

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

Marija S. Petrović

**UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ
NJIHOVIH VODENIH RASTVORA
OTPADNOM BIOMASOM NA BAZI
KUKURUZA (*Zea mays* L.)**

doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marija S. Petrović

**HEAVY METALS REMOVAL FROM
AQUEOUS SOLUTIONS BY CORN
WASTE BIOMASS (*Zea mays* L.)**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Mentor:

Dr Slavka Stanković, vanredni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Katarina Trivunac, docent
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Datum odbrane: _____

UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ NJIHOVIH VODENIH RASTVORA OTPADNOM BIOMASOM NA BAZI KUKURUZA (*Zea mays* L.)

REZIME

Predmet rada ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti upotrebe otpadne biomase na bazi kukuruza (oklasak kukuruza i kukuruzna svila) za adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz njihovih vodenih rastvora.

Karakterizacija uzoraka kukuruzne svile i oklaska kukuruza, u ovom radu vršena je: određivanjem hemijskog i elementarnog sastava, određivanjem kapaciteta katjonske izmene (KKI), tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC}), određivanjem teksturalnih osobina (BET), termijskom analizom (TGA / DTA), skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energijsko – disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM–EDX) i infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR).

U cilju odabira uzorka sa boljim adsorpcionim karakteristikama izvršena su preliminarna ispitivanja procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na oklasku kukuruza i kukuruznoj svili. Maksimalne adsorbovane količine Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na oklasku kukuruza iznosile su 0,027; 0,0413 i 0,019 mmol g^{-1} , respektivno, dok su maksimalno adsorbovane količine Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na kukuruznoj svili iznosile 0,400; 0,220 i 0,190 mmol g^{-1} , respektivno. Dobijeni rezultati ukazuju da je kukuruzna svila uzorak sa boljim adsorpcionim karakteristikama u odnosu na oklasak kukuruza. Stoga je kukuruzna svila odabrana za detaljna ispitivanja procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.

Uticaj radnih parametara kao što su: početna pH vrednost, masa biosorbenta, početna koncentracija jona metala, vreme kontakta i temperatura na proces biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na kukuruznoj svili, ispitan je u šaržnom sistemu. Proces biosorpcije Pb^{2+} jona može se opisati Lengmirovim i Frojndlihovim modelom dok se proces biosorpcije Cu^{2+} i Zn^{2+} jona najbolje opisuje Lengmirovim modelom. Afinitet kukuruzne svile ka vezivanju

jona metala opada u sledećem nizu: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Ispitivanjem kinetike procesa biosorpcije jona metala na kukuruznoj svili ustanovljeno je da kinetički model pseudo – drugog reda najbolje opisuje eksperimentalne rezultate. Takođe, ispitivanja izvršena pri različitim temperaturama ukazuju da je vezivanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na kukuruznoj svili u osnovi spontan i endoterman proces.

Ispitivanja adsorpciono – desorpcionih procesa pokazala su da se kukuruzna svila lako može regenerisati rastvorom HNO_3 i koristiti za dalju upotrebu kao efikasan biosorbent za uklanjanje jona teških metala iz njihovih vodenih rastvora.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata ustanovljeno je da se proces biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na kukuruznoj svili odvija jonskom izmenom i hemisorpcijom pri čemu se između jona metala i biosorbenta formiraju veze jonskog i kovalentnog karaktera.

Rezultati ispitivanja procesa biosorpcije jona metala iz uzoraka otpadnih voda Rudarskog kombinata Trepča, Rudarsko – topioničarskog basena Bor i pogona za uslužno cinkovanje ukazuju da je kukuruzna svila efikasan biosorbent za uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz realnih industrijskih voda.

S obzirom na nisku cenu, dostupnost i visoku efikasnost, kukuruzna svila je nakon imobilizacije Na – alginatom ispitana za uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u kontinualnom sistemu.

Ključne reči: kukuruzna svila, oklasak kukuruza, teški metali, biosorpcija, regeneracija, jonska izmena, realne otpadne vode, kontinualni sistem

Naučna oblast: Hemijske nauke

UDK: 546.815 : 546:56 : 546:47 : 546.212

HEAVY METALS REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY WASTE CORN BIOMASS (*Zea mays* L.)

ABSTRACT

This study aims to investigate the possibility of the usage of waste corn biomass (corn cob and corn silk) for removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions.

The characterization of corn silk and corn cob was performed by determination of chemical and elemental composition, cation exchange capacity (KCI), point of the zero charge (pH_{PZC}), specific surface area and pore volume (BET analysis), thermal analysis (TGA / DTA), scanning electron microscopy and energy dispersive X – ray analysis (SEM – EDX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

In order to select material with better sorption performances the preliminary experiments were done. The maximum biosorptive capacity for Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions by corn cob was 0,027; 0,0413 and 0,019 $mmol\ g^{-1}$, respectively, while the maximum biosorptive capacity for Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions by corn silk was 0,400; 0,220 and 0,190 $mmol\ g^{-1}$, respectively. According to results, the corn silk is more efficient than corn cob to remove chosen metal ions from aqueous solutions.

The effect of operating parameters such as: initial pH, amount of adsorbent, initial metal ion concentration, contact time and temperature on biosorption process of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions by corn silk was investigated in batch system. The sorption process of Pb^{2+} ions by corn silk could be described by Langmuir and Freundlich isotherm models, while the equilibrium sorption process of Cu^{2+} and Zn^{2+} ions was well described by Langmuir isotherm model. The affinity of corn silk by interaction with metal ions was in descending order $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$. The kinetic study indicated that the removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions by corn silk follows pseudo – second order model. Also, investigations performed at different temperatures indicated that removal of lead, copper and zinc from aqueous solutions by corn silk is a spontaneous and endothermic process.

Based on adsorption – desorption study results, the corn silk can be efficiently recovered by HNO₃ solution and used in new adsorption cycle as effective biosorbent for heavy metals removal from aqueous solutions.

The biosorption process of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions by corn silk is result of ion exchange and chemisorption.

Biosorption experiments which have been performed with actual waste waters obtained from: Trepča Mines, Mining and Smelting Basin Bor and from electroplating, indicates that corn silk is very efficient biosorbent for removal of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from the industrial effluents.

For practical application corn silk was immobilised in Na – alginate and it was investigated for Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions removal in a fixed bed system.

Keywords: corn silk, corn cob, heavy metals, biosorption, desorption, ion exchange, real waste water, fixed bed system

Scientific field: Chemical sciences

UDC: 546.815 : 546:56 : 546:47 : 546.212

SPISAK TABELA

- Tabela 1.** MDK nekih teških metala u vodi koja služi za pripremu vode za piće (Šćiban, 2013).
- Tabela 2.** MDK nekih teških metala u vodi za piće (Šćiban, 2013).
- Tabela 3.** GVE nekih teških metala u otpadnim vodama nastalih prilikom prerade metala i plastike (Šćiban, 2013).
- Tabela 4.** Poređenje metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda.
- Tabela 5.** Odabrane funkcionalne grupe biosorbenata (Talaro i Talaro, 2002).
- Tabela 6.** Ligandi prisutni u biomasi i klasifikacija metala u odnosu na afinitet ka ligandima.
- Tabela 7.** Modeli adsorpcionih izoterma.
- Tabela 8.** Kinetički i difuzioni modeli adsorpcije.
- Tabela 9.** Prikaz korišćenih desorpcionih agenasa i stepen desorpcije u različitim biosorpcionim sistemima.
- Tabela 10.** Pregled različitih agroindustrijskih ostataka korišćenih kao biosorbenti, njihovi maksimalni biosorpcioni kapaciteti i dominantni mehanizmi tokom procesa biosorpcije.
- Tabela 11.** Fizičko – hemijske osobine odabranih jona.
- Tabela 12.** Pregled ispitivanih delova kukuruza korišćenih u procesu biosorpcije različitih jona teških metala.
- Tabela 13.** Fizičko – hemijski sastav KS i OK.
- Tabela 14.** Sadržaj izmenljivih katjona KS i OK.
- Tabela 15.** Teksturalni parametri KS.
- Tabela 16.** Gubici mase po temperaturnim intervalima za KS i OK.
- Tabela 17.** Semikvantitativni sastav površine KS dobijen EDX analizom.
- Tabela 18.** Semikvantitativni sastav površine OK dobijen EDX analizom.
- Tabela 19.** Položaj pikova u FTIR spektrima KS pre i nakon biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.
- Tabela 20.** Položaj pikova u FTIR spektrima OK pre i nakon biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.
- Tabela 21.** Maksimalne adsorbovane količine Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na KS i OK.

Tabela 22. Parametri Lengmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcionih izoterma za biosorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS.

Tabela 23. Maksimalne vrednosti biosorpcionih kapaciteta različitih biosorbenata.

Tabela 24. Kinetički parametri biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS.

Tabela 25. Difuzioni parametri biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS.

Tabela 26. Termodinamički parametri biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora na KS.

Tabela 27. Efikasnost desorpcije i vrednost biosorpcionog kapaciteta Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS nakon više adsorpciono – desorpcionih ciklusa.

Tabela 28. Sadržaj otpuštenih katjona tokom biosorpcije Pb^{2+} jona na KS i njihov odnos.

Tabela 29. Sadržaj otpuštenih katjona tokom biosorpcije Cu^{2+} jona na KS i njihov odnos.

Tabela 30. Sadržaj otpuštenih katjona tokom biosorpcije Zn^{2+} jona na KS i njihov odnos.

Tabela 31. Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na proces biosorpcije jona od interesa na KS.

Tabela 32. Sadržaj ispitivanih katjona u uzorcima otpadnih voda pre i nakon procesa biosorpcije na KS.

Tabela 33. Preliminarni rezultati ispitivanja imobilisane KS za biosorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.

Tabela 34. Parametri krive proboja.

SPISAK SLIKA

- Slika 1.** Sadržaj Pb^{2+} vrsta u vodi u zavisnosti od pH vrednosti (Powell i sar., 2009).
- Slika 2.** Sadržaj Cu^{2+} vrsta u vodi u zavisnosti od pH vrednosti (Doyle i Liu, 2003).
- Slika 3.** Sadržaj Zn^{2+} vrsta u vodi u zavisnosti od pH vrednosti (Powell i sar., 2013).
- Slika 4.** Uticaj količine ljuske kikirikija na efikasnost uklanjanja Cu^{2+} i Cr^{3+} jona (Witek–Krowiak i sar., 2011).
- Slika 5.** Uticaj jonske jačine rastvora na proces biosorpcije Cu^{2+} lišćem kamfora (Chen i sar., 2010).
- Slika 6.** Stupnjevi transporta jona metala (M^{2+}) tokom procesa biosorpcije.
- Slika 7.** Biosorpcioni mehanizmi.
- Slika 8.** Mehanizam biosorpcije M^{2+} jona iz vodenih rastvora na površini pekan oraha (Vaghetti i sar., 2009).
- Slika 9.** Analitičke tehnike za karakterizaciju biosorbenta i utvrđivanje biosorpcionih mehanizama.
- Slika 10.** Šematski prikaz procesa desorpcije (Vaghetti i sar., 2009).
- Slika 11.** Izgled probojne krive pri procesu biosorpcije u protočnom sistemu u koloni.
- Slika 12.** Šematski prikaz morfološke građe biljke i njenih delova.
- Slika 13.** Proizvodnja kukuruza u svetu.
- Slika 14.** Šematski prikaz plana realizacije eksperimentalnog rada.
- Slika 15.** Šematski prikaz postupka imobilizacije.
- Slika 16.** Šematski prikaz kontinualnog sistema za uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.
- Slika 17.** Promena pH_K u funkciji promene pH_P za KS pri različitim jonskim jačinama KNO_3 : (●) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (■) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ i (▲) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.
- Slika 18.** Promena pH_K u funkciji promene pH_P za OK pri različitim jonskim jačinama KNO_3 : (●) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (■) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ i (▲) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.
- Slika 19.** Adsorpciono – desorpciona izoterma N_2 na KS.
- Slika 20.** TG i DTA krive (a) KS i (b) OK.
- Slika 21.** SEM mikrografije KS: (a) pre biosorpcije i posle biosorpcije (b) Pb^{2+} ; (c) Cu^{2+} i (d) Zn^{2+} jona. EDX spektri KS: (e) pre biosorpcije i posle biosorpcije (f) Pb^{2+} ; (g) Cu^{2+} i (h) Zn^{2+} jona.

- Slika 22.** SEM mikrografije OK: (a) pre biosorpcije i posle biosorpcije (b) Pb^{2+} ; (c) Cu^{2+} i (d) Zn^{2+} jona. EDX spektri OK: (e) pre biosorpcije i posle biosorpcije (f) Pb^{2+} ; (g) Cu^{2+} i (h) Zn^{2+} jona.
- Slika 23.** FTIR spektri KS pre i posle biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.
- Slika 24.** FTIR spektri OK pre i posle biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.
- Slika 25.** Maksimalno adsorbovane količine Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na KS i OK (pH $5,0 \pm 0,1$; $m = 0,05$ g; $V = 50$ mL; $t = 120$ min; sobna temperatura).
- Slika 26.** Uticaj pH vrednosti na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom KS ($C_0 = 1$ mmol L^{-1} ; $m / V = 1$ g L^{-1} ; $t = 120$ min; sobna temperatura).
- Slika 27.** Uticaj mase biosorbenta na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom KS ($C_0 = 1$ mmol L^{-1} ; pH = $5,0 \pm 0,1$; $V = 50$ mL; $t = 120$ min; sobna temperatura).
- Slika 28.** Uticaj početne koncentracije jona metala na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom KS (pH = $5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1$ g L^{-1} ; $t = 120$ min; sobna temperatura).
- Slika 29:** Grafički prikaz Lengmirovog i Frojndlihovog modela biosorpcije: (a) Pb^{2+} ; (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} jona na KS (pH = $5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1$ g L^{-1} ; $t = 120$ min; $T = 293$ K).
- Slika 30.** Uticaj kontaktnog vremena na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom KS ($C_0 = 1,0$ mmol L^{-1} ; pH = $5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1$ g L^{-1} ; sobna temperatura).
- Slika 31.** Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih prema modelu pseudo – prvog reda u zavisnosti od početne koncentracije: (a) Pb^{2+} ; (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} jona (pH = $5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1$ g L^{-1} ; $T = 293$ K).
- Slika 32.** Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih prema modelu pseudo – drugog reda u zavisnosti od početne koncentracije: (a) Pb^{2+} ; (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} jona (pH = $5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1$ g L^{-1} ; $T = 293$ K).
- Slika 33.** Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih prema modelu međućestične difuzije u zavisnosti od početne koncentracije: (a) Pb^{2+} ; (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} jona (pH = $5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1$ g L^{-1} ; $T = 293$ K).

- Slika 34.** Uticaj temperature biosorpcionog sistema na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom KS ($C_0 = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $t = 120 \text{ min}$).
- Slika 35.** Dijagram zavisnosti $\ln K_d$ od $1 / T$ procesa biosorpcije: (a) Pb^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} jona na KS pri različitim početnim koncentracijama metala u rastvoru ($\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $t = 120 \text{ min}$).
- Slika 36.** Desorpcioni eksperimenti izvedeni u 0,2 (pH 4) i 20,0 (pH 2) $\text{mmol L}^{-1} \text{ HNO}_3$.
- Slika 37.** Ispitivanje adsorpciono – desorpcionih procesa na KS za: (a) Pb^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} jone.
- Slika 38.** Odnos količina adsorbovanih i izmenljivih katjona pri adsorpciji Pb^{2+} na KS pri različitim početnim koncentracijama rastvora.
- Slika 39.** Odnos količina adsorbovanih i izmenljivih katjona pri adsorpciji Cu^{2+} na KS pri različitim početnim koncentracijama rastvora.
- Slika 40.** Odnos količina adsorbovanih i izmenljivih katjona pri adsorpciji Zn^{2+} na KS pri različitim početnim koncentracijama rastvora.
- Slika 41.** Predloženi mehanizmi vezivanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS.
- Slika 42.** Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na biosorpcioni kapacitet KS ($C_0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $t = 120 \text{ min}$; sobna temperatura).
- Slika 43.** Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na biosorpcioni kapacitet KS ($C_0 = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $t = 120 \text{ min}$; sobna temperatura).
- Slika 44.** Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na efikasnost uklanjanja pomoću KS ($C_0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $t = 120 \text{ min}$; sobna temperatura).
- Slika 45.** Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na efikasnost uklanjanja pomoću KS ($C_0 = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $t = 120 \text{ min}$; sobna temperatura).
- Slika 46.** Uticaj kontaktnog vremena na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom imobilisane KS ($C_0 = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; sobna temperatura).

Slika 47. Kriva proboja uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz višekomponentnog rastvora koncentracije (a) 0,2 i (b) 0,5 mmol L^{-1} ($Q = 6 \text{ mL min}^{-1}$; $h = 5 \text{ cm}$).

Slika 48. Kriva proboja uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz višekomponentnog rastvora koncentracije 0,2 mmol L^{-1} ($Q = 3 \text{ mL min}^{-1}$; $h = 10 \text{ cm}$).

Slika 49. Kriva regeneracije imobilisane KS u protočnom sistemu.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. ZAGAĐENJE VODA	5
2.1.1. Teški metali u životnoj sredini	6
2.1.2. Rasprostranjenost i ekotoksičnost odabranih teških metala	7
2.1.3. Dozvoljene koncentracije teških metala u vodama	12
2.1.4. Postupci za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora	13
2.2. PROCES BIOSORPCIJE.....	18
2.2.1. Uvod u proces biosorpcije.....	18
2.2.2. Struktura biomase i afinitet ka vezivanju jona metala.....	19
2.2.3. Faktori koji utiču na proces biosorpcije	22
2.2.4. Biosorpcione izoterme.....	28
2.2.5. Kinetika biosorpcije	30
2.2.6. Termodinamika biosorpcije.....	34
2.2.7. Biosorpcioni mehanizmi	36
2.2.8. Analitičke tehnike za karakterizaciju biosorbenta.....	40
2.2.9. Proces desorpcije.....	41
2.2.10. Agro – industrijski ostaci kao biosorbenti.....	44
2.2.11. Proces biosorpcije u višekomponentnom rastvoru	48
2.2.12. Biosorpcija u protočnom sistemu (koloni).....	50
2.3. KUKURUZ (<i>Zea mays</i> L.)	52
2.3.1. Morfološke karakteristike kukuruza.....	52
2.3.2. Poreklo i upotreba kukuruza.....	53
2.3.3. Proizvodnja kukuruza u svetu i Srbiji	54
2.3.4. Kukuruz kao biosorbent	55
3. EKSPERIMENTALNI DEO	58
3.1. PLAN EKSPERIMENTALNOG RADA.....	59

3.2. MATERIJALI	62
3.2.1. Dobijanje i priprema biosorbenta	62
3.2.2. Priprema radnih rastvora	62
3.3. METODE	63
3.3.1. Određivanje mineralnog sastava biomase	63
3.3.2. Određivanje sadržaja vlage i suve materije	63
3.3.3. Određivanje sadržaja pepela.....	64
3.3.4. Određivanje sadržaja sirovih proteina	64
3.3.5. Određivanje sadržaja sirove masti.....	65
3.3.6. Određivanje sadržaja celuloze.....	65
3.3.7. Određivanje sadržaja deterdžentskih vlakana	65
3.3.8. Elementarna analiza	67
3.3.9. Određivanje kapaciteta katjonske izmene	67
3.3.10. Određivanje tačke nultog naelektrisanja	68
3.3.11. Određivanje specifične površine	68
3.3.12. Morfološke karakteristike površine.....	69
3.3.13. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	69
3.3.14. Termijska analiza	69
3.4. PRIMENA BIOMASE ZA UKLANJANJE JONA METALA IZ NJIHOVIH VODENIH RASTVORA	70
3.4.1. Biosorpcija jona metala u šaržnom sistemu	70
3.4.2. Ispitivanje uticaja radnih parametara na biosorpcioni kapacitet	71
3.4.3. Ispitivanje mehanizma jonske izmene.....	73
3.4.4. Ispitivanje adsorpciono – desorpcionih procesa.....	73
3.4.5. Međusobni uticaj jona metala na njihovo uklanjanje iz vodenog rastvora.....	74
3.4.6. Ispitivanje efikasnosti biomase za tretman realnih otpadnih voda iz industrije	74
3.4.7. Imobilizacija biomase	75
3.4.8. Ispitivanje procesa uklanjanja jona metala u kontinualnom sistemu	76
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	78
4.1. KARAKTERIZACIJA BIOMASE NA BAZI KUKURUZA.....	79
4.1.1. Određivanje sastava.....	79
4.1.2. Određivanje kapaciteta katjonske izmene	82
4.1.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja	83

4.1.4. Određivanje specifične površine	86
4.1.5. Diferencijalno – termijska analiza sa termogravimetrijom	87
4.1.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energijsko – disperzivnom rendgenskom spektroskopijom	90
4.1.7. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	95
4.2. UKLANJANJE JONA METALA IZ NJIHOVIH VODENIH RASTVORA U ŠARŽNOM SISTEMU	100
4.2.1. Ispitivanje uticaja pH vrednosti na proces uklanjanja jona metala iz njihovih vodenih rastvora	101
4.2.2. Ispitivanje uticaja mase biosorbenta na proces uklanjanja jona metala iz njihovih vodenih rastvora	103
4.2.3. Ispitivanje uticaja početne koncentracije jona metala na proces uklanjanja iz njihovih vodenih rastvora	105
4.2.4. Poređenje biosorbenata korišćenih za proces uklanjanja jona olova, bakra i cinka iz njihovih vodenih rastvora	110
4.2.5. Ispitivanje uticaja vremena kontakta biosorbent – rastvor na proces uklanjanja jona metala iz njihovih vodenih rastvora	112
4.2.6. Ispitivanje uticaja temperature biosorpcionog sistema na proces uklanjanja jona metala iz njihovih vodenih rastvora	121
4.2.7. Ispitivanje desorpcionih procesa	125
4.2.8. Mehanizmi odgovorni za uklanjanje jona metala iz njihovih vodenih rastvora	129
4.2.9. Međusobni uticaj jona metala na proces biosorpcije jona od interesa u višekomponentnom rastvoru	134
4.2.10. Ispitivanje mogućnosti uklanjanja jona metala iz industrijskih otpadnih voda	141
4.3. UKLANJANJE JONA METALA IZ NJIHOVIH VODENIH RASTVORA U PROTOČNOM SISTEMU	144
4.3.1. Ispitivanje uticaja veličine čestice	144
4.3.2. Ispitivanje uticaja vremena kontakta	145
4.3.3. Primena imobilisane biomase za proces uklanjanja jona metala iz njihovih vodenih rastvora u protočnom sistemu	146
4.3.4. Ispitivanje mogućnosti regeneracije imobilisane biomase u protočnom sistemu	149
5. ZAKLJUČAK	151
6. LITERATURA	154

1. UVOD

Intenzivni tehnološki i industrijski razvoj doveli su do prekomernog iskorišćavanja vodnih resursa kao i do sve većeg zagađenja površinskih voda. Teški metali koji dospevaju u životnu sredinu predstavljaju veliki problem jer su veoma toksični, nerazgradivi, imaju sposobnost bioakumulacije u žive organizme i tim putem dospevaju u lanac ishrane. Zbog svojih karakteristika smatraju se veoma toksičnim za živi organizam pa je stoga razumljivo nastojanje da se zaštite vode od bilo kog oblika zagađenja i da se nađu najprihvatljivija rešenja za zaštitu i prečišćavanje otpadnih voda. Postoji veliki broj različitih konvencionalnih metoda za tretman otpadnih kao što su: hemijsko taloženje, oksido – redukcija, koagulacija i flokulacija, jonska izmena, adsorpcija na aktivnim ugljevima i dr. Pored svojih prednosti ove metode karakterišu i nedostaci kao što su visoki operativni troškovi, generisanje otpadnog mulja, niska efikasnost i dr. Poslednjih par decenija porastao je interes za ispitivanjem različitih alternativnih materijala koji bi mogli da nađu primenu u postrojenjima za tretman otpadnih voda. Istraživanja su u velikoj meri usmerena ka biološkim materijalima kao što su: morske trave, buđi, kvasci, ljuske lešnika, koštice kajsije i masline, oklasak kukuruza, kora drveta kao i mnogi drugi. Ovi materijali predstavljaju otpad ili nus proizvod iz industrijskih faza a zbog svog strukturnog sastava i brojnih funkcionalnih grupa imaju afinitet ka interakciji sa jonima teških metala. Ovakvi materijali se u istraživanjima koriste kao adsorbenti, a proces uklanjanja jona metala iz rastvora njihovom upotrebom naziva se proces biosorpcije. U odnosu na konvencionalne tehnike za tretman otpadnih voda proces biosorpcije ima niz prednosti kao što su: niski operativni troškovi, visoka efikasnost, minimizacija otpadnog mulja kao i mogućnost regeneracije.

Opšte je poznato da se velike površine obradivog zemljišta nalaze pod kukuruzom. Nakon berbe velike količine ostataka se zaoravaju ili ostaju na zemljištu. Predmet rada ove doktorske disertacije je proučavanje otpadne biomase na bazi kukuruza kao biosorbenta za uklanjanje jona olova, bakra i cinka iz njihovih vodenih rastvora. U okviru ove disertacije korišćene su standardne metode za karakterizaciju ispitivane biomase na bazi

kukuruza (oklaska kukuruza i kukuruzne svile) a na osnovu preliminarnih rezultata biosorpcionih eksperimenata odabrana je kukuruzna svila kao materijal sa boljim adsorpcionim karakteristikama za detaljna ispitivanja procesa biosorpcije.

Naučni cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje adsorpcionih karakteristika kukuruzne svile, kao i utvrđivanje mehanizama koji učestvuju u vezivanju jona olova, bakra i cinka iz vodenih rastvora. Istraživanjima u ovom radu određene su adsorpcione izoterme za ispitivane jone metala, a takođe su definisani kinetika procesa biosorpcije kao i termodinamički parametri. Za potencijalnu primenu adsorbenta veoma je bitno ispitati mogućnost regeneracije iskorišćenog materijala, mogućnost njegove primene za tretman realnih industrijskih voda kao i mogućnost primene u kontinualnom sistemu. Upravo iz tog razloga, jedan od ciljeva ove doktorske disertacije bilo je ispitivanje mogućnosti regeneracije kukuruzne svile kao i efikasnost uklanjanja jona olova, bakra i cinka iz otpadne vode Rudarskog kombinata Trepča, otpadne vode Rudarsko – topioničarskog basena Bor i otpadne vode pogona za uslužno cinkovanje iz okoline Mladenovca. Takođe, cilj ove doktorske disertacije bio je i definisanje procesa imobilizacije kukuruzne svile kako bi se dobio materijal boljih mehaničkih karakteristika pogodan za primenu u protočnom sistemu.

2. TEORIJSKI DEO

* * *

Voda predstavlja jednu od najvažnijih materija u životnoj sredini. Pored toga što je neophodna za život, opstanak i razvoj svih živih bića voda je izvor energije i jedna od osnovnih industrijskih sirovina u različitim tehnološkim procesima.

Prema literaturnim podacima, na planeti Zemlji se trenutno nalazi ukupno 26,6 triliona tona vode (Dalmacija i Agbaba, 2008). Rasprostranjena je u atmosferi, hidrosferi, kriosferi, biosferi i litosferi. Udeo vode od oko 94,7 % nalazi se u litosferi u obliku koji je pretežno vezan za minerale i može da se oslobodi samo pri visokim temperaturama. Ostatak od 5,3 % rasprostranjen je u hidrosferi u vidu mora, okeana, reka, jezera, potoka i dr. Oko 71,0 % Zemljine površine pokriveno je vodom, ali samo 2,4 % je udeo slatke vode koja se koristi za zadovoljenje ljudskih potreba. Značajni deo slatke vode se nalazi u atmosferi, podzemnim vodama i u obliku leda na severnom i južnom polu. Na osnovu porekla, vode se dele na:

1. površinske – koje se nalaze na površini zemlje i obnavljaju se padavinama ili iz izvora podzemnih voda (reke, jezera, mora, okeani, potoci, bare);
2. podzemne – koje se nalaze ispod površine zemlje i mogu biti u tečnom, čvrstom (led) i gasovitom (vodena para) agregatnom stanju;
3. atmosferske – koje se nalaze u atmosferi i na Zemlju dolaze putem padavina (kiša, sneg, grad, rosa) i bitne su za opstanak života na Zemlji (Trumbulović Bujić, 2011).

Bitna karakteristika vode je da se u prirodi može naći u sva tri agregatna stanja (čvrstom, tečnom i gasovitom). Prilikom prelaska iz jednog u drugo agregatno stanje, voda neprestano kruži u prirodi. Kruženje vode u prirodi (hidrološki ciklus) je ciklus koji se kontinualno ponavlja.

2.1. ZAGAĐENJE VODA

Sve intenzivnija industrijalizacija kao i čovekova delatnost doprineli su sve većem zagađenju životne sredine. Usled sagorevanja fosilnih goriva velika količina zagađujućih materija dospeva u atmosferu. Hidrološkim ciklusom, putem kiselih kiša, zagađujuće materije iz atmosfere dospevaju u zemljište i podzemne vode. Sa druge strane, nekontrolisano odlaganje urbanog i industrijskog otpada, upotreba mineralnih đubriva i pesticida, eksploatacija ruda i topionice metala kao i mnogi drugi, doprinose zagađenju zemljišta. Zagađujuće materije iz zemljišta dospevaju u vodotokove. Svakako, najveća zagađenja voda nastaju usled direktnog dospevanja zagađujućih materija u prirodne vodotokove. Zagađivanje vodotokova najčešće nastaje usled nekontrolisanog ispuštanja zagađujućih materija u recipijent a ponekad može nastati slučajno usled različitih akcidenata (havarije u industrijskim objektima, nuklearne katastrofe i dr.).

Na osnovu mesta porekla, zagađivači se mogu podeliti u dve grupe i to na:

- koncentrisane (tačkaste) i
- rasute (difuzne).

Koncentrisani zagađivači mogu biti urbana naselja ili objekti u kojima se obavlja neka vrsta aktivnosti kao na primer: industrijski objekti (hemijske, prehrambene i druge industrije), energetski objekti (prerada nafte, termoelektrane, nuklearne elektrane i dr), poljoprivredni objekti za tov stoke i uređene deponije. Prednost ove vrste zagađivača je u tome što je izvor zagađenja poznat pri čemu se količina zagađenja može meriti a samim tim i kontrolisati. Nasuprot koncentrisanim, rasute izvore zagađenja voda nije lako registrovati i kontrolisati. Rasuti izvori zagađenja su: tretirana zemljišta mineralnim đubrivima ili pesticidima, atmosferske padavine (kisele kiše), saobraćaj i divlje deponije.

Na osnovu nastanka izvori zagađenja se dele na:

- prirodne i
- antropogene.

Prirodni izvori zagađenja, kao što im sam naziv govori, nastaju putem prirodnih procesa

pri čemu u vodu dospevaju materije mineralnog (neorganskog) i organskog porekla. Mineralne materije prvenstveno dospevaju u površinsku vodu usled spiranja i metamorfoze stena kao i prilikom razgradnje biljnih i životinjskih ostataka (Leckie i James, 1974), taloženjem neorganskih materija i atmosferskim padavinama. Organske materije prirodnog porekla koje se nalaze u vodenim površinama obuhvataju različita jedinjenja kao što su na primer: ugljovodonici, razne vrste alkohola, aldehida, ketona, polisaharidi, aminokiseline i proteini, karboksilne kiseline, vitamini, lignin itd. Pored nabrojanih organskih jedinjenja, u prirodni organski materijal spada i živi svet.

Za razliku od prirodnih izvora zagađenja, antropogeni izvori nastaju usled ljudske aktivnosti. Organske i neorganske zagađujuće materije dospevaju u vodotokove najčešće direktnim izlivanjem zagađujućih materija i atmosferskim padavinama. Glavni antropogeni izvori zagađenja su: prerada mineralnih sirovina, proizvodnja nafte, saobraćaj, deponije i komunalne i gradske otpadne vode (Dalmacija i Agbaba, 2008).

2.1.1. Teški metali u životnoj sredini

Prirodni izvori zagađenja, kao što su npr. vulkanske erupcije, spiranje stena, šumski požari itd. doprinose povećanju sadržaja teških metala u životnoj sredini. Sa druge strane, razvoj ljudskog društva i sve intenzivnija industrijalizacija doprineli su da teški metali u velikim količinama dospevaju u životnu sredinu izazivajući veliki broj problema za opstanak i razvoj živog sveta.

Teški metali imaju sposobnost akumulacije u žive organizme i adsorpcije u sedimentima. Budući da nisu biorazgradivi, ostaju u prirodi i na taj način dospevaju u lanac ishrane. Teški metali se veoma lako mogu adsorbovati u živi organizam nakon čega se vezuju za vitalne komponente ćelije (nukleinske kiseline, strukturne proteine, enzime) i nepovoljno utiču na njeno funkcionisanje.

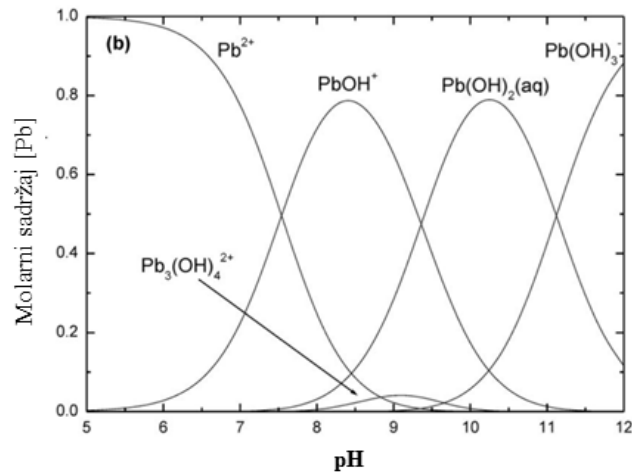
Uprkos svojoj velikoj toksičnosti, neki od teških metala kao na primer cink, hrom i kalaj su neophodni (esencijalni) organizmu da bi normalno funkcionisao, međutim u većim koncentracijama i oni postaju toksični i dovode do neželjenog dejstva na organizam. Za

razliku od esencijalnih elemenata, teški metali kao što su na primer olovo, živa, kadmijum i drugi, čak i u malim količinama mogu biti izuzetno toksični za živi organizam.

2.1.2. Rasprostranjenost i ekotoksičnost odabranih teških metala

Olovo

Upotreba olova je poznata još od davnina. Danas se olovo najviše koristi u različitim industrijama kao što su proizvodnja akumulatora, mineralnih boja, metalurgiji, štamparskoj industriji, kao dodatak gorivima i dr. Prilikom ispuštanja otpadnih voda iz ovih industrija dolazi do povećanja koncentracije olova u površinskim vodama. Sa druge strane, olovo u atmosferu dospeva putem izduvnih gasova iz motornih vozila pa kišnica i biljke koje su sakupljene u okolini autoputa mogu sadržati povišene koncentracije ovog teškog metala (Landis i Yu, 2004). Može se naći u vodi za piće kao posledica njegovog izlučivanja iz olovnih i PVC vodovodnih cevi (Wong i sar., 1990; Clement i sar., 2000). U zavisnosti od pH vrednosti sredine olovo se može nalaziti u različitim hemijskim oblicima u vodenim rastvorima (slika 1). Zastupljenost ovog metala u prirodnim vodama zavisi od taloženja i kompleksiranja Pb^{2+} jona organskim i neorganskim ligandima prisutnim u vodi. Olovo gradi veoma stabilne komplekse sa nerastvornim organskim materijama dok u kontaktu sa sulfidnim i oksidnim mineralima gvožđa gradi stabilne veze precipitacijom (Dalmacija i Agbaba, 2008). U nezagađenim vodama koncentracija olova je niska i iznosi do $3,0 \mu g dm^{-3}$, dok u vodama u blizini rudnika, velikih gradova i autoputeva njegova koncentracija može biti povišena. Olovo ima veliku tendenciju da se sorbuje u rečnim i morskim sedimentima. U nezagađenim područjima, koncentracija ovog metala u sedimentima iznosi od $2,0$ do $50,0 mg kg^{-1}$ dok u blizini rudnika u kojima se eksploatiše olovo, njegove koncentracije iznose i preko $6000 mg kg^{-1}$ (Dalmacija i Agbaba, 2008).

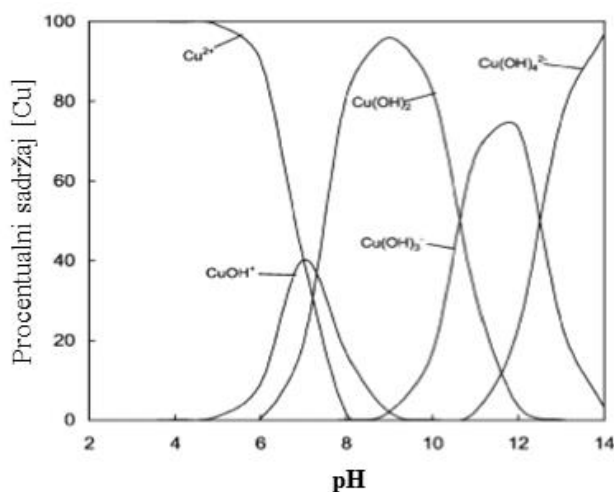


Slika 1. Sadržaj Pb^{2+} vrsta u vodi u zavisnosti od pH vrednosti (Powell i sar., 2009).

Olovo ispoljava toksične efekte na sve žive organizme. U ljudski organizam dospeva putem ishrane, vode i vazduha. Kada se nađe u ljudskom organizmu, ovaj metal se vezuje za crvena krvna zrnca i na taj način transportuje u sve delove organizma ozbiljno narušavajući zdravlje čoveka. Ima sposobnost da se izmeni sa kalcijumom u kostima i dovede do oštećenja kostiju. Takođe, moguće je da prođe kroz placentu do fetusa i prouzrokuje pobačaj ili prevremeni porođaj. Olovo štetno deluje na centralni nervni sistem, može prouzrokovati delirijum, a u težim slučajevima komu i smrt (Landis i Yu, 2004). Kao posledica trovanja mogu se ispoljiti različiti efekti kao što su: mučnina, gubitak težine, anoreksija, anemija, bol u mišićima i zglobovima i dr. Ovaj teški metal u biljke pretežno dospeva iz vazduha i zemljišta pri čemu se u njih akumulira. Ovakve biljke ispoljavaju toksičnost, a akumulirano olovo u njima može uticati na njihov rast i razvoj (Eisler, 1988). U vodenoj sredini, olovo se prvenstveno vezuje za sediment, ali pri niskim pH vrednostima i uz niz drugih faktora postaje biodostupnije pri čemu ima tendenciju bioakumulacije u algama, vodozemcima, ribama i drugim vodenim organizmima. Povišena koncentracija olova u prirodnim vodama (od 1,0 do 5,1 $\mu g L^{-1}$) može dovesti do smanjenja rasta, reprodukcije i uginuća vodenih organizama (Eisler, 1988; Patrick, 2006). Kada je reč o pticama i životinjama, kod njih povišene koncentracije olova mogu da prouzrokuju oštećenje bubrega, nervnog sistema, sterilnost, smanjenje rasta i razvoja, itd (Amdur i sar., 1991; Eisler 1988).

Bakar

Bakar je metal koji ima široku primenu u ljudskoj delatnosti. Koristi se kao provodnik električne struje, za izradu cevi, legura, galvanskih prevlaka, kao dodatak veštačkim đubrivima itd. Najveći zagađivači površinskih voda bakrom su industrijske vode koje se iz fabrika direktno izlivaju u prirodne vodotokove. U vodenoj sredini javlja se u suspendovanom, rastvornom i koloidnom obliku. U zavisnosti od pH vrednosti sredine može se nalaziti kao slobodan jon ili u obliku hidroksida (slika 2). U slatkoj vodi oko 90 % bakra nalazi se vezano sa huminskim supstancama dok je u morskoj vodi samo 10 % vezano budući da se bakar izmenjuje sa kalcijumom i magnezijumom koji se nalaze u morskoj vodi (Dalmacija i Agbaba, 2008). Bakar ima tendenciju da se sorbuje na sedimente. Sedimenti (morski i rečni) u nezagađenim oblastima obično sadrže do $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$ bakra, dok u zagađenim područjima u okolini rudnika i drugih izvora zagađivača koncentracija bakra u sedimentima može dostići vrednost i do 1000 mg kg^{-1} (Mitić, 2012). Pri pH vrednosti vodene sredine od 4,5 dolazi do oslobađanja bakra iz kontaminiranih sedimenata što može nepovoljno uticati na razvoj i opstanak akvatičnih organizama.



Slika 2. Sadržaj Cu^{2+} vrsta u vodi u zavisnosti od pH vrednosti (Doyle i Liu, 2003).

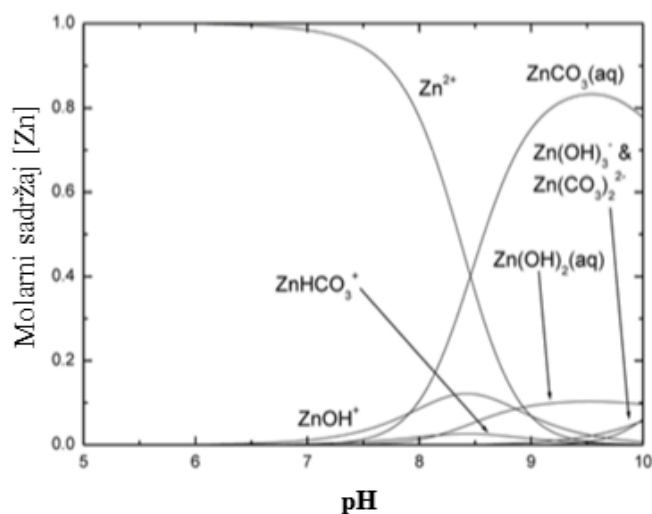
Bakar je esencijalni mikroelement za većinu organizama, ulazi u sastav mnogobrojnih enzima i omogućava njihovo funkcionisanje. Međutim, povišene količine bakra mogu štetno da utiču na sve organizme (Hall i sar., 1997). Kod odraslih ljudi veoma se retko dešava trovanje bakrom zato što soli bakra izazivaju povraćanje pa se na taj način vrši

detoksikacija organizma. Nešto veća osetljivost na bakar javlja se kod dece do 10 godina (Vapa i Vapa, 1997). Ipak, prekomerno unete količine bakra mogu da prouzrokuju oštećenje mozga, bubrega i jetre pa čak i smrt. Retke su biljke koje mogu uspevati na zemljištima kontaminiranim bakrom. Stoga je veoma važno pratiti sadržaj bakra u vodi za zalivanje kao i u đubrivima koja se koriste kao dodatak zemljištu. Bakar ima tendenciju da se bioakumulira u biljke. Njegova normalna koncentracija u biljkama kreće se od 2,0 do 20,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ dok pri višim koncentracijama dolazi do ispoljavanja toksičnih efekata u vidu deformacije korena i promene boja lišća iz zelene u mrko – crvenu (Dalmacija i Agbaba, 2008). U vodenoj sredini rastvoreni bakar se akumulira u akvatične organizme preko površine tela dok čestični oblik dospeva putem ishrane (Wang i Fisher, 1999). Na osnovu različitih studija utvrđeno je da povišen sadržaj bakra kod riba utiče na reproduktivnost, smanjenje veličine jaja i razvoj larvi (Kumar i Pant, 1984; Sehgal i sar., 1984; Munkittrick i Dixon, 1989). Povećana koncentracija kod ptica utiče na brzinu rasta, razvoja i reprodukciju. Iako životinje nisu toliko osetljive na toksično dejstvo bakra, ipak visoke koncentracije mogu izazvati smanjenje i usporavanje rasta, cirozu jetre i smrtnost fetusa.

Cink

Cink ima široku primenu. Koristi se kao dodatak đubrivima i pesticidima pa na taj način direktno dospeva u životnu sredinu. Takođe, ovaj metal se koristi u raznim industrijama kao što su na primer: galvanizacija, proizvodnja legura, rudarstvo, proizvodnja boja itd. U vodenom rastvoru pri pH 6,7 cink se nalazi u dvovalentnom obliku i ponaša se kao kiseli metal koji ima afinitet ka stvaranju kompleksnih jedinjenja sa organskim supstancama. Pri većim pH vrednostima (od 7,0 do 7,5) hidrolizuje, pri čemu, pri pH vrednostima većim od 8,0 formira stabilan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (slika 3). Cink se u rečnim sedimentima nalazi u rastvornom obliku vezan za karbonat, organske supstance i okside mangana i gvožđa, dok se manji deo (oko 30 %) javlja u nerastvornom obliku (Dalmacija i Agbaba, 2008). Za nezagađena područja karakteristične su niske koncentracije cinka dok u industrijskim područjima i u okolini rudnika, sadržaj u sedimentima može preći koncentraciju od 1000 mg kg^{-1} . Sadržaj cinka u slatkim vodama u nezagađenim oblastima

kreće se od 0,5 do 15,0 $\mu\text{g dm}^{-3}$, dok se veći sadržaj može naći u vodama industrijskih i rudarskih oblasti (Mitić, 2012).



Slika 3. Sadržaj Zn^{2+} vrsta u vodi u zavisnosti od pH vrednosti (Powell i sar., 2013).

Kao i bakar i cink spada u esencijalne elemente za žive organizme. Ulazi u strukturu enzima, vezan je za insulin i ima bitnu ulogu u metabolizmu nukleinskih i aminokiselina. Ipak, u većim količinama toksičan je za sve žive organizme (Hoffman i sar., 2003; Landis i Yu, 2004). Usled kompeticije sa drugim nutrijentima cink može da prouzrokuje smanjenje sadržaja mangana i gvožđa u organizmu i time da utiče na pojavu različitih neželjenih efekata (Jablanović i sar., 2003). Cink se iz organizma izbacuje putem urina i fecesa, ali veći deo ostaje akumuliran u organizmu gde može izazvati oštećenja pankreasa, povraćanje, anemiju, grčeve u mišićima itd. (Walsh i sar., 1994; Jablanović i sar., 2003). U vodenoj sredini cink se u određenoj meri bioakumulira u ribama, pri čemu njegovi toksični efekti na rast, razvoj i opstanak riba nisu ustanovljeni (Hoffman i sar., 2003). Kod biljaka učestvuje u procesima fotosinteze. Biljke preko korena usvajaju cink iz zemljišta. Povišene koncentracije cinka mogu prouzrokovati slične posledice kao i povišene koncentracije bakra. Bioakumulacija cinka je intenzivnija kod životinja nego kod biljaka pa se samim tim veće količine cinka nalaze u hrani životinjskog porekla nego u hrani biljnog porekla.

2.1.3. Dozvoljene koncentracije teških metala u vodama

Kako bi se sprečilo zagađenje životne sredine i izbegao negativan uticaj teških metala na zdravlje ljudi kao i drugih živih organizama veoma je bitno kontrolisati i pratiti sadržaj ovih zagađujućih materija u prirodi. Postoje tačno propisane i zakonski sprovedene regulative koje ukazuju na dozvoljene koncentracije opasnih i štetnih materija u životnoj sredini (u vazduhu, zemljištu, vodi, vodi za piće, otpadnim vodama, namirnicama i tako dalje). Propisane maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) teških metala u vodama date su tabelarno u tabelama 1 i 2.

Tabela 1. MDK nekih teških metala u vodi koja služi za pripremu vode za piće (Šćiban, 2013).

Metal	Maksimalno dozvoljene koncentracije metala u vodi (mg L ⁻¹)		
	I KLASA	II KLASA	III KLASA
Pb	0,050	0,050	0,050
Zn	3	1–5	1–5
Cu	0,050	0,050	0,050
Cr	0,050	0,050	0,050
As	0,050	0,050	0,050
Cd	0,005	0,005	0,005
Hg	0,001	0,001	0,001

Tabela 2. MDK nekih teških metala u vodi za piće (Šćiban, 2013).

Metal	Maksimalno dozvoljene koncentracije metala u vodi za piće (mg L ⁻¹)		
	Pravilnik (2005)	Directive 98/83/EC	Guidelines WHO (2008)
Pb	0,010	0,010	0,010
Zn	–	–	–
Cu	1	2	2
Cr	0,050	0,050	0,050
As	0,010	0,010	0,010
Cd	0,003	0,005	0,003
Se	0,010	0,010	0,010
Ni	0,020	0,020	0,070
Hg	0,001	0,001	0,001
Sb	0,005	0,005	0,020

S obzirom na to da je razvoj industrije uslovio sve veću emisiju zagađujućih materija u recipijent, u cilju očuvanja životne sredine veoma je bitno kontrolisati i pratiti njihovu

količinu. U skladu sa tim, tačno su definisane i dozvoljene granične vrednosti emisije (GVE) različitih zagađujućih materija u površinske vode. GVE vrednosti nekih teških metala prikazane su u tabeli 3.

Tabela 3. GVE nekih teških metala u otpadnim vodama nastalih prilikom prerade metala i plastike (Šćiban, 2013).

Metal	Dozvoljene granične vrednosti emisije u vode (mg L ⁻¹)				
	Belgija	Španija	Holandija	Nemačka	Srbija
Pb	1	0,20–0,50	–	0,50	0,50
Zn	7	3–20	0,50	2	2
Cu	4	0,2–10	0,50	0,50	0,50
Cr	5	2–4	0,50	0,50	0,50
Ni	3	2–10	0,50	0,5–1	0,50
Cd	0,60	0,10–0,50	0,20	0,20	0,1–0,2
Hg	–	0,05–0,10	0,05	–	0,05

2.1.4. Postupci za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora

Budući da teški metali mogu prouzrokovati negativne efekte na razvoj ljudi i drugih živih organizama, veoma je bitno zaštititi životnu sredinu od ovakvog vida zagađenja. Veliki problem predstavljaju otpadne vode iz industrijskih postrojenja koje se ispuštaju u prirodne vodotokove. Kontaminacija prirodnih vodotokova može se izbeći na dva osnovna načina:

- korišćenjem otpadnih voda iz industrijskih postrojenja u zatvorenom ciklusu (prerada otpadnih voda i njihovo ponovno korišćenje u procesu proizvodnje);
- prečišćavanjem otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u recipijent u cilju smanjenja ili potpunog uklanjanja sadržaja teških metala (Dalmacija, 1998). Za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda najčešće se koriste različite konvencionalne metode kao što su: hemijsko taloženje, jonska izmena, membranska filtracija, flotacija, elektrohemijske metode, adsorpcija, koagulacija i flokulacija itd.

Hemijsko taloženje

Hemijsko taloženje je konvencionalna metoda koja se najčešće primenjuje za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda prvenstveno zbog svoje jednostavnosti i niskih operativnih troškova (Wang, 2002). Princip hemijskog taloženja zasniva se na formiranju nerastvornih hidroksida (OH^-), karbonata (CO_3^{2-}) i sulfida (S^{2-}) jona metala pri čemu se formirani talozi iz rastvora izdvajaju filtracijom (Alvarez–Ayuso i sar., 2003). Najveći stepen prečišćavanja postiže se taloženjem sulfidima, međutim, glavni nedostatak je formiranje velike količine toksičnog mulja koji se dalje teško prerađuje (Patterson i sar., 1977; Peters i sar., 1985). Nešto niži stepen uklanjanja postiže se taloženjem karbonatima ali se na kraju procesa dobija znatno manja količina mulja. Ovaj postupak pokazao se kao veoma efikasan za uklanjanje dvovalentnih jona metala kao što su Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} itd.

Hemijsko taloženje se obično primenjuje za tretman otpadnih voda koje sadrže visoke koncentracije metala, dok za tretman voda koje sadrže niske koncentracije jona metala ova metoda ima malu efikasnost. Najveći nedostatak ovog postupka je upotreba različitih hemijskih reagenasa u velikim količinama što dodatno ekološki i finansijski opterećuje sisteme za prečišćavanje otpadnih voda.

Membranska filtracija

Metoda membranske filtracije sve više nalazi primenu za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda. Pogonsku silu ovog postupka predstavlja pritisak. Kada otpadna voda zajedno sa prisutnim metalima dođe na polupropusnu filtracionu membranu, jedan deo prolazi kroz membranu (prečišćena voda) dok drugi deo zaostaje (metali). U zavisnosti od prečnika čestice koja se uklanja iz rastvora, primenjuju se: nanofiltracija, ultrafiltracija, elektrodijaliza i reversna osmoza. Ove metode su se pokazale kao efikasni procesi za uklanjanje Cu, Zn, Cd i Cr iz sintetičkih i realnih otpadnih voda (Kurniawan i sar., 2006; Barakat i Schmidt, 2010).

Glavni nedostaci ove metode su visoki operativni troškovi i mala selektivnost budući da se uklanjanje jona metala vrši prolaskom rastvora kroz pore membrane tačno definisanih veličina (Aliane i sar., 2001).

Jonska izmena

Jonska izmena je još jedna često korišćena metoda za uklanjanje jona metala iz otpadnih voda. Efikasnost, mogućnost regeneracije kao i odsustvo sekundarnog otpada (toksični mulj nakon taloženja) su neke od važnih prednosti ove metode u odnosu na druge konvencionalne metode (Cavaco i sar., 2007). U procesu jonske izmene glavnu ulogu igra jonoizmenjivačka smola koja zahvaljujući svojim karakteristikama vrši izmenu katjona sa metalima koji su sadržani u otpadnoj vodi. Jonoizmenjivačke smole mogu biti sintetičke ili prirodne.

Tokom više ponovljenih procesa jonske izmene dolazi do zasićenja smole. Kako bi proces bio efikasan, potrebno je redovno regenerisati smolu što znatno povećava operativne troškove. Pored ovog nedostatka, jonsku izmenu karakterišu i neka druga ograničenja, kao npr: pH vrednost sistema mora biti neprestano kontrolisana i održavana i efikasna je samo u slučaju prečišćavanja voda koje sadrže niske koncentracije jona metala (Barakat, 2011).

Koagulacija i flokulacija

Koagulacija i flokulacija je još jedan postupak koji se takođe koristi za tretman otpadnih voda i odvija se u dva koraka. Koagulacija (prvi korak) je proces u kome dolazi do destabilizacije koloidnih čestica. Destabilizacija se postiže dodavanjem koagulanata (najčešće aluminijuma) koji vrše neutralisanje naelektrisanja koloidnih čestica i omogućavaju njihovo spajanje. Flokulacija (drugi korak) je proces koji doprinosi intenzivnijem kontaktu destabilizovanih čestica i njihovom spajanju u krupnije čestice (flokule). Flokulacija se obično vrši uz blago mešanje i dodavanjem flokulanata (supstance velike molekulske mase koje spajaju pojedinačne flokule). Za efikasno odigravanje ove metode idealna pH vrednost sredine je 11,0.

Glavni nedostaci postupka koagulacije i flokulacije su visoki operativni troškovi kao i formiranje toksičnog mulja (Kurniawan i sar., 2006). Takođe, ovaj tehnološki proces se ne može primeniti za uklanjanje metala koji se u otpadnoj vodi nalaze u rastvorenom obliku.

Adsorpcija

Pod adsorpcijom se podrazumeva prenos mase koji se dešava u heterogenom sistemu gde na granici faza dolazi do hemijskih promena koje rezultuju povećanjem koncentracije adsorbata (komponente koja se adsorbuje) na površini adsorbenta (adsorbujuća materija). Kada se u razmatranje uzme sistem čvrsto – tečno, rastvorena supstanca se putem fizičkih i / ili hemijskih veza vezuje za površinu adsorbenta.

Proces adsorpcije se pokazao kao veoma efikasan za tretman otpadnih voda koje sadrže niske koncentracije teških metala. Kao rezultat (u većini slučajeva) dobija se prečišćena voda veoma visokog kvaliteta. Takođe, bitna karakteristika procesa adsorpcije je njegova reverzibilnost. Adsorbent je moguće regenerisati različitim desorpcionim tehnikama i ponovo ga koristiti u procesu adsorpcije. Kao adsorbenti koriste se različiti materijali kao što su: aktivni ugalj, zeoliti, bentoniti, biomaterijali, mikroorganizmi itd. Adsorpcija sa aktivnim ugljem pokazala se kao veoma efikasan proces za uklanjanje metala iz otpadnih voda (Horikoshi i sar., 1981; Hosea i sar., 1986; Toles i Marshall, 2002; Valix i sar., 2006; Jusoh i sar., 2007; Issabayeva i sar., 2010). Veliki broj mikro i mezopora kao i velika specifična površina aktivnih ugljeva glavne su karakteristike koje doprinose efikasnom uklanjanju metala. Sa druge strane, visoki investicioni troškovi, upotreba energije i gubitak tokom regeneracije glavni su nedostaci ovog procesa.

U tabeli 4. dat je prikaz najčešće korišćenih metoda za prečišćavanje voda. Pored prikaza metoda, tabela 4 sadrži i prikaz prednosti i mana koje se odnose na metode korišćene u procesu prečišćavanja voda. Kao što se može videti (tabela 4) pored svojih prednosti, svaku nabrojanu metodu karakterišu i određeni nedostaci koji nepovoljno utiču, što sa ekonomskog, što sa ekološkog aspekta, na proces prečišćavanja otpadnih voda.

Tabela 4. Poređenje metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda.

Metoda	Prednosti	Nedostaci
Hemijsko taloženje	Visoka efikasnost Mogućnost tretmana velikih količina otpadnih voda Jednostavna tehnologija	Upotreba hemikalija Odlaganje velike količine generisanog mulja Podešavanje pH vrednosti sredine Visoki operativni troškovi

Nastavak tabele 4.		
Jonska izmena	Visoka efikasnost Selektivnost Mogućnost regeneracije	Visoki operativni troškovi
Membranska filtracija	Mali utrošak hemikalija Dobijanje korisnih supstanci Generisanje malih količina otpada	Visoki operativni troškovi Mala efikasnost pri uklanjanju niskih koncentracija metala
Koagulacija i flokulacija	Širok opseg tretmana	Veliki utrošak hemikalija Generisanje i odlaganje velike količine mulja
Elektrohemijsko taloženje	Mali utrošak hemikalija Visoka efikasnost Generisanje čistih metala	Visoki investicioni troškovi Potrošnja električne energije Nemogućnost tretmana velikih količina vode
Adsorpcija	Visoka efikasnost Brz proces Delimična selektivnost	Visok trošak pripreme adsorbenta Upotreba hemikalija za regeneraciju adsorbenta

Kao što je već spomenuto, pored svojih prednosti nabrojani procesi za tretman otpadnih voda imaju i niz mana. Budući da u poslednjih par godina veliku pažnju privlači zaštita životne sredine i održivi razvoj, istraživanja su sve više okrenuta ka ispitivanju jeftinih i lako dostupnih materijala kao potencijalnih adsorbenata. U tu svrhu kao adsorbenti se najviše koriste biološki i poljoprivredni otpad (biomasa). Pored ekonomske isplativosti, glavne prednosti upotrebe ovih materijala u procesu adsorpcije metala iz otpadnih voda jesu jednostavnost, efikasnost, mogućnost regeneracije, kao i minimalni uticaj na zagađenje životne sredine. Upotreba biomase za uklanjanje polutanata iz vodenih rastvora predstavlja proces biosorpcije koji će detaljno biti opisan u sledećem poglavlju.

2.2. PROCES BIOSORPCIJE

2.2.1. Uvod u proces biosorpcije

Proces biosorpcije podrazumeva adsorpcioni proces koji se dešava u heterogenom sistemu čvrsto – tečno gde se pod čvrstom fazom podrazumeva materijal organskog porekla (biomasa) dok je tečna faza vodeni rastvor koji može sadržati jone teških metala, organske molekule i druge polutante.

Proces biosorpcije je još uvek, većim delom, u fazi ispitivanja i izvodi se uglavnom u laboratorijskim uslovima. Međutim, dosadašnji rezultati ukazuju da će ova metoda biti veoma aktuelna u pogledu tretmana industrijskih otpadnih voda (Febrianto i sar., 2009). Mnogi istraživači tvrde da će proces biosorpcije biti adekvatna zamena za trenutno korišćene tehnologije (tabela 4), posebno za tretman otpadnih voda sa niskim sadržajem teških metala (Stanković i sar., 2009). Mogućnost upotrebe biomase za tretman otpadnih voda privlači veliku pažnju prvenstveno zbog svojih prednosti koje ima u odnosu na konvencionalne metode (Bailey i sar., 1999), kao što su:

- koristi se lako dostupna biomasa koja se može naći u velikim količinama kao otpad ili nus proizvod;
- niska cena procesa;
- visoka efikasnost;
- minimalna količina hemijskog ili biološkog otpada;
- mogućnost regeneracije biosorbenta i koncentrisanja adsorbovanog metala.

Upotreba biomase u procesu adsorpcije, kao alternativna zamena za skupe komercijalne adsorbente, bila je i još uvek je predmet velikog broja istraživanja. Stoga je i razumljivo što postoji dosta publikovanih radova koji se bave ovom tematikom. Prema literaturnim podacima, biomasa korišćena za ispitivanje procesa biosorpcije najčešće predstavlja delove biljke, mikrobnu biomasu, ostatke životinjskog porekla i dr. Reč je o širokom

spektrom raznovrsnih materijala koji se razlikuju po svom hemijskom sastavu i strukturi i mogu se svrstati u nekoliko kategorija:

- mikroorganizmi (alge, bakterije, gljive, kvasci);
- prirodni makromolekuli (celuloza, lignin, škrob, hitozan itd.);
- ostaci biljnog i životinjskog porekla;
- industrijski i agro – industrijski otpad itd.

Poslednjih godina velika pažnja se posvećuje procesu biosorpcije jona teških metala zbog njihove visoke toksičnosti i tendencije ka bioakumulaciji, dok se kao biosorbenti dosta koriste različiti jeftini prirodni i lako dostupni materijali kao što su na primer: ljuska oraha i lešnika (Volesky i Holan, 1995; Wan Nghah i Hanafiah, 2008), koštice masline (Fiol i sar., 2006), ljuska kikirikija, pirinčana opna, otpad nastao nakon prerade kafe i čaja (Lu i sar., 2009; Witek–Krowiak i Szafran, 2011), paprat (Ho i sar., 2004) kao i mnogi drugi slični materijali (Gaballah i Kilbertus, 1998). Takođe, veoma interesantnu grupu biosorbenata predstavlja i otpad koji nastaje u drvnoj industriji kao što je: kora drveta, lišće i trinja od različitih vrsta drveća (Christian i Faudet, 2003; Larous i sar., 2005; Shukla i sar., 2005; Šćiban i sar., 2006; Gupta i Babu, 2009). Ovi materijali privlače posebnu pažnju istraživačima jer tokom obrade drveta nastaju u velikim količinama a njihovo odlaganje može predstavljati veoma ozbiljan ekološki problem a jedna od mogućnosti upotrebe ovih materijala je njihova primena u procesu biosorpcije jona teških metala iz vodenih rastvora. Dosadašnja istraživanja ukazuju da se i upotrebom mikrobne biomase postiže visok stepen uklanjanja jona teških metala iz vodenih rastvora (Fenga i Aldrich, 2004; Gupta i sar., 2006).

2.2.2. Struktura biomase i afinitet ka vezivanju jona metala

Osnovni konstituent biomase je celuloza. Pored celuloze sastav biomase sačinjavaju lignin, hemiceluloza, lipidi, protein, škrob, polisaharidi i dr. Usled raznovrsnosti hemijskog sastava biomase, ćelijski zid ovih materijala sadrži i veliki broj funkcionalnih grupa kao što su: hidroksilna, karboksilna, estarska, amino, sulfhidrilna i dr. koje imaju afinitet ka interakciji sa jonima teških metala i odgovorne su za mogućnost njihovog

uklanjanja iz vodenih rastvora (Eliot i Huan, 1981; Lawther i sar., 1995; Wang i sar., 2002). U tabeli 5 dat je prikaz funkcionalnih grupa koje vode poreklo od organskih jedinjenja najčešće zastupljenih u biomasi. Prikazane su funkcionalne grupe koje su dostupne za vezivanje i najčešće stupaju u interakciju sa jonima metala prilikom procesa biosorpcije.

Tabela 5. Odabrane funkcionalne grupe biosorbenata (Talaro i Talaro, 2002).

Strukturna formula	Naziv	Zastupljenost u jedinjenjima
$R - OH$	HIDROKSILNA	alkoholi, ugljenihidrati
$ \begin{array}{c} O \\ // \\ R - C \\ \backslash \\ OH \end{array} $	KARBOKSILNA	masne kiseline, proteini, organske kiseline
$ \begin{array}{c} H \\ \\ R - C - NH_2 \\ \\ H \end{array} $	AMINO	nukleinske kiseline, proteini
$ \begin{array}{c} O \\ // \\ R - C \\ \backslash \\ OR \end{array} $	ESTARSKA	lipidi
$ \begin{array}{c} H \\ \\ R - C - SH \\ \\ H \end{array} $	SULFHIDRILNA	cistein, proteini
$ \begin{array}{c} O \\ // \\ R - C \\ \backslash \\ H \end{array} $	KARBONILNA	aldehidi, polisaharidi

Kako bi došlo do interakcije između metala i biosorbenta neophodno je da postoji afinitet metala ka vezivanju za funkcionalne grupe na površini biosorbenta (ligande). Na osnovu Pearson–ove (1963) i Nieboer i Richadson–ove (1980) klasifikacije, afinitet metala ka ligandu prikazan je u tabeli 6 (Remacle, 1990). Simbol R označava alkil radikal, kao što je na primer $-CH_2$, $-C_3H_7$ itd. Metali koji pripadaju klasi A imaju tendenciju ka vezivanju za ligande iz I grupe, metali iz klase B imaju veliki afinitet ka vezivanju za ligande iz III grupe ali takođe imaju mogućnost formiranja jakih veza sa ligandima koji pripadaju II grupi dok granični joni imaju tendenciju ka formiranju hemijskih veza sa ligandima iz sve tri grupe (tabela 6).

Tabela 6. Ligandi prisutni u biomasi i klasifikacija metala u odnosu na afinitet ka ligandima.

Grupa liganda	Ligandi	Klasa metala
I	F ⁻ , O ²⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ⁻ , ROSO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ROH, ROR, RCOO ⁻ , C=O, ROR	Klasa A: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, La, Fr, Ra, Ac, Al, Lantanoidi, Aktanoidi
II	Cl ⁻ , Br ⁻ , N ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NH ₃ , N ₂ , RNH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N, =N ⁻ , CO-N-R, O ₂ , O ₂ ⁻ , O ₂ ²⁻	Granični joni: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As
III	H ⁻ , I ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , CO, S ²⁻ , RS ⁻ , R ₂ S, R ₃ As	Klasa B: Rh, Pd, Ag, Lr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Prema HSAB (Hard and Soft Acid Base) principu kiselina i baza, jake Luisove kiseline, kao što su joni koji pripadaju klasi A (Al³⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) imaju tendenciju ka formiranju stabilnih veza sa jakim bazama, tj. sa funkcionalnim grupama koje sadrže kiseonik (OH⁻, HPO₄²⁻, CO₃²⁺, R-COO⁻ i =C=O). Metali koji pripadaju klasi A nisu toksični i predstavljaju esencijalne mikronutrijente neophodne za razvoj organizama. Za razliku od jona iz klase A, joni koji pripadaju klasi B (joni teških metala) smatraju se slabim kiselinama, veoma su toksični i imaju afinitet da formiraju jake veze sa funkcionalnim grupama koje sadrže atome sumpora ili azota kao što su: CN⁻, R-S⁻, NH₂⁻ i imidazol. Prelazne kiseline (granični joni metala) kao što su Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ mogu da formiraju hemijske veze sa već pomenutim funkcionalnim grupama ali i sa drugim kao što su RNH₂, R₂NH, R₃N, CO-N-R i dr. Granični joni metala predstavljaju manje toksične metale, nalaze se u biomolekulima i omogućavaju odigravanje biohemijjskih reakcija.

Joni metala iz klase A imaju tendenciju da grade pretežno jonske veze dok joni metala iz klase B grade veze pretežno kovalentnog karaktera (Pearson, 1963; Nieboer i Richardson, 1980; Remacle, 1990; Avery i Tobin, 1993).

2.2.3. Faktori koji utiču na proces biosorpcije

Na odigravanje procesa biosorpcije veliki uticaj imaju različiti faktori kao što su:

- fizičko – hemijska svojstva sorbata (jonski radijus, valenca, elektronegativnost itd.);
- fizičko – hemijska svojstva rastvora (kao što su: pH vrednost, temperatura, početna koncentracija sorbata u rastvoru, itd.);
- fizičko – hemijska svojstva biosorbenta (struktura ćelijskog zida).

Veoma je važno ispitati uticaj svih parametara kako bi se bolje razumeo princip procesa biosorpcije i odabrali najpovoljniji parametri procesa dobijanja biosorbenta visokog koeficijenta adsorpcije.

Uticaj pH vrednosti rastvora

Najznačajniji faktor za proces biosorpcije je pH vrednost rastvora. Ovaj parametar utiče kako na aktivnost jona polutanata u rastvoru tako i na aktivnost funkcionalnih grupa na površini biosorbenta (Lee i sar., 1998; Gao i Wang, 2007; Vijayarghavan i Yun, 2008).

Sa promenom pH vrednosti rastvora menjaju se i osobine funkcionalnih grupa prisutnih na biosorbentu. Na primer, pri veoma niskim pH vrednostima dolazi do protonovanja funkcionalnih grupa na površini biosorbenta pri čemu postaju pozitivno naelektrisane. Sa povećanjem pH vrednosti dolazi do njihovog deprotonovanja pri čemu funkcionalne grupe postaju negativno naelektrisane (Gardea-Torresdey i sar., 1990) i kao takve imaju mogućnost da stupaju u interakciju sa pozitivno naelektrisanim jonima metala. Kao što se može zaključiti, u zavisnosti od pH vrednosti sredine površina biosorbenta može biti pozitivno ili negativno naelektrisana. pH vrednost sredine pri kojoj je naelektrisanje površine biosorbenta neutralno predstavlja tačku nultog naelektrisanja (pH_{PZC}). Ukoliko je pH sredine niža od pH_{PZC} , površina biomase je pozitivno naelektrisana i ima mogućnost interakcije sa negativno naelektrisanim jonima (Ofomaja i Ho, 2007; Suksabye i sar., 2007). Sa povećanjem pH vrednosti sredine iznad pH_{PZC} površina biomase je negativno

naelektrisana i ima mogućnost interakcije sa pozitivno naelektrisanim jonima (joni metala).

Neke funkcionalne grupe, kao što su na primer amino, sadrže slobodan elektronski par pomoću kojeg mogu formirati koordinacione komplekse sa jonima metala. Budući da se proces kompleksiranja odigrava na tačno definisanoj pH vrednosti formiranje kompleksnih jedinjenja (metal – biosorbent), a samim tim i biosorpciona efikasnost biomase zavisi od pH vrednosti sredine.

Sadržaj metala kao i njihov hemijski oblik u rastvoru takođe dosta zavisi od pH vrednosti sredine. Pri nižim pH vrednostima rastvora joni metala se nalaze u pokretljivom, lako dostupnom obliku (M^{2+}) koji je poželjan za interakciju sa negativno naelektrisanom biomasom. Međutim, pri veoma niskim pH vrednostima rastvora povećana je koncentracija H^+ jona koji su pokretljiviji i imaju veći afinitet ka vezivanju za aktivne centre na površini biosorbenta a samim tim značajno se smanjuje stepen biosorpcije jona metala. Sa druge strane, sa porastom pH vrednosti raste i sadržaj OH^- jona u rastvoru. Prilikom interakcije jona metala sa OH^- jonima pri određenim pH vrednostima može doći do njihovog taloženja u obliku hidroksida. Za proces biosorpcije taloženje metala u obliku hidroksida je nepoželjno, jer staloženi joni metala nemaju mogućnost interakcije sa biosorbentom. Na primer, olovo je prisutno kao Pb^{2+} pri $pH_s < 5,5$, kao $Pb(OH)_2$ pri $5,5 < pH_s < 12,5$ i kao $Pb(OH)_4^{2-}$ pri $pH_s > 12,5$ (slika 1). Iz svega navedenog može se zaključiti da je veoma bitno odrediti optimalnu pH vrednost za efikasno izvođenje procesa biosorpcije.

Optimalna pH vrednost rastvora je različita za različite biosorpcione sisteme. Vagheti sa saradnicima (2009) je kao biosorbent koristio pekan orah a uticaj pH vrednosti rastvora na efikasnost biosorpcije Cu^{2+} , Mn^{2+} i Pb^{2+} jona ispitivao je u intervalu pH vrednosti od 2,0 – 8,0. Rezultati ispitivanja pokazali su da je maksimalna biosorpciona efikasnost pekan oraha za sva tri metala u rangu pH vrednosti od 5,0 – 6,0. Villaescusa sa saradnicima (2004) je utvrdio da je optimalna pH vrednost za uklanjanje Cu^{2+} i Ni^{2+} jona pomoću stabljike grožđa u intervalu pH 5,5 – 6,0. Slični rezultati dobijeni su od strane drugih istraživača (Chen i Yiaocumi, 1997; Seco i sar., 1997).

Utjecaj vremena kontakta biosorbent / rastvor

Proces biosorpcije se uglavnom odvija u dve faze. Na početku se odvija veoma brzo (prva faza) i vrednost biosorpcionog kapaciteta se intenzivno menja pri čemu ova faza obično ne traje dugo. U zavisnosti od biosorpcionih sistema prva faza uglavnom traje od 5 do 60 min. U drugoj fazi proces biosorpcije se odvija mnogo sporije sve do momenta u kom nema značajne promene (Bailey i sar., 1999; Goyal i sar., 2008). Ova pojava se može objasniti time što na početku procesa postoji visoka koncentracija jona metala u rastvoru i veliki broj slobodnih mesta vezivanja na površini biosorbenta zbog čega se biosorpcija odvija veoma brzo. Tokom vremena, određeni broj jona metala se vezuje za aktivnu površinu biosorbenta, smanjuje se njihova koncentracija u rastvoru pri čemu opada pokretačka sila procesa, a takođe se smanjuje i broj dostupnih mesta vezivanja, što rezultuje smanjenjem brzine procesa biosorpcije. Literaturni podaci ukazuju da je u prvoj fazi procesa biosorpcije dominantan mehanizam jonske izmene između metala i biomase, dok se u drugoj fazi odigravaju neki drugi mehanizmi kao što je na primer kompleksiranje (Dörmnez i Aksu, 2002; Göksungur i sar., 2005).

Tokom procesa biosorpcije Cu^{2+} jona na lišću kamfora u prvih 10 min se iz rastvora ukloni više od 90 % bakra, dok se ravnoteža uspostavi nakon 30 min kontakta (Chen i sar., 2010). Tokom prvih 180 min kontakta između kore kestena i vodenog rastvora Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} jona biosorpcioni kapacitet za sva tri ispitivana metala značajno raste, nakon čega sa povećavanjem vremena nema značajne promene vrednosti biosorpcionih kapaciteta (Mungapati i sar., 2010). Takođe su Blázquez i saradnici (2011) u svom istraživanju pokazali su da se proces biosorpcije Cu^{2+} jona na koštici masline i kori bora odvija u dva koraka. U prvom koraku (između 5 – 10 min) uklanjanje bakra odvija se veoma brzo i vrednost biosorpcionog kapaciteta se menja značajno, nakon čega se, u drugom koraku, proces biosorpcije odigrava sporije. Ravnoteža se uspostavlja nakon 100 minuta kada nema značajnih promena vrednosti biosorpcionog kapaciteta.

Utjecaj početne koncentracije metala u rastvoru

Stepen uklanjanja zagađujućih materija zavisi od njihove početne koncentracije u rastvoru. Početna koncentracija jona metala predstavlja pokretačku silu procesa prenosa mase između dve faze (vodene i čvrste), kao i procesa hemijskog vezivanja jona metala za aktivne centre. Sa povećanjem početne koncentracije jona metala, značajno raste i stepen uklanjanja (Calero i sar., 2011), ali se smanjuje efikasnost uklanjanja jer povećana inicijalna koncentracija jona metala dovodi do konkurentske sorpcije na konstantnom broju dostupnih aktivnih mesta vezivanja na površini biosorbenta (Sag i sar., 1998).

Utjecaj temperature

Temperatura biosorpcionog sistema je parametar koji utiče dvojako na odigravanje procesa biosorpcije. Sa povećanjem temperature povećava se aktivnosti površine i kinetičke energije biosorbenta, a samim tim se povećava stepen uklanjanja jona metala. Sa druge strane, pri višim temperaturama, može doći do narušavanja strukture biosorbenta što se direktno odražava na smanjenje uklanjanja jona metala (Park i sar., 2010).

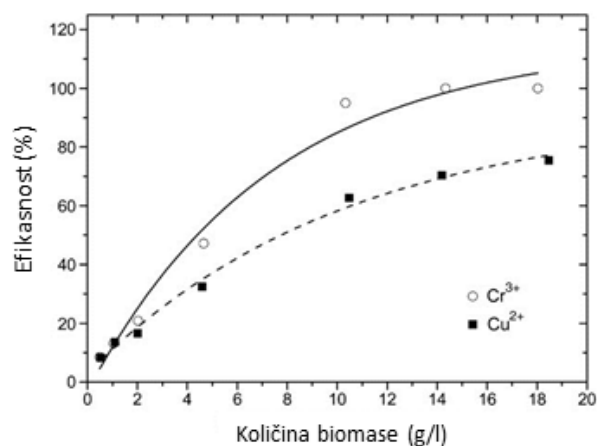
OuYang i saradnici (2014) ispitivali su uticaj temperature na proces uklanjanja Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora, pri čemu su zaključili da sa porastom temperature raste stepen uklanjanja metala. Sa druge strane, Witek–Krowiak i Szafran (2011) zaključili su da povećanje temperature do $50^{\circ}C$ povoljno utiče na proces biosorpcije Cu^{2+} i Cr^{3+} jona, ali sa daljim povećanjem temperature biosorpcionog sistema do $60^{\circ}C$ dolazi do smanjenje efikasnosti uklanjanja ispitivanih jona metala iz vodenih rastvora.

Utjecaj specifične površine biosorbenta

Specifična površina biosorbenta je važno svojstvo za proces biosorpcije. Sa povećanjem specifične površine raste stepen uklanjanja jona metala. Ova pojava se objašnjava činjenicom da se sa povećanjem specifične površine biosorbenta povećava broj aktivnih centara na njegovoj površini preko kojih se vrši vezivanje metala iz rastvora. Samim tim, veličina čestice i količina biosorbenta u biosorpcionom sistemu utiču na odigravanje

procesa biosorpcije. Smanjenjem veličine čestice i povećanjem količine biosorbenta povećava se specifična površina što rezultuje povećanjem stepena uklanjanja (Vijayarghavan i Yun, 2008).

Witek–Krowiak i Szafran (2011) ispitivali su uticaj količine biosorbenta na efikasnost uklanjanja Cu^{2+} i Cr^{3+} jona ljuskom kikirikija (slika 4). Efikasnost uklanjanja oba metala linearno raste sa povećanjem količine biosorbenta do 10 g L^{-1} , nakon čega nema značajnih promena.



Slika 4. Uticaj količine ljuske kikirikija na efikasnost uklanjanja Cu^{2+} i Cr^{3+} jona (Witek–Krowiak i Szafran, 2011).

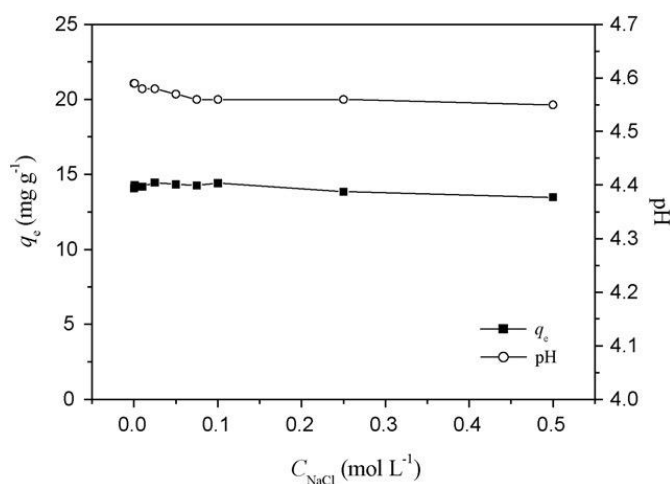
Pehlivan sa saradnicima (2009) je, takođe, uočio da sa povećanjem količine biomase (ljuska lešnika i badema) dolazi do povećanja stepena uklanjanja Pb^{2+} jona iz vodenog rastvora. Blázquez i saradnici (2011) ispitivali su uticaj veličine čestica biosorbenta (koštica masline i borova kora) na efikasnost uklanjanja Cu^{2+} jona. Dobijeni rezultati ukazuju da se sa smanjenjem prečnika čestice biosorbenta povećava efikasnost biosorpcije bakra iz vodenog rastvora.

Uticaj jonske jačine rastvora

Kada se ispituje proces biosorpcije u laboratorijskim uslovima najčešće se vrše razmatranja na jednokomponentnom sistemu, tj. u vodenom rastvoru koji sadrži jednu vrstu metala. Međutim u realnim sistemima situacija je kompleksnija. Otpadne vode iz industrije najčešće sadrže različite vrste jona. Što je veća koncentracija različitih jona u

rastvoru veća je i jonska jačina rastvora. Prisutni joni su u kompeticiji za mesta vezivanja i međusobno utiču na aktivnost jona metala od interesa pa se samim tim može očekivati da je u ovakvim sistemima manji stepen uklanjanja jona metala.

Uticaj jonske jačine rastvora na efikasnost biosorpcije Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} i Cd^{2+} jona na koštici masline ispitivali su Fiol i saradnici (2006). U tu svrhu, kao medijum, koristili su rastvore soli: NaCl i $NaClO_4$ različitih jonskih jačina ($0,1 - 0,9 \text{ mol L}^{-1}$). Dobijeni rezultati ukazali su da efikasnost biosorpcije svih metala drastično opada ($> 70 \%$) u odnosu na efikasnost uklanjanja iz čisto vodenih rastvora. Kada su poredili ponašanje soli, došli su do zaključka da malo veći uticaj na efikasnost procesa biosorpcije metala ima biosorpcioni sistem sa NaCl u odnosu na $NaClO_4$. Kao objašnjenje izneli su da je smanjenje efikasnosti uklanjanja metala sa povećanjem jonske jačine soli prouzrokovano povećanjem koncentracije Na^+ jona koji su u kompeticiji sa metalom za ista mesta vezivanja na biosorbentu (Fiol i sar., 2006). Sa druge strane, Chen i saradnici (2010) su u svojoj studiji procesa biosorpcije Cu^{2+} jona lišćem kamfora pokazali da jonska jačina rastvora nema značajnog uticaja na proces biosorpcije jer se vrednost biosorpcionog kapaciteta i efikasnost uklanjanja Cu^{2+} jona ne menja značajno sa porastom jonske jačine NaCl (slika 5) (Chen i sar., 2010).



Slika 5. Uticaj jonske jačine rastvora na proces biosorpcije Cu^{2+} lišćem kamfora (Chen i sar., 2010).

Pehlivan i saradnici (2009) su, takođe, pokazali da jonska jačina rastvora nema velikog uticaja na efikasnost uklanjanja Pb^{2+} jona ljuskom lešnika i badema. Oni su kao medijum koristili rastvor KNO_3 različitih jonskih jačina ($0,01 - 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

2.2.4. Biosorpcione izoterme

Nakon utvrđivanja i uspostavljanja optimalnih parametara pri kojima se proces biosorpcije odigrava najefikasnije, veoma je bitno shvatiti na koji način dolazi do interakcije između metala i biomase u ispitivanom biosorpcionom sistemu.

Osnovne informacije o procesu biosorpcije dobijaju se iz adsorpcionih izotermi. Adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost količine metala adsorbovanog na biomasi (q_e) i njegove količine u rastvoru (C_e) u momentu kada je u sistemu uspostavljena ravnoteža. Vrednosti q_e i C_e se dobijaju eksperimentalno, a njihov odnos se opisuje primenom različitih modela adsorpcionih izotermi. U tabeli 7 dat je prikaz nekih modela adsorpcionih izotermi. Na osnovu konstanti dobijenih obradom eksperimentalnih rezultata određenim adsorpcionim modelima može se doći do saznanja o osobini površine biosorbenta, maksimalnom kapacitetu i afinitetu biosorbenta prema metalu.

Tabela 7. Modeli adsorpcionih izotermi.

Model izoterme	Mate matička formula	Referenca
Langmuir	$q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e)$	Langmuir, 1918
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Freundlich, 1906
Sips	$q_e = q_{th} K_{eq} C^n / (1 + K_{eq} C^n)$	Sips, 1948
Redlich - Peterson	$q_e = K_{rp} C / (1 + \alpha_{rp} C^\beta)$	Redlich i Peterson, 1959
Khan	$q_e = q_{max} b_K C_e / (1 + b_K C_e)^n$	Khan i sar., 1997
Tóth	$q_e = q_{max} b_T C_e / [1 + (b_T C_e)^{1/n}]^n$	Tóth, 1971
Dubinin - Radushevich	$q_e = q_{DR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2)$	Dubinin i Radushkevich, 1947
BET	$q_e = B C_e q^0 / (C_S - C_e) [1 + (B - 1) C_e / C_S]$	Brauner i sar., 1938
Temkin	$q_e = RT / b_t \ln(a_t C_e)$	Temkin i Pyzhev, 1940

Od nabrojanih modela izotermi (tabela 7) za obradu eksperimentalnih podataka i opisivanje procesa biosorpcije dva najčešće korišćena modela su Lengmirov i Frojndlihov adsorpcioni model.

Lengmirova izoterma

Lengmirov adsorpcijski model razvijen je na osnovu sledećih pretpostavki:

1. na površini biosorbenta homogeno je raspoređen ograničen broj adsorpcijskih centara;
2. ova mesta vezivanja (adsorpcijski centri) su energetski identična i imaju isti afinitet za vezivanje u monosloju;
3. jedan molekul sorbata reaguje sa jednim aktivnim centrom na površini biosorbenta;
4. ne postoji interakcija između adsorbovanih molekula.

Lengmirov model se najčešće koristi za opisivanje ravnotežnog stanja biosorpcionog sistema. Dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa ovim modelom ukazuje na to da je površina biosorbenta homogena. Međutim, treba napomenuti da se na osnovu ovog modela ne mogu dobiti bitne informacije vezane za mehanizam procesa biosorpcije.

Lengmirov model se matematički može opisati sledećom jednačinom (Langmuir, 1918):

$$q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

gde je: q_e - količina metala adsorbovanog na biosorbentu (mg g^{-1}); q_{max} - maksimalna količina metala adsorbovanog na biosorbentu (mg g^{-1}); C_e - koncentracija metala u rastvoru na kraju procesa biosorpcije (mg L^{-1}) i K_L - Lengmirova konstanta (L mg^{-1}). Vrednosti K_L i q_{max} se mogu odrediti iz nagiba i odsečka krive koja predstavlja zavisnost q_e od C_e .

Na osnovu eksperimentalnih rezultata može se izračunati vrednost bezdimenzionog faktora R_L primenom jednačine (2) (Torab-Mostaedi i sar., 2013):

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (2)$$

gde je C_0 - početna koncentracija metala u rastvoru (mg L^{-1}).

Vrednost R_L ukazuje na tip odnosno povoljnost biosorpcionog procesa. Kada je $R_L > 1$ proces je nepovoljan, kada je $R_L = 1$ proces je linearan, u intervalu R_L od 0 do 1 proces je povoljan a kada je $R_L < 0$ proces je ireverzibilan.

Frojdliхова изотерма

Frojdliхов адсорпциони модел развијен је на претпоставкама да на површини биосорбента постоји више различитих адсорпционих центара и да се процес биосорпције дешава на хетерогеној површини. Овај адсорпциони модел не може се применити за описивање адсорпционих процеса који садрже високу концентрацију јона метала (Febrianto i sar., 2009). Математички приказ Frojdliховог модела дат је у једначини 3 (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

где је: K_F – Frojdliхова константа и $1/n$ – емпијски параметар интензитета адсорпције. Вредности K_F и n се могу одредити из нагиба и одсеčka криве која представља зависност q_e од C_e . Параметар n указује на интензитет адсорпције. Афинитет биосорбента према металу је велики уколико је n у интервалу од 2 до 10, умерен уколико је n у интервалу од 1 до 2 и слаб уколико је $n < 1$.

Поред Lengmirovog и овај модел је доста коришћен у истраживањима када је реч о биосорпционим системима. За разлику од Lengmirovog теоријског модела, Frojdliхов модел се сматра емпијским моделом.

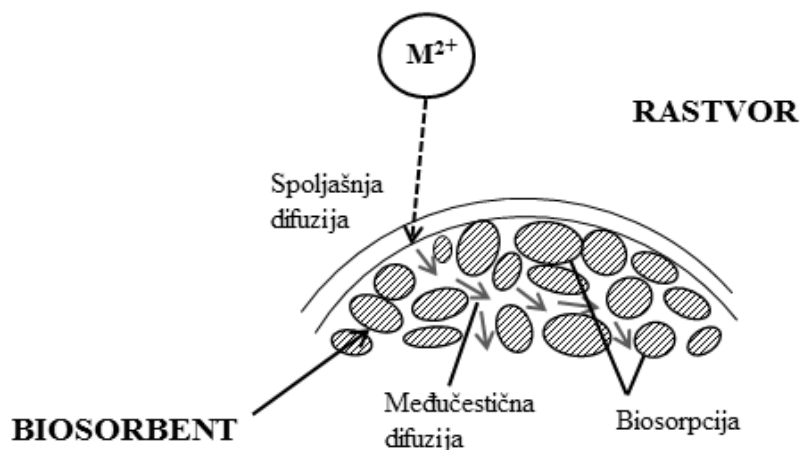
2.2.5. Кинетика биосорпције

Помоћу адсорпционих изотерми долази се до saznanja vezanih за механизам адсорбовања јона метала на биосорбенту и одређује се максимални капацитет адсорпције биосорбента, тј. максимална количина јона метала коју биосорбент може да адсорбује. Међутим, веома је битно утврдити време неопходно за успостављање равнотеже између биосорбента и сорбата. Брзина процеса биосорпције одређује се применом различитих кинетичких и дифuzionih модела на експериментално добијене резултате.

Процес биосорпције се дешава у неколико ступњева (слика 6):

1. ступањ транспорта молекула сорбата из раствора до биосорбента;
2. ступањ транспорта молекула сорбата кроз слој fluida око биосорбента (спoljaшња дифузија);

3. stupanj transporta molekula unutar pora čestica biosorbenta (međučestična difuzija);
4. stupanj vezivanja (adsorpcije) sorbata za aktivna mesta na biosorbentu.



Slika 6. Stupnjevi transporta jona metala (M^{2+}) tokom procesa biosorpcije.

Svaki od navedenih stupnjeva se karakteriše određenom brzinom. Kada se neki proces sastoji iz više stupnjeva, kao što je slučaj sa procesom biosorpcije, ukupna brzina procesa određena je brzinom najsporijeg stupnja. Bilo koji od navedenih stupnjeva može biti spor i ograničavati brzinu procesa. Tako na primer, ukoliko je spor stupanj transport molekula unutar pora čestica biosorbenta kaže se da se proces biosorpcije odigrava pod difuzionom kontrolom.

Pored brzine procesa biosorpcije, kinetička studija daje uvid i u tip adsorpcionog mehanizma. U praksi se za ispitivanje kinetike procesa biosorpcije najčešće koriste reakcioni i difuzioni modeli. U tabeli 8 dat je prikaz nekih modela koji se koriste u istraživanjima vezanim za kinetiku procesa biosorpcije.

Tabela 8. Kinetički i difuzioni modeli adsorpcije.

Kinetički model	Matematička formula	Referenca
Pseudo - prvog reda	$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$	Lagergren, 1898
Pseudo - drugog reda	$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2$	Ho i McKay, 1999
Međučestična difuzija	$q_t = k_{int} t^{1/2} + C$	Weber i Morris, 1963
Elvovich	$dq_t/dt = a_F e^{-\alpha E^{\beta} t}$	Juang i Chen (1997)

Na osnovu literaturnih podataka vezanih za istraživanja u oblasti biosorpcije, modeli pseudo – prvog i pseudo – drugog reda su dva reakciona modela koja se najviše koriste za obradu eksperimentalnih podataka. Uz ova dva kinetička modela dosta je korišćen i model međučestične difuzije (difuzioni model).

Model pseudo – prvog reda

Model pseudo – prvog reda razvijen je na pretpostavkama da je biosorpcija reverzibilan proces. Ovaj model je prvi put postavljen od strane Lagergrena (1898), pa se često naziva i Lagergrenov model. Lagergrenov model pseudo – prvog reda može se primeniti na biosorpcione sisteme gde se reakcija odvija na sledeći način:



gde je R – aktivni centar na površini biosorbenta.

Matematički prikaz kinetičkog modela pseudo – prvog reda dat je u jednačini (5):

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (5)$$

gde je: q_t – količina metala adsorbovanog na biosorbentu u trenutku t ($mg\ g^{-1}$); t – vreme kontakta (min) i k_1 – konstanta brzine modela pseudo – prvog reda ($1\ min^{-1}$).

Integraljenjem jednačine 5 dobija se njen linearni oblik na osnovu kog se može dobiti vrednost konstante brzine procesa biosorpcije:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1/2,303) \cdot t \quad (6)$$

Vrednosti q_e i k_1 mogu se odrediti iz nagiba i odsečka krive koja predstavlja zavisnost $\ln(q_e - q_t)$ od t . Literaturni podaci ukazuju da je ovaj model moguće primeniti samo u određenom vremenskom intervalu na početku procesa biosorpcije (u prvih 20 do 30 min), dok je za krajnji interval neprimenljiv (Ho i McKay, 1998). Uprkos ovim saznanjima, model pseudo – prvog reda se i dalje veoma često koristi za opisivanje kinetike procesa biosorpcije.

Model pseudo – drugog reda

Model pseudo – drugog reda razvijen je na pretpostavci da se tokom procesa biosorpcije na površini biosorbenta odigravaju istovremeno adsorpcija i jonska izmena pri čemu je ograničavajući faktor brzine hemisorpcija sorbata za aktivna mesta vezivanja na biosorbentu (Coleman i sar., 1956). Mehanizmi reakcije između jona metala i aktivnih centara na površini biosorbenta mogu se prikazati jednačinama (7) i (8) (Ho i McKay, 1999):



Matematički prikaz brzina procesa biosorpcije dat je jednačinama (9) i (10):

$$dR_t/dt = k(R_0 - R_t)^2 \quad (9)$$

$$dRH_t/dt = k(RH_0 - RH_t)^2 \quad (10)$$

gde su: R_0 i RH_0 – broj aktivnih centara na površini biosorbenta u stanju ravnoteže; R_t i RH_t – broj aktivnih centara na površini biosorbenta u trenutku t .

Ukoliko se pretpostavi da je biosorpcioni kapacitet proporcionalan broju aktivnih centara na površini biosorbenta, jednačina modela pseudo – drugog reda bi glasila (Ho i McKay, 1999):

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

gde je k_2 – konstanta brzine modela pseudo – drugog reda ($g \text{ (mg min)}^{-1}$).

Integraljenjem jednačine (11) dobija se njen linearni oblik:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (12)$$

Vrednosti q_e i k_2 mogu se odrediti iz nagiba i odsečka krive koja predstavlja zavisnost t/q_t od t .

Literaturni podaci ukazuju na to da ovaj model najbolje opisuje biosorpcioni sistem. Do ovog zaključka došlo se na osnovu dobijene visoke vrednosti koeficijenta determinacije

R^2 ($R^2 > 0,98$), a takođe se uočava dobro slaganje između vrednosti q_e koje su dobijene iz modela sa vrednostima dobijenim na osnovu eksperimentalnih rezultata.

Model međučestične difuzije

Model međučestične difuzije se primenjuje kada je spor stupanj procesa biosorpcije transport molekula unutar pora čestica biosorbenta. Ovaj model su prvi postavili Weber i Morris, 1963 i može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C \quad (13)$$

gde je: k_{int} – konstanta brzine modela međučestične difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) i C – odsečak.

Vrednost k_{int} se može odrediti iz nagiba i odsečka prave koja predstavlja zavisnost q_t od $t^{1/2}$. Kada je proces biosorpcije u pitanju, prava koja opisuje model međučestične difuzije nije linearna u ispitivanom vremenskom intervalu, što ukazuje da se proces biosorpcije odigrava u više stupnjeva.

2.2.6. Termodinamika biosorpcije

Adsorpcione karakteristike biomase mogu se opisati preko termodinamičkih parametara kao što su: ΔG (promena Gibsove slobodne energije), ΔH (promena entalpije) i ΔS (promena entropije). Ovi parametri se mogu izračunati na osnovu termodinamičkih ravnotežnih konstanti dobijenih pri različitim temperaturama i koncentracijama metala u rastvoru. Na osnovu izračunatih vrednosti termodinamičkih parametara može se zaključiti da li je proces biosorpcije povoljan, koji je stupanj ograničavajući i koji tip adsorpcionog mehanizma učestvuje u procesu biosorpcije (Crini i Badot, 2008).

Promena Gibsove slobodne energije (ΔG) je termodinamički parametar koji ukazuje na spontanost (povoljnost) procesa biosorpcije, određuje se preko Van't Hoff-ove jednačine:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (14)$$

gde je: ΔG – promena Gibsove slobodne energije (kJ mol^{-1}); R – univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T – temperatura (K) i K – ravnotežna konstanta.

Promena entalpije i entropije procesa biosorpcije mogu se izraziti preko sledećih izraza:

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (15)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

gde je: ΔH – promena entalpije procesa biosorpcije (kJ mol^{-1}) i ΔS – promena entropije procesa biosorpcije ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Vrednosti ΔH i ΔS se mogu odrediti iz nagiba i odsečka prave koja predstavlja zavisnost $\ln K$ od $1/T$.

Ukoliko je vrednost $\Delta G < 0$ smatra se da je proces biosorpcije povoljan tj. reakcija vezivanja sorbata za biosorbent je spontana i obrnuto. Ukoliko se vrednost ΔG smanjuje sa povećanjem temperature i koncentracije tada je povoljnije izvoditi proces biosorpcije pri višim temperaturama i koncentracijama i obrnuto. Ukoliko je $\Delta H > 0$, proces biosorpcije je egzoterman što znači da povećanje temperature povoljno utiče na odigravanje reakcije. Pozitivne vrednosti promene entalpije ukazuju da biosorbent ima veliki afinitet ka sorbatu i da se između njih grade jake hemijske veze. Ukoliko je $\Delta H < 0$, proces biosorpcije je egzoterman. Pozitivne vrednosti ΔS ukazuju na povećanu neuređenost na granici faza tečno – čvrsto tokom procesa biosorpcije. Ukoliko je $\Delta S > 0$, proces biosorpcije je spontan (ireverzibilan), $\Delta S = 0$, biosorpcioni sistem je u ravnoteži i $\Delta S < 0$, proces biosorpcije nije moguć bez spoljnog uticaja.

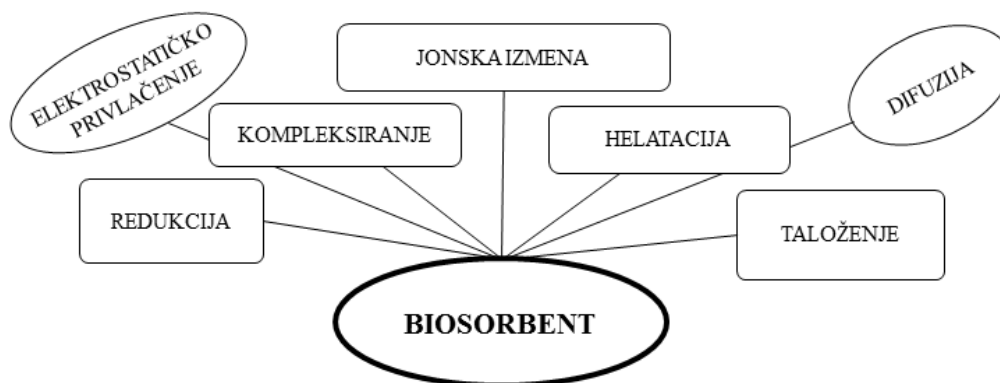
Singha i Das (2013) su na osnovu vrednosti termodinamičkih parametara biosorpcije bakra na različitim biosorbentima (ljuska kokosa, pirinčana slama, pirinčana ljuska, pirinčane mekinje i koren zumbula) došli do zaključka da je proces biosorpcije spontan i endoterman i da porast temperature biosorpcionog sistema pozitivno utiče na odigravanje reakcije. Do istog zaključka došli su i mnogi drugi istraživači (Tunali i sar., 2006; Chen i sar., 2011).

2.2.7. Biosorpcioni mehanizmi

Metali koji dolaze u kontakt sa adsorbentom vezuju se za njegovu površinu putem određenih mehanizama. Vezivanje jona metala na površinu biosorbenta može biti:

- fizičkom adsorpcijom – što podrazumeva vezivanje molekula ili jona na površinu čestice vodoničnim vezama ili van der Waals–ovim silama i / ili
- hemijskom adsorpcijom – što podrazumeva prenos elektrona između molekula i jona u rastvoru i biosorbenta pri čemu dolazi do formiranja jonskih ili kovalentnih hemijskih veza.

Biosorpcioni procesi su veoma kompleksni. Moguće je da se neki od mehanizama odigravaju istovremeno i nisu jasno definisani, stoga je i razumljivo što postoji veliki broj istraživanja koji se bave ovom tematikom. Može se smatrati da proces biosorpcije podrazumeva različite mehanizme vezivanja jona metala za biosorbent, kao što su na primer: kompleksiranje, helatacija, koordinacija, jonska izmena, precipitacija i redukcija (slika 7).



Slika 7. Biosorpcioni mehanizmi.

Koji mehanizam adsorpcije će biti dominantan zavisi od sledećih faktora:

- fizičkih i hemijskih karakteristika jona metala u rastvoru (molekulska masa, jonski radijus, oksidaciono stanje);
- karakteristika biosorbenta (struktura površine);
- operativnih parametra (pH, temperatura, sadržaj biosorbenta, koncentracija sorbata).

Struktura ćelijskog zida biosorbenta je faktor koji ima najveći uticaj na proces biosorpcije. Pored strukture ćelijskog zida biosorbenta, pH sredine je još jedan faktor koji igra značajnu ulogu u odigravanju biosorpcije budući da utiče na aktivnost funkcionalnih grupa, vrstu jona metala prisutnog u rastvoru, kao i na druge jonske vrste koje takođe mogu biti različito reaktivne u odnosu na jonski oblik u kom se nalaze.

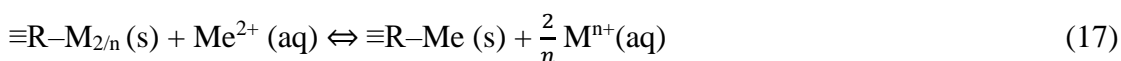
Do saznanja o tipu mehanizma koji učestvuju u procesu biosorpcije najčešće se dolazi pomoću rezultata dobijenih različitim analitičkim tehnikama i rezultata dobijenih primenom različitih modela na eksperimentalne podatke. Kao što je već spomenuto, mehanizmi preko kojih metal reaguje sa biosorbentom su veoma složeni i često se odigravaju u kombinaciji jedan sa drugim. U cilju što boljeg izučavanja mehanizama potrebno je imati što više podataka kako bi se postojeći mehanizmi bolje definisali. Do informacija neophodnih za izučavanje i tumačenju mehanizama odgovornih za proces biosorpcije, u najvećoj meri se dolazi na osnovu karakterizacije biosorbenta različitim analitičkim tehnikama i rezultata dobijenih iz matematičkih modela.

Jonska izmena

Mnogi istraživači tvrde da je mehanizam jonske izmene u najvećoj meri odgovoran za odigravanje procesa biosorpcije metala. Ovaj mehanizam objašnjava mnoge pojave koje nastaju kao rezultat vezivanja jona metala za površinu biosorbenta (Davis i sar., 2003). Veliki broj istraživanja ukazuje na to da se tokom adsorpcije jona metala sa površine biomase otpuštaju izmenljivi katjoni (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) i da dolazi do promene pH vrednosti (Avery i Tobin, 1993; Brady i Duncan 1994; Meunier i sar., 2003) što potvrđuje da tokom procesa biosorpcije dolazi do jonske izmene između jona teških metala iz rastvora i izmenljivih jona sa površine biosorbenta.

Na primer, otpuštanje Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} sa površine *S. cerevisiae* prouzrokovano je vezivanjem Pb^{2+} i Cu^{2+} jona (Brady i Duncan 1994; Suh i sar., 1999). Sa druge strane, Marques i Rosa (2000) pokazali su da tokom vezivanja jona Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} na površinu otpadne biomase iz proizvodnje piva dolazi do promene pH vrednosti rastvora u biosorpcionom sistemu usled otpuštanja H^+ jona (Marques i Rosa, 2000). Izmjena Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} sa jonom metala ukazuje na formiranje jonske veze dok izmena H^+ jona

sa jonom metala ukazuje na formiranje kovalentne veze ligand – metal. Ove rezultate potvrdili su u svom istraživanju Šćiban i saradnici (2006), međutim oni su došli do zaključka da se prilikom biosorpcije jona teških metala na površinu piljevine pored mehanizma jonske izmene odigravaju i neki drugi mehanizmi vezivanja. Takođe su Villaseusa i saradnici (2004) potvrdili da mehanizam jonske izmene igra glavnu ulogu prilikom biosorpcije Me^{2+} (Cu^{2+} i Ni^{2+}) jona na otpadu grožđa. Mehanizam jonske izmene predstavili su na sledeći način:

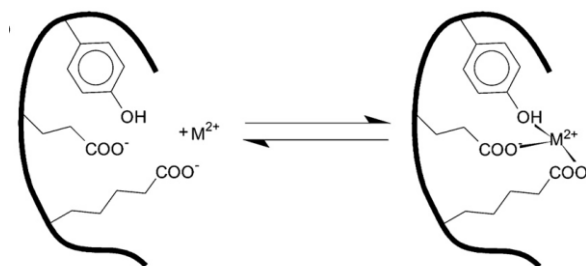


gde su M^{n+} otpušteni katjoni Ca^{2+} , K^+ i Mg^{2+} .

Građenje površinskih kompleksa (kompleksiranje)

Prilikom procesa biosorpcije dolazi do formiranja kompleksnih jedinjenja (kompleksiranja) između jona metala i funkcionalnih grupa na površini biosorbenta kao što su, na primer, hidroksilna ($-OH$), karboksilna ($-COOH$), amino ($-NH_2$) ili sulfhidrilna ($-SH$) (Veglio i Beolchini, 1997). Kompleksiranje podrazumeva formiranje stabilnih elektrostatičkih ili kovalentnih veza između katjona (centralnog atoma) i molekula ili anjona koji sadrže nesparen elektronski par (ligand) (Davis i sar., 2003).

Vagheti i saradnici (2009) su u svom istraživanju potvrdili da prilikom biosorpcije M^{2+} jona iz vodenih rastvora ($M^{2+} = Pb^{2+}$, Zn^{2+} i Mn^{2+}) dolazi do formiranja stabilnih kompleksnih jedinjenja između M^{2+} jona i fenolnih i karboksilnih grupa na površini pekan oraha pri čemu joni metala bivaju efikasno uklonjeni iz vodenog rastvora. Predloženi mehanizam biosorpcije M^{2+} jona ljuskom pekan oraha prikazan je na slici 8.



Slika 8. Mehanizam biosorpcije M^{2+} jona iz vodenih rastvora na površini pekan oraha (Vagheti i sar., 2009).

Kada je u pitanju afinitet ka vezivanju jona metala, postoje bar dve vrste mesta vezivanja na površini biomase i to: mesta vezivanja velikog afiniteta i mesta vezivanja malog afiniteta. Prilikom kontakta metala i biomase, metal će prvenstveno stupati u interakciju sa mestima vezivanja velikog afiniteta (Liu i Wang, 2009). Ova pojava je uočena kod nekih bakterija i gljiva kao što su na primer: *Pseudomonas fluorescens*, *Klebsiella pneumoniae*, *Rhizopus arrhizus*, *Penicillium chrysogenum* itd (Brady i Tobin, 1995; Urrutia, 1997; Sarret i sar., 1998). Ispitivanja vezana za mehanizme vezivanja Zn i Pb na *Penicillium chrysogenum* ukazuju da se ova dva metala prvenstveno vezuju za fosforil grupu (oko 95 %) i u dosta manjoj meri za karboksilnu grupu (oko 5 %).

Volesky i Holan (1995) tvrde da usled sternih i konformacionih smetnji neke funkcionalne grupe na biosorbentu nisu u mogućnosti da adsorbuju metal.

Redukcija

Prilikom procesa biosorpcije može doći i do redukcije metala koji se tom prilikom vezuje za površinu biosorbenta. Kratochvil i saradnici (1997) smatraju da se uklanjanje Cr(VI) protonovanom *Sagrassum* sp. pri pH 2,0 dešava usled istovremenog odigravanja mehanizma jonske izmene i redukcije Cr(VI) u Cr(III). Park i saradnici (2005) su takođe potvrdili da prilikom procesa biosorpcije dolazi do redukcije Cr(VI) u Cr(III) i predložili sledeću jednačinu:

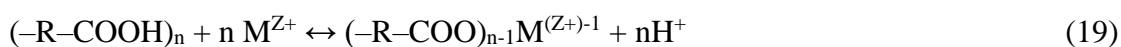
$$d Cr(VI)/dt = -k (Cr(VI))(OC) \quad (18)$$

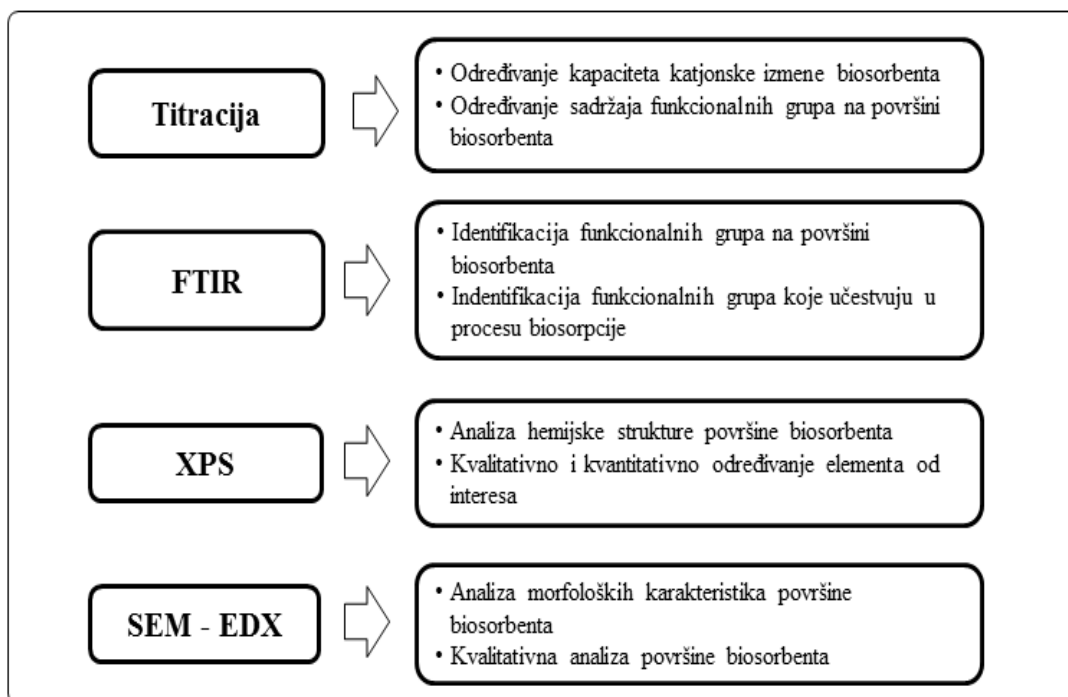
gde su: OC – ekvivalent organske komponente za redukciju Cr(VI) (mmol L^{-1}) i k – red reakcije.

2.2.8. Analitičke tehnike za karakterizaciju biosorbenta

Kako bi se izučili i shvatili mehanizmi biosorpcionog procesa, potrebno je imati tačne informacije o strukturi ćelijskog zida biomase. U tu svrhu primenjuju se raznovrsne analitičke tehnike. Identifikacija i sadržaj kiselih i baznih grupa na površini biosorbenta vrši se Boehmovom titracijom. Tehnika potencimetrijske titracije se primenjuje za određivanje kapaciteta katjonske izmene biosorbenta, tj. mogućnosti izmene jednog jona iz čvrste faze sa jednim jonom iz tečne faze prilikom njihovog kontakta. Funkcionalne grupe na površini biosorbenta koje učestvuju u vezivanju jona metala određuju se metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Na osnovu rezultata FTIR spektroskopije, pre i nakon procesa biosorpcije, može se zaključiti koje funkcionalne grupe su prisutne u ćelijskom zidu biosorbenta, koje funkcionalne grupe su dostupne za vezivanje jona metala, kao i koja vrsta veze nastaje prilikom vezivanja jona metala na površinu biosorbenta. Analiza morfoloških karakteristika površine biosorbenta kao i promene koje nastaju nakon biosorpcije vrši se skenirajućom elektronskom analizom sa energijsko – disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM – EDX), dok se za analizu hemijske strukture površine biosorbenta najčešće koristi kvantitativna spektroskopska metoda – Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS). Za merenje specifične površine i poroznosti biosorbenta najčešće se koristi BET metoda. Pored nabrojanih, najčešće korišćenih metoda za karakterizaciju ćelijskog zida biomase i praćenje promena nastalih tokom procesa biosorpcije (slika 9) koriste se i mnoge druge analitičke tehnike (Volesky, 2007; Park i sar., 2010).

Na primer, Velazquez–Jiminez sa saradnicima (2013) je na osnovu rezultata dobijenih titracijom i FTIR analizom kiselo i alkalno modifikovanih otpadaka koji nastaju nakon prerade agave, došao do saznanja da se Cd^{2+} , Pb^{2+} i Mn^{2+} joni putem mehanizma jonske izmene vezuju za površinu biomase. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata predložili su moguće biosorpcione mehanizme vezivanja jona ispitivanih metala za kiselo i alkalno modifikovanu biomasu (jednačine 19 i 20, respektivno):





Slika 9. Analitičke tehnike za karakterizaciju biosorbenta i utvrđivanje biosorpcionih mehanizama.

Schiewer i Patil (2008) su na osnovu rezultata potenciometrijske titracije zaključili da karboksilatne grupe na protonovanoj kori pomorandže najviše učestvuju u procesu biosorpcije Cd^{2+} jona. Pored karboksilatnih grupa potvrđeno je da su i druge funkcionalne grupe prisutne na površini ispitivane biomase takođe odgovorne za uklanjanje Cd^{2+} jona iz vodenog rastvora, ali u dosta manjoj meri.

Park i saradnici (2005) su zahvaljujući XPS analizi došli do zaključka da se pri pH 2 Cr(VI) redukuje u Cr(III) prilikom biosorpcije na *Aspergillus niger*.

2.2.9. Proces desorpcije

Upotreba biosorbenta za uklanjanje jona metala iz vodenog rastvora pored visokog stepena uklanjanja u mnogome zavisi i od mogućnosti uklanjanja adsorbovanih jona sa površine biosorbenta i njegove ponovne upotrebe. Ova karakteristika je veoma bitna posebno kada se razmatra potencijalna primena biosorbenta u realnim postrojenjima za preradu otpadnih industrijskih voda.

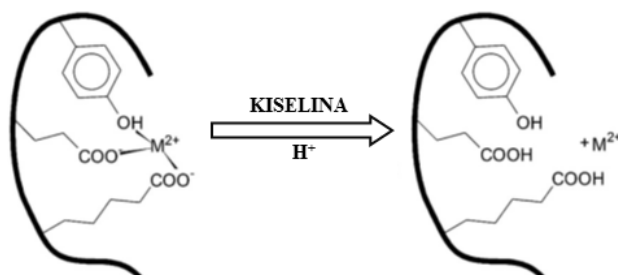
Za uklanjanje adsorbovanog metala sa površine biosorbenta, najčešće se koriste različiti eluenti, kao što su: organske i neorganske kiseline (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH), alkalije (NaOH , NH_4Cl) i drugo (CaCl_2 , KSCN , Na_2CO_3 , NaCl , EDTA). Veoma je bitno da korišćeni eluenti ne narušavaju strukturu biosorbenta, da efikasno uklanjaju adsorbovane jone sa površine biosorbenta, da nisu skupi i da ne utiču nepovoljno na životnu sredinu. U tabeli 9 dat je prikaz nekih eluenata koji korišćenih za desorpciju jona metala sa zasićenog biosorbenta.

Tabela 9. Prikaz korišćenih desorpcionih agenasa i stepen desorpcije u različitim biosorpcionim sistemima.

Vrsta biosorbenta	Metal	Eluent	Stepen desorpcije (%)	Referenca	
List kamfora	Cu	0,1 M HCl	92,0	Chen i sar., 2010	
	Cd		89,1		
Ljuska indijskog oraha	Pb	0,1 M HCl	96,2	Coelho i sar 2014	
	Cr		6,4		
Ljuska pomorandže	Pr	0,1 M NaOH	> 58	Varshini i sar., 2015	
Koštice kajsije	Cu	0,1 M HCl	> 84,4	Šoštarić i sar., 2015	
		1 M HCl	95,6		
	Cu	1 M HNO_3	97,5		
		0,15 M NaOH	1,34		
		0,5 M KCl	30,1		
	Ljuska pekan oraha	Mn	1 M HCl		97,7
			1 M HNO_3		98,7
			0,15 M NaOH		0,75
			0,5 M KCl		19,3
			Pb		1 M HCl
1 M HNO_3	99,0				
0,15 M NaOH	2,5				
0,5 M KCl	24,5				
Otpaci u preradi agave	Cd	0,1 M HNO_3	> 45	Velazquez–Jiminez i sar., 2013	
	Zn				
	Pb				
Koštice masline	Pb	0,1M HCl	68,0	Fiol i sar., 2006	
	Ni		33,1		
	Cd		49,2		
	Cu		57,2		

Kako bi ispitivali mogućnost desorpcije Cu^{2+} jona sa lišća kamfora, Chen i saradnici (2010) su kao desorpcioni eluent koristili rastvor $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$. Desorpcioni eksperiment je izvršen u 5 adsorpciono – desorpcionih ciklusa. Na osnovu eksperimentalnih rezultata došli su do zaključka da se Cu^{2+} jon lako i efikasno desorbuje sa HCl (92,0 %) i da se nakon više adsorpciono – desorpcionih ciklusa stepen uklanjanja Cu^{2+} jona ne smanjuje. Takođe su Coelho i saradnici (2014) u svom istraživanju utvrdili da se za desorpciju jona Cd^{2+} i Pb^{2+} sa površine biosorbenta na bazi indijskog oraha kao veoma efikasan desorpcioni eluent može koristiti rastvor HCl (89,1 i 96,2 %, respektivno). Međutim, nizak stepen desorpcije je dobijen u slučaju uklanjanja Cr^{3+} jona (6,4 %) što ukazuje na to da između ovog jona i funkcionalnih grupa na površini indijskog oraha dolazi do formiranja stabilnih hemijskih veza koje se ne mogu lako raskinuti. Vaghetti i saradnici (2009) u svom istraživanju su ispitivali mogućnost desorpcije Cd^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} sa površine biosorbenta na bazi pekan oraha pomoću različitih eluenata (NaOH, KCl, HNO_3 i HCl). Došli su do saznanja da se veoma mali procenat jona metala desorbuje sa površine biomase nakon tretmana sa NaOH (tabela 9), dok se nešto bolji stepen desorpcije postiže nakon tretmana sa KCl ($> 25,0 \%$). Najveći stepen desorpcije postignut je nakon tretmana biosorbenta sa HNO_3 ($> 97,5 \%$) i HCl ($> 95,5 \%$). Dobijeni rezultati potvrđuju da tokom procesa biosorpcije dolazi do interakcije između jona metala i karboksilnih i fenolnih grupa na površini biosorbenta, pri čemu se grade stabilni kompleksi (Vaghetti i sar., 2009).

Na osnovu podataka dostupnih u literaturi može se zaključiti da se najbolji rezultati dobijaju kada se kao desorpcioni eluent koristi kiselina (tabela 9). Šematski prikaz procesa desorpcije metala sa površine biomase upotrebom kiselina kao eluenta dat je na slici 10.



Slika 10. Šematski prikaz procesa desorpcije (Vaghetti i sar. 2009).

Visok stepen desorpcije adsorbovanog metala nakon tretmana biosorbenta kiselinom, može se objasniti kompeticijom i velikim afinitetom H^+ jona za mesta vezivanja na površini biomase. Kiseli rastvori sadrže visok sadržaj H^+ jona koji kada se nađu u kontaktu sa biomasom zasićenom jonom metala (M^{2+} jon) imaju tendenciju da razore kompleksnu strukturu metal – biomasa i formiraju stabilne veze sa protonovanim funkcionalnim grupama na površini biomase.

2.2.10. Agro – industrijski ostaci kao biosorbenti

U poljoprivrednim regionima, nakon žetve ostaju velike količine delova gajenih kultura koje se ne mogu koristiti za ishranu ljudi i životinja što je primarni cilj njihove proizvodnje. Većina ostataka se upotrebljava kao energent dok se određeni deo zaorava ili spaljuje na njivama. Pored ostataka nakon žetve, znatne količine poljoprivrednih ostataka nastaju u prehrambenoj industriji nakon prerade voća i povrća. Velike količine ovih materijala ostaju na kraju procesa proizvodnje i nemaju nikakvu uporebnu vrednost. Zahvaljujući svojoj hemijskoj strukturi ovi materijali imaju sposobnost vezivanja jona metala na svoju površinu. U literaturi je dostupan veliki broj radova koji se bave istraživanjem upotrebe agro – industrijskog otpada kao potencialnog biosorbenta jona teških metala iz vodenih rastvora. Ova istraživanja doprinose, kako smanjenju velike količine otpada koji nastaju kao nus proizvodi ili ostaci nakon prehrambene proizvodnje, tako i njihovoj upotrebi u svrhu dobijanja ekološkog i ekonomski isplativog adsorbensa za uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda.

Dostupnost biomase je osnovni faktor koji utiče na opravdanost upotrebe nekog agro – industrijskog otpada ili nusproizvoda kao biosorbenta. Na primer, u fabrikama šećera u procesu proizvodnje nastaju velike količine otpada (ostaci šećerne trske). Ovakav otpad je dostupan širom sveta i njegova cena je niska pa je razumljivo što postoji veliki broj istraživanja koja se bave ispitivanjem upotrebe ove vrste otpada kao potencijalnog isplativog biosorbenta jona teških metala iz vodenih rastvora. Ovi materijali imaju veliki afinitet ka jonima teških metala, te se mogu koristiti kao efikasni adsorbenti za preradu otpadnih voda (Aloma i sar., 2012; Liu i sar., 2012). Aloma i saradnici (2012) pokazali

su da je biosorpcija nikla na ostatku šećerne trske egzoterman i spontan proces. Na osnovu oblika izoterme zaključili su da se proces biosorpcije odvija na homogenoj površini u monosloju. Različiti tipovi modifikacije mogu znatno povećati biosorpcioni kapacitet ovih materijala i poboljšati proces biosorpcije. U svom istraživačkom radu, Pehlivan i saradnici (2013) ispitivali su mogućnost adsorpcije As(V) na otpadu šećerne trske koji je prethodno modifikovan gvožđe(III)oksi – hidroksidom. Oni su došli do zaključka da su elektrostatičke interakcije, izmena liganada i helatacija između pozitivno naelektrisanih grupa na površini modifikovanog biosorbenta ($-\text{FeOH}^{2+}$) i negativno naelektrisanog As(V) jona mehanizmi koju učestvuju u procesu biosorpcije arsena na modifikovanom otpadu šećerne trske. Sa druge strane, modifikacija nekog biosorbenta ne mora uvek da utiče na povećanje biosorpcionog kapaciteta. Tako na primer, modifikacija ostataka šećerne trske rastvorima HCl i NaOH nije doprinela povećanju adsorpcije Hg^{2+} jona (Khoramzadeh i sar., 2013). Takođe, Šćiban i saradnici (2008) su pokazali da se nakon modifikacije kukuruznog oklaska, pšenične i sojine slame formaldehidom ili kiselinom smanjuje efikasnost uklanjanja Cu^{2+} jona. Međutim, nakon modifikacije ovih biomaterijala sa NaOH efikasnost uklanjanja Cu^{2+} se povećala. Odabir tipa modifikacije najviše zavisi od strukturnih karakteristika biomase i vrste sorbata.

Velike površine obradivog zemljišta širom sveta zasejane su pšenicom, ječmom i pirinčem. Nakon žetve nastaju velike količine ostataka ovih kultura pa je samim tim veliko interesovanje za upotrebom ove vrste otpada kao jeftinog biosorbenta (Aydin i sar., 2008; Muhamad i sar., 2010; Pehlivan i sar., 2012). Mogućnost uklanjanja Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora primenom pšenične slame bila je predmet istraživanja Gorgievski i saradnika (2013). Utvrdili su da se proces biosorpcije odigrava relativno brzo i da se ravnoteža uspostavlja nakon 30 minuta kada se vrši adsorpcija Zn^{2+} i Ni^{2+} jona, i nakon 60 minuta kada je reč o adsorpciji Cu^{2+} jona. Eksperimentalni rezultati se mogu veoma dobro prikazati kinetičkim modelom pseudo – drugog reda i Lengmirovim modelom izoterme. Na osnovu vrednosti biosorpcionih kapaciteta došli su do zaključka da afinitet pšenične slame prema ispitivanim jonima opada u sledećem nizu $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Istraživanje je pokazalo da je osnovni mehanizam biosorpcije mehanizam jonske izmene. Esterifikovana ječmena slama je temperaturno modifikovana limunskom kiselinom u cilju bolje adsorpcije Cu^{2+} jona iz vodenih rastvora (Pehlivan i sar., 2012). Sa povećanjem temperature povećava se efikasnost reakcije dok se sa

povećanjem koncentracije limunske kiseline povećava broj slobodnih COOH grupa. Kao potencijalni biosorbent za uklanjanje Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} i Cr^{6+} jona ispitivana je alkalno modifikovana pirinčana opna. Alkalna modifikacija je doprinela povećanju biosorpcionog kapaciteta pirinčane opne. Biosorpcioni eksperiment je izvođen na temperaturi od $32 \pm 0,5^{\circ}C$ u intervalu pH vrednosti rastvora od 5,5 do $6,0 \pm 0,1$. Iz Lengmirovog modela izoterme dobijene su vrednosti biosorpcionih kapaciteta koje rastu u sledećem nizu $Ni^{2+} < Zn^{2+} \approx Cd^{2+} \approx Mn^{2+} \approx Co^{2+} < Cu^{2+} \approx Hg^{2+} < Pb^{2+}$ (Krishnani i sar., 2008).

U industriji za preradu voća generišu se velike količine biootpada (ljuske, koštice i dr.). Zahvaljujući svojoj hemijskoj strukturi i ovi materijali se mogu koristiti u svrhu uklanjanja jona teških metala i drugih polutanata iz vodenih rastvora. Uticaj pH vrednosti rastvora na efikasnost uklanjanja Cu^{2+} jona iz vodenog rastvora procesom biosorpcije na košticama breskve proučavali su Lopičić i saradnici (2013). Utvrdili su da efikasnost uklanjanja Cu^{2+} jona raste sa povećanjem pH vrednosti biosorpcionog sistema. U svom istraživanju, pokazali su da je veoma bitno održavati pH rastvora na definisanoj vrednosti u ovom biosorpcionom sistemu, jer je efikasnost uklanjanja jona bakra veća za oko 20 % u odnosu na biosorpcioni sistem u kom se ne održava pH vrednost. Petrović i saradnici (2015) ispitivali su upotrebu koštica kajsijske za uklanjanje Cu^{2+} jona iz vodenih rastvora. Analizirali su uticaj početne koncentracije jona bakra, količine biomase i zapremine rastvora na efikasnost biosorpcije. Eksperimentalne rezultate su poredili sa dva matematička modela i to: SOP (second order polynomial regression models) i ANN (artificial neural networks). Mogućnost uklanjanja Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom ljuske lešnika i badema bila je predmet rada Pehlivan i saradnika (2009). Eksperimentalni rezultati su pokazali da se ove dve otpadne biomase mogu koristiti kao efikasni biosorbenti Pb^{2+} jona i da veći afinitet ka vezivanju Pb^{2+} jona ima ljuska lešnika. Upotreba ljuske kikirikija kao jeftinog i lako dostupnog biosorbenta Cu^{2+} i Cr^{3+} jona ispitivana je od strane Witek–Krowaki i Szafran (2011). Utvrdili su da ljuska kikirikija ima dobre adsorpcione karakteristike i da se proces biosorpcije Cu^{2+} i Cr^{3+} jona dešava brzo (u prvih 20 minuta) na homogenoj površini biosorbenta.

U tabeli 10 dat je prikaz različitih biosorbenata na bazi agroindustrijskih ostataka, njihovih maksimalnih vrednosti kapaciteta uklanjanja jona metala i mehanizama koji učestvuju u procesu biosorpcije.

Tabela 10. Pregled različitih agroindustrijskih ostataka korišćenih kao biosorbenti, njihovi maksimalni biosorpcioni kapaciteti i dominantni mehanizmi tokom procesa biosorpcije.

Otpadna biomasa (tip modifikacije)	Metal	q_{max} (mg g ⁻¹)	Mehanizam	Referenca
Slama od ječma	Cu	4,64	Jonska izmena, helatacija	Pehlivan i sar., 2012
Slama od ječma (limunska kiselina)	Cu	31,71		
Ljuska kikirikija	Cu	10,17		Witek–Krowiak i sar., 2011
Ljuska suncokreta	Cu	57,14		
Pirinčana opna	Cu	2,95		Aydin i sar., 2008
Pšenična opna	Cu	17,42		
Koštice kajsije	Cu	5,90		Petrović i sar., 2015
Pirinčana slama (HNO ₃ -NaOH)	Cu	8,13		Rocha i sar., 2009
Ljuska pomorandže	Cu	50,94	Jonska izmena	Sha i sar., 2009
Ljuska pomorandže (C ₂ H ₄ O ₂ S)	Cu	70,67	Kompleksacija	
Koštice masline	Cu	20,20		Fiol i sar., 2006
Otpaci u preradi agave	Pb	35,60	Jonska izmena, kompleksacija	Velazquez–Jiminez i sar., 2013
Otpaci u preradi agave (HCl)	Pb	54,29		
Otpaci u preradi agave (HNO ₃)	Pb	42,31		
Otpaci u preradi agave (NaOH)	Pb	50,12		
Pirinčana opna	Pb	58,10	Jonska izmena	Krishnani i sar., 2008
Ljuska badema	Pb	8,08		Pehlivan i sar., 2009
Ljuska lešnika	Pb	28,18		
Koštice masline	Pb	92,60		Fiol i sar., 2006
Otpaci u preradi agave	Zn	7,84	Jonska izmena, kompleksacija	Velazquez–Jiminez i sar., 2013
Otpaci u preradi agave (HCl)	Zn	14,43		
Otpaci u preradi agave (HNO ₃)	Zn	12,40		
Otpaci u preradi agave (NaOH)	Zn	20,24		
Pirinčana slama (HNO ₃ -NaOH)	Zn	8,63		Rocha i sar., 2009
Pirinčana opna (alkalna modifikacija)	Zn	8,14	Jonska izmena	Krishnani i sar., 2008
Pšenična slama	Cd	11,6	Kompleksacija	Tan i Xiao, 2009
Pšenična slama (metanol)	Cd	0,35		
Pšenična slama (NaOH)	Cd	21,84		

Nastavak tabele 10.				
Pirinčana slama	Cd	13,89	Jonska izmena, helatacija	Ding i sar., 2012
Kora grejpfruta	Cd	42,09	Jonska izmena	Torab–Mostaedi i sar., 2013
Ljuska kikirikija	Cd	5,96		Brown i sar., 2000
Otpaci u preradi agave	Cd	13,27		
Otpaci u preradi agave (HCl)	Cd	13,50	Jonska izmena,	Velazquez–Jiminez i sar.,
Otpaci u preradi agave (HNO ₃)	Cd	12,50	kompleksacija	2013
Otpaci u preradi agave (NaOH)	Cd	18,32		
Pirinčana opna	Cr	8,5	Helatacija, jonska	Bansal i sar., 2009
Pirinčana opna (formaldehid)	Cr	10,4	izmena, precipitacija	
Pirinčana opna (alkalna modifikacija)	Cr	52,1		
Otpaci masline	Cr	13,95	Jonska izmena	Krishnani i sar., 2008
Pirinčana opna (alkalna modifikacija)	Ni	5,52		
Ljuska grejpfruta	Ni	46,13	Jonska izmena	Torab-Mostaedi i sar., 2013
Ljuska indijskog oraha	Ni	18,86		Kumar i sar., 2011
Koštice masline	Ni	21,30		Fiol i sar., 2006

Za razliku od istraživanja vezanih za adsorpciju katjona dosta je manji broj istraživanja koja se odnose na vezivanje anjona za površinu biosorbenta. Rezultati nekih od istraživanja ukazuju na to da najveći uticaj na vezivanje anjona za površinu biosorbenta imaju operativni parametri kao što je pH. Tako, na primer, anjoni kao što su SeO_4^{2-} , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, TcO_4^- , CrO_4^{2-} i PtCl_4^- pri niskim pH vrednostima sredine lako reaguju sa aktivnim funkcionalnim grupama na površini biosorbenta.

2.2.11. Proces biosorpcije u višekomponentnom rastvoru

Realne otpadne vode iz industrije najčešće sadrže različite jonske vrste, uključujući katjone i anjone metala. Na primer, otpadne vode rudnika, koje predstavljaju bitan ekološki problem, sadrže manje ili veće koncentracije jona teških metala kao što su: Cu^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Be^{2+} , kao i mnogih drugih (Pérez–López i sar., 2007). Dosadašnja ispitivanja ukazuju da prisutni anjoni i katjoni ometaju proces biosorpcije

metala od interesa i utiču na smanjenje stepena njegovog uklanjanja iz rastvora (Suh i Kim, 2000).

Veliki uticaj na afinitet ka vezivanju za površinu biomase imaju fizičko – hemijske karakteristike jona metala kao što su: jonski radijus, koordinacioni broj, elektronska konfiguracija i elektronegativnost (Sag i sar., 2001; Şengil i Özacar, 2009). Neke od karakterističnih fizičko – hemijskih osobina različitih jona prikazani su u tabeli 11.

Tabela 11. Fizičko – hemijske osobine odabranih jona.

Parametar	Pb(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cd(II)
Jonski radijus (pm)	120	73	74	69	95
Koordinacioni broj	9	2, 4	4	4	4, 5, 6
Elektronska konfiguracija	6s ² 6p ²	3d ⁹ 4s ²	3d ¹⁰	3d ⁸ 4s ²	4d ¹⁰ 5s ²
Elektronegativnost	2,33	1,90	1,65	1,91	1,69

Ukoliko se u razmatranje uzme elektronska konfiguracija Cu²⁺ jona, činjenica je da ovaj jon sadrži jedan nesporeni elektron pa samim tim ima afinitet ka formiranju veza sa funkcionalnim grupama na površini biosorbenta kako bi se dobila stabilna konfiguracija (Pérez–Marín i sar., 2007). Sa druge strane Pb²⁺ jonu je potrebno 4 elektrona do stabilne elektronske konfiguracije pa će samim tim imati veću tendenciju ka formiranju hemijskih veza sa funkcionalnim grupama na površini biosorbenta u odnosu na Cu²⁺ jon.

Tobin i saradnici (1984) pokazali su da je stepen uklanjanja jona metala direktno zavisano od jonskog radijusa. Što je veći radijus jona, njegova tendencija ka vezivanju je veća.

Elektrohemijska negativnost je hemijska osobina koja ukazuje na tendenciju nekog atoma da ka sebi privuče elektron. Što je veća elektronegativnost, veći je i afinitet jona ka adsorpciji (Liu i sar., 2008).

Gorgievski i saradnici (2013) pokazali su da količina adsorbovanih jona metala na pšeničnu slamu opada u sledećem nizu: Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ što potvrđuje tvrdnju da fizičko-hemijske karakteristike jona metala imaju uticaj na afinitet jona metala i odigravanje procesa biosorpcije.

2.2.12. Biosorpcija u protočnom sistemu (koloni)

U velikim industrijskim postrojenjima za tretman otpadnih voda, primena postupaka u šaržnim uslovima zahtevala bi velike bazene sa velikom količinom biomase kroz koje bi prolazila velika količina otpadne vode. Primena protočnih sistema bi dosta pojednostavila ovaj postupak. U tu svrhu, tretman otpadnih voda bi se vršio kroz kolone punjene određenom biomasom. Veoma je bitno da čestice biomase koja se koristi kao punjenje kolone, budu dovoljno čvrste i nešto većih dimenzija u odnosu na šaržni sistem gde se koristi fino sprášena biomasa. Ako bi se biomasa u takvom obliku koristila u protočnom sistemu prouzrokovala bi niz problema, kao npr: zapušavanje kolone, pojavu vazdušnih mehurova, raslojavanje punjenja kolone, itd. Efikasno rešenje za ovaj problem bila bi imobilizacija biomase pomoću prirodnih ili sintetičkih polimernih materijala. Alginat, agar, silika gel, poliakrilamid su samo neki od polimernih materijala koji se najčešće koriste u svrhu imobilizacije biomase (Chatterjee i Schiewer, 2014).

Kada je reč o procesu biosorpcije u protočnom sistemu prvo je neophodno ispitati i pronaći adekvatnu metodu za imobilizaciju biomase u cilju dobijanja biosorbenta visokog biosorpcionog kapaciteta i velikog afiniteta ka vezivanju jona metala. Kao drugo, potrebno je izmodelovati proces biosorpcije u koloni. Ispitivanje se vrši najčešće u laboratorijskoj koloni koja je napunjena imobilisanim biosorbentom. Kroz takvu kolonu, propušta se vodeni rastvor tačno poznate koncentracije metala. Zonu prenosa materije (zona adsorpcije) predstavlja sloj biomase kroz koji prolazi rastvor metala. Na kraju kolone se u određenim vremenskim intervalima uzimaju frakcije u kojima se određuje koncentracija metala. Ukoliko se rastvor uvodi sa dna kolone, zona adsorpcije se pomera na gore. Kad zona adsorpcije dospe do vrha kolone, sa daljim uvođenjem rastvora u kolonu počinje da se povećava koncentracija jona metala na njenom izlazu. Taj trenutak predstavlja tačku proboja. Količina adsorbovanih jona u trenutku kada je postignuta tačka proboja izračunava se na osnovu jednačine (21):

$$q_p = C_0 V_P / m \quad (21)$$

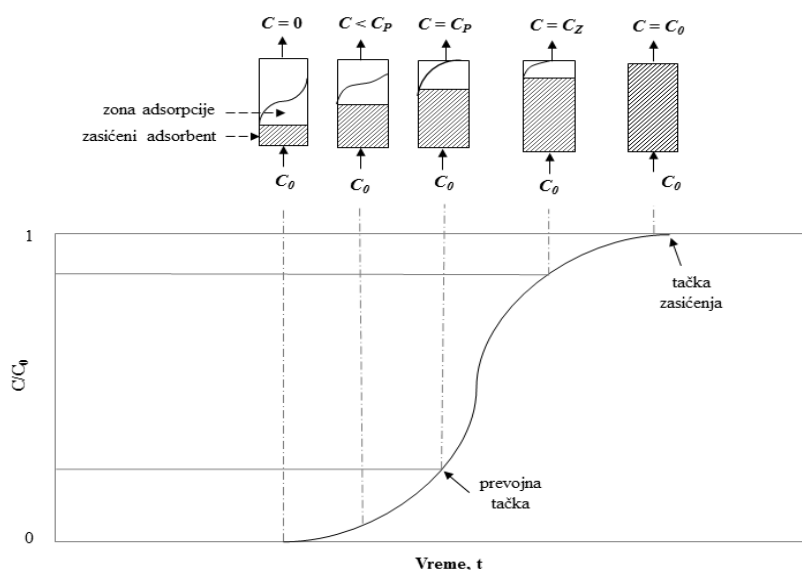
gde je: q_p – količina adsorbovanih jona metala u tački proboja (mmol g^{-1}); C_0 – početna koncentracija jona metala (mmol L^{-1}); V_p – zapremina rastvora u tački proboja (L) i m – masa punjenja kolone (g).

Rastvor se propušta kroz kolonu sve do trenutka dok se koncentracija metala na izlazu ne izjednači sa njegovom koncentracijom na ulazu u kolonu. Ovaj trenutak predstavlja tačku zasićenja i ukazuje da je došlo do potpunog zasićenja sloja biosorbenta. Količina adsorbovanih jona u trenutku kada je postignuta tačka zasićenja izračunava se na osnovu jednačine (22):

$$q_z = q_p + [(C_0 - C_p) + (C_0 - C_z)](V_z - V_p)/2m \quad (22)$$

gde je: q_z – količina adsorbovanih jona metala u tački zasićenja (mmol g^{-1}); C_p i C_z – koncentracija jona metala u tački proboja i tački zasićenja, respektivno (mmol L^{-1}) i V_z – zapremina rastvora u tački zasićenja (L).

Na osnovu eksperimentalnih rezultata konstruiše se probojna kriva pomoću koje se dobijaju informacije o kapacitetu biosorbenta i brzini procesa biosorpcije u koloni. Na slici 11 prikazana je probojna kriva procesa adsorpcije u protočnom sistemu.

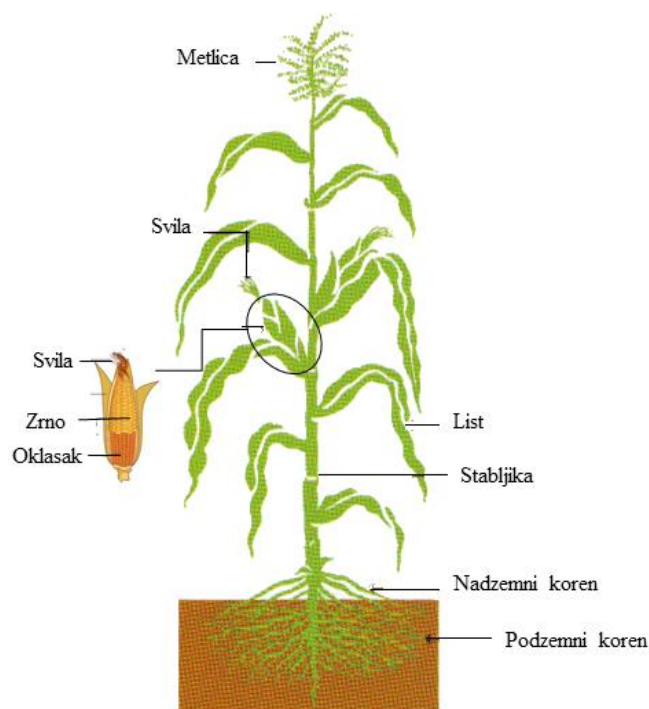


Slika 11. Izgled probojne krive pri procesu biosorpcije u protočnom sistemu u koloni.

2.3. KUKURUZ (*Zea mays* L.)

2.3.1. Morfološke karakteristike kukuruza

Kukuruz je jednogodišnja biljka visoka i preko 2m. Pripada porodici *Poaceae*, rodu *Zea* koji ima samo jednu vrstu *Zea mays* L. Stablo biljke je ispunjeno parenhimom. Listovi su linearnolancetastog oblika, široki 10 – 12 cm i dugački 30 – 80 cm (slika 12). Kukuruz je jednodoma biljka, kod koje su muški i ženski cvetovi razdvojeni u posebne cvasti. Muški cvetovi (dugi 6 – 8 mm) su skupljeni u složenu cvast metlicu, koja se nalazi na vrhu stabljike. Metlica je duga 15 – 20 cm i široka 10 – 20 cm. Ženski cvetovi su skupljeni u cvast, koja se naziva klip i nalazi se u pazuhu lista. Klip može biti dugačak 10 – 30 cm. Ženski cvetovi imaju plodnik dug 2 – 3 mm, sa končastim žigovima, dugim 15 – 25 (40) cm (kukuruzna svila). Oprašivanje je anemofilno (Cincović i Kojić, 1976).



Slika 12. Šematski prikaz morfološke građe biljke i njenih delova.

2.3.2. Poreklo i upotreba kukuruza

Kukuruz je poreklom iz Srednje i Južne Amerike. Kada se Kolumbo iskrcao na Kubu (1492. godine) od domorodaca je dobio zrna kukuruza koje su oni pekli, kuvali i jeli, a od osušenih zrna proizvodili brašno. Predpostavlja se da je te godine Kolumbo ovu kulturu doneo u Evropu. U početku su botaničari Starog sveta kukuruz uzgajali po vrtovima. Ubrzo, upoznavajući se sa kukuruzom, počinju uzgoj kukuruza na poljima radi njegove upotrebe za ishranu stoke i ljudi. Danas je kukuruz jedan od najvažnijih poljoprivrednih useva širom sveta. Upotrebljava se za ishranu ljudi, domaćih životinja i industrijsku proizvodnju. Skoro svi delovi biljke imaju svoju upotrebnu vrednost što ovoj kulturi daje poseban ekonomski značaj.

Kukuruz je namirnica koja je veoma zastupljena u ljudskoj ishrani jer je lako svarljiv i veoma hranljiv. Mlevenjem zrna kukuruza dobija se kukuruzno brašno od kog se prave različiti proizvodi, kao što su: hleb, proja, peciva i dr. Industrijskom preradom kukuruza dobijaju se mnogobrojni proizvodi, kao na primer:

- skrob – koristi se u proizvodnji lepkova, veziva, hrane, izrade papira i kartona;
- zaslađivači (kukuruzni sirupi) – koriste se za pekarske proizvode, medikamente, vitaminske preparate, mesne prerađevine, džemove, osvežavajuća pića i sokove;
- jestivo ulje – koje se prvenstveno koristi za ishranu, zatim za kozmetiku i proizvodnju boja.

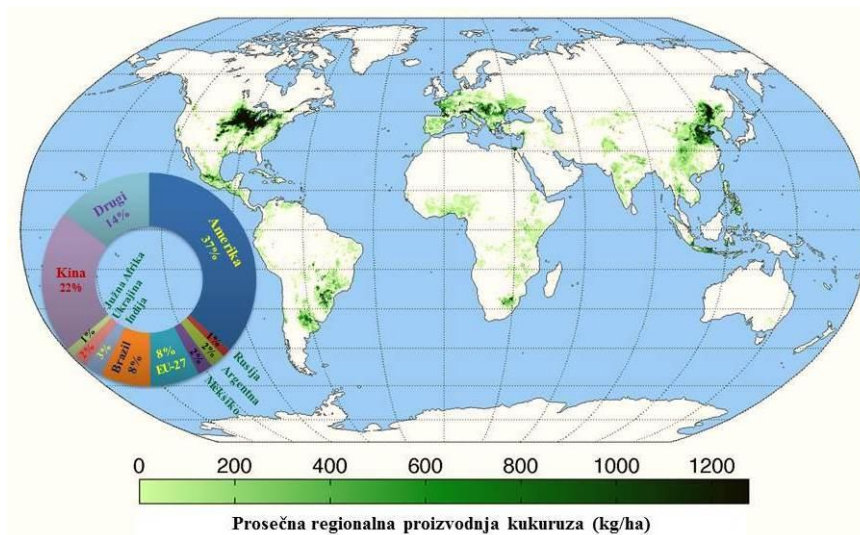
Kukuruz je veoma bitna sirovina i u stočarstvu. Neki delovi se koriste kao prostirka pod stoku, dok se pojedini delovi, kao na primer zrno i oklasak, koriste za ishranu stoke a samim tim i za proizvodnju namirnica za ishranu ljudi (mesa, mleka, jaja i dr.). Veliki broj proizvoda koji se koristi za ishranu stoke dobija se industrijskom preradom kukuruza (kukuruzno brašno, kukuruzne klice i dr.).

Pored toga što se koristi za ishranu ljudi i domaćih životinja, kukuruz ima značajnu ulogu u industrijskoj proizvodnji. Koristi se za proizvodnju alkoholnih pića, etanola, bioetanola za motorna goriva, biorazgradljive plastike, organskih kiselina, različitih hemijskih sredstava, kao i mnogih građevinskih materijala.

2.3.3. Proizvodnja kukuruza u svetu i Srbiji

U svetu, velike površine obradivog zemljišta nalaze se pod kukuruzom (oko 130 miliona hektara). Kukuruz se uglavnom gaji na svim kontinentima. Prosečna svetska proizvodnja kukuruza u 2015. godini iznosila je oko 972,1 miliona tona (MT). Vodeća zemlja po proizvodnji kukuruza je Amerika sa prosečnom proizvodnjom od oko 345,5 MT (FAO, 2009) i učešćem od 37 % u ukupnoj svetskoj proizvodnji. Slede Kina sa učešćem od 22 %, Brazil i zemlje Evropske unije sa po 8 % i dr. U Evropi najveći proizvođač sa proizvodnjom od 30 MT je Ukrajina. Njeno učešće u ukupnoj svetskoj proizvodnji je 3 % (slika 13).

Na svetskoj rang listi, Srbija zauzima 20 mesto po proizvodnji kukuruza. Na površini od preko 1,2 miliona hektara u našoj zemlji se proizvede oko 5,5 MT kukuruza. U Srbiji su velike površine obradivog zemljišta zasejane ovom kulturom pa je shodno tome opravdano što je predmet rada ove doktorske disertacije upotreba otpadne biomase na bazi kukuruza kao potencijalnog adsorbensa jona teških metala.



Slika 13. Proizvodnja kukuruza u svetu.

2.3.4. Kukuruz kao biosorbent

Postoji veliki broj istraživanja u kojima su korišćeni različiti delovi kukuruza u svrhu uklanjanja jona teških metala. Nakon berbe, oklasak ostaje u velikim količinama pa je i razumljivo što se dosta istraživanja odnosi na ovaj deo kukuruza. Petrović i saradnici (2015) su koristili oklasak kukuruza za uklanjanje Cu^{2+} jona iz vodenih rastvora. Pored ovog postoji niz drugih istraživanja koji su se bavili ovom tematikom. Međutim, svi rezultati ukazuju na to da je biosorpcioni kapacitet oklaska kukuruza za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora vrlo nizak, pa se samim tim u svom prirodnom stanju ne može koristiti kao efikasan biosorbent (Vaughan i sar., 2001; Shen i Duvnjak, 2005; Tan i sar., 2010; Leyva–Ramos i sar., 2012). Predhodni tretman (modifikacija) oklaska različitim kiselinama ili bazama doprinosi znatnom povećanju biosorpcionog kapaciteta. Tako su Leyva–Ramos i saradnici (2012) u svom istraživanju pokazali da kapacitet uklanjanja Cd^{2+} jona iz vodenog rastvora raste sa 1,62 na 42,9 mg g^{-1} nakon modifikacije rastvorom limunske kiseline. Usled modifikacije oklaska limunskom kiselinom povećava se sadržaj karboksilnih kiselih grupa odgovornih za vezivanje Cd^{2+} jona, a sa povećanjem koncentracije limunske kiseline vrednost adsorpcionog kapaciteta raste. Kako bi poboljšali adsorpcione karakteristike, Vaughan i saradnici (2001) su oklasak modifikovali limunskom i fosfornom kiselinom. Pokazali su da i ovaj tip modifikacije znatno poboljšava proces uklanjanja Cu, Cd, Zn, Pb i Ni jona iz vodenih rastvora (tabela 12). Tan je sa saradnicima (2010) pokazao da nakon modifikacije oklaska sa metanolom biosorpcioni kapacitet jona olova značajno raste. U istraživanju Šćiban i saradnika (2008) utvrđeno je da efikasnost uklanjanja Cu^{2+} jona nakon modifikacije rastvorom NaOH raste za oko 20 %. Uprkos poboljšanju adsorpcionih karakteristika oklaska kukuruza proces modifikacije je potrebno, ukoliko je moguće, izbeći jer se time povećavaju operativni troškovi procesa biosorpcije a takođe upotreba različitih hemikalija nije poželjna sa ekološkog aspekta.

El–Sayed sa saradnicima (2011) ispitivao je mogućnost upotrebe stabljike kukuruza za uklanjanje Zn^{2+} , Cd^{2+} i Mn^{2+} jona iz vodenih rastvora (tabela 12). Utvrdili su da na proces biosorpcije najveći uticaj imaju početna koncentracija metala i pH vrednost rastvora. Eksperimentalni rezultati ukazali su da se nakon 90 minuta uspostavi ravnoteža i da

afinitet kukuruzne stabljike ka vezivanju jona metala opada u sledećem nizu $Zn > Cd > Mn$. Kako bi poboljšali adsorpcione karakteristike Chen i saradnici (2011) su za svoje istraživanje modifikovali stabljiku kukuruza dietilentriaminom (DETA) u prisustvu N,N – dimetilformamida (DMF). Visok stepen uklanjanja jona Pb^{2+} opravdava troškove procesa modifikacije.

Zinowanda i saradnici (2009) ispitivali su adsorpcione karakteristike metlice kukuruza u jednokomponentnom i višekomponentnom sistemu (tabela 12). Rezultati dobijeni ispitivanjem uklanjanja jona olova iz vodenog rastvora (jednokomponentni sistem) ukazuju da ovaj materijal ima veoma veliki afinitet ka vezivanju Pb^{2+} jona i da negativan uticaj na proces biosorpcije ima prisustvo drugih jona u rastvoru. Metlica kukuruza se pokazala kao efikasan materijal za uklanjanje jona metala iz otpadne vode koja nastaje tokom procesa prerade ruda (višekomponentni sistem). Vrednost efikasnosti uklanjanja je različita za različite metale i iznosi: Pb – 100 %, Se – 100 %, Sr od 5,4 do 59 %, U – 100 % i V od 46 do 100 %.

Mogućnost upotrebe lista kukuruza kao biosorbenta Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora bila je predmet istraživanja Babarinde i saradnika (2006). Eksperiment je pokazao da na proces uklanjanja Pb^{2+} jona najveći uticaj imaju pH vrednost rastvora i početna koncentracija metala. Takođe, Silva i saradnici (2015) su ispitivali list kukuruza za biosorpciju Cu^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora (tabela 12). Na osnovu FTIR analize zaključili su da ovaj materijal sadrži amino i karboksilne funkcionalne grupe koje su odgovorne za vezivanje jona metala. Rezultati SEM analize ukazuju da je kukuruzni list homogen i porozan materijal pogodan za adsorpciju Cu i Cd.

Kukuruzna svila je veoma malo ispitivana kao adsorbens jona metala. U literaturi se trenutno mogu naći samo tri istraživanja koja se bave upotrebom ovog materijala, od kojih je jedan rad objavljen od strane autora ove doktorske disertacije (Petrović i sar., 2016a). Druga dva istraživanja su vezana za ispitivanje mogućnosti upotrebe modifikovane kukuruzne svile za uklanjanje Cu^{2+} (Zhu i sar., 2013) i Cr^{3+} jona (Yu i sar., 2014) iz vodenih rastvora. U ovoj disertaciji, po prvi put, je ispitana kukuruzna svila, bez ikakvog prethodnog tretmana, kao potencijalni adsorbent Pb^{2+} , Zn^{2+} i Cu^{2+} jona iz vodenih rastvora što je i autentičnost ove doktorske disertacije.

Tabela 12. Pregled ispitivanih delova kukuruza korišćenih u procesu biosorpcije različitih jona teških metala.

Deo kukuruza	Tip modifikacije	Metal	q_{max} (mg g ⁻¹)	Referenca	
OKLASAK	limunska kiselina	Cd	1,62	Leyva–Ramos i sar., 2012	
			49,2		
	fosforna kiselina		52,8	Vaughan i sar., 2001	
	limunska kiselina	Cu	3,4	Petrović i sar., 2015	
			38,7	Vaughan i sar., 2001	
	fosforna kiselina		43,8		
	limunska kiselina	Pb	16,2	Tan i sar., 2010	
			91,2	Vaughan i sar., 2001	
	fosforna kiselina		128,5		
		HNO ₃		43,4	Tan i sar., 2010
		NaOH		7,89	
	limunska kiselina	Ni	13,5	Vaughan i sar., 2001	
			28,7		
	fosforna kiselina		22,9		
limunska kiselina	Zn	1,9	Vaughan i sar., 2001		
		21,6			
fosforna kiselina		33,3			
STABLJIKA		Zn	30,03	El–Sayed i sar., 2011	
		Cd	18,05		
		Mn	16,61		
	DETA+DMF	Pb	200	Chen i sar., 2011	
METLICA		Pb	333,3	Zinowanda i sar., 2009	
LIST		Cu	5,82	Silva i sar., 2016	
		Cd	4,51		
		Pb	5,68		Babarinde i sar., 2006
SVILA	0,1 M HNO ₃	Cu	95,7	Zu i sar., 2013	
	0,5 M HNO ₃	Cr	35,21	Yu i sar., 2014	
		Pb	90	Petrović i sar., 2016a	

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. PLAN EKSPERIMENTALNOG RADA

Cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti primene otpadne biomase na bazi kukuruza (kukuruzne svile i oklaska kukuruza) za uklanjanje teških metala (olova, bakra i cinka) iz njihovih vodenih rastvora. U tu svrhu neophodno je ispitati sve parametre koji utiču na proces biosorpcije kako bi se utvrdili i razumeli mehanizmi vezivanja jona metala za biosorbent i kako bi se se doprinelo optimizaciji procesnih parametara u cilju dobijanja biosorbenta visoke efikasnosti za proces prerade otpadnih voda.

Ispitivanja su vršena eksperimentalno u šaržnim uslovima. Različiti matematički modeli su primenjeni za obradu eksperimentalnih podataka, dok su različite analitičke tehnike korišćene za karakterizaciju biomase pre i nakon procesa biosorpcije jona metala.

Kako bi se utvrdilo da li je korišćena biomasa ekološki bezbedna i da li je proces biosorpcije ekonomski isplativ, potrebno je ispitati mogućnost uklanjanja adsorbovanih jona metala sa zasićene biomase.

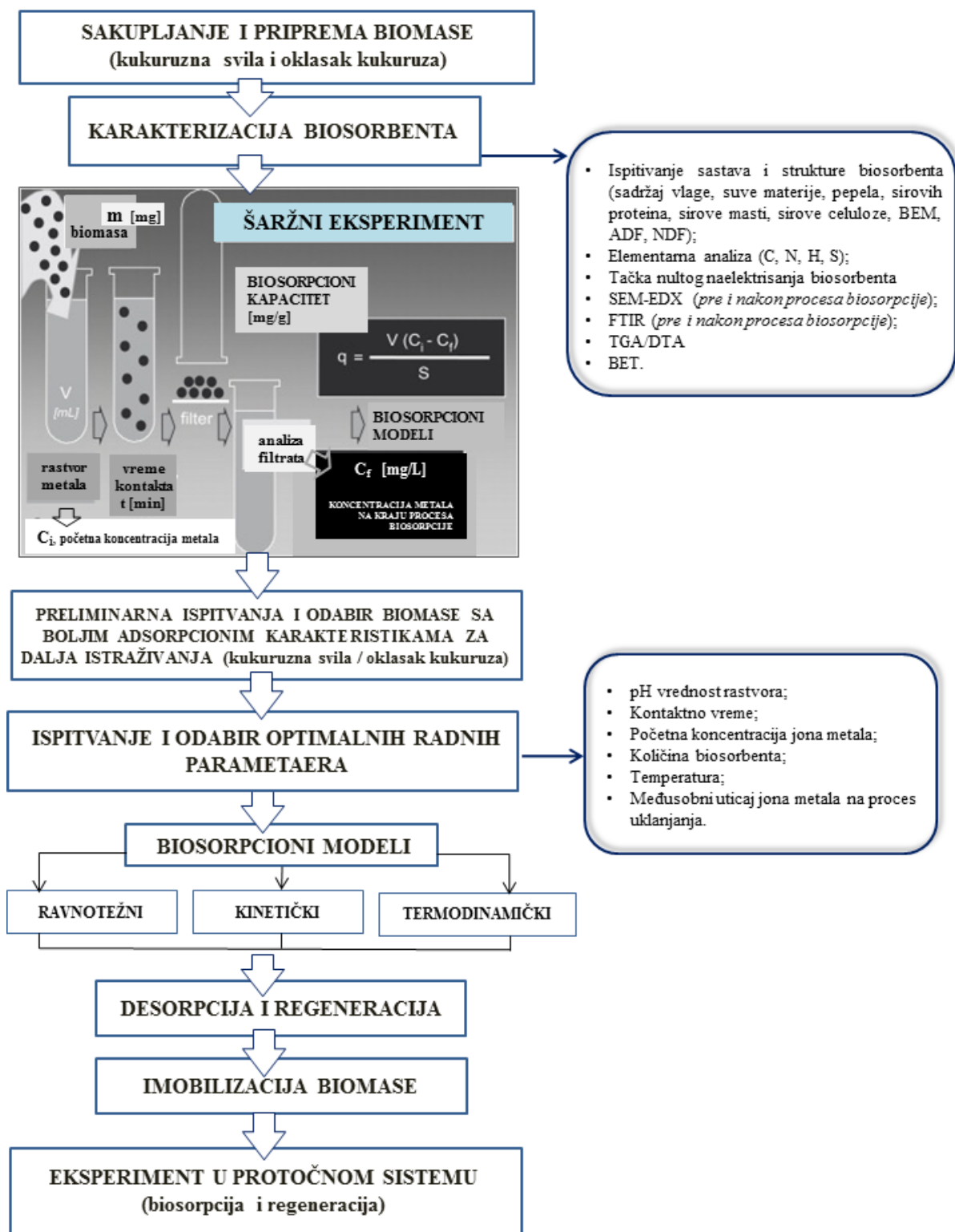
Takođe, u cilju potencijalne primene biomase u industrijskim postrojenjima za preradu otpadnih voda, neophodno je ispitati efikasnost uklanjanja jona metala iz realnih efluenata upotrebom biomase. Radi lakše primene u industrijskim postrojenjima, potrebno je definisati postupak imobilizacije i ispitati mogućnost primene imobilisane biomase za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora u protočnom sistemu (koloni).

Eksperimentalna procedura sastoji se od sledećih koraka:

- sakupljanje i priprema biomase (oklasak kukuruza i kukuruzna svila);
- karakterizacija biomase fizičko – hemijskom analizom (elementarna analiza, određivanje sadržaja vlage, pepela, suve materije, proteina, sirove masti, sirove celuloze, lignina, hemiceluloze, sadržaja makro i mikro neorganskih elemenata, određivanje tačke nultog naelektrisanja, određivanje specifične površine i poroznosti);

- ispitivanje promene fizičkih i hemijskih osobina biomase u zavisnosti od temperature metodom termogravimetrije (TGA) sa diferencijalnom termogravimetrijom (DTG);
- karakterizacija površine biomase SEM – EDX i FTR metodom pre i posle biosorpcije jona metala;
- preliminarna ispitivanja i odabir biomase sa boljim adsorpcionim karakteristikama;
- izvođenje biosorpcionih eksperimenata u šaržnom sistemu sa odabranom biomasom pri različitim uslovima kako bi se ispitaio uticaj radnih parametara na proces biosorpcije i odredili optimalni uslovi za izvođenje procesa biosorpcije;
- primena modela adsorpcionih izoterma na eksperimentalne rezultate u cilju određivanja vrste adsorpcije i afiniteta biosorbenta ka ispitivanim jonima metala;
- primena kinetičkih modela na eksperimentalne rezultate kako bi se odredili brzina procesa biosorpcije i adsorpcioni mehanizmi koji učestvuju u vezivanju ispitivanih jona metala za biosorbent;
- izračunavanje vrednosti termodinamičkih parametara (promena Gibsove energije (ΔG), promena entalpije (ΔH) i promena entropije (ΔS)) u cilju utvrđivanja afiniteta biosorbenta ka ispitivanim jonima metala;
- ispitivanje mogućnosti regeneracije adsorbenta i njegove ponovne primene u više adsorpciono – desorpcionih ciklusa;
- ispitivanje mogućnosti odabranog materijala za obradu realnih otpadnih voda iz industrije koje su kontaminirane metalnim jonima;
- imobilizacija odabrane biomase;
- ispitivanje procesa biosorpcije jona olova, bakra i cinka u protočnom sistemu (u koloni) gde se kao punjenje koristi imobilisana biomasa;
- ispitivanje mogućnosti regeneracije imobilisane biomase u protočnom sistemu.

Šematski prikaz metodologije ispitivanja mogućnosti primene otpadne biomase na bazi kukuruza (*Zea mays* L.) za uklanjanje jona olova, bakra i cinka iz njihovih vodenih rastvora dat je na slici 14.



Slika 14. Šematski prikaz plana realizacije eksperimentalnog rada.

3.2. MATERIJALI

3.2.1. Dobijanje i priprema biosorbenta

Za uklanjanje jona teških metala korišćena je otpadna biomasa na bazi kukuruza (*Zea mays* L.). Delovi kukuruza, kukuruzna svila i oklasak kukuruza uzorkovani su na kukuruznom polju u okolini grada Beograda, krajem septembra 2014., nakon berbe kukuruza.

Prikupljena biomasa je isprana nekoliko puta u destilovanoj vodi, kako bi se uklonile nečistoće sa njihove površine, i osušena na vazduhu. Ovako pripremljena biomasa samlevena je na vibro mlinu, prosejana do veličine čestica $< 0,2$ mm i sušena u sušnici na temperaturi od 80°C do konstantne mase nakon čega je skladištena za dalje eksperimente.

3.2.2. Priprema radnih rastvora

Osnovni rastvori Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pripremani su rastvaranjem 43,9496 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 24,1798 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 28,7572 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, p.a. stepena čistoće) u 1 L dejonizovane vode. Radni rastvori pripremani su razblaživanjem osnovnih rastvora do željene koncentracije.

3.3. METODE

3.3.1. Određivanje mineralnog sastava biomase

Kako bi se odredio mineralni sastav biomase, uzorci su prethodno rastvoreni na sledeći način: u erlenmajer od 100 mL izmereno je na analitičkoj vagi oko 2 g uzorka, dodato 30 mL HNO₃, poklopljeno sahatnim staklom, ostavljeno da odstoji 12 h i prokuvano 2 h na umerenoj temperaturi. Kada se rastvor prohladio dodato je 5 mL HClO₄ i naredna 3 h kuvan je na temperaturi od 180°C. Sa erlenmajera je skinuto sahatno staklo nakon čega je rastvor grejan na 80°C sve do prestanka izdvajanja belih para. U ohlađeni rastvor dodato je 10 mL 5M HCl, a zatim je je rastvor profiltriran kroz plavu filter hartiju u normalni sud od 50 mL. Ovako pripremljeni uzorci mereni su na atomskom apsorpcionom spektrofotometru marke "Perkin-Elmer, AAnalyst 300". Sadržaj Mg, Cd, Cu, Zn, Ni, Pb, Fe, Al i Mn određen je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS), dok je sadržaj K, Na i Ca određen metodom atomske emisije spektrofotometrije (AES). Sadržaj P u uzorcima određen je metodom UV – VIS spektrofotometrije na uređaju "Jena Analytic, Spekol 1300".

3.3.2. Određivanje sadržaja vlage i suve materije

Sadržaj vlage određen je gravimetrijskom metodom. U vegeglas, koji je prethodno osušen do konstantne mase, izmereno je oko 5 g biomase na analitičkoj vagi. Vegeglas sa biomasom sušen je u sušnici na 105°C do konstantne mase. Procentualni udeo vlage određen je prema sledećoj jednačini:

$$SV = [(m_1 - m_2)/(m_1 - m_v)]100 \quad (23)$$

gde je: SV – sadržaj vlage (%); m_v – masa vegeglasa (g); m_1 – masa vegeglasa sa biomasom pre sušenja (g); m_2 – masa vegeglasa sa biomasom nakon sušenja (g).

Sadržaj suve materije se izračunava oduzimanjem sadržaja vlage od 100% na osnovu sledeće jednačine:

$$SM = 100 - SV \quad (24)$$

gde je SM – sadržaj suve materije (%).

3.3.3. Određivanje sadržaja pepela

Sadržaj pepela određen je gravimetrijskom metodom. U prethodno izžareni keramički tigl odmereno je oko 1 g uzorka suve biomase na analitičkoj vagi. Tigl sa biomasom žaren je u laboratorijskoj peći na temperaturi od $700 \pm 20^\circ\text{C}$, do konstantne mase. Sadržaj pepela je određen prema sledećoj jednačini:

$$SP = [(m_2 - m_t)/(m_1 - m_t)]100 \quad (25)$$

gde je: SP – sadržaj pepela (%); m_t – masa keramičkog tigla (g); m_1 – masa keramičkog tigla sa biomasom pre žarenja (g); m_2 – masa keramičkog tigla sa biomasom nakon žarenja (g).

3.3.4. Određivanje sadržaja sirovih proteina

Sadržaj proteina dobijen je metodom koja se sastoji u razlaganju organske materije sumpornom kiselinom u prisustvu katalizatora. Razloženom uzorku dodaju se alkalije u višku, a oslobođeni amonijak se destiliše i titriše kiselinom. Dobijeni sadržaj azota preračunava se faktorom 6,25 na sadržaj sirovih proteina. U Kjedal – tikvicu dodato je oko 1 g biomase, 10 g katalizatora i 25 mL H_2SO_4 , nakon čega je vršeno razlaganje uzorka na temperaturi od 420°C . U razloženi uzorak dodato je 250 mL destilovane vode kako bi se sulfati potpuno rastvorili. Nakon hlađenja vršena je destilacija, a destilat je hvatan u 25 mL borne kiseline sa smešom indikatora. Titracija destilata vršena je rastvorom 0,2 M HCl.

3.3.5. Određivanje sadržaja sirove masti

Sadržaj sirove masti određen je metodom gravimetrije uz prethodnu ekstrakciju. U čauru ekstraktora odmereno je oko 5 g biomase, nakon čega je vršena ekstrakcija uzorka tokom 6 h dietil – etrom. Temperatura je regulisana upotrebom Sokslet–ekstraktora tako da se postigne 15 sifoniranja na sat. Po završetku ekstrakcije, dietil – etar je predestilisan, uzorak je sušen 1 h na temperaturi od 105°C i nakon hlađenja u eksikatoru meren do konstantne mase.

3.3.6. Određivanje sadržaja celuloze

Sadržaj celuloze određen je gravimetrijskom metodom. U filter kesicu odmereno je oko 1 g biomase i potopljeno u aceton kako bi se ekstrahovale masti. Nakon odvajanja od rastvarača filter kesica sa uzorkom je osušena na vazduhu i stavljena u ekstraktor model "ANKOM 2000". Kada je ekstrakcija završena filter kesica sa uzorkom je prenet u čašu, prelivena acetonom (3 – 5 min), osušena na vazduhu i dosušena u sušnici na temperaturi od 102°C tokom 2 – 4 h. Nakon sušenja, kesica sa uzorkom je ohlađena i izmerena. U keramički tigl prenet je uzorak i žaren u laboratorijskoj peći na temperaturi od 600°C tokom 2h. Nakon hlađenja uzorak je izmeren.

3.3.7. Određivanje sadržaja deterdžentskih vlakana

Izvršena je ekstrakcija uzorka u ekstraktoru model "ANKOM 2000". Sadržaj vlakana određen je gravimetrijskom metodom. Odmereno je 0,5 g uzorka u kesicu i ekstrahovano u acetonu. Uzorak sa kesicom je osušen i pored dve slepe probe postavljen u aparat. Dalja procedura se razlikuje u zavisnosti od tipa vlakana koji se određuje.

ADF (kisela deterdžentska vlakna)

Za ekstrakciju je korišćen rastvor cetil – trimetil – amonijum – borata (CTAB). CTAB rastvor se pravi rastvaranjem soli u rastvoru sumporne kiseline. Ekstrakcija je vršena tokom 45 min nakon čega su uzorci isprani u vodi par puta i potopljeni u aceton tokom 5 min. Uzorci su prvo osušeni na vazduhu nakon čega su sušeni u sušnici na 105°C tokom 2 – 4 h. Osušeni uzorci su ohlađeni u eksikatoru i mereni. Udeo ADF-a izračunat je prema formuli (26):

$$\%ADF = [m_4 - (m_1 C)100]/m_3 \quad (26)$$

gde je: m_1 – masa prazne kesice (g); m_2 – masa kesice sa uzorkom (g); m_3 – masa uzorka (g); m_4 – masa kesice posle sušenja (g); C – korekcija ($C = m_{s2}/m_{s1}$); m_{s1} – masa prazne kesice na početku postupka (g); m_{s2} – masa prazne kesice na kraju postupka (g).

ADL (Lignin)

Nakon sušenja, kesica sa uzorkom za ADF potopljena je u rastvor 72 % sumporne kiseline (kako bi se rastvorila celuloza). Rastvaranje celuloze se vrši u poklopljenom sudu pri čemu kesica sa uzorkom mora biti ravnomerno potopljena. Uzorak je u rastvoru H₂SO₄ ostavljen preko noći, nakon čega je ispiran vrućom vodom sve dok se rastvor koji se ispira ne izbistri. Po završenom ispiranju u vrućoj vodi, uzorak je ispran 2 puta u acetonu, osušen na vazduhu i sušen u sušnici tokom 2 – 4 h na 105°C. Osušeni uzorak je ohlađen u eksikatoru a sadržaj lignina je izračunat na osnovu jednačine (27):

$$\%ADL = [m_4 - (m_1 C)100]/m_3 \quad (27)$$

NDF (neutralna deterdžentska vlakna)

Za ekstrakciju se koristi NDF koncentrat koji se nabavlja od proizvođača. Ovaj koncentrat se rastvori u dejonizovanoj vodi uz dodatak trietilenglikola. U toku postupka ekstrakcije pored ovog rastvora, dodaje se i α -amilaza kao i natrijum – sulfit.

Po završenoj ekstrakciji, uzorak se ispira par puta u vodi u koju se automatski dodaje α -amilaza. Isprani uzorak se potapa u aceton tokom 5 min nakon čega se suši prvo na vazduhu pa u sušnici tokom 2 – 4 h na 105°C. Osušeni uzorak je ohlađen u eksikatoru a sadržaj NDF-a se izračunava na osnovu formule (28):

$$\%NDF = [m_4 - (m_1C)100]/m_3 \quad (28)$$

3.3.8. Elementarna analiza

Procentni sadržaj ugljenika, vodonika, azota i sumpora u biomasi određen je elementarnom analizom. Analiza je vršena na elementarnom analizatoru model "VARIO-EL III CHNS-O Analyzer" proizvođača Elemental (Hanau, Germany). Nakon spaljivanja uzorka na temperaturi od 1150°C u struji helijuma, sa ubrizgavanjem kiseonika i uz prisustvo katalizatora sav ugljenik se konvertovao u ugljen – dioksid, vodonik u vodenu paru, sumpor u sumpor – dioksid, a organski azot se redukovao do gasovitog N₂. Oduzimanjem dobijenih vrednosti od 100 % izračunava se procentualni sadržaj kiseonika.

3.3.9. Određivanje kapaciteta katjonske izmene

Određivanje kapaciteta katjonske izmene izvršeno je na osnovu standardne metode (Daković i sar., 2001). Smeša od 500 mg biomase i 50 mL rastvora NH₄Cl koncentracije 1,0 mol L⁻¹ mešana je tokom 24 h na mehaničkom šejkeru nakon čega je profiltrirana kroz plavu filter hartiju. Sadržaj Na⁺, K⁺ i Ca²⁺ u filtratu određen je metodom AES, sadržaj Mg²⁺ metodom AAS dok je sadržaj H⁺ jona određen na osnovu promene pH vrednosti izmerene na pH metru "SensIon MM340".

3.3.10. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) određena na osnovu metode koja je već opisana u literaturi (Milonjić i sar., 1975). Kao osnovni elektrolit korišćen je rastvor KNO_3 različitih koncentracija (0,1; 0,01 i 0,001 mol L⁻¹). U 12 čaša od 100 mL odmereno je po 50 mL rastvora KNO_3 nakon čega je podešena početna pH vrednost (pH_P) svakog rastvora u intervalu od 2,0 do 13,0. Podešavanje pH vrednosti rastvora vršeno je dodavanjem malih zapremina 0,01 mol L⁻¹ HNO_3 i / ili 0,01 mol L⁻¹ KOH dok je pH vrednost merena na pH metru "SensIon MM340" sa tačnošću od $\pm 0,1$. Nakon podešavanja pH rastvora, u svaki rastvor dodato je po 0,1 g biomase i suspenzija je na sobnoj temperaturi mešana tokom 24 h pri 250 rpm na šejkeru marke "Heidolph Unimax 1010". Nakon 24 h mešanja, suspenzija je proceđena kroz plavu filter hartiju i izmerena je pH vrednost svakog filtrata (pH_K). Na osnovu izmerenih vrednosti nacrtan je grafik $pH_K = f(pH_P)$ dok je iz platoa grafika određena pH_{PZC} . Ovaj postupak je izvršen za sve tri koncentracije rastvora KNO_3 .

3.3.11. Određivanje specifične površine

Specifična površina uzorka (S_{BET}), zapremina i raspodela veličina pora određena je BET analizom na uređaju "Thermo Finningan – Sorptomatic". BET analiza vršena je praćenjem adsorpcije azota na -196°C. Uzorak je prvo degaziran u vakuumu, na temperaturi od 80°C tokom 12 h nakon čega je vršena adsorpcija azota na degaziranu površinu uzorka. Teksturalne karakteristike određene su na uređaju "Micrometrics/ASAP 2020". Uzorak je degaziran u vakuumu, na temperaturi od 110°C tokom 10 h. Ukupne zapremine pora (V_{tot}) i S_{BET} uzorka određene su pri $p / p_0 = 0,998$ (gde je p / p_0 odnos ravnotežnog pritiska i pritiska zasićenja azota na temperaturi adsorpcije) iz linearnog dela adsorpcione izoterme azota na osnovu Brunauer, Emmet, Teller metode (BET) (Gregg i Sing, 1982). Zapremine mikropora (V_{mic}) i mezopora (V_{meso}) uzorka određene su na osnovu Dubinin – Radushkevich jednačine i BJH (Barret, Joyner, Halenda) metodom, respektivno (Barrett i sar., 1951; Dubinin, 1975).

3.3.12. Morfološke karakteristike površine

Ispitivanje morfoloških karakteristika biosorbenta pre i nakon adsorpcije jona olova, bakra i cinka izvršeno je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i energijsko – disperzivne rendgenske analize (EDX). Uzorci su pre analize napareni zlatom kako bi se obezbedila provodljivost. EDX analizom ispitan je kvalitativni i semikvantitativni elementarni sastav uzoraka. SEM – EDX ispitivanja su vršena na uređaju "JEOL JSM – 6610".

3.3.13. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Za identifikaciju funkcionalnih grupa biomase i promena u vibracionim frekvencijama koje su nastale kao rezultat kontakta biomase i jona olova, bakra i cinka korišćena je infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Analiza je vršena na uređaju "Thermo Nicolet 6700 FT-IR". Snimanje je vršeno ATR (Attenuated Total Reflectance – ometana totalna refleksija) tehnikom u spektralnom opsegu od 4000 do 400 cm^{-1} i 32 skena sa rezolucijom od 4 cm^{-1} . Nakon završenog merenja urađene su atmosferska korekcija za uklanjanje signala gasova CO_2 i H_2O , korekcija bazne linije i ATR korekcija.

3.3.14. Termijska analiza

Termijska analiza biomase TGA / DTA rađena je na uređaju "Netzsch STA 409 EP". Kako bi kvantitativno poređenje gubitaka mase bilo moguće, uzorak je sušen tokom 2 h na 40°C , a zatim držan u eksikatoru tokom 24 h pri vlažnosti vazduha od 75 % nakon čega je zagrevan u temperaturnom opsegu od 20 do 800°C , pri brzini zagrevanja od $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Analiza je rađena u atmosferi vazduha, a masa uzorka je bila 30 mg.

3.4. PRIMENA BIOMASE ZA UKLANJANJE JONA METALA IZ NJIHOVIH VODENIH RASTVORA

3.4.1. Biosorpcija jona metala u šaržnom sistemu

Biosorpcioni eksperimenti izvođeni su u 50 mL vodenog rastvora olovo nitrata, bakar nitrata i cink sulfata sa količinom biomase od 1 g L⁻¹ na sobnoj temperaturi u mehaničkom šejkeru tokom 120 min mešanja. Sva ispitivanja su vršena pri istoj brzini mešanja kako bi se izbegao uticaj brzine mešanja na proces adsorpcije. Na osnovu literaturnih podataka izabrana je brzina od 250 rpm. Radni rastvori jona metala u opsegu koncentracija od 0,2 do 5,0 mmol L⁻¹ pripremani su od osnovnih rastvora koncentracije 0,1 mol L⁻¹. Početna pH vrednost rastvora podešavana je dodavanjem malih zapremina 0,01 mol L⁻¹ HNO₃ i / ili 0,01 mol L⁻¹ KOH dok je pH vrednost merena na pH metru "SensIon MM340". Tokom čitavog procesa merena je pH vrednost rastvora. Nakon 120 min mešanja uzorci su filtrirani kroz plavu filter hartiju. Koncentracija metala u rastvorima nakon procesa biosorpcije, kao i u polaznim rastvorima određena je metodom AAS. Količina jona Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ uklonjena iz rastvora adsorpcijom, određena je na osnovu formule (29):

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (29)$$

gde je: q_e – količina adsorbovanog jona metala na uzorku biomase (mmol g⁻¹);
 C_0 – koncentracija jona metala u rastvoru pre početka adsorpcije (mmol L⁻¹);
 C_e – koncentracija jona metala u rastvoru na kraju procesa adsorpcije (mmol L⁻¹);
 V – zapremina rastvora (L) i m – masa biomase (g).

Efikasnost uklanjanja Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona određena je na osnovu formule (30):

$$R = [(C_0 - C_e)100]/C_0 \quad (30)$$

gde je R – efikasnost uklanjanja jona metala (%).

3.4.2. Ispitivanje uticaja radnih parametara na biosorpcioni kapacitet

Uticaj početne pH vrednosti rastvora

Ispitivanje uticaja pH rastvora na adsorpciona svojstva biomase prema jonima metala rađeno je pri istoj početnoj koncentraciji Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona od $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ i sadržaju čvrste faze od 1 g L^{-1} tokom 120 min na sobnoj temperaturi. Početne pH vrednosti vodenih rastvora Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona podešavane su na vrednosti: 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0 i $6,0 \pm 0,1$. Nakon završene adsorpcije, rastvori su filtrirani kroz plavu filter hartiju i iz filtrata je određena koncentracija Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona metodom AAS.

Uticaj odnosa čvrsto / tečno

Uticaj sadržaja biomase na uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona ispitan je pri različitim masama biosorbenta od 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 i 0,8 g u 50 mL rastvora (tj. pri sadržaju biomase od 1 do 12 g L^{-1}). Odmerena je definisana masa biosorbenta, dodato 50 mL vodenog rastvora Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona koncentracije $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, pH vrednost podešena na $5,0 \pm 0,1$ i mešano tokom 120 min na sobnoj temperaturi. Nakon reakcionog vremena rastvori su filtrirani kroz plavu filter hartiju i koncentracija Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u filtratu određena je metodom AAS.

Uticaj početne koncentracije jona metala

Uticaj početne koncentracije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na proces biosorpcije ispitan je pri koncentracijama od 0,2; 0,4; 0,5; 0,8; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 i $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Eksperiment je rađen u 50 mL rastvora metala (pH $5,0 \pm 0,1$) određene koncentracije sa 0,05 g biomase. Suspenzija je mešana tokom 120 min na sobnoj temperaturi nakon čega je profiltrirana kroz plavu filter hartiju i koncentracija Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u filtratu merena metodom AAS.

Dobijeni eksperimentalni rezultati su fitovani prema Lengmirovom i Frojndlihovom adsorpcionom modelu.

Utjecaj vremena kontakta čvrsto / tečno

Ispitivanje uticaja vremena kontakta na adsorpciju jona vršeno je pri različitim početnim koncentracijama jona metala u rastvoru (0,2; 0,5 i 1,0 mmol L⁻¹ za Pb²⁺ jon i 0,2; 0,3 i 0,6 mmol L⁻¹ za Cu²⁺ i Zn²⁺ jon) pri početnoj pH vrednosti 5,0 ± 0,1, sadržaju biomase od 1 g L⁻¹ na temperaturama od 293, 303 i 313 K tokom 120 min. Nakon reakcionog vremena od 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 i 180 min suspenzije su profiltrirane kroz plavu filter hartiju, nakon čega su koncentracije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona u filtratu merene metodom AAS pri talasnim dužinama (λ) od 283,3; 324,8 i 213,3 nm, respektivno.

Količina Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona uklonjena iz rastvora biosorpcijom u određenom vremenskom periodu, izračunata je na osnovu formule (31):

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (31)$$

gde je: q_t – količina adsorbovanog jona metala na uzorku biomase u trenutku t (mmol g⁻¹) i C_t – koncentracija jona metala u rastvoru u trenutku t (mmol L⁻¹).

Dobijeni eksperimentalni rezultati korišćeni su za analizu pomoću tri kinetička modela: reakcionim modelima pseudo – prvog i pseudo – drugog reda i difuzionim modelom međučestične difuzije.

Utjecaj temperature

Utjecaj temperature na proces biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona iz rastvora upotrebom biosorbenta na bazi kukuruza ispitan je pri različitim početnim koncentracijama jona metala u rastvoru (0,2; 0,5 i 1,0 mmol L⁻¹ za Pb²⁺ jon i 0,2; 0,3 i 0,6 mmol L⁻¹ za Cu²⁺ i Zn²⁺ jon), pri početnoj pH vrednosti 5,0 ± 0,1, sadržaju biomase od 1 g L⁻¹ na temperaturama 293, 303 i 313 K. Suspenzija je mešana tokom 120 min nakon čega je profiltrirana kroz plavu filter hartiju a sadržaj Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona u filtratu određen je metodom AAS.

3.4.3. Ispitivanje mehanizma jonske izmene

Ispitivanje mehanizma jonske izmene je vršeno pri sadržaju biomase od 1 g L⁻¹ pri različitoj početnoj koncentraciji Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona (0,1 – 3,0 mmol L⁻¹) pri pH vrednosti svakog rastvora od 5,0 ± 0,1. Suspenzija je mešana tokom 120 min na sobnoj temperaturi nakon čega su rastvori profiltrirani kroz plavu filter hartiju. Sadržaj Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ i Mg²⁺ jona u filtratu određen je metodom AAS dok je sadržaj Ca²⁺, K⁺ i Na⁺ određen metodom AES. pH vrednost rastvora je merena na početku i na kraju adsorpcionog procesa na osnovu čega je izračunata koncentracija izmenjenih H⁺ jona upotrebom sledeće formule:

$$[H^+] = 10^{pH_K} - 10^{pH_P} \quad (32)$$

gde je: [H⁺] – koncentracija izmenjenih H⁺ jona (mmol L⁻¹), pH_P – pH vrednost rastvora pre procesa adsorpcije i pH_K – pH vrednost rastvora na kraju procesa adsorpcije.

3.4.4. Ispitivanje adsorpciono – desorpcionih procesa

Ispitivanje mogućnosti uklanjanja adsorbovanih jona metala sa biomase i njihova ponovna adsorpcija na istoj biomasi urađena je na osnovu procedure koju su opisali Chen i sar., 2010. Smeša uzorka biomase na bazi kukuruza (1 g L⁻¹) i rastvora Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona (1,0 mmol L⁻¹) pH vrednosti 5,0 ± 0,1 mešana je tokom 120 min na sobnoj temperaturi. Po završenom adsorpcionom procesu rastvor je profiltriran a biomasa isprana nekoliko puta sa destilovanom vodom kako bi se uklonili neadsorbovani joni metala, nakon čega je biomasa sa adsorbovanim Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jonima osušena. Preliminarna ispitivanja procesa desorpcije izvršena su tretiranjem zasićene biomase rastvorima HNO₃ koncentracije 0,2 i 20,0 mol L⁻¹ dok je ispitivanje procesa desorpcije u pet ciklusa vršeno upotrebom HNO₃ rastvora koncentracije 0,1 mol L⁻¹. Suspenzija je mešana tokom 120 min na sobnoj temperaturi, profiltrirana kroz plavu filter hartiju i sadržaj Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona u filtratima određen metodom AAS. Efikasnost desorpcije jona metala sa uzorka biomase izračunata je na osnovu sledeće jednačine:

$$d_E = (q_d/q_a) \cdot 100 \quad (33)$$

gde je: d_E – efikasnost desorpcije (%); q_d – količina desorbovanog jona metala sa uzorka biomase (mmol g^{-1}) i q_a – količina adsorbovanog jona metala na uzorku biomase (mmol g^{-1}).

3.4.5. Međusobni uticaj jona metala na njihovo uklanjanje iz vodenog rastvora

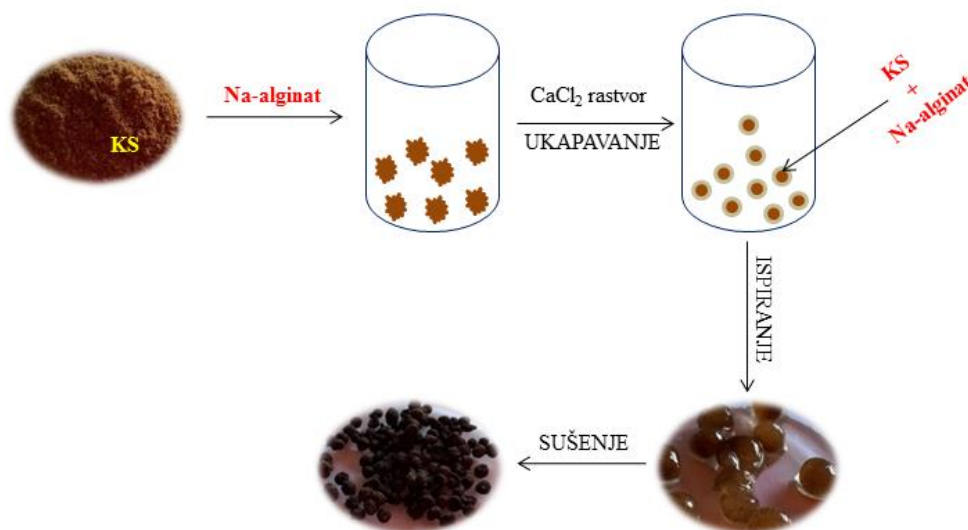
Međusobni uticaj jona metala na proces biosorpcije jona od interesa ispitan je u binarnim i ternernim smešama. Binarne smeše razlikovale su se po kombinaciji metala: Pb–Cu, Pb–Zn i Cu–Zn dok su ternerne smeše sadržale sva tri ispitivana jona metala (Pb–Cu–Zn). Radi poređenja, pod istim eksperimentalnim uslovima ispitano je uklanjanje jona od interesa iz vodenog rastvora koji je sadržao samo jednu vrstu jona metala. Eksperiment je vršen pri sadržaju biomase od 1 g L^{-1} , tokom 120 min na pH vrednosti $5,0 \pm 0,1$ i pri dve različite početne koncentracije svakog ispitivanog metala ($0,2$ i $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$). Po završetku procesa biosorpcije, suspenzije su filtrirane kroz plavu filter hartiju. Koncentracija jona metala u filtratu merena je metodom AAS.

3.4.6. Ispitivanje efikasnosti biomase za tretman realnih otpadnih voda iz industrije

Uzorci otpadnih voda iz industrije uzorkovani su po standardnoj proceduri (SRPS ISO 5667–10:2007). Uzorci su ostavljeni neko vreme kako bi se nerastvoreni deo staložio. Razdvajanje taloga od rastvora izvršeno je dekantovanjem nakon čega je rastvor profiltriran kroz belu filter hartiju i korišćen za dalje eksperimente. pH vrednost rastvora podešena je na $5,0 \pm 0,1$ dodavanjem malih zapremina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH i / ili $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HNO₃. U pripremljen rastvor dodata je biomasa. Suspenzija je mešana tokom 120 min nakon čega je profiltrirana i sadržaj Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Mg²⁺ određen je metodom AAS dok je sadržaj Ca²⁺ i K⁺ određen metodom AES.

3.4.7. Imobilizacija biomase

Imobilizacija biomase izvršena je po metodi opisanoj u literaturi (Mahmadi i Zambara, 2012). Pripremljen je 2 % rastvor polimera rastvaranjem 2 g Na – alginata (Sigma Aldrich, p.a.) u 100 mL destilovane vode. Smeša je mešana tokom 24 h na mehaničkom šejkeru (300 rpm) kako bi se dobio homogen rastvor. U rastvor alginata je uz mešanje dodata je određena količina biomase (4, 6 i 8 g). Smeša (rastvor alginata + biomasa) je ukapavana u 0,1 M rastvor CaCl_2 formirajući sferične kuglice. Kuglice su tokom 12 h stajale u 2 % rastvoru CaCl_2 nakon čega su isprane u destilovanoj vodi i sušene na temperaturi od 40°C do konstantne mase. Šematski prikaz postupka imobilizacije dat je na slici 15.



Slika 15. Šematski prikaz postupka imobilizacije.

Adsorpcioni eksperimenti sa dobijenim kuglicama (4, 6 i 8) rađeni su u 50 mL vodenog rastvora Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona koncentracije $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ sa količinom imobilisane biomase od 1 g L^{-1} na sobnoj temperaturi u mehaničkom šejkeru tokom 120 min mešanja. Nakon završenog procesa biosorpcije rastvori su filtrirani kroz crnu filter hartiju i sadržaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u filtratu je određen metodom AAS. Na osnovu dobijenih rezultata odabrana je biomasa sa najboljim karakteristikama za primenu u protočnom sistemu.

3.4.8. Ispitivanje procesa uklanjanja jona metala u kontinualnom sistemu

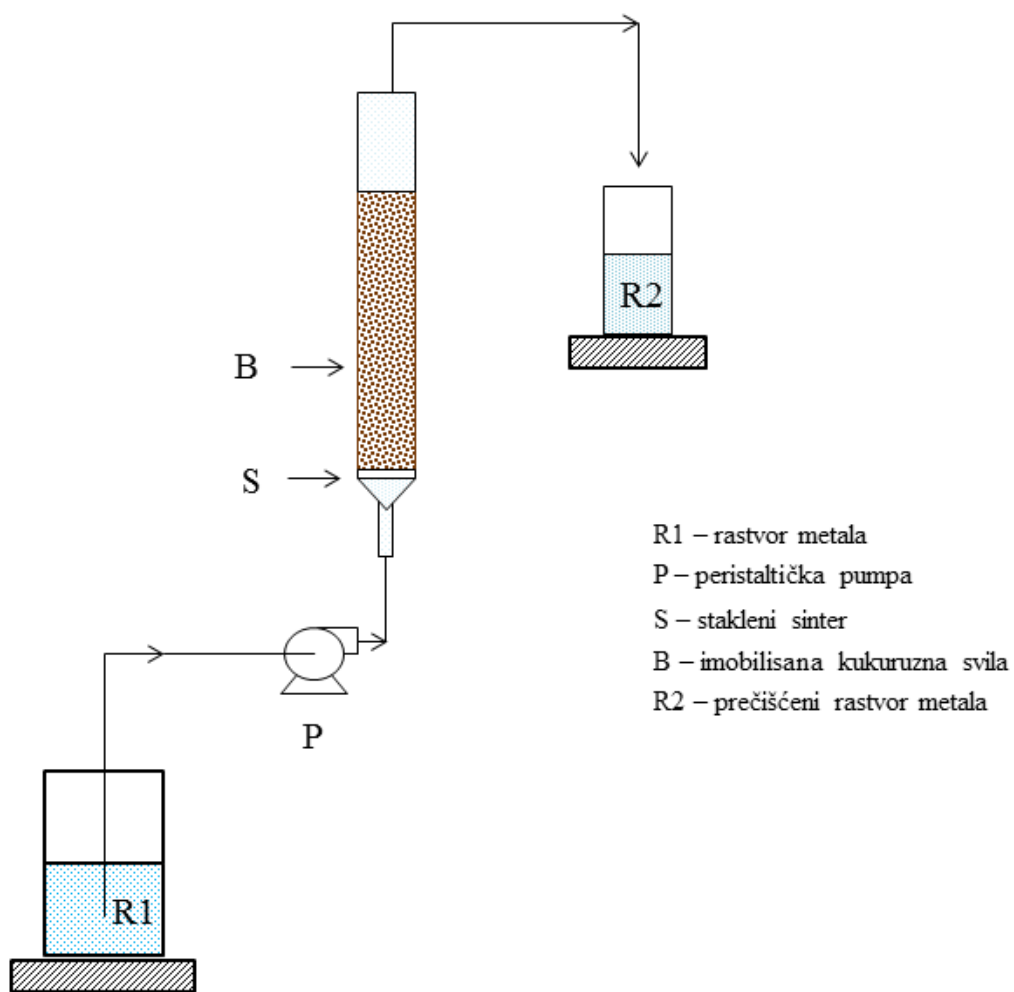
Proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u kontinualnom sistemu izvođen je u staklenoj koloni unutrašnjeg prečnika 1,2 cm pakovanoj sa odabranom imobilisanom biomasom visine 5 i 10 cm. Na dnu kolone stavljen je stakleni sinter kako bi protok tečnosti kroz kolonu bio uniforman. Višekomponentni rastvor Pb–Cu–Zn koncentracije 0,2 i 0,5 mmol L⁻¹ i pH 5,0 ± 0,1 prolazio je protokom od 3 i 6 mL min⁻¹ kroz kolonu. Protok je održavan pomoću peristaltičke pumpe (Ecoline, Ismatec). Na izlazu iz kolone hvatani su alikvoti u određenim vremenskim intervalima i u njima određivana koncentracija Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona metodom AAS.

Uslovi izvođenja eksperimenta u kontinualnom sistemu:

- prečnik kolone: $d = 1,2 \text{ cm}$
- visina i masa nasutog sloja imobilisane biomase: $h_1 = 5 \text{ cm}, m_1 = 5 \text{ g}$
 $h_2 = 10 \text{ cm}, m_2 = 10 \text{ g}$
- koncentracija višekomponentnog rastvora: $C_1 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ i
 $C_2 = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$
- protok rastvora kroz kolonu sa punjenjem: $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ i
 $Q_2 = 6 \text{ mL min}^{-1}$

Uklanjanje (desorpcija) adsorbovanih Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona sa imobilisane biomase izvršena je rastvorom 0,1 M HNO₃. Rastvor kiseline je propušan kroz nasut sloj visine 10 cm protokom od 3 mL min⁻¹. Na izlazu iz kolone hvatani su alikvoti u određenim vremenskim intervalima i u njima određivana koncentracija Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona metodom AAS.

Na slici 16 dat je šematski prikaz kontinualnog sistema za proces biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona imobilisanom biomasom na bazi kukuruza.



Slika 16. Šematski prikaz kontinualnog sistema za uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. KARAKTERIZACIJA BIOMASE NA BAZI KUKURUZA

Zahvaljujući svojim strukturnim osobinama biomaterijali se mogu uspešno primeniti kao adsorbenti za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora. Samim tim, karakterizacija ovih materijala je od veoma velike važnosti.

Karakterizacija uzoraka kukuruzne svile (KS) i oklaska kukuruza (OK), u ovom radu vršena je: određivanjem hemijskog i elementarnog sastava, određivanjem kapaciteta katjonske izmene, tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC}), skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energijsko – disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM–EDX), određivanjem teksturalnih osobina (BET) i infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR).

Obzirom da se na osnovu rezultata FTIR i SEM–EDX analize može zaključiti da li i u kojoj meri dolazi do interakcije između jona metala i površine biomaterijala, ova ispitivanja su u ovom radu rađena na KS i OK pre i nakon procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.

4.1.1. Određivanje sastava

Hemijski sastav KS i OK prikazan je u tabeli 13. Uprkos tome što ova dva materijala pripadaju istoj biljci (*Zea mays* L.), uočavaju se razlike u njihovom sastavu.

Sadržaj vlage u uzorcima KS i OK je relativno nizak (5,94 i 3,6 %, respektivno) što ukazuje da KS i OK ne zadržavaju veliku količinu vode u svojoj strukturi. Samim tim izvođenje laboratorijskih eksperimenata i eventualna primena ovih materijala u velikim postrojenjima za tretman otpadnih voda je dosta pojednostavljena (Mitić, 2012).

Analizom hemijskog sastava (tabela 13), može se ustanoviti da u sastavu KS najveći udeo imaju proteini (20,07 %), zatim celuloza i hemiceluloza (12,63 i 11,9 %, respektivno) i

lignin (7,69 %). Sa druge strane, ako se u razmatranje uzme hemijski sastav OK može se zaključiti da je ovaj materijal građen pretežno od celuloze i hemiceluloze (36,7 i 40,79 %, respektivno) i da ima nizak sadržaj lignina (7,89 %) i proteina (2,48 %). Ponašanje biosorbenta dosta zavisi od njegovog hemijskog sastava. Celuloza je najmanje reaktivna supstanca u lignoceluloznim materijalima pa samim tim, što je veći sadržaj celuloze u materijalu to je njegoova reaktivnost manja (Abdolali i sar., 2014). Poređenjem hemijskog sastava može se uočiti da je sadržaj celuloze u OK skoro tri puta veći nego u KS. Veći sadržaj celuloze ukazuje da je OK manje reaktivan pa se samim tim očekuje da će KS imati bolje adsorpcione karakteristike. Sa druge strane, zahvaljujući svojim funkcionalnim grupama lignin je veoma reaktivno jedinjenje. Sadržaj lignina u uzorcima KS i OK je relativno sličan i iznosi 7,69 i 7,89 %, respektivno. Proteini predstavljaju biomolekule sastavljene od aminokiselina u čiji sastav ulaze – NH₂ i COO⁻ grupe koje imaju afinitet ka reakciji sa jonima metala. Visok sadržaj proteina u KS (20,07 %) ukazuje da ovaj biomaterijal kada se nađe u kontaktu sa jonima metala ima tendenciju da ih adsorbuje na svoju površinu i ukloni iz rastvora. Sadržaj proteina u OK iznosi samo 2,48 % pa se samim tim može očekivati dosta manja reaktivnost OK u odnosu na KS.

Analiza elementarnog sastava pokazuje da se uzorci KS i OK pretežno sastoje od ugljenika i kiseonika dok je znatno manji udeo vodonika, azota i sumpora (Tabela 13). Do sličnih rezultata došli su i drugi istraživači koji su se bavili analizom različitih lignoceluloznih materijala (Marshall i sar., 2000; Ronda i sar., 2013; Velazquez – Jiminez i sar., 2013). Predpostavlja se da C i O potiču od karboksilnih, hidroksilnih i drugih grupa koje se nalaze u sastavu celuloze i lignina. Nizak sadržaj sumpora u KS i OK ukazuje na odsustvo funkcionalnih grupa koje sadrže ovaj element. Bitne razlike između KS i OK se javljaju u sadržaju azota. KS ima 3,13 % N dok je u OK sadržaj ovog elementa zanemarljiv. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa rezultatom hemijske analize i ukazuje da su u strukturi KS prisutne amino grupe koje potiču iz proteina.

Sadržaj metala u uzorcima KS i OK određen je kvantitativnom hemijskom analizom i rezultati su prikazani u tabeli 13. Esencijalni elementi kalcijum, magnezijum i kalijum se u uzorcima KS i OK nalaze u nešto višim koncentracijama dok se teški metali u ova dva uzorka javljaju u tragovima. Pored esencijalnih elemenata nešto viša koncentracija fosfora detektovana je u uzorku KS.

Tabela 13. Fizičko – hemijski sastav KS i OK.

Parametar (%)	Uzorak	
	KS	OK
Suva materija	94,06	96,40
Vlaga	5,94	3,60
Pepeo	4,62	1,20
Hemijski sastav		
Proteini	20,07	2,48
Mast	1,33	0,42
Celuloza	12,63	36,70
Bezazotne ekstraktivne materije (BEM)	55,41	55,60
Neutralna deterdžentska vlakna (NDF)	34,76	84,74
Kisela deterdžentska vlakna (ADF)	22,86	43,95
Lignin	7,69	7,89
Hemiceluloza	11,90	40,79
Elementarni sastav		
C	45,88	58,45
H	6,51	4,36
O	43,96	36,02
N	3,13	0,61
S	0,52	0,55
Mineralni sastav		
K	1,5870	0,2750
Na	0,0051	0,0013
Mg	0,1750	0,0261
Ca	0,1220	0,0123
Cd	0,0004	0,0001
Cu	0,0007	0,0002
Zn	0,0035	0,0018
Ni	0,0002	0,0005
Pb	0,0001	0,0002
Fe	0,0485	0,0387
Al	0,0970	0,0033
Mn	0,0024	0,0013
P	0,2010	0,0034

* * *

Dobijeni rezultati ukazuju da postoje izvesne razlike u hemijskom sastavu KS i OK. Veći sadržaj proteina kao i manji sadržaj celuloze u uzorku KS nagoveštavaju da ovaj materijal ima bolje adsorpcione karakteristike u odnosu na uzorak OK. U oba uzorka registrovan je nešto viši sadržaj esencijalnih elemenata K, Mg i Ca dok je sadržaj teških metala nizak.

4.1.2. Određivanje kapaciteta katjonske izmene

Osnovni mehanizam koji se dešava tokom procesa biosorpcije je jonska izmena. Joni koji kod biomaterijala učestvuju u jonskoj izmeni sa jonima metala iz rastvora su najčešće Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i H^+ . Kako bi se ispitao afinitet KS i OK ka jonskoj izmeni određeni su vrsta i količina izmenljivih katjona u ova dva materijala. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 14.

Tabela 14. Sadržaj izmenljivih katjona KS i OK.

Uzorak	Vrsta izmenljivog jona ($\text{meq (100g}^{-1})$)					KKI
	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Mg^{2+}	H^+	Σ
KS	6,03	12,30	3,18	13,23	9,10	43,84
OK	1,60	4,30	2,13	1,98	2,80	12,81

Eksperimentalni rezultati ukazuju da je kapacitet katjonske izmene (KKI) značajno veći za uzorak KS ($43,84 \text{ meq (100 g)}^{-1}$) nego za uzorak OK ($12,81 \text{ meq (100 g)}^{-1}$). Samim tim se može očekivati veći udeo mehanizma jonske izmene kod KS nego kod OK. Amonijumov jon se iz uzorka KS najviše izmenjuje sa Mg^{2+} , K^+ i H^+ jonima dok se u nešto manjoj meri izmenjuje sa Ca^{2+} i Na^+ jonima. Kod OK sa amonijumovim jonom najviše se izmenjuju K^+ joni dok se u nešto manjoj meri izmenjuju svi ostali ispitivani joni (tabela 14).

* * *

Rezultati određivanja kapaciteta katjonske izmene KS i OK pokazali su da je veći sadržaj izmenljivih jona u uzorku KS nego u OK. Takođe, utvrđeno je da se iz uzorka KS najviše izmenjuju joni magnezijuma, kalijuma i vodonika dok se iz uzorka OK najviše izmenjuju joni kalijuma.

4.1.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

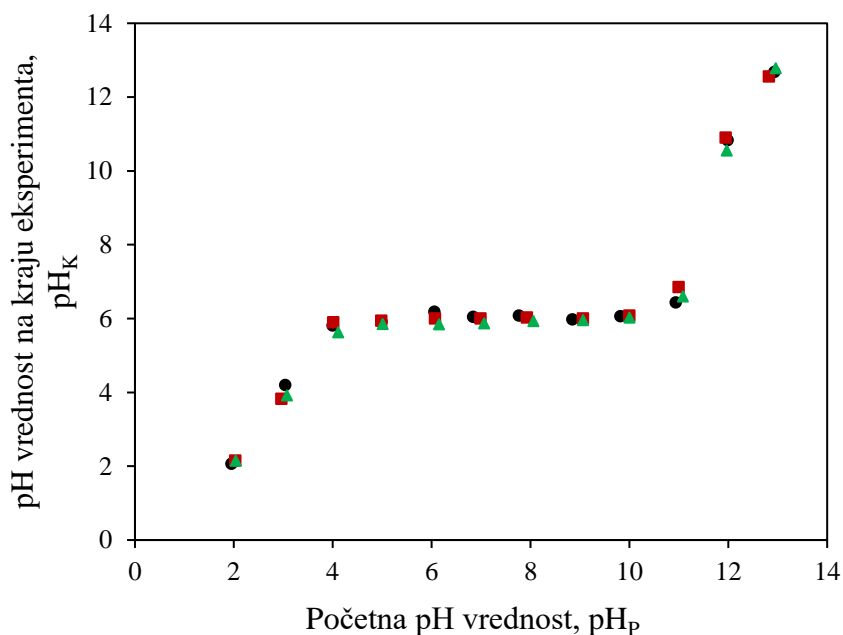
Ukupno naelektrisanje površine bisorbenta može imati veoma veliki uticaj na odigravanje procesa biosorpcije (Fiol i Villaescusa, 2009) pa je stoga određivanje tačke nultog naelektrisanja veoma značajno. Tačka nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) je pH vrednost sredine pri kojoj je površina biosorbenta neutralna (nulto naelektrisana), tj. pH vrednost pri kojoj je količina pozitivno naelektrisanih čestica na površini biosorbenta jednaka količini negativno naelektrisanih čestica. Pri pH vrednostima nižim od pH_{PZC} površina biosorbenta je pozitivno naelektrisana i ima afinitet ka interakciji sa negativno naelektrisanim jonima. Pri pH vrednostima višim od pH_{PZC} površina biosorbenta je negativno naelektrisana i ima afinitet ka interakciji sa pozitivno naelektrisanim jonima (joni metala) (Gulcovski i sar, 2008).

U ovom radu određena je pH_{PZC} za uzorke KS i OK pri različitim koncentracijama elektrolita KNO_3 . Na slikama 17 i 18 prikazani su dobijeni rezultati u obliku krive zavisnosti $pH_K = f(pH_P)$ za KS i OK, respektivno. Platoi na krivama odgovaraju vrednostima pH_{PZC} . Kao što se može videti, pH_{PZC} iznose $6,0 \pm 0,1$ za KS i $5,71 \pm 0,1$ za OK (Petrović i sar., 2016a).

Određivanje tačke nultog naelektrisanja kukuruzne svile

Sa slike 17 se može uočiti da kod KS sa povećanjem početne pH vrednosti rastvora (pH_P) do vrednosti $4,0 \pm 0,1$ dolazi do povećanja pH vrednosti na kraju procesa (pH_K) nakon čega sa daljim povećanjem pH_P do $10,0 \pm 0,1$ nema promene vrednosti pH_K i u tom pH intervalu prožima se plato krivih. Ovaj plato u intervalu od $4,0$ do $10,0 \pm 0,1$ označava opseg pH vrednosti pri kojima je površina KS neutralna i ponaša se kao pufer što znači da pri tim pH vrednostima (od $4,0$ do $10,0 \pm 0,1$) dodavanje H^+ i OH^- jona ne utiče na promenu vrednosti pH_K (Čerović i sar., 2007). Sa povećanjem pH_P preko $10,0 \pm 0,1$ dolazi do naglog povećanja pH_K . Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da je površina KS pozitivno naelektrisana pri $pH < 4,0 \pm 0,1$, neutralna u intervalu pH vrednosti od $4,0$ do $10,0 \pm 0,1$ i negativno naelektrisana pri $pH > 10,0 \pm 0,1$. Ovi rezultati ukazuju da bi najefkasnija interakcija između jona metala i površine KS bila pri $pH > 10,0 \pm 0,1$ (pH

vrednost na kojima je površina negativno naelektrisana). Međutim, eksperimentalni rezultati su ukazali da uklanjanje jona Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na KS dostiže svoj maksimum pri $pH_P = 5,0 \pm 0,1$ (poglavlje 4.2.1.). Takođe, bitno je napomenuti da eksperimenti nisu rađeni na pH vrednostima većim od $6,0 \pm 0,1$ kako bi se sprečila precipitacija jona metala u obliku hidroksida (slike 1 – 3). Budući da pH od $5,0 \pm 0,1$ odgovara pH vrednosti pri kojoj je površina KS neutralna (slika 17), može se pretpostaviti da prilikom biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na površinu KS sile elektrostatičkog privlačenja nemaju udela u vezivanju jona ovih metala (Fiol i Villaescusa, 2009).

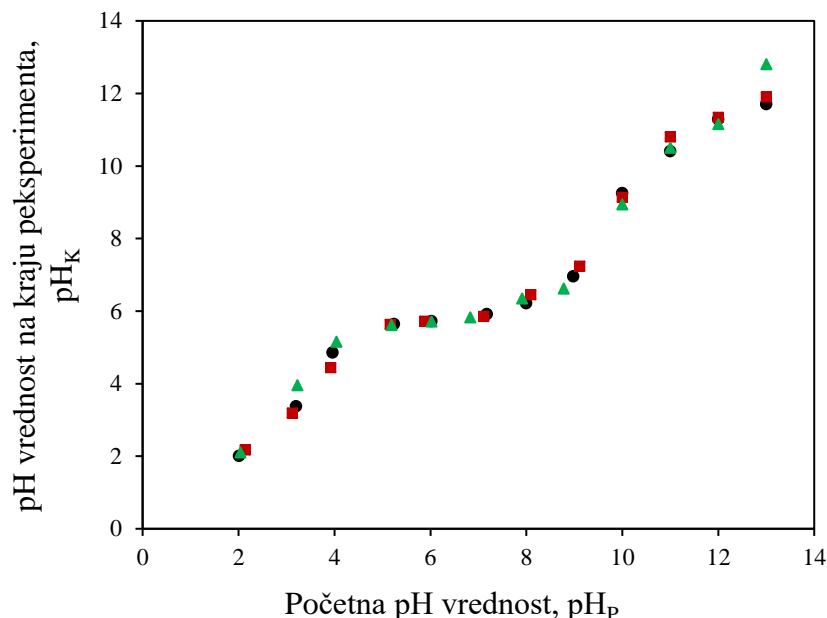


Slika 17. Promena pH_K u funkciji promene pH_P za KS pri različitim jonskim jačinama KNO_3 : (●) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (■) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ i (▲) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

Određivanje tačke nultog naelektrisanja oklaska kukuruza

Kada je reč o uzorku OK situacija je malo drugačija. Sa slike 18 se može uočiti da sa porastom pH_P do vrednosti $4,0 \pm 0,1$ dolazi do povećanja pH_K nakon čega krive formiraju plato. Plato krivih se prožima u uskom intervalu pH vrednosti i to od $4,0$ do $7,0 \pm 0,1$, nakon čega sa povećanjem pH_P raste i pH_K . Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da pH_{PZC} za OK iznosi $5,71 \pm 0,1$. Pri pH vrednostima sredine iznad pH_{PZC} ($pH > 5,71 \pm 0,1$) površina OK je negativno naelektrisana i ima afinitet ka interakciji sa

pozitivno naelektrisanim jonima (katjoni metala), dok je pri $\text{pH} < 5,71 \pm 0,1$ površina OK pozitivno naelektrisana i ima afinitet ka interakciji sa negativno naelektrisanim jonima (anjonima).



Slika 18. Promena pH_K u funkciji promene pH_P za OK pri različitim jonskim jačinama KNO_3 : (●) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (■) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ i (▲) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

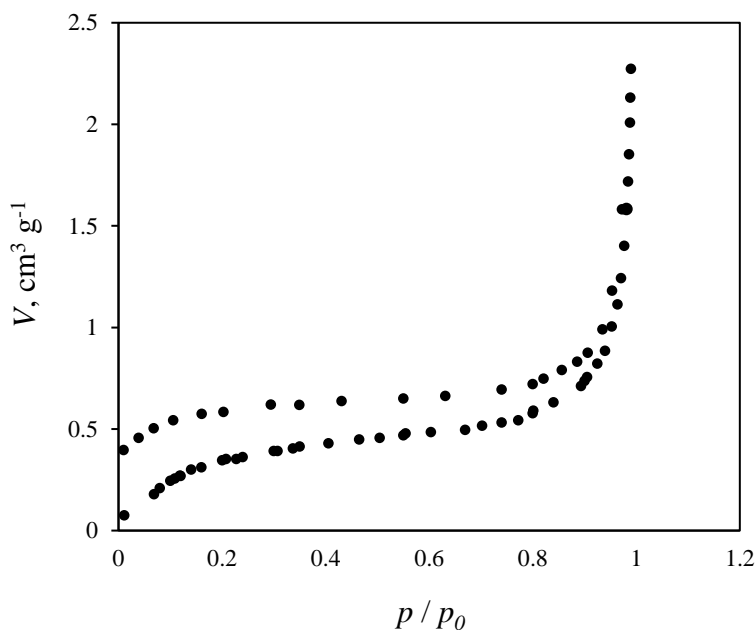
Kao što je već rečeno, eksperimenti određivanja pH_{PZC} rađeni su pri različitim koncentracijama elektrolita KNO_3 . Sa slika 17 i 18 se može uočiti da pH_{PZC} za KS i OK imaju iste vrednosti pri različitim koncentracijama KNO_3 , što znači da ne dolazi do specifične sorpcije K^+ i NO_3^- na površinu KS i OK. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je pH_{PZC} oba biosorbenta nezavisna od jonske jačine rastvora (Milonjić i sar., 1975).

* * *

Određivanje tačke nultog naelektrisanja KS i OK pokazalo je da sile elektrostatickog privlačenja ne učestvuju u vezivanju Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na površinu KS i OK, da jonska jačina rastvora ne utiče na vrednost pH_{PZC} oba biosorbenta i da uzorak KS ima veći puferski kapacitet u odnosu na uzorak OK.

4.1.4. Određivanje specifične površine

Teksturalne karakteristike uzorka KS određene su praćenjem adsorpcije azota u funkciji relativnog pritiska. Adsorpciono – desorpciona izoterma N₂ na KS prikazana je na slici 19.



Slika 19. Adsorpciono – desorpciona izoterma N₂ na KS.

Eksperimentalni rezultati obrađeni su primenom različitih modela. Dobijene preračunate vrednosti teksturalnih parametara za KS prikazane su u tabeli 15 (Petrović i sar., 2016a).

Tabela 15. Teksturalni parametri KS.

Parametar	Vrednost
Specifična površina, S_{BET} (m ² g ⁻¹)	1,3570
Ukupna zapremina pora, V_{TOT} (cm ³ g ⁻¹)	0,0024
Zapremina mezopora, V_{meso} (cm ³ g ⁻¹)	0,0022
Srednji prečnik pora, D_{mean} (nm)	6,5056

Specifična površina KS izračunata na osnovu BET jednačine iznosi 1,357 m² g⁻¹, zapremina mezopora 0,0022 cm³ g⁻¹ dok je vrednost srednjeg prečnika pora 6,5056 nm (tabela 15). Dobijeni rezultati ukazuju da je KS materijal veoma male poroznosti. Niska

vrednost specifične površine KS i mala poroznost su tipične karakteristike lignoceluloznih materijala (Tong i sar., 2011; Ronda i sar., 2013).

Leyva–Ramos sa saradnicima (2012) je u svom istraživanju ispitivao teksturalne osobine oklaska kukuruza. Vrednost specifične površine je manja od $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ što ukazuje da je i oklasak kukuruza materijal male poroznosti. Vrednosti zapremine pora i srednjeg prečnika nisu dati kao rezultat istraživanja jer smatraju da mala vrednosti specifične površine ukazuje na grešku merenja. Upravo iz tih razloga u ovoj studiji nisu određene teksturalne osobine uzorka OK.

* * *

Dobijeni rezultati kao i literaturni podaci ukazuju da su KS i OK materijali male poroznosti.

4.1.5. Diferencijalno – termijska analiza sa termogravimetrijom

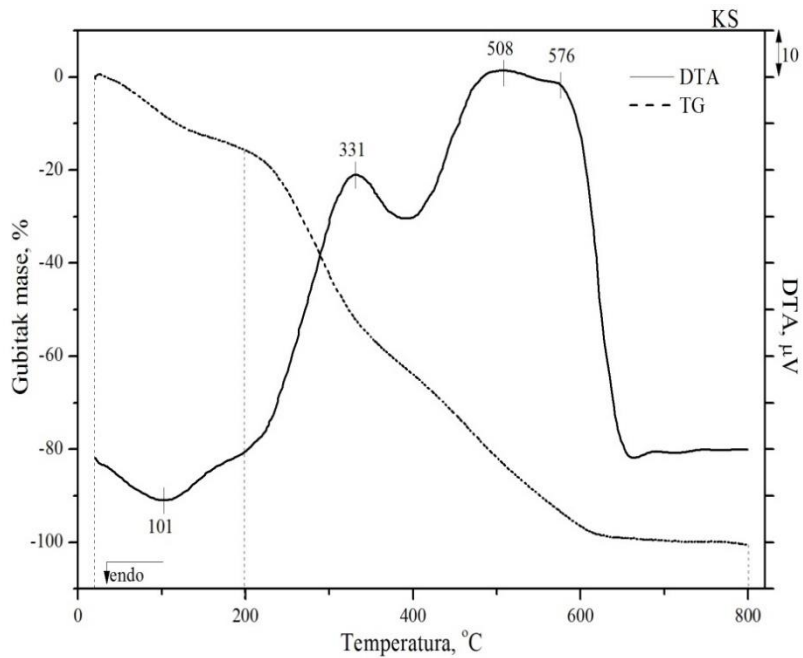
Diferencijalno – termijska analiza sa termogravimetrijom (DTA / TGA) daje bitne informacije o procesu dehidracije, dekompozicije i termijske stabilnosti ispitivanog materijala. Rezultati termogravimetrijske analize prikazani su u tabeli 16 dok su termogravimetrijske (TG) i krive diferencijalno termijske analize (DTA) KS i OK prikazane na slici 20.

Tabela 16. Gubici mase po temperaturnim intervalima za KS i OK.

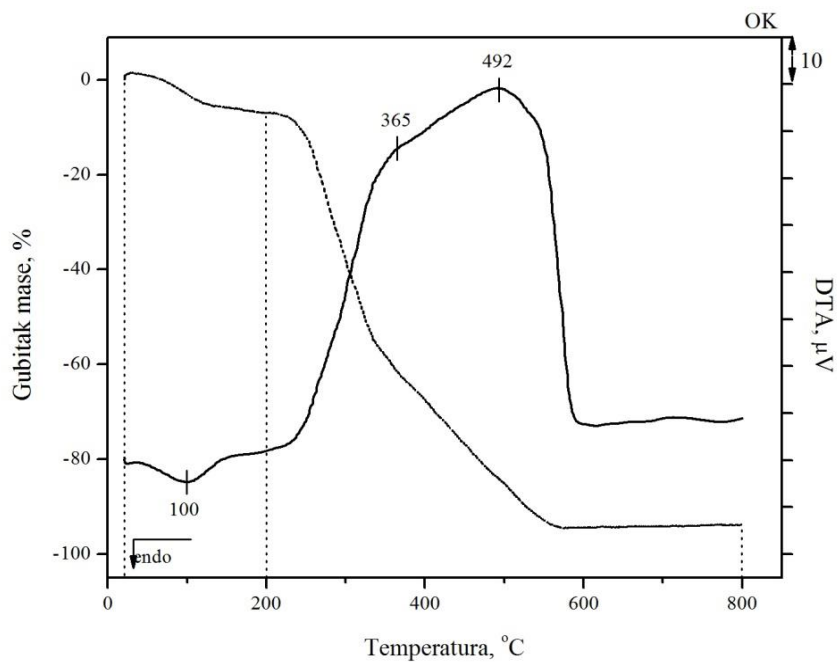
Uzorak	Gubitak mase (%)		
	25 - 200°C	200 - 800°C	25 - 800°C
KS	15,73	84,20	99,93
OK	8,40	87,06	95,46

Na TG krivoj KS i OK uočava se nekontinualni gubitak mase u temperaturnom intervalu od 25 do 800°C. Početni gubitak mase od 15,73 i 8,40 % za uzorak KS i OK, respektivno (tabela 16), potiče od isparavanja vlage i malih organskih molekula. Najveći gubitak mase od 84,20 i 87,06 % za uzorak KS i OK, respektivno, koji potiče od razgradnje

lignoceluloznih komponenti (Williams i Basler, 1993) nalazi se u temperaturnom intervalu od 200 do 800°C. Na temperaturama od preko 650°C nema značajnog gubitka mase kod oba uzorka.



(a)



(b)

Slika 20. TG i DTA krive (a) KS i (b) OK.

Na DTA krivoj uzoraka KS i OK (slika 20) uočava se endotermni pik sa minimumom na 101 i 100°C (za uzorak KS i OK, respektivno) što ukazuje da je došlo do gubitka vode i isparavanja malih organskih molekula (Petrović i sar., 2016). Egzotermni pikovi koji se javljaju na temperaturama preko 150°C povezani su sa oksidacijom i degradacijom prisutnih organskih supstanci. Na osnovu podataka iz literature poznato je da prilikom termičkog tretmana lignoceluloznih materijala prvo dolazi do razgradnje hemiceluloze i početka razgradnje celuloze, zatim do potpune razgradnje celuloze i na kraju lignina koji se sporo i postepeno razlaže (Gracia–Maraver i sar., 2013). Na DTA krivoj KS i OK uočava se egzotermni pik sa maksimumom na 331 i 365°C (za uzorak KS i OK, respektivno) koji odgovara razgradnji hemiceluloze. Egzotermni pik sa maksimumom od 508°C za uzorak KS i 492°C za uzorak OK potiče od razgradnje celuloze i ostataka hemiceluloze, dok egzotermni pik sa maksimumom na 576°C za uzorak KS potiče od razgradnje lignina i ostataka celuloze. Za uzorak OK egzotermni pik na 492°C ukazuje i na razgradnju lignina (Petrović i sar., 2016b).

Takođe, širi pikovi iznad 150°C za uzorak KS ukazuju na otežanu razgradnju komponenti i njegovu veću termičku stabilnost u odnosu na uzorak OK.

* * *

Na osnovu TGA / DTA analize može se zaključiti da se degradacija uzoraka KS i OK dešava u više faza. Karakteristični pikovi ukazuju da prvo dolazi do isparavanja vode, zatim do razgradnje hemiceluloze i celuloze i na kraju do degradacije lignina. Komponente u uzorku KS se otežano razgrađuju što ukazuje da uzorak KS ima veću termičku stabilnost u odnosu na uzorak OK.

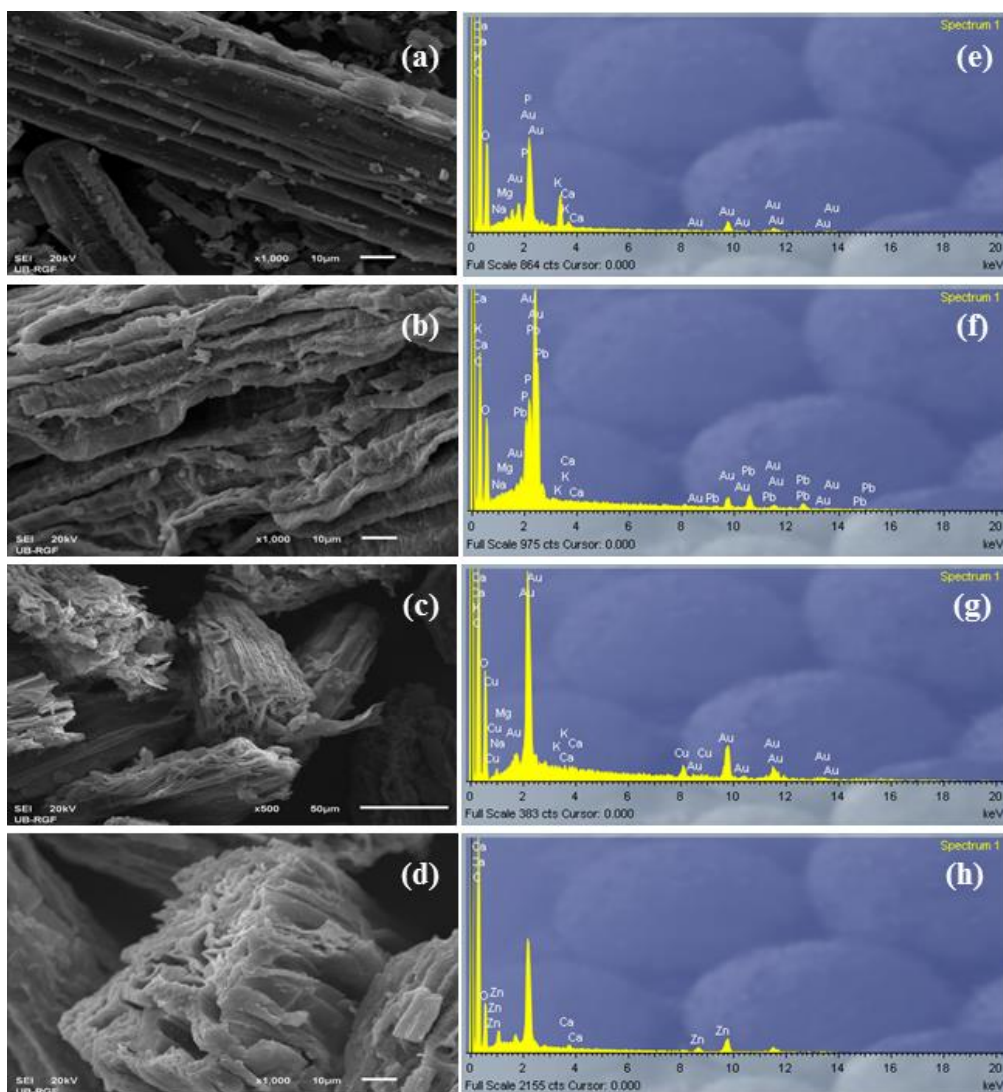
4.1.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energijsko – disperzivnom rendgenskom spektroskopijom

U cilju ispitivanja morfoloških karakteristika uzoraka KS i OK kao i promena koje nastaju kao rezultat interakcije sa jonima metala urađena je skenirajuća elektronska mikroskopija sa energijsko – disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM–EDX) pre i nakon biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona. Mikrografski snimci, sa odgovarajućim uvećanjem i EDX dijagrami KS i OK prikazani su na slikama 21 i 22, respektivno (Petrović i sar., 2015; Petrović i sar., 2016a).

Tumačenje rezultata SEM – EDX analize kukuruzne svile

Kao što se može uočiti sa slike 21 a, spektroskopska analiza je pokazala da uzorak KS ima neravnomernu strukturu sa velikim brojem kanala i šupljina nepravilne orijentacije. Takođe, može se uočiti da KS ima malu poroznost što je karakteristično za prirodne biomaterijale (Tong i sar, 2011; Ronda i sar., 2013) i u saglasnosti je sa BET analizom (poglavlje 4.1.4.). Međutim, zahvaljujući velikom broju mikro – pora i šupljina, veći je broj mesta vezivanja a takođe je omogućeno i bolje kretanje rastvora kroz strukturu KS što pospešuje unutrašnju difuziju jona metala a samim tim bolju adsorpciju i njihovo bolje uklanjanje iz rastvora.

Vezivanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona za aktivne centre KS doprinelo je promeni nekih morfoloških karakteristika ispitivanog materijala. Ako se uporede mikrografski snimci KS pre i nakon biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona (slika 21 (a) – (d)) može se uočiti da je došlo do raslojavanja KS, tj. ivice kanala i šupljina dobile su nepravilniji oblik. Do sličnih saznanja došli su i drugi istraživači (Dembiras i sar., 2004; Chen i sar., 2005; Mitić, 2012). Promene u strukturi KS koje su se desile nakon procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona ukazuju da je usled vezivanja ovih jona metala došlo do izvesnih hemijskih promena na površini KS što je naknadno potvrđeno i FTIR analizom (poglavlje 4.1.7.). Ova ispitivanja su takođe pokazala da se nakon procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na površini KS ne uočavaju vidljivi agregati ovih metala što ukazuje da nije došlo do mikroprecipitacije i da su ravnomerno vezani po celoj površini KS (Allouche i sar., 2011).



Slika 21. SEM mikrografije KS: (a) pre biosorpcije i posle biosorpcije (b) Pb²⁺; (c) Cu²⁺ i (d) Zn²⁺ jona. EDX spektri KS: (e) pre biosorpcije i posle biosorpcije (f) Pb²⁺; (g) Cu²⁺ i (h) Zn²⁺ jona.

Kada se uzmu u razmatranje EDX spektri KS (slika 21 (e) – (h)), može se zaključiti da su C i O dva osnovna elementa u sastavu površine KS. Budući da lignin i celuloza imaju značajnog udela u hemijskoj strukturi KS (poglavlje 4.1.1.), visok sadržaj ugljenika i kiseonika je sasvim očekivan. Pored hemijske analize, visok sadržaj ova dva elementa u uzorku KS potvrđen je i rezultatima elementarne analize (poglavlje 4.1.1.). Sa EDX spektra KS pre procesa biosorpcije jona metala (slika 21 (e)), uočavaju se pikovi većeg intenziteta za Ca, K i P, što ukazuje na njihovu povećanu zastupljenost u KS. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima kvantitativne hemijske analize (tabela 13). Rezultati EDX

analize su takođe pokazali da se nakon vezivanja jona Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na površinu KS intenzitet pikova Ca^{2+} i K^+ značajno smanjuje. Sa druge strane, nakon vezivanja jona ispitivanih metala na EDX spektrima uočavaju se karakteristični pikovi za Pb, Cu i Zn (slika 21 (e) – (h)). Na osnovu ovih zapažanja može se zaključiti da se joni Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} vezuju za površinu KS putem mehanizma jonske izmene sa K^+ i Ca^{2+} jonima (Petrović i sar., 2016a). Nestehiometrijski odnos koncentracija vezanih jona olova, bakra i cinka i izmenjenih jona kalcijuma i kalijuma ukazuje da su pored mehanizma jonske izmene za uklanjanje jona metala iz vodenog rastvora upotrebom KS odgovorni i neki drugi mehanizmi (tabela 17).

Tabela 17. Semikvantitativni sastav površine KS dobijen EDX analizom.

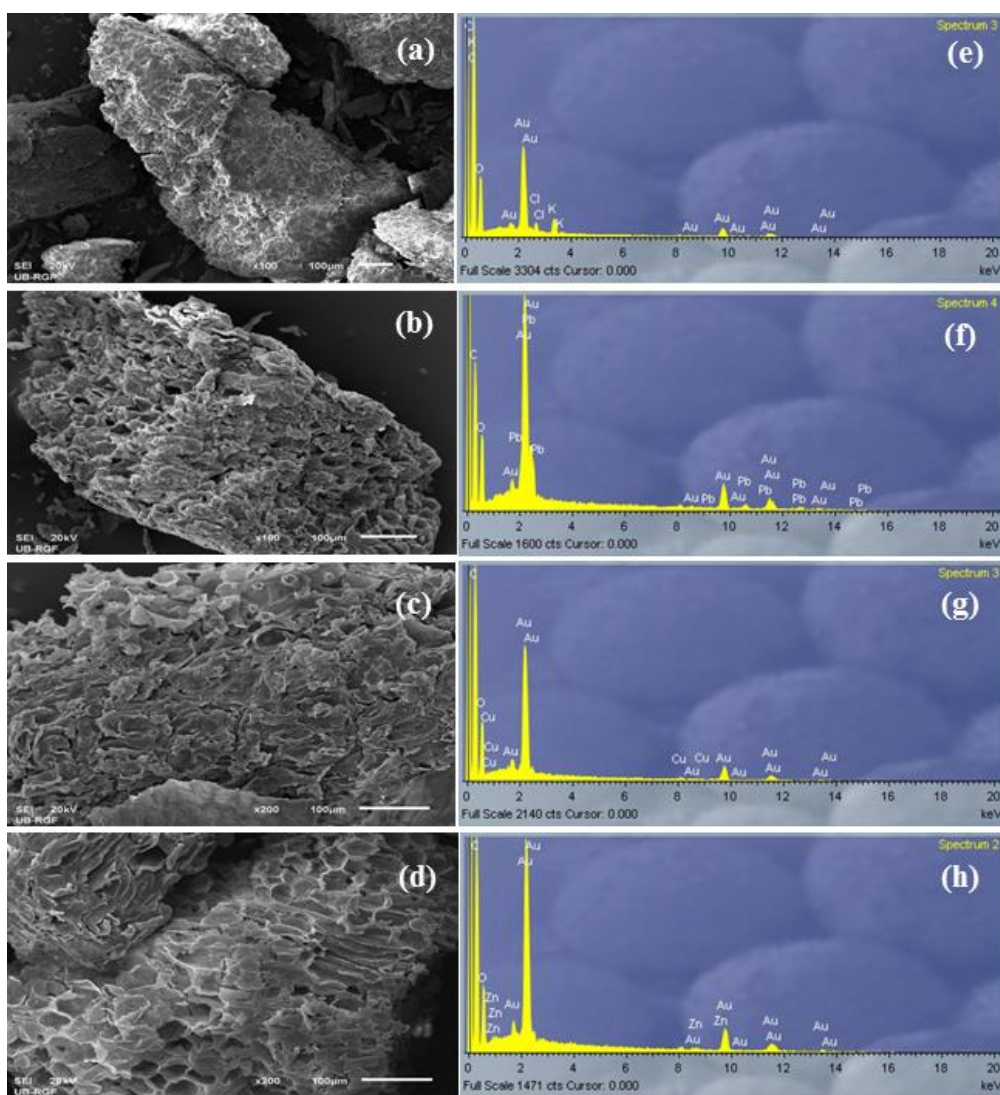
Element	KS	KS-Pb	KS-Cu	KS-Zn
	Sadržaj (%)			
C	51,49	44,31	52,97	47,07
O	44,07	31,75	43,52	30,38
Na	0	0	0	0
Mg	0,28	0	0	0
K	3,13	0	0	0
Ca	0,15	0	0	0,4
Pb	–	22,62	–	–
Cu	–	–	3,52	–
Zn	–	–	–	2,15

Milojković i saradnici, 2014 su ispitujući proces biosorpcije Pb^{2+} jona na vodenom korovu *Myriophyllum spicatum* na osnovu EDX spektra utvrdili da dolazi do izmene Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ i Na^+ jona sa jonima olova. Do sličnih rezultata došli su Mitić– Stojanović i sar., 2011.

Tumačenje rezultata SEM – EDX analize oklaska kukuruza

Na osnovu izgleda SEM mikrografa OK pre procesa biosorpcije (slika 22 (a)) može se zaključiti da je površina ovog materijala nepravilnog oblika sa šupljinama u strukturi. Šupljikava struktura je pogodna za difuziju jona prilikom njihove adsorpcije na površinu OK. Kada se uporede mikrografski snimci OK pre i nakon procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+}

i Zn^{2+} jona, može se uočiti da je usled vezivanja jona ovih metala za površinu OK došlo do raslojavanja površinske strukture uzorka što je prouzrokovano izvesnim hemijskim promenama nastalim tokom procesa biosorpcije. Takođe, na SEM mikrografima (slika 22 (b) – (d)) se ne uočavaju agregati olova, bakra i cinka što ukazuje da nije došlo do taloženja ovih metala na površini OK.



Slika 22. SEM mikrografije OK: (a) pre biosorpcije i posle biosorpcije (b) Pb^{2+} ; (c) Cu^{2+} i (d) Zn^{2+} jona. EDX spektri OK: (e) pre biosorpcije i posle biosorpcije (f) Pb^{2+} ; (g) Cu^{2+} i (h) Zn^{2+} jona.

Sa EDX spektra (slika 22 (e)), može se uočiti da se u strukturi OK nalaze pretežno C, O i K što je u saglasnosti sa hemijskom analizom (tabela 13). Nakon biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u EDX spektru karakteristični pik K^+ jona nestaje dok se pojavljuju

karakteristični pikovi za Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jone (Slika 22 (f) – (h)). Ova pojava ukazuje da je prilikom procesa biosorpcije došlo do izmene K^+ jona sa OK sa Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jonima iz rastvora (Petrović i sar., 2016b). Nestehiometrijski odnos koncentracija vezanih jona olova, bakra i cinka i izmenjenih jona kalijuma ukazuje da su pored mehanizma jonske izmene za uklanjanje jona metala iz vodenog rastvora uoptrebom OK odgovorni i neki drugi mehanizmi (Tabela18).

Tabela 18. Semikvantitativni sastav površine OK dobijen EDX analizom.

Element	OK	OK-Pb	OK-Cu	OK-Zn
	Sadržaj (%)			
C	59,82	54,05	59,15	57,47
O	38,30	37,23	36,70	38,10
Na	0	0	0	0
Mg	0	0	0	0
K	1,17	0	0	0
Ca	0	0	0	0
Pb	–	3,66	–	–
Cu	–	–	4,17	–
Zn	–	–	–	1,12

* * *

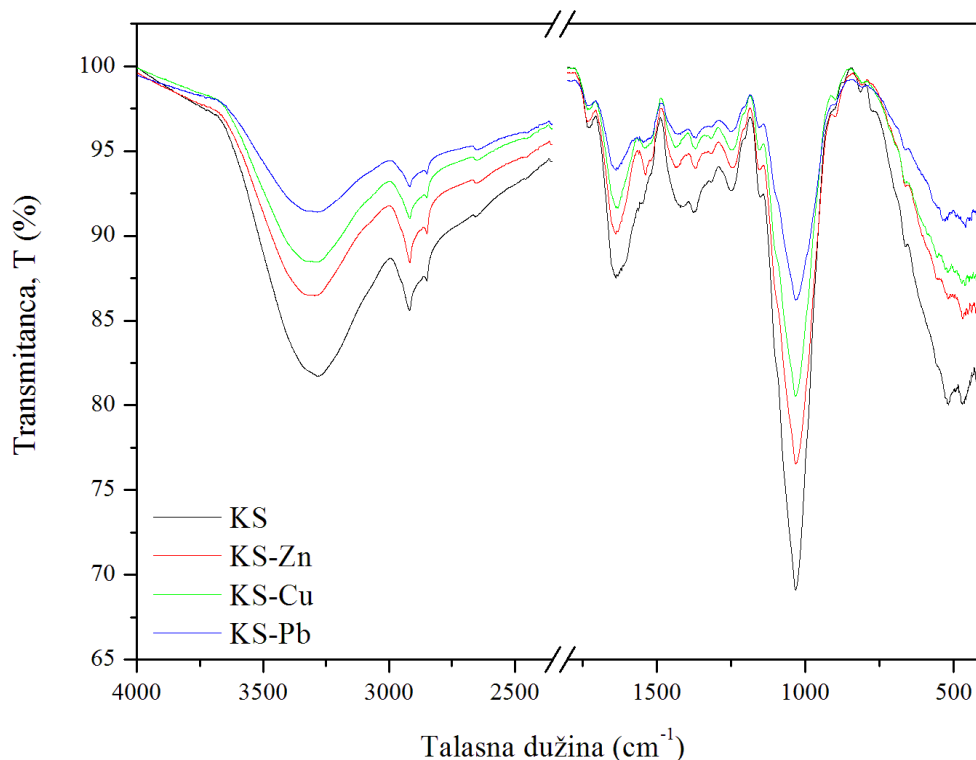
Razlike u morfološkoj strukturi KS i OK koje se uočavaju nakon vezivanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona ukazuju da je došlo do hemijskih promena na KS i OK nastalih prilikom biosorpcije jona metala. Smanjenje intenziteta pika Ca^{2+} i K^+ kao i pojava karakterističnih pikova za Pb, Cu i Zn nakon vezivanja jona metala ukazuje da je mehanizam jonske izmene odgovoran za uklanjanje jona ispitivanih metala iz vodenog rastvora upotrebom KS. Takođe, smanjenje intenziteta pika K^+ kao i pojava karakterističnih pikova za Pb, Cu i Zn nakon vezivanja jona metala na OK ukazuje da je mehanizam jonske izmene odgovoran za uklanjanje jona ispitivanih metala iz vodenog rastvora. Nestehiometrijski odnos koncentracija vezanih jona metala iz rastvora i otpuštenih katjona sa površine KS i OK ukazuje da se tokom procesa biosorpcije pored mehanizma jonske izmene odigravaju i drugi mehanizmi. Veći sadržaj vezanih jona metala na površini ukazuje da KS ima veći afinitet i bolje adsorpcione karakteristike u odnosu na OK.

4.1.7. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

FTIR analiza uzoraka KS i OK izvršena je pre i nakon uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora. Na osnovu rezultata analize identifikovane su funkcionalne grupe prisutne na površini KS i OK, uočene su promene koje nastaju prilikom biosorpcije jona ispitivanih metala i registrovane su funkcionalne grupe koje su odgovorne za vezivanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona. Spektri u oblasti talasnih dužina $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ pre i nakon procesa biosorpcije jona metala na KS i OK prikazani su na slikama 23 i 24, respektivno.

Tumačenje rezultata FTIR analize kukuruzne svile

U infracrvenom spektru KS zapažaju se pikovi karakteristični za biomaterijale (slika 23). Široki intenzivni pik na 3287 cm^{-1} potiče od valencione vibracije O–H grupe (Tong i sar., 2011) koje se obično javljaju u opsegu talasnih dužina od 3200 do 3600 cm^{-1} . Pikovi na 2918 i 2850 cm^{-1} pripadaju simetričnim ili asimetričnim valencionim vibracijama –CH grupe koje potiču od alifatičnih kiselina (Pujol i sar., 2013). Oštar pik na 1732 cm^{-1} pripada valencionoj vibraciji –C=O veze koja se pripisuje karboksilnoj kiselini ili njenim estrima (Lyman i sar., 2003; Tong i sar., 2011) dok pik na 1637 cm^{-1} pripada karbonilnoj grupi karboksilnih kiselina (Pavia i sar., 1996; Jacques i sar., 2007). Pik koji se uočava na 1546 cm^{-1} pripada amid II vezi proteinskog peptidnog lanca (Yee i sar., 2005) a pik na 1420 cm^{-1} potiče od valencionih vibracija C=C veze aromatičnog prstena koji ulazi u sastav lignina (Martinez i sar., 2006; Pehlivan i sar., 2009; Ozcimen i Ersoy–Meriçboyu, 2010). Na 1376 cm^{-1} uočava se pik koji potiče od CH_3 deformacije i O–H grupe (Chen i sar., 2010). Pik na 1250 cm^{-1} potiče od valencionih C–O vibracija, dok pik na 1150 cm^{-1} pripada valencionoj vibraciji C–O–C grupe (Akar i sar., 2013). Jasan pik koji se uočava na 1032 cm^{-1} takođe potiče od valencionih C–O vibracija, a slični talasni brojevi karakterišu i C–N valencione vibracije (Blázquez i sar., 2011).



Slika 23. FTIR spektri KS pre i posle biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.

U FTIR spektrima KS pre i nakon vezivanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona (slika 23) uočavaju se značajne promene. Naime, nakon biosorpcije jona ispitivanih metala došlo je do smanjenja intenziteta i blagog pomeranja položaja pojedinih pikova na spektru (tabela 19). Do smanjenja intenziteta pikova dolazi usled građenja hemijskih veza između jona metala i funkcionalnih grupa (Ashkenazy i sar., 1997; Chen i sar., 2010). Što je veći afinitet jona metala ka aktivnim centrima (funkcionalnim grupama) na površini biosorbenta, veće je smanjenje intenziteta pika. Sa spektra se može uočiti da smanjenje intenziteta pikova raste u nizu $\text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ i ukazuje da KS ima najveći afinitet da za sebe veže Pb^{2+} , zatim Cu^{2+} i na kraju Zn^{2+} jon. Sa FTIR spektara može se uočiti da nakon procesa biosorpcije Pb^{2+} dolazi do smanjenja intenziteta svih pikova kao i do pomeranja pikova koji odgovaraju hidroksilnoj grupi a nalaze se na 3287 i 1376 cm^{-1} i pika na 1150 cm^{-1} koji potiče od C–O–C grupe. Kada se posmatraju FTIR spektri pre i nakon vezivanja Cu^{2+} i Zn^{2+} jona, uočava se nešto manja promena intenziteta pikova u odnosu na pikove nakon vezivanja Pb^{2+} jona. Ako se razmatra promena položaja, može se uočiti da vezivanje Cu^{2+} i Zn^{2+} dovodi do pomeranja pikova na 3285 , 1546 , 1420 , 1376 ,

1150 cm⁻¹. Najveće pomeranje registrovano je kod pikova na 3285 i 1420 cm⁻¹ koji potiču od hidroksilne grupe i C=C veze aromatičnog prstena, respektivno.

Tabela 19. Položaj pikova u FTIR spektrima KS pre i nakon biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona.

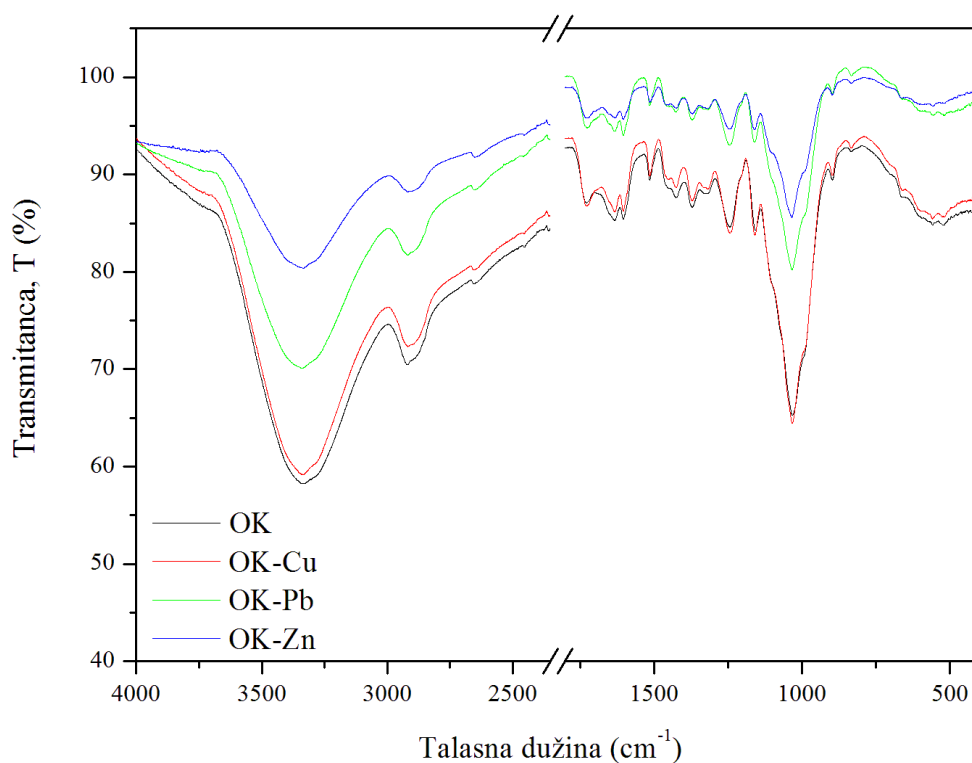
Talasna dužina (cm ⁻¹)			
KS	KS-Pb	KS-Cu	KS-Zn
3285	3331	3293	3296
2918	2918	2918	2917
2850	2850	2850	2850
1733	1733	1733	1733
1637	1637	1637	1637
1546	1546	1541	1537
1420	1420	1437	1432
1376	1370	1370	1370
1250	1250	1247	1243
1150	1155	1154	1154
1032	1032	1032	1032

Promene u FTIR spektrima nastale nakon procesa biosorpcije pripisuju se građenju veza između Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona i aktivnih funkcionalnih grupa na KS putem mehanizma jonske izmene, kompleksacije ili kombinacijom ova dva mehanizma (Aziz i sar., 2009; Iqbal i sar., 2009; Chen i sar., 2010).

Tumačenje rezultata FTIR analize oklaska kukuruza

Infracrveni spektar OK ukazuje na visok sadržaj –COOH i –OH grupa u ovom materijalu (slika 24). Hidroksilna grupa koja potiče od karboksilne grupe iz celuloze i lignina uočava se kao široki intenzivni pik na 3342 cm⁻¹ (Tong i sar., 2011). Pik koji se javlja na 2920 cm⁻¹ pripada simetričnim ili asimetričnim valencionim vibracijama –CH grupe koje potiču od alifitčnih kiselina (Pujol i sar., 2013), dok pik na 1728 cm⁻¹ pripada valencionoj vibraciji –C=O veze koja se pripisuje karboksilnoj grupi (Lyman i sar., 2003; Tong i sar., 2011). Takođe, pik na 1633 cm⁻¹ pripada valencionoj vibraciji –C=O koja se pripisuje karbonilnoj grupi karboksilnih kiselina (Pavia i sar., 1996; Jacques i sar., 2007). Pik koji

se uočava na 1605 cm^{-1} pripada valencionoj vibraciji C=C veze dok pik na 1514 cm^{-1} ukazuje na prisustvo C=C veze aromatičnog prstena. Pik na 1425 cm^{-1} potiče od C–O veze prisutne u karboksilnoj grupi, dok pikovi koji se javljaju između 1371 cm^{-1} i 1032 cm^{-1} potiču od C–O grupe iz fenola. Intenzivan pik koji se uočava na 1032 cm^{-1} potiče od valencionih C–O vibracija karboksilnih kiselina i alkohola (Guibaud i sar., 2003).



Slika 24. FTIR spektri OK pre i posle biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.

U FTIR spektrima OK pre i nakon vezivanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona (slika 24) takođe se uočavaju promene. Kao i kod KS, nakon vezivanja jona ispitivanih metala došlo je do smanjenja intenziteta i blagog pomeranja položaja pojedinih pikova na spektru (tabela 20) usled građenja hemijskih veza između jona metala i funkcionalnih grupa prisutnih na površini OK (Ashkenazy i sar., 1997; Chen i sar., 2010). Na osnovu smanjenja intenziteta pika na FTIR spektru, može se zaključiti da afinitet OK prema ispitivanim jonima metala raste u sledećem nizu: $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$ što ukazuje da OK ima najveći afinitet ka vezivanju Zn^{2+} jona a najmanji ka vezivanju Cu^{2+} jona. Sa FTIR spektara se takođe može uočiti da nakon procesa biosorpcije Zn^{2+} i Pb^{2+} jona dolazi do značajnijeg smanjenja intenziteta većine pikova kao i do pomeranja pikova koji se javljaju na 3342 , 2920 , 1728 , 1633 , 1157 i 1032 cm^{-1} . Nakon vezivanja Cu^{2+} jona na OK takođe dolazi do smanjenja

intenziteta pikova ali ne u tolikoj meri kao u slučaju vezivanja Zn^{2+} i Pb^{2+} jona. Takođe, dolazi do pomeranja pikova na 3342, 2920 i 1157 cm^{-1} (Petrović i sar., 2016b).

Tabela 20. Položaj pikova u FTIR spektrima OK pre i nakon biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona.

Talasna dužina (cm^{-1})			
OK	OK-Pb	OK-Cu	OK-Zn
3342	3343	3336	3335
2920	2918	2918	2919
1728	1725	1728	1725
1633	1632	1633	1631
1604	1604	1604	1604
1514	1514	1514	1514
1425	1425	1425	1425
1371	1371	1371	1371
1244	1244	1244	1244
1157	1161	1159	1161
1032	1034	1032	1034

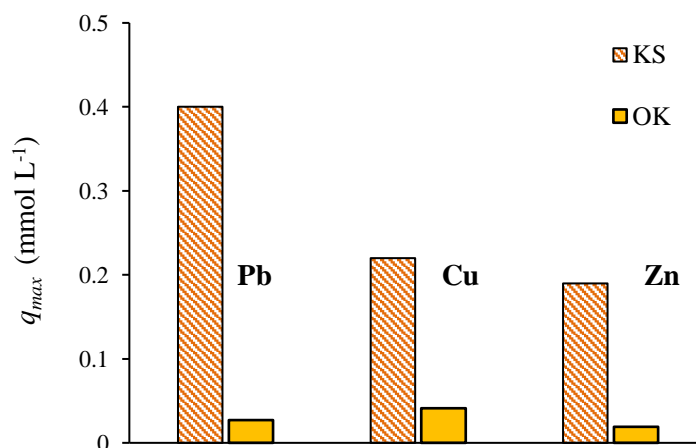
Promene nastale u FTIR spektrima OK nakon procesa biosorpcije jona metala pripisuju se građenju veza između Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona i aktivnih funkcionalnih grupa na OK putem mehanizma jonske izmene, kompleksacije ili kombinacijom ova dva mehanizma (Aziz i sar., 2009; Iqbal i sar., 2009; Chen i sar., 2010).

* * *

Na osnovu FTIR spektara KS i OK može se zaključiti da nakon procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS i OK dolazi do promene intenziteta i pomeranja nekih pikova, što ukazuje da je vezivanje jona metala uslovljeno mehanizmom jonske izmene, hemisorpcije ili kombinacijom oba mehanizma. Afinitet KS ka vezivanju jona metala opada u sledećem nizu: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ dok afinitet OK ka vezivanju jona metala opada u sledećem nizu: $Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$.

4.2. UKLANJANJE JONA METALA IZ NJIHOVIH VODENIH RASTVORA U ŠARŽNOM SISTEMU

Rezultati dobijeni karakterizacijom KS i OK (poglavlje 4.1.) ukazuju da ova dva biomaterijala imaju različite afinitete ka vezivanju jona metala iz vodenih rastvora i nagoveštavaju da će KS imati bolje adsorpcione karakteristike u odnosu na OK. Kako bi se potvrdili prethodno dobijeni rezultati, izvršena su preliminarna ispitivanja biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora na KS i OK. Eksperiment je rađen pri identičnim operativnim uslovima ($\text{pH } 5,0 \pm 0,1$; $t = 120 \text{ min}$; sobna temperatura) pri različitim koncentracijama Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u rastvoru (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 i 3,0 mmol L^{-1}). Maksimalne vrednosti biosorpcionih kapaciteta dobijene su primenom Lengmirovog modela (jednačina (1)) na eksperimentalne rezultate. Usporedna analiza dobijenih vrednosti maksimalno adsorbovane količine jona ispitivanih metala na KS i OK prikazana je grafički na slici 25.



Slika 25. Maksimalno adsorbovane količine Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na KS i OK ($\text{pH } 5,0 \pm 0,1$; $m = 0,05\text{g}$; $V = 50 \text{ mL}$; $t = 120 \text{ min}$; sobna temperatura).

Dobijeni rezultati (tabela 21) ukazuju da KS ima sposobnost da na svoju površinu veže veću količinu Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenog rastvora u odnosu na OK. Na osnovu

visokih vrednosti adsorpcijskih kapaciteta zaključuje se da KS ima dobre adsorpcijske karakteristike i da se može kao takav koristiti za efikasno uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora. Sa druge strane, niske vrednosti adsorpcijskih kapaciteta Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona ukazuju da OK ima loše adsorpcijske karakteristike i da je za efikasnije uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora neophodna neka vrsta modifikacije, što dodatno otežava i poskupljuje proces biosorpcije.

Tabela 21. Maksimalne adsorbovane količine Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na KS i OK.

Uzorak	q_{max} (mmol L ⁻¹)		
	Pb	Cu	Zn
KS	0,400	0,220	0,190
OK	0,027	0,041	0,019

* * *

Na osnovu preliminarne uporedne analize ustanovljeno je da uzorak KS ima veći afinitet ka vezivanju jona ispitivanih metala, a samim tim i bolje adsorpcijske karakteristike u odnosu na uzorak OK. Za sva dalja ispitivanja procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u ovoj doktorskoj disertaciji biće korišćen uzorak KS.

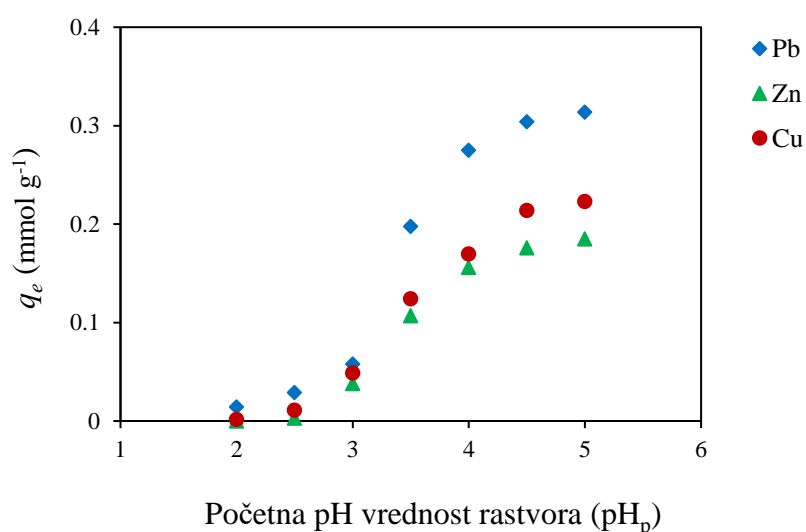
4.2.1. Ispitivanje uticaja pH vrednosti na proces uklanjanja jona metala iz njihovih vodenih rastvora

Kao što je već spomenuto, pH vrednost rastvora je veoma bitan parametar kada je proces biosorpcije jona metala u pitanju. pH vrednost utiče kako na površinsko naelektrisanje biosorbenta tako i na hemijski oblik jona metala prisutnog u rastvoru. Može se zaključiti da afinitet i vrsta interakcija između biosorbenta i jona metala u rastvoru dosta zavisi od pH vrednosti sredine.

Kao što je prikazano na slikama 1 – 3 joni olova, bakra i cinka mogu postojati u različitim jonskim oblicima u zavisnosti od pH vrednosti sredine (M^{2+} , $M(OH)^+$, $M(OH)_2$ i $M(OH)_3$). Budući da je najveća pokretljivost i biodostupnost jona metala kada se nalazi

u obliku M^{2+} (Stouthart i sar., 1994) i kako bi se izbeglo formiranje i precipitacija Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u obliku hidroksida, u ovom radu biosorpcioni eksperimenti su izvođeni na pH vrednostima $< 5,0 \pm 0,1$.

Zavisnost količine adsorbovanih Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS u odnosu na početnu pH vrednost sredine prikazana je na slici 26. Eksperimenti su rađeni pri različitim početnim pH vrednostima rastvora u intervalu od 2,0 do $5,0 \pm 0,1$ (pri početnoj koncentraciji M^{2+} od $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$). Kao što se može uočiti sa slike 26, količina adsorbovanih M^{2+} jona se povećava sa povećanjem pH vrednosti rastvora.



Slika 26. Uticaj pH vrednosti na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom KS ($C_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $t = 120 \text{ min}$; sobna temperatura).

U intervalu pH vrednosti od $2,0$ do $3,0 \pm 0,1$ količina uklonjenih jona metala (q_e) se ne menja značajnije. Pri nižim pH vrednostima veći je sadržaj H^+ jona koji su u konkurenciji sa Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jonima za mesta vezivanja. Budući da su H^+ joni lako pokretljivi i imaju veliki afinitet ka vezivanju za aktivne centre na biosorbentu oni će se prvenstveno adsorbovati u odnosu na jone metala. Takođe, pri nižim pH vrednostima, funkcionalne grupe biosorbenta bivaju protonovane pa samim tim nemaju afinitet za interakciju sa jonima metala. Smatra se da je upravo iz ovih razloga mala količina adsorbovanih Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS pri nižim pH vrednostima rastvora (Sag i sar., 1998; Inglezakis i sar., 2003; Khoramzadeh i sar., 2013).

Sa povećanjem pH vrednosti rastvora, smanjuje se sadržaj H^+ jona pri čemu Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} joni postaju konkurenti za aktivne centre na površini KS, što se može uočiti i sa slike 26, gde u pH intervalu od 3,0 do $4,0 \pm 0,1$ količina adsorbovanih jona značajno raste. Daljom promenom pH vrednosti, adsorpcija Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona dostiže svoj maksimum u intervalu od 4,5 do $5,0 \pm 0,1$. Eksperimenti nisu rađeni pri $pH > 5,0 \pm 0,1$ kako bi se izbeglo taloženje $M(OH)_2$, budući da bi formiranje hidroksida metala bio dominantan proces koji bi uticao na smanjenje količine M^{2+} jona u rastvoru i davao lažnu sliku kada je proces biosorpcije metala u pitanju (Farooq i sar., 2010).

* * *

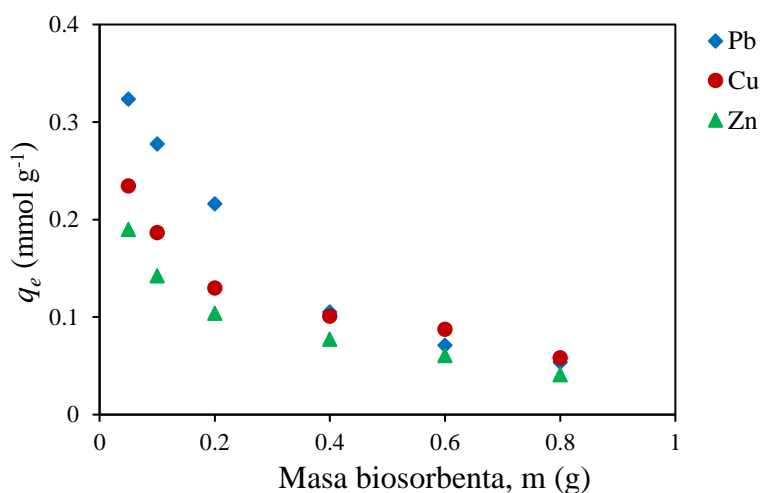
Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem uticaja pH vrednosti na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora, može se zaključiti da je pH vrednost od $5,0 \pm 0,1$ odabrana za sva dalja ispitivanja jer je pri toj pH vrednosti maksimalna adsorpcija jona metala iz vodenih rastvora, kompeticija između H^+ i M^{2+} jona je minimalna i odabrana pH vrednost je niža od pH vrednosti pri kojoj dolazi do formiranja hidroksida metala.

4.2.2. Ispitivanje uticaja mase biosorbenta na proces uklanjanja jona metala iz njihovih vodenih rastvora

Kako bi se utvrdila masa KS pri kojoj je količina adsorbovanih jona olova, bakra i cinka najveća, biosorpcioni eksperimenti su izvođeni pri različitim masama KS u opsegu od 0,05 do 0,8 g u 50 mL rastvora ispitivanih metala. Eksperimenti su urađeni pri koncentraciji Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona od $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH 5,0 \pm 0,1$ tokom 120 min na sobnoj temperaturi. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 27 (Petrović i sar., 2016a).

Kao što se može zapaziti (slika 27), povećanje mase KS u biosorpcionom sistemu uzrokuje smanjenju količine adsorbovanih jona olova, bakra i cinka (Petrović i sar., 2016a). Ova pojava se može objasniti na dva načina. Kao prvo, što je veća količina KS veća je verovatnoća da će doći do sudara između čestica biosorbenta, a to može prouzrokovati njihovu agregaciju i taloženje. Samim tim, specifična površina biosorbenta

će se smanjiti što uzrokuje smanjenje broja aktivnih mesta vezivanja i mogućnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora (Nadeem i sar., 2008; Li i sar., 2011; Zhang i sar., 2011). Sa druge strane, sa povećanjem količine KS povećava se broj mesta vezivanja više nego što je potrebno za adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz rastvora, usled čega se smanjuje vrednost biosorpcionog kapaciteta M^{2+} jona (Chen i sar., 2011).



Slika 27. Uticaj mase biosorbenta na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom KS ($C_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH = 5,0 \pm 0,1$; $V = 50 \text{ mL}$; $t = 120 \text{ min}$; sobna temperatura).

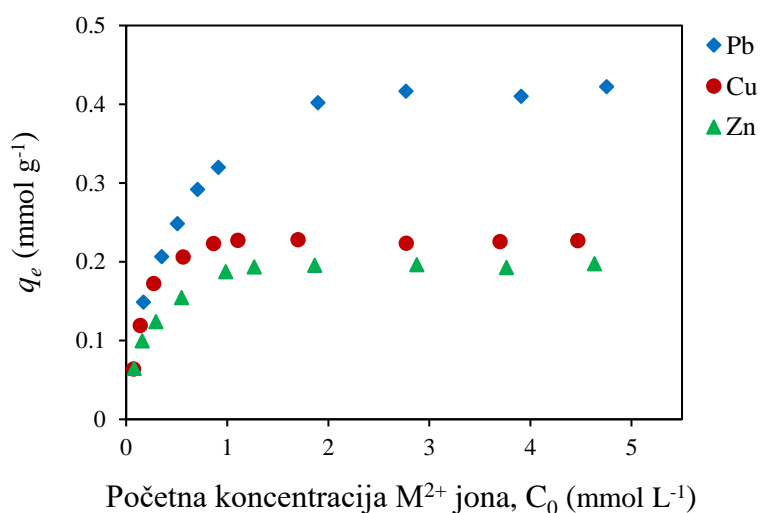
Eksperimentalni rezultati prikazani na slici 27 ukazuju da biosorpcioni kapacitet dostiže najveću vrednost kada se za uklanjanje jona olova, bakra i cinka vrši sa 0,05 g KS u 50 mL rastvora.

* * *

Dobijeni rezultati ukazuju da pri povećanju količine KS opada vrednost biosorpcionog kapaciteta usled smanjenja specifične površine biosorbenta koje je prouzrokovano formiranjem aglomerata između čestica KS i usled povećanja broja mesta vezivanja više nego što je potrebno za biosorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona. Biosorpcioni kapacitet uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora dostiže najveću vrednost pri masi od 0,05 g KS u 50 mL rastvora, koja predstavlja radnu masu za izvođenje biosorpcionih eksperimenata.

4.2.3. Ispitivanje uticaja početne koncentracije jona metala na proces uklanjanja iz njihovih vodenih rastvora

Poznato je da koncentracija nekog jona u rastvoru predstavlja pokretačku silu za njegovu difuziju iz rastvora ka površini čvrste faze kada su u pitanju adsorpcioni procesi. Pored toga, od koncentracije jona u rastvoru zavisi da li će, u kojoj meri i na koji način doći do njegovog vezivanja za aktivne centre na površini biosorbenta. Upravo iz nabrojanih razloga u ovom radu ispitan je uticaj koncentracije jona olova, bakra i cinka na proces njihovog vezivanja za aktivne centre na površini KS. U tu svrhu, biosorpcioni eksperimenti rađeni su pri različitim koncentracijama jona metala u opsegu od 0,2 do 5,0 mmol L⁻¹, na sobnoj temperaturi pri pH 5,0 ± 0,1 tokom 120 min. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 28.



Slika 28. Uticaj početne koncentracije jona metala na proces uklanjanja Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona iz vodenih rastvora upotrebom KS (pH = 5,0 ± 0,1; m / V = 1 g L⁻¹; t = 120 min; sobna temperatura).

Sa slike 28 se jasno može uočiti da sa porastom početne koncentracije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona (C₀) u rastvoru raste i količina adsorbovanih jona ispitivanih metala (q_e) na površini KS sve do momenta uspostavljanja ravnoteže u sistemu kada nema značajne promene vrednosti q_e. Dobijeni rezultati i objašnjenja pronađena u literaturi ukazuju da se prilikom povećanja koncentracije jona metala u rastvoru broj aktivnih centara na površini biosorbenta smanjuje usled interakcije sa sve većim brojem jona metala. Pri određenoj

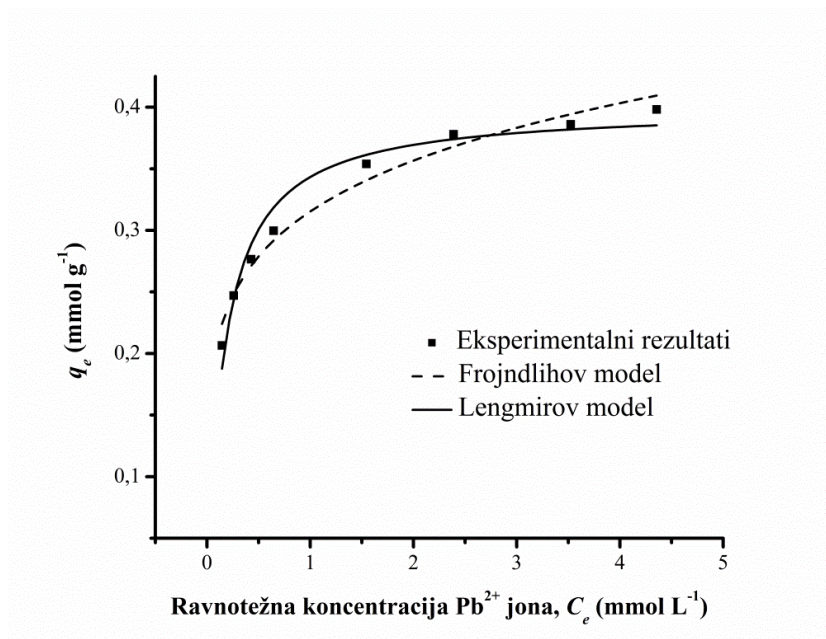
koncentraciji metala u rastvoru dolazi do zasićenja aktivnih centara na površini biosorbenta pa samim tim daljim povećavanjem koncentracije jona metala, nema značajnih promena vrednosti biosorpcionog kapaciteta i smatra se da je postignuta ravnoteža procesa biosorpcije (Dundar i sar., 2008).

Krive na slici 28 ukazuju da KS ima najveći afinitet ka vezivanju Pb^{2+} , zatim Cu^{2+} i na kraju Zn^{2+} jona. Takođe, može se uočiti da je pri nižim koncentracijama mala vrednost biosorpcionog kapaciteta i da sa porastom koncentracije Pb^{2+} do $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$, Cu^{2+} i Zn^{2+} do $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ dostiže svoj maksimum (ravnotežu) i iznosi $0,40$; $0,22$ i $0,19 \text{ mmol L}^{-1}$, respektivno.

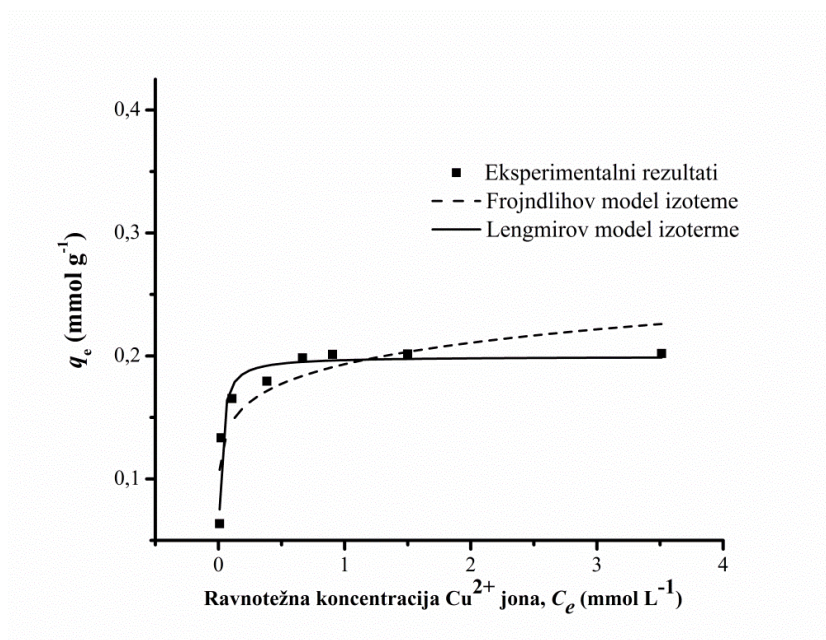
Adsorpcioni modeli

Adsorpcione izoterme se koriste za opisivanje ravnotežnog stanja biosorpcionog sistema kao i za detaljnije tumačenje rezultata dobijenih biosorpcionim eksperimentom. Na osnovu podataka iz literature ustanovljeno je da su dva najčešće korišćena modela za opisivanje procesa biosorpcije Lengmirov i Frojndlihov model izotermi. Upravo iz tog razloga, u ovoj doktorskoj disertaciji, oba modela izotermi primenjena su na eksperimentalne rezultate.

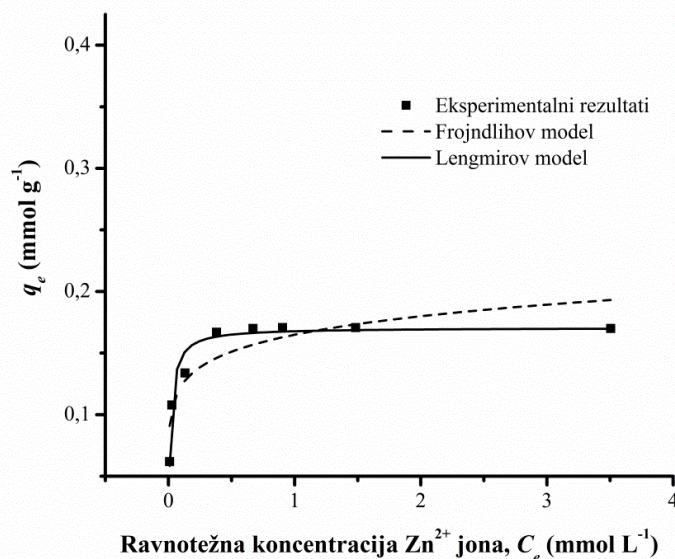
Biosorpcioni eksperimenti izvođeni su na različitim temperaturama (293 , 303 i 313 K) pri različitim početnim koncentracijama Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u rastvoru ($0,2 - 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$) tokom 120 min i pri pH vrednosti $5,0 \pm 0,1$. Na dobijene eksperimentalne rezultate primenjene su Lengmirova i Frojndlihova jednačina (jednačine (1) i (3), respektivno), dok su krive, za jednu odabranu temperaturu, koje opisuju ove jednačine prikazane na slici 29. Tabela prikaz ravnotežnih parametara procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS dobijenih na osnovu Lengmirovog i Frojndlihovog modela izotermi dat je u tabeli 22.



(a)



(b)



(c)

Slika 29: Grafički prikaz Lengmirovog i Frojdlihovog modela biosorpcije: (a) Pb²⁺; (b) Cu²⁺ i (c) Zn²⁺ jona na KS (pH = 5,0 ± 0,1; m / V = 1 g L⁻¹; t = 120 min; T = 293 K).

Kada se analiziraju vrednosti parametara dobijenih za adsorpciju Pb²⁺ na KS (tabela 22), može se zaključiti da se eksperimentalni podaci dobro slažu sa oba modela izoterma (vrednost korelacionog faktora R^2 je veća od 0,9 za sve tri temperature). Dobijeni rezultati ukazuju da je površina KS heterogena (što je očekivano kod biomaterijala), da se adsorpcija Pb²⁺ ne odvija u mono sloju i da se uklanjanje ovog jona upotrebom KS odigrava na složen način (Coles i Yong, 2006). Pošto je vrednost Lengmirove konstante (R_L) u intervalu od 0 – 1 smatra se da je proces biosorpcije Pb²⁺ jona na KS povoljan, dok vrednost parametra n (u intervalu od 2 – 10) ukazuje na veliki afinitet KS ka Pb²⁺ jonu (Hanif i sar., 2007). Na osnovu parametara iz Lengmirovog modela ustanovljeno je da maksimalni kapacitet biosorpcije Pb²⁺ jona na KS iznosi 0,419 mmol g⁻¹. Kada je reč o procesu biosorpcije Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS, uočava se da je bolje slaganje eksperimentalnih rezultata sa Lengmirovim modelom što ukazuje da se adsorpcija jona ova dva metala dešava u mono sloju i da ne dolazi do interakcije između susednih jona (Lu i Gibb, 2008; Miretzky i Cirelli, 2010). Na osnovu vrednosti konstante R_L i parametra n , zaključuje se da je proces biosorpcije Cu²⁺ i Zn²⁺ jona takođe povoljan i da KS ima veliki afinitet ka vezivanju jona ova dva metala. Iz Lengmirovog modela dobijeno je da

vrednosti maksimalnih kapaciteta biosorpcije Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS iznose 0,251 i 0,249 mmol g^{-1} , respektivno.

Tabela 22. Parametri Lengmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcionih izoterma za biosorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS.

Metal	T (K)	Lengmirov model					Frojndlihov model			
		q_{max} mmol g^{-1}	K_L L mmol^{-1}	R_L	R^2	χ^2	K_F $\text{mmol}^{1-1/n}$ $\text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$	n	R^2	χ^2
Pb	293	0,382	6,07	0,45	0,968	0,00019	0,315	5,64	0,976	0,00014
	303	0,384	10,19	0,329	0,902	0,00087	0,326	5,21	0,972	0,00024
	313	0,419	8,534	0,369	0,944	0,00057	0,348	5,02	0,956	0,00045
Cu	293	0,200	67,42	0,069	0,956	0,00012	0,19	8,3	0,792	0,00057
	303	0,234	27,30	0,155	0,969	0,00002	0,07	7,14	0,761	0,00015
	313	0,251	46,22	0,097	0,951	0,00036	0,28	4,54	0,937	0,00045
Zn	293	0,171	59,58	0,062	0,968	0,00006	0,16	7,93	0,817	0,00035
	303	0,213	75,46	0,059	0,984	0,00007	0,21	7,89	0,767	0,00082
	313	0,249	44,38	0,042	0,957	0,00025	0,24	6,34	0,853	0,00086

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da sa porastom početne koncentracije jona metala u rastvoru raste vrednost biosorpcionog kapaciteta do trenutka uspostavljanja ravnoteže procesa. Afinitet KS ka ispitivanim jonima metala opada u sledećem nizu: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Na osnovu vrednosti korelacionog faktora R^2 , proces biosorpcije Pb^{2+} jona na KS se može opisati Lengmirovim i Frojndlihovim modelom dok se proces biosorpcije Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS bolje opisuje Frojndlihovim modelom. Ovi rezultati ukazuju da se proces biosorpcije Pb^{2+} jona odigrava na složeni način na heterogenoj površini KS dok se proces biosorpcije Cu^{2+} i Zn^{2+} jona dešava u mono sloju i ne dolazi do interakcije između susednih jona. Proces biosorpcije ispitivanih jona metala na KS je povoljan, pri čemu KS ima veliki afinitet ka vezivanju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} jona. Vrednosti maksimalnih kapaciteta biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS iznose 0,419; 0,251 i 0,249 mmol g^{-1} , respektivno.

4.2.4. Poređenje biosorbenata korišćenih za proces uklanjanja jona olova, bakra i cinka iz njihovih vodenih rastvora

Uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora upotrebom različitih biomaterijala predmet je velikog broja istraživanja. Na osnovu podataka dobijenih iz literature, u tabeli 23 data je uporedna analiza biosorpcionih kapaciteta različitih biosorbenata za uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora.

Tabela 23. Maksimalne vrednosti biosorpcionih kapaciteta različitih biosorbenata.

Vrsta biosorbenta (vrsta modifikacije)	q_{max} (mmol g ⁻¹)			Referenca
	Cu	Zn	Pb	
Oklasak kukuruza	0,054	-	-	Petrović i sar., 2015
Oklasak kukuruza	-	-	0,078	Tan i sar., 2010
Oklasak kukuruza (CH ₃ COOH)	-	-	0,209	
Košnice kajsije	0,093	-	-	Petrović i sar., 2015
Pirinčana slama	0,079	0,050	-	Gorgievski i sar., 2013
Pirinčana slama (HNO ₃ -NaOH)	0,128	0,132	-	Rocha i sar., 2009
Pirinčana opna (alkalna modifikacija)	-	0,125	-	Krishnani i sar., 2008
Otpaci u preradi agave	-	0,120	0,172	Velazquez–Jiminez i sar., 2013
Otpaci u preradi agave (HNO ₃)	-	0,190	0,204	
Otpaci u preradi agave (NaOH)	-	0,310	0,242	
Trinja	0,040	0,015	-	Šćiban i sar., 2006
Trinja (NaOH)	0,109	0,242	-	
Bambusovo drvo (hidroliza)	-	-	0,480	OuYang i sar., 2014
Ljuska lešnika	-	-	0,136	Pehlivan i sar., 2009
Ljuska babema	-	-	0,039	
Kukuruzna svila (KS)	0,251	0,249	0,419	<i>Ova studija</i>

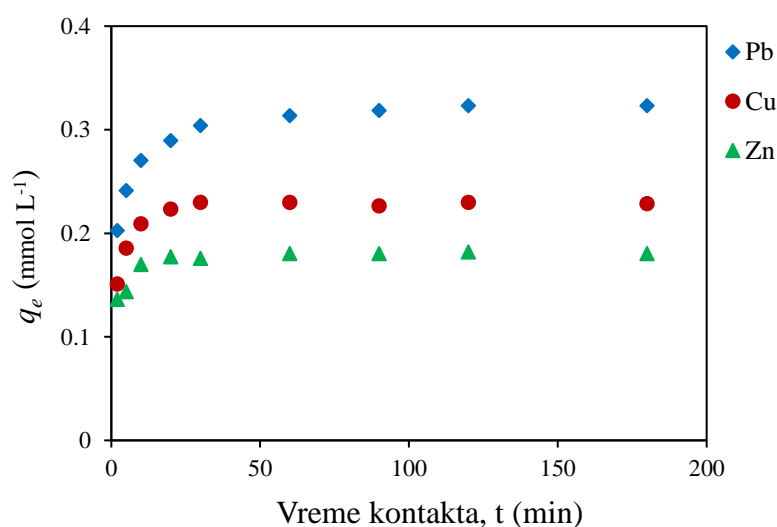
Kao što se može videti (tabela 23), vrednost biosorpcionog kapaciteta kukuruzne svile za uklanjanje Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora veća je u odnosu na vrednosti biosorpcionih kapaciteta drugih ispitivanih materijala. Pehlivan i saradnici (2009) ispitivali su ljusku lešnika i badema dok su Tan i saradnici (2010) koristili oklasak kukuruza za uklanjanje Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora. Vrednosti biosorpcionih kapaciteta ovih materijala iznose

0,136; 0,039 i 0,078 mmol g⁻¹, respektivno, i dosta su niže u poređenju sa biosorpcionim kapacitetom KS (0,419 mmol g⁻¹) koja je predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Sa druge strane, u cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika nekih materijala vršena je njihova modifikacija na različite načine. Tako su na primer, Velazquez–Jiminez i saradnici (2013) tretirali otpatke nastale u preradi agave kiselinom (HNO₃) i bazom (NaOH), Tan i saradnici (2010) su oklasak kukuruza tretirali CH₃COOH, dok su OuYang i saradnici (2014) vršili hidrolizu bambusovog drveta. Uprkos prethodnom tretmanu biosorpcioni kapaciteti ovih materijala su slični ili čak manji u odnosu na KS (tabela 23), pri čemu se može zaključiti da je KS materijal sa boljim adsorpcionim karakteristikama za uklanjanje Pb²⁺ jona u poređenju sa drugim ispitivanim materijalima. Vrednosti biosorpcionog kapaciteta za uklanjanje Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS iznose 0,251 i 0,249 mmol g⁻¹, respektivno. Gorgievski i saradnici (2013) ispitivali su pirinčanu slamu kao biosorbent za uklanjanje Cu²⁺ i Zn²⁺ jona iz vodenih rastvora. Rezultati ovog istraživanja ukazuju da biosorpcioni kapacitet pirinčane slame za Cu²⁺ i Zn²⁺ jone iznosi 0,079 i 0,050 mmol g⁻¹, respektivno. Rocha i saradnici (2009) su u svom istraživanju pokazali da je biosorpcioni kapacitet pirinčane slame nakon kiselinско bazne modifikacije povećan na 0,128 i 0,132 mmol g⁻¹ za Cu²⁺ i Zn²⁺ jone, respektivno. Takođe, ispitivanja trinje kao biosorbenta za uklanjanje Cu²⁺ i Zn²⁺ jona iz vodenih rastvora pre i nakon modifikacije sa NaOH pokazala su da se modifikacijom postiže povećanje biosorpcionog kapaciteta (Šćiban i sar., 2006). Tako je vrednost biosorpcionog kapaciteta ovog materijala za uklanjanje Cu²⁺ jona nakon modifikacije porasla sa 0,040 na 0,109 mmol g⁻¹ i sa 0,015 na 0,242 mmol g⁻¹ za uklanjanje Zn²⁺ jona iz vodenog rastvora. Uprkos modifikacijama, ispitivani materijali imaju slične ili lošije biosorpcione karakteristike za uklanjanje Cu²⁺ i Zn²⁺ jona iz vodenih rastvora u odnosu na KS.

Na osnovu podataka dostupnih u literaturi i poređenja vrednosti maksimalnih biosorpcionih kapaciteta drugih ispitivanih biosorbenata, može se zaključiti da je KS veoma efikasan, jeftin i ekološki pogodan biosorbent za uklanjanje Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona iz njihovih vodenih rastvora. Visoke vrednosti biosorpcionih kapaciteta ne iziskuju prethodnu modifikaciju KS što dodatno pojednostavljuje proces biosorpcije i daje veliku prednost ovom materijalu za primenu u postrojenjima za tretman otpadnih voda.

4.2.5. Ispitivanje uticaja vremena kontakta biosorbent – rastvor na proces uklanjanja jona metala iz njihovih vodenih rastvora

Kako bi se utvrdilo vreme koje je potrebno za postizanje ravnoteže biosorpcionog sistema, uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenog rastvora upotrebom KS ispitivano je u vremenskom intervalu od 2 do 180 min. Eksperimenti su vršeni pri koncentraciji M^{2+} jona od $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, pH $5,0 \pm 0,1$ na sobnoj temperaturi sa $0,05 \text{ g KS}$ u 50 mL rastvora. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata dat je na slici 30.



Slika 30. Uticaj kontaktnog vremena na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom KS ($C_0 = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = $5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; sobna temperatura).

Poređenjem eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da se uspostavljanje ravnoteže između KS i M^{2+} jona iz rastvora dešava na sličan način za sva tri ispitivana jona metala. Krive zavisnosti količine adsorbovanih jona od vremena imaju isti oblik i ukazuju da se proces biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS odigrava u tri faze (Petrović i sar., 2016a). U prvih 30 minuta proces uklanjanja jona metala iz vodenih rastvora odigrava se veoma brzo i vrednost biosorpcionog kapaciteta za sva tri ispitivana metala značajno raste. Zatim, od 30 do 120 min dosta je sporiji porast količine adsorbovanih Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona nakon čega se količina adsorbovanih jona na KS ne menja do kraja ispitivanog

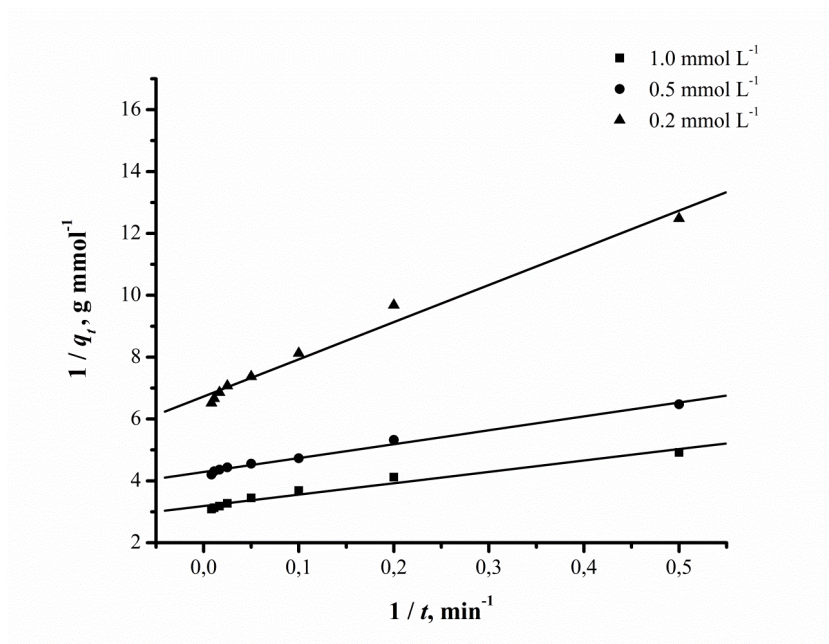
vremena (180 min). Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se nakon 120 min uspostavlja ravnoteža u biosorpcionom sistemu za sva tri ispitivana jona metala.

Ovakvo kinetičko odvijanje procesa biosorpcije objašnjava se činjenicom da je na početku procesa veliki broj i dostupnost aktivnih centara na površini KS, što predstavlja pokretačku silu za uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz rastvora, pa se samim tim proces biosorpcije odvija velikom brzinom. Zatim, proces biosorpcije se odvija manjom brzinom, što je uslovljeno smanjenjem broja slobodnih dostupnih aktivnih centara na KS kao i smanjenom koncentracijom jona metala u rastvoru. Nakon uspostavljanja ravnoteže, proces biosorpcije prestaje da se odigrava, tj. količina adsorbovanih Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS se ne menja i tada se kaže da je biosorpcioni sistem postigao stanje ravnoteže.

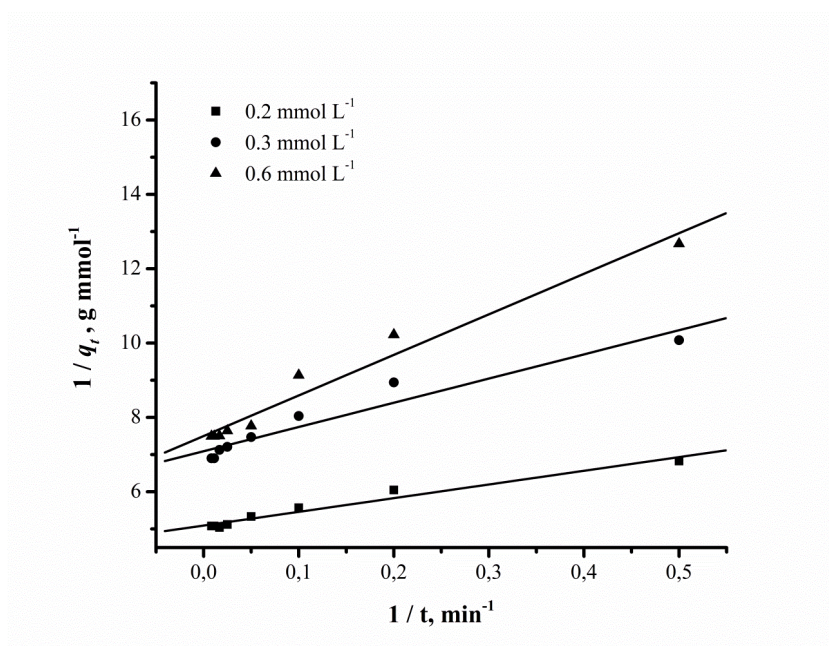
Kinetički modeli

Kako bi se bolje razumela dinamika, utvrdili mehanizmi i konstante brzine biosorpcionog procesa jona metala na biosorbentu za obradu eksperimentalnih rezultata koriste se različiti kinetički modeli (Dang i sar., 2009; Febrianto i sar., 2009; Iftikhar i sar., 2009). U ovom radu primenjena su tri najčešće korišćena modela kada su u pitanju biosorpcioni sistemi i to: model pseudo – prvog, pseudo – drugog reda i model međučestične difuzije.

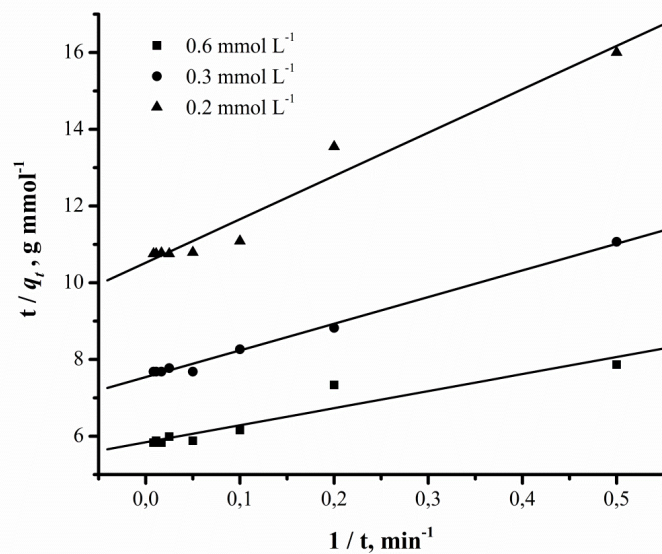
Eksperimenti su rađeni na tri različite temperature (293, 303 i 313 K) pri različitim koncentracijama M^{2+} jona u rastvoru. Budući da se najveće promene tokom procesa biosorpcije dešavaju u intervalu koncentracija Pb^{2+} jona od 0,2 do 2,0 mmol L⁻¹ (slika 28) za ispitivanje kinetike procesa biosorpcije Pb^{2+} jona na KS odabrane su koncentracije od 0,2; 0,5 i 1,0 mmol L⁻¹ (1, 2 i 3, respektivno). Sa druge strane, prilikom procesa biosorpcije Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS najveće promene se dešavaju u intervalu koncentracija bakra i cinka od 0,2 do 1,0 mmol L⁻¹ (slika 28), te su stoga za ispitivanje kinetike procesa biosorpcije Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS odabrane koncentracije: 0,2; 0,3 i 0,6 mmol L⁻¹ (1, 2 i 3, respektivno). Grafički prikaz modela za jednu odabranu temperaturu dat je na slikama 31 – 33 dok su dobijeni kinetički parametri prikazani u tabelama 24 i 25.



(a)

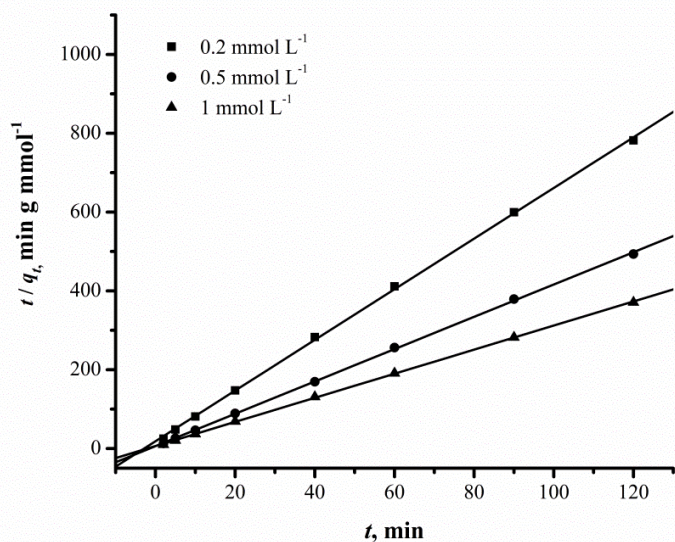


(b)

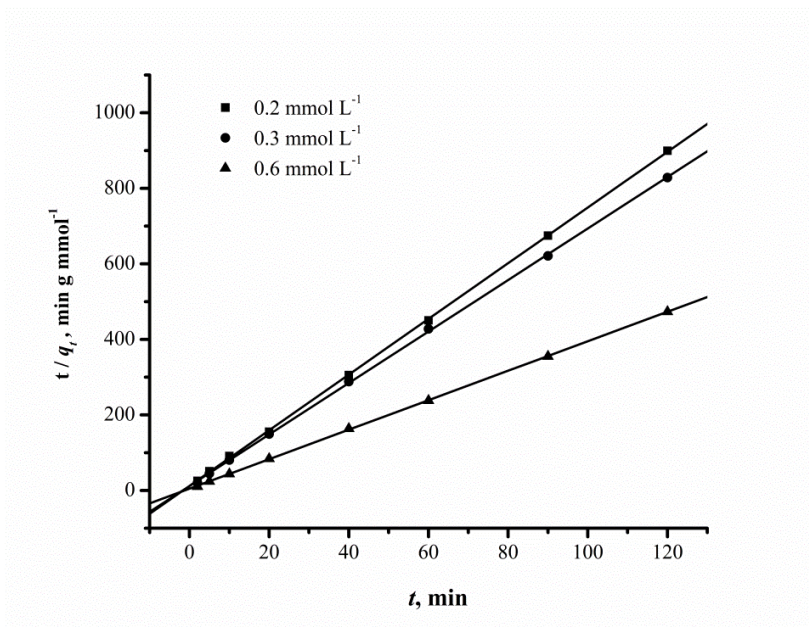


(c)

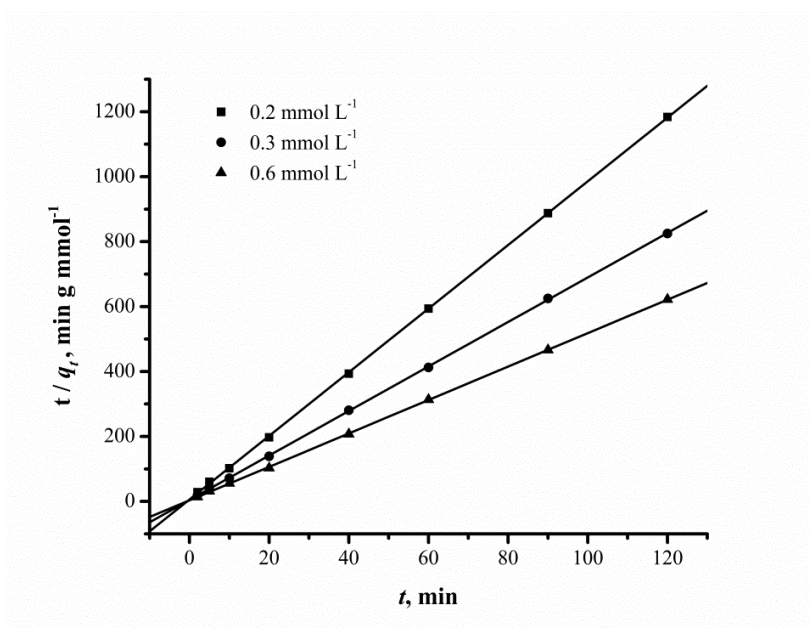
Slika 31. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih prema modelu pseudo – prvog reda u zavisnosti od početne koncentracije: (a) Pb²⁺; (b) Cu²⁺ i (c) Zn²⁺ jona (pH = 5,0 ± 0,1; m / V = 1 g L⁻¹; T = 293 K).



(a)



(b)



(c)

Slika 32. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih prema modelu pseudo – drugog reda u zavisnosti od početne koncentracije: (a) Pb^{2+} ; (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} jona ($\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $T = 293 \text{ K}$).

Na osnovu vrednosti koleracionog koeficijenta R^2 (tabela 24) može se zaključiti da je bolje slaganje eksperimentalnih rezultata procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS sa modelom pseudo – drugog reda. Ovaj podatak govori da se tokom procesa

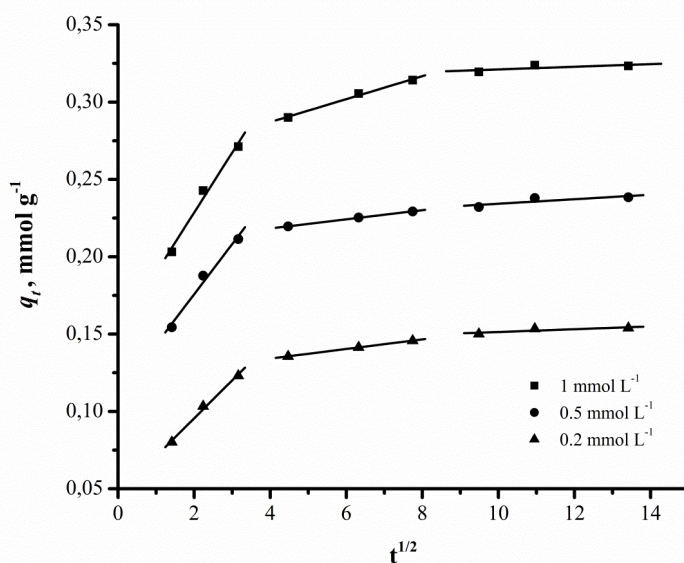
biosorpcije ispitivanih jona metala na KS istovremeno odigrava više mehanizama i to kompleksacija i jonska izmena (Weber i Morris, 1963; OuYang i sar., 2014).

Tabela 24. Kinetički parametri biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS.

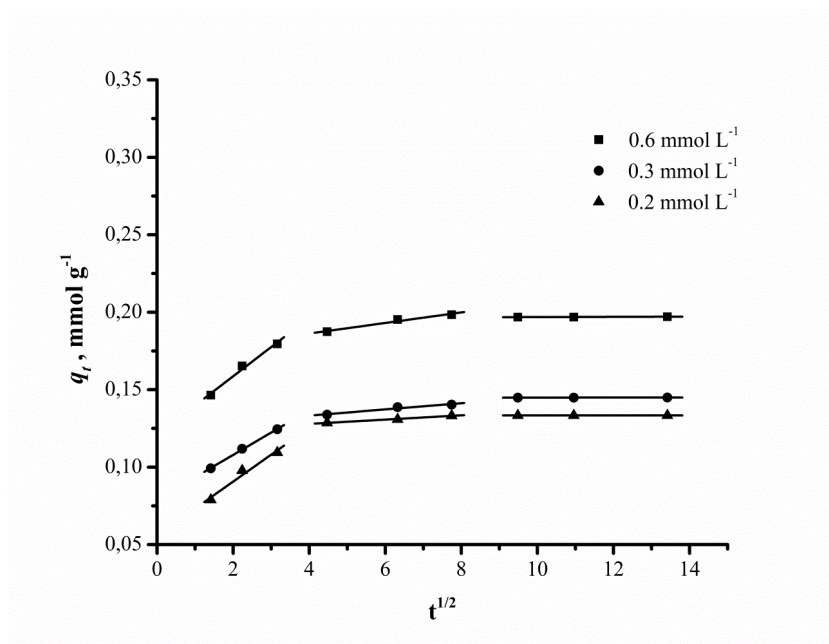
Metal	Temperatura (K)	293			303			313			
		Konc. (mmol L ⁻¹)	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Pb	$q_{e,exp}$ (mmol g ⁻¹)	0,153	0,238	0,324	0,157	0,257	0,338	0,162	0,279	0,347	
	Model pseudo - prvog reda										
	$q_{e,cal}$ (mmol g ⁻¹)	0,149	0,233	0,314	0,054	0,054	0,086	0,056	0,047	0,060	
	k_1 (min ⁻¹)	1,78	1,57	1,15	1,64	1,34	0,98	1,51	1,12	0,86	
	R^2	0,966	0,917	0,981	0,979	0,960	0,989	0,989	0,923	0,978	
	Model pseudo - drugog reda										
	$q_{e,cal}$ (mmol g ⁻¹)	0,156	0,240	0,327	0,159	0,260	0,342	0,164	0,281	0,347	
	k_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	3,91	2,97	2,09	4,12	3,11	3,42	4,25	4,35	3,91	
	R^2	0,999	0,993	0,996	0,997	0,994	0,995	0,997	0,998	0,997	
	Cu	$q_{e,exp}$ (mmol g ⁻¹)	0,133	0,145	0,197	0,135	0,152	0,224	0,136	0,164	0,254
Model pseudo - prvog reda											
$q_{e,cal}$ (mmol g ⁻¹)		0,133	0,141	0,196	0,134	0,152	0,220	0,135	0,164	0,248	
k_1 (min ⁻¹)		1,454	0,918	0,722	1,309	0,806	0,623	1,119	0,639	0,612	
R^2		0,983	0,966	0,983	0,976	0,979	0,952	0,967	0,969	0,936	
Model pseudo - drugog reda											
$q_{e,cal}$ (mmol g ⁻¹)		0,136	0,147	0,199	0,137	0,153	0,226	0,137	0,165	0,256	
k_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)		4,57	3,94	5,78	4,83	7,30	3,94	5,78	8,95	3,17	
R^2		0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	
Zn		$q_{e,exp}$ (mmol g ⁻¹)	0,093	0,130	0,170	0,096	0,139	0,178	0,101	0,144	0,194
	Model pseudo - prvog reda										
	$q_{e,cal}$ (mmol g ⁻¹)	0,090	0,130	0,170	0,100	0,140	0,180	6,750	9,600	12,65	
	k_1 (min ⁻¹)	1,073	0,922	0,761	0,929	0,848	0,709	0,948	0,783	0,755	
	R^2	0,980	0,996	0,946	0,977	0,991	0,937	0,984	0,994	0,955	
	Model pseudo - drugog reda										
	$q_{e,cal}$ (mmol g ⁻¹)	0,094	0,131	0,172	0,097	0,137	0,181	0,102	0,146	0,194	
	k_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	9,37	8,49	7,18	12,86	8,42	6,98	9,92	8,15	7,12	
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	

Kao što je već spomenuto, proces biosorpcije jona metala na površini biomaterijala obično se odigrava u više stupnjeva i to: difuzija jona iz dubine rastvora do površine biosorbenta, difuzija jona metala sa površine biosorbenta u aktivna mesta unutar njegove strukture (međučestična difuzija) i vezivanje za aktivna mesta putem različitih mehanizama (slika 6).

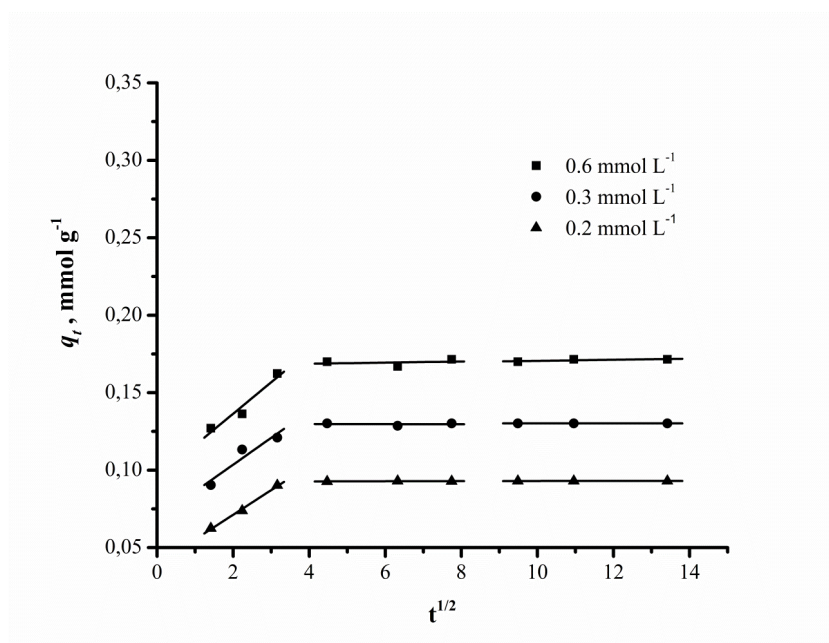
Na osnovu jednačine (13) može se ustanoviti da li je difuzija jona Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} u aktivna mesta na KS, stupanj koji određuje brzinu procesa biosorpcije. Na slici 33 dat je grafički prikaz modela međučestične difuzije. Kao što se može uočiti sa slike, krive koje opisuju ovaj model nisu linearne i mogu se podeliti u 3 vremenska intervala. U prvom intervalu dešava se difuzija Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz dubine rastvora do površine KS uz formiranje dvojnog sloja, a takođe dolazi do jonske izmene jona metala sa najslabije vezanim i lako izmenljivim jonima na površini KS. Ovaj interval karakteriše velika brzina procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS i veliki nagib krive. U drugom intervalu dolazi do difuzije ispitivanih jona metala u unutrašnje kanale i šupljine KS gde se vrši jonska izmena sa teže izmenljivim jonima i dolazi do vezivanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona za aktivne centre KS. U ovom vremenskom intervalu, brzina biosorpcije jona metala dešava se znatno sporije a samim tim je i nagib krive manji. U trećem intervalu nagib krive je zanemarljiv što ukazuje da je došlo do uspostavljanja ravnotežnog stanja.



(a)



(b)



(c)

Slika 33. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih prema modelu međučestične difuzije u zavisnosti od početne koncentracije: (a) Pb^{2+} ; (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} jona ($\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $T = 293 \text{ K}$).

Kinetički parametri modela međučestične difuzije prikazani su u tabeli 25. Konstante brzine za prvi vremenski interval (k_{int1}) su veće u odnosu na konstante brzine za drugi i

treći vremenski interval (k_{int2} i k_{int3} , respektivno) što ukazuje da se biosorpcija Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona uglavnom dešava na površini KS (Lazarević, 2012).

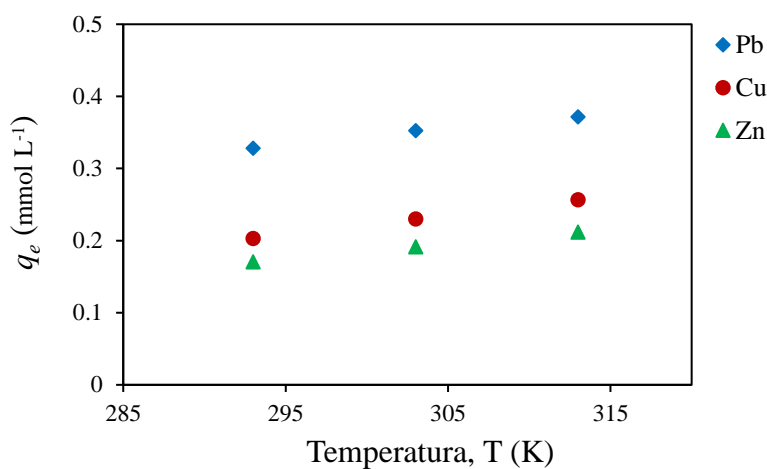
Tabela 25. Difuzioni parametri biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS.

Metal	Konc. mmol L ⁻¹	T (K)	k_{i1} mmol g ⁻¹ min ^{-1/2}	R_1^2	k_{i2} mmol g ⁻¹ min ^{-1/2}	R_2^2	k_{i3} mmol g ⁻¹ min ^{-1/2}	R_3^2
Pb	0,2	293	0,023	0,998	0,0035	1,000	9,17E-05	0,370
		303	0,025	0,995	0,034	0,999	0,00020	0,539
		313	0,047	0,997	0,0031	1,000	0,00090	0,851
	0,5	293	0,032	0,991	0,0029	0,999	0,00014	0,826
		303	0,027	0,992	0,0033	0,962	0,00100	0,843
		313	0,029	0,990	0,0027	0,973	0,00101	0,843
	1,0	293	0,039	0,992	0,0074	0,996	0,00086	0,718
		303	0,037	0,989	0,0071	0,991	0,00033	0,785
		313	0,023	1,000	0,0049	0,935	0,08000	0,345
Cu	0,2	293	0,017	0,985	0,0014	0,995	5,38E-06	0,929
		303	0,162	0,993	0,0014	0,986	1,46E-05	0,929
		313	0,015	0,999	0,0013	0,997	3,11E-04	0,696
	0,3	293	0,014	0,999	0,0020	0,978	6,45E-05	0,929
		303	0,153	0,998	0,0014	0,927	2,12E-03	0,929
		313	0,015	0,997	0,0013	0,997	3,11E-04	0,696
	0,6	293	0,019	0,993	0,0034	0,986	6,74E-05	0,929
		303	0,017	0,998	0,0036	0,999	4,59E-05	0,929
		313	0,019	0,988	0,0043	0,99	1,21E-04	0,929
Zn	0,2	293	0,016	0,997	5,23E-05	0,555	1,13E-05	0,929
		303	0,150	0,997	8,57E-04	0,598	3,36E-05	0,770
		313	0,015	0,999	8,11E-05	0,431	3,64E-06	0,929
	0,3	293	0,017	0,951	4,08E-05	0,758	9,40E-06	0,929
		303	0,019	0,982	5,25E-04	0,564	1,76E-06	0,929
		313	0,019	0,990	4,04E-04	0,432	3,50E-04	0,786
	0,6	293	0,020	0,972	3,61E-04	0,254	3,48E-04	0,785
		303	0,022	0,982	8,72E-04	0,595	1,74E-04	0,440
		313	0,020	0,990	9,31E-04	0,998	1,72E-06	0,929

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se proces biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na KS odvija u više stupnjeva i to: difuzijom jona metala, procesom jonske izmene i formiranjem kompleksa na površini KS.

4.2.6. Ispitivanje uticaja temperature biosorpcionog sistema na proces uklanjanja jona metala iz njihovih vodenih rastvora

Uticaj temperature na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona upotrebom KS ispitan je na različitim temperaturama (293, 303 i 313 K) pri različitim koncentracijama Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u rastvoru, i to za Pb^{2+} (0,2; 0,5 i 1,0 mmol L^{-1}) a za Cu^{2+} i Zn^{2+} (0,2; 0,3 i 0,6 mmol L^{-1}), na $\text{pH } 5,0 \pm 0,1$ i količini 0,05 g KS u 50 mL rastvora tokom 120 min. Eksperimentalni rezultati su grafički prikazani na Slici 34.

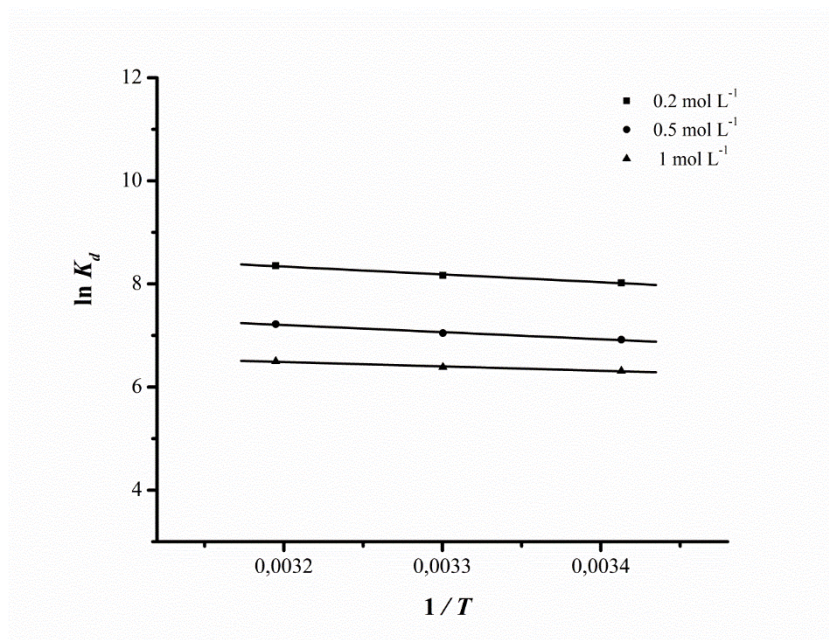


Slika 34. Uticaj temperature biosorpcionog sistema na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom KS ($C_0 = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $t = 120 \text{ min}$).

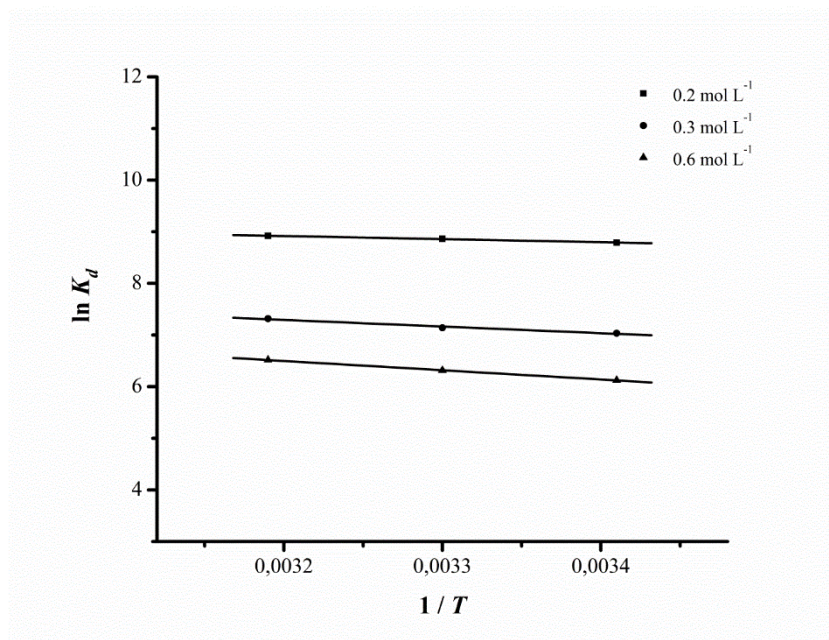
Kao što se može uočiti sa slike 34, sa povećanjem temperature biosorpcionog sistema od 293 do 313 K povećava se količina adsorbovanih jona metala što ukazuje da porast temperature utiče povoljno na proces biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS. Na osnovu dobijenih rezultata i objašnjenja pronađenih u literaturi može se zaključiti da sa povećanjem temperature dolazi do povećanja aktivnosti površine i kinetičke energije KS, a samim tim i do povećanja količine uklonjenih jona Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} iz vodenih rastvora.

Eksperimentalni rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja temperature na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom KS iskorišćeni su za proračun termodinamičkih parametara i to: standardne promene Gibbs–ove energije (ΔG), standardne promene entalpije (ΔH) i standardne promene entropije (ΔS) biosorpcionog

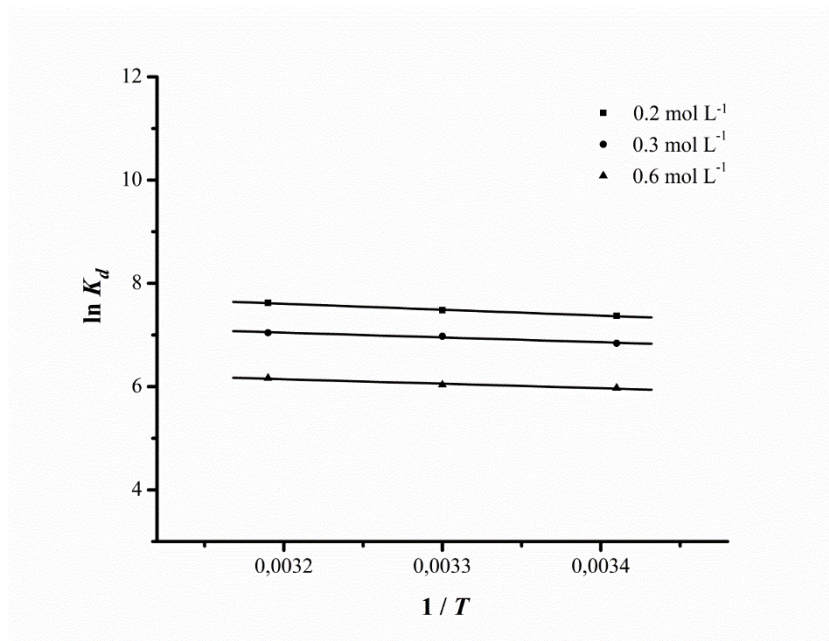
sistema. Na eksperimentalne rezultate primenjene su jednačine (14 – 16), a termodinamički parametri su određeni iz pravolinijske zavisnosti $\ln K_d$ od $1/T$. U tabeli 26 prikazane su vrednosti termodinamičkih parametara dok je na slici 35 dat prikaz zavisnosti $\ln K_L$ od $1/T$ za jednu odabranu temperaturu.



(a)



(b)



(c)

Slika 35. Dijagram zavisnosti $\ln K_d$ od $1/T$ procesa biosorpcije: (a) Pb^{2+} ; (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} jona na KS pri različitim početnim koncentracijama metala u rastvoru ($\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $m/V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $t = 120 \text{ min}$).

Tabela 26. Termodinamički parametri biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora na KS.

Metal	Konc. (mmol L ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹) na T (K)			ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
		293	303	313		
Pb	0,2	-19,52	-20,62	-21,72	12,62	109,72
	0,5	-16,83	-17,80	-18,76	11,47	96,59
	1,0	-15,36	-16,12	-16,89	7,03	76,40
Cu	0,2	-21,42	-22,32	-23,22	5,09	90,19
	0,3	-17,10	-18,06	-19,01	10,75	95,08
	0,6	-14,91	-15,93	-16,95	15,01	102,10
Zn	0,2	-17,94	-18,88	-19,82	9,59	93,95
	0,3	-16,68	-17,52	-18,36	7,83	83,68
	0,6	-14,52	-15,27	-16,00	7,32	74,53

Iz tabele 26 može se uočiti da ΔG ima negativne vrednosti za sve početne koncentracije ispitivanih jona metala, što ukazuje da je uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih

rastvora upotrebom KS po prirodi spontan proces. Takođe se može zaključiti da sa porastom temperature raste negativna vrednost ΔG , što ukazuje na postojanje određene energetske barijere pa samim tim uticaj na efikasnije odigravanje procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS ima ulaganje neke vrste energije (u ovom slučaju temperature) u biosorpcioni sistem. Sa druge strane, sa porastom koncentracije jona ispitivanih metala smanjuje se negativna vrednost ΔG što ukazuje da je proces biosorpcije spontaniji pri nižim koncentracijama Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u rastvoru.

Kada se joni metala nalaze u vodenom rastvoru oni su okruženi molekulima vode (Xu i sar., 2008; Lazarević, 2012). Da bi došlo do interakcije jona metala i površine biosorbenta potrebno je ukloniti hidratacioni omotač koji se nalazi oko jona metala. Uklanjanje hidratacionog omotača (dehidratacija) postiže se ulaganjem određene energije u biosorpcioni sistem. Budući da je energija koja je potrebna za uklanjanje hidratacionog omotača veća od energije koja se oslobađa prilikom interakcije jona metala i biosorbenta kaže se da je proces biosorpcije endoterman. Promena standardne entalpije (ΔH) procesa uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom KS, pri svim početnim koncentracijama jona ispitivanih metala u rastvoru i pri svim ispitivanim temperaturama biosorpcionog sistema ima pozitivnu vrednost (tabela 26) što ukazuje da je ovaj proces u potpunosti endoterman.

Budući da se joni metala u vodenom rastvoru nalaze okruženi molekulima vode, prilikom interakcije jona metala sa aktivnim mestima na površini biosorbenta dolazi do otpuštanja molekula vode, pa samim tim i do povećanja neuređenosti sistema, otuda i pozitivna vrednost standardne promene entropije (ΔS) procesa uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona upotrebom KS (tabela 26). Takođe, tokom procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona usled odigravanja jonske izmene dolazi do otpuštanja Ca^{2+} , H^+ , K^+ , Mg^{2+} i Na^+ sa površine KS u rastvor što dodatno doprinosi povećanju neuređenosti sistema.

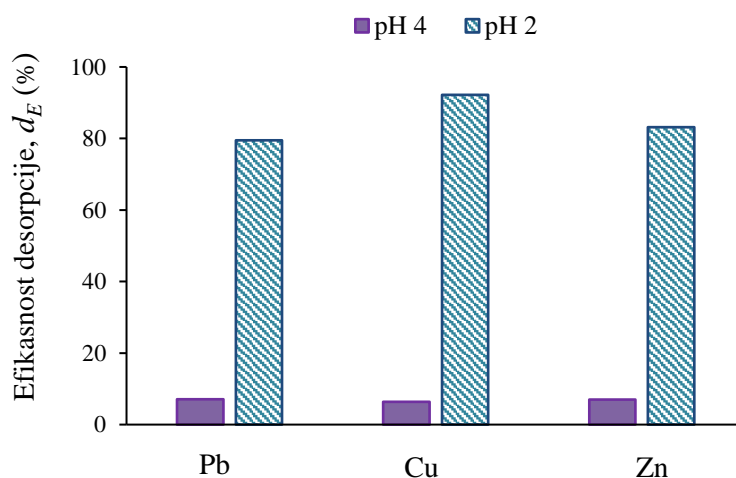
Rezultati termodinamičke studije ukazuju da porast temperature pozitivno utiče na proces biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS kao i da je ovaj proces spontan i endoterman.

4.2.7. Ispitivanje desorpcionih procesa

Potencijalna upotreba KS za uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora pored visokog biosorpcionog kapaciteta zavisi i od mogućnosti uklanjanja vezanih jona sa površine KS. Prilikom adsorpcije jona metala aktivna mesta vezivanja se u jednom trenutku zasite (stanje ravnoteže) i ne postoji mogućnost za dalje vezivanje jona metala na površinu KS. Kako bi ovaj materijal i dalje mogao da se upotrebljava u svrhu uklanjanja jona metala iz vodenih rastvora, neophodno je ukloniti vezane jone metala sa površine KS i obezbediti slobodna mesta vezivanja za dalju interakciju između preostalih jona metala u rastvoru. Sa druge strane, mogućnost uklanjanja jona metala sa površine KS veoma je bitna sa ekološkog stanovišta, jer se sprečava eventualno zagađenje životne sredine biomasom opterećenom teškim metalima (Krishnani i sar., 2008; Pandey i sar., 2008; Opeolu i sar., 2011).

U ovom radu, za uklanjanje adsorbovanih Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS korišćeni su rastvori HNO_3 različitih koncentracija: 0,1; 0,2 i 20,0 mol L^{-1} . Ukoliko bi se kao desorpcioni eluenti koristili rastvori HCl ili H_2SO_4 , usled relativno visokih koncentracija jona metala moglo bi da dođe do taloženja Pb^{2+} jona (Padney i sar., 2008).

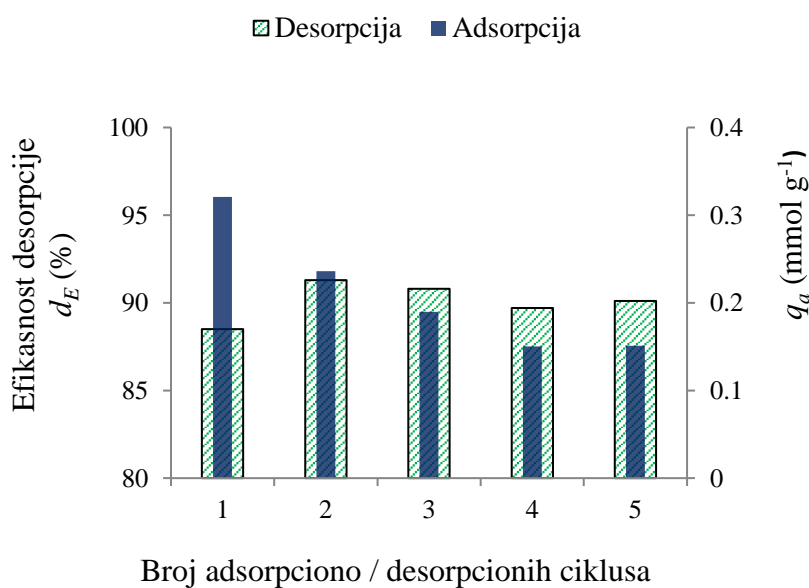
Preliminarna ispitivanja procesa desorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona sa površine KS vršena su 0,2 i 20,0 mol L^{-1} HNO_3 (pH 4 i pH 2, respektivno). Na slici 36 dat je grafički prikaz eksperimentalnih rezultata.



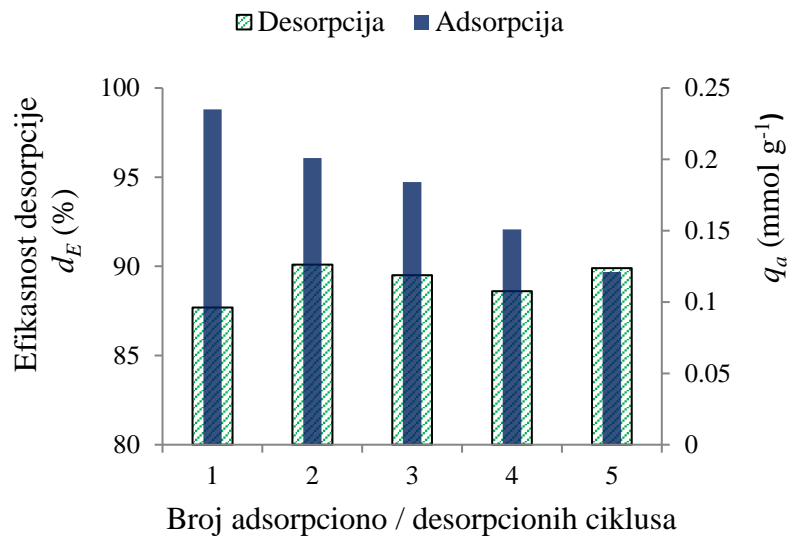
Slika 36. Desorpcioni eksperimenti izvedeni u 0,2 (pH 4) i 20,0 (pH 2) mmol L^{-1} HNO_3 .

Kao što se može uočiti sa slike 36, efikasnost desorpcije za sva tri ispitivana jona metala, u slučaju kada je za desorpciju korišćena $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (pH 4) je niža od 7,1 %. Sa druge strane, efikasnost desorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona je veća od 76,9 % kada je kao desorpcioni agens korišćena $20,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (pH 2). Dobijeni rezultati ukazuju da prilikom procesa biosorpcije dolazi do formiranja stabilne kompleksne strukture između jona metala i funkcionalnih grupa KS u unutrašnjoj sferi biosorbenta. Da bi se raskinula stabilna veza pomenutog kompleksa potrebno je delovanje jačih sila tj. u ovom slučaju veća koncentracija H^+ jona (Velazquez–Jiminez i sar., 2013).

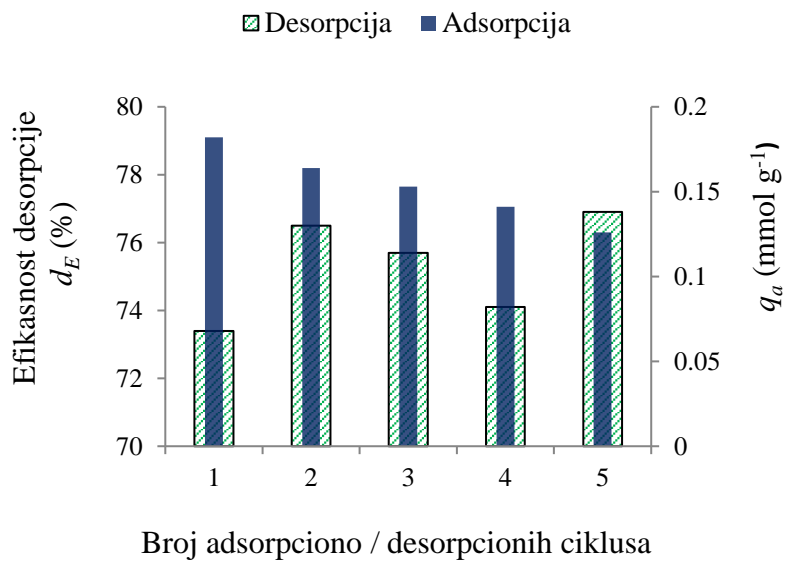
Ispitivanje mogućnosti regeneracije i ponovne upotrebe KS vršena je u pet adsorpciono – desorpcionih ciklusa. Za desorpciju jona metala izabran je rastvor HNO_3 koncentracije $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Svi eksperimenti su rađeni pri istim uslovima. Rezultati prikazani na slici 37 ukazuju da se nakon pet adsorpciono – desorpcionih ciklusa uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona sa KS obavlja efikasno. Vrednost stepena desorpcije nakon pet ciklusa iznosi više od 88,5; 87,7 i 73,4 % za Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jon, respektivno, bez značajnih razlika u vrednosti između ciklusa (tabela 27). Ako se u razmatranje uzmu vrednosti biosorpcionih kapaciteta, može se uočiti da njihova vrednost opada i to: od $0,321$ do $0,151 \text{ mmol g}^{-1}$ za Pb^{2+} jone, od $0,235$ do $0,121 \text{ mmol g}^{-1}$ za Cu^{2+} jone i od $0,182$ do $0,126 \text{ mmol g}^{-1}$ za Zn^{2+} jone (tabela 27).



(a)



(b)



(c)

Slika 37. Ispitivanje adsorpciono – desorpcionih procesa na KS za: (a) Pb²⁺; (b) Cu²⁺ i (c) Zn²⁺ jone.

Tabela 27. Efikasnost desorpcije i vrednost biosorpcionog kapaciteta Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS nakon više adsorpciono – desorpcionih ciklusa.

Metal	Broj ciklusa	Desorpciona efikasnost d_E (%)	Adsorpcioni kapacitet q_a (mmol g⁻¹)
Pb	1	88,5	0,321
	2	91,3	0,236
	3	90,8	0,190
	4	89,7	0,150
	5	90,1	0,151
Cu	1	87,7	0,235
	2	90,1	0,201
	3	89,5	0,184
	4	88,6	0,151
	5	89,9	0,121
Zn	1	73,4	0,182
	2	76,5	0,164
	3	75,7	0,153
	4	74,1	0,141
	5	76,9	0,126

Dobijeni rezultati ukazuju da se KS nakon adsorpcije jona ispitivanih metala može lako regenerisati pomoću rastvora HNO_3 i koristiti za dalju upotrebu kao efikasan biosorbent za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora dok desorbovani metal ima svoju ekonomsku vrednost. Budući da se desorpcija jona metala dešava usled kompeticije H^+ jona za mesta vezivanja na KS, visok stepen desorpcije ukazuje da je mehanizam jonske izmene odgovoran za vezivanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS. Smanjenje vrednosti biosorpcionog kapaciteta nakon više adsorpciono – desorpcionih ciklusa ukazuje da proces biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS nije u potpunosti reverzibilan što dalje potvrđuje da jonska izmena nije jedini mehanizam koji učestvuje u interakciji Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona sa aktivnim centrima na površini KS.

4.2.8. Mehanizmi odgovorni za uklanjanje jona metala iz njihovih vodenih rastvora

Jedan od mehanizama koji igra značajnu ulogu u procesu biosorpcije i odgovoran je za vezivanje jona metala iz rastvora na površinu biosorbenta je mehanizam jonske izmene. Mehanizam jonske izmene se može definisati kao stehiometrijski odnos izmenjenih jona iz rastvora i sa površine čvrste faze (Kragović i sar., 2012). Kada se nađu u kontaktu sa biosorbentom, joni metala iz rastvora imaju tendenciju da izmene mesta sa Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} i H^+ jonima. Prilikom izmene H^+ jona sa površine biosorbenta i jona metala iz vodenog rastvora dolazi do formiranja kovalentne veze između jona metala i aktivnog centra na površini biosorbenta. Sa druge strane, izmena Na^+ , Ca^{2+} , K^+ i Mg^{2+} sa jonima metala ukazuje na formiranje jonske veze metal – biosorbent (Crist i sar., 1990; Avery i Tobin, 1993; Šćiban i sar., 2006). Odnos između otpuštenih i vezanih jona ($R_{b/r}$) izračunava se na osnovu jednačine (34):

$$R_{b/r} = [M^{2+}] / \{ [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+ / 2] + [K^+ / 2] + [H^+ / 2] \} \quad (34)$$

gde je: $[M^{2+}]$ – koncentracija vezanog jona metala; $[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$, $[Na^+]$, $[K^+]$, $[H^+]$ – koncentracija otpuštenog Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ i H^+ , respektivno.

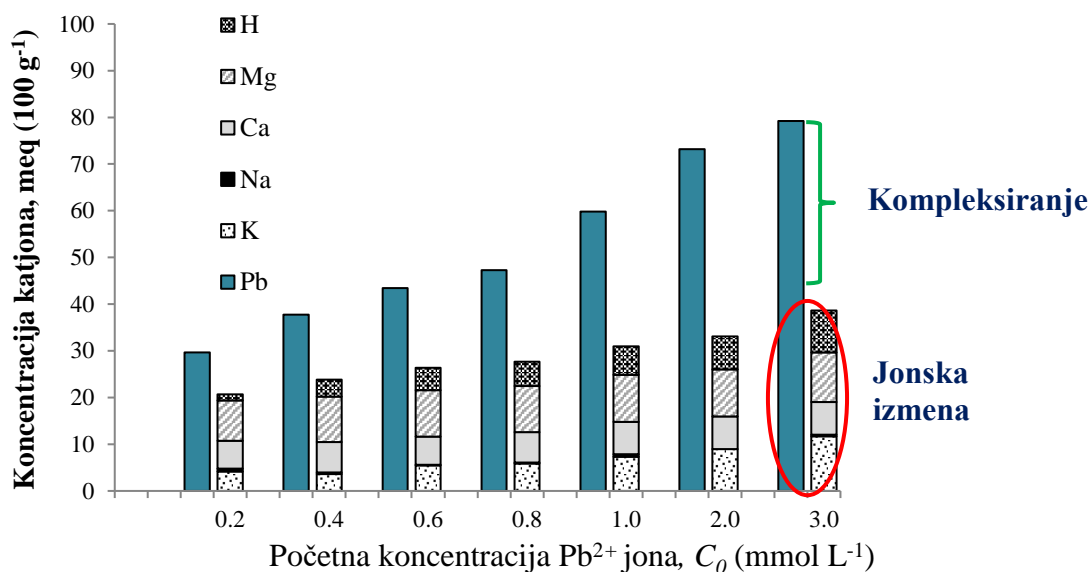
U slučaju kada je jonska izmena jedini mehanizam koji učestvuje u vezivanju jona metala za površinu biosorbenta, $R_{b/r}$ je jednak jedinici. Ukoliko je $R_{b/r} > 1$ tada se smatra da jonska izmena nije jedini mehanizam koji se dešava prilikom procesa biosorpcije pa samim tim, što je veća vrednost $R_{b/r}$ to je manji udeo mehanizma jonske izmene.

U cilju ispitivanja mehanizma jonske izmene koji se dešava prilikom procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz rastvora na KS, biosorpcioni eksperimenti su vršeni pri različitim koncentracijama jona metala. Odnos između otpuštenih katjona i vezanih jona metala praćen je za svaku koncentraciju ispitivanog jona metala. Sadržaj Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Mg^{2+} jona u rastvoru određen je AAS metodom, sadržaj Na^+ , Ca^{2+} i K^+ jona određen je metodom AES dok je sadržaj H^+ jona izračunat na osnovu promene pH vrednosti rastvora tokom procesa biosorpcije. Dobijeni rezultati su grafički prikazani na slikama 38 – 40 dok su njihove vrednosti date tabelarno (tabele 28 – 30).

Tokom procesa biosorpcije Pb^{2+} jona na KS dolazi do otpuštanja Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} i H^+ jona što ukazuje da joni metala stupaju u interakciju sa KS putem mehanizma jonske izmene pri čemu se grade hemijske veze jonskog i kovalentnog karaktera. Na osnovu eksperimentalnih rezultata (slika 38, tabela 28) može se primetiti da je količina adsorbovanih Pb^{2+} jona veća od količine oslobođenih izmenljivih katjona ($R_{b/r} > 1$) što ukazuje da se prilikom procesa biosorpcije Pb^{2+} jona iz vodenog rastvora na KS pored jonske izmene dešava i neki drugi mehanizam. Rezultati dobijeni FTIR analizom i kinetičkom studijom (poglavlja 4.1.7. i 4.2.5., respektivno) potvrdili su da prilikom adsorpcije Pb^{2+} jona na KS dolazi i do formiranja kompleksnih jedinjenja (hemisorpcije) između jona olova i funkcionalnih grupa na površini KS (Petrović i sar., 2016a). Analizom rezultata (slika 38, tabela 28) može se ustanoviti da što je koncentracija jona olova u rastvoru veća, prilikom procesa biosorpcije raste količina vezanih Pb^{2+} jona u odnosu na količinu otpuštenih Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} i H^+ jona (vrednost $R_{b/r}$ se povećava), što ukazuje da pri višim koncentracijama jona olova mehanizam hemisorpcije postaje dominantniji u odnosu na jonsku izmenu (tabela 28). Prilikom vezivanja Pb^{2+} jona sa površine KS se dominantno izmenjuju Mg^{2+} i K^+ joni, zatim Ca^{2+} i H^+ , dok se Na^+ joni izmenjuju u najmanjoj meri što je u saglasnosti sa rezultatima KKI i SEM – EDX analiza. Naime, rezultati KKI (poglavlje 4.1.2.) ukazuju da se sa površine KS u najvećoj količini izmenjuju K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} joni, dok je na osnovu SEM – EDX analize (poglavlje 4.1.6.) utvrđeno da se prilikom procesa biosorpcije Pb^{2+} joni iz rastvora izmenjuju sa K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jonima sa površine KS.

Tabela 28. Sadržaj otpuštenih katjona tokom biosorpcije Pb^{2+} jona na KS i njihov odnos.

Koncentracija (mmol L ⁻¹)	Pb ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	R _{b/r}
	meq (100 g) ⁻¹						
0,2	29,63	4,19	3,07	5,99	8,64	1,26	1,28
0,4	37,74	3,61	2,86	6,49	9,79	3,62	1,43
0,6	43,43	5,50	2,64	5,99	9,96	4,83	1,50
0,8	47,29	5,88	2,73	6,49	9,88	5,19	1,57
1,0	59,84	8,31	3,03	6,99	10,04	6,13	1,73
2,0	73,19	8,95	2,42	6,49	10,12	6,74	2,11
3,0	79,24	11,72	2,86	6,49	10,62	8,94	1,95

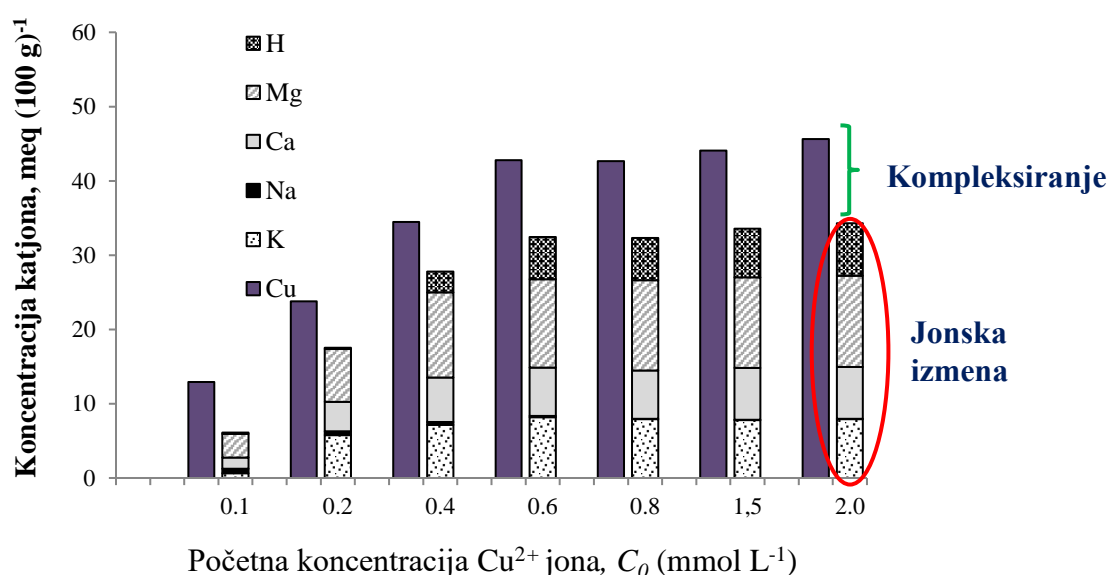


Slika 38. Odnos količina adsorbovanih i izmenljivih katjona pri adsorpciji Pb²⁺ na KS pri različitim početnim koncentracijama rastvora.

Kada se u razmatranje uzme proces biosorpcije Cu²⁺ jona na KS, takođe se na osnovu odnosa količine otpuštenih i vezanih Cu²⁺ jona može zaključiti da mehanizam jonske izmene igra bitnu ulogu. Otpuštanje Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ i H⁺ jona ukazuje da se prilikom procesa biosorpcije Cu²⁺ jona grade hemijske veze jonskog i kovalentnog karaktera na površini KS. Budući da odnos količina vezanih i izmenljivih katjona nije stehiometrijski (tabela 29, slika 39) pored jonske izmene dolazi i do odigravanja procesa hemisorpcije što je prethodno potvrđeno FTIR analizom i kinetičkom studijom (poglavlje 4.2.5. i 4.1.7., respektivno). Kada se uporede vrednosti $R_{b/r}$ za biosorpciju Cu²⁺ i Pb²⁺ jona na KS, vrednost $R_{b/r}$ za Cu²⁺ jone je bliža jedinici (tabele 28 i 29) što ukazuje da je veći udeo jonske izmene prilikom odigravanja procesa biosorpcije Cu²⁺ jona na KS. Usled vezivanja Cu²⁺ jona dominantno se izmenjuju Mg²⁺ joni, zatim u dosta manjoj meri Ca²⁺, K⁺ i H⁺ dok se i u ovom slučaju joni Na⁺ izmenjuju u sasvim maloj količini (tabela 29, slika 39). Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima KKI i SEM – EDX analize (poglavlja 4.1.2. i 4.1.6., respektivno).

Tabela 29. Sadržaj otpuštenih katjona tokom biosorpcije Cu^{2+} jona na KS i njihov odnos.

Koncentracija (mmol L^{-1})	Cu^{2+}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	$R_{b/r}$
	meq (100 g^{-1})						
0,1	12,93	0,64	0,61	6,49	3,21	0,16	1,17
0,2	23,79	5,75	0,52	6,49	7,08	0,17	1,19
0,4	34,46	7,16	0,39	6,49	11,44	2,82	1,22
0,6	42,80	8,18	0,17	6,49	11,93	5,69	1,32
1,0	42,64	7,93	0,04	6,49	12,18	5,66	1,32
1,5	44,06	7,80	0,04	6,49	12,18	6,56	1,33
2,0	45,63	7,93	0,04	6,49	12,26	7,06	1,35



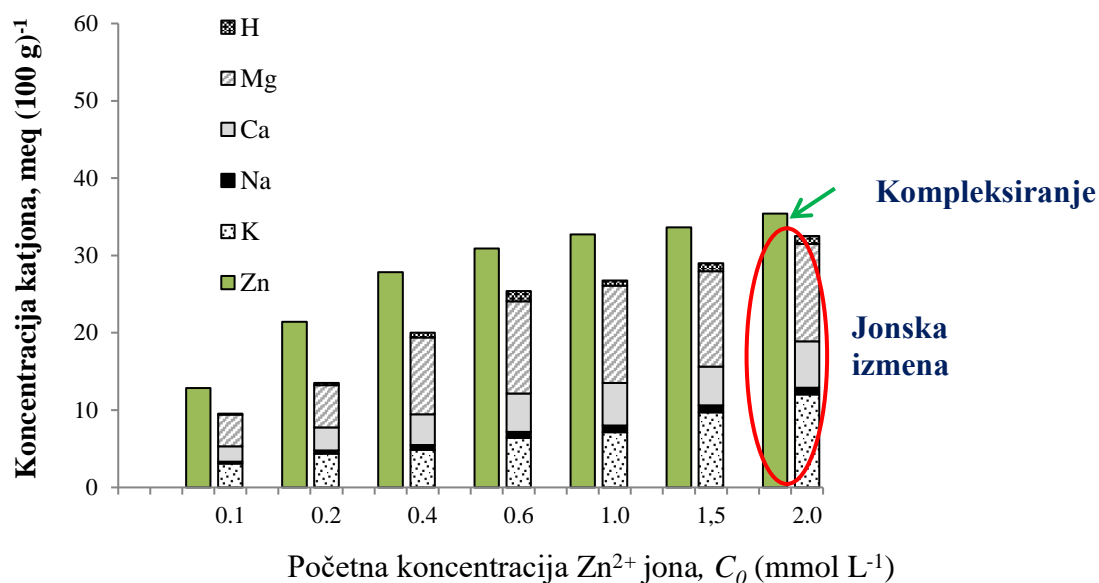
Slika 39. Odnos količina adsorbovanih i izmenljivih katjona pri adsorpciji Cu^{2+} na KS pri različitim početnim koncentracijama rastvora.

Kada je u pitanju uklanjanje Zn^{2+} jona iz vodenog rastvora, KS se slično ponaša kao i u slučaju procesa biosorpcije Cu^{2+} jona iz rastvora. Mehanizam jonske izmene takođe učestvuje u procesu biosorpcije Zn^{2+} jona i dominantan je pri svim ispitivanim početnim koncentracijama rastvora (slika 40). Odnos između količine adsorbovanog Zn^{2+} i izmenljivih jona je najbliži jedinici u odnosu na druga dva ispitivana jona metala što potvrđuje da je mehanizam jonske izmene dominantan i izraženiji u procesu biosorpcije Zn^{2+} u odnosu na proces biosorpcije Pb^{2+} i Cu^{2+} jona na KS (tabela 30). Prilikom procesa biosorpcije Zn^{2+} jona sa KS najviše se izmenjuju K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} joni dok se u manjoj meri izmenjuju Na^+ joni, što je potvrđeno i prethodnim analizama (poglavlja 4.1.2. i

4.1.6.). Takođe i H^+ joni se izmenjuju u maloj količini (tabela 30, slika 40) što ukazuje na manji udeo kompleksiranja tokom uklanjanja Zn^{2+} jona upotrebom KS. Samim tim, veze koje se formiraju prilikom biosorpcije Zn^{2+} jona na KS su pretežno jonskog karaktera.

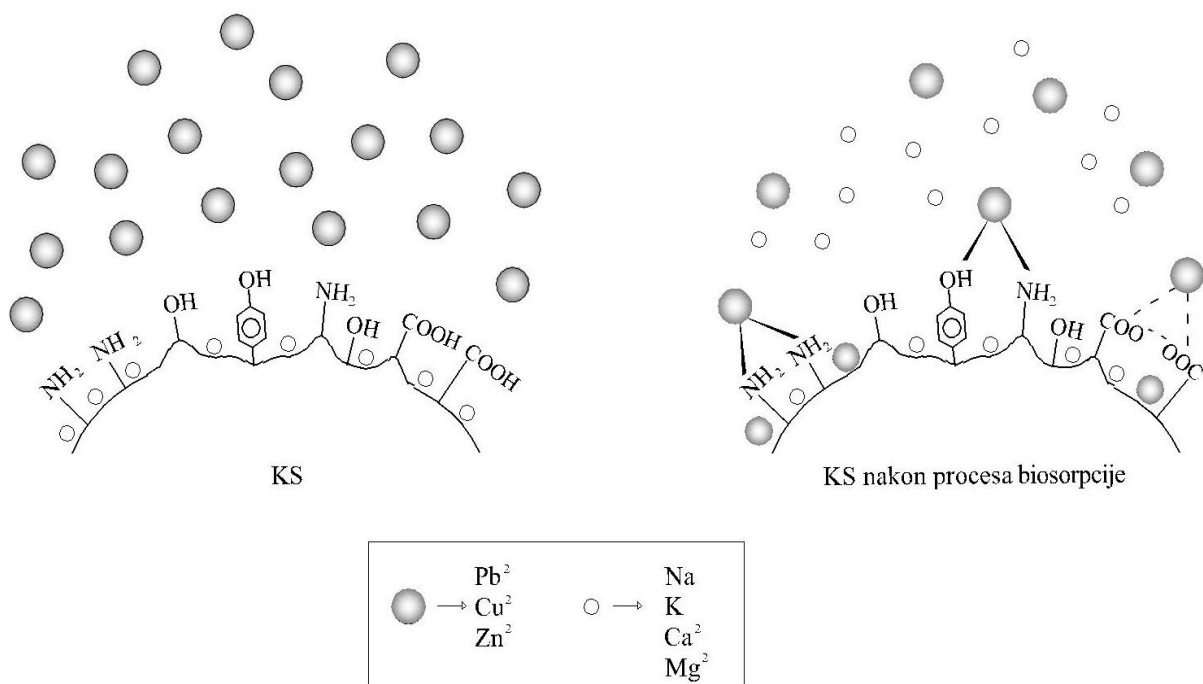
Tabela 30. Sadržaj otpuštenih katjona tokom biosorpcije Zn^{2+} jona na KS i njihov odnos.

Koncentracija (mmol L ⁻¹)	Zn ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	R _{b/r}
	meq (100 g) ⁻¹						
0,1	12,85	3,07	0,26	2,00	4,11	0,12	1,35
0,2	21,41	4,35	0,43	2,99	5,47	0,26	1,59
0,4	27,84	4,86	0,61	3,99	9,95	0,59	1,39
0,6	30,89	6,39	0,78	4,99	11,93	1,29	1,22
1,0	32,73	7,16	0,87	5,49	12,59	0,66	1,22
1,5	33,65	9,72	0,91	4,99	12,34	1,06	1,16
2,0	35,40	12,02	0,87	5,99	12,59	1,04	1,09



Slika 40. Odnos količina adsorbovanih i izmenljivih katjona pri adsorpciji Zn^{2+} na KS pri različitim početnim koncentracijama rastvora.

Na osnovu rezultata može se zaključiti da prilikom procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS dolazi do formiranja hemijskih veza jonskog i kovalentnog karaktera kao i da hemisorpcija i jonska izmena imaju najveći udeo u procesu vezivanja jona metala na KS. Na slici 41 dat je prikaz predloženih mehanizma vezivanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na KS.



Slika 41. Predloženi mehanizmi vezivanja Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS.

4.2.9. Međusobni uticaj jona metala na proces biosorpcije jona od interesa u višekomponentnom rastvoru

Dosadašnja ispitivanja zasnovana su na praćenju biosorpcionih eksperimenata pri kojima je vršeno uklanjanje Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona iz jednokomponentnih rastvora tj. rastvora koji su sadržali jednu vrstu metala. Međutim, realne otpadne vode koje nastaju tokom procesa proizvodnje u industrijskim postrojenjima najčešće sadrže kombinaciju više različitih metala, što može prouzrokovati međusobni uticaj i smetnju prilikom njihovog uklanjanja procesom biosorpcije. Prisutni joni metala nalaze se u međusobnoj kompeticiji za mesta vezivanja za aktivne centre na biosorbentu, a koji će se prvenstveno vezati i u kojoj meri dosta zavisi od fizičko – hemijskih karakteristika jona metala, koncentracije jona metala u rastvoru, prirode biosorbenta i dr. U ovom radu ispitan je međusobni uticaj Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na njihovo uklanjanje iz binarnih (rastvor sa dve jonske vrste) i ternarnih (rastvor sa tri jonske vrste) sistema upotrebom KS. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabeli 31.

Tabela 31. Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na proces biosorpcije jona od interesa na KS.

Koncentracija mmol L ⁻¹	Rastvor	R (%)	q_e (mmol L ⁻¹)	Q_m / Q_s
Pb				
0,2	Pb	88,0	0,184	
	Pb–Zn	76,0	0,128	0,696
	Pb–Cu	55,0	0,117	0,636
	Pb–Cu–Zn	50,6	0,085	0,462
0,5	Pb	53,5	0,275	
	Pb–Zn	41,2	0,169	0,615
	Pb–Cu	29,2	0,152	0,553
	Pb–Cu–Zn	28,8	0,118	0,429
Cu				
0,2	Cu	82,5	0,174	
	Cu–Zn	69,4	0,153	0,879
	Cu–Pb	51,9	0,108	0,621
	Cu–Zn–Pb	35,9	0,064	0,368
0,5	Cu	44,2	0,190	
	Cu–Zn	36,0	0,179	0,942
	Cu–Pb	25,1	0,124	0,653
	Cu–Zn–Pb	14,7	0,072	0,379
Zn				
0,2	Zn	54,3	0,105	
	Zn–Cu	29,2	0,086	0,819
	Zn–Pb	17,8	0,037	0,352
	Zn–Cu–Pb	5,6	0,012	0,114
0,5	Zn	29,2	0,139	
	Zn–Cu	19,9	0,101	0,727
	Zn–Pb	10,1	0,052	0,374
	Zn–Cu–Pb	3,8	0,020	0,144

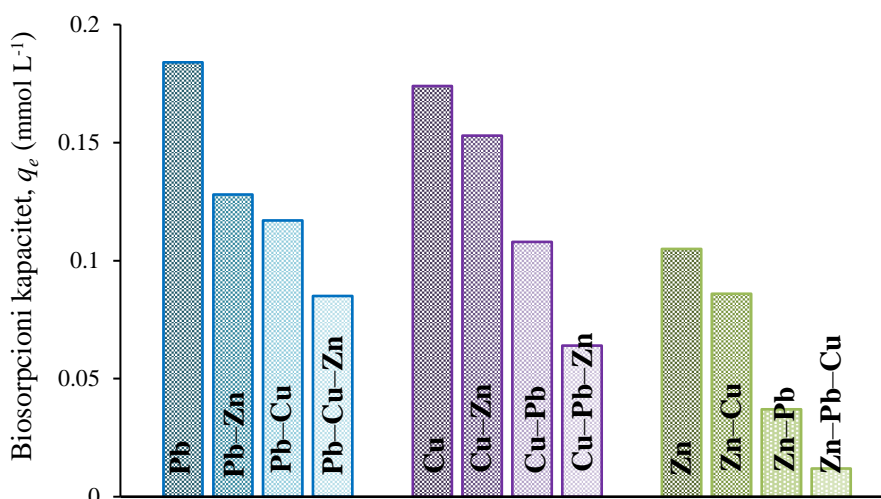
Na osnovu odnosa vrednosti biosorpcionog kapaciteta jona metala u višekomponentnom rastvoru (Q_m) i biosorpcionog kapaciteta jona metala u jednokomponentnom rastvoru (Q_s) može se zaključiti da li i u kojoj meri drugi joni utiču na proces biosorpcije ispitivanog jona. Ukoliko je odnos $Q_m / Q_s > 1$ smatra se da na proces biosorpcije jona metala pozitivno utiče prisustvo drugih jona u rastvoru, ukoliko je $Q_m / Q_s = 1$ prisustvo drugih jona u rastvoru ne ometa proces biosorpcije jona od interesa i kada je $Q_m / Q_s < 1$ prisustvo drugih jona negativno utiče na proces biosorpcije (Ofomaja i sar., 2012). Kao što se može

uočiti iz tabele 31, vrednosti odnosa Q_m/Q_s su manje od jedinice za sve ispitivane sisteme, što ukazuje da prisustvo drugih jona u rastvoru u određenoj meri ometa proces biosorpcije jona od interesa.

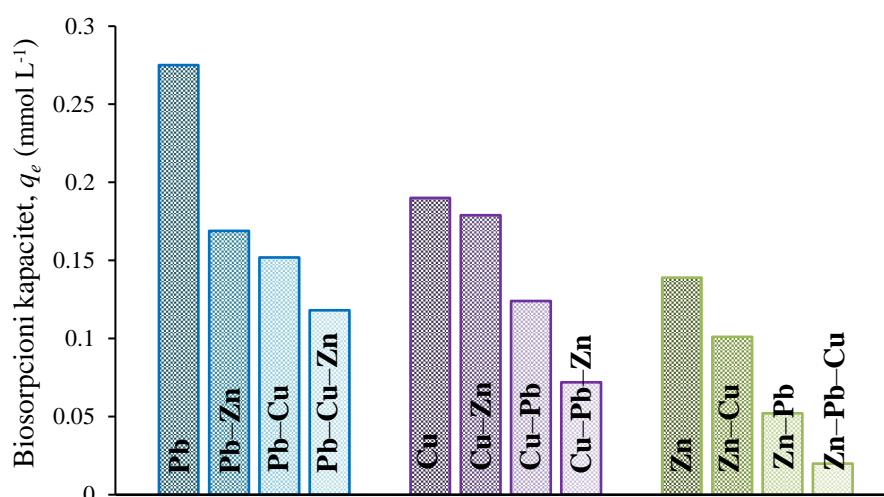
Količina uklonjenih Pb^{2+} jona iz rastvora početne koncentracije $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ iznosila je $0,184 \text{ mmol g}^{-1}$. U binarnim smešama Pb–Cu i Pb–Zn količina uklonjenog jona olova na KS je dosta manja i iznosi $0,117$ i $0,128 \text{ mmol g}^{-1}$, respektivno, dok u ternernoj smeši biosorpcioni kapacitet jona olova na KS ima najmanju vrednost i iznosi $0,085 \text{ mmol g}^{-1}$ (slika 42). Sa povećanjem početne koncentracije Pb^{2+} jona povećava se i vrednost njegovog biosorpcionog kapaciteta na KS. U rastvoru u kom je koncentracija jona olova iznosila $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ biosorpcioni kapacitet Pb^{2+} jona iznosio je $0,275 \text{ mg g}^{-1}$, dok je u binarnim smešama Pb–Cu i Pb–Zn i ternernoj smeši Pb–Cu–Zn iznosio $0,152$; $0,169$ i $0,118 \text{ mg g}^{-1}$, respektivno (slika 43). Na osnovu odnosa Q_m / Q_s i vrednosti biosorpcionih kapaciteta (tabela 31), može se zaključiti da veći uticaj na odigravanje procesa biosorpcije Pb^{2+} jona na KS ima Cu^{2+} u odnosu Zn^{2+} jon. Najniže vrednosti Q_m / Q_s kao i niske vrednosti biosorpcionih kapaciteta ukazuju da zajedničko prisustvo Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u ternernoj smeši u velikoj meri ometaju proces biosorpcije Pb^{2+} jona na KS.

Kao što se može uočiti sa slike 42 prisustvo Pb^{2+} i Zn^{2+} ima veliki uticaj na proces uklanjanja Cu^{2+} jona. Količina uklonjenog Cu^{2+} jona iz rastvora početne koncentracije $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ iznosila je $0,174 \text{ mmol g}^{-1}$. U binarnim smešama Pb–Cu i Cu–Zn i ternernoj smeši Pb–Cu–Zn količina uklonjenog jona bakra na KS je dosta manja i iznosi $0,108$; $0,153$ i $0,064 \text{ mmol g}^{-1}$, respektivno. Isto kao i u slučaju uklanjanja jona olova, sa povećanjem početne koncentracije jona bakra u rastvoru raste i količina uklonjenog bakra iz rastvora. U rastvoru u kom je koncentracija bakra iznosila $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ količina uklonjenog Cu^{2+} jona na KS iznosila je $0,190 \text{ mmol g}^{-1}$, dok je u binarnim smešama Pb–Cu i Cu–Zn i ternernoj smeši Pb–Cu–Zn iznosila $0,124$; $0,179$ i $0,072 \text{ mmol g}^{-1}$, respektivno (slika 43). Ako se uporede odnosi Q_m / Q_s kao i vrednosti količine uklonjenog Cu^{2+} iz binarne smeše Cu–Pb i Cu–Zn, uočava se da se manje Cu^{2+} jona ukloni iz rastvora koji sadrži Pb^{2+} jon što ukazuje na veći uticaj jona olova u odnosu na jon cinka (tabela 31). Najlošiji rezultati dobijeni su prilikom uklanjanja Cu^{2+} jona iz ternernih rastvora što ukazuje da prisustvo drugih jona ima veliki uticaj na odigravanje procesa biosorpcije jona bakra na KS (tabela 31).

Kada se u razmatranje uzme proces biosorpcije Zn^{2+} jona, količina uklonjenog cinkovog jona na KS iz rastvora koncentracije $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ iznosi $0,105 \text{ mmol g}^{-1}$. Ukoliko se u rastvoru nađu Pb^{2+} i Cu^{2+} joni istih koncentracija ($0,2 \text{ mmol L}^{-1}$), količina uklonjenog Zn^{2+} jona se smanjuje i iznosi $0,086$ i $0,037 \text{ mmol L}^{-1}$ u binarnim sistemima Zn–Cu i Zn–Pb, respektivno. U ternernoj smeši, količina uklonjenog Zn^{2+} jona na KS dostiže najmanju vrednost i iznosi $0,012 \text{ mmol L}^{-1}$ (slika 42). Sa povećanjem koncentracije jona metala raste i količina njegovog uklanjanja, pa tako količina uklonjenog Zn^{2+} jona iz rastvora koncentracije $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ iznosi $0,139 \text{ mmol g}^{-1}$. Količina uklonjenog Zn^{2+} jona iz binarne i ternerne smeše opada i iznosi $0,101$; $0,052$ i $0,020 \text{ mmol L}^{-1}$, respektivno (slika 43). Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da prisustvo Pb^{2+} jona u rastvoru više ometa odigravanje procesa biosorpcije Zn^{2+} jona na KS nego prisustvo Cu^{2+} jona kao i da se najmanja količina Zn^{2+} jona ukloni iz ternerne smeše, što ukazuje na veliki uticaj ukoliko se u rastvoru nađe više različitih jona (tabela 31).



Slika 42. Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na biosorpcioni kapacitet KS ($C_0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $t = 120 \text{ min}$, sobna temperatura).



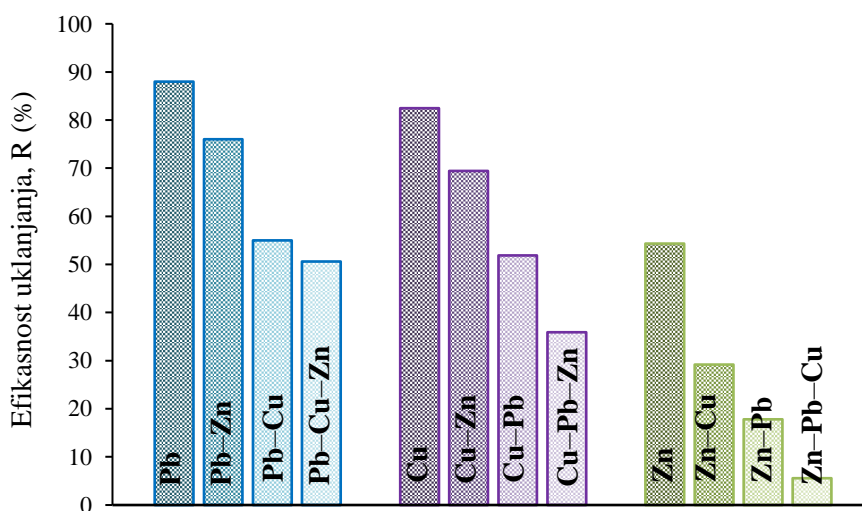
Slika 43. Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na biosorpcioni kapacitet KS ($C_0 = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $pH = 5,0 \pm 0,1$; $t = 120 \text{ min}$, sobna temperatura).

Takođe, može se uočiti da međusobni uticaj jona utiče i na efikasnost uklanjanja jona od interesa. Tako, u rastvoru koji je sadržao $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ jona Pb^{2+} , efikasnost uklanjanja ovog jona upotrebom KS smanjila se sa 88,0 na 55,0 i 76,0 % kada su se u binarnoj smeši uz Pb^{2+} jon nalazili Cu^{2+} i Zn^{2+} jon, respektivno. Efikasnost uklanjanja Pb^{2+} jona ima najnižu vrednost prilikom njegove biosorpcije na KS iz ternerne smeše i iznosi 50,6 %. Sa povećanjem koncentracije Pb^{2+} jona u rastvoru ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$), smanjuje se efikasnost njegovog uklanjanja i iznosi 53,5 %. U binarnim smešama Pb–Cu i Pb–Zn i ternernoj smeši Pb–Cu–Zn, pri koncentraciji pojedinačnog jona metala od $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, efikasnost uklanjanja jona olova na KS je dosta manja i iznosi 29,2; 41,2 i 28,8 %, respektivno (tabela 31).

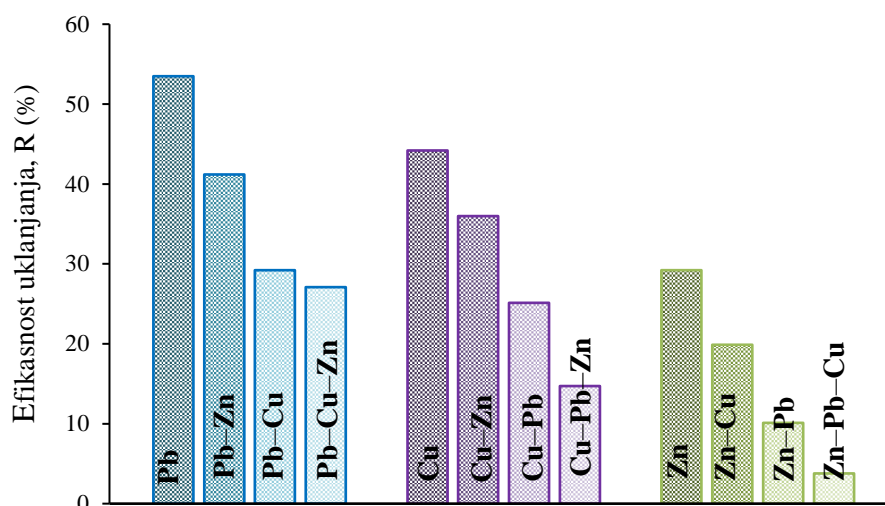
Ukoliko se sagleda međusobni uticaj jona na efikasnost uklanjanja Cu^{2+} jona upotrebom KS, takođe se može zaključiti da prisustvo Pb^{2+} i Zn^{2+} ometa proces biosorpcije Cu^{2+} jona. U slučaju kada je koncentracija pojedinačnog jona u rastvoru iznosila $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, efikasnost uklanjanja Cu^{2+} opada sa 82,5 na 51,9 i 69,4 % kada su se uz Cu^{2+} jon nalazili Pb^{2+} i Zn^{2+} jon respektivno, dok u ternernoj smeši efikasnost uklanjanja Cu^{2+} dostiže najnižu vrednost i iznosi 35,9 % (slika 44). Pri većoj koncentraciji pojedinačnog jona metala u rastvoru ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$), efikasnost uklanjanja Cu^{2+} jona iz rastvora koji sadrži samo jon bakra se smanjuje i iznosi 44,2 % dok u binarnoj Cu–Pb i

Cu–Zn i ternernoj smeši efikasnost uklanjanja Cu^{2+} jona iznosi 25,1; 36,0 i 14,7 %, respektivno (slika 45).

Kao što se može uočiti sa slike 44 prisustvo Pb^{2+} i Cu^{2+} jona u rastvoru ima veliki uticaj na efikasnost uklanjanja Zn^{2+} jona iz rastvora. Iz rastvora koncentracije $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ upotrebom KS se ukloni 54,3 % Zn^{2+} jona. Kada se u rastvoru pored jona cinka nađu joni olova i bakra (koncentracije $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) efikasnost uklanjanja Zn^{2+} jona značajno opada i iznosi 29,2; 17,8 i 5,6 % iz binarne i ternerne smeše Zn–Cu, Zn–Pb i Zn–Pb–Cu, respektivno. Sa povećanjem koncentracije jona metala u rastvoru smanjuje se efikasnost uklanjanja Zn^{2+} jona i iznosi 29,2 %. U prisustvu Pb^{2+} i Cu^{2+} jona, efikasnost uklanjanja Zn^{2+} jona se dodatno smanjuje i iznosi 19,9; 10,1 i 3,8 % iz binarne i ternerne smeše Zn–Cu, Zn–Pb i Zn–Pb–Cu, respektivno (tabela 31).



Slika 44. Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na efikasnost uklanjanja pomoću KS ($C_0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$; $t = 120 \text{ min}$, sobna temperatura).



Slika 45. Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na efikasnost uklanjanja pomoću KS ($C_0 = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; $pH = 5,0 \pm 0,1$; $t = 120 \text{ min}$, sobna temperatura).

Kada je u rastvoru prisutno više različitih jonskih vrsta dolazi do njihove kompeticije za aktivne centre na površini biosorbenta usled čega se smanjuje broj slobodnih mesta vezivanja i efikasnost biosorpcije jona od interesa je smanjena u odnosu na biosorpciju iz jednokomponentnog rastvora (Akar i sar., 2005).

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da afinitet KS ka ispitivanom jonu metala opada u sledećem nizu: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ i da u istom nizu opada međusobni uticaj jona na biosorpciju jona od interesa. Kao što je ranije spomenuto, afinitet vezivanja jona metala za aktivna mesta na površini biosorbenta dosta zavisi od fizičko – hemijskih karakteristika jona metala. Tako na primer, sa povećanjem jonskog radijusa raste i afinitet ka vezivanju za aktivna mesta na površini biosorbenta (Tobin i sar., 1984). Jonski radijus ispitivanih jona metala raste u sledećem nizu $Zn^{2+} \approx Cu^{2+} < Pb^{2+}$ (tabela 11) što odgovara eksperimentalno dobijenim rezultatima. Takođe, različit afinitet ka vezivanju može se objasniti razlikama u elektronegativnosti metala. Sa povećanjem elektronegativnosti povećava se i afinitet jona metala ka interakciji sa funkcionalnim grupama na površini biosorbenta. Elektronegativnost opada u sledećem nizu: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ (tabela 11), a takođe i afinitet vezivanja ovih metala za KS opada istim redosledom u binarnim i ternernim smešama. Što je veći broj nesparenih elektrona u atomskim orbitalama, to je

veći afinitet atoma da stupa u interakciju sa drugim atomima kako bi postigao stabilnu konfiguraciju. Budući da Pb^{2+} jon sadrži 4 nesparena elektrona on ima veću tendenciju da stupa u interakciju sa funkcionalnim grupama na površini KS u odnosu na Cu^{2+} koji sadrži samo 2 nesparena elektrona i Zn^{2+} koji nema nesparene elektrone u svojoj konfiguraciji. Eksperimentalni rezultati potvrđuju ovu činjenicu.

Takođe, afinitet vezivanja jona metala može se objasniti i na osnovu HSAB principa, prema kom jaka kiselina ima afinitet ka interakciji sa jakom bazom, dok slaba kiselina gradi jake veze sa slabom bazom. Na osnovu rezultata hemijske analize KS ima visok sadržaj proteina (poglavlje 4.1.1.). Amino grupa koja čini gradivnu jedinicu proteina i nalazi se u sastavu KS (poglavlje 4.1.7.) spada u slabe baze i ima veliki afinitet ka interakciji sa jonima metala koji su na osnovu HSAB principa klasifikovani kao slabe kiseline (Pb^{2+} jon). Sa druge strane Cu^{2+} i Zn^{2+} joni spadaju u klasu graničnih jona koji imaju mogućnost formiranja hemijskih veza sa funkcionalnim grupama na KS dostupnim za vezivanje jona metala, ali je afinitet ka vezivanju manji u odnosu na Pb^{2+} koji pripada klasi B (tabela 6). Takođe, na osnovu HSAB principa može se pretpostaviti da između Pb^{2+} i slabe baze (amino grupe) dolazi do formiranja kovalentnog kompleksa i da samim tim hemisorpcija učestvuje u procesu vezivanja Pb^{2+} jona za KS.

4.2.10. Ispitivanje mogućnosti uklanjanja jona metala iz industrijskih otpadnih voda

Rezultati ispitivanja adsorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona ukazuju da je KS veoma efikasan biosorbent za njihovo uklanjanje iz vodenih rastvora. Kako bi se ispitala mogućnost i potencijalna primena ovog materijala u realnim postrojenjima za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda, biosorpcioni eksperimenti su izvođeni u tri različita realna uzorka: otpadna voda iz Rudarskog kombinata Trepča (WW1), otpadna voda iz Rudarsko – topioničarskog basena Bor (WW2) i otpadna voda iz pogona za uslužno cinkovanje (WW3) iz okoline Mladenovca. S obzirom da je u prethodnim ispitivanjima ustanovljeno da tokom vezivanja jona metala za KS dolazi do oslobađanja jednovalentnih i dvovalentnih katjona, pored sadržaja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u uzorcima otpadnih voda pre

i nakon procesa biosorpcije praćen je i sadržaj Ca^{2+} , Mg^{2+} i K^+ jona. Pb^{2+} jon čiji je sadržaj bio ispod detekcionog limita metode AAS određen je osetljivijom metodom indukovane kuplovane plazme sa optičkim emisionim spektrofotometrom (ICP–OES) dok je sadržaj drugih ispitivanih jona određeni metodom AAS. Sadržaj Na^+ nije određivan pošto je pH vrednost otpadnih voda podešavana rastvorom $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH na radnu pH vrednost ($5,0 \pm 0,1$). Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 32.

Tabela 32. Sadržaj ispitivanih katjona u uzorcima otpadnih voda pre i nakon procesa biosorpcije na KS.

Katjon	WW1	WW1-KS	WW2	WW2-KS	WW3	WW3-KS
	koncentracija (mg L^{-1})					
Pb^{2+}	0,332	0,004	0,206	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cu^{2+}	0,191	0,01	205,0	135,0	0,251	0,02
Zn^{2+}	2,51	1,11	27,60	17,40	9,00	0,77
K^+	21,2	224,5	1,3	210,0	21,0	194,70
Ca^{2+}	875	895	480	490	64	75
Mg^{2+}	150,0	160,5	342,0	392,0	19,2	23,2

*WW1 - otpadna voda iz Rudarskog kombinata Trepča
 *WW2 - otpadna voda iz Rudarsko – topioničarskog basena Bor
 *WW3 - otpadna voda iz pogona za uslužno cinkovanje

Količina teških metala u ispitivanim uzorcima otpadnih voda nije zanemarljiva a njihovo prisustvo u životnoj sredini nije poželjno zbog visoke toksičnosti i tendencije ka bioakumulaciji. Nakon tretmana otpadnih voda sa KS smanjuje se sadržaj ispitivanih teških metala u njoj. Koncentracija olova se nakon tretmana smanjila sa $0,333$ na $0,004 \text{ mg L}^{-1}$ u uzorku WW1 i sa $0,206$ na $< 0,005 \text{ mg L}^{-1}$ u uzorku WW2. Nakon tretmana otpadnih voda sa KS sadržaj Pb^{2+} jona u uzorcima dostiže nižu vrednost od maksimalno dozvoljenih vrednosti za olovo (Tolerance ISI Limits, 1982; Gofman i sar., 1992).

Eksperimentalni rezultati (tabela 32) ukazuju da KS takođe pokazuje veliku efikasnost za uklanjanje bakra iz ispitivanih uzoraka otpadnih voda. Sadržaj bakra u uzorcima WW1 i WW3 nakon tretmana sa KS dostiže koncentracije niže od MDK vrednosti za vodu za piće (tabela 1). Čak se i u uzorku WW2 koji sadrži visoku koncentraciju Cu^{2+} jona ($205,0 \text{ mg L}^{-1}$) njegova koncentracija značajno smanjuje ($135,0 \text{ mg L}^{-1}$) nakon tretmana sa KS. Budući da je nakon jednog tretmana uzorka sa KS sadržaj Cu^{2+} jona i dalje visok,

proces biosorpcije bi trebalo ponoviti u više adsorpcionih ciklusa kako bi sadržaj bakra u ovom uzorku bio niži od MDK (tabela 1).

Najmanju efikasnost KS pokazuje za uklanjanje Zn^{2+} jona što je i potvrđeno u prethodnim istraživanjima prikazanim u ovoj disertaciji (poglavlje 4.2.9.). Proces biosorpcije jona cinka na KS u velikoj meri ometa prisustvo drugih jona čiji je sadržaj visok u uzorcima otpadnih voda. Stoga je i razumljivo što je uklanjanje Zn^{2+} jona najefikasnije u uzorku WW3 jer je sadržaj drugih jona manji u odnosu na uzorke WW2 i WW3. Ukoliko bi se razmatrala primena KS u industrijskim postrojenjima za uklanjanje cinka iz otpadnih voda, bilo bi poželjno da u tim otpadnim vodama sadržaj drugih jona ne bude visok kako bi uklanjanje Zn^{2+} jona upotrebom KS bilo što efikasnije.

Nakon tretmana uzoraka otpadnih voda sa KS ustanovljeno je da se u rastvorima sadržaj izmenljivih katjona povećao (tabela 32), što je i bilo očekivano budući da je u utvrđeno da prilikom procesa biosorpcije dolazi do jonske izmene Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz rastvora sa K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jonima sa KS (poglavlje 4.2.8.).

Visoka efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz ispitivanih realnih uzoraka (tabela 32) kao i nizak sadržaj ispitivanih metala na kraju procesa biosorpcije ukazuju da se KS može primeniti kao efikasan, jeftin, lako dostupan i ekološki prihvatljiv materijal u industrijskim pogonima za tretman otpadnih voda, ali je potrebno izvršiti dodatna istraživanja koja bi potvrdila ovu pretpostavku.

4.3. UKLANJANJE JONA METALA IZ NJIHOVIH VODENIH RASTVORA U PROTOČNOM SISTEMU

4.3.1. Ispitivanje uticaja veličine čestice

Da bi fino sprasene čestice KS mogle naći primenu kao punjenje kolone u kontinualnom sistemu neophodno je poboljšati njihove mehaničke karakteristike. U cilju dobijanja čvršćih i krupnijih čestica uzorak KS je imobilisan u 2 % rastvoru Na – alginata. Proces imobilizacije vršen je pri različitim masama KS i to 4; 6 i 8 g (4; 6 i 8, respektivno). Eksperiment je izvršen u šaržnom sistemu pri koncentraciji jona metala od 1,0 mmol L⁻¹, pH vrednosti rastvora 5,0 ± 0,1 tokom 120 min. Rezultati ispitivanja imobilisane KS za uklanjanje Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona prikazani su u tabeli 33.

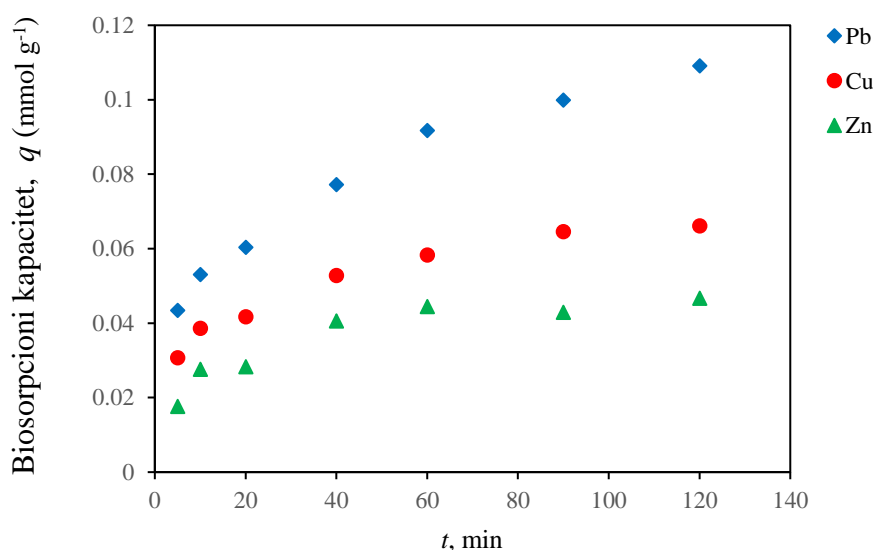
Tabela 33. Preliminarni rezultati ispitivanja imobilisane KS za biosorpciju Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona.

Oznaka uzorka	Prečnik čestice r (mm)	q (mmol L ⁻¹)		
		Pb	Cu	Zn
4	1,38 – 1,74	0,294	0,222	0,280
6	1,89 – 2,11	0,265	0,183	0,237
8	2,28 – 2,54	0,232	0,154	0,216

Preliminarna ispitivanja izvršena su u cilju odabira imobilisane biomase sa najboljim karakteristikama za primenu u protočnom sistemu. U razmatranje su uzete dobijene vrednosti biosorpcionog kapaciteta i prečnik čestice imobilisane biomase. Već je ranije rečeno da specifična površina biosorbenta dosta utiče na odigravanje procesa biosorpcije. Sa povećanjem specifične površine biosorbenta (tj. smanjenjem prečnika čestice) efikasnost uklanjanja raste. Međutim, kako bi se obezbedio neometani protok kroz kolonu prečnik čestice ne sme biti suviše mali. Na osnovu rezultata preliminarnih ispitivanja (tabela 33) odabran je uzorak 6 za dalja ispitivanja procesa uklanjanja Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona u protočnom sistemu.

4.3.2. Ispitivanje uticaja vremena kontakta

Kako bi se utvrdilo vreme koje je potrebno za uklanjanje jona Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} iz vodenog rastvora upotrebom imobilisane KS proces biosorpcije ispitivan je u šaržnom sistemu u intervalu od 2 do 180 min. Eksperimenti su vršeni pri koncentraciji jona metala od $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, pH $5,0 \pm 0,1$ na sobnoj temperaturi sa $0,05 \text{ g}$ imobilisane KS u 50 mL rastvora. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata dat je na slici 46.

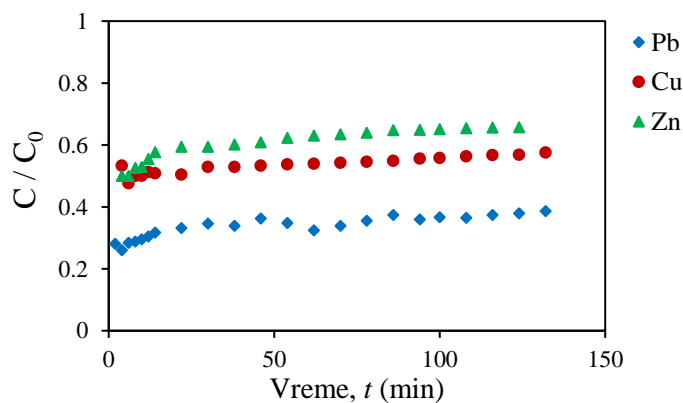


Slika 46. Uticaj kontaktnog vremena na proces uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom imobilisane KS ($C_0 = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = $5,0 \pm 0,1$; $m / V = 1 \text{ g L}^{-1}$; sobna temperatura).

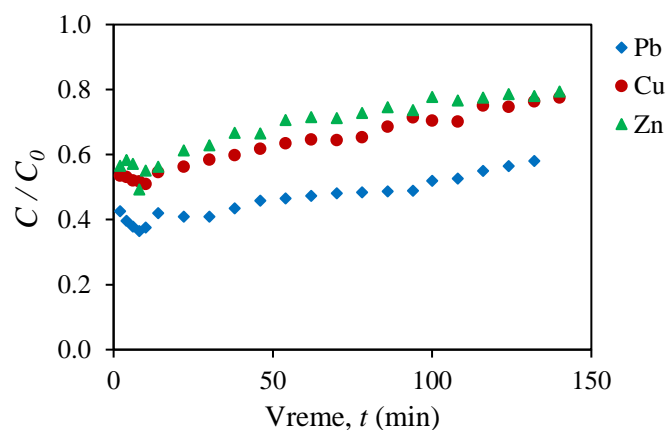
Kao što se može uočiti sa slike 46, sa povećanjem vremena kontakta povećava se količina uklonjenih Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona. Međutim, potrebno je dosta više vremena da se uspostavi stanje ravnoteže u sistemu gde je kao biosorbent korišćena imobilisana KS nego u slučaju kada se kao biosorbent koristi KS. Duže vreme procesa biosorpcije prouzrokovano je otežanom difuzijom jona olova, bakra i cinka kroz sloj alginata (Tsekova i sar., 2010).

4.3.3. Primena imobilisane biomase za proces uklanjanja jona metala iz njihovih vodenih rastvora u protočnom sistemu

Mogućnost uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona kao i regeneracija imobilisane KS ispitani su u koloni pri čemu je praćen uticaj početne koncentracije višekomponentnog rastvora, uticaj protoka i visina pakovanog sloja u koloni. Rezultati dobijeni pri izvođenju eksperimenta na protoku od 6 mL min^{-1} , visini pakovanog sloja od 5 cm i koncentraciji rastvora od 0,2 i 0,5 mmol L^{-1} , nisu bili zadovoljavajući. Suviše velika brzina protoka kao i mala visina pakovanog sloja doprineli su tome da parametri krive proboja ne mogu da se ustanove. Na slici 47 prikazani su dobijeni rezultati u funkciji zavisnosti odnosa koncentracije jona metala na izlazu iz kolone i njegove početne koncentracije (C / C_0) i vremena, t .



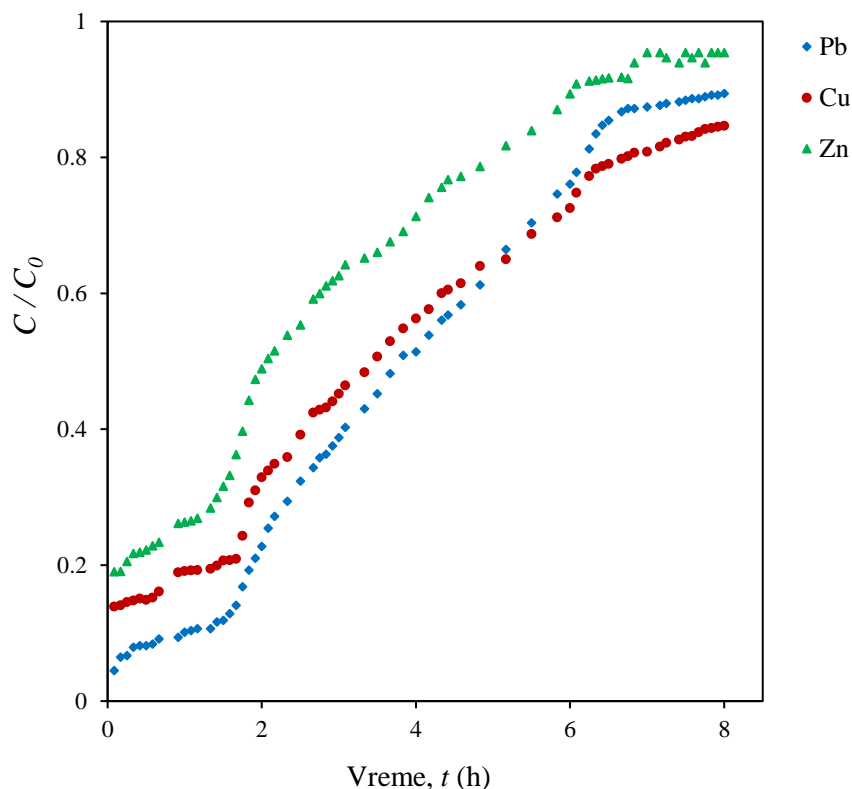
(a)



(b)

Slika 47. Kriva proboja uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz višekomponentnog rastvora koncentracije: (a) 0,2 i (b) 0,5 mmol L^{-1} ($Q = 6 \text{ mL min}^{-1}$; $h = 5 \text{ cm}$).

U cilju određivanja parametara krive proboja eksperiment u protočnom sistemu vršen je pri koncentraciji višekomponentnog rastvora od $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, brzini protoka 3 mL min^{-1} i visini pakovanog sloja 10 cm . Kriva proboja prikazana je na slici 48.



Slika 48. Kriva proboja uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz višekomponentnog rastvora koncentracije $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ($Q = 3 \text{ mL min}^{-1}$; $h = 10 \text{ cm}$).

Mali nagib prevojnih krivih ukazuje da se proces biosorpcije ispitivanih jona metala na imobilisanoj KS odigrava sporo. Sporo odigravanje procesa biosorpcije u protočnom sistemu prouzrokovano je otežanom difuzijom Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona kroz Na – alginat koji je korišćen za imobilizaciju KS (Tsekova i sar., 2010). Ovaj nedostatak može da se predupredi povećanjem specifične površine kuglica dodavanjem Na_2CO_3 u rastvor Na – alginata (Nitã i sar., 2007).

Na osnovu eksperimentalnih rezultata izračunati su parametri krive proboja pomoću jednačina 35 – 40 i prikazani u tabeli 34:

- zapremina efluenta, V_{ef} (mL):

$$V_{ef} = Qt_{uk} \quad (35)$$

gde je: t_{uk} – ukupno vreme prolaska rastvora (min) i Q – protok rastvora kroz kolonu (mL min⁻¹);

- ukupna količina adsorbovanog metala, q_{uk} (mmol)

$$q_{uk} = Q/1000 \int_{t=0}^{t=t_{uk}} C_R dt \quad (36)$$

gde je C_R koncentracija metala (mmol L⁻¹);

- količina jona metala koja je prošla kroz kolonu, m_{uk}

$$m_{uk} = C_i Qt_{uk}/1000 \quad (37)$$

- procenat uklanjanja metala, R (%)

$$R = (q_{uk}/m_{uk}) \cdot 100 \quad (38)$$

- količina adsorbovanog metala u ravnoteži, q_e (mmol g⁻¹) i ravnotežna koncentracija, C_e (mmol L⁻¹);

$$q_e = q_{uk}/w \quad (39)$$

$$C_e = [(m_{uk} - q_{uk})/V_{ef}] \cdot 1000 \quad (40)$$

gde je w masa biosorbenta (g);

- količina adsorbovanog metala u tački proboja, q_p (mmol g⁻¹) (izračunava se na osnovu jednačine (21));
- količina adsorbovanog metala u tački zasićenja, q_z (mmol g⁻¹) (izračunava se na osnovu jednačine (22));
- vreme proboja krive, t_p (min) – uspostavlja se kada koncentracija metala u efluentu dostiže merljivu vrednost;
- vreme potrebno da zona adsorpcije prođe kroz kolonu, t_z (min).

Kao što se iz rezultata prikazanih u tabeli 34 može videti, uklanjanje Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona u protočnom sistemu sa imobilisanom KS je veoma efikasan proces pri čemu se ukloni 87,5; 81,9 i 95,5 % Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona, respektivno. Do proboja krivih dolazi

nakon 95, 100 i 90 min za Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jon, respektivno. Količina adsorbovanih Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u tački proboja iznosi 0,0038; 0,004 i 0,0036 mmol g^{-1} , respektivno.

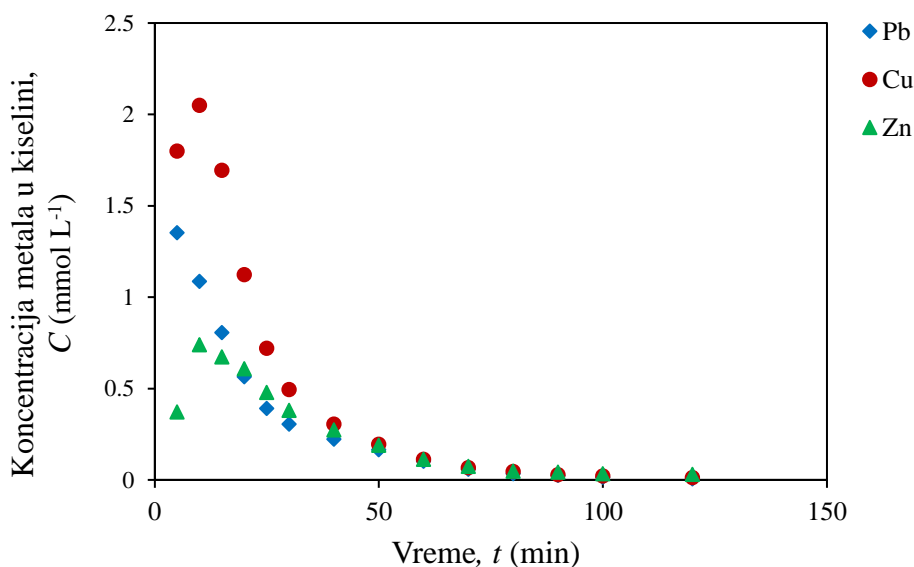
Tabela 34. Parametri krive proboja.

Parametar	Pb	Cu	Zn
V_{ef} (mL)	1980	1980	1980
q_{uk} (mmol)	0,252	0,236	0,275
m_{uk} (mmol)	0,288	0,288	0,288
R (%)	87,5	81,9	95,5
q_e (mmol g^{-1})	0,0252	0,0236	0,0275
C_e (mmol L^{-1})	0,025	0,036	0,009
t_P (min)	95	100	90
t_z (min)	385	400	410
q_p (mmol g^{-1})	0,0038	0,004	0,0036
q_z (mmol g^{-1})	0,225	0,232	0,192

Do zasićenja krive prevoja dolazi nakon 385, 400 i 410 min kada količina adsorbovanih Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u tački zasićenja dostiže vrednost od 0,225; 0,232 i 0,192 mmol g^{-1} za Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jon, respektivno.

4.3.4. Ispitivanje mogućnosti regeneracije imobilisane biomase u protočnom sistemu

Proces regeneracije imobilisane KS vršen je pod istim operativnim uslovima kao što je vršena biosorpcija Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u protočnom sistemu. Kao desorpcioni eluent kroz kolonu je propuštan rastvor 0,1 mol L^{-1} HNO_3 . U određenim vremenskim intervalima prikupljani su alikvoti u kojima je meren sadržaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona metodom AAS. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 49.



Slika 49. Kriva regeneracije imobilisane KS u protočnom sistemu.

Kao što se može uočiti (slika 49) adsorbovani joni metala se mogu efikasno ukloniti sa imobilisane biomase pomoću rastvora HNO_3 pri čemu se dobija koncentrat metala i rasterećen materijal spreman za novi ciklus uklanjanja metala iz vodenih rastvora. Adsorbovani joni metala se u najvećoj meri uklone u prvih 60 minuta. Količina regenerisanog metala u odnosu na količinu vezanog metala iznosi 98,5; 98,3 i 94,4 % za Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jon, respektivno, što ukazuje na veliku efikasnost regeneracije imobilisane KS. Regenerisanu imobilisanu KS moguće ponovo upotrebiti u novom ciklusu procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u protočnom sistemu pri čemu se smanjuje trošak i dodatno povećava efikasnost procesa.

* * *

Dobijeni rezultati ukazuju da se imobilisana KS u Na – alginatu može koristiti kao efikasan, ekonomski isplativ i ekološki pogodan adsorbent za primenu u protočnim sistemima za prečišćavanje otpadnih industrijskih voda, ali je potrebno izvršiti dodatna istraživanja koja bi potvrdila ovu pretpostavku.

5. ZAKLJUČAK

Predmet rada ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti primene otpadne biomase na bazi kukuruza (*Zea mays* L.) za uklanjanje jona olova, bakra i cinka iz njihovih vodenih rastvora. Ispitivanja su vršena na uzorku kukuruzne svile (KS) i oklaska kukuruza (OK).

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Nakon fizičko – hemijske karakterizacije uočavaju se razlike u sastavu uzoraka KS i OK, iako ova dva materijala pripadaju istoj biljci (*Zea mays* L.). U uzorku KS sadržaj proteina je veći nego u OK (20,07 i 2,48 %, respektivno) dok je manji sadržaj celuloze (12,63 i 36,7 %, respektivno) i hemiceluloze (11,9 i 40,79 %, respektivno). Rezultati određivanja kapaciteta katjonske izmene (KKI) pokazali su da uzorak KS sadrži veći broj izmenljivih katjona u odnosu na uzorak OK (43,84 i 12,81 meq (100 g)⁻¹, respektivno). Tačke nultog naelektrisanja se nalaze na pH 6,0 za uzorak KS i pH 5,71 za uzorak OK.
- Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije sa energijsko–disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM–EDX) ukazuju da je došlo do promene u morfološkoj strukturi uzoraka KS i OK nakon procesa biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona. Potvrđeno je da se sa KS prilikom procesa biosorpcije sa jonima metala pretežno izmenjuju Ca²⁺ i K⁺ joni dok se sa OK pretežno izmenjuju K⁺ joni. Nestehiometrijski odnos vezanih i otpuštenih jona ukazuje da su za proces biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS i OK pored mehanizma jonske izmene odgovorni i drugi mehanizmi vezivanja.
- Nakon analize infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR), smanjenje intenziteta kao i pomeranje nekih pikova u spektrima KS i OK pre i nakon procesa biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona ukazuje da je vezivanje jona metala uslovljeno mehanizmom jonske izmene, hemisorpcije ili kombinacijom oba mehanizma.
- Maksimalne adsorbovane količine Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona, dobijene preliminarnim ispitivanjem iznose: 0,419; 0,251 i 0,249 mmol g⁻¹, respektivno za uzorak KS i

0,027; 0,0413 i 0,019 mmol g⁻¹, respektivno za uzorak OK. Dobijeni rezultati ukazuju da uzorak KS u odnosu na OK ima daleko bolje adsorpcione karakteristike pa su stoga sva dalja detaljna ispitivanja procesa biosorpcije teških metala vršena na uzorku KS.

- Ispitivanjem procesa biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS pri različitim operativnim uslovima kao što su pH vrednost sredine, količina biosorbenta, početna koncentracija jona metala u rastvoru, vreme kontakta i temperatura biosorpcionog sistema utvrđeno je da ovi parametri imaju veoma veliki uticaj na odigravanje procesa biosorpcije. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata odabrane su optimalne vrednosti parametara za efikasno uklanjanje Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona iz njihovih vodenih rastvora upotrebom KS (pH 5,0 ± 0,1; m / V = 1 g L⁻¹; C₀ = 1 mmol L⁻¹; t = 120 min i sobnoj temperaturi).
- Poređenjem eksperimentalnih rezultata sa Lengmirovim i Frojndlihovim modelom izoterma, potvrđeno je da se proces biosorpcije Pb²⁺ jona na KS može opisati sa oba modela dok se proces biosorpcije Cu²⁺ i Zn²⁺ jona najbolje opisuju Lengmirovim modelom. Parametri iz modela ukazuju da je proces biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS povoljan kao i da ovaj materijal ima afinitet ka interakciji sa ispitivanim jonima metala. Afinitet KS opada u sledećem nizu: Pb²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺.
- Kinetika procesa biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS ispitana je primenom modela pseudo – prvog, pseudo – drugog reda i modela međučestične difuzije. Ustanovljeno je da se eksperimentalni rezultati najbolje opisuju modelom pseudo – drugog reda što ukazuje da je za biosorpciju Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS odgovorna hemisorpcija.
- Termodinamički parametri (standardna promena Gibbs – ove evergije (ΔG), standardna promena entalpije (ΔH) i standardna promena entropije (ΔS)) ukazuju da je biosorpcija Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS po prirodi spontan i endoterman proces.
- Kompletним sagledavanjem svih rezultata ove disertacije može se zaključiti da prilikom biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS dolazi do formiranja hemijskih veza jonskog i kovalentnog karaktera kao i da hemisorpcija i jonska izmena imaju najveći udeo u procesu vezivanja jona ispitivanih metala na KS.

- Rastvor 0,1 M HNO₃ efikasno uklanja adsorbovane Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jone sa KS pri čemu se ovaj materijal može efikasno koristiti u više adsorpciono – desorpcionih ciklusa što je poželjno sa stanovišta njegove potencijalne primene u industrijskim postrojenjima za tretman otpadnih voda.
- Ispitivanjem procesa biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS u višekomponentnom rastvoru utvrđeno je da drugi prisutni joni ometaju i u velikoj meri otežavaju proces biosorpcije jona od interesa. Tako je efikasnost uklanjanja Pb²⁺ jona opala za oko 30 % kada su se pored ovog jona u rastvoru nalazili Cu²⁺ i Zn²⁺ joni, efikasnost uklanjanja Cu²⁺ jona je opala za oko 40 % kada su uz Cu²⁺ jone u rastvoru nalazili Pb²⁺ i Zn²⁺ jon a efikasnost uklanjanja Zn²⁺ jona opala je za oko 50 % kada su se pored njega u rastvoru nalazili Pb²⁺ i Cu²⁺ joni.
- Rezultati dobijeni ispitivanjem procesa biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS u uzorcima otpadne vode rudarskog kombinata Trepča, otpadne vode rudarsko – topioničarskog basena Bor i otpadne vode iz pogona za uslužno cinkovanje ukazuju da se ovaj materijal može koristiti kao efikasan biosorbent za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda.
- Ispitivanja procesa biosorpcije Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na KS imobilisanoj Na – alginatom vršena su u protočnom sistemu u koloni, u cilju potencijalne primene ispitivanog materijala u industrijskim postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda. Dobijeni rezultati ukazuju da je uklanjanje Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona u protočnom sistemu veoma efikasan proces. Takođe, visok stepen regeneracije biomase postignut je rastvorom azotne kiseline što je pozitivna karakteristika sa ekološkog i ekonomskog aspekta.

Uprkos tome što mogućnost upotrebe otpadne biomase za tretman otpadnih voda privlači veliku pažnju istraživačima u poslednjih par godina, što je veliki broj publikovanih radova iz ove oblasti i što je ispitan širok spektar raznovrsnih materijala, bitno je napomenuti da su u okviru ove doktorske disertacije po prvi put prikazani rezultati ispitivanja upotrebe kukuruzne svile za uklanjanje Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona iz vodenih rastvora.

Rezultati ove doktorske disertacije doprinose razvoju nove tehnologije za dobijanje novog, efikasnog, ekonomski isplativog i ekološki bezbednog biosorbenta kao filtera za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora.

6. LITERATURA

Abdolali A., Guo W.S., Ngo H.H., Chen S.S., Nguyen N.C., Tung K.L., 2014. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Biores. Technol.*, 160, 57–66.

Akar S.T., Yilmazer D., Celik S., Balk Y.Y., Akar T., 2013. On the utilization of a lignocellulosic waste as an excellent dye remover: Modification, characterization and mechanism analysis. *Chem. Eng. J.*, 229, 257–266.

Akar T., Tunali S., Kiran I., 2005. *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Biochem. Eng. J.*, 25, 227–235.

Aliane A., Bounatiro N., Cherif A.T., Akretche D.E., 2001. Removal of chromium from aqueous solution by complexation–ultrafiltration using a water soluble macroligand. *Water Res.*, 35, 2320–2326.

Allouche F.-N., Mameri N., Guibal E., 2011. Pb(II) biosorption on *Posidonia oceanica* biomass. *Chem. Eng. J.*, 168, 1174–1184.

Alomá I., Martín-Lara M.A., Rodríguez I.L., Blázquez G., Calero M., 2012. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43, 275–281.

Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Querol X., 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Res.*, 37, 4855–4862.

Amdur M.O., Doull J., Klaassen C.D., 1991. *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, Fourth Edition. McGraw-Hill Inc., New York.

Ashkenazy R., Gottlieb L., Yannai S., 1997. Characterization of acetone-washed yeast biomass functional involved in lead biosorption. *Biotechnol. Bioeng.*, 55, 1–10.

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. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 2851–2856.

Aydin H., Bulut Y., Yerlikaya Ç., 2008. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. Environ. Manage.*, 87, 37–45.

Aziz A., Ouali M.S., Elandaloussi E.H., De Menorval L.C., Lindheimer M., 2009. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 163, 441–447.

- Babarinde N.A.A, Babalola J.O., Sanni R.A., 2006. Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf. *Int. J. Phys. Sci.*, 1, 23–26.
- Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.*, 33, 2469–2479.
- Bansal M., Garg U., Singh D., Garg V.K., 2009. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *J. Hazard. Mater.*, 162, 312–320.
- Barakat M.A., Schmidt E., 2010. Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater. *Desalination*, 256, 90–93.
- Barakat M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.*, 4, 361–377.
- Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., 1951. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373–380.
- Blázquez G., Calero M., Hernáinz F., Tenorio G., Martín-Lara M.A., 2010. Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. *Chem. Eng. J.*, 160, 615–622.
- Blázquez G., Hernáinz F., Calero M., Martín-Lara M.A., Tenorio G., 2009. The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. *Chem. Eng. J.*, 148, 473–479.
- Blázquez G., Martín-Lara M.A., Dionisio-Ruiz E., Tenorio G., Calero M., 2011. Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark. *J. Ind. Eng. Chem.*, 17, 824–833.
- Brady D., Duncan J.R., 1994. Cation loss during accumulation of heavy metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Lett.*, 16, 543–548.
- Brady J.M., Tobin J.M., 1995. Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microb. Technol.*, 17, 791–796.
- Braunauer S., Emmet P.H., Teller E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309–319.
- Brown P., Jefcoat I.A., Parrish D., Gill S., Graham E., 2000. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Adv. Environ. Res.*, 4, 19–29.
- Calero M., Blázquez G., Martín-Lara M.A., 2011. Kinetic Modeling of the Biosorption of Lead (II) from Aqueous Solutions by Solid Waste Resulting from the Olive Oil Production. *J. Chem. Eng. Data*, 56, 3053–3060.

- Cavaco S.A., Fernandes S., Quina M.M., Ferreira L.M., 2007. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.*, 144, 634–638.
- Čerović LJ., Milonjić S., Todorović M., Trtanj M., Pogozhev Y., Blagoveschenskii Y., Levashov E., 2007. Point of zero charge of different carbides. *Colloid. Surface. A.*, 297, 1–6.
- Chatterjee A., Schiewer S., 2014. Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns. *Chem. Eng. J.*, 244, 105–116.
- Chen G.Q., Zeng G.M., Tu X., Huang G.H., Chen Y.N., 2005. A novel biosorbent: characterization of the spent mushroom compost and its application for removal of heavy metals. *J. Environ. Sci.*, 17, 756–760.
- Chen H., Dai G., Zhao J., Zhong A., Wu J., Yan H., 2010. Removal of copper (II) ions by a biosorbent - *Cinnamomum camphora*. *J. Hazard. Mater.*, 177, 228–236.
- Chen J., Yiachoumi S., 1997. Biosorption of metal ions from aqueous solution. *Sep. Sci. Technol.*, 32, 51–69.
- Chen L., Huan Z., Huan L., Liu B., Wang G., Yu S., 2011. Characterization of Co(II) removal from aqueous solution using bentonite/iron oxide magnetic composites. *J. Radioan. Nucl. Ch.*, 290, 675–684.
- Chen S., Yue Q., Gao B., Li Q., Xu X., 2011. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.*, 168, 909–917.
- Christian V., Fauduet H., 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *J. Hazard. Mater.*, 105, 121–142.
- Cincović T., Kojić M., 1976. Zea in Flora SR Srbije VIII, Beograd, In: Josifović, M. (ed.) (1970-1977). *Flora SR Srbije I-X*. Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd, str. 269.
- Clement M., Seux R., Rabarot S., 2000. A practical model for estimating total lead intake from drinking water. *Water Res.*, 34, 1533–1542.
- Coelho G.F., Gonçalves Jr A.C., Tarley C.R.T., Casarin J., Nacke H., Francziskowski M.A., 2014. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. *Ecol. Eng.*, 73, 514–525.
- Coleman N.T., McClung A.C., Moore D.P., 1956. Formation constants for Cu (II)–peat complexes. *Science*, 123, 330–331.

Coles C., Yong R., 2006. Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Eng. Geol.*, 85, 19–25.

Crini G., Badot P.M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal by aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.*, 33, 399–447.

Crist R.H., Martin J.R., Guptill P.W., Eslinger J.M., Crist D.R., 1990. Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 337–342.

Daković A., Tomašević-Čanović M., Dondur V., Stojšić D., Rottinghous (2001) In G, Galarneau A, Renzo F Di, Fajula F, Vedrina J (Eds) *Zeolites and Mesoporous Materials, at the Dawn of the 21st century, Proceedings of the 13th International Conference, Montpellier, France, 8-13 July 2001, Studies in Surface Science and Catalysis 135*, 5276–5283.

Dalmacija B., 1998. *Kvalitet vode za piće, Prirodno–matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.*

Dalmacija B., Agbaba J., 2008. *Kontrola kvaliteta vode za piće. Prirodno–matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.*

Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A., 2009. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Biores. Technol.*, 100, 211–219.

Davis T.A., Volesky B., Mucci A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.*, 37, 4311–4330.

Demirbas E., Kobya M., Sentirk E., Ozkan T., 2004. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*, 30, 533–539.

Ding Y., Jing D., Gong H., Zhou L., Yang X., 2012. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. *Biores. Technol.*, 114, 20–25.

Dönmez G., Aksu Z., 2002. Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process. Biochem.*, 38, 751–762.

Doyle F.M., Liu Z.D., 2003. The effect of triethylenetetraamine (Trien) on the ion flotation of Cu^{2+} and Ni^{2+} . *J. Colloid Interf. Sci.*, 258, 396–403.

Dubin M.M., Radushkevich L.V., 1947. Equation of the characteristic curve of activated char coal. *Chem. Zentr.*, 1, 875–890.

- Dubinini M.M., 1975. Physical adsorption of gases and vapors in micropores. In: Cadenhead DA, editor. Progress in Surface and Membrane Science, 9. New York. Academic Press, 1–70.
- Dundar M., Nuhoglu C., Nuhoglu Y., 2008. Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. J. Hazard. Mater., 151, 86–95.
- Eisler R., 1988. Lead hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish Wildl. Serv. Biol. Rep., 85, 1–14.
- Elliot H.A., Huan C.P., 1981. Adsorption characteristic of some Cu(II) complexes on aluminosilicates. Water Res., 15, 849–855.
- El-Sayed G.O., Dessouki H.A., Ibrahim S.S., 2011. Removal of Zn(II), Cd(II) and Mn(II) from aqueous solutions by adsorption on maize stalks. Malays. J. Anal. Sci., 15, 8–21.
- FAO 2009, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Statistics Division, 2009. "Maize, rice and wheat : area harvested, production quantity, yield".
- Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M., 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature, Bioresource Technology, 101, 5043-5053.
- Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.-H., Indraswati N., Ismadji S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. J. Hazard. Mater., 162, 616–645.
- Fenga D., Aldrich C., 2004. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. Hydrometallurgy, 73, 1–10.
- Fiol N., Villaescusa I., 2009. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. Environ. Chem. Lett., 7, 79–84.
- Fiol N., Villaescusa I., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. Sep. Purif. Technol., 50, 132–140.
- Freundlich H.M.F., 1906. Adsorption in solution. Phys. Chem. Soc., 40, 1361–1368.
- Gaballah I., Kilbertus G., 1998. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. J. Geochem. Explor., 62, 241–286.
- Gao R., Wang J., 2007. Effects of pH and temperature on isotherm parameters of chlorophenols biosorption to anaerobic granular sludge. J. Hazard. Mater., 145, 398–403.

- Garcia-Maraver A., Salvachua D., Martinez M.J., Diaz L.F., Zamorano M., 2013. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste Manage.*, 33, 2245–2249.
- Gardea-Torresdey J.L., Becker-Hapak M.K., Hosea J.M., Darnall D.W., 1990. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1372–1378.
- Göksungur Y., Üren S., Güvenc U., 2005. Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass. *Biores. Technol.*, 96, 103–109.
- 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. *Ecol. Eng.*, 58, 113–122.
- Goyal P., Sharma P., Srivastava S., Srivastava M.M., 2008. *Saraca indica* leaf powder for decontamination of Pb: removal, recovery, adsorbent characterization and equilibrium modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 5, 27–34.
- Gregg S.J., Sing K.S.W., 1982. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, 35–120.
- Groffman A., Peterson S., Brookins D., 1992. Removing lead from wastewater using zeolites. *Water Environ. Technol.*, 5, 54–59.
- Guibaud G., Tixier N., Bouju A., Baudu M., 2003. Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb. *Chemosphere*, 52, 1701–1710.
- Gulicovski J.J., Čerović L.J.S., Milonjić S.K., 2008. Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina. *Mater. Manuf. Process.*, 23, 615–619.
- Gupta V.K., Rastogi A., Saini V.K., Jain N.J., 2006. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species. *J. Colloid Interf. Sci.*, 296, 59–63.
- Gupta S., Babu B.V., 2009. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chem. Eng. J.*, 150, 352–365.
- Hall L.W.Jr., Anderson R.D., Kilian J.V., 1997. Acute and chronic toxicity of copper to the estuarine copepod *Eurytemora affinis*: influence of organic complexation and speciation. *Chemosphere*, 35, 1567–1597.
- Hanif M.A.H., Nadeem R., Bhatti H.N., Ahmad N.R., Ansari T.M., 2007. Ni(II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. *J. Hazard. Mater.*, 139, 345–355.

- 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.
- Ho Y.S., McKay G., 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans. IChemE., Part B*, 76, 332–340.
- Ho Y.S., McKay G.M., 1999. Pseudo-second order model for sorption process. *Proc. Biochem.*, 34, 451–465.
- Hoffman D.J., Rattner B.A., Burton Jr G.A., Cairns Jr J., 2003. *Handbook of ecotoxicology*, 2nd edition, CRC Press LLC, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Horikoshi T., Nakajima A., Sakaguchi T., 1981. Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems, XIX: accumulation of uranium by microorganisms. *Eur. J. Appl. Microbiol.*, 12, 90–96.
- Hosea M., Greene B., McPherson R., Henzl M., Alexander M.D., Darnall D.W., 1986. Accumulation of elemental gold on alga *Chlorella vulgaris*. *Inorg. Chim. Acta*, 123, 161–165.
- 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, *J. Hazard. Mater.*, 161, 941–947.
- Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., 2003. Ion exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *J. Colloid Interface Sci.*, 261, 49–54.
- Iqbal M., Saeed A., Zafar S.I., 2009. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. *J. Hazard. Mat.*, 164, 161–171.
- Issabayeva G., Aroua M.K., Sulaiman N.M., 2010. Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions. *Desalination*, 262, 94–98.
- Jablanović M., Jakšić P., Kosanović K., 2003. Uvod u ekotoksikologiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Prištini, 305–306.
- Jacques R.A., Lima E.C., Dias S.L.P., Mazzocato A.C., Pavan F.A., 2007. Yellow passionfruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.*, 57, 193–198.
- Juang R.S., Chen M.L., 1997. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 813–820.

- Jusoh A., Su Shiung L., Ali N., Noor M.J.M.M., 2007. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination*, 206, 9–16.
- Khan A.R., Ataulh R., AlHaddad A., 1997. Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures. *J. Colloid Interface Sci.*, 194, 154–165.
- Khoramzadeh E., Nasernejad B., Halladj R., 2013. Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44, 266–269.
- Kragović M., Daković A., Sekulić Ž., Trgo M., Ugrina M., Perić J., Gatta G.D., 2012. Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified zeolite. *App. Surf. Sci.*, 258, 3667–3673.
- Kratochvil D., 1997. PhD thesis, McGill University, Montreal.
- Krishnani K.K., Meng X., Christodoulatos C., Boddu V.M., 2008. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J. Hazard. Mater.*, 153, 1222–1234.
- Kumar P.S., Ramalingam S., Kirupha S.D., Murugesan A., Vidhyadevi T., Sivanesan S., 2011. Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chem. Eng. J.*, 167, 122–131.
- Kumar S., Pant S.C., 1984. Comparative effects of the sublethal poisoning of zinc, copper and lead on the gonads of the teleost *Puntius conchonus ham.* *Toxicol. Lett.*, 23, 189–194.
- Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.-H., Babel S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.*, 118, 83–98.
- Lagergren S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar*, 241, 1–39.
- Landis W.G., Yu M.H., 2004. Introduction to environmental ecotoxicology: impact of chemicals upon ecological systems, 3rd edition, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, SAD.
- Langmur L., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361–1368.
- 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.
- Lawther J.M., Sun R., Banks B., 1995. Extraction, fractionation and characterization of structural polysaccharides from wheat straw. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 667–675.

Lazarević S.S., 2012. Proučavanje uticaja različitih postupaka modifikacije na fizičko-hemijske karakteristike i sorpciona svojstva sepiolita. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet. Beograd.

Leckie J.O., James R.O., 1974. Control mechanisms for trace metals in natural waters. In: Rubin, A.J., (Ed.), *Aqueous-Environmental Chemistry of Metals*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, p. 1.

Lee S.H., Jung C.H., Chung H., Lee M.Y., Yang J.-W., 1998. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. *Process Biochem.*, 33, 205–211.

Leyva-Ramos R., Landin-Rodriguez L.E., Leyva-Ramos S., Medellin-Castillo N.A., 2012. Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing cadmium (II) from water solution. *Chem. Eng. J.*, 180, 113–120.

Li J.X., Chen S.Y., Sheng G.D., Hu J., Tan X.L., Wang X.K., 2011. Effect of surfactants on Pb(II) adsorption from aqueous solutions using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.*, 166, 551–558.

Liu C., Bai R., San Ly Q., 2008. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviors and mechanisms. *Water Res.*, 42, 1511–1522.

Liu C., Ngo H.H., Guo W., Tung K.L., 2012. Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. *Bioresour. Technol.*, 119, 349–354.

Liu Y., Wang J., 2009. *Fundamentals and Applications of Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics*. Nova Science Publishers, Inc. New York.

Lopičić Z., Milojković J., Šoštarić T., Petrović M., Mihajlović M., Lačnjevac Č., Stojanović M., 2013. Uticaj pH vrednosti na biosorpciju jona bakra otpadnom lignoceluloznom masom koštice breskve. *Hem. Ind.*, 67, 1007–115.

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.

Lu S., Gibb S.W., 2008. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent. *Biores. Technol.*, 99, 1509–1517.

Lyman D.J., Benck R., Dell S., Merle S., Murray-Wijelath J., 2003. FTIR-ATR analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions. *J. Agric. Food Chem.*, 21, 3268–3272.

Mahamadi C., Zambara P., 2012. Adsorption of Cu(II) from Aquatic Systems using Alginate-Immobilized Water Hyacinth Beads. *Eur. J. Sci. Res.*, 71, 581–589.

- Marques P., Rosa M.F., 2000. pH effects on the removal of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution by waste brewery waste. *Bioprocess Eng.*, 23, 135–141.
- Marshall W.E., Wartelle L.T., Boler D.E., Toles C.A., 2000. Metal Ion Adsorption by Soybean Hulls Modified with Citric Acid: A Comparative Study. *Environ. Technol.*, 21, 601–607.
- Martinez M., Miralles N., Hidalgo S., Fiol N., Villaescusa I., Poch J., 2006. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *J. Hazard. Mater.*, 133, 203–211.
- Meunier N., Blais J.F., Tyagi R.D., 2003. Sélectivité des écailles de cacao pour l'enlèvement des métaux des effluents de décontamination de sols. *J. Environ. Eng. Sci.*, 2, 1–8.
- Milojković J.V., Mihajlović M.L., Stojanović M.D., Lopičić Z.R., Petrović M.S., Šoštarić T.D., Ristić M.Đ., 2014. Pb(II) removal from aqueous solution by *Myriophyllum spicatum* and its compost: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 89, 662–670.
- Milonjić S.K., Ruvac A.L.J., Šušić M.V., 1975. The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. *Thermochim. Acta*, 11, 261–266.
- Miretzky P., Cirelli A.F., 2010. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *J. Hazard. Mater.*, 180, 1–19.
- Mitić D.L.D., 2012. Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet. Doktorska disertacija, Niš.
- Mitic Stojanovic D.L., Zarubica A., Purenovic M., Bojić D., Andjelković T., Bojić A. L.J., 2011. Biosorptive removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions from water by *Lagenaria vulgaris* shell. *Water SA*, 37, 303–312.
- Muhamad H., Doan H., Lohi A., 2010. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺. *Chem. Eng. J.*, 158, 369–377.
- Munagapati V.S., Yarramuthi V., Nadavala S.K., Alla S.R., Abburi K., 2010. Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* Bark Powder: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. *Chem. Eng. J.*, 157, 357–365.
- Munkittrick K.R., Dixon D.G., 1989. A holistic approach to ecosystem health assessment using fish population characteristics. *Hydrobiologia*, 188/189, 123–135.
- Nadeem R., Hanif M.A., Shaheen F., Perveen Sh., Zafar M.N., Iqbal T., 2008. Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption. *J. Hazard. Mater.*, 150, 335–342.

- Nieboer E., Richardson D.H.S., 1980. The replacement of the no-descript term “heavy metals“ by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environ. Pollut. B*, 1, 3–26.
- Nită I., Iorgulescu M., Spiroiu M.F., Ghiurea M., Petcu C., Cintează O., 2007. The adsorption of heavy metal ions on porous calcium alginate microparticles. *Analele Universității din București – Chimie, Anul XVI (serie nouă), I*, 59 – 67.
- Ofomaja A.E., Ho Y.-S., 2007. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *J. Hazard. Mater.*, 139, 356–362.
- Ofomaja A.E., Unuabonah E.I., Oladoja N.A., 2012. Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresour. Technol.*, 101, 3844–3852.
- Opeolu B.O., Bamgbose O., Fatoki S.O., 2011. Zinc abatement from simulated and industrial wastewaters using sugarcane biomass. *Water SA*, 37, 313–320.
- OuYang X.K., Jin R.N., Yang L.P., Wen Z.S., Yang L.Y., Wang Y.G., Wang C.Y., 2014. Partially hydrolyzed Bamboo (*Phyllostachys heterocycla*) as a porous bioadsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous mixtures. *J. Agric. Food Chem.*, 62, 6007–6015.
- Ozcimen D., Ersoy-Mericboyu A., 2010. Adsorption of Copper (II) ions onto hazelnut shell and apricot stone activated carbons. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 28, 327–340.
- Pandey P.K., Verma Y., Choubey S., Pandey M., Chandrasekhar K., 2008. Biosorptive removal of cadmium from contaminated groundwater and industrial effluents. *Biores. Technol.*, 99, 4420–4427.
- Park D., Yun Y.S., Jo J., Park J.M., 2005. Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Water Res.*, 39, 533–540.
- Park D., Yun Y.S., Park J.M., 2010. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnol. Bioproc. E.*, 15, 86–102.
- Patrick L., 2006. Lead toxicity, a review of the literature. Part I: exposure, evaluation and treatment. *Altern. Med. Rev.*, 11, 2–22.
- Patterson J., Allen H., Scala J., 1977. Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *Water Pollut. Control Fed.*, 49, 2397–2410.
- Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., 1996. *Introduction to Spectroscopy*. 2 nd ed. New York: Saunders Golden Sunburst Series.
- Pearson R.G., 1963. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533–3542.

Pehlivan E., Altun T., Cetin S., Iqbal B.M., 2009. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *J. Hazard. Mater.*, 167, 1203–1208.

Pehlivan E., Altun T., Parlayici S., 2012. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chem.*, 135, 2229–2234.

Pehlivan E., Tran H.T., Ouédraogo W.K.I., Schmidt C., Zachmann D., Bahadir M., 2013. Sugarcane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of As(V) from aqueous solutions. *Food Chem.*, 138, 133–138.

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. *Appl. Geochem.*, 22, 1919–1935.

Pérez-Marín A.B., Ballester A., González F., Blázquez M.L., Muñoz J.A., Sáez J., Zapata V.M., 2008. Study of cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method. *Biores. Technol.*, 99, 8101–8106.

Peters R., Ku Y., Bhattacharyya D., 1985. Evaluation of Recent Treatment Techniques for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters. *AIChE Symposium Series*, 81, 165–203.

Petrović J., Perišić N., Dragišić Maksimović J., Maksimović V., Kragović M., Stojanović M., Laušević M., Mihajlović M., 2016. Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 118, 267–277.

Petrović M., Šoštarić T., Pezo L., Stanković S., Lačnjevac Č., Milojković J., Stojanović M., 2015. Usefulness of ANN – based model for copper removal from aqueous solutions using agro industrial waste materials. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 21, 249–259.

Petrović M., Šoštarić T., Stojanović M., Milojković J., Mihajlović M., Stanojević M., Stanković S., 2016a. Removal of Pb^{2+} ions by raw Corn silk (*Zea mays* L.) as a novel biosorbent. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 58, 407–416.

Petrović M., Šoštarić T., Stojanović M., Petrović J., Lačnjevac Č., Trivunac K., Stanković S., 2016b. Karakterizacija i primena oklaska kukuruza za biosorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenog rastvora, Zaštita materijala (potvrda o prihvatanju rada).

Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjöberg S., Wanner H., 2009. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The $Pb^{2+} + OH^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.*, 81, 2425–2476.

Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjöberg S., Wanner H., 2013. Chemical speciation of environmentally significant metals with

inorganic ligands. Part 5: The $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.*, 85, 2249–2311.

Pujol D., Liu C., Gominho J., Olivella M.À., Fiol N., Villaescusa I., Pereira H., 2013. The chemical composition of exhausted coffee waste. *Ind. Crop. Prod.*, 50, 423–429.

Redlich O., Peterson D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phy. Chem.*, 63, 1024–1029.

Remacle J., 1990. The cell wall and metal binding. In: *Biosorption of heavy metals*, Volesky, B. (Ed.) Boca Raton, CRC Press, 83–92.

Rocha C.G., Zaia D.A.M., Alfaya R.V.d.S., Alfaya A.A.S., 2009. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. *J. Hazard. Mater.*, 166, 383–388.

Ronda A., Martín-Lara M.A., Dionisio E., Blázquez G., Calero M., 2013. Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44, 466–473.

Sag Y., Kaya A., Kutsal T., 1998. The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models. *Hydrometallurgy*, 50, 297–314.

Sag Y., Akcael B., Kutsal T., 2001. Evaluation, interpretation, and representation of three-metal biosorption equilibria using a fungal biosorbent. *Process Biochem.*, 37, 35–50.

Sarret G., Manceau A., Spadini L., Roux J.C., Soldo Y., Eybet–Berard L., Methonnex J.J., 1998. Structural Determination of Zn and Pb Binding Sites in *Penicillium chrysogenum* Cell Walls by EXAFS Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1648–1655.

Schiewer S., Patil S.B., 2008. Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels. *J. Hazard. Mater.*, 157, 8–17.

Šćiban M., 2013. *Biosorpcija teških metala iz vode*. Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom sadu, Novi Sad.

Šćiban M., Klašnja M., Škrbić B., 2006. Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *J. Hazard. Mater.*, 136, 266–271.

Šćiban M., Klašnja M., Škrbić B., 2008. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products. *Desalination*, 170–180.

Seco A., Marzal P., Gabaldón C., Ferrer J., 1997. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni System and in binary Cu–Ni, Cu–Cd and Cu–Zn systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, 23–30.

- Sehgal R., Tomar V., Pandey A.K., 1984. Comparative effects of 2 heavy metallic salts on the testis of viviparous teleost, *Lebistes reticulatus* (Peters). *J. Environ. Biol.*, 5, 185–192.
- Şengil I.A., Özacar M., 2009. Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *J. Hazard. Mater.*, 166, 1488–1494.
- Sha L., Xueyi G., Ningchuan F., Qinghua T., 2009. Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids Surf. B*, 73, 10–14.
- Shen J., Duvnjak Z., 2005. Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles. *Process Biochem.*, 40, 3446–3454.
- Shukla S.S., Yu L.J., Dorris K.L., Shukla A., 2005. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust. *J. Hazard. Mater.*, 121, 243–246.
- Silva A.C.P., Jorgetto A.O., Wondracek M.H.P., Saeki M.J., Schneider J.F., Pedrosa V.A., Martines M.A.U., Castro G.R., 2015. Characterization of Corn (*Zea mays*) Leaf Powder and Its Adsorption Properties Regarding Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Samples. *BioResources*, 10, 1099–1114.
- Singha B., Das S.K., 2013. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 107, 97–106.
- Sips R., 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys.*, 16, 490–495.
- Stanković V., Božić D., Gorgievski M., Bogdanović G., 2009. Heavy metal ions adsorption from mine waters by sawdust. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 15, 237–249.
- Stouthart A.J.H.X., Spanings F.A.T., Locks R.A.C., Bonga S.E.W., 1994. Effects of low water pH on lead toxicity to early life stages of the common carp (*Cyprinus carpio*). *Aquat. Toxicol.*, 30, 137–151.
- Suh J.H., Kim D., 2000. Effects of Hg^{2+} and cell conditions on Pb^{2+} accumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioprocess Eng.*, 23, 327–329.
- Suh J.H., Yun J.W., Kim D.S., 1999. Cation (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) exchange in Pb^{2+} accumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioprocess Eng.*, 21, 383–387.
- Suksabye P., Thiravetyan P., Nakbanpote W., Chayabutra S., 2007. Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith. *J. Hazard. Mater.*, 141, 637–644.
- Talaro K.P., Talaro A., 2002. *Foundations in Microbiology*. 4th ed. Blacklick, Ohio, U.S.A.: McGraw–Hill College.

- Tan G., Xiao D., 2009. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. *J. Hazard. Mater.*, 164, 1359–1363.
- Tan G., Yuan H., Liu Y., Xiao D., 2010. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. *J. Hazard. Mater.*, 174, 740–745.
- Temkin M.J., Pyzev V., 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochym. URSS.*, 12, 217–222.
- Tobin J., Cooper D., Neufeld R.J., 1984. Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Appl. Environ. Microbiol.*, 47, 821–824.
- Tolerance ISI Limits for industrial effluents prescribed by Indian Standards Institution, IS:2490 (Part II), New Delhi India, 1982.
- Toles C.A., Marshall W.E., 2002. Copper ion removal by almond shell carbons and commercial carbons: batch and column studies. *Separ. Sci. Technol.*, 37, 2369–2383.
- Tong K.S., Jain Kassim M., Azraa A., 2011. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.*, 170, 145–153.
- Torab-Mostaedi M., Asadollahzadeh M., Hemmati A., Khosravi A., 2013. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44, 295–302.
- Tóth J., 1971. State equations of the solid gas interface layer. *Acta Cem. Acad. Hung.*, 69, 311–317.
- Trumbulović Bujić LJ., 2011. Izvori zagađenja životne i radne sredine. Savez inženjera metalurgije Sbjije, Beograd.
- Tsekova K., Todorova D., Dencheva V., Ganeva S., 2010. Biosorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*. *Biores. Technol.*, 101, 1727–1731.
- Tunali S., Akar T., Ozcan A.S., Kiran S., Ozcan A., 2006. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Sep. Purif. Technol.*, 47, 105–112.
- Urrutia M.M., 1997. Biosorption for Metal Ions. Edited by Wase J., Forster C. London, UK: CRC Press.
- Vaghetti J.C.P., Lima E.C., Royer B., da Cunha B.M., Cardoso N.F., Brasil J.L., Dias S.L.P., 2009. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 162, 270–280.

Valix M., Cheung W.H., Zhang K., 2006. Role of heteroatoms in activated carbon for removal of hexavalent chromium from wastewaters. *J. Hazard. Mater.*, 135, 395–405.

Vapa M., Vapa L.J., 1997. Teški metali i životinjski svet, u R. Kastori (urednik). Teški metali u životnoj sredini. Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.

Varshini C.J.S., Das D., Das N., 2015. Optimization of parameters for praseodymium(III) biosorption onto biowaste materials using response surface methodology: Equilibrium, kinetic and regeneration studies. *Ecol. Eng.*, 81, 321–327.

Vaughan T., Seo C.W., Marshall W.E., 2001. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Biores. Technol.*, 78, 133–139.

Veglio F., Beolchini F., 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 301–316.

Velazquez-Jimenez L.H., Pavlick A., Rangel-Mendez J.R., 2013. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Ind. Crops Prod.*, 43, 200–206.

Vijayaraghavan K., Yun Y-S., 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol. Adv.*, 26, 266–291.

Villaescusa I., Fiol N., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Res.*, 38, 992–1002.

Volesky B., 2007. Biosorption and me. *Water Res.*, 41, 4017–4029.

Volesky B., Holan Z.R., 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.*, 11, 235–250.

Walsh C.T., Sandstead H.H., Prasad A.S., Newberne P.M, Fraker P.J., 1994. Zinc: Health effects and research priorities for the 1990s. *Environ. Health Persp.*, 102, 5–46.

Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M., 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Biores. Technol.*, 99, 3935–3948.

Wang J., 2002. Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Sacchromyces cerevisiae*. *Process. Biochem.*, 37, 847–850.

Wang W.X., Fisher N.S., 1999. Delineating metal accumulation pathways for marine invertebrates. *Sci. Total Environ.*, 237/238, 459–472.

Weber Jr. W.J., Morris J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.*, 89, 31–59.

Williams P.T., Basler S., 1993. The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor. *Fuel*, 72, 151–159.

Witek-Krowiak A., Szafran R., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265, 126–134.

Wong M.K., Gan L.M., Koh L.L., Lum O.L., 1990. Some further studies on factors affecting the leaching of lead from unplasticized poly (vinyl chloride) pipes. *Water Res.*, 23, 451–455.

Xu D., Tan X.L., Chen C.L., Wang X.K., 2008. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Appl. Clay Sci.*, 41, 37–46.

Yee N., Benning L.G., Phoenix V.R., Ferris F.G., 2004. Characterization of Metal – Cyanobacteria Sorption Reactions: A Combined Macroscopic and Infrared Spectroscopic Investigation. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 775–782.

Yu H., Pang J., Wu M., Wu Q., Huo C., 2014. Utilization of Modified Corn Silk as a Biosorbent for Solid-phase Extraction of Cr(III) and Chromium Speciation. *Anal. Sci.*, 30, 1081–1087.

Zhang H., Chen L., Zhang D.C., Lu S.S., Yu X.J., 2011. Impact of environmental conditions on the adsorption behavior of radionuclide $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Colloid. Surface. A.*, 380, 16–24.

Zhu X., Yu H., Jia H., Wu Q., Liu J., Li X., 2013. Solid phase extraction of trace copper in water samples via modified corn silk as a novel biosorbent with detection by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Methods*, 5, 4460–4466.

Zvinowanda C.M., Okonkwo J.O., Sekhula M.M., Agyei N.M., Sadiku R., 2009. Application of maize tassel for the removal of Pb, Se, Sr, U and V from borehole water contaminated with mine wastewater in the presence of alkaline metals. *J. Hazard. Mater.*, 164, 884–891.

BIOGRAFIJA AUTORA

Marija Petrović je rođena 27. novembra 1982. godine u Beogradu. Osnovnu školu i gimnaziju završila je sa odličnim uspehom u Mladenovcu.

Tehnološko – metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, upisala je školske 2001/2002. godine. Diplomirala je 2007. godine sa prosečnom ocenom 8,06 i ocenom 10 odbranila diplomski rad na Katedri za Analitičku hemiju.

Postdiplomske doktorske studije upisala je školske 2011/2012. godine na Tehnološko – metalurškom fakultetu, Univerzitet u Beogradu, studijski program Hemijske nauke, pod mentorstvom prof. dr Slavke Stanković. U okviru doktorskih studija položila je sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 9,36. Temu završnog ispita na doktorskim studijama „Biosorpcija jona teških metala oklaskom kukuruza“ odbranila je sa ocenom 10.

Od marta 2008. do decembra 2011. godine bila je zaposlena u fabrici “Stublina d.o.o.” kao rukovodilac pogona za površinsku zaštitu i preradu otpadnih voda. Od decembra 2011. godine zaposlena je u “Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina”, u Laboratoriji za hemijska ispitivanja. U zvanje istraživač saradnik izabrana je u novembru 2012. godine.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a: Marija Petrović

Broj indeksa: 4019/2011

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Uklanjanje teških metala iz njihovih vodenih rastvora otpadnom biomasom

na bazi kukuruza (*Zea mays* L.)

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica

Potpis doktoranda

U Beogradu, 02.09.2016. godine

Marija Petrović

Prilog 2.

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske
verzije doktorskog rada**

Ime i prezime autora: Marija Petrović

Broj indeksa: 4019/2011

Studijski program: Hemijske nauke

Naslov rada: Uklanjanje teških metala iz njihovih vodenih rastvora otpadnom
biomasom na bazi kukuruza (*Zea mays* L.)

Mentor: Dr Slavka Stanković

Potpisani/a: Marija Petrović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portal **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 02.09.2016. pdhml

Marija Petrović

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Uklanjanje teških metala iz njihovih vodenih rastvora otpadnom biomasom

na bazi kukuruza (*Zea mays* L.)

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo – nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

U Beogradu, 02.09.2016. godine

Potpis doktoranda

Marija Dečepoček

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.