjem	28
5.6.2	Adsorpcija u koloni	29
5.6.3	Merne tehnike i metode analize	31
6.	REZULTATI I DISKUSIJA	32
6.1	Adsorpcija u reaktoru sa mešanjem	32
6.1.1	Promena pH vrednosti tokom ispiranja slame destilisanom vodom.....	32
6.1.2	Promena koncentracije Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ i Mg ²⁺ jona tokom ispiranja slame destilisanom vodom	33
6.1.3	Promena provodljivosti rastvora tokom ispiranja slame destilisanom vodom.....	34
6.1.4	Promena pH vrednosti sa vremenom tokom adsorpcije Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ i Pb ²⁺ jona	35
6.1.5	SEM analiza pšenične slame.....	36
6.1.6	FTIR analiza pšenične slame.....	40
6.1.7	Promena stepena adsorpcije sa vremenom za ispitivane jone metala.....	41
6.1.8	Kinetika adsorpcije	42
6.1.8.1	Kinetički model pseudo-drugog reda.....	43
6.1.8.2	Model međučestične difuzije	45
6.1.8.3	Elovich-ev kinetički model.....	46
6.1.9	Izoterme adsorpcije Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ i Pb ²⁺ jona na pšeničnoj slami.....	48
6.1.9.1	Langmuir-ov model adsorpcione izoterme.....	49
6.1.9.2	Freundlich-ov model adsorpcione izoterme.....	49
6.1.9.3	Temkin-ov model adsorpcione izoterme.....	50
6.1.9.4	Izoterme adsorpcije ispitivanih jona teških metala na pšeničnoj slami.....	50
6.2	Adsorpcija u koloni	60
6.2.1	Promena pH vrednosti sa vremenom tokom adsorpcije Cu ²⁺ , Ni ²⁺ i Zn ²⁺ jona	60
6.2.2	Određivanje probojnih krivih za adsorpciju Cu ²⁺ , Ni ²⁺ i Zn ²⁺ jona na pšeničnoj slami	61
6.2.3	Određivanje probojnih krivih za adsorpciju Cu ²⁺ , Ni ²⁺ i Zn ²⁺ jona iz ternarnog rastvora datih jona na pšeničnoj slami.....	63
6.3	Mehanizam adsorpcije	65
6.4	Uticaj fizičko-hemijskih osobina jona metala na adsorpciju datog jona	67
6.5	Tehnološki postupak procesa uklanjanja i valorizacije metala iz vodenih rastvora	68
7.	ZAKLJUČAK	71
8.	LITERATURA	75
9.	BIOGRAFIJA	85
10.	PUBLIKOVANI I SAOPŠTENI RADOVI IZ OKVIRA DISERTACIJE.....	87

1. UVOD

1.1 Otpadne vode

Razvoj ljudskog društva i uvođenje novih tehnologija, pored velikih pozitivnih efekata, doveli su i do zagađenja čovekove okoline – vazduha, vode i zemljišta. Jedan od najtežih oblika zagađenja je svakako zagađenje vode. Potrošnja vode za razne potrebe postaje sve veća, što ujedno dovodi i do porasta količina otpadnih voda. Ovakvim trendom porasta zagađenja voda, značajno se ugrožava čovekova životna sredina.

Otpadnim vodama se nazivaju sve one vode koje izlaze iz industrijskih postrojenja, rudnika, komunalnih postrojenja, i koje u sebi nose rastvorne ili suspendovane kontaminante, koji mogu da zagade površinske ili podzemne vodne resurse (Arsenijević, 2001). Kontaminati u otpadnim vodama mogu biti: suspendovane čestice, joni metala – katjoni ($\text{Hg}^+/\text{Hg}^{2+}$, Pb^{2+} , Pb^{4+} , Cd^{2+} , Be^{2+} , $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, Ag^+ , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$), joni metala – anjoni (CrO_4^{2-} , MnO_4^- , PtCl_4^{2-} , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_4^{2-} , $\text{Au}(\text{CN})_4^-$), joni nemetala – anjoni (NO_3^- , NO_2^- , CN^- , SCN^- , PO_4^{3-}), organska jedinjenja, mikroorganizmi, itd.

Prisutni kontaminati mogu značajno da zagade prirodne vodene tokove, ili da prodru do podzemnih vodenih rezervoara, trajno ih oštećujući. Kontaminati utiču na floru i faunu vodenih tokova, a preko njih i na ljude i njihovo zdravlje. Deponuju se u priobalju i odatle deluju na biljni i životinjski svet (Pacović, 1980).

Prema načinu i mestu postanka otpadne vode se dele na:

- industrijske,
- komunalne,
- poljoprivredne,
- rudničke
- radioaktivne

Industrijske otpadne vode su vrlo različite po količini i stepenu zagađenosti, zavisno od industrije iz koje dolaze. Materije koje zagađuju ove otpadne vode mogu da budu vrlo štetne i otrovne. Sastav i količina industrijskih otpadnih voda se veoma razlikuje i zavisi od porekla. Zbog neophodne zaštite životne sredine teži se, što je

moguće više, da se industrijske otpadne vode ne prerade samo delimično, već potpuno, kako bi mogle da se ispuste u recipijent. Na taj način voda može opet da se vrati u proizvodni proces ili u sistem vodosnabdevanja. U procesu proizvodnje, otpadne vode nastaju uglavnom u različitim fazama tehnoloških procesa, od pranja reaktora i proizvodnih prostorija. Otpadne vode se prečišćavaju fizičkim, hemijskim i biološkim metodama, do kvaliteta za recirkulaciju, ili ispuštanja u prirodni vodotok.

U zavisnosti od prirode i koncentracije zagađivača koje sadrže, industrijske otpadne vode dele se na:

- otpadne vode koje sadrže visoku koncentraciju organskog zagađenja (prehrambena industrija, proizvodnja celuloze, rafinerije nafte, itd.)
- termički zagađene otpadne vode (proizvodnja energije, proizvodnja gvožđa i čelika).

Prema hemijskom poreklu, štetne komponente u industrijskim otpadnim vodama dele se na (Kostić-Gvozdrenović & Ninković, 1997):

- mineralne (neorganske) kojih ima u otpadnim vodama mašinske i metalurške industrije, neorganske hemijske tehnologije, pri proizvodnji mineralnih đubriva i dr., i
- organske, koje su prisutne u otpadnim vodama pogona za preradu mesa, riba, mleka, celuloze, nafte, gasa, uglja, itd.

Da bi se odredio odgovarajući način prečišćavanja industrijske otpadne vode potrebno je poznavati:

- kvalitativne i kvantitativne karakteristike otpadnih voda, to jest, količinu vode koja treba da se tretira u određenom vremenu i vrste štetnih primesa u njima;
- vrstu i stepen štetnog delovanja otpadnih voda na recipijent i potreban stepen prečišćavanja;
- način i metod prečišćavanja, uz eksperimentalnu proveru mogućnosti dostizanja potrebnog efekta prečišćavanja.

Različite industrije ispuštaju različite, za njih karakteristične, otpadne vode. To su pre svega: bazna hemijska industrija – organska i neorganska; industrija

građevinskog materijala; farmaceutska i prehrambena industrija; reciklažne tehnologije; tekstilna industrija, itd. Posebno značajni zagađivači su: rudnici metala i nemetala; ekstraktivna metalurgija; prerađivačka metalurgija teških metala i legura; elektronska industrija.

Komunalne otpadne vode su vode korišćene u domaćinstvu. One sadrže zagađujuće supstance kao što su: ljudske izlučevine, sapuni, deterdženti, papir, masti i ulja, itd. Najveći broj zagađujućih supstanci je organskog porekla. Otpadne vode od ljudi i životinja mogu da budu veoma opasne jer mogu da izazovu bakteriološku zagađenost vode. Kako ove vode potiču od izlučevina, od umivanja, kupanja, organskih otpadaka hrane, one sadrže veliki broj mikroorganizama. Osim otpadnih voda iz domaćinstva u kanalizaciji se mogu naći mnogi drugi zagađujući elementi i jedinjenja koja potiču od različitih zanatskih radnji, radionica i industrija, itd.

Zagađujuće materije sa poljoprivrednih površina su uglavnom otpadne i procedne vode, a naročito kolektorske i drenažne vode zalivnih površina. Ove površine često zagađuju površinske i podzemne vode. Sa kolektorskim i drenažnim vodama u vode dospevaju mineralne i organske materije kao i sredstva za zaštitu biljaka (Jakovljević & Pantović, 1991). Do zagađenja površinskih voda dolazi i spiranjem zemljišta sa poljoprivrednih površina koja su tretirana đubrivom i pesticidima. Od njih u vode dospevaju velike količine raznih metala kao što su olovo, arsen, selen, kadmijum, živa, a iz đubriva azot i fosfor.

Poljoprivredni objekti za uzgoj stoke kao i za preradu mesa svoje otpadne vode, a sa njima često i čvrste otpatke izbacuju u okolne vodotokove. Na ovaj način dolazi do velikog bakteriološkog zagađenja.

Radioaktivne otpadne vode uglavnom potiču iz atomskih reaktora, medicinskih i naučno-istraživačkih instituta. Radiokativnost otpadnih voda povezana je sa radom nuklearnih centrala i otpadnih voda rudnika minerala urana (Kolomejceva-Jovanović, 2010).

Radioaktivno zagađivanje može biti izazvano prisustvom u vodi radioaktivnih elemenata prirodnog ili veštačkog porekla. Najveću opasnost predstavljaju produkti raspadanja jezgara teških metala koji nastaju pri nuklearnim eksplozijama (Jakovljević & Pantović, 1991).

1.2 Teški metali u vodama

Pod teškim metalima, podrazumeva se niz metala, najčešće velike gustine, koji uglavnom pripadaju grupi prelaznih elemenata periodnog sistema. Može se reći da su teški metali oni metali čija je gustina veća od 5 g/cm^3 (Srivastava & Majumder, 2008). Najčešće prisutni teški metali u otpadnim vodama su: Cu, Mn, Bi, Cd, Zn, Hg, Pb, Ni, itd. Teški metali u vodu dolaze imisijama iz vazduha i otpadnim vodama iz industrijskih procesa, pa preko zemljišta dospevaju u biljke i na taj način direktno ugrožavaju život ljudi.

Oslobađanje toksičnih metala u životnu sredinu je ozbiljan svetski problem, prouzrokovan ubrzanim industrijskim i tehnološkim razvojem.

Brojna industrijska postrojenja emituju teške metale sa svojim otpadnim vodama, gasovima i čvrstim otpadom. To su u prvom redu rudnici uglja, metaličnih sirovina i postrojenja za preradu i koncentrisanje takvih ruda, ekstraktivna i prerađivačka metalurgija obojenih metala, elektronska industrija, industrija boja, fitofarmacija, drvna industrija, itd. (Pérez-López i dr., 2007). Pored ovih „zagađivača“, rudničke vode koje potiču iz aktivnih, ili zatvorenih rudnika, predstavljaju danas jedan od značajnih ekoloških problema (Pérez-López i dr., 2007). Ove vode sadrže u sebi manju, ili veću količinu jona teških metala: Cu, Mn, Bi, Cd, Zn, Hg, Pb, Ni i ostale jone, ponekad u značajno visokoj koncentraciji, koja prelazi nekoliko stotina puta maksimalno dozvoljenu koncentraciju (MDK) opasnih materija u vodi (Pravilnik o opasnim materijama u vodama, 1982, Sl. glasnik SRS, br. 31/82). Većina pomenutih jona metala je vrlo toksična; neki su kancerogeni, imaju svojstvo bioakumulacije u tkivima, tako da ulaze u lanac ishrane, na čijem se kraju nalazi čovek, kao krajnji konzument.

Jednako opasni izvori teških metala su odlagališta jalovine iz rudnika, ili drugi čvrsti otpad koji ih sadrži. Sulfidni minerali teških metala iz takvih otpada spontano oksidišu i bivaju prevedeni u rastvorni oblik, pa se joni teških metala sa procednim vodama transportuju do površinskih, ili podzemnih voda, ili prodiru u zemljište, a odatle opet dospevaju bilo u površinske vodotokove ili rezervoare podzemnih voda.

Joni teških metala u rudničkim vodama, od površinskih kopova i rudnika sa

podzemnom eksploatacijom, nastaju pre svega spontanom bio- ili hemijskom oksidacijom sulfidnih minerala koji bivaju dalje izluženi atmosferalijama. Povećana kiselost rudničkih voda je takođe posledica oksidacije pirita pomoću dva simultana mehanizma - hemijske i biohemijske oksidacije (Gorgievski i dr., 2009).

Podjednako opasni izvori teških metala su deponije formirane tokom iskopavanja rude, uglavnom u blizini napuštenih ili aktivnih rudnika; flotacijska jalovina i drugi slični čvrsti otpad, koji sadrži različite minerale teških metala. Ovakav čvrsti otpad izložen atmosferalijama će generisati, kroz dugi niz godina, jone teških metala, što predstavlja ogromnu dugoročnu pretnju za životnu sredinu, zagađujući na taj način zemljište i vodotokove.

1.3 Toksično dejstvo Cu, Ni, Zn i Pb na životnu sredinu

Toksično dejstvo teških metala zavisi od hemijskog sastava i funkcionalne organizacije ćelije živih bića. Pošto ćelije imaju složen hemijski sastav, nemoguće je u svakom slučaju odrediti tačno dejstvo teških metala.

Ljudi i životinje izloženi su dejstvu teških metala uglavnom putem vode, hrane i vazduha. Toksičnost pojedinih teških metala zavisi od količine unosa, njihovih hemijskih i fizičkih osobina, uslova sredine, genetske predispozicije jedinke, itd.

Resorpcija teških metala može biti preko kože, digestivnog trakta ili respiratornih organa. Nakon resorpcije teški metali dospevaju u krv i raznose se do ćelija tkiva i organa.

1.3.1.1 Bakar

Bakar spada u neophodne mikroelemente, pri čemu igra važnu ulogu u biološkim procesima živih organizama. U prirodi se pretežno javlja u obliku sulfidnih ruda: halkopirit, halkozin i kovelin. Osim sulfidnih ruda bakar se nalazi i u obliku oksida kao što je kuprit, zatim hidroksid-karbonata (malahit i azurit).

Bakar kao esencijalni element u čovekovom organizmu nalazi se u malim količinama u različitim ćelijama i tkivima, sa najvećom koncentracijom u jetri, bubrezima, slezini, srcu, plućima, želucu, kosi i noktima (Turnlund i dr., 1998).

Visoke koncentracije bakra u pitkoj vodi u oblasti topionica bakra mogu dovesti kod dece do toksičnog sindroma tzv. "ružičasta bolest" (Kolomejceva-Jovanović, 2004). Kod čoveka bakar stimuliše funkciju koštane srži i ulazi u sastav niza fermenata. Nedostatak bakra u ljudskom organizmu dovodi do poremećaja vezivnog tkiva, povećava predispoziciju ka bronhijalnoj astmi, a takođe narušava menstrualnu funkciju kod žena (Kolomejceva-Jovanović, 2004). Unošenje većih količina bakra izaziva iritaciju sluzokože, oštećenje kapilara, jetre i bubrega (Ahmaruzzaman, 2011).

1.3.1.2 **Nikal**

Nikal je beli, srebrnasto sjajni metal koji se lako polira, zavaruje, valja i izvlači u žice. Nikal pripada glavnim elementima koji poboljšavaju svojstva čelika. Dodatak nikla poboljšava čvrstinu čelika i njihov viskozitet. Pored legiranja nikal se najčešće koristi za poniklovanje drugih metala. Ponikluju se delovi različitih mašina, a naročito hirurški instrumenti i pribor (Vračar, 2010). Otporan je na atmosferske uslove, baze i mnoge organske materije. Posebno opasno jedinjenje nikla je nikal-karbonil, čije su pare otrovne i koje izaziva teška akutna trovanja (Arandžević & Jovanović, 2009).

Nikal je relativno netoksičan u količinama koje se unose pri normalnoj ishrani hranom i vodom. U povećanim koncentracijama može izazvati promene u respiratornom traktu sa pojavom tumora, a takođe i promene na koži.

1.3.1.3 **Cink**

Cink je zahvaljujući svojim osobinama našao raznovrsnu primenu, u prvom redu za pocinkovanje čeličnih limova i cevi (radi zaštite od korozije), u obliku raznih legura i jedinjenja (mesing, bronz, antifriktione legure, itd.). (Vračar, 2010).

Primarna uloga cinka je u regulisanju rasta ćelija i u procesu ćelijske replikacije. Jetra, bubrezi, kosti, prostata i mišići su tkiva u ljudskom organizmu najbogatija cinkom. Deficit cinka u organizmu praćen je smanjenjem apetita, anemijom, alergijskim reakcijama, naglim smanjenjem telesne težine (Kolomejceva-Jovanović, 2004). Simptomi trovanja cinkom su najčešće: neprijatan ukus, mučnina, povraćanje, ukočenost, vrtoglavica, bolovi u mišićima, anemija, unutrašnja krvarenja. Iz organizma cink se izlučuje preko digestivnog trakta, mokraćom i preko kože.

1.3.1.4 Olovo

Olovo se najviše koristi u hemijskoj industriji, za proizvodnju pigmenata, u automobilskoj industriji, u proizvodnji akumulatora, baterija, fotografskih materijala, šibica i eksploziva (Šećerov- Sokolović & Sokolović, 2002).

Zagađenjem vazduha, vode i zemljišta olovo može doći u lanac ishrane putem namirnica biljnog i životinjskog porekla. Deponuje se najvećim delom u kostima, zatim u jetri, bubrezima, slezini, nervnom tkivu i mišićima. Grupe koje su najosjetljivije na duže unošenje olova su bebe i deca do 6 godina starosti.

Nakon unošenja u organizam olovo ispoljava toksični efekat na jetru, bubrege i mozak. Nivo olova u krvi je direktan pokazatelj njegove toksičnosti. U uslovima visoke kontaminiranosti, dospelo olovo u tkiva ljudi i životinja nakuplja se u jetri, bubrezima i kostima, izazivajući zdravstvene smetnje, pa čak i smrt.

Olovo u kostima doprinosi razvoju osteoporoze (Kaličanin i dr., 2004). Simptomi akutnog trovanja olovom su bolovi u abdomenu, mučnina, gubitak apetita, zamor, nedostatak koncentracije, nesаница, halucinacije, vrtoglavica, glavobolja, artritis. Dugotrajna izloženost niskim koncentracijama olova dovodi do mentalne retardacije, psihoze, hiperaktivnosti, gubitka težine, paralize. Anemija može biti jedan od znakova trovanja olovom. Povećano prisustvo ovog metala pripisuje se, u nekim slučajevima, i pojavi hipertenzije, srčane aritmije, malignim promenama u digestivnom traktu, plućima i bubrezima.

1.4 Konvencionalne tehnologije prečišćavanja otpadnih voda

Problem uklanjanja i recikliranja metala iz otpadnih voda je veoma složen. Postoji čitav niz različitih otpadnih voda koje sadrže različite jone metala, u različitim valentnim stanjima. Takođe su različite koncentracije jona u ovim vodama i različite pH vrednosti. Razlike postoje i u količini otpadnih voda koje treba procesuirati, kao i u zahtevima za stepenom uklanjanja pojedinih jonskih vrsta – za njihovom čistoćom na izlazu iz postrojenja.

Učinjeni su i čine se brojni pokušaji od strane naučnika širom sveta za prečišćavanje otpadnih voda sa niskim koncentracijama jona metala, primenom

konvencionalnih tehnologija (Jüttner i dr., 2000).

U konvencionalne tehnologije za prečišćavanje otpadnih voda koje se koriste na industrijskom nivou, bilo za kolektivno ili selektivno uklanjanje jona metala spadaju:

1.4.1 Hemijska precipitacija

Hemijska precipitacija predstavlja taloženje jona metala u obliku slabo rastvornog jedinjenja, najčešće hidroksida, ali u nekim slučajevima u obliku slabo rastvorne soli - sulfida, sulfata, ili karbonata. Pri tome nastaje određena količina mulja koji je sam po sebi opasan jer može doći do spontanog rastvaranja precipitata i nekontrolisanog odliva tako dobijenih jona ponovo u okolinu, pa krajnje deponovanje ovakvih muljeva predstavlja poseban inženjerski i ekološki problem.

1.4.2 Cementacija

Cementacija predstavlja proces izdvajanja iz rastvora jona jednog metala drugim metalom. Pri tome metal koji se taloži (cementni metal) prelazi iz jonskog u atomsko, a metal kojim se taloži (cementacioni metal) iz atomskog u jonsko stanje. Metali koji se izdvajaju iz rastvora procesom cementacije obično nisu kompaktni, već imaju igličastu, dendritnu strukturu, koja je određena uslovima kristalizacije. Na površini cementacionog metala postoje anodne i katodne površine. Anodne površine su mesta na kojima se odigrava proces oksidacije cementacionog metala, a katodne površine su one na kojima se odigravaju procesi redukcije. Redukuju se pre svega joni cementnog metala, što je željena reakcija, ali je moguća i redukcija jona vodonika, koja je štetna s aspekta iskorišćenja cementacionog metala, kinetike posmatranog procesa i drugih mogućih efekata. Cementacija se najčešće koristila za dobijanje bakra iz lužnih i otpadnih rastvora ekstraktivne metalurgije bakra.

Ostale tehnologije koje obuhvataju metode separacije i koncentrisanja jona metala kao što su: elektrolitičko dobijanje metala (electrowinning), jonska izmena, adsorpcija, solventna ekstrakcija, te dijaliza, elektrodijaliza i druge membranske tehnike su takođe u industrijskoj upotrebi, kao jedan od načina selektivnog uklanjanja i koncentracije jona metala iz otpadnih voda (Fenglian & Wang, 2011). Većina ovih tehnologija daju kao krajnji proizvod koncentrovani rastvor jednog ili više jona metala,

koji se mora dalje tretirati, kako bi se dobio odgovarajući bilo komercijalni, ili ekološki prihvatljiv proizvod.

1.4.3 Elektrolitičko dobijanje metala

Elektrolitičko dobijanje metala (electrowinning, eng.) predstavlja proces izdvajanja metala iz rastvora elektrolitičkim putem. Čistoća dobijenog metala, u prvom redu, zavisi od čistoće polaznog rastvora, kao i od uslova pod kojima se proces elektrolize izvodi (Pacović, 1980). Danas se u svetu elektrohemijским postupkom proizvodi više od dvadeset različitih metala. Po proizvedenoj količini daleko ispred svih nalazi se aluminijum, čija godišnja svetska proizvodnja iznosi $2 \cdot 10^7$ tona (Zečević i dr., 2001).

1.4.4 Jonska izmena

Metode jonske izmene primenom jonoizmenjivačkih smola se široko primenjuju, posebno za uklanjanje jona plemenitih metala iz veoma razblaženih rastvora (Tenorio & Espinosa, 2001). Jonska izmena predstavlja proces pri kome se određena jonska ili molekulska vrsta transferuje iz vodene faze i biva imobilisana na odgovarajućem jonoizmenjivaču. Pri tome se odigrava hemijska reakcija između jona i jonoizmenjivača. Najširu praktičnu primenu našli su joniti na bazi sintetičkih smola koji se nazivaju jonoizmenjivačkim smolama.

1.4.5 Ekstrakcija tečno-tečno (solventna ekstrakcija)

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

elektrolitičko hromiranje, itd.

1.4.6 Membranski procesi

Različiti membranski procesi se takođe veoma često primenjuju za prečišćavanje otpadnih voda, naročito za izdvajanje soli iz rastvora, pri čemu se dobija odgovarajuća kiselina i hidroksid koji se mogu ponovo vratiti u proces (Judd & Jefferson, 2003). Koriste se i za separaciju ulja iz emulzija bez upotrebe hemikalija; moguće je izvršiti regeneraciju rastvora kiselina i omogućiti njihovu ponovnu upotrebu. Membranski procesi se koriste i za uklanjanje pesticida, boja, raznih organskih komponenata iz voda, mikroorganizama, za potrebe dezinfekcije, ili sterilizacije (Šećerov- Sokolović & Sokolović, 2002).

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Adsorpcija

Adsorpcija predstavlja difuzionu operaciju kojom se iz gasne ili tečne faze uklanja jedna ili više komponenata pomoću čvrstih poroznih materijala, koji se nazivaju adsorbensi. Supstanca koja se koncentriše, ili adsorbuje naziva se *adsorbat*, dok se čvrsta faza na kojoj se vrši adsorpcija naziva *adsorbens*.

Da li će, i u kojoj meri neka supstanca da se adsorbuje zavisi od adsorpcione sposobnosti adsorbensa, pod čime se podrazumeva koncentracija te supstance po jedinici mase ili zapremine adsorbensa. Adsorpciona sposobnost zavisiće, pored vrste komponente koja se adsorbuje i od temperature na kojoj se odigrava adsorpcija i koncentracije adsorbata (Stanković, 1998).

U zavisnosti od sila koje definišu proces adsorpcije i od prirode veza koje se uspostavljaju između adsorbata i adsorbensa, razlikuju se sledeći tipovi adsorpcije: fizička (fizisorpcija) i hemijska (hemisorpcija).

Fizička adsorpcija rezultat je delovanja Vandervalsovih sila kohezije. Kod ovog tipa adsorpcije, adsorbovani molekul nije fiksiran za jedno mesto, pa je moguće njegovo kretanje po aktivnoj površini. Fizička adsorpcija zavisi od hemijske građe adsorbata i adsorbensa.

Kod *hemijske adsorpcije* adsorbat stupa u hemijsku vezu sa adsorbensom. Ovaj tip adsorpcije odlikuje se jonskim ili kovalentnim vezama između adsorbensa i adsorbata. Zavisi od prisustva funkcionalnih grupa koje mogu hemijski reagovati, pri čemu molekul nije slobodan za kretanje po aktivnoj površini.

Najčešće primenjivani adsorbensi u industriji su: aktivni ugalj, silikagel, zeoliti, a u novije vreme tzv. „low-cost“ adsorbensi (piljevina različitih vrsta drveta, slama različitih žitarica, ljuske pirinča, ljuske oraha, ljuske lešnika, stabljike i lišće različitih vrsta biljaka, itd.).

Pošto je najčešći korišćeni adsorbent - aktivni ugalj, slabo polaran, on nije dovoljno efikasan za adsorpciju teških metala iz vode, pa se čine brojni pokušaji

njegove modifikacije u cilju povećanja kapaciteta prema datom jonu metala (Mugisidi & Ranaldo, 2011).

U nekim slučajevima, kada su adsorbovani joni izuzetno vredni, ili veoma opasni, umesto desorpcije se vrši spaljivanje zasićenog aktivnog uglja, luženje dobijenog pepela i tretman lužnog rastvora radi valorizacije metala sadržanih u njemu.

Adsorpcija se najčešće koristi za prečišćavanje pećnih gasova, za uklanjanje određenih anjona ili katjona iz rastvora, za uklanjanje fenola, organskih pesticida, itd (Šećerov- Sokolović & Sokolović, 2002).

Sve gore nabrojane konvencionalne metode za prečišćavanje otpadnih voda od jona teških metala ne daju uvek zadovoljavajuće rezultate u pogledu:

- često nedovoljnog stepena uklanjanja jona teških metala;
- potrebe za prekomernom količinom hemikalija, koje se troše u procesu prečišćavanja, te značajnih operativnih troškova prerade;
- nastajanja znatnih količina mulja i potrebe za njegovim daljim servisiranjem;
- visokih troškova investicionih ulaganja u nekim slučajevima; nedobijanja

komercijalnog, ili ekološki prihvatljivog proizvoda, pa se postavlja zahtev za dodatnom preradom dobijenog proizvoda prečišćavanja vode, što poskupljuje ceo proces.

Postojeći procesi imaju svojih ograničenja u pogledu prečišćavanja, tako da ne postoji jedan univerzalni tehnološki postupak primenljiv na sve otpadne vode. Zbog svih ovih razloga se intenzivno radi na iznalaženju bilo efikasnijeg, bilo jeftinijeg tehnološkog postupka prečišćavanja otpadnih voda sa niskim sadržajem jona teških metala u sebi. Kao jedna od alternativa postojećim tehnologijama prečišćavanja otpadnih voda ispituje se i razvija proces adsorpcije jona metala iz vodenih rastvora primenom prirodnih adsorbenasa – biosorpcija.

2.2 Biomasa – pšenična slama kao obnovljivi izvor energije

Pojam “biomasa” predstavlja ukupnu masu živih organizama u jednoj životnoj zajednici, u određenom trenutku. Predstavlja biorazgradivu materiju nastalu u poljoprivredi, šumarstvu, i domaćinstvima, koja obuhvata: biljke i delove biljaka; ostatke iz poljoprivredne proizvodnje (slama, kukuruzovina, koštice i ljuske); ostatke životinjskog porekla nastale u poljoprivredi (izmet); ostatke iz šumarstva (ostaci pri seči šuma); biorazgradive ostatke u prehrambenoj i drvenoj industriji koji ne sadrže opasne supstance (Akcioni plan za biomasu 2010-2012, Sl. glasnik RS, br. 56/2010).

Srbija raspolaže relativno velikim potencijalima biomase, koja nastaje kao “višak” u primarnoj poljoprivrednoj proizvodnji. Procenjeno je da se svake godine u Srbiji proizvede biomase u ratarstvu u količini od preko 12,5 miliona tona, od čega se pšenične slame proizvede oko 2 miliona tona (Igić i dr., 2013). Ako se uzme u obzir da se trećina otpadne biomase može koristiti u energetske svrhe, procenjuje se da je energetski potencijal pšenične slame oko 5.300 TJ godišnje, odnosno oko 130 hiljada tona ekstra lakog ulja za loženje (Nakomčić-Smaragdakis i dr., 2014).

Jasno je da pšenična slama, kao važan obnovljivi izvor energije, predstavlja značajan energetski potencijal u Srbiji. Međutim, u ovoj disertaciji, sagledaće se i drugi aspekt primene pšenične slame - kao adsorbensa, za adsorpciju jona teških metala iz vodenih rastvora.

2.3 Biosorpcija- novi pristup u tretmanu otpadnih voda

Adsorpcija jona metala iz vodenih rastvora korišćenjem prirodnih adsorbenasa naziva se *biosorpcija*. Biosorpcija se može definisati kao sposobnost određenih biomolekula (ili tipova biomase) da svojim funkcionalnim grupama vezuju, ili iz vodenih rastvora koncentrišu jone metala ili druge molekule (Volesky, 2007; Sud i dr., 2008). Biosorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora je novi, još uvek u razvoju proces, koji se, na laboratorijskom nivou, pokazao efikasnim za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora (Febrianto i dr., 2009). Može se reći da biosorpcija može postati alternativa postojećim konvencionalnim tehnologijama za prečišćavanje

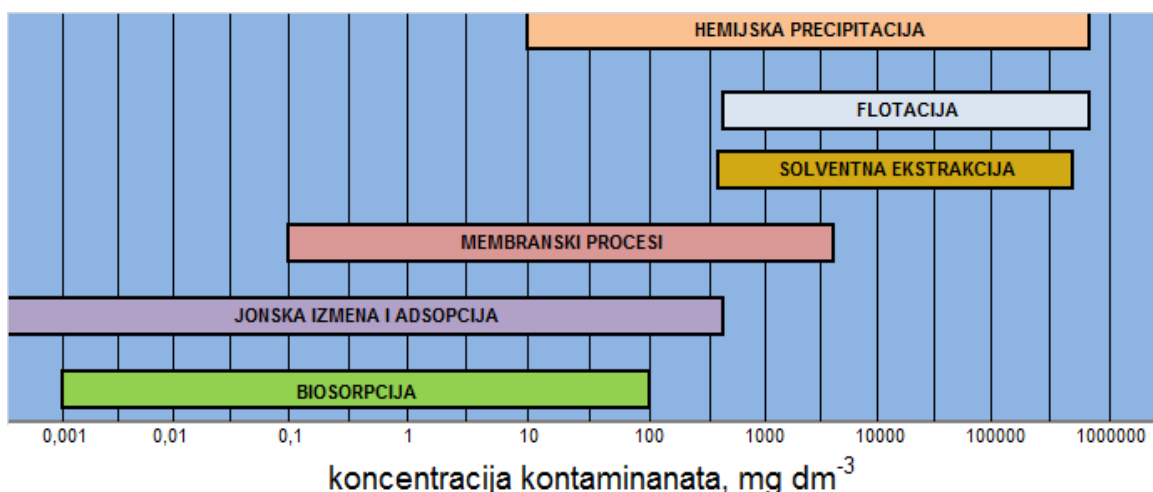
industrijskih otpadnih voda, posebno onih sa niskim sadržajem jona teških obojenih metala (Stanković i dr., 2009; Veglio & Beolchini, 1997).

Glavna prednost biosorpcije u odnosu na konvencionalne metode prečišćavanja, pored njene efikasnosti u uklanjanju jona metala iz vodenih rastvora, je dostupnost i cena ovakvih adsorbenasa, koji su najčešće otpadni proizvod bilo agrara, ili prehrambene, odnosno drvne industrije i, veoma često, imaju malu ili nikakvu ekonomsku vrednost, pa se u relevantnoj literaturi nazivaju „low-cost“ adsorbensi (Wang & Chen, 2006; Bailey i dr., 1999; Kratochvil & Volesky, 1998).

Biosorpcija, kao alternativa postojećim konvencionalnim tehnologijama, bila je i još uvek je predmet interesovanja naučnika sa ciljem da se komercijalni adsorbensi zamene možda nešto manje efikasnijim, ali zato mnogo jeftinijim prirodnim adsorbensima.

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

Na slici 1 prikazani su dometi pojedinih tehnologija za prečišćavanje otpadnih voda u zavisnosti od koncentracije kontaminanata u njima. Može se videti sa slike, da se biosorpcija, kao alternativa postojećim konvencionalnim tehnologijama, može uspešno primeniti u opsegu koncentracije kontaminanata od nekoliko ppm pa sve do 100 mg dm^{-3} .



Slika 1. Dometi pojedinih tehnologija u zavisnosti od koncentracije kontaminanata u otpadnim vodama (Stanković, V., *Uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda. Predavanje po pozivu od strane Saveza inženjera kemije Hrvatske, Zagreb, 2014*).

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

U literaturi ima brojnih primera upotrebe tzv. „low-cost“ adsorbenasa kao što su: ljuške oraha i lešnika (Volesky & Holan, 1995; Ngah & Hanafiah, 2008), koštice masline (Fiol i dr., 2006), ljuške kikirikija, ljuške pirinča, otpaci pri preradi kafe i čaja (Witek-Krowiak & Szafran, 2011; Lu i dr., 2009), paprat (Ho i dr., 2004), i drugi slični biljni otpadni materijali (Gaballah & Kilbertus, 1998).

Posebno interesantna grupa biosorbenata su otpadni materijali i nus-proizvodi drvne industrije, kao što su kora drveta i piljevina (Shukla i dr., 2005). Ovi otpadni materijali proizvode se u ogromnim količinama pri eksploataciji i preradi drveta i njihovo odlaganje predstavlja u nekim slučajevima ekološki problem, pa se kao jedno od rešenja nameće njihova upotreba kao adsorbenasa za adsorpciju pre svega jona teških metala iz otpadnih voda. Piljevina različitih vrsta drveća kao što su: javor, hrast i jela, topola, bor, orah, bukva, mango i drugo, više ili manje egzotično drveće, zavisno od zemlje u kojoj su eksperimenti realizovani, su predmet novijeg interesovanja brojnih naučnika (Yu i dr., 2000; Larous i dr., 2005; Yu i dr., 2001; Šćiban i dr., 2007; Ajmal i dr., 1998; Acar & Eren, 2006; Šćiban i dr., 2006; Gupta & Babu, 2009; Taty-Costodes i dr., 2003; Srinivasa Rao i dr., (2007); Božić i dr., 2009; Božić i dr., 2013). Kao vodena faza, uglavnom su korišćeni sintetički rastvori različitih jona (Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{4+} and Zn^{2+}), koji su poslužili kao model-sistem pri ispitivanju adsorpcionih sposobnosti piljevine prema datim jonima.

Pored piljevine različitih vrsta drveća, slama različitih žitarica se takođe pokazala kao potencijalno efikasan adsorbens za adsorpciju jona metala iz vodenih rastvora. Pšenična slama je posebno atraktivna za istraživanje, zbog mogućnosti da imobilise u sebi jone teških metala, kao i zbog svoje rasprostranjenosti i lake dostupnosti.

(Robinson i dr., 2002) ispitivali su uticaj modifikacije ljuške ječma, kukuruza i pšenične slame na adsorpciju tekstilne boje. Sva tri adsorbensa su prethodno tretirana vodenom parom, NaOH i NH_4OH . Netretirana pšenična slama (kontrolni uzorak) imala je kapacitet oko $2,6 \text{ mg/dm}^3$. Rezultati su pokazali, da se modifikacijom pšenične slame, kapacitet slame u odnosu na kontrolni uzorak povećao za oko 2 puta.

Ista grupa autora (Robinson i dr., 2002a) ispitivala je adsorpciju tekstilne boje

korišćenjem voćnog kljuka jabuke i pšenične slame kao adsorbensa. Rezultati su pokazali da se pri istim uslovima (količina adsorbensa, veličina čestica) voćni kljuk jabuke pokazao kao bolji adsorbens u odnosu na pšeničnu slamu sa stepenom adsorpcije od oko 81 %.

(Gong i dr., 2008) ispitivali su kinetiku i termodinamiku adsorpcije katjonskih boja (metil plavo i kristalno ljubičasto) na pšeničnoj slami prethodno esterifikovanoj limunskom kiselinom. Nakon modifikacije, maksimalni stepen adsorpcije iznosio je preko 95 % pri pH = 4.

(Batzias i dr., 2009) ispitivali su adsorpciju metil plavog i metil crvenog na netretiranoj i modifikovanoj pšeničnoj slami sa 1,8 M H₂SO₄. Rezultati su pokazali da modifikovana pšenična slama bolje adsorbuje metil plavo i metil crveno. Razlog tome je što predtretmanom pšenične slame dolazi do uklanjanja hemiceluloze čime se „otvaraju“ pore u lignoceluloznoj strukturi adsorbensa i na taj način povećava njegova specifična površina.

(Wang i dr., 2012) ispitivali su adsorpciju U⁶⁺ jona na pšeničnoj slami. Rezultati su pokazali da se modifikacijom pšenične slame sa NaOH postiže veći stepen adsorpcije U⁶⁺ jona.

„Umrežavanjem“ pšenične slame sa amino grupama, dobijen je novi adsorbens za adsorpciju fosfata i Cr⁶⁺ jona iz vodenih rastvora. Stepen uklanjanja fosfata je iznosio 98,1 %, a Cr⁶⁺ jona 74,8 % (Xu i dr., 2001).

(Zhang i dr., 2011a) ispitivali su adsorpciju metil plavog na nemodifikovanoj i modifikovanoj pšeničnoj slami sa NaOH u adsorpcionoj koloni. Rezultati su pokazali da je kapacitet nemodifikovane pšenične slame iznosio 23,1 mg g⁻¹ pri pH = 7, dok je kapacitet modifikovane pšenične slame bio 10 puta veći i iznosio oko 230 mg g⁻¹ pri istoj pH vrednosti rastvora. (Zhang i dr., 2012) ispitivali su adsorpciju metil oranža i azo-boja na pšeničnoj slami prethodno modifikovanoj reakcijom esterifikacije. Maksimalni kapacitet metil oranža i azo-boja na tako modifikovanoj pšeničnoj slami iznosio je 300 mg g⁻¹ i 950 mg g⁻¹, redom.

Neki od literaturnih podataka adsorpcije različitih jona na pšeničnoj slami dati su i u tabeli 1.

Tabela 1. Adsorpcija određenih jonskih vrsta korišćenjem pšenične slame kao adsorbensa – literaturni podaci

Jon	% AD	q (mg g ⁻¹)	pH	Referenca
Zn ²⁺ Ni ²⁺	55 48	/ /	4-7 4-7	(Doan & Lohi, 2008)
Cu ²⁺	/	7,05	5	(Wu i dr., 2009)
Cd ²⁺ Cu ²⁺	87 87	14,56 11,43	6 6	(Dang & Doan, 2009)
Cd ²⁺	/	11,60	5	(Tan & Xiao, 2009)
Pb ²⁺	>85	/	6	(Farooq & Khan, 2007)
Cr ³⁺	35	16	5	(Chojnacka, 2006)
Cu ²⁺ Cd ²⁺	85 90	12,2 15,7	5,5 6	(Doan & Lohi, 2010)
Cu ²⁺	16	39,17	/	(Han & Zhang, 2010)
Cu ²⁺	50	9,51	6	(Aydin i dr., 2008)
Ni ²⁺ Zn ²⁺	26 38	7,9 11,4	4-7	(Shahzad i dr., 2009)
Cu ²⁺ Cd ²⁺ Ni ²⁺ Pb ²⁺	45 60 30 10	4,5 10 3 3,1	/ / / /	(Šćiban i dr., 2008)
Cu ²⁺	/	0,4	5,75	(Merdy i dr., 2002)
NO ₃ ⁻	/	132	6,8	(Yu i dr., 2007)
Cr ⁶⁺	/	106	2	(Chand i dr., 2009)
Cu ²⁺	/	8,4	6	(Gherbi i dr., 2004)
As ³⁺ As ⁵⁺	/ /	19,2 39,7	7-9	(Tian i dr., 2011)
Cd ²⁺	/	39,22	6	(Farooq i dr., 2011)
Cr ⁶⁺	97	/	2	(Sun i dr., 2012)
ClO ₄ ⁻	90	119	4	(Tan i dr., 2012)
Cu ²⁺ Ni ²⁺ Zn ²⁺	75 80 90	5 2,5 3,25	/	(Gorgievski i dr., 2013)
Cu ²⁺ Cr ⁶⁺	/ /	73,53 227,3	4-5 4-5	(Zhong i dr., 2013)
NO ₂ ⁻	63	10	5	(Diriba i dr., 2014)
Zn ²⁺ Ni ²⁺	94 96	11,6 8,4	5,5-6	(Booran i dr., 2014)

U tabeli 1 se može videti, da se korišćenjem pšenične slame kao adsorbensa, dobija zadovoljavajući visok stepen adsorpcije jona bakra ($> 85 \%$). Procenat uklanjanja ostalih jona kreće se u granicama od 10% za olovo, pa sve do 97% za hrom. Na osnovu prethodno iznetog, može se zaključiti da pšenična slama pokazuje izvesnu selektivnost prema određenim jonskim vrstama.

4. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Imajući u vidu prethodno izneta uvodna razmatranja i pregled literature u ispitivanoj oblasti, istraživanja koja su izvršena u okviru ove doktorske disertacije bila su usmerena na:

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

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

Glavna hipoteza od koje se pošlo je da se:

- Pšenična slama može koristiti kao adsorbens za adsorpciju jona teških metala iz rastvora, jednako kao i slama pirinča, ili ječma, koje su već bile ispitivane za tu namenu.

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

- Pretpostavka je da se kinetika jonske izmene može opisati nekim od postojećih modela za kinetiku hemijskih reakcija.
- Pošlo se od pretpostavke da i ravnoteža adsorpcije može biti opisana nekim od važećih modela za opisivanje sistema adsorbens-vodeni rastvor u uslovima ravnoteže.
- S obzirom na to da je kod velikog broja biosorbenata ustanovljena jonska izmena, kandidat je pretpostavio da se alkalni i zemnoalkalni metali prisutni u molekulskoj strukturi pšenične slame izmenjuju sa jonima metala iz rastvora.
- Jedna od nepoznanica, kojoj nije posvećeno dovoljno pažnje u dosadašnjim ispitivanjima je pitanje selektivnosti i kapaciteta adsorbensa. Pretpostavka je da je to posledica uticaja pojedinih fizičko-hemijskih osobina jona metala na adsorpciju datog jona. S obzirom na to da je kod velikog broja biosorbenata ustanovljena jonska izmena, kandidat je pretpostavio da se alkalni i zemnoalkalni metali prisutni u molekulskoj strukturi pšenične slame izmenjuju sa jonima metala iz rastvora.
- Afinitet adsorbensa prema datom jonu metala u korelaciji je sa fizičko-hemijskim osobinama (jonski radijus, elektronska konfiguracija, elektronegativnost) datog jona metala.

5. EKSPERIMENTALNI DEO

5.1 Hemikalije

Za eksperimente adsorpcije korišćeni su sintetički rastvori Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} i Pb^{2+} jona konstantne polazne koncentracije od $0,2 \text{ g dm}^{-3}$. Rastvori su pripremljeni od odgovarajućih soli p.a čistoće u destilisanom vodi, proizvođača „Zorka Pharma“, Šabac i MERCK, Darmstadt (Nemačka).

Za ispiranje pšenične slame je korišćena destilisana voda. Za određivanje organskih materija u vodi od pranja pšenične slame korišćeni su rastvori $0,002 \text{ M KMnO}_4$ i $0,005 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{O}_4$. Za određivanje kapaciteta izmene katjona (KIK) korišćen je rastvor $1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. Za određivanje tačke nultog naelektrisanja korišćeni su rastvori $0,1 \text{ M}$ i $0,01 \text{ M KNO}_3$. Za određivanje specifične površine slame korišćen je rastvor metil-plavog koncentracije $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Sve korišćene hemikalije su bile p.a. čistoće. Svi rastvori su pripremljeni u laboratoriji za hidrometalurgiju na Katedri za metalurško inženjerstvo Tehničkog fakulteta u Boru.

5.2 Adsorbens

Kao adsorbens korišćena je pšenična slama sakupljena sa lokalnih polja. Slama je prvo samlevena, zatim prosejana na setu laboratorijskih sita i sitovna frakcija (-1 + 0,4) mm korišćena je za eksperimente adsorpcije.

Za karakterizaciju pšenične slame uradene su sledeće analize i eksperimenti:

- Fizička karakterizacija pšenične slame:
 - Određivanje specifične površine;
 - Određivanje sadržaja vlage;
- Hemijska karakterizacija pšenične slame:
 - Određivanje hemijskog sastava;
 - Određivanje sadržaja organskih materija u vodi od pranja adsorbensa (HPK);

- Određivanje kapaciteta izmene katjona (KIK);
- Fizičko-hemijska karakterizacija pšenične slame:
- Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{zpc}).
- Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM mikroskopija);
- Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR spektroskopija);

5.3 Fizička karakterizacija pšenične slame

5.3.1 Određivanje specifične površine

Specifična površina pšenične slame određena je adsorpcionom metodom korišćenjem rastvora metil plavo na UV – spektrofotometru (PU 8620 UV/VIS/NIR) (Unnitham & Anirudham, 2011). Izračunata vrednost za specifičnu površinu pšenične slame je iznosila $1,54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

5.3.2 Određivanje sadržaja vlage

Radi određivanja sadržaja alkalnih i zemnoalkalnih metala, kao i drugih neorganskih komponenata u slami, određena masa slame (58 g) je najpre osušena u bubnjastoj sušnici radi određivanja sadržaja vlage. Procenat vlage u slami je iznosio 7,23 %.

5.4 Hemijska karakterizacija pšenične slame

5.4.1 Određivanje hemijskog sastava

Nakon određivanja sadržaja vlage u slami, slama je spaljena, potom žarena u komornoj peći na 815°C , 60 minuta, radi oksidacije ukupnog ugljenika do CO_2 . Pepeo je nakon toga ohlađen zajedno sa peći, izmeren, i izračunat procenat pepela u slami. Procenat pepela je iznosio 6,2 % od početne mase slame koja je spaljena, odnosno 6,63 % sračunato na suhu masu. Procenat organskog (sagorljivog) u slami je iznosio oko 93,4 %. Zatim je izvršena hemijska analiza pepela i rezultati su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijski sastav pepela pšenične slame

Oksidi	SiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	Ostalo
Sadržaj, %	36,36	6,83	28,62	3	0,29	3,25	0,57	16,12	4,14	0,017	0,11	0,69

Na osnovu sadržaja oksida alkalnih i zemnoalkalnih metala u pepelu, prikazanih u tabeli 2, izračunat je sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih metala u slami u mmol g⁻¹ pšenične slame, i rezultati su prikazani u tabeli 3.

Tabela 3. Sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih metala u slami

Metal	Na	K	Ca	Mg
Sadržaj, mmol g ⁻¹	0,0822	0,374	0,0736	0,049

U tabeli 3 se može videti da je sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih metala u slami značajan, pri čemu je sadržaj kalijuma dominantan u odnosu na druge metale.

5.4.2 Ispiranje pšenične slame destilisanom vodom

Ispiranje pšenične slame destilisanom vodom rađeno je:

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

Da bi se odredila količina alkalnih i zemnoalkalnih metala koji se ispiranjem pšenične slame destilisanom vodom izlužuju, urađen je sledeći eksperiment: 1 g pšenične slame stavljen je na laboratorijski filter papir (plava traka) u stakleni levak i ispiran sa 200 ml destilisane vode u 10 jednakih porcija (svaka od po 20 ml). Nakon svake protekle porcije vode, uzimani su uzorci za analizu; merena je pH vrednost i električna provodljivost filtrata; te je određen sadržaj Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺ jona u svakoj od porcija.

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

$$SI\% = \frac{m_L}{m_T} \cdot 100 \quad (1)$$

Pri čemu je: m_L – masa izluženog metala iz uzorka pšenične slame (mmol g^{-1}), data u tabeli 4; m_T – masa datog metala u pšeničnoj slami (mmol g^{-1}), data u tabeli 3.

Količina jona alkalnih i zemnoalkalnih metala koji su nakon ispiranja slame sa 200 ml destilisane vode prešli u rastvor, i stepen izluženja dati su u tabeli 4.

Tabela 4. Sadržaj jona alkalnih i zemnoalkalnih metala koji su prešli u vodeni rastvor nakon ispiranja slame destilisanom vodom i stepen izluženja

Jon	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Količina izluženih jona, mmol g^{-1}	0,0026	0,061	0,011	0,005
Stepen izluženja, %	3,12	16,5	14,6	9,5

U tabeli 4 se može videti da nakon ispiranja pšenične slame destilisanom vodom dolazi do različitog stepena izluženja datih jona. Natrijum se izlužuje u najmanjoj meri u odnosu na polazni sadržaj (tabela 3), dok se ostali joni izlužuju u znatno većoj količini u odnosu na natrijum, ali ne tako mnogo u odnosu na ukupnu količinu datog metala u pšeničnoj slami.

5.4.3 Određivanje organskih materija u vodi od ispiranja slame destilisanom vodom

Sadržaj organskih materija u vodi od ispiranja slame destilisanom vodom određivan je volumetrijski, titracijom vode od pranja rastvorom 0,002 M KMnO_4 . Na osnovu potrošnje KMnO_4 , izračunata je hemijska potrošnja kiseonika (HPK) za oksidaciju organskih materija u vodi od ispiranja slame. Dobijena vrednost za HPK je iznosila $18 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Prema (Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje, Sl. glasnik RS", br. 50/2012), ove vode spadaju u treću klasu otpadnih voda, i kao takve ne smeju se ispustiti u okolne vodotokove bez prethodnog tretmana.

5.4.4 Određivanje kapaciteta izmene katjona (KIK) pšenične slame

Kapacitet izmene katjona (KIK) je sposobnost materijala da adsorbuje katjone iz vodenog rastvora. U literaturi se najčešće izražava kao broj mmol izmenljivih katjona po gramu uzorka (mmol g^{-1}). KIK između pšenične slame i vodenog rastvora određen je volumetrijski, standardnom metodom jonske izmene sa amonijum – hloridom (Matijašević & Daković, 2009), pri čemu amonijum joni iz rastvora bivaju zamenjeni jonima alkalnih i zemnoalkalnih metala iz strukture pšenične slame. S tim u vezi urađen je sledeći eksperiment: slama, mase 1g, dovođena je u kontakt sa 50 ml 1 M NH_4Cl rastvora, za vreme od 24 časa, i održavana u suspenziji mešanjem na magnetnoj mešalici, pri konstantnoj brzini mešanja od 300 min^{-1} . Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Količina jona alkalnih i zemnoalkalnih metala koji su prešli u rastvor nakon reakcije sa 1 M NH_4Cl

Jon	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Količina izmenjenih jona (mmol g^{-1} pšenične slame)	0,27	0,41	0,90	0,28

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 5, određen je ukupan KIK, kao suma sadržaja izmenljivih katjona koji su iz pšenične slame prešli u vodenu fazu. Ukupan KIK je iznosio $1,86 \text{ mmol Me}^{z+} \text{ g}^{-1}$. (Me^{z+} predstavlja jone alkalnih i zemnoalkalnih metala).

U tabeli 5 se takođe može videti da je dominantan jon u izmenljivom položaju Ca^{2+} jon sa najvećim kapacitetom izmene katjona u odnosu na ostale jone. To znači da se joni kalcijuma prisutni u strukturi slame, najverovatnije mehanizmom jonske izmene, izmenjuju sa jonima teških metala iz rastvora tokom procesa adsorpcije.

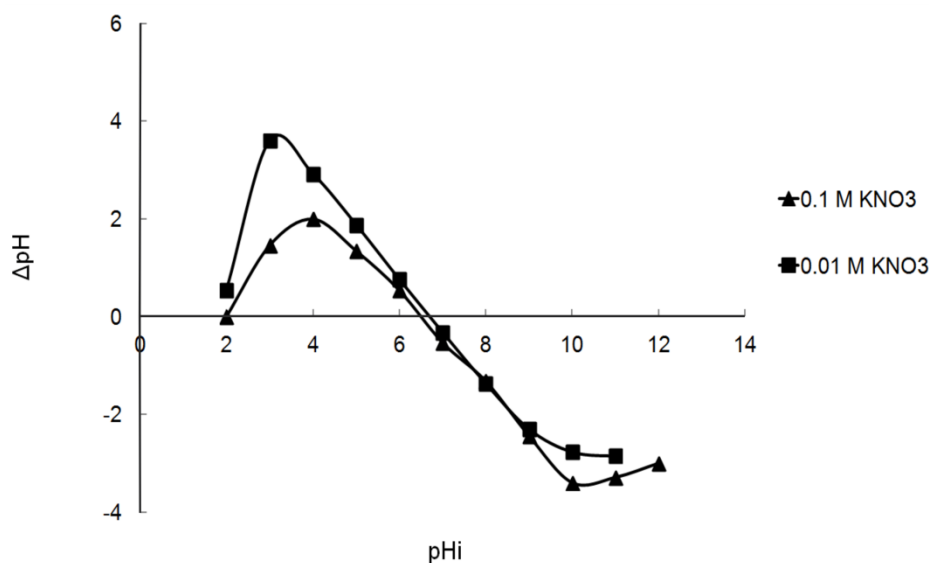
5.5 Fizičko-hemijska karakterizacija pšenične slame

5.5.1 Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{zpc}) je ona pH vrednost rastvora, pri kojoj je

gustina površinskog naelektrisanja jednaka 0, odnosno broj pozitivno naelektrisanih centara jednak je broju negativno naelektrisanih centara. Tačka nultog naelektrisanja pšenične slame određena je po metodi koja je opisana u literaturi (Kragović i dr., 2009). Ukoliko je $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ površina adsorbensa je pozitivno naelektrisana, ukoliko je $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ površina adsorbensa je negativno naelektrisana (Ibrahim i dr., 2010; Iqbal i dr., 2009). Pri vrednostima $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ dominantni joni u rastvoru su pozitivno naelektrisani (M^{2+} i $\text{M}(\text{OH})^+$) i površina adsorbensa je pozitivno naelektrisana. Pri vrednostima $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ površina adsorbensa je negativno naelektrisana pri čemu dolazi do deprotonizacije aktivnih mesta u adsorbensu i do vezivanja jona metala na data mesta (Shukla i dr., 2002).

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{zpc}) određena je iz grafika $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ za dve različite koncentracije rastvora KNO_3 . Predstavlja onu vrednost za koju kriva $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ seče pH_i osu, kao što je prikazano na slici 2.



Slika 2. Određivanje tačke nultog naelektrisanja slame za dve različite koncentracije KNO_3

Na slici 2 može se videti da tačka nultog naelektrisanja za koncentraciju 0,1 M KNO_3 iznosi 6,5, dok za koncentraciju 0,01 M KNO_3 tačka nultog naelektrisanja iznosi 6,7. To znači, da pri vrednostima $\text{pH} < 6,7$ površina slame je pozitivno naelektrisana, a pri vrednostima $\text{pH} > 6,7$ površina slame je negativno naelektrisana. Prilikom dovođenja u kontakt slame i rastvora KNO_3 i dostizanja ravnoteže, u oblasti ispod tačke nultog naelektrisanja, dolazi do protonizacije površinskih funkcionalnih

grupa u slami (karboksilne, hidroksilne, itd.) što dovodi do smanjivanja koncentracije H^+ jona u rastvoru, i kao rezultat, do porasta vrednosti pH rastvora. Zbog toga su pri $pH < pH_{zpc}$ finalne pH vrednosti (pH_f) manje od polaznih (pH_i). U oblasti iznad tačke nultog naelektrisanja je $pH > pH_{zpc}$ jer dolazi do deprotonizacije površinskih ($-OH$) grupa u slami što dovodi do povećanja koncentracije H^+ jona u rastvoru i, konsekvntno, do smanjenja pH vrednosti rastvora.

5.5.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM mikroskopija)

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM), baziran je na dobijanju elektronske slike putem skeniranja elektronskog snopa preko površine uzorka. Skeniranje površine se ostvaruje prelaženjem uskog upadnog snopa elektrona preko površine uzorka. U svakoj tački uzorka u interakciji elektrona primarnog snopa i molekula (atoma) uzorka dolazi do stvaranja “signala” koji se detektuje. Signal se mapira na video ekranu, pri čemu svaka tačka interakcije odgovara posebnoj slici na ekranu (Marković, 2012; Jiruše i dr., 2014).

Da bi se uzorak mogao posmatrati SEM-om, mora bar po površini biti električno provodan i ne sme akumulirati elektrostatičko naelektrisanje na površini. Uzorci koji ne provode struju se prevlače tankim slojem elektroprovodnog materijala, najčešće zlata ili hroma. Na ovaj način se osim povećanja provodljivosti površine, pojačavaju signal i rezolucija (Egerton, 2005).

Snimanja površine uzorka pšenične slame obavljena su na Tehničkom fakultetu u Boru, Univerziteta u Beogradu, na skenirajućem elektronskom mikroskopu VEGA 3 LMU TESCAN. Da bi površina uzorka postala provodna pre skeniranja, uzorci slame su napareni tankim slojem hroma u uređaju QUORUM Q150T ES. Tako pripremljeni uzorci su premešteni u komoru mikroskopa i posmatrani pri naponu od 8kV.

5.5.3 Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR spektroskopija)

FTIR spektroskopija je instrumentalna metoda koja se koristi za određivanje funkcionalnih grupa u adsorbensu odgovornih za izmenu jona sa jonima metala iz rastvora.

U radu je izvršeno snimanje FTIR spektara uzoraka pšenične slame, pre i posle adsorpcije sa jonima bakra. Snimanja su obavljena na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, na FTIR spektrofotometru BOMEM MB-100 (Hartman & Braun Michelson) u spektralnom opsegu 4000-400 cm^{-1} , sa rezolucijom od 2 cm^{-1} . Za potrebe snimanja, uzorci pšenične slame su pripremljeni sa kalijum-bromidom u masenom odnosu 1:150 (1 mg pšenične slame i 150 mg KBr), pri čemu su dobijene odgovarajuće KBr-tablete. Dobijene KBr tablete su potom snimane na datom FTIR spektrofotometru.

5.6 Adsorpcija Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na slami - postupak izvođenja eksperimenta

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

5.6.1 Adsorpcija u reaktoru sa mešanjem

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

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

$$AD\% = \left(1 - \frac{c(t)}{c_i}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

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

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

$$q(t) = \frac{c_i - c(t)}{m} V \quad (3)$$

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

5.6.2 Adsorpcija u koloni

Eksperimenti adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona iz njihovih sintetičkih rastvora, izvođeni su u koloni od pleksiglasa prečnika 32 mm i visine 500 mm (slika 3). Na dnu kolone postavljena je slavina, a iznad nje sloj staklene vune, čiji je primarni cilj bio da „nosi“ sloj slame, ali i da spreči da fine čestice slame napuste kolonu sa izlaznim rastvorom. U kolonu je zatim sipano 50 g pšenične slame, i na taj način formiran sloj slame visine 400 mm. Zatim je ponovo stavljen sloj staklene vune, čija je uloga bila da spreči stvaranje levka i kanala u sloju prilikom uvođenja rastvora. Pšenična slama sitovne frakcije (-1 + 0,4) mm korišćena je za eksperimente adsorpcije u koloni. Pre uvođenja rastvora datog jona metala, slama je u koloni isprana određenom količinom destilisane vode u cilju ispiranja rastvornih jedinjenja iz slame.

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



Slika 3. Adsorpciona kolona: prečnik kolone 32 mm; visina kolone 500 mm; visina sloja slame u koloni 400 mm; protok vodene faze 10 ml min^{-1}

Za eksperimente adsorpcije u koloni, korišćeni su sintetički rastvori Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona koncentracije 200 mg dm^{-3} . Urađene su dve serije eksperimenata: jedna serija eksperimenata kada je kroz kolonu propušten 1 dm^3 sintetičkog rastvora datog jona metala; i druga serija eksperimenata, kada je kroz kolonu propušteno 5 dm^3 sintetičkog ternarnog rastvora Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona.

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

U koloni, iznad sloja slame, visina stuba vodene faze je održavana konstantnom, u cilju postizanja približno konstantnog protoka (10 ml min^{-1}) kroz kolonu. Eksperimenti adsorpcije u koloni vršeni su u jednom prolazu. Nakon propuštanja određene zapremine rastvora uzimani su uzorci za analizu i merena je pH vrednost. Nakon završetka eksperimenta i dreniranja sloja slame, kolona je pražnjena, slama iz

kolone je zatim prosušena na vazduhu, i potom spaljivana. Dobijeni pepeo je žaren u komornoj peći na 800 °C do potpunog sagorevanja ugljenika. Nakon hlađenja pepela u peći, pepeo je lužen sa određenom zapreminom 0,5 M H₂SO₄, a lužni rastvor filtriran i analiziran na sadržaj metala.

5.6.3 Merne tehnike i metode analize

Za određivanje koncentracije jona teških, alkalnih i zemnoalkalnih metala korišćen je atomski apsorpcioni spektrofotometar (Perkin – Elmer 403 AAS), dok je pH vrednost rastvora merena pH-metrom WTW inoLab pH – 720. Konduktivnost rastvora je merena konduktometrom WTW inoLab cond – 720. Specifična površina pšenične slame određivana je na UV – spektrofotometru (PU 8620 UV/VIS/NIR). Morfologija površine uzoraka je posmatrana skenirajućim elektronskim mikroskopom oznake VEGA 3 LMU TESCAN. Za naparavanje uzoraka pšenične slame hromom korišćen je uređaj oznake QUORUM Q150T ES. Za određivanje funkcionalnih grupa u uzorcima slame pre i nakon adsorpcije, korišćen je uređaj oznake BOMEM MB-100 (Hartman & Braun Michelson).

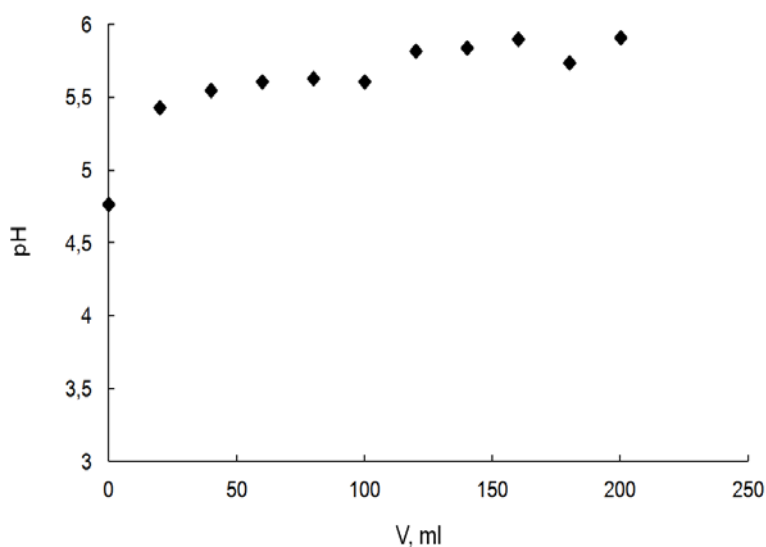
6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1 Adsorpcija u reaktoru sa mešanjem

6.1.1 Promena pH vrednosti tokom ispiranja slame destilisanom vodom

Ispiranje slame destilisanom vodom dovodi do izluženja alkalnih i zemnoalkalnih metala (tabela 4), kao i do promene pH vrednosti rastvora od pranja adsorbensa.

Na slici 4 je prikazana promena pH vrednosti rastvora tokom ispiranja slame sa 200 ml destilisane vode u porcijama od 20 ml. Može se videti, da od samog početka, pH vrednost rastvora raste dostižući konstantnu vrednost, već nakon proteklih 60-80 ml destilisane vode, da bi sa daljim ispiranjem slame pH vrednost ostala praktično konstantna. Pretpostavka je, da do porasta pH vrednosti rastvora, tokom ispiranja slame destilisanom vodom, dolazi usled prelaska H^+ jona iz vodene faze u strukturu slame, gde bivaju izmenjeni sa Ca^{2+} jonima koji odlaze u vodenu fazu.



Slika 4. Promena pH vrednosti rastvora tokom ispiranja slame destilisanom vodom

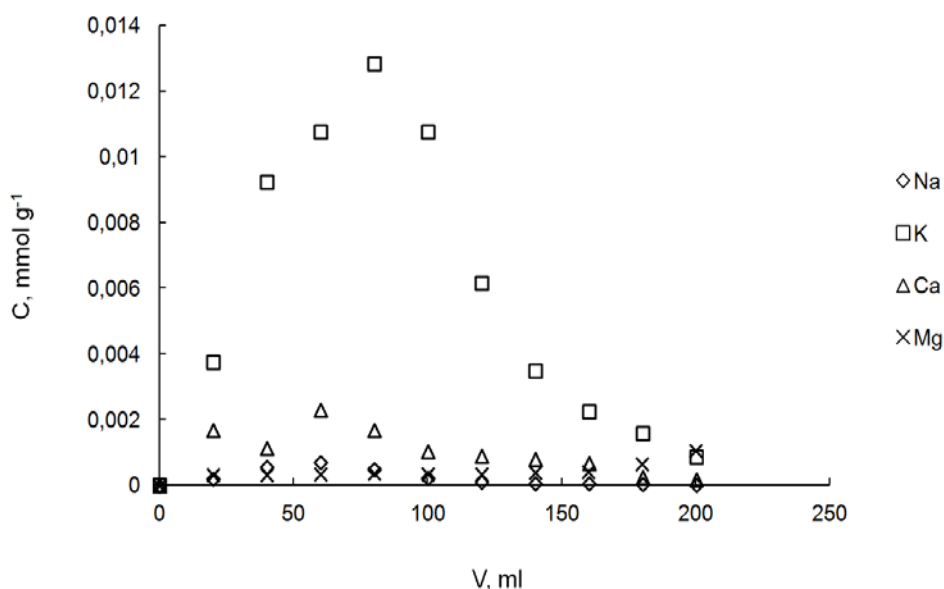
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4, može se videti da je ukupna količina jona alkalnih i zemnoalkalnih metala, koja je tokom ispiranja slame prešla iz strukture slame u vodenu fazu, $0,08 \text{ mmol g}^{-1}$ slame. Na osnovu promene pH vrednosti rastvora tokom ispiranja slame, izračunata je promena koncentracije vodonikovih jona koji su iz vodene

faze prešli u strukturu slame i dobijena je vrednost $0,016 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$ slame, što znači da se oko 93 % jona vodonika adsorbovalo u odnosu na početnu koncentraciju u rastvoru. Ukupna količina alkalnih i zemnoalkalnih metala u vodi od pranja je bila 5 puta veća od količine jona vodonika koja se adsorbovala na slami. Prema tome može se zaključiti, da se tokom ispiranja slame, znatno veća količina alkalnih i zemnoalkalnih metala samoizlužuje nego što se izmeni sa jonima vodonika.

6.1.2 Promena koncentracije Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona tokom ispiranja slame destilisanom vodom

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4 evidentno je da dolazi do samoizluženja Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona tokom ispiranja slame destilisanom vodom.

Na slici 5 prikazana je promena koncentracije Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona tokom ispiranja slame sa 200 ml destilisane vode u porcijama od po 20 ml. Sa slike se može videti da koncentracija datih jona u rastvoru raste, dostižući maksimalnu vrednost, da bi sa daljim ispiranjem slame, došlo do pada koncentracije jona u rastvoru usled razblaženja rastvora. Maksimum vrednosti promene koncentracije je postignut za jone kalijuma, što je u korelaciji sa rezultatima prikazanim u tabeli 4.



Slika 5. Promena koncentracije Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona tokom ispiranja slame destilisanom vodom

6.1.3 Promena provodljivosti rastvora tokom ispiranja slame destilisanom vodom

Konduktivnost (elektrolitička provodljivost) vodenih rastvora (κ) je sposobnost rastvora da provodi električnu struju. Ona predstavlja najčešće korišćenjen analitički parametar za praćenje kvaliteta efluenta iz različitih industrija (Binkley i dr., 2000), kao i postrojenja za tretman otpadnih voda (Prieto i dr., 2001).

Provodljivost vodenih rastvora zavisi od prisutnih jona u rastvoru, koncentracije jona, pokretljivosti i naelektrisanja jona, kao i od temperature na kojoj se određuje provodljivost (Đorđević & Dražić, 1990; Prieto i dr., 2001).

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

$$\kappa = \sum_i^n c_i f_i \quad (4)$$

gde su: κ – provodljivost rastvora ($\mu\text{S cm}^{-1}$); c_i – koncentracija jona metala u rastvoru (mg dm^{-3}); f_i – faktor provodljivosti jona metala ($\mu\text{S cm}^{-1} \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$). Vrednosti za faktor provodljivosti za pojedine jone date su u tabeli 6.

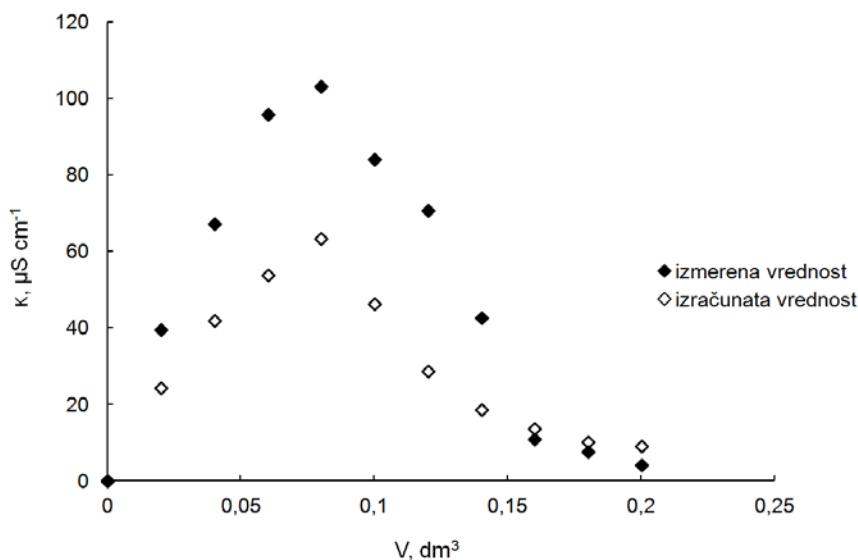
Tabela 6. Vrednosti faktora provodljivosti za jone alkalnih i zemnoalkalnih metala

Jon	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Faktor provodljivosti ($\mu\text{S cm}^{-1} \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$)	2,60	3,82	1,84	2,13

Na slici 6 prikazana je promena provodljivosti rastvora tokom ispiranja pšenične slame sa 200 ml destilisane vode u porcijama od 20 ml. Takođe, na istoj slici prikazana je i promena izračunate vrednosti provodljivosti rastvora korišćenjem jednačine (4).

Može se uočiti sa slike 6 da provodljivost raste do proteklih oko 80-tak ml rastvora, gde dostiže maksimalnu vrednost, da bi nakon toga sa daljim ispiranjem slame, došlo do pada provodljivosti rastvora. Do porasta provodljivosti, tokom ispiranja slame, dolazi usled porasta koncentracije Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺ jona u rastvoru koji se ispiranjem samoizlužuju i prelaze iz strukture slame u vodenu fazu. Sa daljim ispiranjem slame, dolazi do pada vrednosti provodljivosti, kao posledica smanjenja koncentracije Na⁺, K⁺,

Ca^{2+} i Mg^{2+} jona u rastvoru usled razblaženja (slika 5). Sa slike 6 se takođe može videti da su vrednosti za izračunatu i izmerenu provodljivost bliske, te se može zaključiti da jednačina (4) pokazuje veoma dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima.

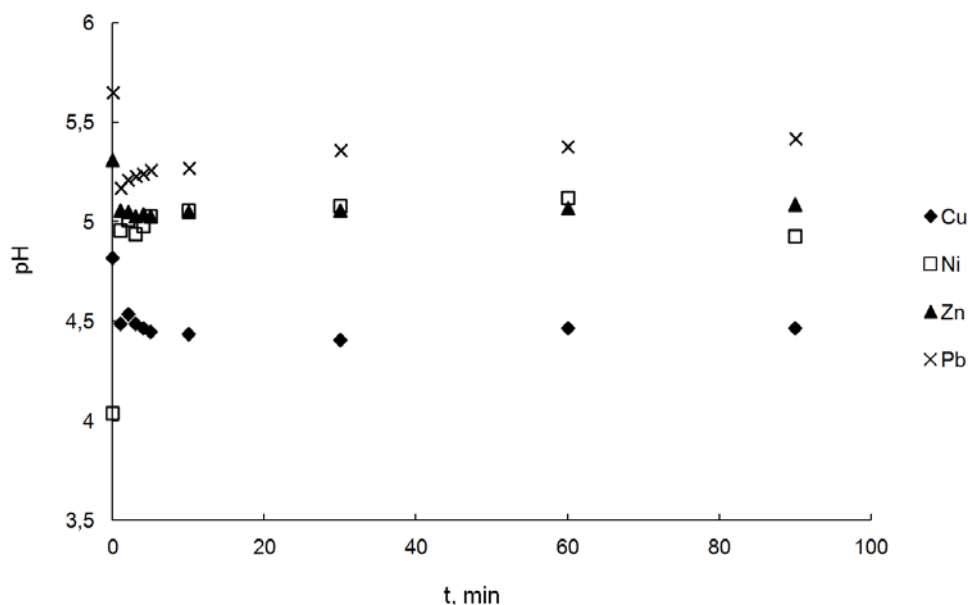


Slika 6. Promena provodljivosti rastvora tokom ispiranja slame destilisanom vodom

6.1.4 Promena pH vrednosti sa vremenom tokom adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona

Tokom adsorpcije jona teških metala na slami, primećena je sasvim drugačija promena pH vrednosti rastvora, u odnosu na promenu pH vrednosti tokom ispiranja slame destilisanom vodom.

Na slici 7 prikazana je promena pH vrednosti rastvora sa vremenom, za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na slami. Uočava se, sa slike 7, da u slučaju adsorpcije Cu^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona, pH vrednost naglo opadne već u prvom minutu, da bi nakon proteklih 30-tak minuta procesa dostigla konstantnu vrednost. Tokom ovog inicijalnog perioda, do smanjenja pH vrednosti rastvora tokom adsorpcije Cu^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona dolazi usled deprotonizacije funkcionalnih grupa u slami i prelaska H^+ jona u rastvor koji se izmenjuju sa datim jonima metala.

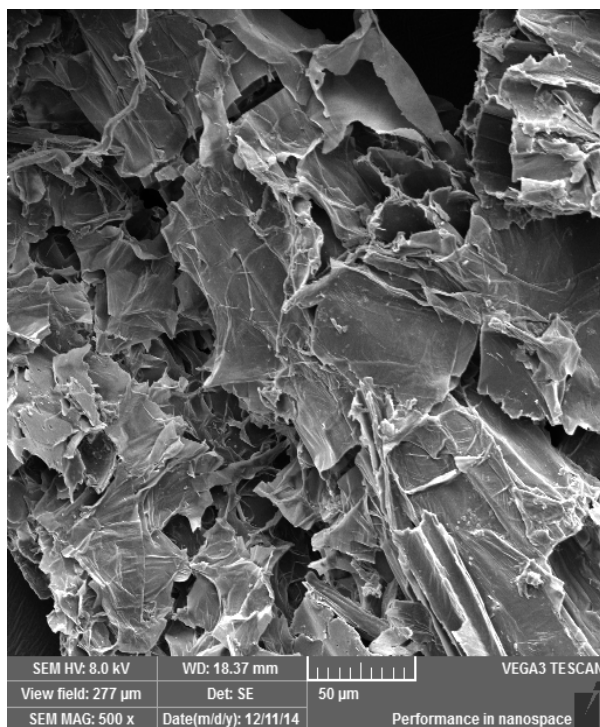


Slika 7. Promena pH vrednosti rastvora sa proteklim vremenom tokom adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na pšeničnoj slami

Promena pH vrednosti rastvora sa vremenom tokom adsorpcije Ni^{2+} jona pokazuje sasvim drugačiju zavisnost. Na slici 7 se može videti da pH vrednost poraste već u prvom minutu da bi nakon 30-tak minuta procesa dostigla približno konstantnu vrednost. Porast pH vrednosti rastvora tokom adsorpcije Ni^{2+} jona na slami pokazuje da se paralelno sa adsorpcijom Ni^{2+} jona odvija i adsorpcija H^+ jona iz rastvora na slami, pri čemu dolazi do kompeticije između Ni^{2+} i H^+ jona za aktivno mesto u strukturi slame.

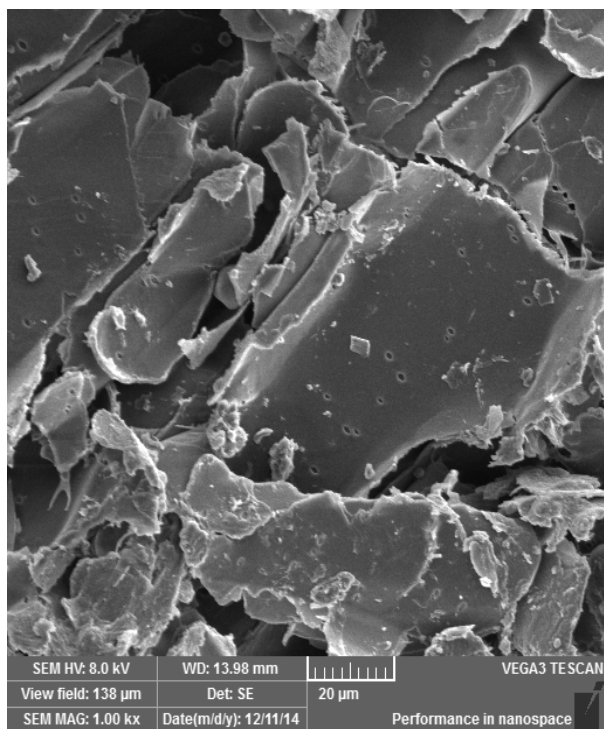
6.1.5 SEM analiza pšenične slame

Na osnovu rezultata velikog broja naučnih radova u kojima je vršena SEM analiza različitih biosorbenata, urađena je SEM mikrografija pšenične slame pre i posle adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona. Na osnovu urađenih SEM analiza, na kojima je vizuelno sagledana struktura površine ispitivanih uzoraka, uočene su izvesne razlike u strukturi netretirane pšenične slame, kao i nakon adsorpcije datih jona metala. Morfologija površine pšenične slame, pre i posle adsorpcije, jona metala pri različitim uvećanjima, prikazana je na slikama 8-11.

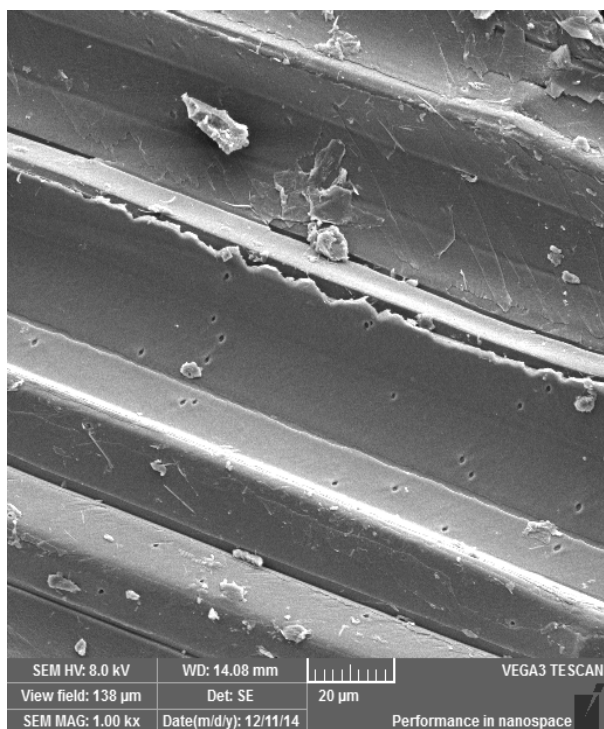


Slika 8. SEM mikrografija površine netretirane pšenične slame; uvećanje 500x

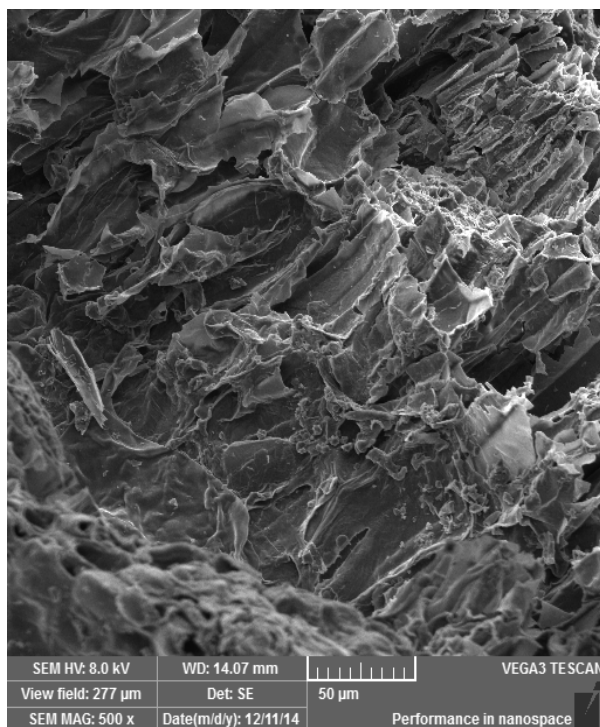
Na slici 8 prikazana je mikrografija površine netretirane pšenične slame, gde se mogu uočiti makro-pore i šupljine većih dimenzija. Prisustvo makro-pora i većih šupljina olakšava kretanje vodene faze kroz strukturu pšenične slame i pospešuje unutrašnju difuziju. Šupljine i makro-pore netretirane pšenične slame imaju haotičnu i nepravilnu orijentaciju, pri čemu su i njihovi otvori nepravilnog oblika, što se može videti na slici 8.



Slika 9. SEM mikrografija pšenične slame nakon adsorpcije jona nikla; uvećanje 1000x



Slika 10. SEM mikrografija pšenične slame nakon adsorpcije jona cinka; uvećanje 1000x



Slika 11. SEM mikrografija pšenične slame nakon adsorpcije jona bakra; uvećanje 500x

Nakon adsorpcije jona nikla, cinka i bakra na pšeničnoj slami (slike 9-11), javlja se izmenjena morfologija površine u odnosu na netretiranu pšeničnu slamu (slika 8). Na slikama 9 i 10 mogu se uočiti pore po površini uzorka, s tim da je na slici 10 uočljiva glatka površina sa pravilnom prostornom orijentacijom biljnih sudova. Pretpostavlja se da joni metala kroz ove pore lako prodiru u strukturu adsorbensa gde se adsorbuju na brojnim unutrašnjim aktivnim mestima (Murphy i dr., 2009). Slične morfološke promene biosorbenata su pomoću SEM analize uočili u svojim radovima autori (Teiheira Tarly & Zezzi Arruda, 2004; Wang i dr., 2007).

Na slici 11 se može videti relativno kompaktna, uniformna struktura pšenične slame nakon adsorpcije jona bakra. U odnosu na netretiranu pšeničnu slamu (slika 8), na slici 11 uočljiva je promena morfologije pšenične slame, koja se manifestuje kompaktnom celuloznom strukturom, gde se pri postignutom uvećanju ne mogu primetiti pore, već samo hrapavost površine. Tako dobijena vlaknasta struktura omogućava da tečna faza prodre dublje u strukturu adsorbensa, gde je na raspolaganju više aktivnih mesta za vezivanje jona metala (Shahzad, 2009). Takođe, može se pretpostaviti da je manji broj prisutnih pora na površini slame nakon adsorpcije jona bakra (slika 11), u odnosu na

pšeničnu slamu tretiranu jonima nikla i cinka (slike 9 i 10), najverovatnije posledica adsorpcije jona bakra na tim mestima.

Date promene u morfologiji pšenične slame navode na zaključak da je adsorpcija datih metala na slami povezana sa hemijskim promenama na površini slame, što je dodatno potvrđeno FTIR analizom u sledećem poglavlju.

6.1.6 FTIR analiza pšenične slame

Pretpostavka da dolazi do izmene jona teških metala sa jonima vodonika i jonima alkalnih i zemnoalkalnih metala potvrđena je i FTIR analizom pšenične slame pre i nakon adsorpcije datih jona metala. FTIR analiza je urađena kako bi se identifikovale funkcionalne grupe u adsorbensu i njihovo stanje pre i posle adsorpcije jona metala (Yuvaraja i dr., 2014; Lee i dr., 2014; Abdolali i dr., 2014).

Rezultati FTIR analize su pokazali da se značajnija pomeranja u pogledu funkcionalnih grupa javljaju samo u slučaju adsorpcije bakra te će se u daljem tekstu samo ovi rezultati i analizirati.

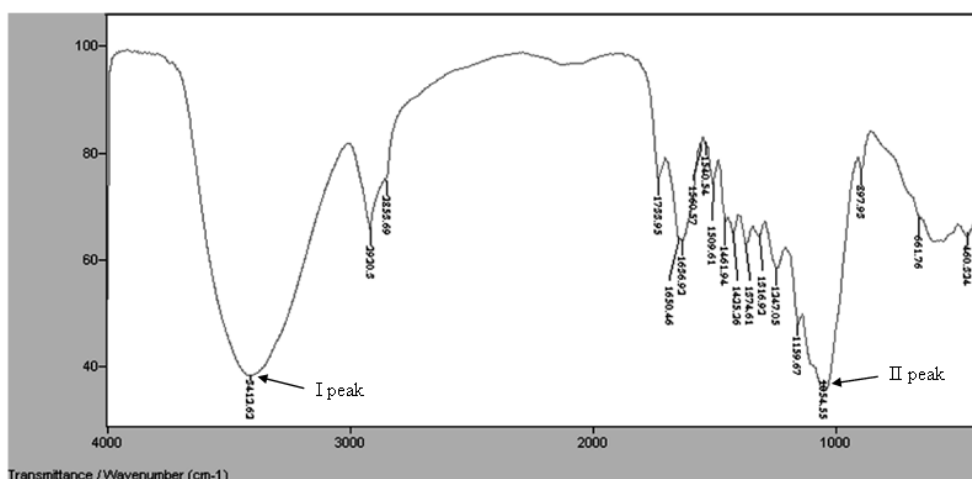
Na slikama 12 i 13 prikazan je FTIR spektar za pšeničnu slamu ispranu destilisanom vodom i nakon adsorpcije jona bakra.

Na slici 12 mogu se uočiti dva karakteristična pika. Prvi karakteristični pik se javlja na $3412,63\text{ cm}^{-1}$ i potiče od O-H vibracija istezanja hidroksilnih funkcionalnih grupa koje učestvuju u građenju vodonične veze. Drugi karakteristični pik se javlja na $1042,06\text{ cm}^{-1}$ i ukazuje na jake C-O veze koje potvrđuju postojanje lignina. FTIR spektar slame nakon adsorpcije jona bakra prikazan je na slici 10.

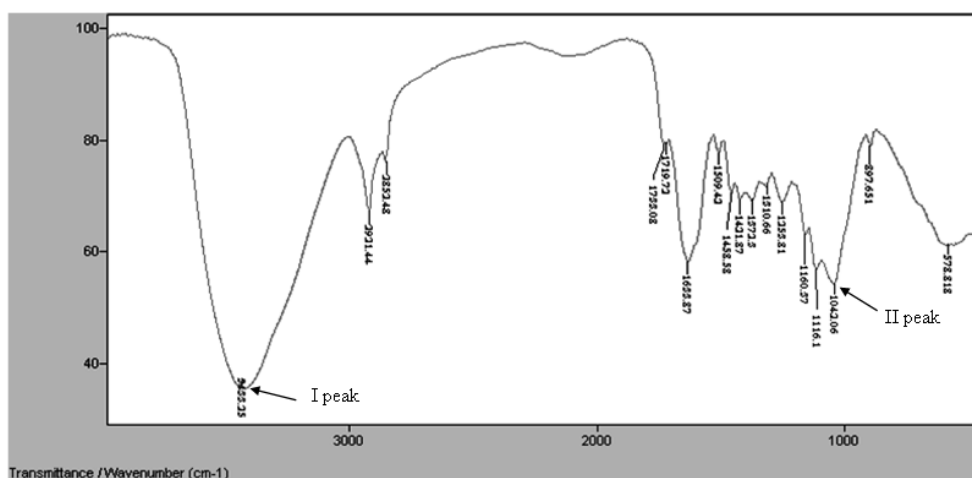
Upoređivanjem FTIR spektra pre i nakon adsorpcije jona bakra uočava se da dolazi do pomeranja funkcionalnih grupa ka višim vrednostima ($3412,63 - 3455,26\text{ cm}^{-1}$ i $(1042,06 - 1054,55)\text{ cm}^{-1}$, što ukazuje na moguću interakciju jona bakra sa ovim funkcionalnim grupama. Ove funkcionalne grupe su veoma reaktivne i bivaju deprotonizirane tokom procesa adsorpcije.

Pretpostavlja se da pri vezivanju jona bakra za pomenute funkcionalne grupe u slami, dolazi do oslobađanja protona, zbog visokog afiniteta tih funkcionalnih grupa prema Cu^{2+} jonima. Opuštanjem protona raskidaju se vodonične veze između hidroksilnih

funkcionalnih grupa u strukturi slame. Ovaj rezultat je u skladu i sa promenama koje su registrovane SEM mikrografskom analizom, pri čemu nakon adsorpcije jona bakra dolazi do promene u morfologiji površine pšenične slame (slika 11).



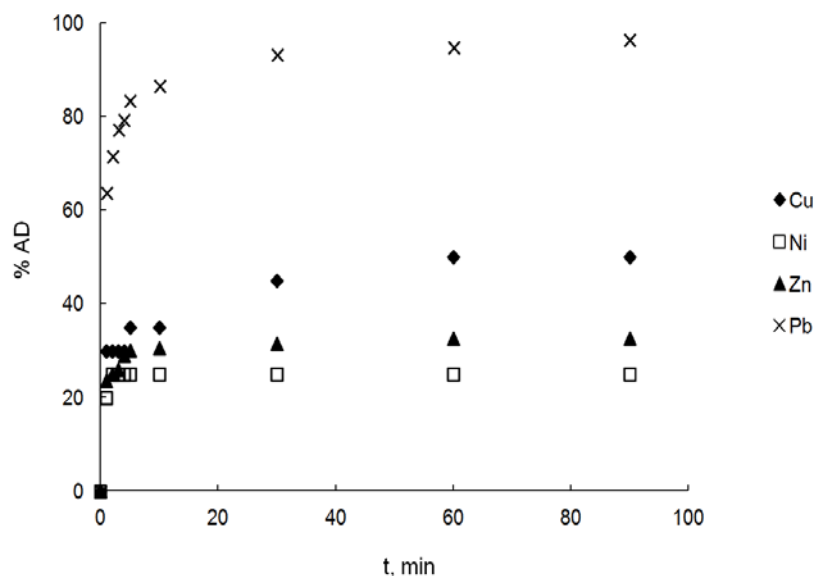
Slika 12. FTIR spektar pšenične slame isprane destilisanom vodom



Slika 13. FTIR spektar pšenične slame nakon adsorpcije jona bakra

6.1.7 Promena stepena adsorpcije sa vremenom za ispitivane jone metala

Sa inženjerskog aspekta posmatrano važno je pokazati da li je pšenična slama, i u kojoj meri, sposobna da adsorbuje jone teških metala, a da se zatim dobije što više podataka o eventualnoj selektivnosti slame prema datim jonima metala. Jedan od načina je određivanjem stepena adsorpcije (% AD) datih jona metala na pšeničnoj slami, koji se izračunava korišćenjem jednačine (2).



Slika 14. Promena stepena adsorpcije sa vremenom za ispitivane jone metala na pšeničnoj slami

Na slici 14 prikazana je promena stepena adsorpcije sa vremenom za ispitivane jone metala. Može se videti sa slike, da se najveći stepen adsorpcije postiže za adsorpciju Pb^{2+} jona (oko 97 %), a najmanji za adsorpciju jona nikla (oko 25 %). Poređenjem dobijenih vrednosti za stepen adsorpcije datih jona na pšeničnoj slami može se zaključiti sledeće: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$.

6.1.8 Kinetika adsorpcije

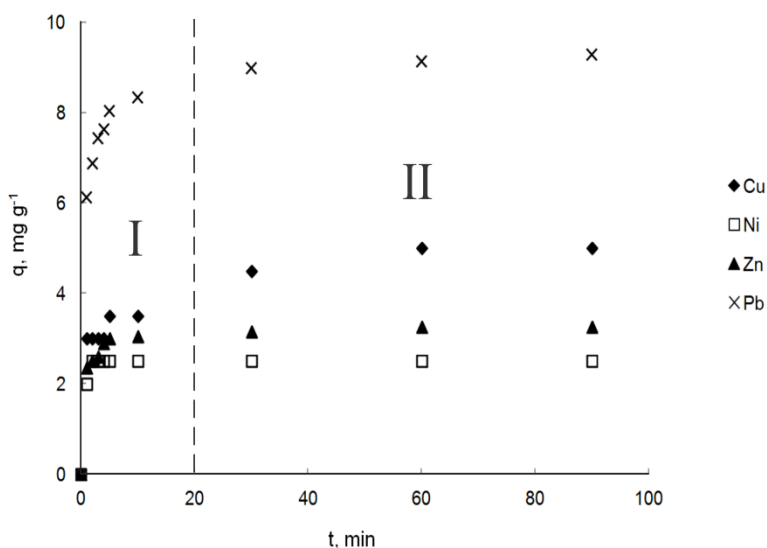
Kinetički modeli adsorpcije se koriste za analizu eksperimentalnih rezultata sa ciljem da se odredi mehanizam adsorpcije, brzina adsorpcije, kao i korak koji određuje brzinu procesa adsorpcije. Taj korak može biti sama hemijska reakcija, difuzija ili prenos mase kroz granicu faza.

U literaturi, najčešće korišćeni kinetički modeli adsorpcije su modeli pseudo-drugog reda, model međučestične difuzije, i Elovich-ev model (Farooq & Kozinski, 2010; Zhang & Yan, 2011b), i biće opisani i korišćeni u ovoj disertaciji.

Promena kapaciteta adsorpcije metala sa vremenom određivana je tako što je početna koncentracija datih jona metala bila konstantna i iznosila 200 mg dm^{-3} , pri čemu je praćena promena kapaciteta adsorpcije sa vremenom. Adsorpcija je prekinuta nakon 90 minuta, pod pretpostavkom da je ovo vreme dovoljno dugo da bi se uspostavila

ravnoteža u sistemu (Božić i dr., 2009; Kumar i dr., 2010; Arshadi i dr., 2014).

Promena kapaciteta sa vremenom prikazana je na slici 15. Na slici 15 se može videti da se adsorpcija jona metala odvija u dva koraka. U prvom koraku, odnosno na samom početku procesa (prvih 10-20 minuta), adsorpcija se odvija dosta brzo, kapacitet adsorpcije naglo raste sa vremenom kontakta faza. Zatim nastupa drugi korak, kada se kapacitet adsorpcije polako menja sa vremenom, dostižući ravnotežnu vrednost gotovo nakon 30 minuta procesa u slučaju adsorpcije jona nikla i cinka, odnosno nakon 60 minuta u slučaju adsorpcije jona bakra i olova. Naglo povećanje kapaciteta adsorpcije na samom početku procesa, posledica je velike dostupnosti aktivnih mesta u adsorbensu. Slične rezultate dobili su i drugi istraživači (Šćiban i dr., 2006; Yu i dr., 2000; Liang i dr., 2010; Iftikhar i dr., 2009; Božić i dr., 2009). Za opisivanje kinetike adsorpcije datih jona na pšeničnoj slami u ovoj disertaciji izabrani su kinetički model pseudo-drugog reda, kinetički model međučestične difuzije i Elovich-ev model, kao najčešće korišćeni kinetički modeli u literaturi.



Slika 15. Promena kapaciteta adsorpcije datih jona sa vremenom na pšeničnoj slami

6.1.8.1 Kinetički model pseudo-drugog reda

Kinetički model pseudo-drugog reda zasniva se na pretpostavci da se vezivanje adsorbata na površinu adsorbensa odvija hemisorpcijom (Areco & Afonso, 2010; Momčilović i dr., 2011). Nelinearni oblik kinetičkog modela pseudo-drugog reda može

se predstaviti sledećim izrazom:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2 \quad (5)$$

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

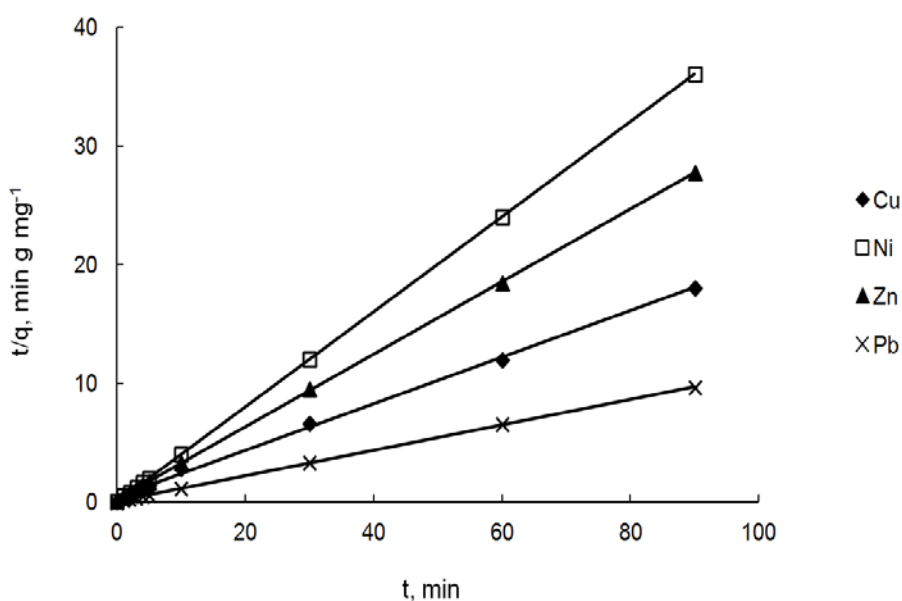
Integraljenjem jednačine (5) za granične uslove $t = 0$ do $t = t$ i $q(t) = 0$ do $q(t) = q(t)$ i preuređenjem, dobija se jednačine (6) koja se može predstaviti u obliku:

$$\frac{1}{(q_e - q(t))} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (6)$$

Za praktičnu upotrebu pri analizi kinetičkih parametara, koristi se linearni oblik jednačine (6) koji se može prikazati sledećim izrazom:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Vrednosti konstante k_2 i ravnotežnog kapaciteta adsorpcije q_e izračunate su iz odsečka i nagiba krive $t/q(t) = f(t)$.



Slika 16. Kinetički model pseudo-drugog reda za adsorpciju datih jona na pšeničnoj slami

Linearizujući eksperimentalne podatke sa slike 15 korišćenjem jednačine (7) dobijen je grafik prikazan na slici 16. Na osnovu nagiba pravih sa slike 16, određen je ravnotežni kapacitet adsorpcije za date jone metala, dok je na osnovu odsečaka i prethodno izračunate vrednosti za q_e , određena konstanta brzine reakcije za svaki od jona metala. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 7.

Tabela 7. Vrednosti konstante brzine, kapaciteta i koeficijenta korelacije za date jone metala

Parametar/Jon	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,09	10,87	0,57	0,15
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	5	2,5	3,25	9,3
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	4,90	2,49	3,23	9,29
R^2	0,998	1	0,999	0,999

U tabeli 7 se može videti da je koeficijent korelacije $R^2 \approx 1$ za sve ispitivane jone metala što ukazuje na izuzetno slaganje eksperimentalnih podataka sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Slične rezultate su dobili (Zhang & Yan, 2011b; Wu i dr., 2011, i dr.).

6.1.8.2 Model međučestične difuzije

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

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

$$q(t) = k_i t^{1/2} \quad (8)$$

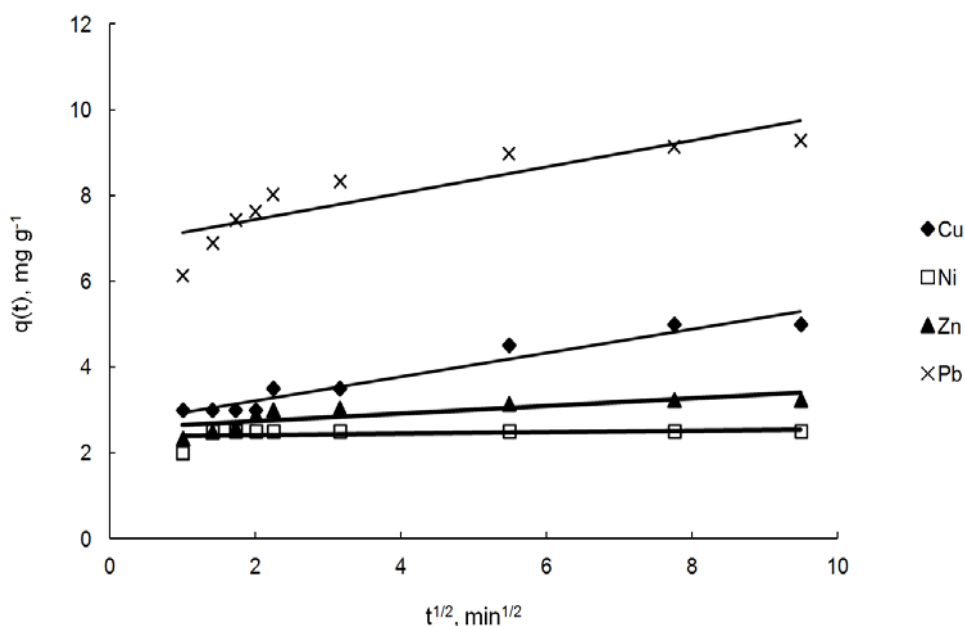
gde su: $q(t)$ – kapacitet adsorbensa (mg g⁻¹) definisan kao masa adsorbovanog metala po jedinici mase adsorbensa za vreme t ; k_i – konstanta brzine unutrašnje difuzije čestica.

Vrednosti za konstantu k_i izračunate su iz nagiba krive $q(t) = f(t^{1/2})$, (slika 17), i prikazane su u tabeli 8, zajedno sa korelacionim koeficijentom za date jone metala.

Tabela 8. Vrednost konstante brzine međučestične difuzije i koeficijenta korelacije za date jone metala

Parametar/Metal	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
k_i (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,276	0,018	0,089	0,306
R ²	0,943	0,119	0,665	0,763

Prema (Cheung i dr., 2007), ukoliko prava linija zavisnosti $q(t) = f(t^{1/2})$, (slika 17), prolazi kroz koordinatni početak, tada je adsorpcija limitirana difuzijom unutar pora adsorbensa. Na slici 17 može se videti da prava linija zavisnosti $q(t) = f(t^{1/2})$ ne prolazi kroz koordinatni početak niti za jedan jon metala. Takođe, vrednosti za koeficijente korelacije (tabela 8) su izrazito male (izuzev za jone bakra), što ukazuje, da difuzija u porama nije jedini faktor koji određuje brzinu procesa adsorpcije datih jona na slami.



Slika 17. Kinetički model međučestične difuzije za adsorpciju datih jona na pšeničnoj slami

6.1.8.3 Elovich-ev kinetički model

Elovich-ev kinetički model, primarno je korišćen za ispitivanje hemisorpcije gasova na čvrstim adsorbensima. Međutim, ovaj model, je kasnije uspešno primenjen i na sisteme

tečno-čvrsto (Juang & Chen, 1997). U literaturi se najčeće prikazuje u sledećem obliku (Gupta & Babu, 2009):

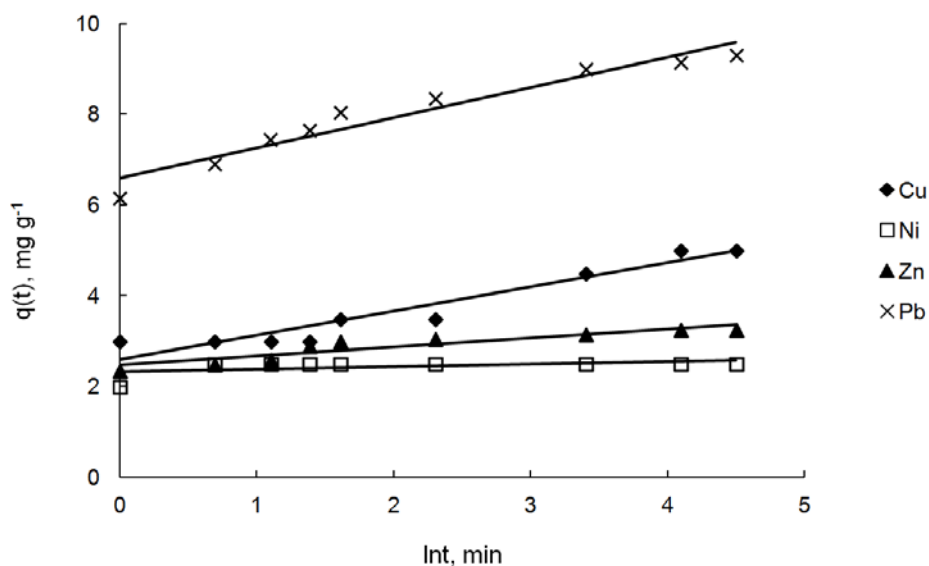
$$\frac{dq(t)}{dt} = \alpha e^{-\beta q(t)} \quad (9)$$

gde su: α – početna brzina adsorpcije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); β – parametar koji izražava stepen pokrivenosti površine i aktivacione energije hemisorpcije (g mg^{-1}); $q(t)$ – kapacitet adsorbensa (mg g^{-1}) definisan kao masa adsorbovanog metala po jedinici mase adsorbensa za vreme t .

Integraljenjem jednačine (9), za granične uslove $t=0$ do $t=t$ i $q(t)=0$ do $q(t)=q(t)$, i preuređenjem, dobija se jednačina (10):

$$q(t) = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (10)$$

Vrednosti za parametre α i β u jednačini (10) izračunate su iz odsečka i nagiba pravih $q(t) = f(\ln t)$ (slika 18) i prikazane su u tabeli 9 zajedno sa korelacionim koeficijentom za date jone metala.



Slika 18. Elovich-ev kinetički model za adsorpciju datih jona na pšeničnoj slami

U tabeli 9 može se videti, na osnovu vrednosti korelacionog koeficijenta za Cu^{2+} i Pb^{2+} jone, da Elovich-ev kinetički model zadovoljavajuće opisuje kinetiku adsorpcije datih jona na slami. Na osnovu prikazanih vrednosti za parametar α u tabeli 9 za date jone

metala, može se videti da početna adsorpciona brzina ima najveću vrednost za adsorpciju Zn^{2+} jona na slami. Parametar β u tabeli 9 ima najveću vrednost za adsorpciju Zn^{2+} jona na slami. To znači da će na samom početku procesa adsorpcije, stepen pokrivenosti površine slame jonima cinka biti najveći, odnosno, joni cinka će zaposednuti najviše dostupnih aktivnih mesta na površini slame za adsorpciju u odnosu na ostale jone metala. Do sličnih rezultata su došli i (Cheung i dr., 2001) koristeći koštani ugalj za adsorpciju Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora.

Tabela 9. Vrednosti parametara α i β i koeficijenta korelacije za date jone metala

Parametar/Jon	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
α ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	240,81	318,94	56913,63	13904,86
β ($g\ mg^{-1}$)	1,874	4,132	5,08	1,509
R^2	0,922	0,258	0,853	0,936

Poređenjem korelacionih koeficijenata R^2 za date jone metala (tabele 7-9), “fitovanjem” eksperimentalnih podataka datim kinetičkim modelima, može se zaključiti da najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima za ispitivane jone metala daje kinetički model pseudo-drugog reda, što ukazuje na to da hemijska reakcija u značajnoj meri kontroliše brzinu adsorpcije ispitivanih jona na pšeničnoj slami.

6.1.9 Izoterme adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na pšeničnoj slami

Izoterma adsorpcije definiše distribuciju adsorbovane supstance-adsorbata između adsorbensa i vodene faze pri ravnotežnim uslovima, odnosno količinu adsorbata adsorbovanu po jedinici težine, ili specifične površine adsorbensa, pri ravnotežnoj koncentraciji adsorbata u rastvoru i na konstantnoj temperaturi sistema.

Postoji više modela koji opisuju ravnotežu pri adsorpciji (Ho & McKay, 2000; Kiran & Kaushik, 2008; Khaled i dr., 2009). U ovoj disertaciji su za modeliranje eksperimentalnih rezultata adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na pšeničnoj slami korišćeni Langmuir-ov, Freundlich-ov i Temkinov model adsorpcione izoterme, kao

najzastupljeniji modeli u literaturi.

6.1.9.1 Langmuir-ov model adsorpcione izoterme

Langmuir-ov model adsorpcione izoterme izveden je teorijski na osnovu molekulske – kinetičke teorije, uz pretpostavku da se između adsorbensa i adsorbata formira hemijska veza i da se na površini adsorbensa formira monomolekulski sloj adsorbovane supstance (Johnson i dr., 2002).

Langmuir-ov model adsorpcione izoterme može se prikazati sledećim izrazom:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (11)$$

pri čemu se linearizacijom izraza (11) dobija sledeća jednačina:

$$c_e / q_e = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (12)$$

gde su: c_e - ravnotežna koncentracija jona metala u rastvoru (mg dm^{-3}), q_e – ravnotežni kapacitet adsorpcije definisan kao masa jona metala po jedinici mase adsorbensa pri ravnoteži (mg g^{-1}), q_m – teorijski monoslojni kapacitet zasićenja adsorbensa jonom metala definisan kao masa jona metala potrebna za formiranje monosloja na površini adsorbensa (mg g^{-1}), K_L – Langmuir-ova ravnotežna konstanta ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$). Stoga, grafički prikaz c_e/q_e u funkciji od c_e daje pravolinijsku zavisnost sa nagibom $1/q_m$ i presekom ordinate $1/K_L q_m$.

6.1.9.2 Freundlich-ov model adsorpcione izoterme

Freundlich-ov model adsorpcione izoterme dobijen je empirijskim putem i najčešće se primenjuje za adsorpciju komponenata iz rastvora (Kaya i dr., 2014). Može se prikazati sledećom jednačinom:

$$q_e = K_f c_e^{1/n} \quad (13)$$

pri čemu se, linearizacijom jednačine (13) dobija:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (14)$$

gde su: c_e - ravnotežna koncentracija jona metala u rastvoru (mg dm^{-3}), q_e – ravnotežni kapacitet adsorpcije definisan kao masa jona metala po jedinici mase adsorbensa pri ravnoteži (mg g^{-1}), K_F - Freundlich-ova konstanta ravnoteže ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$), n – Freundlich-ov eksponent koji pokazuje koliko je adsorpcija favorizovana (g dm^{-3}). Grafički prikaz $\log q_e$ u funkciji od $\log c_e$ daje vrednosti konstante K_F i eksponenta n .

6.1.9.3 Temkin-ov model adsorpcione izoterme

Temkin-ov model adsorpcione izoterme podrazumeva uniformnu raspodelu energije vezivanja, do neke maksimalne energije, pri čemu usled interakcije adsorbens – adsorbat, toplota adsorpcije svih adsorbovanih molekula linearno opada sa stepenom pokrivenosti površine (Kumar i dr., 2010).

Temkin-ova izoterma može se prikazati sledećom jednačinom:

$$q_e = B \ln(K_T c_e) \quad (15)$$

pri čemu se linearizacijom jednačine (15) dobija:

$$q_e = B \ln K_T + B \ln c_e \quad (16)$$

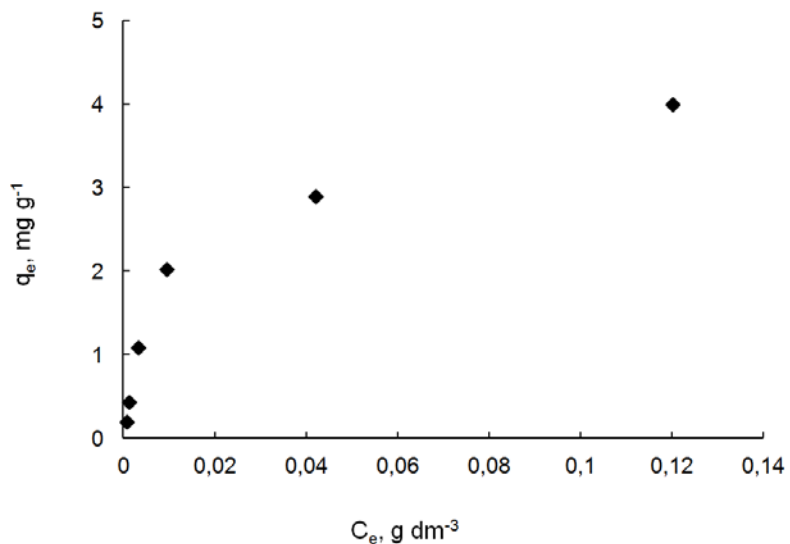
gde su: $B = RT/b$ – Temkinova konstanta, koja se odnosi na toplotu adsorpcije (J mol^{-1}), b – promenljiva energija adsorpcije (J mol^{-1}), R - univerzalna gasna konstanta ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T - temperatura (K), K_T – Temkin-ova konstanta ravnoteže, koja se odnosi na maksimalnu energiju vezivanja jona ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$), q_e – ravnotežni kapacitet adsorpcije definisan kao masa jona metala po jedinici mase adsorbensa pri ravnoteži (mg g^{-1}), c_e - ravnotežna koncentracija jona metala u rastvoru (mg dm^{-3}). Konstante B i K_T se mogu odrediti sa grafika koji prikazuje zavisnost q_e od $\ln c_e$.

6.1.9.4 Izoterme adsorpcije ispitivanih jona teških metala na pšeničnoj slami

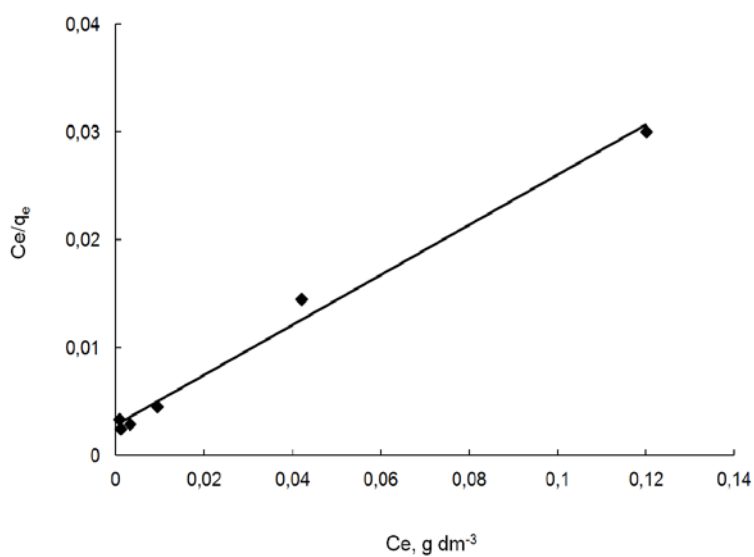
Radi dobijanja podataka za izoterme adsorpcije, urađen je sledeći eksperiment: 1 g pšenične slame dovođen je u kontakt sa 50 ml rastvora datog jona metala, različitih početnih koncentracija u rasponu od 5 mg dm^{-3} do 200 mg dm^{-3} . Vreme mešanja je iznosilo 60 minuta. Ovo vreme je izabrano kao dovoljno dugo da bi se postigla ravnoteža između faza (Božić i dr., 2009; Hanafiah i dr., 2012). Dobijena suspenzija je zatim profiltrirana i filtrat analiziran na preostalu koncentraciju jona metala.

Na slikama 19 – 34 prikazane su dobijene izoterme adsorpcije za ispitivane jone teških metala na pšeničnoj slami.

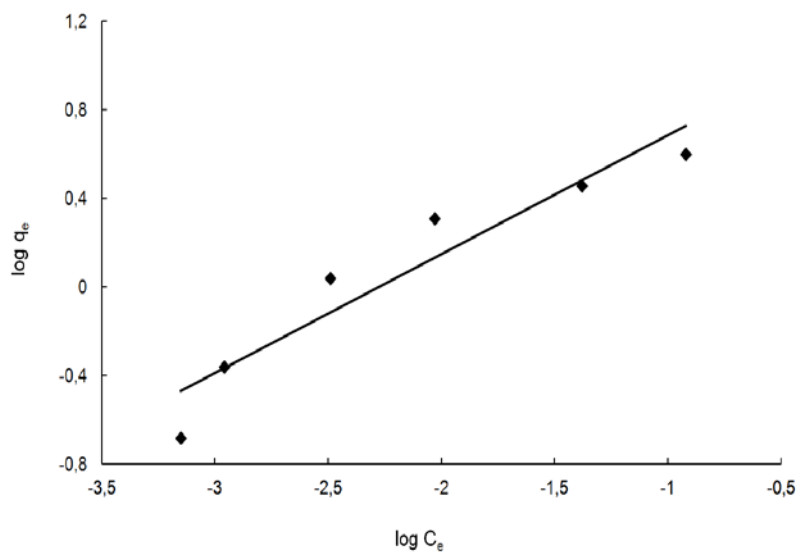
a) izoterma adsorpcije jona bakra na pšeničnoj slami



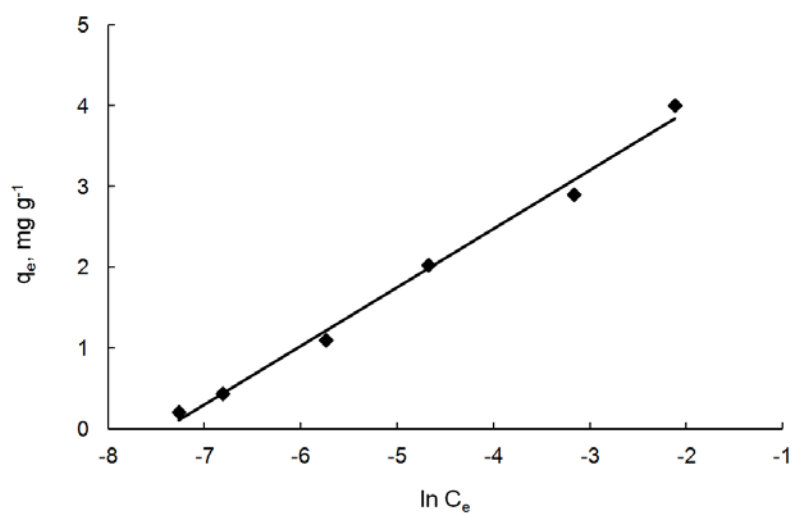
Slika 19. Izoterma adsorpcije jona bakra na pšeničnoj slami



Slika 20. Langmuir-ov model adsorpcione izoterme jona bakra na pšeničnoj slami

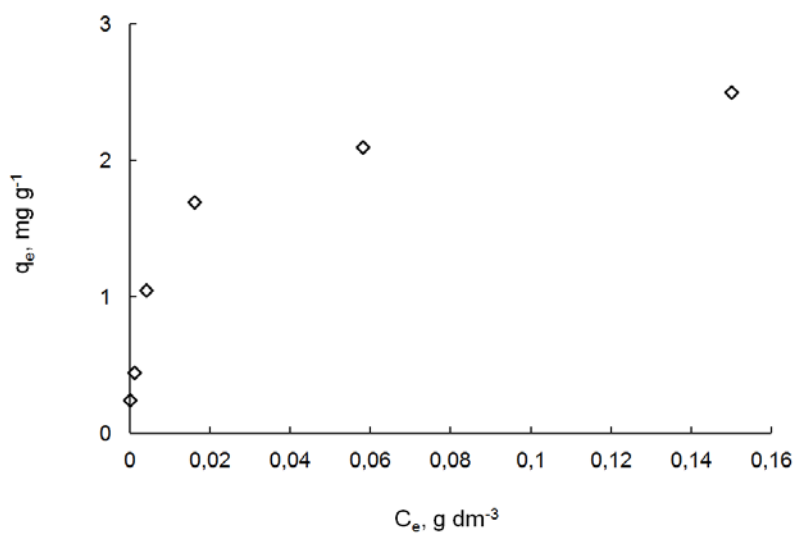


Slika 21. Freundlich-ov model adsorpcione izoterme jona bakra na pšeničnoj slami

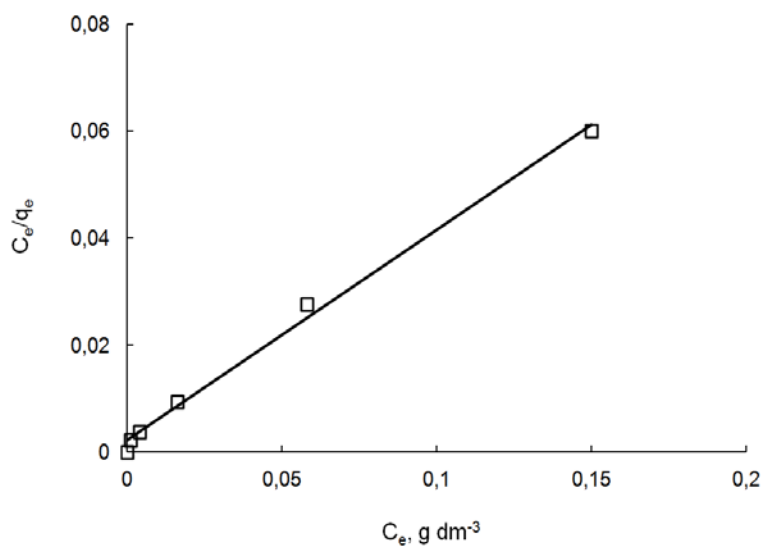


Slika 22. Temkin-ov model adsorpcione izoterme jona bakra na pšeničnoj slami

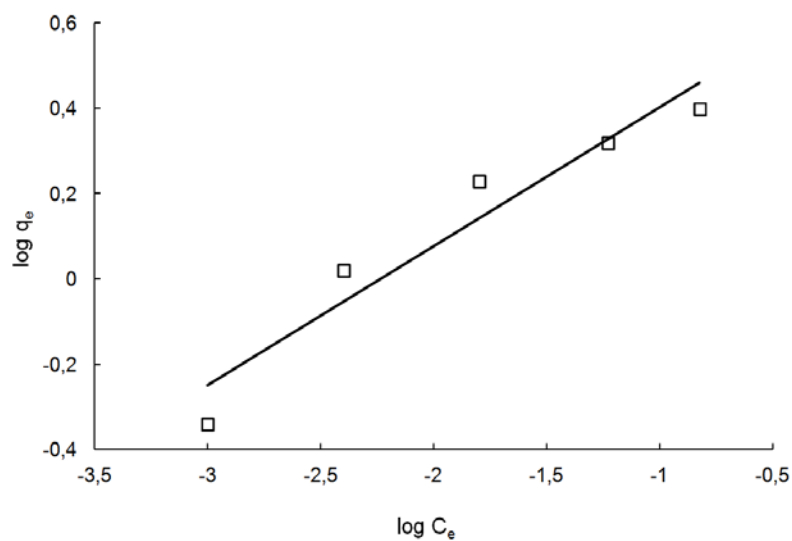
b) izoterma adsorpcije jona nikla na pšeničnoj slami



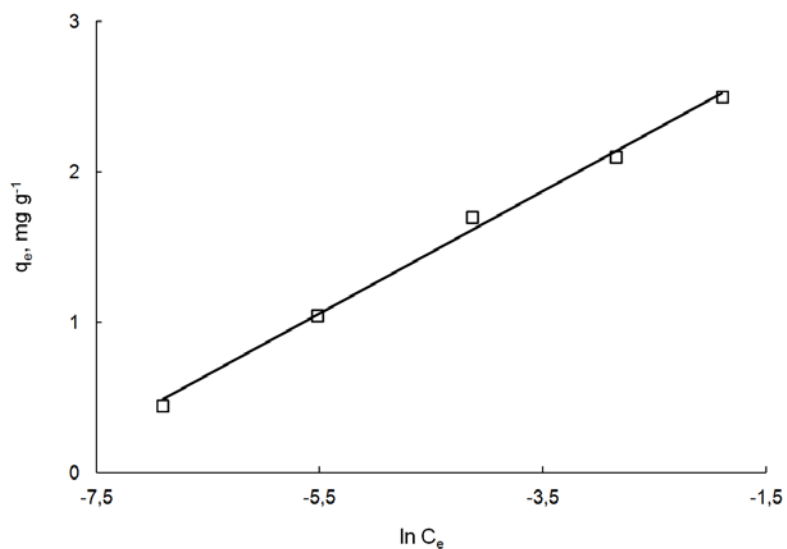
Slika 23. Izoterma adsorpcije jona nikla na pšeničnoj slami



Slika 24. Langmuir-ov model adsorpcione izoterme jona nikla na pšeničnoj slami

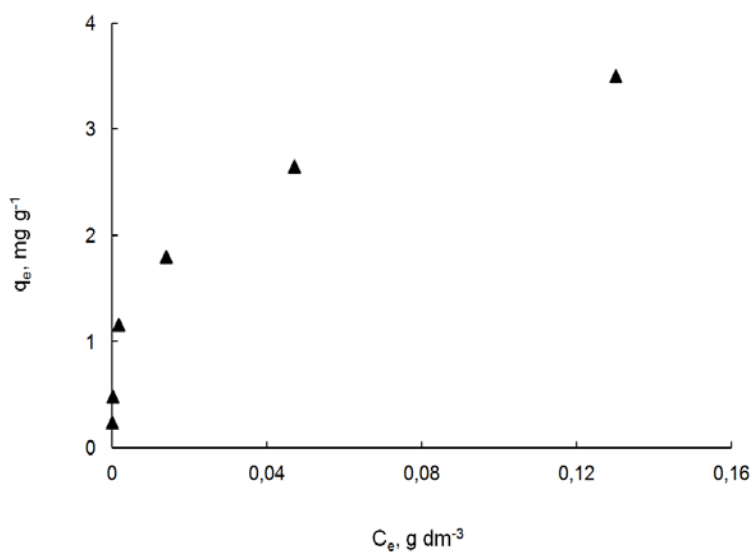


Slika 25. Freundlich-ov model adsorpcione izoterme jona nikla na pšeničnoj slami

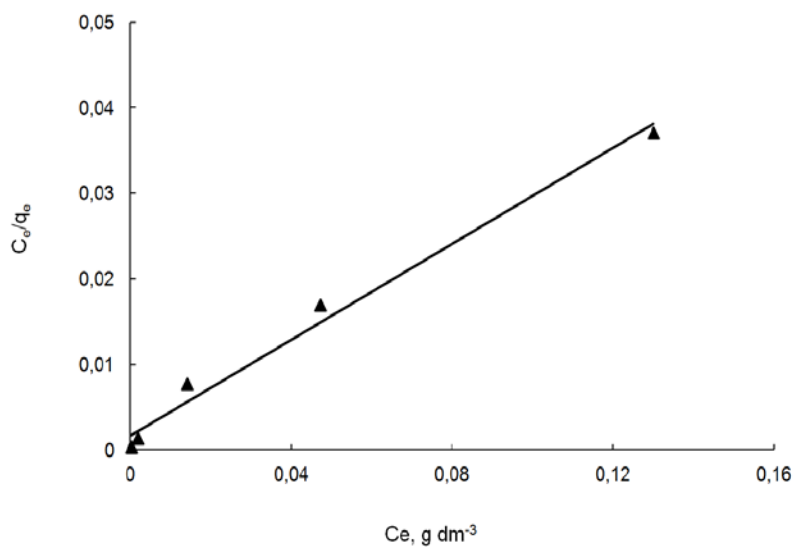


Slika 26. Temkin-ov model adsorpcione izoterme jona nikla na pšeničnoj slami

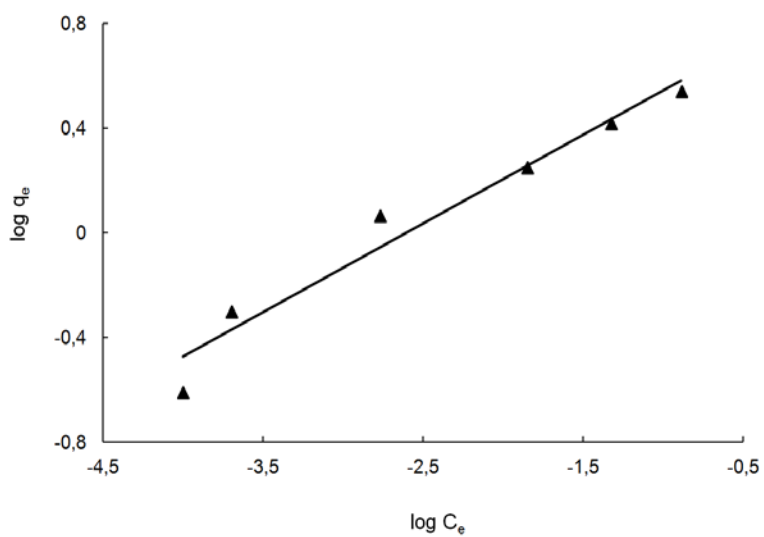
c) izoterma adsorpcije jona cinka na pšeničnoj slami



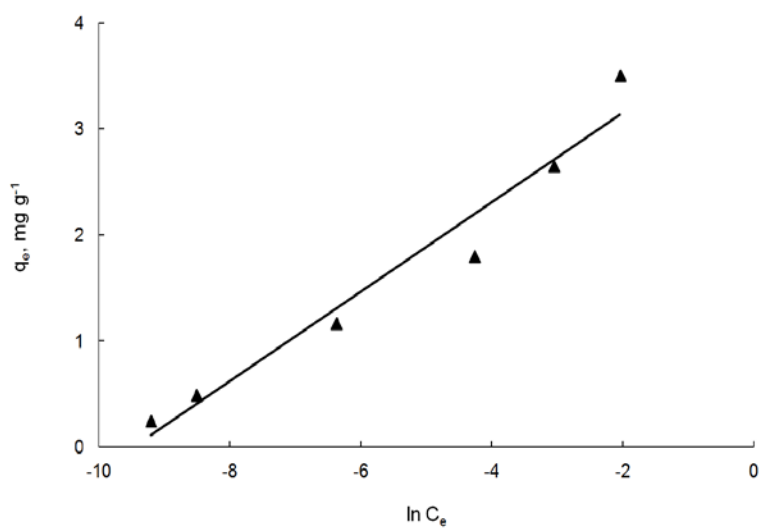
Slika 27. Izoterma adsorpcije jona cinka na pšeničnoj slami



Slika 28. Langmuir-ov model adsorpcione izoterme jona cinka na pšeničnoj slami

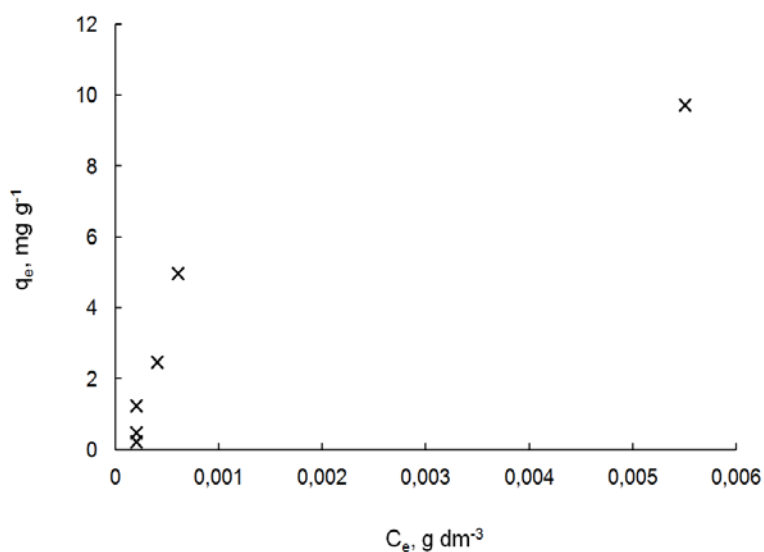


Slika 29. Freundlich-ov model adsorpcione izoterme jona cinka na pšeničnoj slami

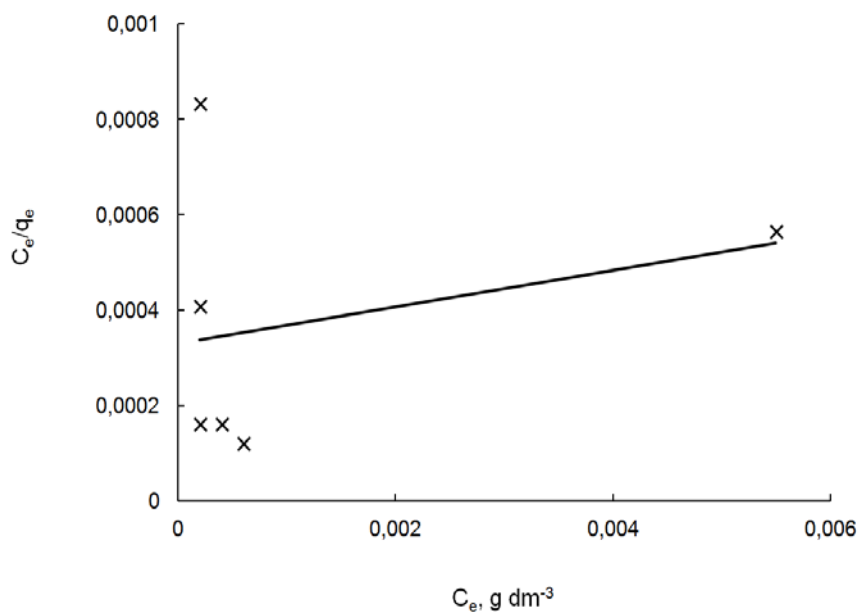


Slika 30. Temkin-ov model adsorpcione izoterme jona cinka na pšeničnoj slami

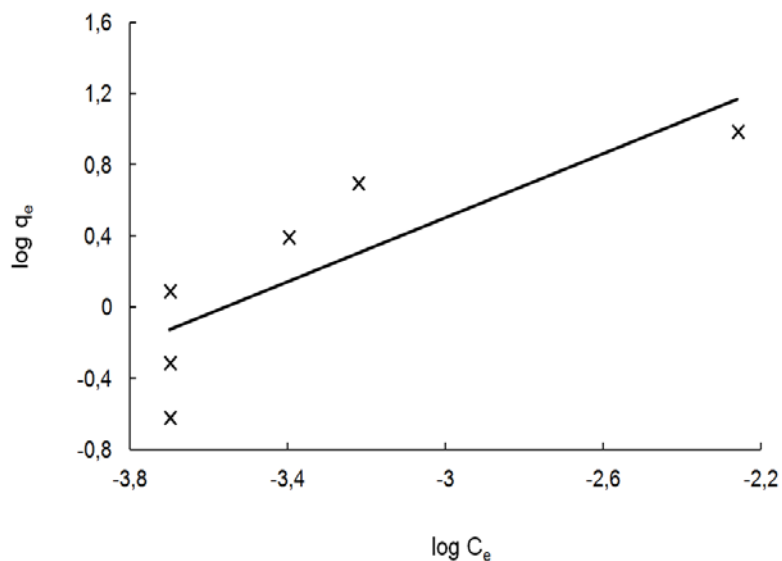
d) izoterma adsorpcije jona olova na pšeničnoj slami



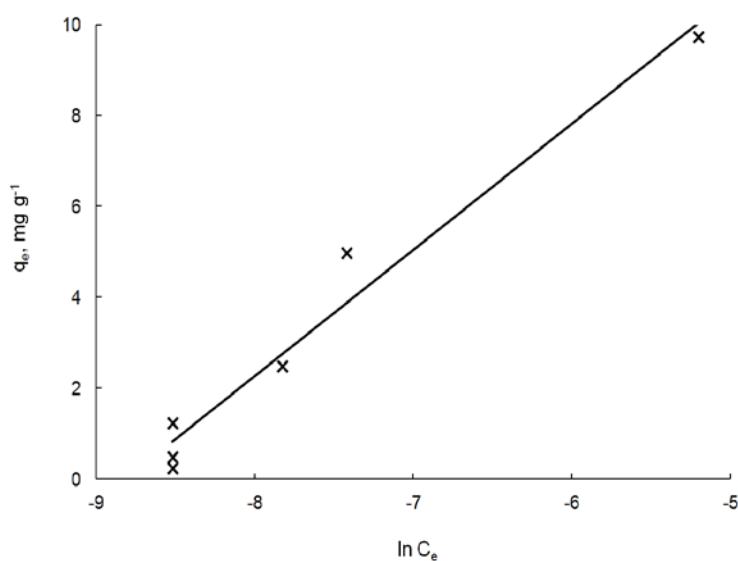
Slika 31. Izoterma adsorpcije jona olova na pšeničnoj slami



Slika 32. Langmuir-ov model adsorpcione izoterme jona olova na pšeničnoj slami



Slika 33. Freundlich-ov model adsorpcione izoterme jona olova na pšeničnoj slami



Slika 34. Temkin-ov model adsorpcione izoterme jona olova na pšeničnoj slami

Eksperimentalni podaci na slikama 19, 23, 27 i 31 su “fitovani“ korišćenjem Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i Temkin-ovog modela adsorpcione izoterme, za date jone metala. Ravnotežni parametri u Langmuir-ovom, Freundlich-ovom i Temkin-ovom modelu adsorpcione izoterme su određeni korišćenjem jednačina 12, 14 i 16 i, zajedno sa koeficijentom korelacije R^2 , prikazani su u tabeli 10.

Tabela 10. Vrednosti ravnotežnih parametara Langmuir-ove, Freundlich-ove i Temkin-ove izoterme za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na pšeničnoj slami

Jon metala	Langmuir				Freundlich			Temkin		
	K_L ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$)	q_{exp} (mg g^{-1})	q_m (mg g^{-1})	R^2	K_F	$1/n$	R^2	B (J mol^{-1})	K_T ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$)	R^2
Cu^{2+}	82,6	4	4,32	0,991	16,5	0,537	0,905	5,38	1,14	0,992
Ni^{2+}	179	2,5	2,55	0,994	5,4	0,323	0,927	3,292	1,13	0,996
Zn^{2+}	163,4	3,5	3,57	0,986	7,6	0,34	0,958	3,995	1,11	0,958
Pb^{2+}	128,35	9,7	25,97	0,82	16,3	0,9	0,689	24,476	1,12	0,969

Vrednosti koeficijenta korelacije R^2 za tri analizirana modela izoterme (tabela 10) sugerišu da Langmuir-ova i Temkin-ova izoterma, pokazuju najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima i predstavljaju odgovarajuće modele za opisivanje ravnoteže adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona na pšeničnoj slami u posmatranom opsegu koncentracija. Za opisivanje ravnoteže adsorpcije Pb^{2+} jona na slami najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima pokazuje Temkin-ov model adsorpcione izoterme sa vrednošću $R^2 = 0,969$ (tabela 10). Slične rezultate su dobili i drugi istraživači koristeći pšeničnu slamu kao adsorbens za adsorpciju različitih jona metala (Chun & Hongzhang, 2004).

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 10, koji se odnose na vrednosti za teorijski i eksperimentalno dobijeni maksimalni kapacitet adsorpcije datih jona metala na slami, koji je određen prema Langmuir-ovom modelu adsorpcione izoterme, može se videti da je vrednost teorijskog maksimalnog kapaciteta adsorpcije Pb^{2+} jona na slami za oko 2,5 puta veća od vrednosti maksimalnog kapaciteta Pb^{2+} jona na slami dobijene eksperimentalnim putem. Ovo praktično znači da slama nije u potpunosti zasićena jonima olova, tj., da u strukturi slame postoji još uvek određen broj slobodnih aktivnih mesta za vezivanje jona olova.

Za ostale jone metala dobijene vrednosti za teorijski i eksperimentalno dobijeni maksimalni adsorpcioni kapacitet su približno jednake.

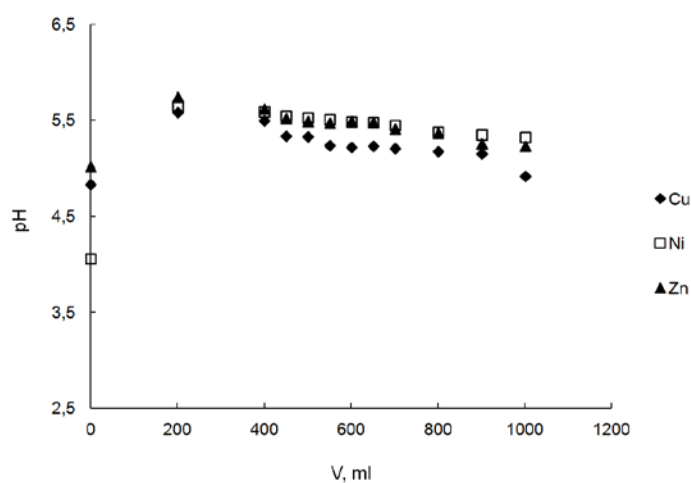
6.2 Adsorpcija u koloni

6.2.1 Promena pH vrednosti sa vremenom tokom adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona

U Poglavlju 6.1.4 ove disertacije, uočeno je i diskutovano da dolazi do promene početne vrednosti pH rastvora tokom adsorpcije datih jona metala pri čemu je ta promena najveća na samom početku procesa.

Praćenjem promene pH vrednosti rastvora sa proteklom zapreminom vodene faze kroz kolonu, tokom adsorpcije datih jona metala, dobijena je zavisnost koja je prikazana na slici 35. Uočava se sa slike, da na samom početku procesa adsorpcije, pri protekloj zapremini rastvora od 100 – 200 ml, dolazi do povećanja pH vrednosti, dok sa daljim protokom, pH vrednost ostaje praktično konstantna. Ovakva promena pH vrednosti rezultat je ko-adsorpcije datih jona metala i jona vodonika, kada postoji kompeticija za „aktivno mesto“ na adsorbensu (Gorgievski i dr., 2013). Naime, većina autora smatra da se mehanizam adsorpcije zasniva na modelu tzv. “aktivnih mesta” koja postoje u strukturi adsorbensa i mehanizma izmene jona tokom procesa adsorpcije (Zhao i dr., 2012a; Rahman & Islam, 2009; Zhao i dr., 2012b).

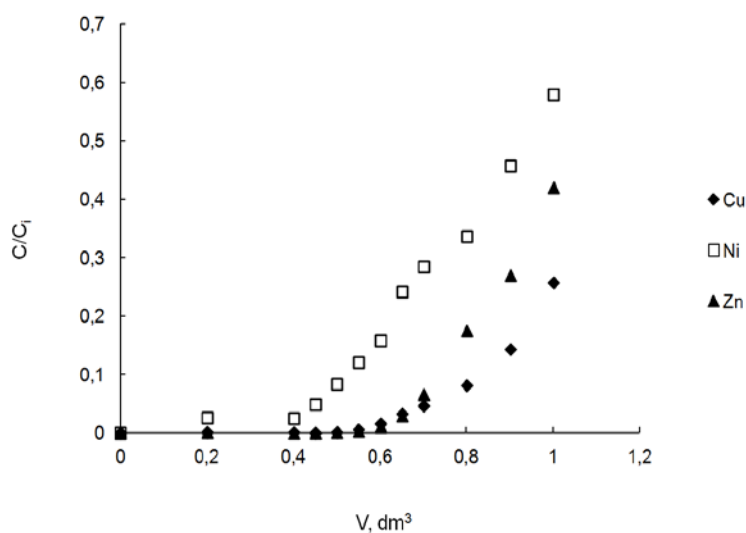
Pozitivna strana je da slama, adsorbujući H^+ jone, smanjuje kiselost rastvora i na taj način bi se smanjila potrošnja agensa koji bi se koristio u procesu neutralizacije, a koji bi nastupio kao sledeći korak nakon adsorpcije, ukoliko bi se zahtevao kompletan tretman rudničkih voda pre njihovog ispuštanja u okolne vodotokove.



Slika 35. Promena početne vrednosti pH sa proteklom zapreminom rastvora kroz kolonu za date jone metala; protok 10 ml min^{-1} ; $\text{Cu} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{Ni} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{Zn} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$

6.2.2 Određivanje probojnih krivih za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona na pšeničnoj slami

Da bi se odredio kapacitet pšenične slame, urađena je serija eksperimenata u adsorpcionoj koloni, kao što je objašnjeno u poglavlju 5.6.2. Dobijeni rezultati su prikazani u formi probojnih krivih, koje predstavljaju zavisnost bezdimenzionone koncentracije C/C_i i zapremine rastvora proteklog kroz kolonu V (dm^3), pri čemu su: C – aktuelna koncentracija jona metala pri datoj zapremini rastvora proteklog kroz kolonu (g dm^{-3}); C_i – početna koncentracija jona metala (g dm^{-3}). Probojne krive za date jone metala su prikazane na slici 36.



Slika 36. Probojne krive za adsorpciju datih jona na pšeničnoj slami: $\text{Cu}^{2+} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{Ni}^{2+} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{Zn}^{2+} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$; protok 10 ml min^{-1}

Za eksperimente adsorpcije u koloni, propušten je 1 dm^3 sintetičkog rastvora datog jona metala.

Na samom početku procesa, rastvor datog jona metala koji se kreće slobodnim padom kroz kolonu odozgo naniže, prolazi kroz sloj slame u koloni, pri čemu gornji sloj slame koji predstavlja zonu adsorpcije, (sloj slame gde se prvo javlja adsorpcija datih jona metala), biva najpre zasićen adsorbovanim metalom. Koncentracija jona metala u izlaznom rastvoru, za prvih nekoliko ml propuštenog rastvora kroz kolonu, biće ispod vrednosti koju aparat može da detektuje, tako da se može smatrati da je jednaka nuli. Dalje, sa povećanjem protekle zapremine rastvora kroz kolonu, zona adsorpcije se

pomera naniže ka slojevima slame koji još uvek nisu zasićeni metalom, približavajući se dnu kolone, što se manifestuje detektovanjem jona metala u izlaznom rastvoru. Detekcija jona metala u izlaznom rastvoru je pokazatelj da je zona adsorpcije dostigla dno kolone. Ovaj momenat je poznat kao probojna tačka na probojnoj krivoj. Dalje, kako proces adsorpcije odmiče, raste koncentracija metala u izlaznom rastvoru, pri čemu dolazi do povećanja bezdimenzionane koncentracije sa proteklom zapreminom rastvora. Kada koncentracija metala u izlaznom rastvoru bude jednaka koncentraciji metala u ulaznom rastvoru, sloj slame u koloni biva potpuno zasićen datim metalom i proces adsorpcije je završen.

Na slici 36 prikazan je dijagram promene bezdimenzionane koncentracije C/C_i sa proteklom zapreminom rastvora V kroz kolonu, za date jone metala.

Može se videti sa slike 36 da se probojna tačka za adsorpciju jona bakra i cinka javlja kasnije, u odnosu na probojnu tačku za adsorpciju jona nikla. Probajna tačka za adsorpciju jona bakra i cinka se javlja pri protekloj zapremini rastvora od oko $0,6 \text{ dm}^3$, dok se probajna tačka za adsorpciju jona nikla javlja pri protekloj zapremini rastvora od oko $0,4 \text{ dm}^3$.

Do ranije pojave probajne tačke, na probajnoj krivoj, za adsorpciju jona nikla na slami, najverovatnije dolazi, zbog manjeg kapaciteta adsorpcije jona nikla ($2,5 \text{ mg g}^{-1}$), u odnosu na kapacitet adsorpcije jona bakra (5 mg g^{-1}) i jona cinka ($3,25 \text{ mg g}^{-1}$) (slika 15).

Naime, adsorpcija jona bakra, cinka i nikla na pšeničnoj slami u koloni, odvija se nesmetano i potpuno do protekle zapremine rastvora od $0,6 \text{ dm}^3$, odnosno, $0,4 \text{ dm}^3$ za adsorpciju jona nikla, kada se javlja probajna tačka na probajnoj krivoj. Nakon toga, pošto je došlo do zasićenja sloja slame bliže ulazu rastvora u kolonu, dolazi do postepenog porasta koncentracije jona datog metala u izlaznom rastvoru.

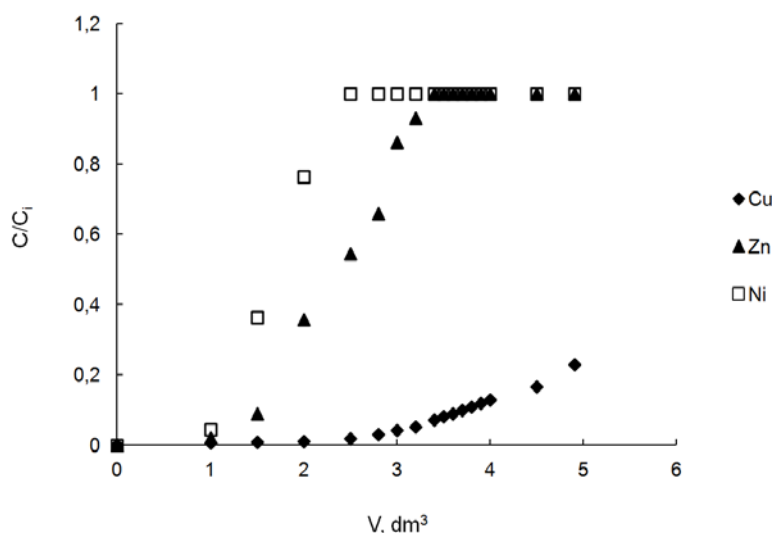
Visoki stepen adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona u koloni je postignut pre dostizanja probajne tačke na probajnoj krivoj i iznosio je 99,4 %, 99,1 % i 99,65 %, redom.

6.2.3 Određivanje probojnih krivih za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona iz ternarnog rastvora datih jona na pšeničnoj slami

Otpadne vode iz zatvorenih i aktivnih rudnika sadrže manju ili veću količinu jona teških metala. Kao najčešće prisutni joni metala u ovim vodama su joni bakra, nikla i cinka (Stanković i dr., 2009). U ovakvim vodama, kada je u rastvoru istovremeno prisutno više jona metala dolazi do kompeticije između datih jona metala za aktivno mesto u strukturi adsorbensa (Swayampakula i dr., 2009).

Da bi se na neki način simulirale rudničke otpadne vode (Stanković i dr., 2009) koje su pored drugih jona sadržale i ispitivane jone metala, urađen je sledeći eksperiment: kroz kolonu je propušteno 5 dm^3 sintetičkog ternarnog rastvora jona bakra, nikla i cinka jednake početne koncentracije (200 mg dm^{-3}) svakog jona metala. Protok rastvora kroz kolonu iznosio je 10 ml min^{-1} . Masa slame u koloni je iznosila 50 g , dok je visina stuba slame u koloni iznosila 40 cm . Zapremina rastvora (5 dm^3), koji je propušten kroz kolonu, je uzeta pod pretpostavkom da je ova zapremina dovoljna da bi se sloj slame u koloni u potpunosti zasitio datim jonima metala.

Tokom adsorpcije, praćena je promena koncentracije datih jona metala sa proteklom zapreminom rastvora kroz kolonu i dobijen je dijagram prikazan na slici 37.



Slika 37. Probajne krive za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona iz ternarnog rastvora datih jona na pšeničnoj slami: $\text{Cu}^{2+} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{Ni}^{2+} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{Zn}^{2+} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$; protok 10 ml min^{-1} ; visina stuba slame u koloni 40 cm

Na slici 37 data je promena bezdimenzione koncentracije sa proteklom zapreminom rastvora kroz kolonu, za adsorpciju jona bakra, nikla i cinka iz ternarnog rastvora datih jona metala. Adsorpcija jona cinka i nikla u koloni, odvija se nesmetano i potpuno do protekle zapremine rastvora od 1 dm^3 , kada se javlja probojna tačka. Probojna tačka se za adsorpciju jona bakra javlja pri protekloj zapremini rastvora od 2 dm^3 . Nakon toga, pošto je došlo do zasićenja sloja slame bliže ulazu rastvora u kolonu, dolazi do postepenog porasta koncentracije jona metala u izlaznom rastvoru. Pri protekloj zapremini rastvora kroz kolonu od oko $2,5 \text{ dm}^3$, za adsorpciju jona nikla, odnosno $3,4 \text{ dm}^3$, za adsorpciju jona cinka, i pri početnoj koncentraciji datih jona metala koja je korišćena u ovom eksperimentu, proces adsorpcije je praktično završen, pri čemu je koncentracija jona nikla i cinka u izlaznom rastvoru jednaka početnoj.

Za adsorpciju jona bakra u koloni, na slici 37 se može videti, da proces adsorpcije nije u potpunosti završen, odnosno i da nakon propuštenih 5 dm^3 rastvora nije došlo do zasićenje sloja slame u koloni ovim metalom, tj., koncentracija jona bakra u izlaznom rastvoru nije bila jednaka početnoj.

Sa slike 37 se takođe može videti, da se probojna tačka za adsorpciju jona nikla i cinka javlja ranije, nego u slučaju adsorpcije jona bakra. Do ranije pojave probojne tačke, na probojnoj krivoj (slika 37) za adsorpciju jona nikla i cinka na slami, najverovatnije dolazi iz sledećih razloga:

- zbog manjeg kapaciteta adsorpcije jona nikla ($2,5 \text{ mg g}^{-1}$) i cinka ($3,25 \text{ mg g}^{-1}$) u odnosu na kapacitet adsorpcije jona bakra (5 mg g^{-1}) (slika 15), i
- kao posledica simultane adsorpcije jona bakra i vodonika iz ternarnog rastvora datih jona metala, koji se zajedno sa jonima nikla i cinka bore za aktivno mesto u strukturi slame tokom procesa adsorpcije.

Stepen adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona iz ternarnog rastvora datih jona metala, pre dostizanja probojne tačke je iznosio 99,2 %, 95 % i 90 %, redom. Ako se uporede ove vrednosti sa vrednostima za stepen adsorpcije jona bakra, nikla i cinka iz sintetičkih rastvora datih jona (99,4 %, 99,1 % i 99,65 %), redom, može se videti da je stepen adsorpcije jona nikla i cinka iz ternarnog rastvora manji u odnosu na stepen adsorpcije jona nikla i cinka iz njihovih sintetičkih rastvora. Razlog tome, je kompeticija između jona nikla i cinka za aktivno mesto u strukturi slame tokom procesa adsorpcije.

6.3 Mehanizam adsorpcije

Neki autori smatraju jonsku izmenu jednim od dominantnih mehanizama adsorpcije jona teških metala iz vodenih rastvora na prirodnim adsorbensima (Al-Asheh & Duvnjak, 1998; Avery & Tobin, 1993). U ovoj disertaciji, jonska izmena kao dominantni mehanizam adsorpcije je potvrđen određivanjem ukupnog sadržaja Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona u slami; određivanjem sadržaja Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona koji su prešli u rastvor tokom ispiranja slame destilisanom vodom, kao i određivanjem sadržaja Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} jona koji su prešli u rastvor tokom adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona.

Količina Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i H^+ jona koji su prešli u rastvor nakon adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona prikazana je u tabeli 11.

Tabela 11. Količina Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i H^+ jona koji su prešli u rastvor nakon adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na slami

Jon	Količina vezanih jona mmol/g slame				Količina otpuštenih jona mmol/g slame					$R_{b/r}$
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	
Cu^{2+}	0,079	/	/	/	0,01	0,011	0,054	0,016	0,024	0,85
Ni^{2+}	/	0,043	/	/	0,011	0,012	0,047	0,02	0,08	0,34
Zn^{2+}	/	/	0,05	/	0,013	0,011	0,041	0,02	0,0044	0,66
Pb^{2+}	/	/	/	0,045	0,046	0,014	0,018	0,013	0,0045	0,71

Da li se radi o mehanizmu jonske izmene može se ustanoviti određivanjem odnosa između količine vezanih i otpuštenih jona ($R_{b/r}$) koji se izračunava prema jednačini predloženoj od (Šćiban i dr., 2006):

$$R_{b/r} = \frac{c_{Me^{z+}}}{\frac{c_{Na^+}}{2} + \frac{c_{K^+}}{2} + c_{Ca^{2+}} + c_{Mg^{2+}} + \frac{c_{H^+}}{2}} \quad (17)$$

gde je: $c_{Me^{z+}}$ - koncentracija vezanog jona teškog metala tokom adsorpcije (mmol g^{-1}).

Koncentracija jednovalentnih jona u jednačini (17) se deli sa dva, jer je za vezivanje jednog dvovalentnog jona teškog metala potrebno da se otpusti dva jednovalentna jona.

Ukoliko je dobijena vrednost za $R_{b/r}$ u jednačini (17) jednaka jedinici, to ukazuje da je jonska izmena dominantan mehanizam izmene u sistemu (Nghah & Hanafiah, 2008; Šćiban i dr., 2006). Na osnovu izračunatih vrednosti za ($R_{b/r}$) korišćenjem jednačine 17, i prikazanih u tabeli 11, može se reći da je dobijena vrednost za $R_{b/r}$ jedino u slučaju adsorpcije jona bakra bliska jedinici. To znači da jonska izmena može biti dominantan mehanizam za adsorpciju jona bakra na slami. Takođe, na osnovu rezultata, prikazanih u tabeli 11, oko 70 % Cu^{2+} jona se izmeni sa Ca^{2+} jonima, dok se oko 30 % Cu^{2+} jona izmeni sa H^+ jonima iz strukture slame, pošto je uočen pad pH vrednosti rastvora već na samom početku adsorpcije jona bakra na slami (slika 7). Za adsorpciju Zn^{2+} jona na slami oko 80 % Zn^{2+} jona se izmeni sa Ca^{2+} jonima, dok se oko 10 % Zn^{2+} jona izmeni sa H^+ jonima iz slame. U slučaju adsorpcije Ni^{2+} jona na slami, dolazi do porasta pH vrednosti rastvora tokom adsorpcije (slika 7). To sugeriše da se tokom adsorpcije jona nikla javlja kompeticija za aktivno mesto u strukturi slame između Ni^{2+} i H^+ jona, pri čemu se oko 60 % H^+ jona izmeni sa Ca^{2+} jonima iz strukture slame, dok se Ni^{2+} joni izmenjuju sa Na^+ , K^+ i Mg^{2+} jonima iz strukture slame. Za adsorpciju Pb^{2+} jona na slami, oko 40 % Pb^{2+} jona se izmeni sa Ca^{2+} jonima iz strukture slame, dok se oko 10 % Pb^{2+} jona izmeni sa H^+ jonima iz strukture slame, pošto je uočen pad pH vrednosti rastvora već na samom početku procesa adsorpcije Pb^{2+} jona na slami (slika 7).

Slične rezultate su dobili (Villaescusa & Fiol, 2004; Fiol i dr., 2006) za adsorpciju jona bakra, nikla, olova i kadmijuma na stabljikama vinove loze i košticama masline.

Dobijeni rezultati su u korelaciji sa prethodno iznetim rezultatima da je Ca^{2+} dominantni jon u izmenjivom položaju (tabela 5).

Može se zaključiti, da tokom adsorpcije datih jona metala na pšeničnoj slami, jedino je u slučaju adsorpcije jona bakra, jonska izmena mogući dominantan mehanizam, ali da taj mehanizam nije jedini prisutan u sistemu.

6.4 Uticaj fizičko-hemijskih osobina jona metala na adsorpciju datog jona

Mnogi istraživači su u svojim radovima (Sengil & Ozakar, 2009, Sag i dr., 2001), pokušali da objasne uticaj pojedinih fizičko-hemijskih osobina jona metala na mehanizam adsorpcije.

U tabeli 12 date su neke od fizičko-hemijskih osobina ispitivanih jona metala.

Tabela 12. Fizičko-hemijske osobine datih jona metala (Arsenijević, 2001)

Fizičko-hemijske osobine ispitivanih jona metala								
Jon	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	H ₃ O ⁺ (H ⁺)
Jonski radijus (pm)	80	83	74	11,9	104	98	74	15,4
Elektronska konfiguracija atoma	4s ² 3d ⁹	4s ² 3d ¹⁰	4s ² 3d ⁸	6s ² 6p ²	4s ²	3s ¹	3s ²	1s ¹
Paulingova skala elektronegativnosti elemenata	1,9	1,6	1,8	1,9	1	0,9	1,2	2,1

Na osnovu elektronske konfiguracije atoma bakra i nikla, prikazane u tabeli 12, može se videti da atomi bakra i olova imaju nesporene elektrone u *d* odnosno *p* orbitali, redom, i samim tim postaju paramagnetični, pa postoji mogućnost da budu privučeni magnetnim poljem adsorbensa (Pérez-Marín i dr., 2008). Sa druge strane, nikal i cink imaju stabilnu elektronsku konfiguraciju – nemaju nesporene elektrone i bivaju odbijeni magnetnim poljem adsorbensa.

(Tobin & Cooper, 1984) su pokazali da postoji linearna zavisnost između kapaciteta adsorpcije i jonskog radijusa datog metala. Na osnovu rezultata datih u tabeli 12, promena jonskog radijusa za ispitivane jone metala može se prikazati sledećim nizom: Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > H₃O⁺ > Pb²⁺. Svi ispitivani joni teških metala imaju manji jonski radijus od Ca²⁺ jona, pa se samim tim mogu ugraditi u strukturu adsorbensa na njegovo mesto. Međutim, nikal i cink, na osnovu svojih elektronskih konfiguracija, (tabela 12), su stabilni elementi (nemaju nesporene elektrone), za razliku od bakra i olova, i biće odbijeni magnetnim poljem adsorbensa. Ovo je možda i razlog

manjeg kapaciteta adsorpcije nikla i cinka na slami u odnosu na kapacitet adsorpcije bakra i olova.

Elektronegativnost atoma se definiše kao stepen kojim atom privlači elektron ka sebi. Veća vrednost elektronegativnosti govori o većoj tendenciji ka preuzimanju elektrona (Liu i dr., 2008; Shi i dr., 2009). Na osnovu rezultata datih u tabeli 12, može se napisati sledeći niz: $H^+ > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$. Visoka vrednost elektronegativnosti H^+ jona u odnosu na elektronegativnost ostalih jona metala ukazuje da pri niskim pH vrednostima rastvora dolazi do kompeticije između jona vodonika i jona teških metala za aktivno mesto u strukturi slame.

Stepen adsorpcije jona teških metala na pšeničnoj slami dat je sledećim nizom $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Olovo ima najmanji jonski radijus i najveću vrednost elektronegativnosti u odnosu na ispitivane jone teških metala i najveći stepen adsorpcije.

Ovako dobijeni rezultati potvrđuju prethodno postavljenu hipotezu, da je afinitet adsorbensa prema datom jonu metala u korelaciji sa ispitivanim fizičko-hemijskim osobinama datog jona metala. S tim u vezi, može se zaključiti da što je manji jonski radijus metala i veća elektronegativnost jona metala, to je veći stepen adsorpcije datog jona metala.

6.5 Tehnološki postupak procesa uklanjanja i valorizacije metala iz vodenih rastvora

Sa inženjerskog aspekta posmatrano, jasno je da biosorbenti, iz više razloga, ne mogu da se koriste bezbroj puta, kao konvencionalni adsorbensi. Uz ovu pretpostavku, jasno je da desorpcija ne bi došla u obzir, već bi morao da se traži novi tehnološki postupak.

Jedan od potencijalnih pristupa mogao bi obuhvatiti sledeće: da se, umesto desorpcije i regeneracije, a nakon zasićenja adsorbensa, isti spaljuje, te da se iskoristi toplotna energija za interne potrebe postrojenja, a dobijeni pepeo izluži, pri čemu bi se u lužnom rastvoru koncentrisali adsorbovani joni metala.

S tim u vezi, predložen je tehnološki postupak za tretman vodenih rastvora, kombinovanjem postupaka adsorpcije, solventne ekstrakcije i elektrolitičkog dobijanja

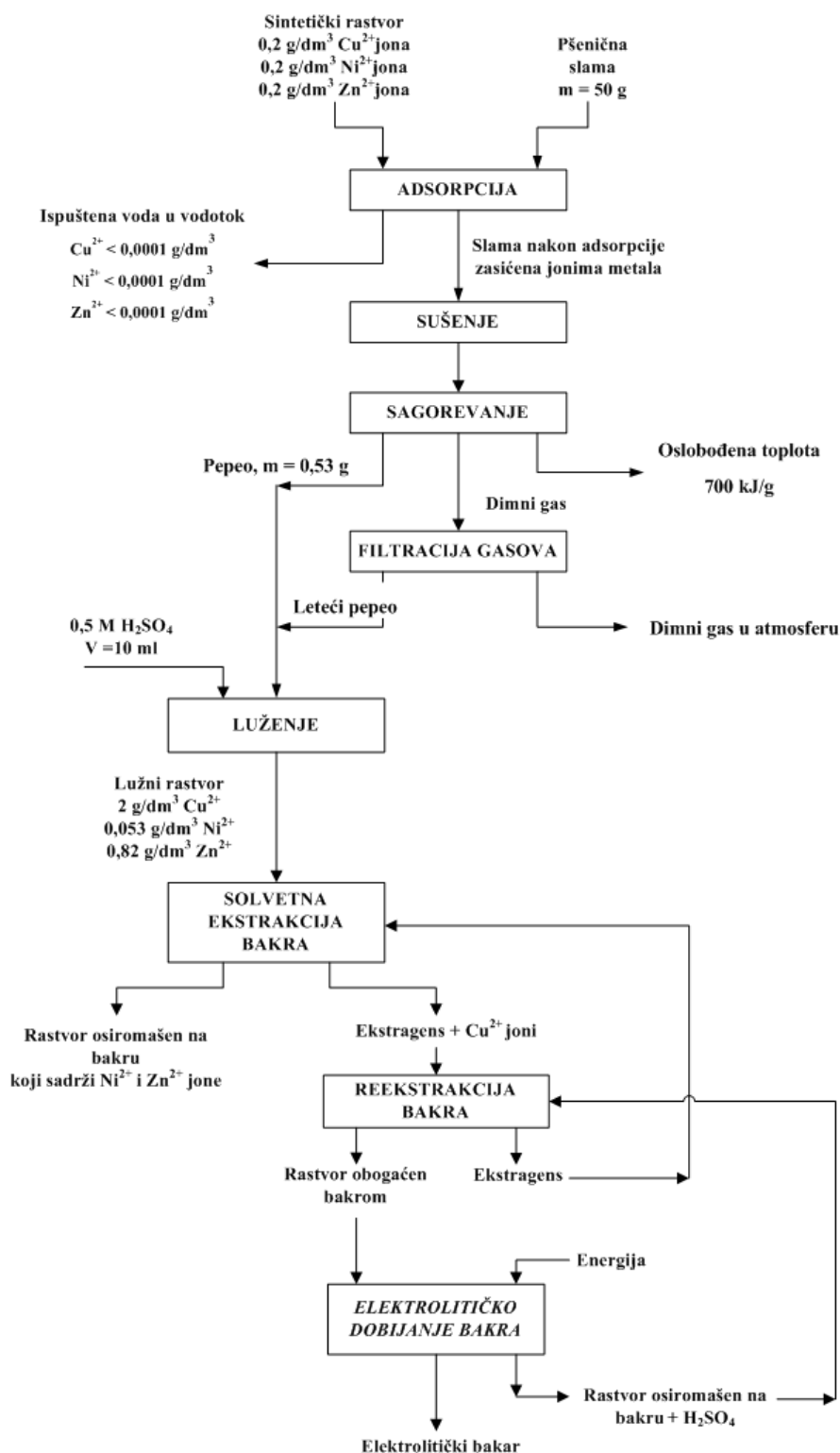
metala, korišćenjem pšenične slame, čiji je blok dijagram, prikazan na slici 38.

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

- Nakon završetka procesa adsorpcije u koloni, umesto desorpcije, slama zasićena metalom bi se nakon ceđenja i sušenja spaljivala, pri čemu bi se u pepelu koncentrisali joni metala;
- Tako dobijeni pepeo bi se potom lužio rastvorom sumporne kiseline, pri čemu bi joni metala prešli u rastvor. U cilju valorizacije bakra, lužni rastvor bi zatim bio podvrgnut solventnoj ekstrakciji, pri čemu bi se nakon reekstrakcije dobio rastvor obogaćen bakrom. Bakar bi se iz takvog rastvora, nakon solventne ekstrakcije i reekstrakcije, dobijao elektrohemijским postupkom, pri čemu bi se kao finalni proizvod dobio katodni bakar, a osiromašeni elektrolit na bakru bi se vratio nazad u proces reekstrakcije bakra, dok bi se oslobođena toplota nakon sagorevanja adsorbensa iskoristila za interne potrebe postrojenja.

Predloženi tehnološki postupak ima za cilj da prikaže osnovne procese i operacije koji bi bili korišćeni u procesu koji bi rezultirao smanjenjem kiselosti rudničke vode, uklanjanjem jona bakra i drugih metala i iskorišćenjem bakra kao najzastupljenijeg metala u rudničkim vodama.

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



Slika 38. Blok dijagram redosleda tehnoloških operacija pri valorizaciji bakra iz sintetičkih rastvora kombinovanjem postupaka adsorpcije, solventne ekstrakcije i elektrodobijanja (adaptirano prema Stanković i dr., 2009)

7. ZAKLJUČAK

Na osnovu analize svih dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

- Ispiranje pšenične slame destilisanom vodom dovodi do različitog stepena izluženja jona alkalnih i zemnoalkalnih metala. Natrijum se izlužuje u najmanjoj meri u odnosu na polazni sadržaj u slami, dok se ostali joni izlužuju u znatno većoj količini u odnosu na natrijum, ali ne tako mnogo u odnosu na ukupnu količinu datog metala u pšeničnoj slami.
- Prilikom ispiranja slame destilisanom vodom, znatno veća količina alkalnih i zemnoalkalnih metala se samoizlužuje nego što se izmeni sa jonima vodonika.
- Do porasta pH vrednosti rastvora tokom ispiranja slame dolazi usled smanjenja koncentracije H^+ jona u rastvoru, koji su ispiranjem prešli u strukturu slame, pri čemu se oko 93 % jona vodonika adsorbovalo u odnosu na početnu koncentraciju.
- Porast provodljivosti rastvora, tokom ispiranja slame destilisanom vodom, posledica je porasta koncentracije Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona u rastvoru, koji su se ispiranjem slame samoizlužili i prešli iz strukture slame u vodenu fazu.
- Na osnovu dobijene vrednosti za KIK, dominantan jon u izmenljivom položaju je Ca^{2+} jon.
- Određena je tačka nultog naelektrisanja (pH_{zpc}), pri čemu je dobijena vrednost 6,5 za koncentraciju 0,1 M KNO_3 , odnosno 6,7 za koncentraciju 0,01 M KNO_3 . To pokazuje, da je pri vrednostima $pH < 6,7$ površina slame pozitivno naelektrisana, odnosno pri vrednostima $pH > 6,7$ površina slame je negativno naelektrisana.
- Tokom adsorpcije Cu^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na slami dolazi do smanjenja pH vrednosti rastvora usled deprotonizacije hidroksilnih funkcionalnih grupa u slami i prelaska jona vodonika iz slame u rastvor, a koji se zajedno sa jonima kalcijuma iz strukture slame mehanizmom jonske izmene izmenjuju sa jonima bakra, cinka i olova. Porast pH vrednosti rastvora tokom adsorpcije jona nikla govori o tome da se paralelno sa adsorpcijom jona nikla odvija i adsorpcija jona

vodonika iz rastvora na slami, pri čemu dolazi do kompeticije između jona nikla i jona vodonika za aktivno mesto u strukturi slame.

- SEM analiza pšenične slame pre i nakon adsorpcije datih jona metala pokazuje izmenjenu morfologiju površine slame nakon adsorpcije jona metala.
- FTIR analiza pšenične slame pre i nakon adsorpcije Cu^{2+} jona ukazuje da su hidroksilne funkcionalne grupe odgovorne za adsorpciju Cu^{2+} jona na slami.
- Kinetika adsorpcije jona bakra, nikla, cinka i olova je analizirana prema tri teorijska kinetička modela: modelu pseudo-drugog reda, modelu međučestične difuzije i Elovichevom modelu. Utvrđeno je da se adsorpcija u svim slučajevima najbolje opisuje modelom pseudo-drugog reda. Ovakav rezultat navodi na zaključak da je hemisorpcija mogući način vezivanja adsorbata na površini adsorbensa.
- Izoterme adsorpcije jona bakra, nikla, cinka i olova su analizirane prema tri teorijska modela izoterme: Langmuir-ovom, Freundlich-ovom i Temkin-ovom. Langmuir-ov i Temkin-ov model adsorpcione izoterme, pokazali su najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona na pšeničnoj slami. Za opisivanje ravnoteže adsorpcije Pb^{2+} jona na slami najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima dao je Temkin-ov model adsorpcione izoterme.
- Maksimalni kapacitet adsorpcije $9,3 \text{ mg g}^{-1}$ slame dobijen je za adsorpciju Pb^{2+} jona na slami, dok je kapacitet adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona na slami iznosio 5 mg g^{-1} , $2,5 \text{ mg g}^{-1}$ i $3,25 \text{ mg g}^{-1}$ slame, redom.
- Mehanizam jonske izmene definisan je kao glavni mehanizam adsorpcije jedino u slučaju adsorpcije jona bakra na slami. Pretpostavka je da su se zemnoalkalni metali (pre svega kalcijum) koji su prisutni u molekulskoj strukturi pšenične slame, mehanizmom jonske izmene, izmenili sa ispitivanim jonima teških metala.
- Za adsorpciju Cu^{2+} jona na slami, oko 70 % Cu^{2+} jona se izmenilo sa Ca^{2+} jonima tokom adsorpcije, dok se oko 30 % jona bakra izmenilo sa H^{+} jonima iz strukture slame. Za adsorpciju Zn^{2+} jona na slami oko 80 % Zn^{2+} jona se

izmenilo sa Ca^{2+} jonima, dok se oko 10 % Zn^{2+} jona izmenilo sa H^+ jonima iz slame. U slučaju adsorpcije Ni^{2+} jona na slami, dolazi do kompeticije za aktivno mesto u strukturi slame između Ni^{2+} i H^+ jona. Oko 60 % H^+ jona se izmeni sa Ca^{2+} jonima iz slame tokom adsorpcije Ni^{2+} jona. Ni^{2+} joni se izmenjuju sa Na^+ , K^+ i Mg^{2+} jonima iz strukture slame tokom adsorpcije. Za adsorpciju Pb^{2+} jona na slami, oko 40 % Pb^{2+} jona se izmenilo sa Ca^{2+} jonima iz strukture slame, dok se oko 10 % Pb^{2+} jona izmenilo sa H^+ jonima iz strukture slame.

- Visoki stepen adsorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona u koloni je postignut pre dostizanja probojne tačke na probojnoj krivoj i iznosio je 99,4 %, 99,1 % i 99,65 %, redom.
- Afinitet pšenične slame prema datom jonu metala u korelaciji je sa fizičko-hemijskim osobinama datog jona metala.
- Na osnovu fizičko-hemijskih osobina datih jona teških metala došlo se do zaključka da što je manji jonski radijus metala i veća elektronegativnost jona metala, to je veći stepen adsorpcije datog jona metala.
- Predložen je tehnološki postupak za tretman vodenih rastvora kombinovanjem postupaka adsorpcije, solventne ekstrakcije i elektrodobijanja koji se sastoji iz sledećih faza: Nakon završetka procesa adsorpcije u koloni, umesto desorpcije, slama zasićena jonima metala bi se nakon ceđenja i sušenja spalila, pri čemu bi se u pepelu koncentrisali joni metala. Tako dobijeni pepeo bi se potom lužio rastvorom sumporne kiseline, pri čemu bi u rastvor prešli joni metala. U cilju valorizacije bakra, lužni rastvor bi zatim bio podvrgnut solventnoj ekstrakciji, pri čemu bi se nakon reekstrakcije dobio rastvor obogaćen bakrom. Bakar bi se iz takvog rastvora, nakon solventne ekstrakcije i reekstrakcije, dobijao elektrohemijom postupkom, pri čemu bi se kao finalni proizvod dobio katodni bakar, a osiromašeni elektrolit na bakru bi se vratio nazad u proces reekstrakcije, dok bi se dobijena toplota nakon sagorevanja adsorbensa iskoristila za interne potrebe postojenja.
- Međutim, s obzirom da još uvek nije u potpunosti realizovan, kao i da u literaturi nema dovoljno takvih podataka, predloženi inženjerski pristup zahteva dodatna ispitivanja, čime se otvara mogućnost za dalji istraživački rad u ovoj oblasti.

Dobijeni rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljaju doprinos aktuelnim ispitivanjima u oblasti biosorpcije, i pokazuju da se pšenična slama može uspešno koristiti kao jeftin, prirodni adsorbens za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora. Pomenuti inženjerski pristup je od značaja za rešavanje postojećih problema u tretmanu otpadnih voda, kako sa stanovišta zaštite životne sredine, tako i sa ekonomskog aspekta i aspekta održivog razvoja, i otvara mogućnost za dalje inovativne aktivnosti u ovoj istraživačkoj oblasti.

8. LITERATURA

1. Akcioni plan za biomasu 2010-2012. (2010). Službeni glasnik RS, br. 56/2010.
2. Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W. S., Lee, D. J., Tung, K. L., Wang., X. C. (2014). Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent. *Bioresource Technology*, 160, 98-106.
3. Acar, F. N., & Eren, Z. (2006). Removal of Cu (II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 137 909–914.
4. Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1–2), 36-59.
5. Ajmal, M., Khan, A. H., Ahmad, S., & Ahmad, A. (1998). Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Research*, 32, 3085-3091.
6. Al-Asheh, S., & Duvnjak, Z. (1998). Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms. *Separation Science and Technology*, 33(9), 1303–1329.
7. Arandelović, M., & Jovanović, J. (2009). *Medicina rada: prvo elektronsko izdanje za studente integrisanih akademskih i osnovnih strukovnih studija*. [CD]. Niš : Medicinski fakultet.
8. Areco, M. M., dos Santos Afonso, M. (2010). Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. *Thermodynamics and kinetics studies. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81(2), 620–628.
9. Arsenijević, S.R. (2001). *Hemija opšta i neorganska*. Beograd : Partenon.
10. Arshadi, M., Amiri, M. J., & Mousavi, S. (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash. *Water Resources and Industry*, 6, 1-17.
11. Avery S.V & Tobin, J. M. (1993). Mechanism of adsorption of hard and soft metal ions to *Saccharomyces cerevisiae* and influence of hard and soft anions. *Applied Environmental Microbiology*, 59(9), 2851-2856.
12. Aydin, H., & Bulut, Y. (2008). Removal of Copper (II) from Aqueous Solution by Adsorption onto Low-Cost Adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 87, 37- 45.
13. Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11), 2469-2479.
14. Batzias, F., Sidiras, D., Schroeder, E., & Weber, C. (2009). Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems. *Chemical Engineering Journal*, 148, 459-472.
15. Binkley, J., Simpson, J. A., & McMahan, P. (2000). Characterisation of textile aerobic-activated sludge plant by conductivity and pH measurement. *Journal of Textile Institute*, 91, 523–529.

16. Booran, S., Doan, H., Lohi, A. (2014). Recovery of Zn(II) and Ni(II) Binary from Wastewater Using Integrated Biosorption and Electrodeposition. *Clean-Soil, Air, Water*, 42, 1-7.
17. Božić, D., Stanković, V., Gorgievski, M., Bogdanović, G., Kovačević, R. (2009). Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 684-692.
18. Božić, D., Gorgievski, M., Stanković, V., Štrbac, N. (2013). Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust – Kinetics, mechanism and equilibrium of the process. *Ecological Engineering*, 58, 202-206.
19. Brady, J & Tobin, J. (1994). Adsorption of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass: Characterization studies. *Enzyme and Microbial Technology*, 16, 671-675.
20. Chand, R., Watari, T., Inoue, K., Torikai, T., Yada, M. (2009). Evaluation of wheat straw and barley straw carbon for Cr(VI) adsorption. *Separation and Purification Technology*, 65, 331-336.
21. Cheung, C. W., Porter, J. F., & McKay, G. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35(3), 605-612.
22. Cheung, W. H., Szeto, Y. S., McKay, G. (2007). Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*, 98(15), 2897-2904.
23. Chojnacka, K. (2006). Biosorption of Cr (III) Ions by Wheat Straw and Grass: A Systematic Characterization of New Biosorbents. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15, 845-852.
24. Chun, L., Hongzhang, C. (2004). Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. *Process Biochemistry*, 39, 541-545.
25. Dang, V. B. H., & Doan, H. D. (2009). Equilibrium and Kinetics of Biosorption of Cadmium (II) and Copper (II) Ions by Wheat Straw. *Bioresource Technology*, 100, 211-219.
26. Diriba, D., Hussen, A., Rao, V. (2014). Removal of Nitrite from Aqueous Solution Using Sugarcane Bagasse and Wheat Straw. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 93, 126-131.
27. Doan, H., & Lohi, A. (2008). Removal of Zn²⁺ and Ni²⁺ by Adsorption in a Fixed Bed of Wheat Straw. *Process Safety and Environment Protection*, 86, 259-267.
28. Đorđević, S., & Dražić, V. (1990). *Fizička hemija*. Beograd : Tehnološko-metalurški fakultet.
29. Egerton, R. F. (2005). *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science, New York.
30. Farooq, U., & Khan, M. (2007). *Triticum Aestivum*: A Novel Biosorbent for Lead (II) Ions. *Agrochimica*, 51, 309-318.
31. Farooq, U., & Kozinski, J. (2010). Biosorption of Heavy Metal Ions using Wheat Based Biosorbents – A Review of the Recent Literature. *Bioresource Technology*, 101, 5043-5053.

32. Farooq, U., Khan, M., Athar, M., & Kozinski, J. (2011). Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 171, 400-410.
33. Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645.
34. Fenglian, F., & Wang, Q. (2011). Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *Journal of Environmental Management* 92, 407-418.
35. Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, 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, 132-140.
36. Gaballah, I., & Kilbertus, G. (1998). Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 241-286.
37. Gadd, G. M. (2009). Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(1), 13-28.
38. Gherbi, N., Meniai, A. H., Bencheikh-Lehocine, M., Mansri, A., Morcellet, M., Bellir, K., Bacquet, M., Martel, B. (2004). Study of the retention phenomena of copper II by calcinated wheat by-products. *Desalination*, 166, 363-369.
39. Gong, R., Zhu, S., Zhang, D., Chen, J., Ni, S., Guan, R. (2008). Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. *Desalination*, 230, 220-228.
40. Gorgievski, M., Božić, D., Stanković, V., & Bogdanović, G. (2009). Copper electrowinning from acid mine drainage: A case study from the closed mine "Cerovo". *Journal of Hazardous Materials*, 170, 716-721.
41. Gorgievski, M., Božić, D., Stanković, V., Štrbac, N., Šerbula, S. (2013). Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions biosorption using wheat straw. *Ecological Engineering*, 58, 113-122.
42. Gupta, S., & Babu, B. V. (2009). Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, 150(2), 352-365.
43. Han, R., & Zhang, L. (2010). Characterization of Modified Wheat Straw, Kinetic and Equilibrium Study about Copper Ion and Methylene Blue Adsorption in Batch Mode. *Carbohydrate Polymers*, 79, 1140-1149.
44. Hanafiah, M. A. K. M., Ngah, W. S. W., Zolkafly, S. H., Teong, L. C., Majid, Z. A. A. (2012). Acid Blue 25 adsorption on base treated *Shorea dasyphylla* sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis. *Journal of Environmental Sciences*, 24(2), 261-268.
45. Ho, Y. S., & McKay, G. (2000). The Kinetic of Sorption of Divalent Metal Ions into Sphagnum Moss Peat. *Water Research* 34, 735-742.
46. Ho, Y., Chiu, W., Hsu, C., & Huang, C. (2004). Sorption of Lead Ions from Aqueous Solution using Tree Fern as a Sorbent. *Hydrometallurgy*, 73, 55-61.

47. Ho, Y. S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177.
48. Ibrahim, M. N., & Norliyama, M. S. (2010). A Novel Agricultural Waste Adsorbent for the Removal of Lead (II) Ions from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials* 182, 377-385.
49. Iftikhar, A. R., Bhatti, H. N., Hanif, M. A, & Nadeem, R. (2009). Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 941-947.
50. Igić, S., Jovanović, Đ., Antonović, D., & Matavulj, M. (2013). Energetski i ekološki aspekti upotrebe pšenične i sojine slame. *Ecologica*, 20(70), 218-224.
51. Iqbal, M., & Saeed, A. (2009). FTIR Spectrophotometry, Kinetics and Adsorption Isotherms Modeling, Ion Exchange, and EDX Analysis for Understanding the Mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ Removal by Mango Peel Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 161-171.
52. Jakovljević, M., & Pantović, M. (1991). Hemija zemljišta i voda. Beograd : Poljoprivredni fakultet : Naučna knjiga.
53. Jenkins, B. M., Bakker, R. R., & Wei, J. B. (1996). On the properties of washed straw. *Biomass and Bioenergy*, 10(4), 177-200.
54. Jiruše, J., Havelka, M., & Lopour, F. (2014). Novel field emission SEM column with beam deceleration technology. *Ultramicroscopy*, 146, 27-32.
55. Johnson, P. D., Watson, M. A., Brown, J., Jefcoat, I. A. (2002). Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. *Waste Management*, 22, 471-480.
56. Juang, R. S, & Chen, M. L. (1997). Application of the Elovich Equation to the Kinetics of Metal Sorption with Solvent-Impregnated Resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(3), 813-820.
57. Judd, S., & Jefferson, B. (2003). *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*, Elsevier, Oxford.
58. Jüttner, K., Galla, U., & Schmieder, H. (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochim Acta*, 45, 2575-2594.
59. Kaličanin, B. M., Nikolić, R. S., & Marjanović, N. J. (2004). Application of potentiometric stripping analysis with constant inverse current for determining soluble lead in human teeth. *Analytica Chimica Acta*, 525(1), 111-114.
60. Kaya, K., Pehlivan, E., Schmidt, C., Bahadir, M. (2014). Use of modified wheat bran for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Food Chemistry*, 158, 112-117.
61. Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O. (2009). Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 100-110.
62. Kiran, B., & Kaushik, A. (2008). Chromium binding capacity of *Lyngbya putealis* exopolysaccharides. *Biochemical Engineering Journal*, 38(1), 47-54.
63. Kostić-Gvozdrenović, Lj., & Ninković, R. (1997). *Neorganska hemijska tehnologija*. Beograd : Tehnološko-metalurški fakultet.

64. Kolomejceva-Jovanović, L. (2004). Ekološki menadžment. Beograd : Fakultet za menadžment, Univerzitet "Braća Karić".
65. Kolomejceva-Jovanović, L. (2010). Hemija i zaštita životne sredine : ekološka hemija : monografija nacionalnog značaja. Beograd : Savez inženjera i tehničara Srbije.
66. Kragović, M., Daković, A., Milićević, S., Sekulić, Ž., Milonjić, S. (2009). Uticaj sorpcije organskog katjona na tačku nultog naelektrisanja prirodnog zeolita. *Hemijska industrija*, 63(4), 325-330.
67. Kratochvil, D., & Volesky, B. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 16(7), 291-300.
68. Kumar, P. S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., Sivanesan, S. (2010). Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261(1-2), 52–60.
69. Kumar, P. S., Ramakrishnan, K., Kirupha, S. D., & Sivanesan, S. (2010). Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27(2), 347-355.
70. Larous, S., Meniai, A., & Lehocine, M. B. (2005). Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination*, 185, 483-490.
71. Lee, L. Y., Lee, X. J., Chia, P. C., Tan, K. W., Gan, S. (2014). Utilisation of *Cymbopogon citratus* (lemon grass) as biosorbent for the sequestration of nickel ions from aqueous solution: Equilibrium, kinetic, thermodynamics and mechanism studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1764-1772.
72. Liang, S., Guo, X., Feng, & N., Tian, Q. (2010) Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+$ type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 756-762.
73. Liu., C., Bai, R., & San Ly, Q. (2008). Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviors and mechanisms. *Water Research*, 42, 1511–1522.
74. Lu, D., Cao, Q., Li, X., Cao, X., Cao, F., Shao, W. (2009). Kinetics and Equilibrium of Cu(II) Adsorption onto Chemically Modified Orange Peel Cellulose Biosorbents. *Hydrometallurgy*, 95, 145-152.
75. Marković, D. (2012). Ispitivanje metala 2, autorizovano izdanje - skripta. Bor : Tehnički fakultet Bor.
76. Matijašević, S., & Daković, A. (2009). Adsorption of Uranyl Ion on Acid – Modified Zeolitic Mineral Clinoptilolite. *Chemical Industry* 63, 407–414.
77. Merdy, P., Guillon, E., Dumonceau, J., & Aplin-court, M. (2002). Spectroscopic Study of Copper(II) - Wheat Straw Cell Wall Residue Surface Complexes. *Environmental Science Technology*, 36, 1728-1733.
78. Momčilović, M. Z., Purenović, M. M., Miljković, M. N., Bojić, A. Lj., Randelović, M. S. (2011). Adsorpcija katjonske boje metilen plavo na

- aktivnom uglju dobijenom iz srži ploda divljeg kestena. *Hemijska industrija* 65(2), 123-129.
79. Mugisidi, D., & Ranaldo, A. (2007). Modification of Activated Carbon Using Sodium Acetate and its Regeneration Using Sodium Hydroxide for the Adsorption of Copper from Aqueous Solution. *Carbon*, 45, 1081-1084.
 80. Muhamad, H., Doan, H., & Lohi, A. (2010). Batch and Continuous Fixed-Bed Column Biosorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} . *Chemical Engineering Journal*, 158, 369-377.
 81. Murphy, V., Tofail, S. A. M., Hughes, H., & McLoughlin, P. (2009). A novel study of hexavalent chromium detoxification by selected seaweed species using SEM-EDX and XPS analysis. *Chemical Engineering Journal*, 148, 425-433.
 82. Nakomčić-Smaragdakis, B., Čepić, Z., & Dragutinović, N. (2014). Proces sagorevanja pšenične slame i njegov uticaj na zagađenje vazduha. *Savremena poljoprivredna tehnika*, 40(1), 55-62.
 83. Ngah, W. S. W., & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99, 3935-3948.
 84. Ngah, W. S. W., & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1168-1176.
 85. Ofomaja A. E. (2010). Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresource Technology*, 101(15), 5868-5876.
 86. Pacović, N. (1980). *Hidrometalurgija*. Bor : Štampa, radio i film.
 87. Pérez-López, R., Miguel Nieto, J., & Ruiz de Almodóvar, G. (2007). Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain): laboratory experiments. *Applied Geochemistry*, 22, 1919-1935.
 88. Pérez-Marín, A. B., Ballester, A., González, F., Blázquez, M. L., Munoz, J. A., Sáez, J., Zapata, V. M. (2008). Study of cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method. *Bioresource Technology*, 99, 8101-8106.
 89. Pravilnik o opasnim materijama u vodama. (1982). *Službeni glasnik SRS*, br. 31/82.
 90. Prieto, F., Barrado, E., Vega, M., & Deban, L. (2001). Measurement of electrical conductivity of wastewater for fast determination of metal ion concentration. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(8), 1321-1324.
 91. Rahman, M. S., Islam, M. R. (2009). Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 273-280.
 92. Robinson, T., Chandran, B., & Nigam, P. (2002). Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husk on dye adsorption. *Bioresource Technology*, 85, 119-124.

93. Robinson, T., Chandran, B., & Nigam, P. (2002a). Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Research*, 36, 2824-2830.
94. Sag, Y., Akcael, B., & Kutsal, T. (2001). Evaluation, interpretation, and representation of three-metal biosorption equilibria using a fungal biosorbent. *Process Biochemistry*, 37, 35–50.
95. Sengil, I. A., & Özacar, M. (2009). Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1488–1494.
96. Shahzad, K., Doan, H., & Wu, J. (2009). Multicomponent Isotherms for Biosorption of Ni^{2+} and Zn^{2+} . *Desalination*, 249(1), 429-439.
97. Shi, T., Jia, S., Chen, Y., Wen, Y., Du, C., Guo, H., Wang, Z. (2009). Adsorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) onto a vanadium mine tailing from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 838-846.
98. Shukla, S. S., Yu, L. J., Dorris, K. L., & Shukla, A. (2005). Removal of Nickel from Aqueous Solutions by Sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 121, 243–246.
99. Shukla, A., Zhang, Y., Dubey, P., Margrave, J. L., Shujla, S. (2002). The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1-2), 137-152.
100. Srivastava, N. K., & Majumder, C. B. (2008). Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 1-8.
101. Srinivasa Rao, P., Reddy, K. V. N. S. S., Kalyar, S., & Krishuchia, A. (2007). Comparative sorption of copper and nickel from aqueous solutions by natural neem (*Azadirachta indica*) sawdust and acid treated sawdust. *Wood Science Technology*, 41, 427- 442.
102. Stanković, V. (1998). Fenomeni prenosa i operacije u metalurgiji. T. 2, Prenos toplote i mase. Bor : Tehnički fakultet Univerziteta u Beogradu.
103. Stanković, V., Božić, D., Gorgievski, M., & G. Bogdanović. (2009). Heavy metal ions adsorption from mine waters by sawdust. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 15(4), 237–249.
104. Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresource Technology*, 99, 6017–6027.
105. Sun, X., Jing, Z., Wang, H., Li, Y. (2012). Removal of Low Concentration Cr(VI) from Aqueous Solution by Modified Wheat Straw. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(3), 1555-1562.
106. Swayampakulaa, K., Boddub, V. M., Nadavalaa, S. K., Abburi, K. (2009). Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 680-689.
107. Šćiban, M., Klačnja, M., & Škrbić, B. (2006). Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 266–271.

108. Šćiban, M., Radetić, B., Kevresan, Z., & Klašnja, M. (2007). Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresource Technology*, 98, 402–409.
109. Šćiban, M., Klašnja, M., & Škrbić, B. (2008). Adsorption of Copper Ions from Water by Modified Agricultural by-products. *Desalination*, 229, 170-180.
110. Šećerov-Sokolović, R., & Sokolović, S. (2002). *Inženjerstvo u zaštiti okoline*. Novi Sad : Tehnološki fakultet.
111. Tan, G., & Xiao, D. (2009). Adsorption of Cadmium Ion from Aqueous Solution by Ground Wheat Stems. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1359-1363.
112. Tan, X., Gao, B., Xu, X., Wang, Y., Ling, J., Yue, Q, Li, Q. (2012). Perchlorate uptake by wheat straw based adsorbent from aqueous solution and its subsequent biological regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 37-45.
113. Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., & Delacroix, A. (2003). Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, 105, 121–142.
114. Teixeira Tarley, C. R., & Zezzi Arruda, M. A. (2004). Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, 54, 987–995.
115. Tenorio, J. A. S., & Espinosa, D. C. R. (2001). Treatment of Chromium Plating Process Effluents with Ion Exchange Resins. *Waste Management*, 21, 637-642.
116. Tian, Y., Wu, M., Lin, X., Huang, P., Huang, Y. (2011). Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 10-16.
117. Tobin, J., & Cooper, D. (1984). Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Applied and Environmental Microbiology*, 47, 821-824.
118. Turnlund, J. R., Keyes, W. R., Peiffer G. L., & Scott K. C. (1998). Copper absorption, excretion, and retention by young men consuming low dietary copper determined by using the stable isotope $^{65}\text{Cu}^{1,2}$. *American Journal of Clinical Nutrition*, 67, 1219-1225.
119. Unnitham, M. R., & Anirudham, T. S. (2001). The kinetics and thermodynamics of sorption of chromium(VI) onto the iron(III) complex of a car-boxylated polyacrilamide-grafted sawdust. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 2693-2701.
120. Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. (2012). *Sl. glasnik RS*, br. 50/2012.
121. Veglio, F., & Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
122. Vieira, R.H., & Volesky, B. (2000). Biosorption: a solution to pollution, *Int. Microbiology*, 3, 17–24.
123. Villaescusa, I., Fiol, N. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solution by grape stalks wastes. *Water Research*, 38, 992-1002.

124. Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnology Progress*, 11, 235-250.
125. Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water Research*, 41(18), 4017-4029.
126. Vračar, R. (2010). Teorija i praksa dobijanja obojenih metala. Beograd : Savez inženjera i metalurgije Srbije.
127. Wang, Yu., Gao, B., Yue, W., & Yue, Q. (2007). Preparation and utilization of wheat straw anionic sorbent for the removal of nitrate from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*, 19(11), 1305-1310.
128. Wang, J., & Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae* – A review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 427–451.
129. Wang, X., Xia, L., Tan, K., & Zheng, W. (2012). Studies on adsorption of uranium (VI) from aqueous solution by wheat straw. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(4), 566-576.
130. Witek-Krowiak, A., & Szafran, R. (2001). Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions onto Peanut Shell as a Low-Cost Biosorbent. *Desalination*, 265, 126-134.
131. Wu, Y., Zhang, L. (2009). Adsorption of Copper Ions and Methylene Blue in a Single and Binary System on Wheat Straw. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, 3229-3234.
132. Wu, Y. H., Mi, X. M., Jiang, L., Li, B., Feng, S. X. (2011). Equilibrium, kinetics and thermodynamics study on biosorption of Cr(VI) by fresh biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(3), 895-901.
133. Xu, X., Gao, B., Tan, X., Yue, Q., Zhong, Q., Li, Q. (2011). Characteristics of amine-crosslinked wheat straw and its adsorption mechanisms for phosphate and chromium (VI) removal from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 84, 1054-1060.
134. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., & Shukla, S. S. (2000). The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption- removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, 80, 33–42.
135. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., & Shukla, S. S. (2001). The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of Hazardous Materials*, 84, 83–94.
136. Yu, W., Bao-yu, G., Wen-wen, Y., & Qin-yan, Y. (2007). Preparation and utilization of wheat straw anionic sorbent for the removal of nitrate from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1305- 1310.
137. Yuvarajaa, G., Krishnaiahb, N., Subbiah, M. V., Krishnaiah, A. (2014). Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114, 75-81.
138. Zečević, S., Gojković, S., & Nikolić, B. (2001). *Elektrohemijsko inženjerstvo*. Beograd : Tehnološko-metalurški fakultet.

139. Zhang, W., & Yan, H. (2011b). Removal of Dyes from Aqueous Solutions by Straw Based Adsorbents: Batch and Column Studies. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1120-1127.
140. Zhang, W., Dong, L., Yan, H., Li, H., Jiang, Z., Kan, X., Yang, H., Li, A., Cheng, R. (2011a). Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal*, 173, 429-436.
141. Zhang, W., Li, H., Kan, X., Dong, L., Yan, H., Jiang, Z., Yang, H., Li, A., Cheng, R. (2012). Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. *Bioresource Technology*, 117, 40-47.
142. Zhao, X. T., Zeng, T., Li, X. Y., Hu, Z. J., Gao, H. W., Xie, Z. (2012a). Modeling and mechanism of the adsorption of proton onto natural bamboo sawdust. *Carbohydrate Polimers*, 87(2), 1199-1205.
143. Zhao, X. T., Zeng, T., Hu, Z. J., Gao, H. W., Zou, C. Y. (2012b). Modeling and mechanism of the adsorption of copper ion onto natural bamboo sawdust. *Carbohydrate Polimers*, 89(1), 185-192.
144. Zhong, Q., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Xu, X. (2013). A novel amphoteric adsorbent derived from biomass materials: Synthesis and adsorption for Cu(II)/Cr(VI) in single and binary systems. *Chemical Engineering Journal*, 229, 90-98.

9. BIOGRAFIJA

Ime i prezime: MILAN D. GORGIEVSKI

E-mejl: mgorgievski@tf.bor.ac.rs

Datum rođenja: 19.01.1982.

Milan D. Gorgievski rođen je 19.01.1982. godine u Boru, gde je završio osnovnu i srednju školu. Diplomirao je na Tehničkom fakultetu u Boru 2007. godine, sa prosečnom ocenom 9,11/10 tokom studija i ocenom 10/10 na diplomskom radu i time stekao zvanje diplomirani inženjer metalurgije. Doktorske akademske studije upisao je školske 2007/2008. godine na Tehničkom fakultetu u Boru na studijskom programu *Metalurško inženjerstvo* i položio sve ispite predviđene studijskim programom sa prosečnom ocenom 9,67.

Stečeno naučno istraživačko iskustvo

Tokom studija aktivno je učestvovao u naučno-istraživačkom radu i smotrana naučno-istraživačkih radova studenata. Boravio je u Švedskoj (Stokholm), na Kraljevskom Institutu za tehnologiju (KTH) u okviru "Internacionalnog letnjeg kursa metalurgije" u periodu od 1. juna do 31. jula 2006. godine i dobio je sertifikat o uspešno završenom kursu.

Kao istaknuti mladi istraživač i stipendista Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja, u periodu od januara 2008 god. do decembra 2010. god., Kandidat je bio angažovan na projektu Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja pod nazivom **“Istraživanje fenomena prenosa značajnih za razvoj višefaznih procesa i opreme”** (broj projekta 142014Б, realizator: Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, rukovodilac: prof. dr Željko Grbavčić).

Trenutno je angažovan na dva projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom **“Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih, i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visoko kvalitetnih proizvoda”**, (broj projekta TR34024, realizator: Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, rukovodilac: prof. dr dr Vlastimir Trujić), kao i projekta pod nazivom **“Razvoj novih inkapsulacionih i enzimskih tehnologija za proizvodnju biokatalizatora i biološki**

aktivnih komponenata hrane u cilju povećanja njene konkurentnosti, kvaliteta i bezbednosti“, (broj projekta III46010, realizator: Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, rukovodilac: prof. dr Branko Bugarski).

Od januara 2011. god. do oktobra 2013. god. Kandidat je bio zaposlen u Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, kao istraživač saradnik. U periodu od oktobra 2013. god., do danas radi na Tehničkom fakultetu u Boru kao asistent na grupi predmeta iz oblasti Ekstraktivna metalurgija i metalurško inženjerstvo na studijskom programu Metalurško inženjerstvo, i to na osnovnim akademskim studijama (Metalurgija gvožđa i čelika, Teorija hidro i elektrometalurških procesa, Metalurške operacije, i Dobijanje metalnih prevlaka), i master akademskim studijama (Fenomeni prenosa 1 i Karakterizacija materijala).

Oblast interesovanja – termodinamika i kinetika metalurških procesa, tehnološki aspekti poboljšanja i intenzifikacije procesa u ekstraktivnoj metalurgiji obojenih metala; zaštita životne sredine - tretman otpadnih voda, adsorpcija jona metala iz vodenih rastvora korišćenjem prirodnih adsorbensa i eventualna njihova primena, kao zamena za komercijalne adsorbense, u cilju prečišćavanja otpadnih voda od jona teških metala.

Kandidat je autor i koautor 5 radova (*71 citat u 67 dokumenta*) publikovanih u međunarodnim časopisima kategorisanim prema JCR-listi (*podaci prema SCOPUS-u od 18. 2. 2015. godine*), 7 radova publikovanih u nacionalnim časopisima kategorije M50, 28 saopštenja sa konferencija međunarodnog značaja kategorije M30, 7 saopštenja nacionalnog značaja kategorije M60, kao i jednog tehničkog rešenja kategorije M82.

Bio je član organizacionog odbora jednog međunarodnog skupa. Od 2013. godine kao član tima sa Tehničkog fakulteta u Boru, aktivno učestvuje u promociji nauke među mladima kroz festival nauke „Timočki Naučni Tornado“, odnosno od 2014. godine kroz manifestaciju „BONIS - Noć istraživača“. Član je Srpskog hemijskog društva od 2008. godine i član Saveza inženjera metalurgije Srbije. Oženjen je, i otac je jednog deteta.

10. PUBLIKOVANI I SAOPŠTENI RADOVI IZ OKVIRA DISERTACIJE

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. **M. Gorgievski**, D.Božić, V.Stanković, G.Bogdanović, Copper electrowinning from acid mine drainage: A case study from the closed mine “Cerovo”, Journal of Hazardous Materials 170(2-3) (2009) pp. 716-721.

(ISSN 0304-3894) IF (2009) = 4.144 (Engineering, Environmental 4/42).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.135>

2. D. Božić, V. Stanković, **M. Gorgievski**, G. Bogdanović, R. Kovačević, Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees, Journal of Hazardous Materials 171(1-3) (2009) pp. 684-692.

(ISSN 0304-3894) IF (2009) = 4.144 (Engineering, Environmental 4/42).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.055>

3. **M. Gorgievski**, D. Božić, V. Stanković, N. Štrbac, S. Šerbula, Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions biosorption using wheat straw, Ecological Engineering 58 (2013) pp. 113-122.

(ISSN 0925-8574) IF (2012) = 2.958 (Engineering, Environmental 10/42).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.06.025>

4. D. Božić, **M. Gorgievski**, V. Stanković, N. Štrbac, S. Šerbula, N. Petrović, Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust- Kinetics, mechanism and equilibrium of the process, Ecological Engineering 58 (2013), pp. 203-206.

(ISSN 0925-8574) IF (2012) = 2.958 (Engineering, Environmental 10/42).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.06.033>

Rad u međunarodnom časopisu (M23)

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

(YU ISSN 1451-9372). IF2 (2009) = 1,060 (Materijali i hemijske tehnologije, Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja RS).

<http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=1451-93720904237S#>

Rad u vodećem nacionalnom časopisu (M51)

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

Rad u nacionalnom časopisu (M52)

1. **M. Gorgievski**, D. Božić, V. Stanković, V. Trujić, Biosorpcija jona bakra korišćenjem pšenične slame kao adsorbensa, *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu* 20, (2011) str. 35-43. (ISSN 0352-6542).
2. D. Božić, **M. Gorgievski**, V. Stanković, V. Trujić, Adsorpcija jona bakra korišćenjem trine bukve, *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu* 20, (2011) str. 27-34. (ISSN 0352-6542).

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

1. **M. Gorgievski**, D. Božić, V. Stanković, G. Bogdanović, Copper electrowinning from seepages of closed mine "Cerovo", 40th International October Conference on Mining and Metallurgy, Sokobanja (Serbia), October 5-8th (2008), Proceedings pp. 386 – 392. (ISBN 978-86-80987-60-6).
2. D. Božić, **M. Gorgievski**, V. Stanković, G. Bogdanović, R. Kovačević, Removal of heavy metals from mine waters by adsorption on sawdust, 40th International October Conference on Mining and Metallurgy, Sokobanja (Serbia), October 5-8th (2008), Proceedings pp. 277 – 284. (ISBN 978-86-80987-60-6).
3. V. Cvetanovski, D. Božić, **M. Gorgievski**, M. Šteharnek, V. Stanković, Electroplating plants rinse waters treatment by column adsorption onto wheat straw, XVIII International Scientific and Professional Meeting "Ecological Truth" ECO-IST'10, Spa Junaković, Apatin, Serbia, (2010), Proceedings, str. 366-371 (ISBN 987-86-80987-79-1).
4. D. Božić, **M. Gorgievski**, V. Stanković, Column adsorption of copper, zinc and nickel ions onto beech sawdust and wheat straw, 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2010), Proceedings, pp. 78-81 (ISBN 978-86-80987-79-8).
5. D. Božić, **M. Gorgievski**, S. Ivanović, Z. Ljubomirović, T. Apostolovski-Trujić, Column adsorption of copper ions onto beech sawdust and wheat straw, 11TH International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2011, Albena,

Bulgaria, (2011), Proceedings Volume III, pp. 815-819 (ISSN 1314-2704; DOI: 10.5593/sgem 2011).

6. D. Božić, **M. Gorgievski**, Lj. Mišić, V. Trujić, Adsorption of zinc ions onto beech sawdust, 1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, Zaječar, Serbia, (2011), Proceedings, pp. 136-141. (ISBN 978-86-80987-88-0).

7. **M. Gorgievski**, D. Božić, , Lj. Mišić, V. Trujić, Adsorption of zinc ions onto wheat straw, 1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, Zaječar, Serbia, (2011), Proceedings, pp. 158-163. (ISBN 978-86-80987-88-0).

8. D. Božić, **M. Gorgievski**, V. Stanković, N. Štrbac, S. Dragulović, Z. Stanojević-Šimšić, Z. Ljubomirović, Adsorption of nickel ions onto beech sawdust, 43nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2011), Proceedings, pp.396-399. (ISBN 978-86-80987-87-3).

9. **M. Gorgievski**, D. Božić, V. Stanković, N. Štrbac, S. Dragulović, Wheat straw as an adsorbent for nickel ions adsorption from aqueous solutions, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Serbia, (2012), Proceedings, pp. 613-616. (ISBN 978-86-7827-042-0).

10. D. Božić, **M. Gorgievski**, V. Stanković, N. Štrbac, S. Dragulović, Beech sawdust and wheat straw as natural adsorbents for the adsorption of zinc ions from synthetic solution, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Serbia, (2012), Proceedings, pp. 603-606. (ISBN 978-86-7827-042-0).

11. D. Božić, N. Štrbac, **M. Gorgievski**, V. Stanković, Column adsorption of zinc ions onto beech sawdust and wheat straw, 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Serbia, (2013), Proceedings, pp. 668-671. (ISBN 978-86-6305-012-9).

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

1. **M. Gorgievski**, D. Božić, V. Stanković, Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption onto wheat straw, 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Slovakia, (2010), Proceedings, p. 110. (ISBN 978-80-227-3290-1).

2. D. Božić, **M. Gorgievski**, V. Stanković, Sawdust as an adsorbent for the copper ions adsorption, 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Slovakia, (2010), Proceedings, p. 109. (ISBN 978-80-227-3290-1).

3. **M. Gorgievski**, D. Božić, V. Stanković, V. Trujić, Biosorpcija jona bakra korišćenjem pšenične slame kao adsorbensa, IX Simpozijum "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac 21-22. Oktobar (2011), Zbornik izvoda radova, p. 148. (ISBN 978-86-82367-92-5).
4. D. Božić, **M. Gorgievski**, V. Stanković, V. Trujić, Adsorpcija jona bakra korišćenjem trine bukve, IX Simpozijum "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac 21-22. Oktobar (2011), Zbornik izvoda radova, p. 149. (ISBN 978-86-82367-92-5).
5. **M. Gorgievski**, D. Božić, Lj. Mišić, V. Trujić, Adsorption of zinc ions onto wheat straw, 1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management,, Zaječar, Serbia, (2011), Book of Abstracts, p. 29. (ISBN 978-86-80987-88-0).
6. D. Božić, **M. Gorgievski**, Lj. Mišić, V. Trujić, Adsorption of zinc ions onto beech sawdust, 1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, Zaječar, Serbia, (2011), Book of Abstracts, p. 26. (ISBN 978-86-80987-88-0).

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M63)

1. D. Božić, V. Stanković, **M. Gorgievski**, G. Bogdanović, Adsorpcija jona bakra u koloni sa trinom kao adsorbensom, Ekološka istina, Kladovo (2009), Zbornik radova, str. 133-136. (ISBN 978-86-80987-69-9).
2. D. Božić, **M. Gorgievski**, V. Stanković, G. Bogdanović, Adsorpcija jona teških metala korišćenjem trine kao adsorbensa, Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Kladovo (2009), Zbornik radova, str. 352-355. (ISBN 978-86-80987-73-6).
3. **M. Gorgievski**, D. Božić, V. Stanković, G. Bogdanović, Adsorpcija jona bakra sa pšeničnom slamom kao adsorbensom, Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Kladovo (2009), Zbornik radova, str. 356-359. (ISBN 978-86-80987-73-6).
4. J.V. Kalinović, D. Božić, V. Stanković, **M. Gorgievski**, S.M. Šerbula, T.S. Kalinović, A.A. Ilić, R. Stamenkovski, Adsorpcija jona Pb^{2+} iz sintetičkih rastvora na trini bukve, III International Symposium "MINING 2012", Zlatibor, Serbia (2012), Proceedings, pp. 467-472. (ISBN 978-86-80809-69-4).
5. T.S. Kalinović, D. Božić, V. Stanković, **M. Gorgievski**, S.M. Šerbula, A.A. Ilić, J.V. Kalinović, V. Cvetanovski, Adsorpcija jona Pb^{2+} iz sintetičkih rastvora na pšeničnoj slami, III International Symposium "MINING 2012", Zlatibor, Serbia (2012), Proceedings, pp.480-484. (ISBN 978-86-80809-69-4).

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

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Милан Горгиевски

број индекса 6/07

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Адсорпција јона тешких метала из водених раствора коришћењем
пшеничне сламе као адсорбенса

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

Потпис докторанда

У Бору, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милан Горгиевски

Број индекса 6/07

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада Адсорпција јона тешких метала из водених раствора коришћењем пшеничне сламе као адсорбенса

Ментор проф др Нада Штрбац

Потписани Милан Горгиевски

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

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

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

Потпис докторанда

У Бору, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Адсорпција јона тешких метала из водених раствора коришћењем пшеничне сламе као адсорбенса

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис докторанда

У Бору, _____
