



dipl. inž. Dragana Kukić

BIOSORPCIJA JONA TEŠKIH METALA IZ VODE IZLUŽENIM REZANCIMA ŠEĆERNE REPE

- Doktorska disertacija -

Mentor

Prof. dr Marina Šćiban

Novi Sad, 2016.

Sadržaj

Uvod	1
1. Teorijski deo	5
1.1. Materije u vodi	6
1.2. Teški metali	8
Hrom	9
Nikal	9
Bakar	10
Cink	10
Kadmijum	10
Živa	11
Olovo	11
1.2.1. Dozvoljene koncentracije jona teških metala u vodama	12
1.2.2. Metode uklanjanja jona teških metala iz vode	16
1.3. Adsorpcija	19
1.3.1. Proces adsorpcije u tretmanu voda	25
1.4. Bioremedijacija	27
1.4.1. Biosorpcija	28
1.4.1.1. Aktivna mesta i mehanizam biosorpcije	28
Fizička adsorpcija	29
Jonska izmena	29
Kompleksiranje	30
Precipitacija	30
1.4.1.2. Faktori koji utiču na proces biosorpcije	31
1.4.2. Biosorbenti	34
Bakterije	36
Gljive	37
Alge	39
Organski makromolekuli	42
Poljoprivredni i drugi otpad	42
1.5. Izluženi rezanci šećerne repe	47
1.5.1. Hemijska struktura lignoceluloza	47
1.5.2. Izluženi rezanci šećerne repe kao sirovina	50
1.5.2.1. Primena izluženih repinih rezanaca za proizvodnju bioetanolu	52
1.5.2.2. Izluženi repini rezanci kao adsorbenti	56

2. Eksperimentalni deo	60
2.1. Adsorbenti	61
2.1.1. Priprema adsorbenata	61
2.1.1.1. Depektinacija izluženih repinih rezanaca	61
2.1.1.2. Enzimaska hidroliza	62
2.1.2. Ispitivanje sastava adsorbenata	62
2.1.2.1. Određivanje sadržaja suve materije i pepela	62
2.1.2.2. Određivanje sadržaja proteina metodom po Kjeldahl-u	62
2.1.2.3. Određivanje sadržaja dijetnih vlakana	62
2.1.3. Karakterizacija površine adsorbenata	63
2.1.3.1. Određivanje specifične površine i poroznosti	63
2.1.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i elektronska disperziona spektroskopija (EDS)	64
2.1.3.3. FTIR - Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom signala	64
2.1.3.4. Boehm-ova titracija	65
2.1.3.5. Određivanje ukupnih baznih grupa	65
2.2. Šaržna adsorpcija	67
2.2.1. Postupak šaržne adsorpcije	67
2.2.2. Ispitivanje izluživanja organskih materija iz izluženih repinih rezanaca tokom adsorpcije	68
2.2.3. Postupak regeneracije adsorbenta	68
2.3. Metode analize vode	70
2.4. Primenjeni matematički modeli	71
2.4.1. Adsorpcione izoterme	71
Langmuir-ov model	71
Freundlich-ov model	71
Dubinin-Radushkevich-ev model	72
Temkin-ov model	72
2.4.2. Kinetički modeli	73
Model pseudo-prvog reda	73
Model pseudo-drugog reda	74
Elovich-ev model	74
2.4.3. Difuzioni modeli	75
Weber-Morris-ov model	75
Boyd-ov model	75
2.4.4. Termodinamički modeli	76
Van't Hoff-ova jednačina i Gibss-ova slobodna energija	76
3. Rezultati i diskusija	78
3.1. Sastav adsorbenata	79

3.2. Karakteristike površine adsorbenata	81
3.2.1. Specifična površina i poroznost	81
3.2.2. Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom signala (FTIR).....	89
3.2.3. Boehm-ova titracija i sadržaj ukupnih baznih grupa	97
3.3. Adsorpcija jona teških metala.....	98
3.3.1. Uticaj vremena i veličine čestica na proces adsorpcije	98
3.3.2. Uticaj pH vrednosti na proces adsorpcije	100
3.3.3. Adsorpcione izoterme	103
3.3.4. Uticaj doze adsorbenta na proces adsorpcije.....	113
3.3.5. Kinetika adsorpcije.....	114
3.3.6. Uticaj jonske jačine na proces adsorpcije	122
3.3.7. Mehanizam adsorpcije jona teških metala	126
Jonska izmena	126
Termodinamika adsorpcije jona teških metala	129
Srednja energija adsorpcije	134
3.3.8. Izluživanje različitih materija u vodu tokom adsorpcije	137
3.3.9. Potencijalna primena vlažnih izluženih rezanaca šećerne repe kao adsorbenata	140
3.4. Tretman iskorišćenih biosorbenata	143
3.4.1. Desorpcija	143
3.4.2. Odlaganje	147
4. Zaključak	149
Literatura	154

Uvod

Savremeno doba, osim razvoja i unapređenja kvaliteta života, nosi i neke negativne promene. Jedan od najvećih problema, koji se javlja kao posledica urbanizacije i ubrzanog razvoja industrije, jeste zagađenje životne sredine. Svake godine se u okolinu odlažu velike količine organskog i neorganskog otpada kao proizvod ljudske aktivnosti, usled čega se u zemlju, vazduh i vodu emituju različiti polutanti.

Razvoj industrije i postepen porast potrošnje sveže vode doveli su do poremećaja ekosistema usled ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda u okolinu, pa se prečišćavanje nametnulo kao nužnost. Industrijska aktivnost je uticala na tok materija u prirodi tako da su se u akvatičnim sredinama, pored prirodno prisutnih, pojavile i neke druge supstance, kao što su tekstilne boje, fenoli, pesticidi, deterdženti, teški metali i dr. Mnoge industrije, poput rudarstva, metalurgije, proizvodnje pesticida i đubriva, stvaraju otpadne vode sa relativno visokim sadržajem teških metala čiji je uticaj na ekosistem od velikog ekonomskog i zdravstvenog značaja. Metali su važni minerali za sve aerobne i većinu anaerobnih organizama, ali je dokazano da velike količine bakra, olova, kadmijuma, žive i drugih teških metala mogu ozbiljno naštetiti životnoj sredini i zdravlju ljudi. Teški metali su perzistentni i vrlo često toksični polutanti koji nisu podložni biorazgradnji, pa zbog toga jednom ispušteni u životnu sredinu tu trajno i ostaju, te se nakupljaju u koncentracijama višim od dozvoljenih. Još jedna negativna strana ovih polutanata je i činjenica da imaju tendenciju bioakumulacije, usled čega dospevaju u lanac ishrane.

Mnoge razvijene zemlje donele su strogu zakonsku regulativu vezanu za ispuštanje otpadnih voda u okolinu koje podrazumevaju prethodnu obradu i smanjenje količina zagađujućih materija u otpadnoj vodi pre samog ispuštanja. Za uklanjanje jona teških metala iz vode mogu se primeniti tradicionalne metode poput adsorpcije, precipitacije, koagulacije, jonske izmene, membranske filtracije i dr.

Međutim, ove metode su vrlo često skupe, nedovoljno efikasne ili tehnički komplikovane kada je koncentracija jona metala manja od 100 mg/l, a postoji i mogućnost nastanka toksičnog mulja pri njihovom izvođenju. Jedna od najčešće primenjivanih metoda je adsorpcija aktivnim ugljem, ali je njena primena ograničena zbog visoke cene proizvodnje i regeneracije aktivnog uglja kao adsorbenta. Poslednjih deset godina iskazan je značajan trud u pronalasku novih, jeftinijih i efikasnijih materijala za ovu primenu. Najviše pažnje se poklanja prirodnim materijalima, i to najčešće agro-industrijskom otpadu koji je lako dostupan u velikim količinama. Prednost ove metode u odnosu na tradicionalne postupke je niska cena, visoka efikasnost, minimizacija hemijskog ili biološkog mulja, mogućnost regeneracije biosorbenta i mogućnost izdvajanja metala.

Velikim delom agro-industrijski otpad čine lignocelulozni materijali kompleksne strukture sa velikim brojem funkcionalnih grupa koje su odgovorne za vezivanje jona metala. U tu grupu se mogu svrstati i izluženi rezanci šećerne repe tj., čvrsti otpad koji zaostaje nakon procesa proizvodnje šećera iz šećerne repe. Već je utvrđeno da ovi adsorbenti ostvaruju visoku efikasnost pri uklanjanju jona metala iz vodenih rastvora. Međutim, oni se mogu primeniti i kao supstrat za proizvodnju bioetanola. Proces proizvodnje bioetanola iz izluženih repinih rezanaca, između ostalog, podrazumeva predtretman ovih lignoceluloznih materijala, u kom se uklanjaju pektinske supstance, i enzimsku hidrolizu, tokom koje se razgrađuje celuloza do prostih šećera. Iz svakog od ovih postupaka nastaje čvrsti ostatak izluženih repinih rezanaca (depektinirani i hidrolizovani izluženi rezanci šećerne repe) za koje je u ovom radu ispitana mogućnost dalje primene za tretman otpadnih voda.

Predmet istraživanja su netretirani, depektinirani i hidrolizovani izluženi rezanci šećerne repe, te njihova moguća primena kao adsorbenata. Ovi materijali su izabrani jer zadovoljavaju osnovne kriterijume kao biosorbenti – jeftini su, lako dostupni u velikim količinama, a nakon upotrebe se mogu spaliti pri čemu se dobija vrlo mala količina pepela, tako da i njegovo odlaganje predstavlja manji problem. Kako je za netretirane izlužene rezance već utvrđeno da efikasno uklanjaju jone teških metala, pretpostavlja se da će i tretirani oblici ovih materijala imati slične osobine. Njihova prednost, u odnosu na druge slične biosorbente, je u tome što oni predstavljaju krajnji otpad iz niza više uzastopnih procesa, a još uvek mogu imati primenu. Time se povećava ekonomičnost proizvodnje šećerne repe i smanjuje cena krajnjeg otpada tj. biosorbenata. Ovako širok spektar primene nekog materijala je u skladu sa osnovnim principima održivog razvoja.

Cilj rada je ispitati efikasnost, adsorpcione karakteristike i uslove adsorpcije netretiranih i tretiranih rezanaca šećerne repe iz procesa proizvodnje šećera i bioetanola pri vezivanju jona teških metala iz vode. U te svrhe, izvršena je karakterizacija materijala kao adsorbenata i ispitan je uticaj različitih faktora na sam proces adsorpcije, mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe adsorbenata, te pretpostavljen mehanizam vezivanja jona za adsorbente. Rezultati ovih istraživanja mogu da posluže za postavljanje osnova za praktičnu primenu ovih materijala u prečišćavanju otpadnih voda koje sadrže povišene koncentracije jona teških metala.

1. Teorijski deo

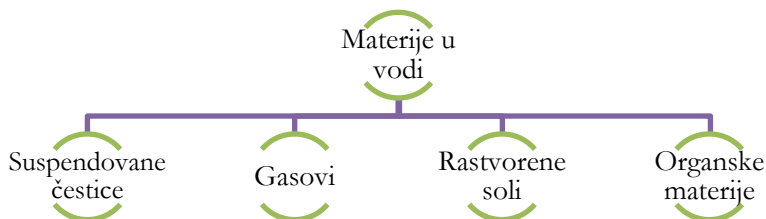
1.1. Materije u vodi

Voda je jedna od najrasprostranjenijih supstanci u prirodi i osnovni je preduslov za život na Zemlji. Za očuvanje života i normalno funkcionisanje svih živih bića ona mora imati prirodan hemijski sastav i karakteristike. Kada se, usled prirodnih procesa ili ljudske aktivnosti, naruše prirodni odnosi koji vladaju u njoj, kaže se da je voda zagađena.

Uprkos njenoj rasprostranjenosti, čovek o vodi ne brine dovoljno. Čiste vode koja se može upotrebiti za piće je sve manje, jer se vodama pogodnim za primenu smatraju samo slatke površinske i podzemne vode. U mnogim delovima sveta nema dovoljno čiste vode, dok se sa druge strane, količine koje postoje sve više zagađuju. Zbog velikog porasta broja stanovnika i brzog razvoja industrije i poljoprivrede uskoro bi moglo doći do iscrpljenja čistih izvora ovog resursa.

Zagađujuće materije u vodu mogu dospeti indirektno, spiranjem štetnih hemijskih supstanci iz zemljišta u podzemne vode, čijim kruženjem u prirodi ova zagađenja dospevaju u površinske vode, ili direktno, ispuštanjem otpadnih voda u akvatičnu sredinu. Otpadnom vodom se smatra svaka voda iskorišćena za neku namenu jer se pri tome, u manjoj ili većoj meri, menjaju njene karakteristike.

Vrlo često se voda iz prirode ne može direktno primeniti za željene svrhe, jer po svom hemijskom sastavu ili fizičkim parametrima ne ispunjava određene zahteve, kao što su mutnoća, dozvoljene koncentracije rastvorenih materija, prisustvo mikroorganizama i suspendovanih materija, itd. Neki od sastojaka su prirodno prisutni u vodi, dok su neki posledica zagađenja okoline. Sastojci koji se mogu susresti u vodama, a koji se sa tehnološkog aspekta mogu nazvati nečistoćama, ne moraju uvek biti prepreka za primenu vode (Gaćeša i Klašnja, 1994). Materije koje se susreću u prirodnim vodama prikazane su na slici 1.



Slika 1. Sastojci voda u prirodi (Gaćeša i Klašnja, 1994)

Zagađujuće materije prisutne u vodi takođe se mogu klasifikovati prema slici 1, ali se od njih razlikuju po svom poreklu. U prirodi, pa tako i u vodama, se javljaju kao posledica ljudske aktivnosti, uglavnom iz domaćinstava, poljoprivrednih delatnosti i industrije. U ovu grupu se mogu svrstati najrazličitije materije: fosfati, nitrati, sumporvodoničnik, nafta i njeni derivati, fenoli, radioaktivne supstance, tenzidi, policiklični aromatični ugljovodonici, polihlorovani ugljovodonici, pesticidi, organski rastvarači, joni različitih teških metala, itd. (Gaćeša i Klašnja, 1994).

1.2. Teški metali

Pojam „teški metali“ se odnosi na elemente relativno velike specifične mase. Tu spadaju svi metali i metaloidi, osim onih iz Ia i IIa grupe periodnog sistema elemenata, koji imaju specifičnu masu veću od 4 g/cm^3 , kao i oni koji su toksični čak i pri veoma niskim koncentracijama (berilijum, arsen, antimon i selen) (Nagajyoti i sar., 2010; Šćiban, 2013).

Periodic Table of the Elements

Atomic Number	Symbol	Name	Atomic Mass
1	H	Hydrogen	1.008
2	He	Helium	4.003
3	Li	Lithium	6.941
4	Be	Beryllium	9.012
5	B	Boron	10.811
6	C	Carbon	12.011
7	N	Nitrogen	14.007
8	O	Oxygen	15.999
9	F	Fluorine	18.998
10	Ne	Neon	20.180
11	Na	Sodium	22.990
12	Mg	Magnesium	24.305
13	Al	Aluminum	26.982
14	Si	Silicon	28.086
15	P	Phosphorus	30.974
16	S	Sulfur	32.065
17	Cl	Chlorine	35.453
18	Ar	Argon	39.948
19	K	Potassium	39.098
20	Ca	Calcium	40.078
21	Sc	Scandium	44.956
22	Ti	Titanium	47.88
23	V	Vanadium	50.942
24	Cr	Chromium	51.996
25	Mn	Manganese	54.938
26	Fe	Iron	55.845
27	Co	Cobalt	58.933
28	Ni	Nickel	58.693
29	Cu	Copper	63.546
30	Zn	Zinc	65.39
31	Ga	Gallium	69.723
32	Ge	Germanium	72.61
33	As	Arsenic	74.922
34	Se	Selenium	78.96
35	Br	Bromine	79.904
36	Kr	Krypton	83.80
37	Rb	Rubidium	85.468
38	Sr	Strontium	87.62
39	Y	Yttrium	88.906
40	Zr	Zirconium	91.224
41	Nb	Niobium	92.906
42	Mo	Molybdenum	95.94
43	Tc	Technetium	98.906
44	Ru	Ruthenium	101.07
45	Rh	Rhodium	102.906
46	Pd	Palladium	106.4
47	Ag	Silver	107.868
48	Cd	Cadmium	112.411
49	In	Indium	114.818
50	Sn	Tin	118.710
51	Sb	Antimony	121.757
52	Te	Tellurium	127.6
53	I	Iodine	126.905
54	Xe	Xenon	131.29
55	Cs	Cesium	132.905
56	Ba	Barium	137.327
57-71	Lanthanide Series		
72	Hf	Hafnium	178.49
73	Ta	Tantalum	180.9
74	W	Tungsten	183.84
75	Re	Rhenium	186.207
76	Os	Osmium	190.23
77	Pt	Platinum	195.08
78	Au	Gold	196.967
79	Hg	Mercury	200.59
80	Tl	Thallium	204.38
81	Pb	Lead	207.2
82	Bi	Bismuth	208.980
83	Po	Polonium	209
84	At	Astatine	210
85	Rn	Radon	222.018
86	Fr	Francium	223
87	Ra	Radium	226.025
88-103	Actinide Series		
104	Rf	Rutherfordium	261
105	Db	Dubnium	262
106	Sg	Seaborgium	263
107	Bh	Berkelium	264
108	Hs	Hassium	265
109	Mt	Moscovium	266
110	Ds	Darmstadtium	267
111	Rg	Roganium	268
112	Cn	Copernicium	269
113	Nh	Nihonium	270
114	Fl	Flerovium	271
115	Mc	Moscovium	272
116	Lv	Livermorium	273
117	Uus	Ununseptium	274
118	Uuo	Ununoctium	276
119	Uue	Ununennium	277
120	Uuq	Unquadium	278
121	Uub	Unbium	279
122	Uut	Untrium	280
123	Uuq	Unquadium	281
124	Uub	Unbium	282
125	Uut	Untrium	283
126	Uuq	Unquadium	284
127	Uub	Unbium	285
128	Uut	Untrium	286
129	Uuq	Unquadium	287
130	Uub	Unbium	288
131	Uut	Untrium	289
132	Uuq	Unquadium	290
133	Uub	Unbium	291
134	Uut	Untrium	292
135	Uuq	Unquadium	293
136	Uub	Unbium	294
137	Uut	Untrium	295
138	Uuq	Unquadium	296
139	Uub	Unbium	297
140	Uut	Untrium	298
141	Uuq	Unquadium	299
142	Uub	Unbium	300
143	Uut	Untrium	301
144	Uuq	Unquadium	302
145	Uub	Unbium	303
146	Uut	Untrium	304
147	Uuq	Unquadium	305
148	Uub	Unbium	306
149	Uut	Untrium	307
150	Uuq	Unquadium	308
151	Uub	Unbium	309
152	Uut	Untrium	310
153	Uuq	Unquadium	311
154	Uub	Unbium	312
155	Uut	Untrium	313
156	Uuq	Unquadium	314
157	Uub	Unbium	315
158	Uut	Untrium	316
159	Uuq	Unquadium	317
160	Uub	Unbium	318
161	Uut	Untrium	319
162	Uuq	Unquadium	320
163	Uub	Unbium	321
164	Uut	Untrium	322
165	Uuq	Unquadium	323
166	Uub	Unbium	324
167	Uut	Untrium	325
168	Uuq	Unquadium	326
169	Uub	Unbium	327
170	Uut	Untrium	328
171	Uuq	Unquadium	329
172	Uub	Unbium	330
173	Uut	Untrium	331
174	Uuq	Unquadium	332
175	Uub	Unbium	333
176	Uut	Untrium	334
177	Uuq	Unquadium	335
178	Uub	Unbium	336
179	Uut	Untrium	337
180	Uuq	Unquadium	338
181	Uub	Unbium	339
182	Uut	Untrium	340
183	Uuq	Unquadium	341
184	Uub	Unbium	342
185	Uut	Untrium	343
186	Uuq	Unquadium	344
187	Uub	Unbium	345
188	Uut	Untrium	346
189	Uuq	Unquadium	347
190	Uub	Unbium	348
191	Uut	Untrium	349
192	Uuq	Unquadium	350
193	Uub	Unbium	351
194	Uut	Untrium	352
195	Uuq	Unquadium	353
196	Uub	Unbium	354
197	Uut	Untrium	355
198	Uuq	Unquadium	356
199	Uub	Unbium	357
200	Uut	Untrium	358
201	Uuq	Unquadium	359
202	Uub	Unbium	360
203	Uut	Untrium	361
204	Uuq	Unquadium	362
205	Uub	Unbium	363
206	Uut	Untrium	364
207	Uuq	Unquadium	365
208	Uub	Unbium	366
209	Uut	Untrium	367
210	Uuq	Unquadium	368
211	Uub	Unbium	369
212	Uut	Untrium	370
213	Uuq	Unquadium	371
214	Uub	Unbium	372
215	Uut	Untrium	373
216	Uuq	Unquadium	374
217	Uub	Unbium	375
218	Uut	Untrium	376
219	Uuq	Unquadium	377
220	Uub	Unbium	378
221	Uut	Untrium	379
222	Uuq	Unquadium	380
223	Uub	Unbium	381
224	Uut	Untrium	382
225	Uuq	Unquadium	383
226	Uub	Unbium	384
227	Uut	Untrium	385
228	Uuq	Unquadium	386
229	Uub	Unbium	387
230	Uut	Untrium	388
231	Uuq	Unquadium	389
232	Uub	Unbium	390
233	Uut	Untrium	391
234	Uuq	Unquadium	392
235	Uub	Unbium	393
236	Uut	Untrium	394
237	Uuq	Unquadium	395
238	Uub	Unbium	396
239	Uut	Untrium	397
240	Uuq	Unquadium	398
241	Uub	Unbium	399
242	Uut	Untrium	400
243	Uuq	Unquadium	401
244	Uub	Unbium	402
245	Uut	Untrium	403
246	Uuq	Unquadium	404
247	Uub	Unbium	405
248	Uut	Untrium	406
249	Uuq	Unquadium	407
250	Uub	Unbium	408
251	Uut	Untrium	409
252	Uuq	Unquadium	410
253	Uub	Unbium	411
254	Uut	Untrium	412
255	Uuq	Unquadium	413
256	Uub	Unbium	414
257	Uut	Untrium	415
258	Uuq	Unquadium	416
259	Uub	Unbium	417
260	Uut	Untrium	418
261	Uuq	Unquadium	419
262	Uub	Unbium	420
263	Uut	Untrium	421
264	Uuq	Unquadium	422
265	Uub	Unbium	423
266	Uut	Untrium	424
267	Uuq	Unquadium	425
268	Uub	Unbium	426
269	Uut	Untrium	427
270	Uuq	Unquadium	428
271	Uub	Unbium	429
272	Uut	Untrium	430
273	Uuq	Unquadium	431
274	Uub	Unbium	432
275	Uut	Untrium	433
276	Uuq	Unquadium	434
277	Uub	Unbium	435
278	Uut	Untrium	436
279	Uuq	Unquadium	437
280	Uub	Unbium	438
281	Uut	Untrium	439
282	Uuq	Unquadium	440
283	Uub	Unbium	441
284	Uut	Untrium	442
285	Uuq	Unquadium	443
286	Uub	Unbium	444
287	Uut	Untrium	445
288	Uuq	Unquadium	446
289	Uub	Unbium	447
290	Uut	Untrium	448
291	Uuq	Unquadium	449
292	Uub	Unbium	450
293	Uut	Untrium	451
294	Uuq	Unquadium	452
295	Uub	Unbium	453
296	Uut	Untrium	454
297	Uuq	Unquadium	455
298	Uub	Unbium	456
299	Uut	Untrium	457
300	Uuq	Unquadium	458
301	Uub	Unbium	459
302	Uut	Untrium	460
303	Uuq	Unquadium	461
304	Uub	Unbium	462
305	Uut	Untrium	463
306	Uuq	Unquadium	464
307	Uub	Unbium	465
308	Uut	Untrium	466
309	Uuq	Unquadium	467
310	Uub	Unbium	468
311	Uut	Untrium	469
312	Uuq	Unquadium	470
313	Uub	Unbium	471
314	Uut	Untrium	472
315	Uuq	Unquadium	473
316	Uub	Unbium	474
317	Uut	Untrium	475
318	Uuq	Unquadium	476
319	Uub	Unbium	477
320	Uut	Untrium	478
321	Uuq	Unquadium	479
322	Uub	Unbium	480
323	Uut	Untrium	481
324	Uuq	Unquadium	482
325	Uub	Unbium	483
326	Uut	Untrium	484
327	Uuq	Unquadium	485
328	Uub	Unbium	486
329	Uut	Untrium	487
330	Uuq	Unquadium	488
331	Uub	Unbium	489
332	Uut	Untrium	490
333	Uuq	Unquadium	491
334	Uub	Unbium	492
335	Uut	Untrium	493
336	Uuq	Unquadium	494
337	Uub	Unbium	495
338	Uut	Untrium	496
339	Uuq	Unquadium	497
340	Uub	Unbium	498
341	Uut	Untrium	499
342	Uuq	Unquadium	500

Slika 2. Neki teški metali

U životnoj sredini se mogu pojaviti u elementarnom obliku ili u obliku organskih ili neorganskih jedinjenja kao posledica prirodnih procesa, kao što su rastvaranje minerala ili vulkanske erupcije. Značajan doprinos njihovoj pojavi daju poljoprivredne aktivnosti, industrijski procesi i efluenti domaćinstava. U najvećoj meri su prisutni u zemljištu i vodenim ekosistemima, a u nešto manjoj meri u vazduhu kao isparenja ili čestice, koje nastaju kombinacijom prirodnih i antropogenih procesa (Nagajyoti i sar., 2010).

Prema svojoj toksičnosti mogu se svrstati u nekoliko grupa. Mnogi od teških metala se smatraju esencijalnim za funkcionisanje živih organizama i toksični su u većim koncentracijama. Takvi su bakar, cink, gvožđe, mangan i molibden, koji imaju ulogu kofaktora, aktivatora ili katalizatora enzimskih reakcija i u životnoj sredini se

javljaju u tragovima. Drugu grupu čine metali toksični i pri vrlo niskim koncentracijama poput žive, kadmijuma, olova, arsena i selena (Nagajyoti i sar., 2010). Toksičnost pojedinih metala zavisi od doze, njihovih fizičkih i hemijskih osobina, uslova sredine, vrste, genotipa i starosti jedinke. Razlika u osetljivosti mikroorganizama, biljnih i životinjskih organizama i čoveka na prisustvo teških metala u životnoj sredini je posledica razlike u fiziologiji (Šćiban, 2013).

U otpadnim tokovima, pa samim tim i u životnoj sredini, najčešće se mogu naći hrom, nikal, bakar, cink, kadmijum, živa i olovo.

Hrom

Jedan od značajnih polutanata prisutnih u otpadnim i vodama u prirodi je hrom, koji postoji u šest oksidacionih stanja. Najstabilniji je u elementarnom stanju, kao trovalentni, Cr^{3+} , i šestovalentni jon, Cr^{6+} . Najčešće se javlja u obliku ova dva jona, pri čemu je Cr^{6+} mnogo toksičniji (Mudhoo i sar., 2012). U povišenim koncentracijama Cr^{6+} izaziva alergije i promene na koži, slabljenje imunog sistema, oštećenja bubrega i jetre, deluje kancerogeno i mutageno i može izazvati smrt (Miretzky i Fernandez Cirelli, 2010; Šćiban, 2013). Trovalentni hrom je oko 300 puta manje toksičan u odnosu na šestovalentni, zbog činjenice da njegov hidroksid ima ograničenu rastvorljivost, pa je i manje dostupan u prirodi. Jedan je od esencijalnih elemenata živih organizama i ima važnu ulogu u metabolizmu masti i šećera (Miretzky i Fernandez Cirelli, 2010).

Prema preporuci Svetske zdravstvene organizacije dozvoljena koncentracija hroma u vodi za piće je 50 $\mu\text{g/l}$ (WHO, 1997). Sadržaj u čistim vodama u prirodi je uglavnom nizak i zavisi od sadržaja ovog metala u sedimentima. Pri visokom redoks potencijalu i u prisustvu organske materije ili Fe^{2+} jona Cr^{6+} se redukuje do Cr^{3+} koji se dobro adsorbuje na sedimente pa se tako smanjuje koncentracija hroma u vodi. U prisustvu MnO_2 Cr^{3+} može preći u Cr^{6+} , koji je rastvorljiviji, pa se povećava njegova koncentracija u vodi (Šćiban, 2013).

Primena hroma u različitim industrijskim procesima, kao što su proizvodnja čelika, boja i pigmenata, kože, stakla, tekstilnoj, hemijskoj industriji, itd., dovodi do zagađenja voda u prirodi, uglavnom zbog neodgovarajućih metoda obrade otpadnih voda i odlaganja otpada (Mudhoo i sar., 2012).

Nikal

Nikal je metal koji se javlja u obliku minerala, a spada u esencijalne elemente, jer je potreban za rast i resorpciju gvožđa. Relativno je netoksičan kada se unosi

oralnim putem. Povišene doze kod čoveka mogu izazvati respiratorne, kardiovaskularne, gastrointestinalne, imunološke, neurološke, reproduktivne probleme, probleme u razvoju, itd.

Koristi se za dobijanje legura, u baterijama, kao katalizator za različite hemijske procese, a u prirodu se emituje sa dimnim gasovima različitih industrija. Joni nikla se često nalaze u otpadnim vodama industrije obrade minerala, boja, bakar sulfata, itd. (Mudhoo i sar., 2012; Šćiban, 2013).

Bakar

Bakar se u vodi može nalaziti kao slobodan jon ili u obliku hidroksida, u zavisnosti od pH sredine. Spada u neophodne mikroelemente, a pri povišenim koncentracijama je vrlo toksičan. Pri normalnim uslovima, 90% unetog bakra se izbacuje sa fecesom, a deca do 10 godina su osetljivija na bakar od odraslih. Veće doze dovode do oštećenja jetre i bubrega i izazivaju glavobolje i migrene (Mudhoo i sar., 2012; Šćiban, 2013).

Najčešće se primenjuje u proizvodnji provodnika električne energije, legura, sredstava za zaštitu bilja i veštačkih đubriva. Dospeva u prirodu i sa otpadnim tokovima iz rudnika i postrojenja za preradu metala (Šćiban, 2013).

Cink

Cink je takođe jedan od esencijalnih mikroelemenata i u povišenim koncentracijama može biti toksičan, iako čovek može da podnese relativno velike količine cinka. Međutim, češći su slučajevi nedostatka ovog elementa jer je njegova resorpcija iz digestivnog trakta neefikasna.

Uglavnom se primenjuje za proizvodnju đubriva i pesticida, legura, suvih baterija i sl., pa se javlja u otpadnim vodama ovih industrijskih procesa. Procenjeno je da se u životnu sredinu na globalnom nivou godišnje ispusti 8,8 miliona tona cinka (Mudhoo i sar., 2012; Šćiban, 2013).

Kadmijum

Kadmijum je jedan od najtoksičnijih teških metala i ne spada u grupu esencijalnih elemenata za žive organizme. Zbog svoje ekstremne toksičnosti u relativno malim dozama označen je kao prioritetni polutant od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine (USEPA). Prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji dozvoljena granica za Cd^{2+} je 0,01 mg/l. Kada se unese u organizam, kadmijum koji se ne izluči odmah nakuplja se u bubrezima i izaziva njihovo

oštećenje, kao i oštećenje centralnog nervnog sistema, imunog i reproduktivnog sistema.

Joni ovog metala u prirodu dospevaju preko fosfornih đubriva, posredstvom čvrstog otpada i otpadnih voda iz industrije baterija, akumulatora, boja, keramike i plastike. Kada dospe u recipijent, njegova koncentracija zavisi od uslova sredine, sa obzirom da može postojati u obliku slobodnog jona, jona vezanog u kompleks sa rastvorenim organskom materijom i povratno ili nepovratno adsorbovan na suspendovanim česticama i sedimentima (Mudhoo i sar., 2012; Šćiban, 2013).

Živa

Živa je jedini tečni metal i ima vrlo široku primenu. Javlja se u tri oksidaciona stanja, a kada dospe u okolinu može prelaziti iz jednog oblika u drugi i time vršiti različit uticaj na životnu sredinu. U lanac ishrane dospeva najčešće preko riba jer je koncentracija žive često mnogo veća u ribama nego u vodenoj sredini u kojoj žive. U površinskim vodama, čija je pH vrednost između 5 i 7, sadržaj žive se povećava zbog rastvaranja sedimenta. Kada dospe u ljudski organizam može izazvati različite poremećaje poput iritacije pluća i očiju, oštećenja mozga i bubrega, ali i nervnog sistema.

Živa se primenjuje kao čist metal u termometrima, barometrima, manometrima i za dobijanje plemenitih metala. U poljoprivredi se koristi u sredstvima za zaštitu bilja, a javlja se i prilikom spaljivanja fosilnih goriva i čvrstog otpada (Šćiban, 2013).

Olovo

Olovo je jedan od najopasnijih kontaminenata, a u životnu sredinu se ispušta kao posledica različitih antropogenih aktivnosti. U vazduhu postoji u obliku čestica koje se uklanjaju kišom, a rastvorljivost jedinjenja olova u vodi je funkcija pH, tvrdoće, saliniteta i prisustva huminskih materija. Dozvoljena granica prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji u vodi za piće je 10 µg/l (Mudhoo i sar., 2012).

Olovo se u ljudski organizam unosi preko hrane (65%), vode (20%) i vazduha (15%). Smatra se da nema nikakvo pozitivno dejstvo, a da, nasuprot tome, može imati mnogobrojne neželjene posledice, kao što su poremećaj biosinteze hemoglobina i anemija, oštećenje bubrega, mozga, poremećaji nervnog sistema kod nerođene dece i sl. (Šćiban, 2013).

Olovo se danas koristi u akumulatorima, proizvodnji mineralnih boja, kao sastojak benzina, u štamparskoj industriji, metalurgiji, itd. Glavni zagađivači životne

sredine olovom su navedene industrije, otpadni gasovi od spaljivanja goriva i otpada i izduvni gasovi motornih vozila (Šćiban, 2013).

1.2.1. Dozvoljene koncentracije jona teških metala u vodama

Prisustvo teških metala u zemljištu, vodi i vazduhu predstavlja ozbiljan ekološki problem. Sa obzirom na to da nisu biorazgradivi i da imaju tendenciju bioakumulacije, usled čega se mogu javiti u lancu ishrane, te da su toksični za žive organizme, sve strožija zakonska regulativa zahteva sprečavanje njihove dalje emisije u životnu sredinu i prekoračenje dozvoljenih koncentracija u vodama u prirodi.

Dozvoljene koncentracije jona teških metala u vodama definisane su u skladu sa važećim, opšteprihvaćenim principima integrisane kontrole i sprečavanja zagađenja životne sredine, u skladu sa Zakonom o zaštiti životne sredine (2004), Zakonom o vodama (2010) i drugim zakonima koji se na njih nadovezuju (Šćiban, 2013). U Republici Srbiji maksimalne dozvoljene koncentracije (MDK) teških metala u vodama u prirodi su propisane Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (2012) i Pravilnikom o utvrđivanju vodnih tela površinskih i podzeminih voda (2010). Osim ovih regulativa, doneta je i Uredba o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (2011), ali su njome definisane maksimalne dozvoljene koncentracije samo za nikal, kadmijum, živu i olovo. U tabeli 1 date su vrednosti MDK za određene teške metale u površinskim vodama (Uredba, 2011; Uredba, 2012).

Sadržaj teških metala u vodi za piće propisan je Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće (1998), u prirodnim mineralnim i prirodnim izvorskim vodama Pravilnikom o kvalitetu i drugim zahtevima za prirodnu mineralnu vodu, prirodnu izvorsku i stonu vodu (2005), Direktivama Evropske Unije o vodi za piće (Directive 98/83/EC) i Smernicama Svetske zdravstvene organizacije (WHO, 2008) (tabela 2). Vrednosti MDK propisane našom zakonskom regulativom su u skladu sa zahtevima Evropske Unije i preporukama Svetske zdravstvene organizacije, a u pogledu nekih metala čak i strožije.

Tabela 1. MDK teških metala u površinskim vodama
(Uredba, 2011; Uredba, 2012)

<i>Metal</i> ($\mu\text{g/l}$)	<i>MDK u klasi vode (Uredba 2012)</i>					<i>MDK</i> (Uredba, 2011)	<i>PGK</i> (Uredba, 2011)
	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>		
<i>Cr</i>	25	50	100	250	> 250		
<i>Ni</i>						/	20
<i>Cu</i>	5 – 112	5 – 112	500	1000	> 1000		
<i>Zn</i>	30 – 500	300 – 2000					
<i>As</i>	5	10	50	100	> 100		
<i>Cd</i>						$\leq 0,45$ (klasa 1) 0,45 (klasa 2) 0,6 (klasa 3) 0,9 (klasa 4) 1,5 (klasa 5)	$\leq 0,08$ (klasa 1) 0,08 (klasa 2) 0,09 (klasa 3) 0,15 (klasa 4) 0,25 (klasa 5)
<i>Hg</i>						0,07	0,05
<i>Pb</i>						/	7,2

Upravljanje kvalitetom voda i kontrola emitovanog zagađenja se postiže primenom imisionih i emisionih standarda kvaliteta. Emisioni standardi podrazumevaju regulisanje aktivnosti kojima se emituju zagađujuće materije u vode, identifikaciju izvora zagađenja i definisanje graničnih vrednosti emisija (GVE) za zagađujuće materije. Primena graničnih vrednosti za otpadne vode podrazumeva definisanje maksimalnih dozvoljenih količina polutanata koje mogu biti ispuštene iz određenih izvora u akvatičnu sredinu, a da se pri tome ne naruši ekološka ravnoteža (Dalmacija, 2011).

GVE zagađujućih materija u otpadnim vodama su definisane kao numeričke vrednosti Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (2011a), a odnose se na tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u kanalizaciju, tehnološke vode koje se ispuštaju direktno u recipijent, prečišćene otpadne vode koje se ispuštaju iz sistema javne kanalizacije u recipijent, otpadne vode iz septičkih i sabirnih jama koje se ispuštaju u recipijent, procedne vode deponija i otpadne vode biološkog prečišćavanja otpada (tabela 3).

Prema ovoj uredbi, tehnološke otpadne vode su podjeljene po sektorima, a GVE za teške metale određene su u otpadnim vodama svih sektora, osim prehrambene industrije.

Tabela 2. MDK nekih teških metala u vodi za piće

<i>Metal</i> ($\mu\text{g/l}$)	<i>Pravilnik</i> (1998)	<i>Pravilnik</i> (2005)	<i>Directive</i> 98/83/EC	<i>WHO</i> (2008)
<i>Cr</i>	0,050	0,050	0,050	0,050
<i>Co</i>	-	-	-	-
<i>Ni</i>	0,020	0,020	0,020	0,070
<i>Cu</i>	2	1	2	2
<i>Zn</i>	3	-	-	-
<i>As</i>	0,010	0,010	0,010	0,010
<i>Se</i>	0,010	0,010	0,010	0,010
<i>Cd</i>	0,003	0,003	0,005	0,003
<i>Sn</i>	-	-	-	-
<i>Sb</i>	0,003	0,005	0,005	0,020
<i>Hg</i>	0,001	0,001	0,001	0,006
<i>Pb</i>	0,010	0,010	0,010	0,010

Tabela 3. GVE u nekim otpadnim vodama
(Uredba, 2011a)

<i>Metal (mg/l)</i>	<i>Tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u kanalizaciju</i>	<i>Otpadne vode tekstilne industrije</i>	
		<i>koje se ispuštaju u recipijent</i>	<i>pre mešanja sa drugim otpadnim vodama na nivou pogona</i>
<i>Cr</i>	1	0,5	0,5
<i>Co</i>	1	-	-
<i>Ni</i>	1	0,5	1
<i>Cu</i>	2	0,5	0,5
<i>Zn</i>	2	2	2
<i>As</i>	0,2	-	0,1
<i>Se</i>	-	-	-
<i>Cd</i>	0,1	-	0,1
<i>Sn</i>	2	2	-
<i>Sb</i>	-	-	-
<i>Hg</i>	0,05	-	0,05
<i>Pb</i>	0,2	-	0,5

1.2.2. Metode uklanjanja jona teških metala iz vode

Kako bi se umanjio poremećaj ekološke ravnoteže izazvan prisustvom jona teških metala, mora se smanjiti njihova emisija u okolinu. Da bi se to postiglo potrebno ih je ukloniti iz otpadnih tokova pre ispuštanja u recipijente. Konvencionalne metode uklanjanja jona teških metala iz vode podrazumevaju hemijsku precipitaciju, izmenu jona, membransku filtraciju, koagulaciju i flokulaciju, flotaciju, elektrohemijske metode i adsorpciju. Međutim, nijedan od procesa obrade ne može obezbediti adekvatan tretman zbog kompleksne prirode efulenata. U praksi se najčešće primenjuju kombinacije različitih procesa kako bi se postigao odgovarajući kvalitite vode (Ahmaruzzaman, 2011).

- **Hemijska precipitacija.** Hemijska precipitacija je vrlo efikasna i daleko najčešće korišćena metoda u industriji za uklanjanje teških metala kojom se postižu krajnje koncentracije jona metala izražene u ppm (*parts per million*). Relativno je jednostavna i podrazumeva dodavanje hemikalija sa kojima joni metala reaguju i grade nerastvorne precipitate koji se iz vode izdvajaju taloženjem ili filtracijom. Talozenje se izvodi dodatkom hidroksida ili sulfida pri pH vrednosti sredine u kojoj novonastala jedinjenja imaju najmanju rastvorljivost. Međutim, ograničenja za primenu ove metode su dodavanje velike količine hemikalija, stvaranje velike količine mulja relativno male gustine i amfoternost hidroksida što dolazi do izražaja pri uklanjanju više različitih jonskih vrsta. Idealan pH za izdvajanje hidroksida jednog metala može dovesti do rastvaranja već istaloženih hidroksida drugih metala. Još jedna negativna strana je prisustvo kompleksirajućih agenasa koji sprečavaju talozenje hidroksida metala. Prednost taloženja sulfidima je u tome što su oni mnogo manje rastvorni i nisu amfoterni, a primenom ovih jedinjenja se mogu postići mnogo niže koncentracije jona metala u širokom opsegu pH vrednosti. Takođe, muljevi koji nastaju se mnogo lakše bezvodnjavaju. Negativne strane ovog postupka su izdvajanje toksičnog vodoniksulfida, ukoliko se radi u kiseloj sredini, i nastanak koloidnih precipitata koji stvaraju probleme pri taloženju i filtraciji.
- **Jonska izmena.** Ova metoda ima značajne prednosti poput velikog kapaciteta, visoke efikasnosti uklanjanja jona metala i brzine, ali i činjenice da se njom postiže prečišćavanje otpadnih voda i regeneracija izdvojenih metala. Jonoizmenjivačke smole, bilo sintetičke ili prirodne, imaju specifičnu sposobnost izmene katjona sa jonima metala iz otpadne vode. Najčešće se koriste jako i slabo kisele smole koje izmenjuju H^+ jone sa jonima metala, ali njihovu primenu

ograničava prisustvo drugih jona metala poput natrijuma i kalcijuma, koji se takođe mogu vezivati za funkcionalne grupe smola. U tom slučaju se primenjuju šelirajuće jonoizmenjivačke smole koje su specifične prema jonima određenog metala u prisustvu drugih jona sličnog naelektrisanja. Ograničenja primene ove metode su visoka cena regeneracije izmenjivačkih smola kao i ograničena mogućnost korišćenja nekih smola na industrijskom nivou.

- **Membranske metode.** Primenom membrana dovoljno malog prečnika otvora može se ostvariti veoma efikasno uklanjanje jona metala iz vode. Primena ultrafiltracije za ovu namenu nije karakteristična zbog velikog otvora pora kroz koje hidratizirani joni metala mogu proći. Međutim, istraživanja su pokazala da se dodatkom surfaktanta preko kritične micelarne koncentracije, pri čemu se formiraju micide, ili dodatkom u vodi rastvorljivih polimera koji vezuju jone teških metala, ovi polutanti mogu efikasno ukoniti i ultrafiltracijom (Fu i Wang, 2011). Nanofiltracija, reversna osmoza i elektrodijaliza su standardne membranske metode kojima se efikasno uklanjaju joni teških metala, ali su njihovi nedostaci visoki troškovi, složenost procesa, fouling membrane, mali protok permeata i sl.
- **Koagulacija/flokulacija.** Primenom konvencionalnih koagulanata poput aluminijum sulfata, gvožđe sulfata i gvožđe hlorida procesom koagulacije uspešno se iz otpadnih voda uklanjaju polutanti. Naime, neutralizacijom njihovog naelektrisanja ili njihovim vezivanjem na nastale amorfne hidrokside metala oni se izdvajaju precipitacijom. Flokulacijom se dodatkom polimera flokule vezuju u veće aglomerate koje se zatim uklanjaju filtracijom ili flotacijom. Jedan od nedostataka metode je to što podrazumevaju primenu hemijskih sredstava, koja u određenoj meri zaostaju u tretiranoj vodi, a nakon obrade zaostaje i velika količina mulja. Pri uklanjanju jona teških metala tokom koagulacije se vrši destabilizacija koloidnih čestica (koje predstavljaju jedinjenja koja sadrže jone metala) dodavanjem koagulant nakon čega dolazi do njihove sedimentacije. Kako bi se povećala veličina čestica, koagulaciju prati proces flokulacije nestabilnih čestica koje onda stvaraju flokule (Wang i sar., 2009). U ovoj metodi vrlo je bitna regulacija pH vrednosti, a uključuje dodatak konvencionalnih koagulanata kako bi se nadvaladale odbojne sile među česticama.
- **Flotacija.** Flotacija je široko korišćena metoda u obradi otpadnih voda, a može se primeniti i za uklanjanje teških metala iz vode. U te svrhe se najčešće primenjuje flotacija rastvorenim vazduhom, i to, flotacija surfaktanta sa vezanim jonima metala i flotacija precipitata (Fu i Wang, 2011). Flotacija surfaktanta sa vezanim jonima podrazumeva vezivanje jona metala na hidrofobne surfaktante i njihovo

uklanjanje mehurićima vazduha, dok se flotacija precipitata zasniva na stvaranju precipitata hidroksida metala ili soli sa specifičnim anjonom (sulfidi, karbonati) u zavisnosti od koncentracije jona metala u vodi.

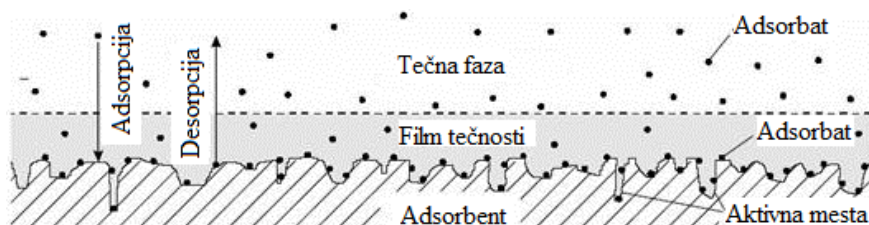
- **Elektrohemijske metode.** Ove metode podrazumevaju izdvajanje metala na površini katode i njima se mogu izdvojiti metali u elementarnom stanju. Zahtevaju velika kapitalna ulaganja i veliki utrošak energije pa nisu pogodne za primenu u industriji, ali zbog strogih zakonskih regulativa vezanih za prečišćavanje otpadnih voda poslednjih decenija ponovo su dobile na značaju. U ovu grupu se mogu svrstati elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektrodepozicija. Elektrokoagulacija podrazumeva stvaranje koagulanata *in situ* električnim rastvaranjem aluminijumovih ili jona gvožđa sa aluminijumske ili gvozdene elektrode. Vodonik u obliku gasa se izdvaja sa katode koji može potpomoći isplivavanju flokulisanih čestica iz vode. Tokom elektroflotacije se izdvajanje polutanata vrši mehurićima vodonika i kiseonika nastalih tokom elektrolize vode. Široko se primenjuje u industriji za uklanjanje jona teških metala, kao i elektrodepozicija koja se smatra „čistom“ tehnologijom bez prisustva trajnih taloga u izdvajanju teških metala (Fu i Wang, 2011).
- **Adsorpcija.** Adsorpcija je vrlo efikasna metoda za uklanjanje jona teških metala iz vode sa niskim sadržajem ovih jona. Primenom čvrstih adsorbenata kao što je aktivni ugalj, voda se ne zagađuje novim materijalima, što je slučaj pri primeni tradicionalnih hemijskih metoda kada se prečišćavanje vrši dodatkom hemikalija u vodu koja se prečišćava. Sa druge strane, primena akitivnog uglja zahteva velike troškove, što ograničava njegovu primenu. Zbog toga se nametnula potreba za pronalaskom alternativnih, jeftinijih adsorbenata.

Sve navedene metode se mogu primeniti za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda, međutim, odabir najefikasnije metode zavisi od početne koncentracije jona metala, drugih komponentata prisutnih u vodi, kapitalnih investicija, uticaja na okolinu i sl. (Kurniawan i sar., 2006).

Pored mnogobrojnih metoda uklanjanja jona metala iz vode i dalje se ulaže trud za razvoj jeftinijih i efikasnijih tehnologija čijom primenom bi se smanjile količine otpadnih voda i poboljšao kvalitet tretiranih efluenata. U idealnom slučaju, takva tehnologija ne samo da bi bila jednostavna za primenu, efikasna i primenjiva za konkretne slučajeve, već trebala bi da omogući postizanje maksimalnih dozvoljenih koncentracija metala u vodi određenih zakonskom regulativom (Barakat, 2011).

1.3. Adsorpcija

Adsorpcija je proces prenosa mase koji se u praksi primenjuje za uklanjanje supstanci iz gasova ili tečnosti. Definiše se kao nakupljanje neke supstance na graničnoj površini između dveju faza do kog dolazi zbog prisustva neuravnoteženih sila između atoma na graničnoj površini. Ovi atomi privlače i zadržavaju molekule i jone iz druge, najčešće tečne, faze na površini adsorbenta. Čvrsta faza na čijoj se površini odvija adsorpcija se naziva adsorbent, a supstanca koja se na njega vezuje naziva se adsorbat. Promenom karakteristika tečne faze (koncentracija, temperatura, pH) adsorbat može biti otpušten sa površine adsorbenta i vratiti se u tečnu fazu. Ovaj reverzni proces se naziva desorpcija (Worch, 2012).



Slika 3. Osnovni pojmovi u procesu adsorpcije (Kienzle i Bäder, 1980)

Tokom samog procesa adsorpcije adsorbat se spontano prenosi do površine, zatim difuzijom u pore adsorbenta i veže na unutrašnju površinu koncentrujući se na čvrstom adsorbentu hemijskim reakcijama (hemisorpcija) ili fizičkim vezama (fizička adsorpcija) (Crittenden i sar., 2012). Osnovne razlike između hemisorpcije i fizičke adsorpcije prikazane su u tabeli 4.

Glavni izvor informacija o adsorpcionim procesima su matematički izrazi koji opisuju odnos količine adsorbata vezanog na površini adsorbenta i koncentracije adsorbata u rastvoru u trenutku kada je postignuta ravnoteža. Ti izrazi se nazivaju adsorpcione izoterme. Do ovih izraza se dolazi na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih ogledima adsorpcije na konstantnoj temperaturi u kojima se različite količine adsorbenta dovode u kontakt sa rastvorom adsorbata. Usled koncentracionog gradijenta, adsorbat prelazi iz rastvora na graničnu površinu i vezuje se za površinu adsorbenta. Proces adsorpcije se spontano odigrava sve dok se ne uspostavi ravnoteža između koncentracije adsorbata u rastvoru i na površini adsorbenta, pa je potrebno osigurati dovoljno dugo vreme kontakta kako bi se sa sigurnošću moglo

tvrditi da je ravnoteža uspostavljena. Nakon toga se adsorbent odvajava od rastvora, a u njemu se određuje preostala koncentracija adsorbata. Kada se radi sa velikim koncentracijama adsorbata može se desiti da se za adsorbent veže maksimalna količina adsorbata, odnosno da sva aktivna mesta budu zauzeta, pa je dalja adsorpcija nemoguća. Maksimalna količina vezanog adsorbata tj., maksimalni kapacitet adsorbenta se određuje na osnovu grafičke zavisnosti vezane količine adsorbata i njegove koncentracije u rastvoru nakon uspostavljanja ravnoteže, krivom adsorpcione izoterme. Prisustvo platoa na ovoj krivoj znači da je adsorbent zasićen i pomoću njega se određuje maksimalni kapacitet. Vrlo važna karakteristika adsorpcionih izoterma je i njihov nagib, koji ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbatu. Što je nagib veći, veći je i afinitet.

Tabela 4. Osnovne karakteristike hemisorpcije i fizičke adsorpcije
(Crittenden i sar., 2012; Šćiban, 2013)

	<i>Fizička adsorpcija</i>	<i>Hemisorpcija</i>
<i>Tretman vode</i>	Najčešći mehanizam adsorpcije u tretmanu vode	Retko se javlja u obradi vode
<i>Brzina procesa</i>	Ograničena prenosom mase	Promenljiva
<i>Način vezivanja</i>	Nespecifični mehanizmi vezivanja (van der Waals-ove sile)	Specifična izmena elektrona, hemijske veze
<i>Vrsta reakcije</i>	Reverzibilna, egzotermna	Nereverzibilna, egzotermna
<i>Entalpija procesa</i>	4 – 40 kJ/mol	> 200 kJ/mol
<i>Energija aktivacije</i>	Mala	Velika
<i>Adsorpciona slojevitost</i>	Najčešće višeslojna	Obično jednoslojna

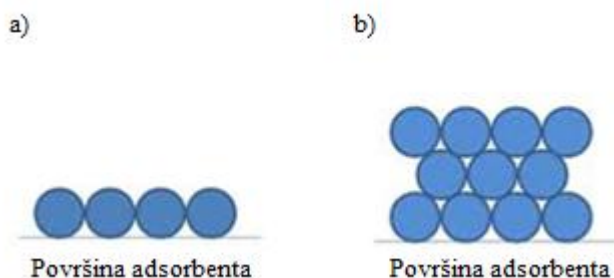
Na efikasnost adsorpcije utiču mnogi faktori kao što su osobine adsorbenta i materije koja se adsorbira, uslova sredine i sl. Sa obzirom da se adsorpcija odvija na površini adsorbenta, njegova specifična površina je jedan od ključnih faktora koji utiču na efikasnost adsorpcije. Adsorbenti su uglavnom visokoporozni materijali i najveći deo površine čine mreže mikro, mezo i makro pora, tako da njihova ukupna površina može dostići vrednosti od 400 do 1500 m²/g. Vrlo važni faktori su

zapremina i raspodela veličina pora. Zapremina pora može biti i do 0,8 ml/g što može rezultovati velikim kapacitetom adsorpcije, čak 0,2 g adsorbata po gramu adsorbenta, u zavisnosti od koncentracije i vrste adsorbata (Crittenden i sar., 2012). Važna je i priroda adsorbenta od koje zavisi broj i vrsta aktivnih mesta na kojima se odvija adsorpcija (Crittenden i sar., 2012; Worch, 2012; Šćiban 2013).

Priroda materije koja se adsorbuje takođe ima veliki uticaj na proces adsorpcije. Vezivanje je efikasnije ako je adsorbat slabe rastvorljivosti, polariteta sličnog adsorbentu i odgovarajućih dimenzija kako bi mogao ući u pore adsorbenta. Isto tako je važna i koncentracija adsorbata. Efikasnost adsorpcije je bolja pri nižim koncentracijama, a više koncentracije zahtevaju veću količinu adsorbenta, što nije povoljno sa ekonomskog aspekta.

Na proces adsorpcije utiču i uslovi u kojima se proces odvija: temperatura, pH vrednost sredine, jonska jačina, prisustvo ometajućih materija, vreme kontakta, itd.

Za opisivanje adsorpcije primenjuju se jednačine adsorpcionih izoterma koje se zasnivaju na različitim pretpostavkama o tipu i načinu odvijanja adsorpcije, pa se ni jedan od ovih matematičkih modela ne može primeniti na sve sisteme adsorbent – adsorbat. Brunauer i saradnici (1940) navode da se adsorpcione izoterme mogu podeliti na nekoliko karakterističnih tipova. Mikroporozni adsorbenti daju izoterme tipa I, koji ima konveksni oblik i povezan je sa adsorpcijom u jednom sloju. Tipovi II i III oslikavaju višeslojnu adsorpciju, dok tipovi IV i V opisuju proces adsorpcije u kom se formira više slojeva i dolazi do kondenzacije adsorbata u porama. Tip III ima konkavni oblik, dok su tipovi II, IV i V sigmoidnog oblika (Igwe i Abia, 2006).



Slika 4. a) Adsorpcija u monosloju i b) višeslojna adsorpcija
(<https://www.ocf.berkeley.edu>)

Tabela 5. Tipovi adsorpcijskih izoterma
(Brunauer i sar., 1940)

<i>Tip adsorpcijske krive</i>	<i>Vrsta adsorpcije</i>	<i>Adsorpcijska kriva</i>
I	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorpcija u jednom sloju • Adsorpcija na mikroporoznom adsorbentu 	
II	<ul style="list-style-type: none"> • Višeslojna adsorpcija • Prvo se formira jedan sloj, nakon čega se popunjavaju ostali 	
III	<ul style="list-style-type: none"> • Višeslojna adsorpcija • Ne formira se monosloj, nego se adsorpcija odmah dešava u više slojeva 	
IV	<ul style="list-style-type: none"> • Višeslojna adsorpcija • Nakon formiranja prvog sloja, formira se drugi, itd. 	
V	<ul style="list-style-type: none"> • Višeslojna adsorpcija • Popunjava se odmah više slojeva do uspostavljanja ravnoteže • Tip IV i V opisuju kondenzaciju adsorbovanih gasova u porama adsorbenta 	

Najčešće korišćeni modeli, i sa najviše uspeha, su vrlo jednostavni Langmuir-ov Freundlich-ov i model, razvijeni početkom 20. veka. Kasnije su predstavljeni i drugi modeli, ali se uglavnom zasnivaju na već pomenutim, uz određena poboljšanja, ali kompolikovaniju primenu, posebno onih koji se teško linearizuju (Šćiban, 2013, Park i sar., 2010). Često se primenjuju i BET (Brunauer – Emmett – Teller), Dubinin-Radushkevich-ev, Redlich-Peterson-ov i Temkin-ov model.

Konstante u datim izrazima ukazuju na osobine površine adsorbenta, kapacitet i afinitet adsorbenta prema adsorbatu. Za svaki par adsorbent – adsorbat ove konstante imaju karakteristične vrednosti koje zavise od uslova u kojima se odvija proces. Dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa nekim modelom znači da se adsorpcija odvija po mehanizmu pretpostavljenom tim modelom. Osim toga, preko adsorpcionih izoterma može se odrediti potrebna količina nekog adsorbenta za uklanjanje određene supstance iz vode (Šćiban, 2013).

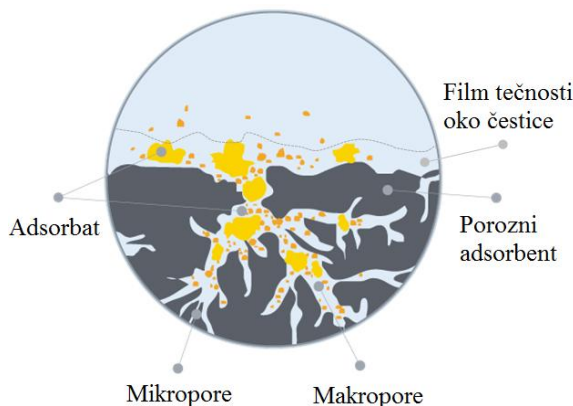
Brzina je vrlo važan faktor za izbor adsorbenta. Ravnoteža u procesu adsorpcije ne nastupa trenutno, što se posebno odnosi na porozne adsorbente. Prenos mase iz rastvora do mesta adsorpcije na česticama adsorbenta je ograničen otporom prenosu mase koji određuje vreme potrebno za postizanje ravnoteže (Worch, 2012). Brzina kojom se joni metala prenose iz rastvora na površinu adsorbenta i tamo akumuliraju, određuje kinetiku adsorpcije. Ispitivanja kinetike podrazumevaju praćenje eksperimentalnih uslova koji utiču na brzinu procesa i dostizanje ravnoteže u razumnom vremenskom periodu. Daju uvid u moguće mehanizme adsorpcije i reakcije koji se pritom odvijaju. Sve informacije koje se dobijaju iz ovih ispitivanja omogućavaju razvoj matematičkih modela za opisivanje interakcija na površini adsorbenta, što je neophodno pri razvoju novih adsorbenta za primenu na industrijskom nivou (Gupta i Bhattacharyya, 2011). Brzina i vreme adsorpcije su vrlo važni parametri pri dizajniranju postrojenja za uklanjanje polutanata iz vode adsorpcijom. Taj proces je mnogo komplikovaniji kada su u pitanju porozni materijali kod kojih difuzija u pore igra važnu ulogu.

Proces adsorpcije se odvija u nekoliko uzastopnih koraka:

- transport adsorbata iz rastvora do hidrodinamičkog graničnog sloja lokalizovanog oko čestice adsorbenta
- transport adsorbata kroz sloj tečnosti koji okružuje česticu adsorbenta (difuzija kroz sloj tečnosti oko čestice ili spoljašnja difuzija)
- transport adsorbata u unutrašnjost čestice adsorbenta difuzijom (difuzija unutar čestice ili unutrašnja difuzija)
- energetske interakcije sa površinskim atomima čvrste faze usled hemisorpcije (jake adsorbat–adsorbent interakcije ekvivalentne kovalentnim

vezama) ili fizičke adsorpcije (slabe adsorbat – adsorbent interakcije, slične van der Waals-ovim silama).

U slučaju poroznih čvrstih adsorbenata, nakon prolaska kroz sloj tečnosti na površini adsorbenta, adsorbat polako difunduje u pore i adsorbuje se. Bilo koji od navedenih koraka može biti najsporiji korak koji određuje ukupnu brzinu, a samim tim i kinetiku procesa (Gupta i Bhattacharyya, 2011) (slika 5). Obično je prvi korak onaj koji ograničava brzinu u sistemima kod kojih je zastupljeno slabo mešanje, mala koncentracija adsorbata, itd. Kod poroznih adsorbenata, difuzija unutar pora je vrlo važna, posebno kada se radi o visokim koncentracijama adsorbata (Gupta i Bhattacharyya, 2011).



Slika 5. Adsorpcija na poroznom adsorbentu
(<http://atienzanaturale.com/faq.php>)

Neki autori navode da je moguće da brzina adsorpcije bude posledica kombinacije nekoliko ograničavajućih koraka, ali i da je u većini eksperimentalnih adsorpcionih sistema uticaj transporta u rastvoru eliminisan mehaničkim mešanjem. Zbog toga se pretpostavlja da ovaj korak ne utiče na brzinu adsorpcije i može se zanemariti. Kako bi se odredio uticaj ostalih koraka, koriste se mnogi modeli za opisivanje eksperimentalnih podataka poput kinetičkih (model pseudo-prvog ili pseudo-drugog reda, Elovich-eva jednačina i dr.) i difuzionih modela (model spoljašnje difuzije i difuzije unutar čestice i dr.).

1.3.1. Proces adsorpcije u tretmanu voda

U tehnologiji vode, adsorpcijom se najčešće uklanjaju tragovi polutanata ili vrednih proizvoda iz vodenih tokova (Igwe i Abia 2006). Vrlo je efikasna u uklanjanju male količine adsorbata iz velikih količina vode, pa se najčešće primenjuje u tercijarnoj obradi (Šćiban, 2013). U zavisnosti od vrste primenjenog adsorbenta njome se mogu uklanjati organske supstance i neorganski joni (Worch, 2012).

U vodama za piće identifikovano je više od 800 specifičnih organskih i neorganskih jedinjenja, a sumnja se još na prisustvo mnogih. Ova jedinjenja smeju biti prisutna u vodi u vrlo malim koncentracijama ($\eta\text{g/l}$ ili $\mu\text{g/l}$) zbog ozbiljnih uticaja na okolinu i zdravlje čoveka, pa se uklanjanju iz vode i to najčešće adsorpcijom na aktivnom uglju (Çeçen i Aktaş, 2012). Prisustvo mnogih polutanata u površinskim i podzemnim vodama pripisuje se ispuštanju prečišćenih i neprečišćenih komunalnih i industrijskih otpadnih voda u vodene recipijente. Česta primena đubriva i pesticida u poljoprivredi je takođe značajan faktor koji doprinosi zagađenju. Stoga, površinske i podzemne vode mogu sadržavati mnogobrojna organska jedinjenja poput fenola, pesticida, herbicida, alifatičnih i aromatičnih ugljovodonika i njihovih hlorisanih oblika, boja, surfaktanata, organskih sumpornih jedinjenja, etara, amina, nitrojedinjenja, itd. (Çeçen i Aktaş, 2012). U otpadnim vodama se pored ovih mogu naći i mnoge druge supstance, među njima i teški metali.

Među tehnikama koje se primenjuju za uklanjanje teških metala iz vode, dobro se pokazala adsorpcija zbog jednostavnosti i visoke efikasnosti u kratkom vremenskom periodu. Za ovu namenu komercijalno su dostupni zeoliti, sintetički polimerni adsorbenti i aktivni ugalj. Aktivni ugalj se dobija iz prirodnih organskih materijala, kao što su ugalj i treset, vrlo skupim procesom aktivacije na temperaturama i do 800°C (Çeçen i Aktaş, 2012). Zbog svoje porozne strukture, velike specifične površine i termostabilnosti vrlo je efikasan u uklanjanju polutanata iz vazduha, prečišćavanja iskorišćenih rastvarača, prečišćavanja otpadnih voda (Fu i Wang, 2011). Visoka cena njegove proizvodnje, regeneracije i operativnih troškova primene na industrijskom nivou doveli su do potrebe za pronalaskom novih, jeftinijih adsorbenata. Naime, aktivni ugalj se alternativno može proizvesti iz jeftinih materijala dostupnih u velikim količinama. Anirudhan i Sreekumari (2011) su ispitali aktivni ugalj dobijen iz pupoljaka kokosa za šaržno uklanjanje Pb^{2+} , Hg^{2+} i Cu^{2+} iz otpadne vode sa kojim je maksimalno uklanjanje postignuto je na pH 6 za Cu^{2+} i Pb^{2+} , a na pH 7 za Hg^{2+} . Kapacitet jednoslojne adsorpcije iznosio je $92,72 \text{ mg/g}$ za

Pb^{2+} , 78,84 mg/g za Hg^{2+} i 73,60 mg/g za Cu^{2+} na 30°C, što je relativno visoko u poređenju sa podacima za neke druge adsorbente. Desorpcija je efikasno izvedena sa HCl, tako da su autori na osnovu svih rezultata ispitivanja ovog materijala kao adsorbenta zaključili da ga je moguće primenjivati efikasno za uklanjanje jona metala iz industrijskih efulenata. Nabarlatz i sar. (2012) su ispitali potencijalnu primenu aktivnog uglja dobijenog od piljevine drveta *Prosopis ruscifolia* (VAC) i aktivacijom fosfornom kiselinom na 450°C, te uporedili njegovu efikasnost adsorpcije jona nikla sa komercijalno dostupnim aktivnim ugljem (AC). Ispitivanjem kinetike utvrđeno je da se adsorpcija mnogo brže odvija na VAC i da on za 5 h uspe da veže 6,55 mg Ni/g, dok AC vezuje 7,65 mg Ni/g za 10 h. U šaržnim eksperimentima adsorpcije, ova dva adsorbenta su pokazala sličnu efikasnost, dok se u kontinualanom načinu rada bolje pokazao VAC. Ispitivanja desorpcije jona su potvrdila su da se VAC može uspešno regenerisati i ponovo koristiti pa je zaključak ove studije da se ovako dobijen aktivni ugalj može koristiti kao adsorbent za uklanjanje nikla iz razblaženih rastvora.

Novija istraživanja su pokazala da se pored ovih mnogi drugi materijali mogu koristiti za pripremu aktivnog uglja: šišarke bora (Momčilović i sar., 2011), kukuruzne rese (Olorundare i sar., 2012), jezgro šećerne trske (Anoop i sar., 2011), ljuska semena bundeve (Okoye i sar., 2010), kokosova ljuska (Bernard i sar., 2013), kora krompira (Moreno-Pirajána i Giraldo, 2011), stare automobilske gume (Gupta i sar., 2013), kora palme (Onundi i sar., 2010), tvrdo drvo, slama kukuruza (Chen i sar., 2011), bambus (Wang i sar., 2010), te da bi se oni mogli uspešno primenjivati za uklanjanje jona teških metala.

Uprkos tome, i dalje se teži otkrivanju novih, jeftinijih i efikasnijih adsorbenata. Pri tome se mnogo pažnje poklanja različitim industrijskim i poljoprivrednim nusproizvodima i otpadu, jer je za mnoge ustanovljeno da se mogu uspešno koristiti za uklanjanje različitih polutanata iz vode (Febrianto i sar., 2009; Sud i sar., 2008; Bello i sar., 2015).

1.4. Bioremedijacija

Bioremedijacija je skup postupaka za remedijaciju uz primenu bioloških agenasa. Može obuhvatiti mikrobiološku degradaciju i detoksikaciju zemljišta, površinskih i podzemnih voda i vazduha, čvrstog, tečnog i gasovitog otpada od štetnih organskih supstanci, veštačkih đubriva, teških metala i drugih toksičnih elemenata i jedinjenja, otrovnih gasova i radioaktivnih izotopa (Ugrinov, 2010).

Što se tiče bioremedijacije teških metala, brojna objavljena istraživanja posmatrala su ovu pojavu sa toksikološke tačke gledišta, razmatrajući akumulaciju teških metala zbog njihovog uticaja na metabolizam živih ćelija mikroorganizama i posledica njihove akumulacije u lancu ishrane. Kasnije je otkriveno da odumrle ćelije mikroorganizama mogu pasivno vezivati jone metala različitim fizičko-hemijskim mehanizmima, čime su pokrenuta ispitivanja različitih vrsta biosorbenata namenjenih za ovu svrhu. Utvrđeno je da biosorpcija ne zavisi samo od hemijskog sastava biomase, već i od spoljašnjih fizičko-hemijskih faktora i hemijskih osobina vodenog rastvora koji se prečišćava. Takođe, otkriveni su i objašnjeni mehanizmi biosorpcije, pri čemu se može odvijati samo jedan ili kombinacija više njih (Vijayaraghavan i Yun, 2008).

Osnovne metode bioremedijacije, u užem smislu, su bioakumulacija i biosorpcija. U literaturi često dolazi do zabune pri korišćenju izraza „bioakumulacija“ i „biosorpcija“, a vezana je za stanje biomase koja se primenjuje u ovim procesima. Bioakumulacija se definiše kao fenomen uklanjanja polutanata živim ćelijama, što znači da se oni mogu transportovati u ćeliju, intracelularno akumulirati, odnosno proći kroz ćelijsku membranu i ući u metabolički ciklus. Biosorpcija je pasivno usvajanje toksičnih materija od strane odumrlih ćelija i ne zavisi od metaboličkih procesa (Vijayaraghavan i Yun, 2008), pri čemu se te materije vezuju za površinu ćelija mikroorganizama. Kod bioakumulacije proces se odvija korak dalje. To znači da je prvi korak ovog procesa sama biosorpcija, a zatim se vrši transport adsorbovane supstance unutar ćelija. Zbog toga ima više mesta vezivanja pri bioakumulaciji i mogu se postići niže koncentracije zaostalih polutanata u obrađenoj vodi (Chojnacka, 2010).

Aktivna biomasa se ne može koristiti u kontinualnom tretmanu visokotoksičnih otpadnih voda. Kada je koncentracija toksičnih supstanci u vodi visoka ili se proces prečišćavanja odvija tokom dužeg vremenskog perioda, količina akumuliranih toksičnih supstanci dostiže maksimum, odnosno prelazi prag toksičnosti, i tada se metabolizam mikroorganizma prekida, pri čemu dolazi do smrti ćelije. Ovo se može

izbeći primenom odumrle biomase koja nije osetljiva na uslove okoline i koncentraciju toksičnih materija (Vijayaraghavan i Yun, 2008). Još jedna od značajnih prednosti biosorpcije nad bioakumulacijom jeste to što primena odumrle biomase ne zahteva njen uzgoj i nema potrebe za nutrijentima, a takva biomasa se može dobiti iz industrije kao otpad, što olakšava njenu dostupnost i dodatno snižava cenu adsorbenata. Pored toga, nije moguće postići efikasno izdvajanje metala sa žive biomase jer se joni metala vezuju intracelularno (Gaur i sar., 2014).

Upravo zato je biosorpcija poslednjih godina predmet mnogih istraživanja.

1.4.1. Biosorpcija

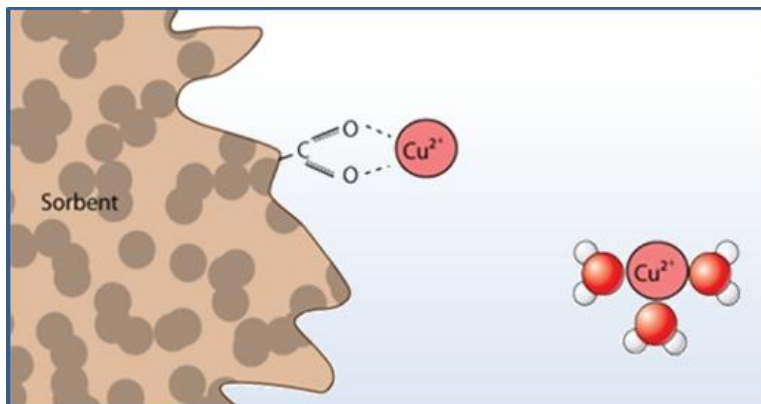
Prema Demirbas-u (2008), primena bioloških materijala za uklanjanje polutanata iz vode adsorpcijom se još naziva i biosorpcija, a takvi adsorbenti biosorbenti. To je brz i reverzibilan proces koji se može primenjivati za tretman vode i otpadnih voda. Njegova značajna prednost je u tome što omogućava tretman velikih količina efluenta sa malom koncentracijom polutanata (Gavrilescu, 2004; Šćiban, 2013). Prednosti biosorpcije nad konvencionalnim metodama su niska cena, smanjenje količine hemijskog ili biološkog mulja, mogućnost izdvajanja metala i regeneracije biosorbenta, biosorbenti su obnovljive sirovine itd. (Sud i sar., 2008; Chojnacka, 2010).

O popularnosti i velikom broju istraživanja sprovedenih na ovu temu svedoče brojni pregledni radovi (Gadd, 2009; Park i sar., 2010; Chojnacka, 2010; Fu i Wang, 2011; Fomina i Gadd, 2014; Gautam i sar., 2014).

1.4.1.1. Aktivna mesta i mehanizam biosorpcije

Sirova biomasa ima složenu strukturu zbog čega postoji mnogo načina kojima se uklanjaju polutanti, a koji nisu još u potpunosti objašnjeni. Utvrđeno je da sama struktura, kao i ekstracelularne polimerne supstance mikroorganizama imaju značajnu ulogu u biosorpciji. Mnoge funkcionalne grupe mogu privući i vezati polutante. To mogu biti amidne, amino, karbonil, karboksil, hidroksil, imino, imidazolne, sulfonatne, sulfhidrilne, fenolne, fosfatne i fosfodiestarske grupe. Ipak, prisustvo funkcionalnih grupa ne garantuje uspešnu biosorpciju zbog sternih, konformacionih ili drugih smetnji. Značaj bilo koje od ovih grupa za biosorpciju nekog teškog metala određenom vrstom biomase zavisi od više faktora – broja

aktivnih mesta na biosorbentu, njihove dostupnosti i afiniteta između aktivnog mesta i teškog metala koji se uklanja (Park i sar., 2010). U zavisnosti od sistema i datih uslova biosorpcija može biti mehanički vrlo složen proces (Fomina i Gadd, 2014).



Slika 6. Vezivanje jona bakra za površinu biosorbenta
(www.nature.com)

Usvajanje metala biosorpcijom se odvija fizičko-hemijskim interakcijama između metala i funkcionalnih grupa prisutnih na površini ćelija mikroorganizama – fizičkom adsorpcijom, izmenom jona, hemijskom sorpcijom, kompleksiranjem i mikroprecipacijom. Istovremeno se mogu odvijati različiti mehanizmi biosorpcije.

Fizička adsorpcija

Smatra se da su za fizičku adsorpciju odgovorne van der Waals-ove sile. Kuyucak i Volesky (1988) su još 1988. godine postavili hipotezu da se biosorpcija urana, kadmijuma, cinka, bakra i kobalta odumrlim ćelijama algi, gljiva i kvasaca odvija elektrostatičkim interakcijama između jona metala u rastvoru i zidova ćelija mikroorganizama.

Jonska izmena

Ćelijski zidovi mikroorganizama sadrže polipeptide, lipide i polisaharide. Joni vezani za polisaharide mogu da se zamenjuju sa bivalentnim jonima metala iz rastvora. Na primer, alginati morskih algi se javljaju kao soli K^+ , Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} .

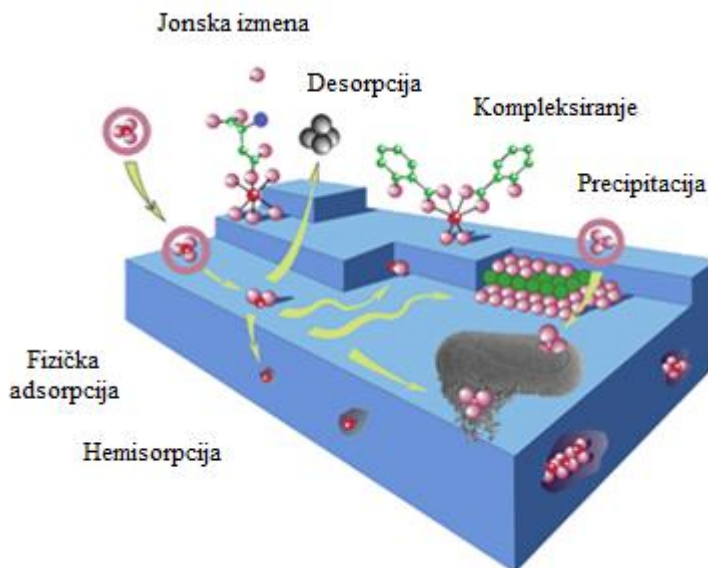
Ovi joni se mogu zameniti jonima kao što su Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} , što predstavlja biosorpciju ovih jona (Ahalya i sar., 2003). Svi rezultati sprovedenih analiza tokom adsorpcije jona kadmijuma gljivom *Pleurotus platypus* podupiru hipotezu da se bisorpcija u ovom slučaju odvija kao izmena jona. Ispitivanja kinetike govore da se vezivanje jona kadmijuma odvija prema modelu pseudo-drugog reda, što znači da je u pitanju hemijska izmena jona. Transmisiona elektronska mikroskopija pokazala je da se kadmijum nakuplja na ćelijskom zidu, a FTIR analiza da u vezivanju učestvuju –OH, –NH i C-O-C grupe. Elektronska disperzijska rentgenska spektroskopija (EDS) adsorbenta pre i posle adsorpcije je takođe pokazala da je glavni mehanizam biosorpcije jonska izmena (Vimala i Das, 2011). Carro i sar. (2015) su ispitivanjem biosorpcije jona metala algom *Sargassum muticum* zasićenom jonima kalcijuma proučavali mehanizam izmene jona. Prilikom adsorpcije jona olova i kadmijuma odnos vezanih jona i otpuštenih jona kalcijuma je bio 1:1, što znači da se ovi joni vezuju isključivo izmenom jona, dok rezultati ispitivanja adsorpcije žive pokazuju da se ona verovatno jednim delom odvija izmenom jona, a drugim delom procesom redukcije.

Kompleksiranje

Uklanjanje metala iz rastvora se može izvršiti formiranjem kompleksa na površini ćelije nakon interakcije između metala i aktivnih grupa. Mikroorganizmi proizvode i organske kiseline (limunsku, oksalnu, fumarinsku, jabučnu, mlečnu, itd.) koje mogu graditi helate sa jonima toksičnih metala pri čemu nastaju metalo-organski molekuli (Ahalya i sar., 2003). Huang i sar. (2012) su ispitivanjima adsorpcije jona kadmijuma, bakra i olova gljivom *Auricularia polytricha* došli do zaključka da se vezivanje jona metala odvija sinergistički jonskom izmenom i površinskim kompleksiranjem kao dominantnim mehanizmima. FTIR analiza je pokazala da su karboksilne, amino/hidroksil, amino, fosforil i C-N-C grupe glavni učesnici u procesu.

Precipitacija

Ovaj mehanizam može biti zavisn i nezavisn o metabolizmu ćelije. Ako je zavisn, tada je vezan za odbrambeni mehanizam ćelije koji se aktivira u prisustvu jona toksičnih metala i proizvode se komponente koje omogućavaju proces njihove precipitacije. U slučaju precipitacije koja je nezavisna o metabolizmu, dolazi do interakcije jona metala i aktivnih grupa površine ćelije (Ahalya i sar., 2003).



Slika 7. Mogući mehanizmi adsorpcije

(<https://www.isterre.fr>)

1.4.1.2. Faktori koji utiču na procese biosorpcije

Za industrijsku primenu biosorpcije vrlo je važno utvrditi efikasnost datog adsorbenta za ciljani polutant. Vezivanje teških metala može podrazumevati više mehanizama na koje utiču različiti fizički i hemijski faktori, a oni određuju efikasnost usvajanja datog biosorbenta. Zbog toga se uvek moraju odrediti pojedinačni i ukupni efekti različitih faktora na biosorpciju.

Vrsta i priroda biomase ili modifikovanog proizvoda može biti veoma važna, uključujući i način njihove primene, npr. slobodno suspendovane ćelije ili biomasa, imobilizovana biomasa, biofilmovi, itd. Fizički i hemijski tretmani, kao što su tretman ključalom vodom, sušenje, ili tretiranje u autoklavu, značajno utiču na sposobnost vezivanja. Hemijski tretmani, kao što je alkalni tretman, često poboljšavaju kapacitet usvajanja, što je karakteristično za neke fungalne vrste zbog deacetilacije hitina, kako bi se formirao hitozan-glukan kompleks sa većim afinitetom prema metalima. Uzgoj i starost biomase i hranljive komponente imaju uticaj na biosorpciju zbog promena u veličini ćelija, sastavu ćelijskog zida,

formiranja ekstracelularnih proizvoda, itd. Osim ovih, i fizičko-hemijski faktori poput pH, prisustva anjona i katjona, rastvorljivosti polutanta i temperature, imaju uticaj na sam proces biosorpcije (Gadd, 2009). Park i saradnici (2010) navode da se pri šaržnom biosorpcionom procesu najčešće prate pH, temperatura, jonska jačina i koegzistencija više polutanata, početna koncentracija polutanta, količina i veličina čestica biosorbenta, te brzina mešanja.

pH je najznačajniji regulator procesa koji utiče na biosorpciju, a biosorpcija metala se često pokazala jako pH zavisna kod svih ispitanih sistema, uključujući bakterije, cijanobakterije, alge i gljive. pH utiče na hemijske osobine vode koja se obrađuje, na aktivnost funkcionalnih grupa biosorbenta i na kompetitivnost koegzistirajućih polutanata. Ukoliko se pH vode povećava, poboljšava se uklanjanje katjona metala, a anjona smanjuje. Međutim, ponekad visok pH može uzrokovati precipitaciju katjona metala.

Za razliku od laboratorijskih uslova, industrijske otpadne vode sadrže više različitih polutanata, uključujući i onaj od interesa. Zbog toga je neophodno ispitati, pored pH, i uticaj jonske jačine i kompetitivnih jona na biosorpciju željenog polutanta, jer ovi parametri predstavljaju konkurente za aktivna mesta, utiču na njihovu aktivnosti ili formiraju komplekse sa njima (Park i sar., 2010). Kompeticija jona prisutnih u vodi za aktivna mesta na površini adsorbenta je zavisna od pH, a kompeticija između katjona i protona za mesta vezivanja znači da je biosorpcija metala, poput Cu, Cd, Ni, Co, i Zn, često redukovana na niskim pH vrednostima. Suprotno tome, za anjone, kao što su TcO_4^- , PtCl_4^{3-} , CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} i $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, povećana biosorpcija se javlja na nižim pH vrednostima. Biosorpcija nekih metala može biti i nezavisna od pH, kao kod Ag^+ , Hg^+ i AuCl_4^- , što se objašnjava formiranjem kovalentnih kompleksa sa azotom i sumporom. Tokom procesa adsorpcije može doći do kompeticije između katjona i takav efekat smanjuje biosorpciju ciljanog metala. Objavljeno je nekoliko serija selektivnosti koje odražavaju kompeticiju, npr. Al^{3+} , $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, $\text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ za *Chorella vulgaris*, i $\text{Cu}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ za *Vaucheria* sp. U nekim slučajevima, katjoni mogu povećati biosorpciju anjona poticanjem vezivanja negativno naelektrisanih anjona, dok u drugim, biomasa zasićena katjonima može potaknuti biosorpciju drugog katjona zbog suzbijanja promene pH (Gadd, 2009; Fomina i Gadd, 2014).

Povećanje jonske jačine podrazumeva povećanje koncentracije jona u rastvoru koji se takođe vezuju za aktivna mesta, što se negativno odražava na biosorpciju željenog polutanta.

Temperatura slabije utiče na proces u intervalu 20 – 35°C. Biosorpciono uklanjanje većine adsorptivnih polutanata je endotermno, pa povišene temperature pogoduju procesu povećavajući površinsku i kinetičku energiju. Međutim, visoke temperature mogu fizički da oštete biosorbent, pa je sobna temperatura obično najbolja za biosorpcione procese (Park i sar., 2010).

Uticaj koncentracije biomase može se posmatrati preko različitih parametara. Sa povećanjem količine primenjenog adsorbenta raste efikasnost procesa izražena preko procenta uklonjenog polutanta, što je logično, s obzirom da je na raspolaganju veća površina za odvijanje adsorpcije. Sa druge strane, iz istog razloga se smanjuje količina adsorbata vezanog po jedinici mase adsorbenta, odnosno iskorišćenost adsorbenta. Što se tiče veličine čestica biosorbenta, poželjno je da one budu manjih prečnika zbog veće specifične površine dostupne za adsorpciju. Sa druge strane, one ne smeju biti suviše male zbog lakšeg izdvajanja iz tretirane vode. Sitnije čestice se mogu primeniti u postupcima šaržne adsorpcije, dok se u kontinualnim procesima izbegavaju, zbog velikog pada pritiska i mogućnosti zagušenja kolone (Park i sar., 2010).

Brzina mešanja je još jedan faktor koji značajno može uticati na proces biosorpcije. U pojedinim sistemima povoljno utiče na brzinu sorpcije smanjenjem otpora prenosa mase. Međutim, usled mešanja može doći do oštećenja strukture adsorbenta (Park i sar., 2010).

1.4.2. Biosorbenti

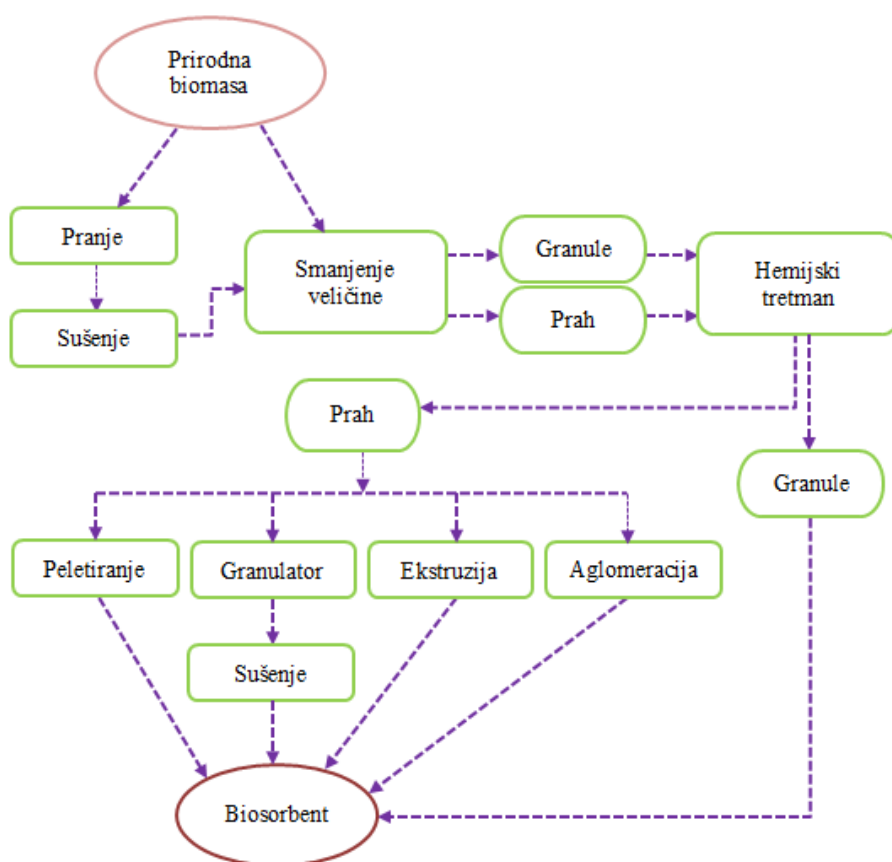
Sa obzirom da gotovo svi biološki materijali imaju određen afinitet prema jonima metala, ali i drugim polutantima, vrste biomase koje se potencijalno mogu koristiti za biosorpciju su veoma brojne. Najveći izazov za istraživače je izbor odgovarajuće biomase iz tako velikog broja jeftinih biomaterijala, a dostupnost i cena su vrlo važni faktori odabira. Najčešće se ispituju mikrobnna biomasa, otpad šumarstva i agroindustrijskih kompleksa, kao i različiti makromolekuli prirodnog porekla. Biomasa može poticati iz industrijskih procesa (industrijski otpad), iz prirode ili se može uzgajati namenski za ovu primenu (Gadd, 2009; Park i sar., 2010; Šćiban, 2013). Biosorbenti se mogu podeliti na više kategorija koje su date u tabeli 6.

Tabela 6. Vrste biomase koja se može primeniti kao biosorbent
(Park i sar., 2010)

Kategorija	Primeri
Bakterije	Gram-pozitivne bakterije (<i>Bacillus</i> sp., <i>Corynebacterium</i> sp.), gram-negativne bakterije (<i>Escherichia</i> sp., <i>Pseudomonas</i> sp.), cijanobakterije (<i>Anabaena</i> sp., <i>Synechocystis</i> sp.)*
Gljive	Plesni (<i>Aspergillus</i> sp., <i>Rhizopus</i> sp.), pečurke (<i>Agaricus</i> sp., <i>Trichaptum</i> sp.), kvasci (<i>Saccharomyces</i> sp., <i>Candida</i> sp.)
Alge	Mikroalge (<i>Clorella</i> sp., <i>Chlamydomonas</i> sp.), makroalge (zelena morska alga (<i>Enteromorpha</i> sp., <i>Codium</i> sp.), smeđa morska alga (<i>Sargassum</i> sp., <i>Ecklonia</i> sp.) i crvena morska alga (<i>Gelidium</i> sp., <i>Porphyra</i> sp.)
Industrijski otpad	Fermentacijski otpad, ostatci hrane i pića, aktivni mulj, anaerobni mulj
Poljoprivredni otpad	Slama, kukuruzovina
Otpad iz životne sredine	Ostatci biljaka, piljevina, trave, kora stabla
Drugi	Celulozni materijali, materijal koji sadrži hitozan

Do sada je ispitan kapacitet biosorpcije širokog spektra biomaterijala pod različitim uslovima, ali i dalje postoje mogućnosti za otkrivanje novih (Park i sar., 2010). Brojni radovi daju pregled različitog agro-industrijskog otpada, pretežno lignocelulozne strukture, koji su ispitani kao adsorbenti jona teških metala i tekstilnih boja (Miretzky i Fernandez Cirelli, 2010; Nguyen i sar., 2013; Abdolali i sar., 2014; Salman i sar., 2015).

Neki biosorbenti se mogu modifikovati radi povećanja njihove efikasnosti i višestruke upotrebe, a samim tim i ekonomičnosti. Na slici 8 prikazani su alternativni putevi proizvodnje takvih biosorbenata (Park i sar., 2010).



Slika 8. Alternativni putevi proizvodnje biosorbenata
(Park i sar., 2010)

Kod lignoceluloznih materijala funkcionalne grupe i hemijske komponente su slične, ali prisutne u različitim količinama. One igraju važnu ulogu u adsorpciji jona metala. Kako bi se poboljšao njihov potencijal i povećao broj aktivnih mesta često se primenjuju različiti tretmani i modifikacije adsorbenata. U tu svrhu se kao agensi mogu primeniti organske i mineralne kiseline (HCl, HNO₃, H₂SO₄, acetatna, limunska i mravlja kiselina), baze i druge bazne supstance (NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, CaCl₂), oksidujuća sredstva (KMnO₄, H₂O₂) i druge organske i neorganske supstance (formalehid, glutaraldehyd, CH₃OH, polietilenimin) (Abdolali i sar., 2014).

Iako neki biosorbenti imaju veći adsorpcioni kapacitet nego jonoizmenjivačke smole, njihova primena u industrijskim uslovima ipak ima ograničenja vezana za njihove fizičke karakteristike. Glavni problem je to što su neki biosorbenti, na primer bakterije, vrlo malih dimenzija, male gustine, male mehaničke otpornosti i nisu kruti, nekada je teško izvršiti separaciju tečno-čvrsto, biomasa može nabreknuti, neki se ne mogu regenerisati i ponovo koristiti i sl. Međutim, većina ovih problema se može izbeći imobilizacijom biomase (Park i sar., 2010). Imobilizacijom biomase dobija se materijal čvrste strukture, odgovarajuće veličine, mehaničke snage, krutosti i poroziteta potrebnog za akumulaciju metala. Ovim postupkom se mogu dobiti i kuglice ili granule, koje se mogu koristiti slično kao jonoizmenjivačke smole ili aktivni ugalj za uklanjanje jona metala (Ahalya i sar., 2003). Imobilizacija se može ostvariti različitim tehnikama poput imobilizacije na inertnoj podlozi, vezivanjem unutar polimernog matriksa, te cross-linking-om (Park i sar., 2010).

Bakterije

Bakterije su jedna od najmnogobrojnijih i najraznovrsnijih grupa mikroorganizama koje se mogu koristiti kao biosorbenti. Početkom 80-tih otkriveno je da imaju visok kapacitet usvajanja metala. Primenjuju se kao biosorbenti zbog svoje veličine (malih su dimenzija, pa imaju relativno veliku površinu po jedinici mase u odnosu na druge biosorbente), sposobnosti da rastu pod kontrolisanim uslovima i prilagodljivosti na različite uslove okoline, a svuda su prisutne (Wang i Chen, 2009; Šćiban, 2013). Brojna istraživanja pokazala su da su mnoge bakterijske vrste efikasne u uklanjanju jona metala iz vode. Kao najinteresantnije, u istraživačkim radovima, najčešće se pominju rodovi *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Escherichia*, *Micrococcus*, itd. (Wang i Chen, 2009; Šćiban, 2013).

Ćelijski zid bakterija je vrlo efikasan helirajući agens za jone metala zbog mnogobrojnih liganada koji uključuju prisustvo karboksilnih, amino, hidroksilnih fosfatnih i sulfhidrilnih grupa (Ahluwalia i Goyal, 2007). *Pseudomonas* sp. LKS06 se

pokazala kao potencijalni adsorbent za jone Cd^{2+} i Pb^{2+} sa adsorpcionim kapacitetima 27,5 i 77,8 mg/g, respektivno. Pri ispitivanju regeneracije sa 0,1 M HNO_3 i ponovne upotrebe pokazala je dobru stabilnost, a analiza infracrvenom spektroskopijom sa Fourier-ovom transformacijom signala je pokazala da su amino, karboksilne, fosfatne i hidroksidne grupe najverovatnije odgovorne za vezivanje jona metala (Huang i Liu, 2013). Kada su bakterije u pitanju, veliki broj ispitivanja njihovih adsorpcionih karakteristika se vrši tek nakon njihove imobilizacije. Vrlo često, materijali koji se koriste za imobilizaciju nemaju nikakvu ulogu u samom procesu vezivanja. Piccirillo i sar. (2013) su pokušali da imobilizuju žive ćelije *Pseudomonas fluorescens* (S3X), *Microbacterium oxydans* (EC29) i *Cupriavidus* sp. (1C2), rezistentne na teške metale, na površinu hidroksiapatita izolovanog iz ribljih kostiju. Ispitivanja adsorpcije jona Zn^{2+} i Cd^{2+} vršena su hidroksiapatitom i njegovim kombinacijama sa bakterijskim vrstama. Kombinacije bakterijskih vrsta sa hidroksiapatitom kao adsorbenti pokazale su višestruko povećanje adsorpcionog kapaciteta u odnosu na sam hidroksiapatit. Za Zn^{2+} kombinacija sa 1C2 pokazala je povećanje kapaciteta sa 7,91 na 28,31 mg/g, a kombinacija sa EC29 za Cd^{2+} sa 4,05 na 10,12 mg/g.

Kod bakterija je vrlo teško upoređivati adsorpcione kapacitete, čak i kada se radi o istoj vrsti, jer sam proces zavisi od mnogih parametara i uslova sredine, a karakteristike bakterija od uslova sredine u kojoj su uzgajane. Međutim, neki od najvećih postignutih adsorpcionih kapaciteta su: *Lactobacillus acidophilus* - 800 mg As^{3+} /g (Singh i Sarma 2010), *Rhodococcus opacus* - 714 mg Cr^{3+} /g (Calfa i Torem 2008) i *Corynebacterium glutamicum* koja je usvojila 567,72 mg Pb^{2+} /g (Choi i Yun 2004). Kao i kod ostalih biosorbenata, često se ispituju mogućnosti modifikacije bakterijskih vrsta kao adsorbenata u cilju poboljšanja njihovog adsorpcionog kapaciteta za vezivanje jona metala. Većina ovih modifikacija se pozitivno odražava na efikasnost adsorpcije (Aryal i Liakopoulou-Kyriakides, 2015).

Gljive

Ova vrsta biomase ima tu prednost što ima veliki procenat materijala ćelijskog zida, koji ima odlične osobine vezivanja metala. Pored toga, velike količine fungalne biomase se mogu dobiti iz prehrambene i industrije antibiotika, a i ova metoda uklanjanja teških metala predstavlja „eco-friendly“ tehnologiju zbog svoje ekonomičnosti, efikasnosti, minimizacije hemijskog ili biološkog mulja i mogućnosti regeneracije i izdvajanja metala sa biosorbenata. Biomaterijal poput gljiva je dokazano vrlo efikasan i ekonomičan za uklanjanje teških metala iz razblaženih vodenih rastvora biosorpcijom i bioakumulacijom (Das i sar., 2008). Upravo su

Hemambika i saradnici (2011) uradili komparativno istraživanje o biosorpciji teških metala (Cu, Cd i Pb) živom imobilizovanom i slobodnom odumrlom biomasom (*Aspergillus* sp., *Penicillium* sp., *Cephalosporium* sp.) rezistentnom na teške metale izolovane iz industrijske otpadne vode. Imobilizacija je izvršena Na-alginatom. U šaržnim procesima adsorpcije utvrđeno je da fungalna imobilizovana biomasa ima veći potencijal za uklanjanje bakra, kadmijuma i olova iz industrijskih efluenata, tj. efikasnost biosorpcije imobilizovanim ćelijama *Aspergillus* sp. za Cu^{2+} je iznosila 60,94%, *Penicillium* sp. za Cd^{2+} 97,21% i *Cephalosporium* sp. za Pb^{2+} 73,27%, dok su slobodne odumle ćelije istih mikroorganizama vezale 46,91%, 95,27% i 70,67% istih jona metala. Kumar i sar. (2011) su imobilizovali odumrlu fungalnu biomasu *Trichoderma viride* Ca-alginatom i primenili je u koloni za uklanjanje jona Zn^{2+} , Cr^{6+} i Ni^{2+} iz otpadnih voda procesa galvanizacije. Uklanjanje jona metala je bilo vrlo uspešno, a adsorpcioni kapacitet se povećavao sa povećanjem brzine protoka, visine kolone i početne koncentracije jona.

Među obećavajućim biosorbentima za uklanjanje teških metala, koji se mnogo istražuju poslednjih godina, kvasac *Saccharomyces cerevisiae* privlači posebnu pažnju zbog svoje jedinstvene prirode i lake dostupnosti u velikim količinama, uprkos srednjem kapacitetu usvajanja metala. Ovaj mikroorganizam je istraživao u različitim oblicima: žive/odumrle ćelije, imobilizovane/slobodne ćelije, divlji/mutirani sojevi, laboratorijski uzgojene kulture/otpadna biomasa iz različitih industrija, itd. (Das i sar., 2008). Van Wyk (2011) je potvrdio efikasnost neaktivnog otpadnog kvasca *S. cerevisiae* iz pivare kao adsorbenta jona hroma i kalaja. Proces se sastojao od vrlo brze početne faze (30 min) i druge, sporije faze. Adsorpcija kalaja je brža prvih 40 minuta, ali je nakon 60 minuta uklanjanje hroma veće nego uklanjanje kalaja. Hlihor i sar. (2013) su ispitivanjem adsorpcije jona hroma kvascem *S. Cerevisiae*, inaktiviranim povišenom temperaturom, došli do saznanja da se pri ovom procesu joni hroma na površini adsorbenta redukuju i da se njihovo vezivanje uglavnom dešava hemijskim interakcijama, poput izmene jona.

Imobilizacija biomase ne podrazumeva uvek samo povećanje stabilnosti čestica adsorbenta i jednostavnije izdvajanje iz vode koja se prečišćava. To je pokazala komparativna studija šaržne i kontinualne adsorpcije jona kadmijuma, nikla i kobalta sa *S. cerevisiae* prethodno tretiranim etanolom. Imobilizacija kvasca polisulfonom povećala je uklanjanje metala za 48% u odnosu na neimobilizovanu biomasu (Galedar i Younesi, 2013). Imobilizacija se najčešće vrši u cilju pakovanja biosorbentata u kolone pri čemu nastaju granule primenom silicijum dioksida, natrijum ili kalcijum alginata, polisulfonata, poliakrilamida i poliuretana. Ferreira Gomes i sar. (2014) su uspešno primenili 10 različitih vrsta tekstila kao podlogu za

imobilizaciju *Rhizopus* sp. i većina sistema se pokazala kao vrlo efikasna pri uklanjanju jona bakra iz vode.

Često se ispituje i efikasnost žive biomase ovog kvasca. Amirnia i sar. (2015) su ispitivanjem kontinualnog sistema istovremene proizvodnje *S. cerevisiae* i uklanjanje jona Cu^{2+} i Pb^{2+} došli do zaključka je ova metoda vrlo praktična i ekonomična, ali se javlja problem izdvajanja zasićene biomase nakon adsorpcije. Kao rešenje tog problema autori predlažu primenu foluklisanog *S. cerevisiae*.

Alge

Alge su od posebnog značaja za razvoj novih biosorbenata zbog njihovog visokog kapaciteta sorpcije i dostupnosti zbog praktično neograničenih količina koje se mogu naći u morima i okeanima (Wang i Chen, 2009). Primena ove vrste biomase je veoma pogodna, kako zbog ekonomičnosti, tako i nekih prednosti koje imaju alge u odnosu na druge mikroorganizme: male zahteve za nutrijentima, autotrofne su, stvaraju veliku količinu biomase i, za razliku od bakterija i gljiva, ne proizvode toksične materije (Das i sar., 2008), ako se izuzmu neke cijanobakterije.

Međutim, mnogo je manje objavljenih istraživanja na tu temu u odnosu na biosorpciju drugim vrstama biomase (npr. bakterijskom i fungalnou), a još manje onih koja se bave sistemima sa više metala (Romera i sar., 2006). Wang i Chen (2009) su pregledom objavljene literature zaključili da se među morskim algama (smeđe, zelene, crvene) najviše pažnje posvećuje smeđim, za koje je ustanovljeno da imaju najveći kapacitet biosorpcije. Brinza i saradnici (2007) su dali pregled nekih vrsta morskih algi koje su ispitane kao biosorbenti. Iz grupe mikroalgi ispitane su *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella salina*, *Chlorella sorokiniana*, *Chlorella vulgaris*, *Chlorella miniata*, *Chlorococcum* sp., *Cyclotella cryptica*, *Lyngbya taylorii*, *Phaeodactylum tricorutum*, *Porphyridium purpureum*, *Scenedesmus abundans*, *Scenedesmus quadricauda*, *Scenedesmus subspicatus*, *Spirogyra* sp., *Spirulina platensis*, *Stichococcus bacillaris* and *Stigeoclonium tenue*, dok se iz grupe makroalgi spominju *Ascophyllum nodosum*, *Ascophyllum* sp., *Cladophora crispata*, *Cladophora fascicularis*, *Codium fragile*, *Colpomenia sinuosa*, *Corallina officinalis*, *Ecklonia* sp., *Fucus vesiculosus*, *Fucus ceranoides*, *Fucus serratus*, *Fucus spiralis*, *Gracilaria fischeri*, *Gracilaria* sp., *F. spiralis*, *G. fischeri*, *Gracilaria* sp., *Jania rubrens*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Laurencia obtuse*, *Padina pavonia*, *Padina* sp., *Palmaria palmata*, *Petalonia fascia*, *Pilayella littoralis*, *Porphyra columbina*, *Sargassum asperifolium*, *Sargassum hemiphyllum*, *Sargassum hystrix*, *Sargassum natans*, *Sargassum* sp., *Sargassum* sp., *Sargassum vulgare*, *Sargassum*

kjellmanianum, *Turbinaria conoides*, *Ulva fasciata*, *Ulva reticulata*. Za ove alge je ustanovljeno da mogu usvajati jedan ili više sledećih metala: K, Mg, Ca, Fe, Sr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Zn, As, Cd, Mo, Pb, Se i Al sa dobrim biosorpcionim kapacitetom.

Na primer, pomenute morske alge, *Ulva fasciata* i *Sargassum sp.*, su se pokazale kao dobri biosorbenti za uklanjanje Cu^{2+} iz vodenih rastvora. Ostvareni kapacitet biosorpcije je 73,5 mg/g za *U. fasciata* i 72,5 mg/g za *Sargassum sp.* na $\text{pH } 5,5 \pm 0,5$. Ispitan je i proces desorpcije razblaženim mineralnim kiselinama, HCl i HNO_3 , a navodi se da se na ovaj način može izdvojiti oko 92% metala iz zasićene biomase i da se *U. fasciata* može regenerisati i ponovo koristiti (Karthikeyan i sar., 2007).

Imobilizacija biomase vrlo često podrazumeva smanjenje njenog adsorpcionog kapaciteta. Liu i sar. (2011) su predstavili ispitivanja nove tehnologije kako bi se ovaj nedostatak prevazišao. Joni bakra su vezani na funkcionalne grupe hitozana koji je, zatim, pretvoren u pelete zajedno sa algom *Sargassum sp.* sa kojih je nakon toga bakar hemijski uklonjen. Tako je dobijen kompozitni adsorbent koji je pokazao veći adsorpcioni kapacitet (50,84 mg/g) u odnosu na adsorbent hitozan/*Sargassum sp.* formiran bez bakra (31,14 mg/g). Novi kompozitni adsorbent je moguće koristiti i nakon regeneracije, a detaljnije analize samog adsorbenta pokazale su da su primarne amino grupe hitozana i karboksilne grupe algi glavna mesta vezivanja jona metala. Efekat različitih načina imobilizacije ispitali su Areco i sar. (2012). Tokom ispitivanja adsorpcionih sposobnosti alge *Ulva lactuca* izvedeni su šaržni eksperimenti suspendovanim adsorbentom i fiksiranom u agaru, i kontinualna adsorpcija u koloni. Efikasnost je opadala sledećim redosledom: kolona > šaržna adsorpcija suspendovanim adsorbentom > šaržna adsorpcija biosorbentom fiksiranom u agaru.

U tabeli 7 dat je pregled vrednosti količina usvojenih jona metala nekih biosorbenata iz ove grupe.

Ispitivanja mikrobne biomase su vrlo popularna i brojna zbog visoke efikasnosti pri uklanjanju jona metala iz razblaženih rastvora bez obzira na prepreke za njihovo korišćenje koje se odnose na troškove uzgoja, nutritivnu zavisnost i prostor za uzgoj na industrijskom nivou (Salman, 2015). Međutim, Fomina i Gadd (2014) sugerišu da nema potrebe za daljim ispitivanjem novih biosorbenata iz ove grupe, posebno onih koji nemaju potencijanu industrijsku primenu (kao što su patogeni mikroorganizmi). Kako bi alternativni adsorbenti trebali biti jeftini i dostupni u velikim količinama, autori smatraju da su u tom smislu najpovoljniji nusproizvodi ili otpadni materijali iz industrijskih procesa.

Tabela 7. Pregled adsorpcionih kapaciteta mikrobne biomase
(Bilal i sar., 2013*; Gautam i sar., 2014**; Salman i sar., 2015***)

Biomasa	Vrsta	Metal	Kapacitet adsorpcije (mg/g)
Bakterije	<i>Bacillus sp.</i> ***	Cu(II)	16,3
	<i>Escherichia coli</i> *	Cu(II)	5,86
	<i>Pseudomonas putida</i> ***	Cu(II)	8,0
		Zn(II)	17,7
	<i>Bacillus megaterium</i> ***	Cr(VI)	30,7
	<i>Spirulina sp.</i> **	Cd(II)	99,5
<i>Gloeocapsa gelatinosa</i> **	Pb(II)	256,41	
Gljive	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (pivski kvasac iz pivare)**	Hg(II)	133,3
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (otpad iz proizvodnje piva)**	Cd(II)	15,4
		Pb(II)	85,6
	<i>Aspegillus niger</i> **	Cu(II)	26
	<i>Rhizopus oryzae</i> *	Cu(II)	19,4
<i>Mucor rouxii</i> *	Cu(II)	52,6	
Alge	<i>Chlorella vulgaris</i> ***	Zn(II)	17
	<i>Spirogyra sp.</i> ***	Pb(II)	140,84
	<i>Cystoseria baccata</i> **	Hg(II)	329
	<i>Ulva onoi</i> **	Cd(II)	90,7
	<i>Laminaria japonica</i> ***	Re(VII)	1,45

Organski makromolekuli

Vezivanje jona metala mikroorganizmima se uglavnom odvija na ćelijskom zidu što navodi na zaključak da se oni vezuju na brojne funkcionalne grupe polimera od kojih je sačinjen ćelijski zid. Zbog toga su vrlo često ovi i drugi prirodni polimeri predmet istraživanja. Kroz literaturu se vrlo često kao adsorbenti sreću hitozan i hitin (Wan Nghah i Fatinathan, 2010; Barakat, 2011), zatim lignin (Guo i sar., 2008; Albadarin i sar., 2011), celuloza (Singha i Guleria, 2014; Donia i sar., 2012).

Abdel-Halim i Al-Deyab (2011) su ispitali primenu natrijum alginata tretiranog alkoholnim rastvorom kiseline za adsorpciju jona cinka i postigli relativno visok kapacitet adsorpcije prema Langmuir-ovom modelu (303 mg/g). Ustanovili su da je proces pH zavisian, dok su Ngomsik i sar. (2006) kombinovani isti polimer sa magnetnim nanočesticama i dobili magnetne mikrokapsule vrlo praktične za uklanjanje jona metala iz vode. Njima su ostvarili maksimalni kapacitet (prema Langmuir-ovom modelu) za jone nikla u iznosu od 30,52 mg/g. Novija istraživanja polimera vezana su za njihove modifikacije i imobilizaciju koji daju vrlo dobre rezultate. U ovu grupu spadaju različiti hidrogerlovi nastali cross-linking metodom iz hidrofилnih polimera (Barakat, 2011), ali i kserogelovi. Mata i sar. (2009) su ispitali primenu pektinskog kserogela u koloni za adsorpciju jona bakra. Došli su do zaključka da bi kserogelovi na bazi pektina iz šećerne repe uz optimizaciju mogli da se primenjuju u kontinualnoj adsorpciji i desorpciji i drugih metala. Isti autori ispitali su i uporedili efikasnost vezivanja jona metala ksero- i hidrogelom iz iste sirovine (Mata i sar., 2009a). Rezultati ispitivanja kinetike su pokazali sledeći redosled brzine adsorpcije $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, a za Langmuir-ovu konstantu $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Olovo je stvorilo najjače veze i sa ksero- i hidrogelom, a mehanizam vezivanja je pretežno izmena jona. Autori preporučuju pre primenu kserogelova nego hidrogelova za ovu svrhu zbog lakše konzervacije i manipulacije.

Poljoprivredni i drugi otpad

Sa porastom interesovanja za unapređenje biosorpcije i pronalaskom novih biosorbenata, širio se i krug materijala koji su ispitivani kao potencijalni biosorbeni. Nakon mnogobrojnih istraživanja mikrobne biomase, predmet velikog interesovanja postao je poljoprivredni i industrijski otpad zbog niske cene, dostupnosti u velikim količinama, pa samim tim i mogućnosti primene na industrijskom nivou. Još jedna od velikih prednosti ovih materijala je u tome što oni se kao otpad iz nekog procesa mogu iskoristiti za tretman otpadnih voda kao ekološki

adsorbenti, što je vrlo povoljno sa stanovišta upravljanja otpadom i principima održivog razvoja.

U ovu grupu se mogu svrstati najrazličitiji materijali. Kanyal i Bhatt (2015) ispitali su adsorpciju jona bakra i olova ljuskama jajeta, korom banane i bundevom. Sva tri adsorbenta su pokazala dobru efikasnost na pH 7, a ravnoteža je uspostavljena već nakon 90 min. Prilikom kontakta ljuske jajeta sa rastvorima metala uočeno je i obezbojavanje samih rastvora. U iste svrhe ispitani su kora *Eucalyptus tereticornis*, *Callitris glaucophylla* i *Pinus eliotti*, prikupljeni iz prirode, ljuštura indijske bele kozice (*Penaeus indicus*) iz fabrike prerade, iskorišćeni pivski kvasac (*S. cerevisiae*) iz pivare, kompost od zelenog bilja iz postrojenja za recikliranje i mulj iz fabrike šećera (Zhou i Haynes, 2012). Svi ovi materijali pokazali su određeni kapacitet za usvajanje metala, a najslabije se pokazao iskorišćeni pivski kvasac. Regeneracija je izvedena sa više različitih agenasa, a najbolja desorpcija je postignuta sa 0,1 M HNO₃ sa kojim su kora *Pinus eliotti* i kompost zadržali svoj adsorpcioni kapacitet kroz 8 uzastopnih ciklusa adsorpcija-desorpcija. Mulj iz šećerane i ljuštura kozica pokazali su značajno smanjenje adsorpcionog kapaciteta već posle prve desorpcije, kao i nakon tretmana kiselinom pre adsorpcije. To je pripisano visokom sadržaju CaCO₃ i njegovim rastvaranjem u kiselini.

Posebnu podgrupu čine različiti nusproizvodi i poljoprivredni i industrijski otpad lignocelulozne strukture, jer imaju značajan potencijal kao adsorbenti. Tu se podrazumevaju ostaci prerade drveta i materijali koji zaostaju nakon žetve gajenih kultura, a koji i pored nekih drugih primena zaostaju u velikim količinama na njivama ili se spaljuju. U našoj zemlji najveće količine ovih materijala čine kukuruzovina i oklasak kukuruza, slama žitarica i soje, stabljike i glave suncokreta, stabljike duvana i sl. Sa obzirom da se poljoprivredni otpad i drvena masa razlikuju po svom hemijskom sastavu i strukturi, očekuje se da će imati i različit adsorpcioni kapacitet (Šćiban, 2013). Ovi biosorbenti su neiscrpn u prirodi, jeftini, ne spadaju u štetne materije, mogu biti selektivni za teške metale i lako se odlažu i spaljuju (Park i sar., 2010).

Abdolali i sar. (2014) dali su pregled nekih ispitanih materijala sa ciljem njihove primene kao adsorbenata jona teških metala: pirinčana slama, kora grejpfruta, klip kukuruza, stabljika pšenice, ljuska kokosa, ljuska pirinča, kora narandže, ljuska suncokreta, šećerna trska, iako je ispitana mnogo šira lepeza materijala iz ove grupe: piljevina različitih vrsta drveta (Šćiban i Klačnja, 2004; Ofomaja i sar., 2010), lignin (Guo i sar., 2008), kora manga (Iqbal i sar., 2009), ljuska lešnika i kikirikija, zrna kafe, kore drveća, modifikovani celulozni materijali, hemijski modifikovani pamuk, lignin i rezanci šećerne repe i mnogi drugi (Demirbas, 2008).

Ofomaja i sar. (2010) su ispitivali adsorpciju jona bakra i olova piljevinom mansonia drveta iz jedno- i dvokomponentnog sistema. Pri adsorpciji iz jednokomponentnog sistema pokazalo se da je adsorpcija bolja pri višim pH (oko 6), verovatno zbog kompeticije sa H^+ jonima. Na pH 6 kapaciteti adsorpcije su bili 39,5 mg/l za olovo i 20,2 mg/l za bakar. Utvrđeno je da prisustvo elektrolita u rastvoru smanjuje kapacitet adsorpcije i jednog i drugog metala, a dvovalentni joni imaju veći uticaj u odnosu na jednovalentne jone. Adsorpcija jona olova se bolje opisuje Langmuir-ovom, a bakra Freundlich-ovom jednačinom. Drvo kamfora je široko zastupljeno u jugozapadnoj Kini i njegovo lišće kao otpad se nakuplja u velikim količinama. Chen i sar. (2010) ispitali su njegovu primenu kao adsorbenta. Ispitivanja kinetike pokazala su da je ograničavajući korak brzine adsorpcije difuzija kroz sloj tečnosti oko čestice, a uticaj temperature nema veliki uticaj na povećanje kapaciteta adsorpcije. Smatra se da se adsorpcija najvećim delom odvija kao izmena jona i manjim delom kao reakcije kompleksiranja. Pokazalo se i da se ovaj adsorbent uspešno može koristiti i regenerirati kroz 5 ciklusa, te da ima potencijalnu primenu kao biosorent za uklanjanje jona metala.

Kod ovih adsorbenata prilikom tretmana vode vrlo često dolazi do izluživanja organskih materija što je nepoželjno sa stanovišta njihove primene. Ovaj problem se može vrlo lako prevazići prethodnom modifikacijom ili tretmanom samog adsorbenta što može rezultovati i poboljšanjem adsorpcionih karakteristika, dok neki tretmani mogu negativno uticati na adsorbente i njihovu efikasnost. Zafar i sar. (2015) su ispitali uticaj tretmana neorganskim bazama (NaOH, CaOH, $Al(OH)_3$), neorganskim kiselinama (HCl, HNO_3 , H_2SO_4), organskim rastvaračima (formaldehid, mravlja i acetatna kiselina, metanol, acetatni anhidrid) i rastvorima neorganskih soli ($NaCO_3$, $NaHCO_3$) na pirinčane mekinje (RB) i njihov adsorpcioni kapacitet za jone nikla. Ispitivani adsorbenti tretirani sa neorganskim bazama označeni su kao NaRB, CaRB, AIRB, neorganskim kiselinama kao HARB, SARB i NARB, organskim rastvaračima FRB, FARB, AARB, MRB i AAnRB, a rastvorima neorganskih soli kao NaCRB, NabCRB, respektivno. Rezultati su pokazali da je tretman sa NaOH i HCl u najvećoj meri pozitivno uticao na povećanje kapaciteta, tretman neorganskim solima se nije pokazao kao efikasan, dok je tretman organskim rastvaračima doveo do smanjenja adsorpcionog kapaciteta jona nikla. Redosled i količina adsorbovanih jona metala (mg/g) su sledeći: NaRB (153,6) > HARB (149,4) > CaRB (144,0) > SARB (140,0) > AIRB (131,8) > NARB (129,9) > FARB (118,0) > netretirane RB (116,0) ~ NaCRB (114,0) ~ NabCRB (111,9) > AARB (91,4) > MRB (86,7) > AAnRB (80,2) > FRB (77,0). Šćiban i sar. (2008) su ispitali efikasnost adsorpcije jona bakra, olova, nikla i kadmijuma stabljikom pšenice, soje i stabljikom i klipom kukuruza.

Adsorbenti su tretirani formaldehidom u kiseloj sredini, rastvorom NaOH bez prethodnog tretmana formaldehidom i nakon njega, rastvorom kiseline i samo isprani vodom. Cilj ovih tretmana je bio smanjenje izluživanja organske materije koju ovi materijali otpuštaju u vodu tokom adsorpcije. Tretmani formaldehidom i sumpornom kiselinom kod nekih adsorbenata su smanjili, a kod nekih povećali izluživanje organske materije, ali su smanjili i adsorpcioni kapacitet, dok je tretman 5% NaOH doveo do gubitka mase kod stabljika ovih biljaka i doveo do pojave alkalija u obrađenoj vodi. Tretman 1% NaOH je dao najbolje rezultate. Adsorpcioni kapacitet se povećao (kod stabljika kukuruza za 35% i 170% kod klipa kukuruza), a izluživanje organske materije je manje nego pri primeni netretinanih adsorbenata. Ispiranje vodom je smanjilo izluživanje organske materije, ali i kapacitet adsorpcije, međutim, taj proces je najekonomičniji.

Radi sticanja uvida u biosorpcione karakteristike lignoceluloznih materijala u tabeli 8 dat je kratak pregled nekih ispitivanih adsorbentata iz ove grupe.

Tabela 8. Pregled adsorpcionih kapaciteta nekih lignoceluloznih materijala
(Miretzky i Cirelli, 2010*; Bilal i sar., 2013**; Nguyen i sar., 2013***;
Salaman i sar., 2015****)

<i>Metal</i>	<i>Adsorbent</i>	<i>Adsorpcioni kapacitet (mg/g)</i>
<i>As(V)</i>	Iglice bora****	3,27
<i>Cd(II)</i>	Piljevina****	26,73
	Kora banane****	5,71
	Slama pšenice***	39,22
<i>Cr(VI)</i>	Pšenične mekinje****	310,58
	Pirinčane mekinje****	58,9
	Ljuska pirinča****	52,1
	Pirinčana slama****	3,15
	Šećerna trska*	13,40
	Lignin iz industrije papira*	13,48
<i>Cu(II)</i>	Ljuska pirinča**	10,9
	Trava***	58,34
	Ljuska lešnika**	0,0635
	Kora narandže**	86,73
<i>Ni(II)</i>	Kora banane****	5,13
<i>Zn(II)</i>	Piljevina****	14,10
	Izluženi rezanci šećerne repe****	17,78
<i>Hg(I)</i>	Šećerna trska****	35,71
<i>Hg(II)</i>	Kora eukaliptusa****	34,60

1.5. Izluženi rezanci šećerne repe

1.5.1. Hemijska struktura lignoceluloza

Gotovo sav biljni materijal se sastoji od tri glavne strukturne jedinice – celuloze, hemiceluloza i lignina, i još se naziva lignocelulozni materijal. Tu se podrazumevaju više biljke, meko i tvrdo drvo i jedna od podela je na (Harmsen i sar., 2010; Janušić i sar., 2008):

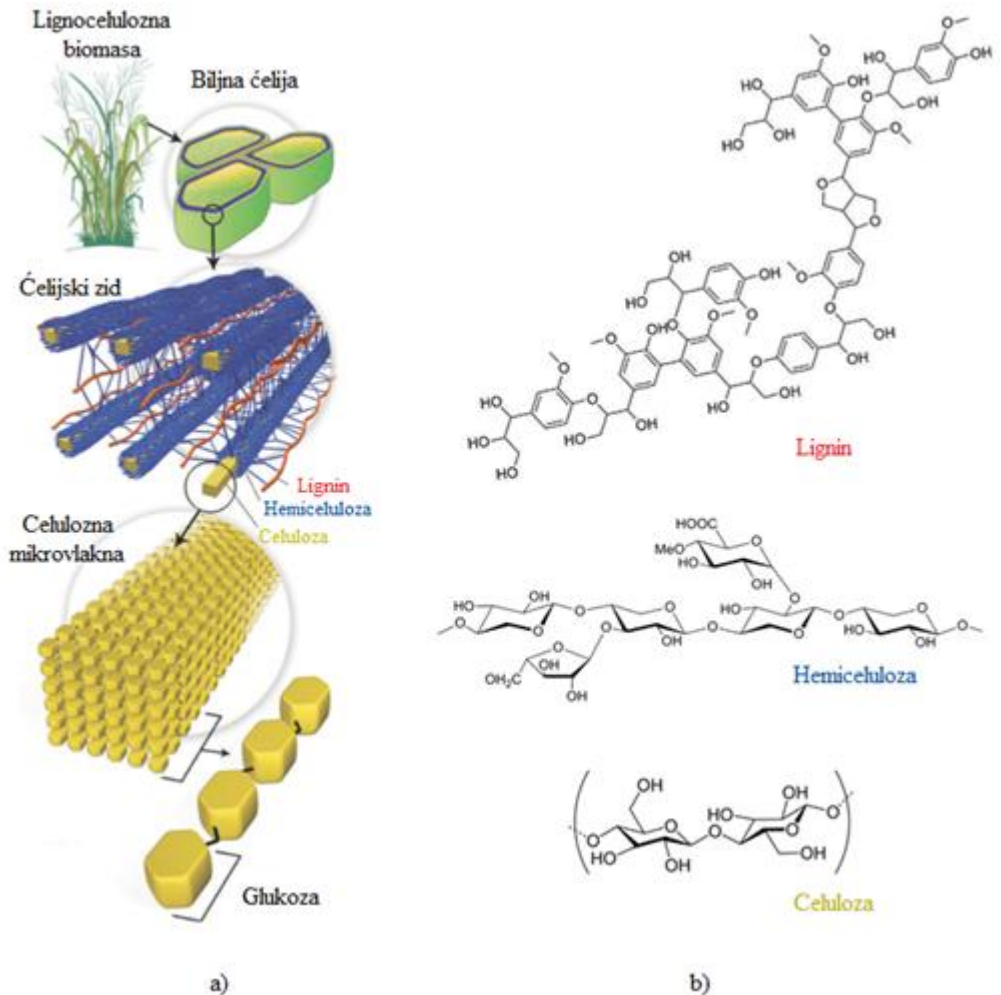
- poljoprivredni otpad
- šumarski otpad
- čvrsti komunalni otpad.

Celuloza je glavna strukturna komponenta ćelijskog zida viših biljaka, a njena vlakna obezbeđuju čvrstinu drveta i čine 40–50% njegove suve mase. Sastavljena je od molekula β -D-glukopiranoze povezanih $\beta(1\rightarrow4)$ -glikozidnim vezama. Formiranjem vodoničnih veza između molekula i lanaca celuloze stvara se kristalna struktura koja je čini nestvornom u vodi i otpornom na mnoge organske rastvarače. Snopovi linearnih lanaca celuloze formiraju mikrovlakna u kojima se javljaju uređena, kristalna, i manje uređena, amorfna, područja (Janušić i sar., 2008; Demirbas, 2008; Miretzky i Cirelli, 2010; Anwar i sar., 2014).

Hemiceluloze čine 15–30% suve mase lignoceluloznih materijala i sastavljene su od različitih monosaharidnih jedinica, uglavnom glukoze i ksiloze, ali i manoze, galaktoze, arabinoze i malih količina ramnoze, glukuronske, metilglukuronske i galakturonske kiseline. Polimerni lanci hemiceluloza su razgranati i amorfni zbog čega su delimično rastvorljivi u vodi. Većina hemiceluloza ima stepen polimerizacije oko 200 i uglavnom se rastvaraju u alkalijama tako da se mogu lakše hidrolizovati. Nasumično su acetilovane, što smanjuje enzimsku reaktivnost (Anwar i sar., 2014; Janušić i sar., 2008; Jović i sar., 2015) i čvrsto su vezane nekovalnetnim vezama za površinu celuloznih mikrovlakana. Njihova glavna uloga je da utiču na organizaciju celuloze u ćelijskom zidu i obezbeđuju kontakt između celuloznih mikrovlakana i ostalih matričnih polimera (Đikanović Golubović, 2013; Anwar i sar., 2014).

Lignin je kompleksan polimer koji čini svega 10 – 25% lignoceluloznog materijala. Predstavlja razgranat molekul sastavljen iz fenilpropanskih jedinica izvedenih iz koniferil, sinapil i *p*-kumaril alkohola kao monomera, koji u sebi sadrži aromatične i alifatične konstituente. Osnovne jedinice lignina su povezane etarskim vezama. Isprepleten je i međusobno povezan sa drugim makromolekulima u ćelijskom zidu, uglavnom sa celulozom i hemicelulozama, ali i strukturnim

proteinima, tako da daje čvrstinu ćelijskom zidu (Đikanović Golubović, 2013). Biološki je nerazgradiv i ne može se fermentisati (Anwar i sar., 2014; Semenčenko i sar., 2011).



Slika 9. Struktura lignoceluloznih materijala (a) i njihovih glavnih komponenata (b) (prilagođeno iz Santos i sar., 2012)

Hemijske veze između lignina i hemiceluloza i celuloze su estarske, etarske i glikozidne. Etarske veze su stabilnije u poređenju sa estarskim između lignina i ugljenih hidrata. Ove veze čine lignin izuzetno otpornim prema hemijskoj i

enzimskoj razgradnji, dok biološku razgradnju omogućuju mnoge gljive i određene aktinomicete. Mada su osnovni strukturni elementi lignina poznati, neke njegove hemijske karakteristike ostaju nejasne (Semenčenko i sar., 2011).

Pored glavnih komponenti, lignocelulozni materijal sadrži i male količine vode, pepela, cikličnih ugljenih hidrata, organskih i neorganskih materija koje se mogu ekstrahovati, a sadrže veliki broj lipofilnih i hidrofilnih konstituenata (Abdolali i sar., 2014).

Udeo celuloze, hemiceluloza i lignina u biomasi se razlikuje u zavisnosti od sirovine. U tabeli 9 je dat pregled razlika u sastavu nekih lignoceluloznih sirovina.

Tabela 9. Procenat celuloze, hemiceluloza i lignina u nekim lignoceluloznim materijalima
(Abdolali i sar., 2014*; Miretzky i Cirelli, 2010**; Sun i Cheng, 2002***)

<i>Lignocelulozni materijal</i>	<i>Lignin (%)</i>	<i>Hemiceluloze (%)</i>	<i>Celuloza (%)</i>
<i>Tvrdo drvo*</i>	20-25	25-40	40-55
<i>Meko drvo*</i>	25-35	25-35	40-50
<i>Piljevina hrasta**</i>	22,8	32,7	41,5
<i>Pirinčana slama*</i>	10-15	20-30	25-35
<i>Slama pšenice*</i>	16-21	26-32	30-35
<i>Slama ječma*</i>	14-15	24-29	30-35
<i>Šećerna trska*</i>	19-24	25-35	32-44
<i>Oklasak kukuruza*</i>	5-15	35-45	35-45
<i>Trave*</i>	10-25	35-50	30-40
<i>Lišće*</i>	5-10	70-80	15-25
<i>Papir***</i>	0-15	0	85-99
<i>Novine***</i>	18-30	25-40	40-55

Svetska godišnja proizvodnja lignoceluloznih materijala iznosi 10^{10} MT (Harmsen i sar., 2010), a veliki deo ovih otpadnih materijala nastaje poljoprivrednom i industrijskom aktivnošću, pa se često nazivaju poljoprivrednim i industrijskim

otpadom ili nusproizvodima. To mogu biti različiti delovi biljnog materijala: koren, stabljika, lišće, kora, ljuške, plodovi. Kako su glavne strukturne komponente ovih materijala celuloza, hemiceluloza i lignin, oni sadrže veliki broj funkcionalnih grupa kao što su hidroksilne, amino, amido, karboksilne, estarske, alkoholne, karbonilne, itd. Ove grupe imaju mogućnost zamene jona vodonika jonom metala ili doniranja elektronskog para za formiranje kompleksa sa jonima metala u rastvoru. Upravo zbog toga lignocelulozni materijali imaju dobru sposobnost vezivanja jona metala i veliki potencijal za primenu u biosorpciji (Salman i sar., 2015; Nguyen i sar., 2013).

1.5.2. Izluženi rezanci šećerne repe kao sirovina

Šećerna repa (*Beta vulgaris*) je jedan od glavnih izvora šećera u svetu. Do sredine 18. veka, šećer se ekstrahovao iz šećerne trske koja raste u tropskim područjima i transportovao širom sveta. Nakon što je otkriveno da je šećer iz šećerne repe potpuno isti kao i onaj iz šećerne trske, bilo je potrebno oko 50 godina da se u Evropi razvije industrijska proizvodnja šećera iz repe. Danas je Evropska Unija jedan od glavnih proizvođača šećera, zajedno sa Sjedinjenim Američkim Državama, a 20% svetskih potreba za šećerom se pokriva iz šećerne repe (Finkenstadt, 2014).



Slika 10. Šećerna repa
(<http://www.hambleside-merchandise.co.uk>)

Proizvodnja šećera iz šećerne repe se vrši kroz višestepeni proces koji podrazumeva pripremu sirovine (pranje, određivanje sadržaja šećera i rezanje repe na rezance), samu ekstrakciju šećera iz rezanaca (dobijanje ekstrakcionog soka), prečišćavanje i koncentrovanje ekstrakcionog soka, kristalizaciju i doradu šećera.

Evropa je najveći proizvođač šećera iz šećerne repe i proizvodi čak 75% šećera od ukupne količine proizvedene iz šećerne repe. Godišnje se u Evropi obradi 4,4 Mha površine pod šećernom repom od čega se u proizvodnju prosleđuje 173 Mt repe. Ukupan prinos šećera iznosi 26 Mt ili 6 t/ha, dok zaostaje 40 t/ha izluženih repinih rezanaca (Draycott, 2006).

Na uzgoj poljoprivrednih useva utiče više faktora kao što su klima, zemljište, dostupnost nutrijenta, primena pesticida i herbicida i pojava biljnih bolesti. Prema Kenter-u i sar. (2006) prinos šećerne repe zavisi prvenstveno od mesta uzgoja i vremenskih uslova, dok je uticaj agronomije vrlo mali. Kako se šećerna repa uzgaja u različitim uslovima tako se njen prinos i kvalitet razlikuju (Hoffmann i sar., 2009). Glavna karakteristika šećerne repe visokog kvaliteta je velika koncentracija šećera i male koncentracije α -amino azota, kalijuma i natrijuma, što utiče na efikasnost i ekonomičnost procesa proizvodnje šećera. Tokom vremena postignut je značajan napredak u uzgoju sa ciljem proizvodnje polazne sirovine sa što višim prinosom belog šećera kako bi se ispunili zahtevi uzgajivača, fabrika šećera i smanjio uticaj na životnu sredinu (Draycott, 2006).

Izluženi rezanci šećerne repe (RR) zaostali kao nusproizvod nakon ekstrakcije šećera iz šećerne repe na godišnjem nivou u Evropskoj Uniji nastaju u količini većoj od 14 miliona tona (računato na suhu materiju).



Slika 11. Suvi izluženi rezanci šećerne repe
(<http://www.tridentfeeds.co.uk>)

Nakon ekstrakcije, u njima zaostaje oko 6,5% ukupnih šećera, a sadrže velik udeo celuloze i pektinskih supstanci (Draycott, 2006; Altundogan i sar., 2007a). Sastoje se od 75-80% polisaharida koje čine 22-24% celuloznih mikrovlakana, 30% hemiceluloza i 25% pektina. Zbog sadržaja visokodigestivnih vlakana i sirovih proteina (oko 9%) smatraju se odličnim dodatkom stočnoj hrani i izvorom energije. Pored toga, oni su neiskorišćeni izvor pektina, koji se može konvertovati u proizvode visoke vrednosti (Dakić i sar., 2009; Dželetović i Mihailović 2011; Vučurović i Razmovski, 2012). U zavisnosti od kvaliteta repe i samog procesa proizvodnje šećera mogu se međusobno manje ili više razlikovati po svom sastavu.

Svaka dodatna primena otpadnih ili nusproizvoda smanjuje količinu konačnog otpada i povećava ekonomsku isplativost sirovine. Sa tim ciljem poslednjih godina veliku pažnju privlači otpadna lignocelulozna biomasa kao, između ostalog, obnovljivi izvor biogoriva.

1.5.2.1. Primena izluženih repinih rezanaca za proizvodnju bioetanola

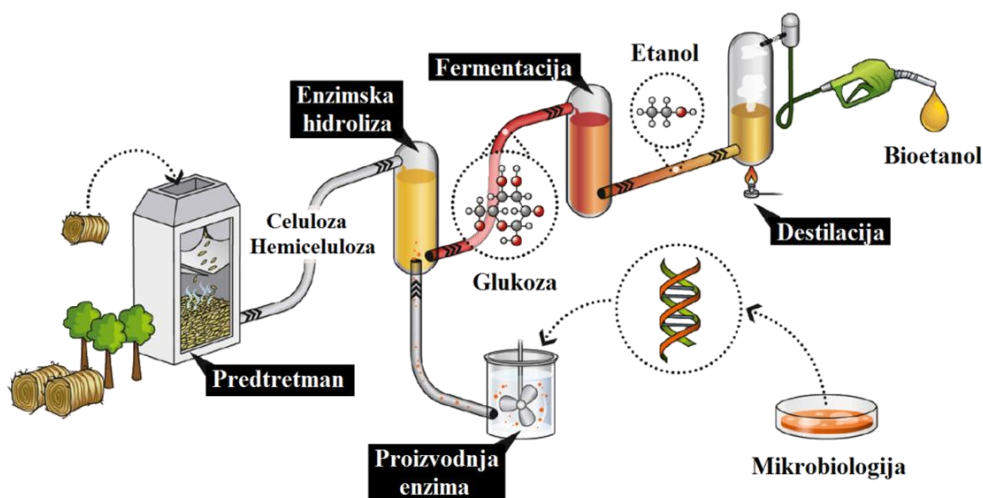
Poslednjih godina na značaju sve više dobijaju obnovljivi izvori energije, što zbog mogućnosti iscrpljenja fosilnih goriva i velike potrebe za svim oblicima energije, tako i zbog potrebe za očuvanjem životne sredine. Sve viša cena neobnovljivih izvora energije i efekat staklene bašte nametnuli su potrebu za alternativnim, jeftinijim i ekološkim izvorima energije kako bi se smanjilo globalno zagrevanje. Važnu ulogu u rešenju ovih problema moglo bi odigrati iskorišćenje biomase, jer je ona posle uglja, nafte i prirodnog gasa, najveći izvor energije koji može da zadovolji oko 14% svetskih potreba za energijom, 2010). Biomasa se definiše kao biorazgradivi deo proizvoda, otpada ili ostataka iz poljoprivrede, šumski otpad i otpad srodnih industrija, kao i biorazgradivi delovi industrijskog i komunalnog otpada (prema direktivi EU 2003/30/EC), a dostupna je u velikim količinama.

Izvori energije dobijeni preradom biomase se nazivaju biogoriva, a dele se na primarna (sirova biomasa) i sekundarna (proizvedena iz prerađene biomase). Sekundarna biogoriva se dalje dele na biogoriva prve generacije, koja se dobijaju iz semena, zrna ili šećera, i biogoriva druge generacije, proizvedena iz lignocelulozne biomase. Trenutno se za širu upotrebu proizvode samo goriva prve generacije, dok su ispitivanja i razvoj tehnologije za ekonomičnu proizvodnju biogoriva druge generacije na industrijskom nivou još uvek u svojim počecima (Panella, 2010).

Bioetanol je tečno gorivo koje nastaje fermentacijom prostijih šećera, a njegov značaj za životnu sredinu se ogleda u smanjenju ukupne emisije CO₂, jednog od gasova staklene bašte koji utiču na globalno zagrevanje. Ukupni bilans CO₂ u procesu sagorevanja bioetanola jednak je nuli, jer biljke za fotosintezu potroše količinu ovog gasa jednaku onoj koja nastane u toku sagorevanja etanola (Semenčenko i sar., 2011).

Bioetanol druge generacije se proizvodi iz lignocelulozne biomase, čija se značajna predost u odnosu na sirovine na bazi šećera i skroba ogleda u tome što ona ne zahteva pripremu zemljišta i posebne uslove poljoprivrednog uzgoja i ne koristi se direktno za ishranu ljudi i životinja. Međutim, jedan od glavnih nedostataka pri korišćenju ove sirovine je njena kompleksna struktura koja zahteva poseban predtretman (Predojević, 2010; Šćiban i sar., 2013). Proces proizvodnje bioetanola iz lignoceluloznih materijala podrazumeva niz uzastopnih procesa:

- predtretman (mehanički, hemijski ili biološki)
- hidrolizu polimera u cilju nastanka molekula koji se mogu fermentisati (npr. heksoze ili pentoze)
- fermentaciju
- razdvajanje i prečišćavanje bioetanola.

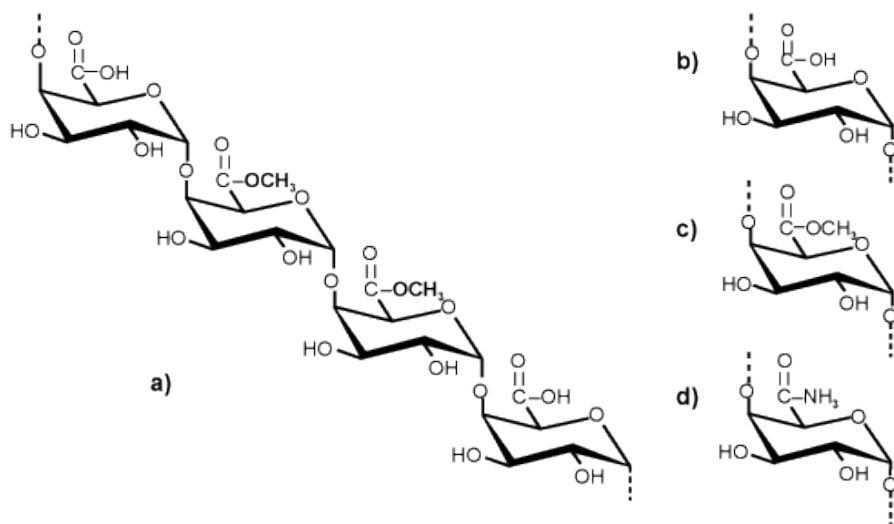


Slika 12. Proces proizvodnje bioetanola iz lignoceluloznih materijala (<http://www.ifpenergiesnouvelles.com>)

Predtretmanom se iz lignoceluloznih materijala uklanja lignin koji kvasci ne mogu da fermentišu, smanjuje se stepen kristalne strukture celuloze i povećava njena poroznost. Time se omogućava enzimaska hidroliza celuloze i hemiceluloza do prostijih šećera koje radni mikroorganizmi mogu fermentisati. Prinos hidrolize bez predtretmana je najčešće manji od 20%, dok sa predtretmanom može biti i preko 90% (Predojević, 2010; Semenčenko i sar., 2011). Enzimaska hidroliza se vrši u cilju depolimerizacije polisaharida koji posle predtretmana kao čvrsta frakcija ostaju nerastvorni u vodi. Najčešće je to celuloza. Da bi se mogla izvršiti fermentacija lignoceluloznih sirovina, neophodno je da se celuloza razloži do glukoze, što se može postići kiselinskim i enzimskim postupcima ili njihovom kombinacijom. Čvrsti ostatak se odvaja filtracijom, a dobijeni rastvor šećera se dalje podvrgava fermentaciji (Semenčenko i sar., 2011).

Nizak sadržaj lignina (1 – 3%) i visok sadržaj ugljenih hidrata (oko 30% celuloze i približno isti procenat hemiceluloza) čini izlužene repine rezance vrlo pogodnom sirovinom za proizvodnju bioetanola. Prema Ivetić i sar. (2012) na godišnjem nivou u Republici Srbiji dostupno je 23 000 tona suvih izluženih repinih rezanaca koji bi se mogli iskoristiti za proizvodnju bioetanola. Glavni izazov u primeni ove sirovine jeste visok sadržaj pektinskih supstanci (oko 25%) koje su povezane sa celulozom i umanjuju prinos enzimske hidrolize smanjenjem mogućnosti pristupa enzima lancima celuloze. Osim toga, pektin predstavlja balast zbog velikog udela nefermentabilnih komponenti koje proizvodni mikroorganizmi nisu u stanju da fermentišu (Ivetić i sar., 2012). Zbog prisustva ovog polimera proizvodnja bioetanola iz izluženih repinih rezanaca obuhvata predtretman koji podrazumeva njegovo uklanjanje. Ovaj proces se može još nazvati i procesom depektinacije.

Depektinirani repini rezanci se u ovoj fazi izlažu dejstvu enzima koji razgrađuje celulozu do molekula fermentabilnih za radne mikroorganizme u procesu fermentacije. Ovako dobijeni rastvor šećera se podvrgava fermentaciji, a iz procesa hidrolize zaostaje čvrsti ostatak izluženih i depektiniranih repinih rezanaca koji se može nazvati hidrolizovanim repinim rezancima. Oni predstavljaju krajnji čvrsti otpad koji nema dalju namenu. Sa obzirom da je to biološki, u osnovi lignocelulozni materijal, bez negativnog uticaja na životnu sredinu, potrebno je ispitati njegovu potencijalnu primenu.



Slika 13. Ponavljajući segment pektina i njegove funkcionalne grupe: karboksilne (a), esarske (b) i amidne (c) (Sundar Raj i sar., 2012)

Izluženi rezanci šećerne repe (RR) se nakon procesa proizvodnje šećera suše, zatim peletiraju i prodaju za ishranu životinja. Time se podiže vrednost proizvodnje šećerne repe i ujedno smanjuje količina otpada. Međutim, isplativost ove namene zavisi od utroška energije za sušenje i peletiranje i cene krajnjeg proizvoda, kao i njegove potražnje. Sa obzirom na velike količine u kojima nastaju i veliki utrošak energije za sušenje i peletiranje čvrstog ostatka iz procesa proizvodnje šećera (30-40% ukupne cene energije za proces prerade šećerne repe) potrebno je naći načine za njenu uštedu (Zheng i sar., 2013). To bi se moglo postići primenom vlažnih izluženih repinih rezanaca za proizvodnju bioetanola biohemijskim putem, jer se ti procesi odvijaju u vodenoj sredini ili primenom RR u još neke svrhe. Pregledom literature utvrđeno je da se suvi izluženi rezanci mogu efikasno primenjivati kao biosorbenti za uklanjanje različitih zagađujućih materija iz vode (Reddad i sar., 2002; Dursun i sar., 2005; Malekbala i sar., 2012; Hassan i sar., 2010). Sa ciljem daljeg iskorišćenja ovog otpadnog materijala ispitana je mogućnost primene čvrstih ostataka iz procesa proizvodnje bioetanola kao adsorbenata. Time bi se postiglo višestruko iskorišćenje iste biomase u različite svrhe kao niz procesa, ali i predstavljanje novih potencijalnih biosorbenata.

1.5.2.2. Izluženi repini rezanci kao adsorbenti

Odavno je poznata činjenica da šećerna repa ima određeni afinitet za vezivanje jona metala (Langenhorst, 1961). Detaljnija ispitivanja izluženih repinih rezanaca kao adsorbenata počela su 90-tih godina prošlog veka u potrazi za novom mogućom primenom ovog otpadnog materijala. Tada su Dronnet i sar. (1997) ispitali mogućnost vezivanja divalentnih jona izluženim repinim rezancima, a zatim i modifikaciju ovog adsorbenta u cilju povećanja adsorpcionog kapaciteta (Dronnet i sar., 1998; Dronnet i sar., 1998a). Usledilo je objavljivanje radova koji su se detaljnije bavili ispitivanjem samog procesa adsorpcije različitih jona metala na izlužene rezance šećerne repe. Reddad i sar. su 2002. godine objavili seriju radova (Reddad i sar., 2002; Reddad i sar., 2002a; Reddad i sar., 2002b) Njihovim ispitivanjima je obuhvaćeno modelovanje adsorpcionih izoterma i kinetike adsorpcije, te određivanje mehanizma vezivanja jona različitih metala. Ispitivanja kinetike su pokazala da je brzina adsorpcije najmanja za Pb^{2+} , a najveća za Ni^{2+} tj., brzina opada sledećim redom: $Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$. Langmuir-ov i Freundlich-ov model su primenjeni na ravnotežne podatke i pokazali su dobro slaganje sa sledećim redosledom afiniteta prema jonima metala $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$, a utvrđeno je da se vezivanje najvećim delom vrši izmenom jona i manjim delom kompleksiranjem za jone olova, bakra i cinka. U daljim istraživanjima izvršeno je modelovanje adsorpcije iz jednokomponentnih i dvokomponentnih sistema i ispitana adsorpcija netretiranim i modifikovanim adsorbentom, pri čemu je modifikacija repinih rezanaca doprinela poboljšanju adsorpcionog kapaciteta. Aksu i Išoğlu (2005) ispitali su adsorpciju jona bakra i uticaj različitih parametara, poput pH, temperature i početne koncentracije jona, na proces adsorpcije. Rezultati su pokazali da je pri pH 4, početnoj koncentraciji jona bakra 250 mg/l i temperaturi 25°C postignut najveći kapacitet od 28,5 mg/g. Analiza ravnotežnih podataka pomoću adsorpcionih izoterma pokazala je da Langmuir-ov model najbolje opisuje ovaj proces. Pehlivan i sar. (2008) takođe su sprovedli osnovna istraživanja adsorpcije jona kadmijuma i olova nativnim izluženim rezancima šećerne repe pri čemu se kao najbolji pokazao pH 5,3 za jone kadmijuma na kom je ostvaren kapacitet od 46,1 mg/g, te pH 5 i kapacitet od 43,5 mg/g za jone olova pri početnoj koncentraciji jona od 10^{-3} M. Ispitane su i mogućnosti tretiranja adsorbenata različitim supstancama, kao što su NaOH, impregnacija sa gvožđe(III)hloridom, limunskom, te hlorovodoničnom kiselinom, kako bi se povećao adsorpcioni kapacitet (Altundogan, 2005; Altundogan i sar., 2007; Reddad, 2002b).

Pored uklanjanja jona metala iz vode utvrđeno je da se ovi adsorbenti mogu uspešno primeniti iza uklanjanje boja i anjona, poput sulfata i nitrata. Malekbala i sar. (2012) su netretiranim izluženim repinim rezancima postigli uklanjanje katjonskih boja preko 93% i kapacitet adsorpcije od 211 mg/g za metilensko-plavo i 147 mg/g za safranin. Aksu i Išoğlu (2006) su utvrdili optimalne uslove i adsorpcioni kapacitet (234,8 mg/g) za vezivanje boje *Gemazol turquoise blue-G*, a u daljim istraživanjima ispitali njenu adsorpciju iz binarnog sistema sa jonima bakra. U ovom slučaju, kapacitet adsorpcije je bio veći za jone bakra nego za boju u jednokomponentnim sistemima, ali u slučaju dvokomponentnih sistema vezivanje jona bakra je manje, dok se količina vezanih molekula boje povećava (Aksu i Išoğlu, 2007). Za uklanjanje anjona, izluženi rezanci se modifikuju tretmanom sa rastvorom cirkonijum oksihlorida (Hassan i sar., 2010).

Izluženi repini rezanci se mogu primeniti i za dobijanje aktivnog uglja (Dursun i sar., 2005), ali i za pripremu karbonizovanih repinih reznaca u procesu karbonizacije koncentrovanom sumpornom kiselinom (Altundogan i sar., 2007a). Ovako dobijeni materijal primenjen je kao adsorbent za uklanjanje Cr^{6+} , ali i za redukciju Cr^{6+} do Cr^{3+} sa SO_2 koji nastaje u procesu pripreme adsorbenta.

Pored standardnih metoda izvođenja adsorpcije u literaturi se mogu naći i inovativni načini primene izluženih repinih reznaca za uklanjanje neželjenih supstanci iz vodenih rastvora. Arslanoglu i Tumen (2012) su primenili više vrsta modifikovanih izluženih repinih reznaca kao adsorbente za uklanjanje katjona i boje iz retkog soka šećerne repe. Sve vrste ispitanih modifikovanih reznaca uklonile su boju iz retkog soka u određenom procentu, ali se kao najbolji adsorbent pokazao oblik reznaca tretiranih sa rastvorom NaOH, zatim limunskom kiselinom i ponovo sa rastvorom NaOH. Velika prednost ovih rezultata je jeftin način pripreme ovih adsorbenata i jeftina sirovina dostupna u velikim količinama na istom mestu gde treba da se primeni kao adsorbent, tj. u samoj fabrici šećera.

Neobično ispitivanje efikasnosti adsorpcije uklanjanja jona metala iz vode izveli su Cornu i sar. (2013). Oni su ispitali mogućnost primene adsorpcionih sposobnosti izluženih reznaca šećerne repe u peščanom filtru. Uklanjanje jona bakra izvedeno je na dva načina: (1) mešanjem određene količine smeše peska i sedimenta iz bazena za sakupljanje atmosferskih voda i repinih reznaca u filtru i propuštanjem vode kroz filtracioni medijum i (2) postavljanjem repinih reznaca na izlazu iz kolone. Drugi način se poklazio mnogo efikasniji. Repini rezanci su na izlazu iz sistema vezali 73% preostalih jona bakra, što je rezultovalo ukupnim uklanjanjem od 99,4%. U prvom slučaju je čak došlo i do povećanja koncentracije jona bakra u obrađenoj vodi.

Autori navode da je to najverovatnije zbog fizičko-hemijskih interakcija između zrna smeše sedimenta i peska i repinih rezanaca, ali nisu detaljnije objasnili ovaj fenomen.

Pregledom literature može se zaključiti da su kao adsorbenti izluženi rezanci šećerne repe ispitivani samo u nativnom obliku, odnosno kao otpadni materijal iz industrije šećera, ili tretirani, u cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika. Retki su podaci o adsorpcionim karakteristikama izluženih repinih rezanaca kao otpadnog materijala iz još nekog procesa. Özer i sar. (1997) ispitivali su depektinirane repine rezance zaostale nakon procesa ekstrakcije pektina. Nakon izdvajanja dva vredna proizvoda iz ovog materijala oni su po treći put našli novu primenu – kao adsorbenti. Adsorpcija jona hroma se pokazala zavisnom od pH sredine i temperature. Maksimalni kapacitet postignut je pri temperaturi od 20°C i iznosio je 1,919 mg/l.

Podstaknuta potencijalnom višestrukom primenom izluženih repinih rezanaca, na Tehnološkom fakultetu Novi Sad, Univerziteta u Novom Sadu pokrenuta su ispitivanja ostataka tretiranih oblika izluženih repinih rezanaca koji se javljaju u procesu proizvodnje bioetanola. Kao lignocelulozna biomasa, izluženi rezanci se prvo podvrgavaju predtretmanu u kome se uklanja pektin koji predstavlja prepreku za enzimsku hidrolizu. Prema literaturnim podacima (Hutnan i sar., 2000), izluženi repini rezanci sadrže 24-32% pektina, a ovom metodom se može dobiti 2,5 g istaloženog pektina iz 10 g početnog uzorka, što i odgovara njegovom sadržaju u izluženim rezanicima šećerne repe (Nerlović, 2015). Može se reći da se u tom procesu uklanja gotovo sav pektin, a nakon njega zaostaje čvrsta faza tj., depektinirani rezanci. Daljom obradom u procesu hidrolize razgrađuju se lanci celuloze na prostije šećere koje fermentativni mikroorganizmi prevode u etanol. Iz ove faze proizvodnje bioetanola se izdvaja čvrsti ostatak izluženih depektiniranih repinih rezanaca kao krajnji otpad. Ovaj čvrsti ostatak predstavlja hidrolizovane repine rezance, koji su zajedno sa netretiranim i depektiniranim izluženim repinim rezancima predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Ovi materijali su se nametnuli kao potencijalni adsorbenti iz više razloga. Proizvodnja bioetanola iz lignoceluloznih materijala poslednjih godina uzima maha, a količine izluženih repinih rezanaca dostupnih za ovu namenu su velike, tako da će i čvrsti otpad iz ovog procesa biti lako dostupan. Nadalje, izluženi repini rezanci zadovoljavaju osnovne kriterijume biosorbenata, a to je njihova cena i dovoljna efikasnost uklanjanja polutanata iz vode. Ostaci repinih rezanaca iz proizvodnje bioetanola kao lignocelulozni materijali moraju imati određeni afinitet prema jonima teških metala. Ukoliko bi se mogli upotrebiti i u te svrhe iskorišćenje šećerne repe bi dostiglo maksimum i povećalo isplativost njenog uzgoja. Tako bi se nakon ekstrakcije šećera

i pektina, te proizvodnje biogoriva, otpad iz ovih uzastopnih procesa dodatno mogao iskoristiti u cilju zaštite životne sredine.

2. Eksperimentalni deo

2.1. Adsorbenti

2.1.1. Priprema adsorbenata

Kao adsorbenti ispitani su izluženi rezanci šećerne repe (RR), nastali kao otpad iz procesa proizvodnje šećera Fabrike šećera A.D. Šajkaška iz Žablja, i njihovi ostaci nastali tokom predtretmana RR u cilju proizvodnje bioetanola, dobijeni eksperimentalnim postupcima u laboratorijskim uslovima na Tehnološkom fakultetu Novi Sad, Univerziteta u Novom Sadu.

Osušeni izluženi rezanci šećerne repe dopremljeni su u papirnoj ambalaži i čuvani na suvom i tamnom mestu. Pre upotrebe, samleveni su na laboratorijskom mlinu, Miag Braunschweig DOXY 71b/4, a zatim prosejani kroz set sita BÜHLER MLU – 300, kako bi se izdvojila frakcija veličine čestica 224 – 400 μm , koja je primenjivana u gotovo svim eksperimentima. Prilikom ispitivanja uticaja veličine čestica na proces adsorpcije primenjene su i frakcije veličine čestica 400 – 750 i 750 – 1000 μm .

Ostaci izluženih rezanaca šećerne repe nastali su u predtretamanu izluženih repinih rezanaca kao lignocelulozne sirovine za proizvodnju bioetanola uklanjanjem pektina (depektinirani izluženi rezanci, DRR), te tokom enzimske hidrolize celuloze (hidrolizovani izluženi rezanci, HRR).

Sva ispitivanja su izvršena su na izluženim rezancima šećerne repe iz iste šarže pri proizvodnji šećera.

2.1.1.1. Depektinacija izluženih repinih rezanaca

Proces depektinacije je izvršen tretiranjem izluženih rezanaca šećerne repe u kiseloj sredini na povišenoj temperaturi pri čemu dolazi do izdvajanja pektina. Odvajanjem tečne faze filtracijom dobijen je čvrsti ostatak, tj. depektinirani rezanci (DRR).

Uklanjanje pektinskih supstanci izvršeno je po postupku Ivetić i sar. (2012) prema kom su izluženi rezanci šećerne repe suspendovani u rastvoru hlorovodonične kiseline pri pH 1,5 i temperaturi od 85°C tokom 4 h. Nakon hlađenja suspenzija je profiltrirana kroz grubi filter papir (Macherey-Nagel 65121/120), a čvrsti ostatak ispiran destilovanom vodom kako bi se uklonio ostatak HCl do postizanja neutralnog pH filtrata. Jedan deo ovako dobijenog čvrstog ostatka je osušen na 40°C i korišćen kao adsorbent u daljim eksperimentima, a preostali deo je podvrgnut enzimskoj hidrolizi.

2.1.1.2. Enzimaska hidroliza

U oglecima je izvršena enzimaska hidroliza komercijalnim enzimima, tj. smešom celulaza mikrobiološkog porekla (Celluclast 1,5 l, Novozyme). Vlažni izluženi rezanci šećerne repe isprani destilovanom vodom nakon procesa depektinacije suspendovani su u acetatnom puferu pH 4,8 koncentracije 50 mM. U prisustvu enzima, u koncentraciji 5 FPU/g suve materije supstrata, suspenzija je mešana tokom 18 h u rotacionom vodenom kupatilu (New Brunswick Co. Inc., G-86) pri brzini od 150 o/min i temperaturi 40°C. Nakon završenog procesa hidrolize, suspenzija je profiltrirana kroz grubi filter papir (Macherey-Nagel 65121/120), a filtraciona pogača isprana destilovanom vodom do neutralnog pH filtrata.

Dobijeni čvrsti ostatak (HRR) je osušen na 40°C do konstantne mase i korišćen u daljim oglecima kao adsorbent.

2.1.2. Ispitivanje sastava adsorbenata

2.1.2.1. Određivanje sadržaja suve materije i pepela

Određivanje sadržaja suve materije i pepela izvršeno je propisanom metodom prema Standard Methods (1989) u dva ponavljanja, a rezultati su prikazani kao srednja vrednost.

2.1.2.2. Određivanje sadržaja proteina metodom po Kjeldahl-u

Metodom po Kjeldahl-u sadržaj azota se određuje oksidacijom uzorka do vode, ugljendioksida i amonijaka, koji se zatim destilacijom prevodi u rastvor borne kiseline. Količina amonijaka prevedenog u destilat se određuje tiracijom (MEBAK, 1997).

2.1.2.3. Određivanje sadržaja dijetnih vlakana

Vlakna su, uglavnom, sastavni delovi biljnih ćelija, koji uneti hranom, ne podležu procesu varenja, već se samo delimično razgrađuju. Biljna vlakna se sastoje od složenih ugljenih hidrata (polisaharida): celuloze, hemiceluloze, pektina, lignina, biljne smole i gume (guar, ksantan). Najčešće se dele na osnovu rastvorljivosti u vodi na nerastvorljiva i rastvorljiva. Biljna vlakna ne daju organizmu energiju, ali zbog toga što se pretežno nalaze u biljnoj hrani predstavljaju dragocen izvor vitamina i minerala i imaju važnu ulogu u organizmu. Međutim, nemaju sva vlakna istu ulogu.

Sadržaj vlakana u ispitivanim uzorcima određen je prema metodama AOAC. Sadržaj ukupnih vlakana određen je prema metodi 985.29. (AOAC, 1986), nerastvorljivih prema metodi 991.42. (AOAC, 1994), a sadržaj rastvorljivih vlakana prema metodi 993.19. (AOAC, 1996).

2.1.3. Karakterizacija površine adsorbenata

2.1.3.1. Određivanje specifične površine i poroznosti

Najčešće se karakteristike površine adsorbenta određuju metodom adsorpcije N₂ i izračunavaju primenom BET jednačine na rezultate adsorpcije azota u opsegu relativnog pritiska 0,05 – 0, 25 (Arief, 2008). Fizičkom adsorpcijom gasa se tačno određuje količina gasa adsorbovanog na čvrsti materijal što je direktna mera poroznosti i strukture. Izoterma koja se dobija ovim merenjem daje podatke o površini, zapremini pora i raspodeli veličina pora (RVP). Adsorpcija se može vršiti primenom različitih gasova, uključujući N₂, Ar i CO₂, u zavisnosti od prirode adsorbenta i potrebnih informacija. Klasičan model za određivanje veličine pora razvili su Barret, Joyner i Halenda (BJH) 1951. godine. Zasniva se na Kelvinovoj jednačini, prepravljen je za višeslojnu adsorpciju i koristi se za određivanje RVP na nivou mezo- i delimično nivou makropora (Groen i sar., 2003).

Živinom porozimetrijom se mogu odrediti pore veličine 500 μm – 3,5 nm, a daje podatke o raspodeli veličina pora, ukupnoj zapremini pora, ili poroznosti, i specifičnoj površini uzorka. Nijedna druga tehnika ne može dati sve ove podatke. Jedan od najvažnijih nedostataka je to što meri najveći otvor pora, a ne stvarnu unutrašnju veličinu pora. Ne može se koristiti za analizu zatvorenih pora, jer živa u njim ne može ući (Giesche, 2006).

Specifična površina ispitivanih adsorbenata, distribucija pora, srednji prečnik pora i njihova zapremina su određene primenom niskotemperaturne fizičke adsorpcije N₂ na -196°C (Micrometrics, ASAP 2000, USA). Specifična površina adsorbenta je izračunata primenom BET jednačine adsorpcione izoterme. Raspodela veličine pora je izračunata pomoću Barret – Joyner – Halenda (BJH) jednačine. Takođe, za analizu raspodele veličine pora i kumulativne zapremine pora prečnika 0,02 – 200 μm primenjena je i živina porozimetrija (Hg Porosimeter Carlo Erba 2000 WS).

2.1.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i elektronska disperziona spektroskopija (EDS)

Karakterizacija biosorbenata SEM metodom nudi topografske i elementarne informacije o čvrstim supstancama sa virtuelno velikom dubinom polja omogućavajući pojedinim delovima materije da ostanu u fokusu duže vreme. SEM ima visoku rezoluciju i ostvaruje najveće moguće uvećanje za sabijene materijale. Mogućnost da se dobije stvarna jasna slika je vrlo korisna za sagledavanje topografskih aspekata biosorbenata. Ova tehnika takođe ima i ograničenja, kao na primer, najmanja veličina čestice koja se može detektovati i nemogućnost detekcije tragova elemenata u supstancama (Arief, 2008).

Vrlo često se uz SEM analizu uzoraka, vrši i identifikacija prisutnih elemenata u uzorcima elektronskom disperzionom spektroskopijom (EDS). Tokom bombardovanja uzorka elektronskim snopom iz SEM-a pojedini elektroni površinskih atoma bivaju izbačeni iz svoje orbite, a to mesto popunjavaju elektroni sa višeg nivoa pri čemu se emituje X-zrak određene energije karakteristične za element koji ga emituje. Na osnovu dobijenog spektra energije vrši se kvalitativna i kvantitativna analiza elemenata prisutnih u uzorku (Arief, 2008; Andersson i sar., 2015).

Ispitivanja adsorbenata ovom metodom izvršena su primenom uređaja JEOL JSM 6460LV Scanning Electron Microscope (SEM) i programa INCA X-sight (Oxford Instruments).

2.1.3.3. FTIR – Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom signala

Infracrvena spektroskopija se primenjuje za analizu funkcionalnih grupa i strukture različitih materijala u elektromagnetnom spektru koji obuhvata talasne brojeve između 4000 i 400 cm^{-1} . Zasniva se na apsorpciji specifičnih frekvencija karakterističnih za svaki molekul, odnosno njegovu strukturu, koja se registruje u vidu pikova koji čine infracrveni spektar nekog jedinjenja. Vrednosti talasnih brojeva dobijenih pikova odgovaraju određenim funkcionalnim grupama koje se identifikuju na osnovu tabličnih podataka.

Primenom Fourier-ove analize uz infracrvenu spektroskopiju omogućava se smanjenje šuma, upotreba viših energija i bolja rezolucija spektra. FTIR metoda se uglavnom koristi za određivanje dostupnosti određenih funkcionalnih grupa kao dela

strukture biosorbenta, ali je moguće i određivanje efikasnosti vezivanja jona metala (Arief, 2008).

Ispitivanja adsorbenata ovom metodom izvršena su na uređaju Thermo-Nicolet Nexus 670 FTIR spectrometer (Waltham, MA, USA).

2.1.3.4. Boehm-ova titracija

Boehm-ova titracija je razvijena sa primarnim ciljem da se njome određuju kiseonične grupe na površini aktivnog uglja (Boehm, 1966; Boehm, 1994; Goertzen i sar., 2010, Oickle i sar., 2010). Zasniva se na selektivnoj neutralizaciji kiselih kiseoničnih grupa titracijom bazama različitih jačina. Ova metoda daje semi-kvantitativne podatke o funkcionlanim grupama. Određivanje količine kiselih funkcionalnih grupa se zaniva na pretpostavci da NaOH neutrališe karboksilne, laktonske i fenolne grupe, dok Na_2CO_3 neutrališe karboksilne i laktonske grupe, a NaHCO_3 samo karboksilne grupe. Pretpostavka ove metode je da se vrši neutralizacija samo kiseoničnih funkcionalnih grupa, dok se fosforne, sumporne i druge kisele grupe zanemaruju zbog čega je ova metoda nepotpuna. Međutim, pri malom udelu ovih heteroatoma na površini adsorbenta rezultati ove metode se mogu porediti sa rezultatima drugih analiza.

Kiseonične grupe na površini netretiranih, depektiniranih i hidrolizovanih izluženih rezanaca šećerne repe određene su Boehm-ovom titracijom primenom rastvora NaOH, Na_2CO_3 i NaHCO_3 koncentracije 0,1 N prema Goertzen i sar. (2010). 0,5 g adsorbenta suspendovano je u 50 ml svake baze tokom 24 h, nakon čega je adsorbent izdvojen filtracijom kroz grubi filter papir (Macherey-Nagel 65121/120), a iz filtrata uzet alikvot od 10 ml koji je odmah potom u staklenoj čeliji barbotiran azotom u toku 15 min i titrisan uz provođenje azota. Alikvoti filtrata sa NaOH su direktno titrisani sa 0,1 N HCl, dok je za druge dve baze rađena povratna titracija. Naime, u alikvot filtrata Na_2CO_3 i NaHCO_3 dodato je 15, odnosno 20 ml 0,1 N HCl kako bi se u potpunosti neutralisala baza, a zatim je višak kiseline titrisan sa 0,1 N NaOH. Promena pH tokom titracije je praćena pomoću pH-metra (Hanna Instruments, HI 2210).

2.1.3.5. Određivanje ukupnih baznih grupa

Kako se kisele funkcionalne grupe određuju neutralizacijom bazama različite jačine, po istom principu se mogu odrediti i bazne grupe na površini adsorbenta. Ukupan broj baznih grupa određuje se neutralizacijom hlorovodoničnim kiselinom (Mitić-Stojanović, 2012; Malekabila i sar., 2012).

Kao i prilikom određivanja kiselih funkcionalnih grupa i u ovom slučaju je 0,5 g adsorbenta suspendovano u 50 ml 0,1 N NaOH tokom 24 h, nakon čega je adsorbent izdvojen filtracijom kroz grubi filter papir (Macherey-Nagel 65121/120), a iz filtrata uzet alikvot od 10 ml koji je odmah potom u staklenoj čeliji barbotiran azotom u toku 15 min i direktno titrisan sa 0,1 N HCl uz provođenje azota.

2.2. Šaržna adsorpcija

2.2.1. Postupak šaržne adsorpcije

Za pripremu model vode poznate početne koncentracije jona metala korišćeni su osnovni rastvori soli teških metala: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, koncentracije 0,25 mol/l. Razblaživanjem određene zapremine osnovnog rastvora demineralizovanom vodom, pripremani su rastvori jona metala željene koncentracije.

Za podešavanje pH model vode korišćeni su rastvori sirćetne i azotne kiseline i amonijum hidroksida.

Ispitivanja adsorpcionih sposobnosti izluženih repinih rezanaca i njihovih tretiranih oblika za jone teških metala su izvođena postupkom šaržne adsorpcije na sobnoj temperaturi po sledećoj proceduri: u Erlenmajer tikvice sa šlifovanim zatvaračem unese se 200 ml model vode poznate početne koncentracije jona metala i željene pH vrednosti i doda adsorbent u količini od 5 g/l (osim u ogleđima gde je varirana količina adsorbenta). Sadržaj Erlenmajer tikvice se zatim meša na mehaničkoj tresilici (MLW THYS 2) 90 minuta (osim u ogleđima ispitivanja kinetike adsorpcije gde se varira vreme kontakta adsorbenta i adsorbata), a zatim se adsorbent odvaja filtracijom kroz filter papir (Macherey-Nagel 65121/120) i u filtratu određuje preostala koncentracija jona metala.

Količina jona metala adsorbovanih po jedinici mase adsorbenta (adsorpcioni kapacitet) izračunata je na osnovu vrednosti koncentracije jona metala u model vodi pre i posle adsorpcije:

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} \quad (1)$$

gde je:

q – adsorpcioni kapacitet (mg/g)

C_0 – početna koncentracija jona metala u model vodi (mg/l)

C – rezidualna koncentracija jona metala u model vodi (mg/l)

m – masa adsorbenta (g/l).

Efikasnost uklanjanja (%) jona metala iz vode se izračunava na osnovu istih podataka prema formuli:

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Ispitivanja na povišenoj temperaturi (35 i 45°C) su vršena istim postupkom šaržne adsorpcije na orbitalnoj mešalici sa termostatom (IKA° KS 4000i Control). Laboratorijsko posuđe i model voda su pre ostvarenog kontakta sa adsorbentom zagrejani na odgovarajuću temperaturu.

Svi eksperimenti su rađeni u dva ponavljanja, a rezultati izraženi kao srednja vrednost.

2.2.2. Ispitivanje izluživanja organskih materija iz izluženih repinih rezanaca tokom adsorpcije

Ispitivanje sadržaja organske materije u vodi nakon adsorpcije jona teških metala izluženim rezancima i uticaj predtretmana i enzimske hidrlize na izluživanje iste, ispitani su dovođenjem u kontakt 1g adsorbenta i 200 ml demineralizovane vode tokom 90 minuta, nakon čega je filtriranjem kroz grubi filter papir (Macherey-Nagel 65121/120) adsorbent odvojen, a filtrat analiziran. U filtratu je određen sadržaj organske materije, izražen preko permanganatnog broja, kao i sadržaj jona drugih metala prisutnih u adsorbentima.

2.2.3. Postupak regeneracije adsorbenata

Kako bi se ispitala mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe adsorbenata, izvedeni su uzastopni ogledi šaržne adsorpcije i desorpcije jona metala sa površine adsorbenata.

Ogledi adsorpcije su izvedeni prema ranije opisanom postupku u model vodi početne koncentracije jona bakra oko 50 mg/l i pH 4 u kojima je ostvaren kontakt 1g adsorbenta i adsorbata iz 200 ml model vode u trajanju od 90 minuta. Po isteku ovog vremenskog perioda adsorbent je odvojen filtriranjem kroz guč pomoću vakuum pumpe, a u filtratu je određena preostala koncentracija jona bakra. Na osnovu dobijenih podataka računata je količina adsorbovanih jona po jedinici mase adsorbenta (q) preko jednačine (1).

Šaržni ogledi desorpcije izvođeni su primenom rastvora azotne, sumporne i hlorovodonične kiseline različitih koncentracija (0,01, 0,05 i 0,5 mol/l) kako bi se utvrdilo koja je kiselina i u kojoj koncentraciji najpogodnija za desorpciju jona bakra sa ispitivanih adsorbenata. Izluženi repini rezanci zaostali na guču nakon ogleda

adsorpcije su isprani demineralizovanom vodom, a zatim kvantitativno preneseni u Erlmajer tikvice sa šlifovanim zatvaračem i pomešani sa 100 ml rastvora kiseline. Po isteku određenog vremena kontakta, adsorbent je odvojen od tečne faze filtriranjem kroz grubi filter papir (Macherey-Nagel 65121/120), a u filtratu određena koncentracija jona bakra otpuštenih sa površine adsorbenta. Na osnovu dobijenih podataka efikasnost desorpcije (%) se izračunava preko sledeće jednačine:

$$E = \frac{q_1 - q_2}{q_1} \cdot 100 \quad (3)$$

gde je:

q_1 – količina adsorbovanih jona po jedinici mase adsorbenta (mg/g)

q_2 – količina desorbovanih jona po jedinici mase adsorbenta (mg/g).

Pored efikasnosti desorpcije ispitana je i mogućnost regeneracije izluženih repinih rezanaca i njihova ponovna upotreba u nekoliko ciklusa.

Svi eksperimenti su rađeni u dva ponavljanja, a rezultati izraženi kao srednja vrednost.

2.3. Metode analize vode

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

- kompleksometrijski, titracijom rastvorom EDTA uz odgovarajući indikator (Sajo, 1973)
- oksido-redukcionom titracijom (Kolarov i sar., 1996) ili
- atomskom apsorpcionom spektrometrijom na atomskom apsorpcionom spektrometru (PerkinElmer Analyst 700).

Sva određivanja koncentracije teških metala u vodi rađena su u dva ponavljanja, a kao krajnji rezultat je prikazana srednja vrednost.

Pored koncentracije jona teških metala, u model vodi je određivana pH vrednost potencijometrijski (Hanna Instruments, HI2210) i permangantani broj (Voda za piće, 1990).

2.4. Primenjeni matematički modeli

2.4.1. Adsorpcione izoterme

Langmuir-ov model

Langmuir-ova adsorpciona izoterma se zasniva na pretpostavkama da sva aktivna mesta imaju isti afinitet prema molekulima adsorbata i da je adsorpcija ograničena na formiranje samo jednog sloja adsorbata, te da adsorbovani molekuli ne reaguju međusobno.

Langmuir-ova adsorpciona izoterma glasi:

$$q_e = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (4)$$

gde je:

q_e – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata (mg/g)

q_m – maksimum adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta pri potpuno formiranom monosloju (mg/g)

K_L – parametar afiniteta, vezan za entalpiju vezivanja adsorbata (l/mg)

C – ravnotežna koncentracija adsorbata (mg/l).

Za određivanje konstanti u ovom modelu se mogu koristiti različiti linearizovani oblici ove jednačine (Foo i Hameed, 2010). U ovom radu je primenjen sledeći izraz:

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C}{q_m} \quad (5)$$

Vrednosti konstanti se izračunavaju pomoću grafičkog prikaza zavisnosti $C/q_m - C$, koja daje pravu liniju sa nagibom $1/q_m$ i odsečkom $1/(K_L q_m)$.

I kod svih ostalih primenjenih modela u ovom radu, konstante su određene pomoću linearizovanih izraza jednačina na osnovu nagiba i odsečka grafičke zavisnosti odgovarajućih parametara.

Freundlich-ov model

Freundlich-ova izoterma je empirijski model koji opisuje adsorpciju na heterogenoj površini i glasi:

$$q_e = K_F C^{1/n} \quad (6)$$

gde je:

q_e – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata (mg/g)

K_F – parametar koji se odnosi na kapacitet vezivanja adsorbata

C – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/l)

$1/n$ – konstanta koja ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbatu.

Konstante K_F i n se određuju preko linearizovnog oblika izoterme:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log K_F + \log C \quad (7)$$

Dubinin-Radushkevich-ev model

Dubinin-Radushkevich-ev model je empirijski i odnosi se na adsorpciju u mikroporama adsorbenta. Primenjuje se za opisivanje mehanizma adsorpcije na heterogenoj površini i razvijen je za interpretaciju sorpcije organskih jedinjenja u gasnoj fazi na poroznim adsorbentima, ali se može primeniti i za opisivanje sorpcije iz tečnosti. Jednačina glasi (Foo i Hameed, 2010):

$$q_e = q_m \exp \left\{ -A_D \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right) \right]^2 \right\} \quad (8)$$

gde je:

q_m – maksimalni kapacitet adsorbenta (mg/g)

A_D – konstanta (mol^2/kJ^2) povezana sa slobodnom energijom adsorpcije, $E = \frac{1}{\sqrt{2A_D}}$

Konstante date u izrazu (8) se najčešće izračunavaju linearizacijom modela:

$$\ln q_e = \ln q_m - A_D \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right) \right]^2 \quad (9)$$

Temkin-ov model

Ovaj model je dvoparametarski, a njegova pretpostavka je da je adsorpcija rezultat hemijskog vezivanja adsorbata. Izraz za izotermu sadrži faktor koji uzima u obzir interakcije adsorbent-adsorbat. Ako se izuzmu ekstremno niske koncentracije, model pretpostavlja da entalpija procesa (koja je funkcija temperature) svih molekula

u sloju opada linearno sa pokrivenošću površine, a ne logaritamski, kao što je slučaj kod Freundlich-ovog modela. Jednačina glasi (Ho i sar., 2002):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C) \quad (10)$$

gde je:

q_e – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata (mg/g)

R – univerzalna gasna konstanta (J/molK)

T – temperatura (K)

b – Temkinova konstanta adsorpcije vezana za entalpiju procesa

C – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/l)

A_T – ravnotežna konstanta vezivanja koja odgovara maksimumu energije vezivanja (l/g).

Ova jednačina se može prikazati i na sledeći način:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C \quad (11)$$

2.4.2. Kinetički modeli

Model pseudo – prvog reda

Ovom jednačinom se opisuje kinetika adsorpcije kao reverzibilan proces koji se zasniva na kapacitetu adsorpcije, a glasi (Ho i McKay, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (12)$$

gde je:

q_e – kapacitet adsorpcije u stanju ravnoteže (mg/g)

q_t – kapacitet adsorpcije nakon vremena t (mg/g)

k – konstanta brzine adsorpcije (min^{-1}).

Integraljenjem ove jednačine za granične uslove $q_t = 0$ na $t = 0$ i $q_t = q$, $t_t = t$ i njenom linearizacijom dobija se sledeći oblik:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2,303} t \quad (13)$$

Model pseudo – drugog reda

Model pseudo-drugog reda zasniva se na pretpostavci Coleman-a i sar. (1956) da se na površini adsorbenta odigrava i adsorpcija i jonska izmena, a da je ograničavajući faktor brzine adsorpcije hemijsko vezivanje za aktivna mesta. Jednačina glasi:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (14)$$

gde je:

k – konstanta brzine adsorpcije (g/mg min)

q_e – količine dvovalentnih jona metala adsorbovanih u stanju ravnoteže (mg/g)

q_t – količine dvovalentnih jona metala adsorbovanih u vremenu t (mg/g).

U linearizovanom obliku glasi ova jednačina glasi:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (15)$$

gde je:

$$h = kq_e^2 \quad (16)$$

početna brzina adsorpcije (Ho i McKay, 1998).

Elovich-ev model

Elovich-eva jednačina se zasniva na kapacitetu adsorpcije, kao i na pretpostavci da je čvrsta površina energetski heterogena i da ni desorpcija, niti interakcije između adsorbovanih vrsta, ne mogu bitno uticati na kinetiku adsorpcije pri maloj pokrivenosti površine. Model još pretpostavlja da brzina adsorpcije opada eksponencijalno sa povećanjem količine adsorbovanog gasa (Ho, 2006; Gupta i Bhattacharyya, 2011). Jednačina glasi:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (17)$$

gde su α i β Elovich-evi koeficijenti. Koeficijent α predstavlja početnu brzinu adsorpcije (mg/g min), a β koeficijent desorpcije (g/mg).

Uz pretpostavku da je $\alpha\beta t \gg 1$ i $q_t = 0$ na $t = 0$ i $q_t = q_t$ na $t = t$, linearni oblik jednačine glasi:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (18)$$

2.4.3. Difuzioni modeli

Za porozne adsorbente, difuzija molekula adsorbata ili jona u pore se takođe mora uzeti u obzir pri odabiru odgovarajućeg modela za opisivanje procesa adsorpcije, jer može biti korak koji kontroliše brzinu adsorpcije.

Weber – Morris-ov model

Weber i Morris (1963) su dali sledeći izraz za koeficijent brzine difuzije, k_i :

$$q_t = k_i \cdot t^{0,5} \quad (19)$$

gde je:

k_i – koeficijent brzine difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$).

Glavna karakteristika ovog izraza jeste to da bi linearna zavisnost q_t od $t^{0,5}$ trebala proći kroz koordinatni početak ako je difuzija unutar čestice ograničavajući korak. Koeficijent brzine, k_i se može izračunati iz nagiba. Ukoliko na brzinu adsorpcije utiče još neka faza procesa (najčešće spoljašnja difuzija), tada prava neće prolaziti kroz koordinatni početak ili ova zavisnost daje izlomljenu pravu liniju sa dva ili tri linearna dela.

Boyd-ov model

Ispitivanje koji od koraka pri adsorpciji predstavlja ograničavajući faktor – spoljašnja ili unutrašnja difuzija adsorbata, može se izvesti preko kinetičkog modela predloženog od strane Boyd-a i saradnika (1947) koji glasi:

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[\frac{-D_i t \pi^2 n^2}{r_p^2}\right] = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 B t] \quad (20)$$

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r_p^2} \quad (21)$$

gde je:

F – odnos adsorbovanog adsorbata u vremenu t (q_t) i u ravnoteži (q_e)

n – ceo broj

r_p – poluprečnik čestice (cm)

D_i – efektivni koeficijent difuzije (cm^2/s).

Za svaku vrednost F se iz Reichenberg-ove tabele (Reichenberg, 1953) odredi odgovarajuća vrednost $B \cdot t$, a grafička zavisnost $B \cdot t$ od t ukazuje na to koji korak adsorpcije je ograničavajući. Ako se dobija prava linija koja prolazi kroz koordinatni početak to ukazuje da je difuzija unutar pora ograničavajući faktor.

2.4.4. Termodinamički modeli

Van't Hoff-ova jednačina i Gibss-ova slobodna energija

Promena standardne Gibbs-ove slobodne energije (ΔG°) je indikator spontanosti hemijske reakcije. Odnos između promene ove energije i temperature T , kao i ravnotežne konstante K , je dat je Van't Hoff-ovom jednačinom. Za proces adsorpcije u ravnoteži, ona ima izraz:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (22)$$

Međutim, u ravnotežnom stanju promena slobodne energije (ΔG°) je 0, tako da jednačina (22) ima sledeći oblik:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (23)$$

gde je:

ΔG° - promena standardne Gibbs-ove slobodne energije (J/mol)

R – univerzalna gasna konstanta (J/molK)

K – ravnotežna Langmuir-ova konstanta.

Promene standardne entalpije (ΔH°) i entropije (ΔS°) nekog procesa se takođe mogu odrediti primenom Van't Hoff-ove jednačine:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (24)$$

gde je:

ΔH° - promena standardne entalpije (J/mol)

ΔS° - promena standardne entropije (J/molK).

Kao i kod prethodnih modela, vrednosti ΔH° i ΔS° za proces adsorpcije određuju se iz nagiba i odsečka zavisnosti $\ln K$ od $1/T$.

3. Rezultati i diskusija

3.1. Sastav adsorbenata

Poznato je da izluženi rezaci šećerne repe imaju visok sadržaj vlakana zbog čega se koriste kao hrana za stoku. Upravo ta vlakna mogu biti komponente koje u velikoj meri doprinose njihovom adsorpcionom kapacitetu. U netretiranim i tretiranim adsorbentima je, između ostalog, pri ispitivanju sastava određen sadržaj ukupnih, rastvorljivih i nerastvorljivih vlakana. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u tabeli 10.

Tokom eksperimentalnog postupka pripremanja adsorbenata utvrđeno je da u procesu predtretmana uklanjanjem pektina dolazi do gubitka mase. Masa dobijenih depektiniranih reznaca iznosi 46% u odnosu na masu reznaca koji su korišćeni kao polazna sirovina u procesu depektinacije. Gubitak mase u procesu hidrolize je još izraženiji. Nakon hidrolize zaostaje 37% mase od mase primenjenih depektiniranih reznaca, odnosno 17% u odnosu na masu polazne sirovine (Nerlović, 2015).

Tabela 10. Sastav netretiranih (RR), depektiniranih (DRR) i hidrolizovanih (HRR) izluženih reznaca šećerne repe

<i>Parametar</i>	<i>RR</i>	<i>DRR</i>	<i>HRR</i>
<i>Suva materija, SM (%)</i>	91,9	97,3	95,9
<i>Pepeo (%)</i>	4,1	0,90	0,33
<i>Organska suva materija, OSM (%)</i>	87,8	96,4	95,5
<i>Procenat OSM u SM (%)</i>	95,5	99,1	99,7
<i>Ukupni azot po Kjeldahl-u (%_{SM})</i>	1,62	1,94	3,14
<i>Proteini (%_{SM})</i>	10,1	12,1	19,6
<i>Ukupna vlakna, UV (%_{SM})</i>	75,0	82,7	73,7
<i>Nerastvorljiva vlakna, NV (%_{SM})</i>	57,8	80,5	72,2
<i>Rastvorljiva vlakna, RV (%_{SM})</i>	17,1	2,2	1,63
<i>Procenat RV u UV (%)</i>	22,8	2,66	2,21

Sadržaj suve materije u netretiranim i tretiranim adsorbentima je preko 90%, dok se sadržaj pepela značajno razlikuje. Naime, sadržaj pepela je oko 4 puta veći u

netretiranim nego u tretiranim adsorbentima, što znači da sirovi izluženi repini rezanci imaju veći udeo mineralnih materija koje se u toku predtretmana i enzimske hidrolize uklanjaju. Samim tim se udeo suve organske materije, koju čine proteini, vlakna i mali udeo drugih komponenti, kod tretiranih adsorbentata povećava i čini skoro 100% ukupne suve materije. Sadržaj proteina u netretiranim i depektiniranim rezancima je približnih vrednosti, dok je u hidrolizovanim gotovo dva puta veći, što se može objasniti smanjenjem ukupne mase adsorbenta u procesima depektinacije i enzimske hidrolize uklanjanjem pektinskih supstanci i razgradnjom celuloze, koje su sastavne komponente polazne sirovine.

Ukupna vlakna čine celuloza, hemiceluloze, lignin i pektin (AOAC Official Method 985.29, 1986). Netretirani izluženi rezanci šećerne repe sadrže 69% ukupnih vlakana, iskazano na suhu materiju, od toga 23% rastvorljivih vlakana, koje uglavnom čini pektin. Procesom predtretmana se pektin uklanja, tako da zaostaju samo nerastvorljiva vlakna, što potvrđuju i rezultati analize depektiniranih rezanaca. Naime, oni sadrže preko 80% vlakana, a od toga samo 2% rastvorljivih. Uklanjanjem pektina celuloza je postala dostupna za enzimsku hidrolizu. U tom procesu, jedan deo celuloze se hidrolizuje do šećera, a drugi zaostaje u obliku nerastvorljivih vlakana, zajedno sa ligninom. Udeo rastvorljivih vlakana u ostacima izluženih repinih rezanaca nakon hidrolize je zanemarljiv, dok je udeo ukupnih vlakana 70%. Ovakav visok sadržaj ukupnih vlakana, u poređenju sa netretiranim reznacima, posledica je gubitka ukupne mase sirovog adsorbenta tokom procesa uklanjanja pektina i enzimske hidrolize.

Prisustvo samo nerastvorljivih vlakana u depektiniranim i hidrolizovanim izluženim rezancima nije pogodno sa aspekta primene ovih materijala kao hrane za stoku (González i sar., 2012), što otvara mogućnosti za njihove druge namene. Ovakav sastav tretiranih rezanaca će se možda negativno odraziti i na njihov adsorpcioni kapacitet. Sa obzirom da predstavljaju otpad iz više uzastopnih procesa, niži kapacitet adsorpcije, u odnosu na druge adsorbente karakteristične za ovu grupu, ne bi umanjio značaj i mogućnost njihove primene za ove svrhe.

3.2. Karakteristike površine adsorbenata

U okviru ispitivanja novih materijala kao potencijalnih adsorbenata važno je izvršiti karakterizaciju njihove strukture i površine. Takve informacije su od ključnog značaja za razvoj adsorpcionih i separacionih metoda (Arief i sar., 2012).

3.2.1. Specifična površina i poroznost

Rezultati analiza teksturalnih karakteristika netretiranih (RR), depektiniranih (DRR) i hidrolizovanih izluženih repinih reznaca (HRR) prikazani su u tabeli 11.

Tabela 11. Rezultati ispitivanja adsorbenata niskotemperaturnom fizičkom adsorpcijom N_2 i živinom porozimetrijom

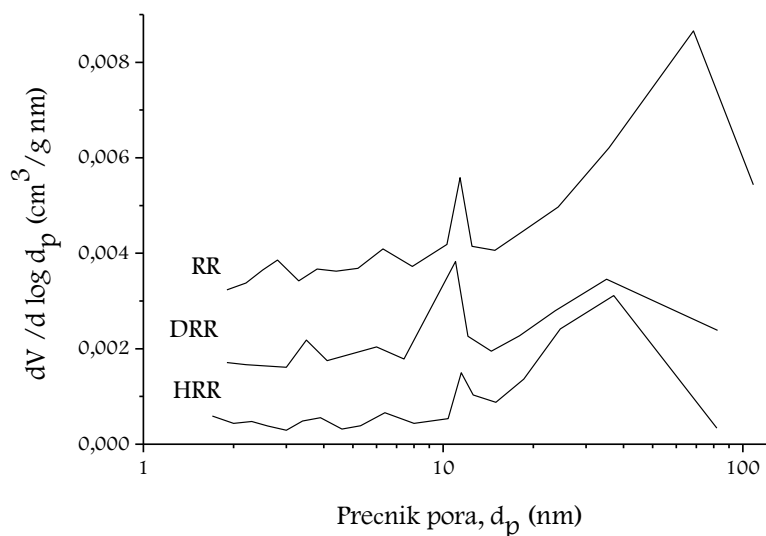
	<i>Niskotemperaturna fizička adsorpcija N_2</i>			<i>Živina porozimetrija</i>	
	BET specifična površina (m^2/g)	RVP* i srednji prečnik pora (nm)	Kumulativna zapremina pora (cm^3/g)	RVP* i opseg prečnika pora (μm)	Kumulativna zapremina pora (cm^3/g)
RR	0,8	Multimodalna, 3-6; 11; 70	0,0025	Bimodalna, 2-4 i 4-16	0,2881
DRR	0,6	Multimodalna, 3,5-6; 11; 35	0,0019	Monomodalna, 1-2	0,0617
HRR	0,9	Multimodalna, 4-6,5; 11; 30	0,0066	Monomodalna, 2-4	0,1307

RVP - raspodela veličina pora*

Specifične površine sva tri adsorbenta su vrlo male (manje od $1 m^2/g$), ali se izmerene vrednosti moraju razmatrati sa oprezom, sa obzirom da su u opsegu greške merenja uređaja. Uprkos tome, moguće je poređenje ispitivanih adsorbenata, jer su svi uzorci analizirani pod istim uslovima. Male specifične površine imaju i drugi lignocelulozni materijali, poput piljevine tretirane sa NaOH i H_2SO_4 – $1,96 m^2/g$ (Meena i sar., 2008), sojine sačme – $1,25 m^2/g$ (Witek-Krowiak i Reddy, 2013), dok ljuske sočiva ($0,19 m^2/g$), pšenice ($0,67 m^2/g$) i pirinča ($0,83 m^2/g$) (Ayдын i sar., 2008) imaju vrednosti specifične površine manje ili približnih vrednostima

površine repinih rezanaca. Usitnjene sirove šišarke čempresa, te tretirane sa KOH, takođe su pokazale malu specifičnu BET površinu ($1,1$ i $1 \text{ m}^2/\text{g}$), respektivno (Fernandez i sar., 2012).

Raspodela veličina pora netretiranih izluženih repinih rezanaca i njihovih čvrstih ostataka iz procesa proizvodnje bioetanola, određena fizičkom adsorpcijom azota, prikazana je na slici 14. Ispitivani adsorbenti imaju specifične površine približnih vrednosti, a raspodela veličina pora pokazuje da svi adsorbenti imaju veliki udeo većih mezopora sa prosečnim prečnikom otvora $30 - 70 \text{ nm}$ i mali udeo manjih mezopora srednjeg prečnika oko 11 nm . Udeo mezopora je veći kod netretiranih nego kod tretiranih izluženih repinih rezanaca. Ovi adsorbenti sadrže i vrlo mali udeo malih mezopora veličine otvora $2 - 6 \text{ nm}$.



Slika 14. Raspodela veličina pora RR, DRR i HRR određena niskotemperaturnom fizičkom adsorpcijom N_2

Ako se vrednosti iz tabele 11 uporede sa drugim lignoceluloznim materijalima, može se zaključiti da su one u opsegu karakterističnom za ovu grupu adsorbenata. Ukupna zapremina pora sirovih šišarki čempresa i tretiranih sa KOH, izmerena adsorpcijom azota pri relativnom pritisku od $0,95$ iznosi $11 \cdot 10^{-4}$ i $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ (Fernandez i sar., 2012) i manja je od ukupne zapremine pora repinih rezanaca.

Izmerena BET površina adsorbenta od kukuruznih resa iznosi $2,52 \text{ m}^2/\text{g}$ za čestice veličine $150-300 \mu\text{m}$, zapremina pora $45,3 \cdot 10 \text{ cm}^3/\text{g}$, a prosečna veličina

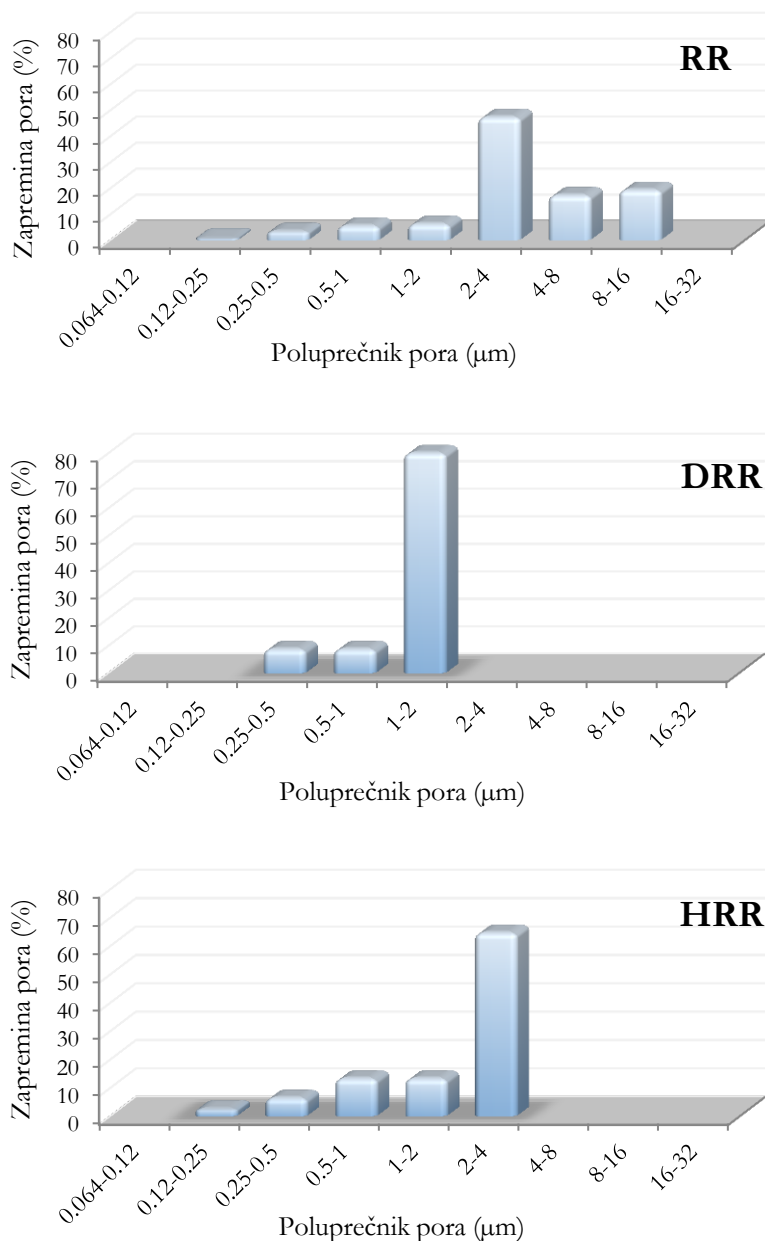
otvora pora 7,2 nm (Zvinowanda i sar., 2009). Autori su ovaj ispitivani materijal klasifikovali kao mezoporozan na osnovu sledeće podele prema prosečnoj veličini otvora pora: mikroporozni (< 2 nm), mezoporozni (2 – 50 nm) i makroporozni (> 50 nm). Ukoliko se u obzir uzme ova podela i veličina otvora pora za čestice repinih rezanaca iz tabele 11, uprkos postojanju pora različitih otvora, ovi adsorbenti se takođe mogu klasifikovati kao mezoporozni.

Međutim, kako se pokazalo da ispitivani adsorbenti imaju vrlo malu specifičnu površinu, ne može se sa sigurnošću tvrditi da su to mezoporozni materijali. Zbog toga je dodatno izvršena analiza živinom porozimetrijom. Rezultati ovih ispitivanja su prikazani u tabeli 11 i na slici 15.

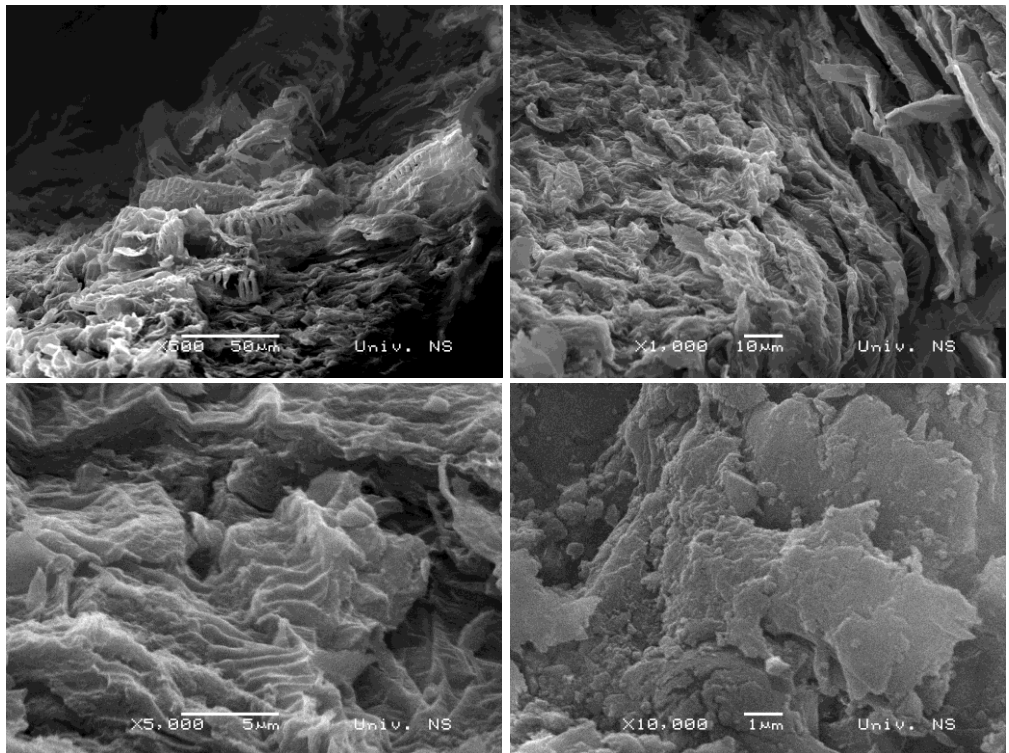
Mnogo veća kumulativna zapremina pora izmerena je metodom živine porozimetrije nego fizičkom adsorpcijom azota, što ukazuje na makroporoznu strukturu ispitivanih adsorbenata (slika 15). Raspodele veličina pora se međusobno razlikuju. Kod netretiranih i izluženih rezanaca šećerne repe zaostalih nakon hidrolize dominiraju pore prečnika 4 – 8 μm , dok su kod depektiniranih repinih rezanaca najzastupljenije pore manjih prečnika, 2 - 4 μm .

Ako se u obzir uzmu rezultati i jedne i druge metode može se reći da su ispitivani adsorbenti makroporozni materijali bez značajnijih međusobnih razlika. Ovaj zaključak potvrđuju i snimci površine adsorbenata pod velikim uvećanjem dobijeni primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) (slike 16 i 17) sa kojih se može vizuelno potvrditi da se struktura netretiranih izluženih repinih rezanaca ne razlikuje značajno od strukture druga dva adsorbenta. Površine su nabrane i neravne, a ako se pogledaju snimci pod velikim uvećanjem, može se reći i slojevite, što omogućava vezivanje adsorbata na različitim delovima materijala. Pore karakteristične za tradicionalne adsorbente, u smislu kružnih ili ovalnih šupljina, nisu vidljive. Upravo zbog odsustva pora manjih prečnika, specifična površina adsorbenata je mala, kao što su pokazale i prethodne analize.

Na osnovu SEM analize može se zaključiti da su izluženi repini rezanaci porozne čestice nepravilnog oblika sa otvorima poput pčelinjeg saća. Ovi otvori odgovaraju otvorima ćelija od kojih se sastoji ovaj biljni materijal.



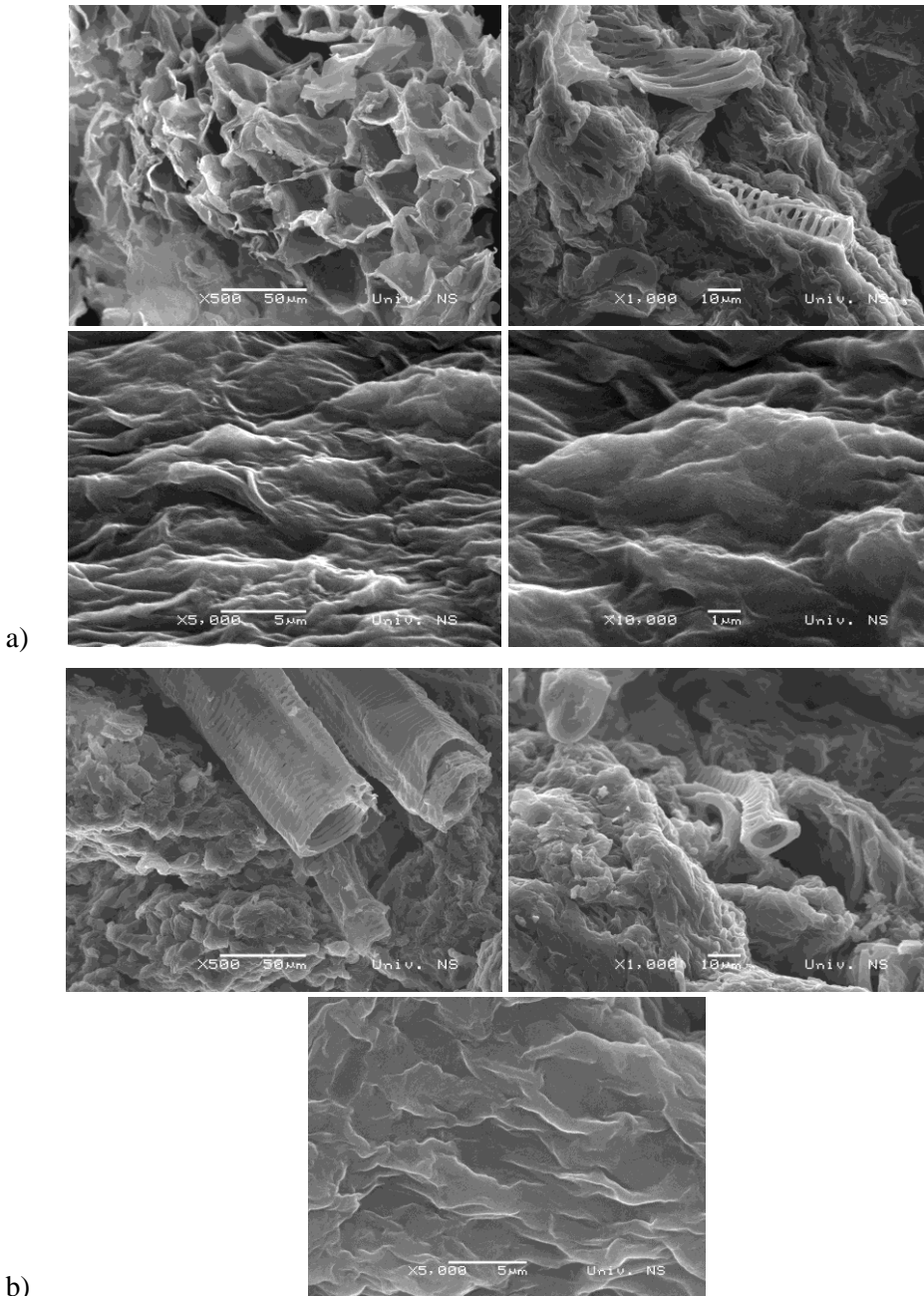
Slika 15. Raspodela veličina pora netretiranih (RR), depektiniranih (DRR) i hidrolizovanih (HRR) izluženih rezanaca šećerne repe određena živinom porozimetrijom



Slika 16. SEM snimci površine netretiranih izluženih rezanaca šećerne repe

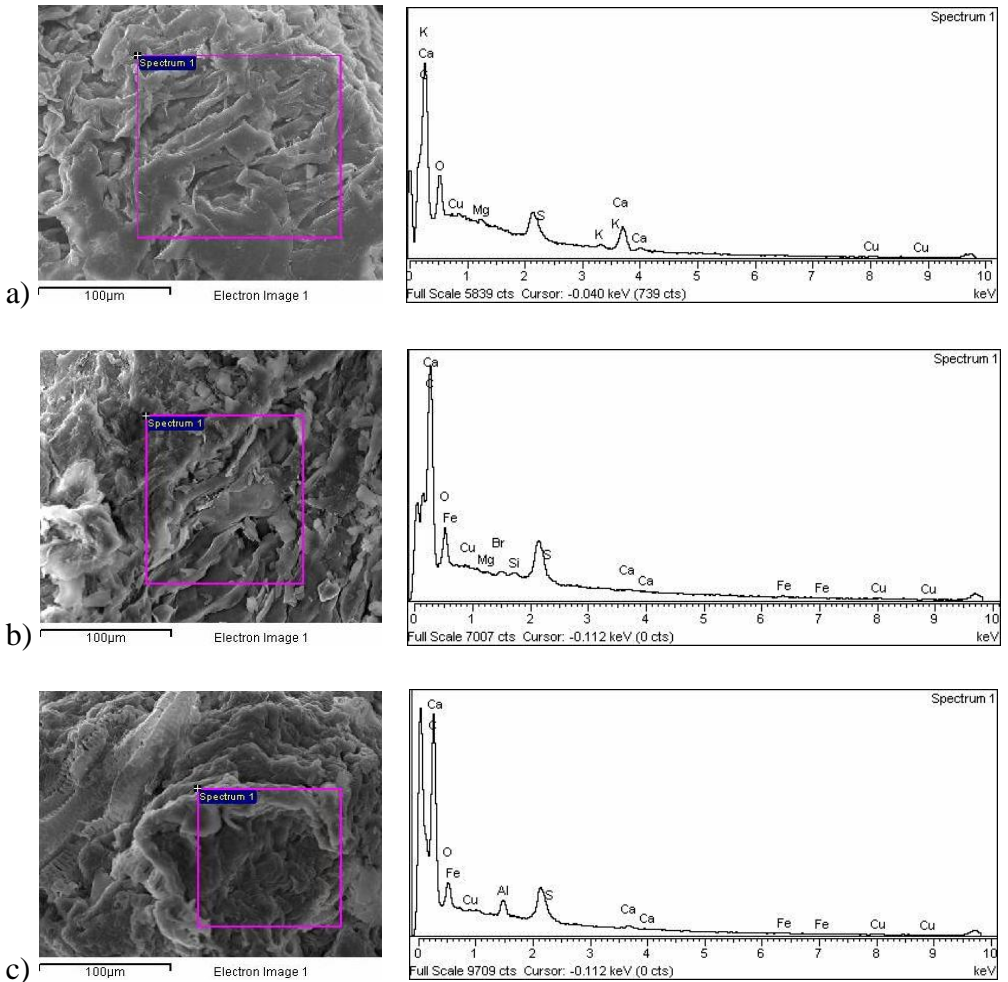
Većina mikrografija uzoraka dobijenih ovom metodom su snimljene bočno u odnosu na položaj biljnih ćelija, zbog čega se čini kao da ovi adsorbenti nemaju nikakvih pora. Međutim, snimak sa uvećanjem 500 puta na slici 17a snimljen je pod takvim uglom da se vide otvori sudova koji se mogu tretirati kao makropore, sa obzirom na veličinu otvora. Prisustvo makropora olakšava kretanje vodene faze kroz strukturu adsorbenata, čime se olakšava unutrašnja difuzija adsorbata, koja je inače spora i vrlo često ograničavajući korak adsorpcionog procesa sa obzirom da na nju proces mešanja i konvekcija nemaju uticaj.

Sa SEM mikrografija se može videti da se struktura adsorbenata u procesu predtretmana i enzimske hidrolize ne menja značajno. Sprovodni sudovi, koji se na slikama vide kao perforirane cevi, kao sastavni deo strukture repinih rezanaca, prisutni su u svim ispitanim oblicima, a površina ćelijskih zidova, a time i površina čestice, i nakon procesa predtretmana i enzimske hidrolize ostaje nabrana, neravna i gruba.



Slika 17. SEM snimci površine (a) depektiniranih i (b) hidrolizovanih izluženih rezanaca šećerne repe

Uz SEM analizu uzoraka, izvršena je i elektronska disperziona spektroskopija (EDS) kojom su identifikovani pojedini elementi prisutni na površini biosorbenata. Rezultati ove analize prikazani su na slici 18 i u tabeli 12 (maseni %).



Slika 18. EDS spektri netretiranih (a), depektiniranih (b) i hidrolizovanih (c) izluženih rezanaca šećerne repe

Sadržaj elemenata je izražen u masenim %.

Spectrum	In stats.	C	O	Mg	S	K	Ca	Cu	Si	Fe	Br	Al	Total
Spectrum 1	Yes	63.04	35.19	0.28	0.14	0.14	1.08	0.13	-	-	-	-	100.00
Mean		63.04	35.19	0.28	0.14	0.14	1.08	0.13					100.00
Std. deviation		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
Max.		63.04	35.19	0.28	0.14	0.14	1.08	0.13					
Min.		63.04	35.19	0.28	0.14	0.14	1.08	0.13					
Spectrum 1	Yes	68.38	30.30	0.12	0.14	-	0.06	0.17	0.18	0.16	0.50	-	100.00
Mean		68.38	30.30	0.12	0.14		0.06	0.17	0.18	0.16	0.50		100.00
Std. deviation		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Max.		68.38	30.30	0.12	0.14	0.14	0.06	0.17	0.18	0.16	0.50		
Min.		68.38	30.30	0.12	0.14	0.14	0.06	0.17	0.18	0.16	0.50		
Spectrum 1	Yes	73.04	25.41	0.85	0.19	-	0.15	0.25	-	0.12	-	0.85	100.00
Mean		73.04	25.41	0.85	0.19		0.15	0.25		0.12		0.85	100.00
Std. deviation		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00		0.00	
Max.		73.04	25.41	0.85	0.19	0.19	0.15	0.25		0.12		0.85	
Min.		73.04	25.41	0.85	0.19	0.19	0.15	0.25		0.12		0.85	

Tabela 12: Sadržaj pojedinih elemenata u adsorbentima

Rezultati EDS analize pokazali su da su ugljenik (63%) i kiseonik (35%) dva glavna elementa u sastavu netretiranih izluženih rezanaca šećerne repe, a da su u tragovima prisutni joni nekih metala poput magnezijuma (0,28%), kalijuma (0,14%) i bakra (0,13%). Kalcijum je prisutan u nešto većoj količini (1,08%), a od nemetala uređaj je detektovao sumpor u količini od svega 0,14%. Depektinirani i hidrolizovani izluženi rezanci šećerne repe sadrže veći procenat ugljenika (68, odnosno 73%), dok je sadržaj kiseonika niži, posebno u hidrolizovanom uzorku (oko 25%).

Manji intenzitet pika karakterističnog za kiseonik može biti posledica promene strukture adsorbenta u procesu predtretmana u kom se uklanja pektin, a koji sadrži veliki broj karboksilnih grupa, i tokom enzimske hidrolize celuloze u kojoj nastaju prostiji šećeri. Smanjenje intenziteta ovog pika ukazuje i na smanjenje broja funkcionalnih grupa, što se može negativno odraziti na adsorpcioni kapacitet ovih adsorbenata.

Ostali elementi takođe se mogu naći u tragovima, osim kalijuma, koji nije prisutan u tretiranim adsorbentima. Međutim, u njima je potvrđeno prisustvo nekih drugih elemenata poput gvožđa, broma i aluminijuma (manje od 1%). Prisustvo ovih elemenata u adsorbentima može biti poreklom iz zemljišta ili opreme i hemikalija koje su korišćene prilikom tretmana šećerne repe u procesu proizvodnje šećera ili sirovih izluženih repinih rezanaca u procesu proizvodnje bioetanol. Hassan i sar. (2010) su takođe EDS analizom potvrdili prisustvo gvožđa, ali i nikla i bakra u izluženim repinim rezancima.

EDS spektar sojine sačme je takođe pokazao prisustvo ugljenika, kiseonika, kalijuma, magnezijuma, te fosfora (Witek-Krowiak i Reddy, 2013). Autori smatraju da su ovi pikovi posledica emisije X-zraka iz izoflavonoida/ugljenih hidrata/celuloze prisutnih u ćelijskom zidu biomase.

3.2.2. FTIR – Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom signala

Različite funkcionalne grupe prisutne na površini adsorbenta mogu učestvovati u vezivanju katjona zahvaljujući disocijaciji u vodenoj sredini (Ofomaja i sar., 2010), i u određenoj meri, vezivanje jona teških metala se odvija doniranjem elektronskog para kako bi se formirao kompleks sa jonima metala (Demirbas, 2008). Poljoprivredni nusproizvodi, i uopšte biljni ostaci, se sastoje većinom od celuloze i lignina i mogu sadržavati funkcionalne grupe poput alkohola, aldehida, ketona,

karboksilnih, fenolnih i etarskih grupa. U tabeli 13 prikazane su tipične funkcionalne grupe prisutne na različitim biosorbentima.

Tabela 13. Funkcionalne grupe nekih biosorbenata određene FTIR metodom (Arief, 2008)

<i>Biomasa</i>	<i>Vrsta biomase</i>	<i>Funkcionalna grupa</i>	<i>Talasní broj (cm⁻¹)</i>
<i>Bacillus cereus</i>	Bakterija	- OH, -NH	3306
		-CH	2930
		COO-, C=O	1728
		C=O	1655
		COO-, - C(=O) -NH-, C=O	1544
		-CH	1453
		COO-, C-N	1381
		-C-N-, P=O, S=O, COO-	1291
		C- N, P-O-C	1184
		P-O	1055
<i>Cladophora fascicularis</i>	Zelena alga	-OH, -NH ₂	3376
		C=O	1660
		C- O, C-O-C	1062
<i>Celuloza iz pamuka</i>	Materijal iz biomase	-OH grupa	3400
		C=O grupa	1630
		C-O-C grupa	1160
<i>Lignin</i>	Lignocelulozna biomasa	-OH grupa	3600-3000
		C- O, C-C i C-OH veze	1000-1300
<i>Čvrsti ostatak od maslina</i>	Poljoprivredni otpad	c(O -H)	3400
		c(C -H)	2900
		c(-NH)	1500
		c(C=C)	1700
		c(COO-, C=O)	1037
<i>Piljevina Arundo donax</i>	Lignocelulozna biomasa	-OH grupa	3600-3000
		C- O, C-C i C-OH veze	1000-1300
<i>Šećerna trska</i>	Lignocelulozna biomasa	-OH grupa	3600-3000
		C- O, C-C i C-OH veze	1000-1300

Pored lignina, celuloze i hemiceluloze, izluženi repini rezanci imaju i veliki udeo pektina. On čini oko 40% suve materije repinih rezanaca i sastoji se od jedinica galakturonske kiseline koja nosi veći broj karboksilnih grupa. Zahvaljujući njihovom prisustvu, pektinske supstance su poznate po tome da dobro vezuju jone metala u vodenim rastvorima (Dronnet i sar., 1997; Reddad i sar., 2002b). Tokom predtretmana repinih rezanaca u procesu proizvodnje bioetanola veliki deo pektina se uklanja, što značajno utiče na promenu strukture i hemijskog sastava rezanaca. Promenom strukture uklanjaju se neke funkcionalne grupe, a može doći i do promene specifične površine i pojave novih aktivnih mesta.

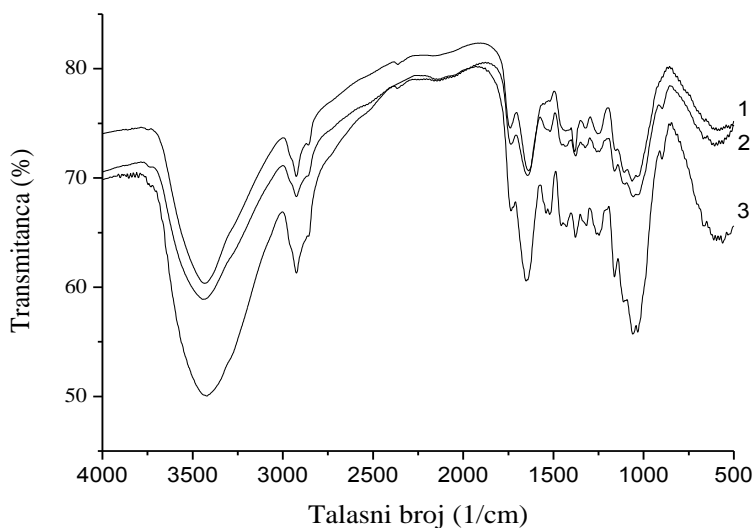
Joni se uglavnom vezuju na karboksilne (pretežno prisutne u hemicelulozama, pektinu i ligninu), fenolne (prisutne u ligninu i ekstraktima) i, u određenoj meri, na hidrosilne (prisutne u svim konstituentima) i karbonilne grupe (prisutne u ligninu i pektinu) (Wahab i sar., 2010). Sa obzirom na to da su vrste i broj funkcionalnih grupa prisutnih na površini biosorbenta važni za efikasnost biosorpcije, vrlo često se u sklopu karakterizacije materijala određuju FTIR metodom. Kvalitativna analiza funkcionalnih grupa na površini izluženih repinih rezanaca i njihovih tretiranih oblika izvršena je upravo primenom ove metode kako bi se ispitale promene u sastavu i dostupnosti funkcionalnih grupa na površini adsorbenata, koje nastaju u procesu predtretmana i tokom hidrolize celuloze, i njihov uticaj na adsorpcioni kapacitet tretiranih adsorbenata.

Na slici 19 prikazan je FTIR spektar netretiranih i tretiranih repinih rezanaca. Veliki broj adsorpcionih pikova ukazuje na kompleksnost i heterogenost ispitanih materijala i moguće prisustvo ranije pomenutih funkcionalnih grupa.

Na spektrima svih adsorbenata može se uočiti vrlo širok pik koji se prostire u oblasti $3420 - 3450 \text{ cm}^{-1}$. Vrednost ovih talasnih brojeva se pripisuje vibracijama istezanja N – H veze u amidima i aminima, ali i O – H grupe usled inter- i intramolekularnog građenja vodoničnih veza u polimernim supstancama, između alkohola, fenola i karboksilnih kiselina u pektinu, celulozi i ligninu (Iqbal et al., 2009; Wahab i sar., 2010; Malekbala et al., 2012). Ove vibracije istezanja O – H grupe se dešavaju u širokom spektru frekvencija što ukazuje na prisustvo „slobodnih“ hidrosilnih grupa i O – H veza karboksilnih kiselina (Iqbal et al., 2009).

Pik na talasnom broju vrednosti oko 2925 cm^{-1} pojavljuje se kod sva tri adsorbenta, a predstavlja simetrične ili asimetrične vibracije istezanja C – H veze ugljovodoničnih lanaca (Iqbal i sar., 2009; Wahab i sar., 2010; Malekbala i sar., 2012). Pikovi opadajućeg intenziteta mogu se uočiti na talasnom broju 2848 cm^{-1} kod netretiranih, depektiniranih i hirolizovanih repinih rezanaca i mogu se pripisati

simetričnim vibracijama istezanja CH_2 grupe usled C – H veza alifatičnih kiselina (Iqbal et al., 2009).



Slika 19. FTIR spektar netretiranih (1), depektiriranih (2) i hidrolizovanih (3) izluženih rezanaca šećerne repe

Prema Castro i sar. (2010) i Malekbala i sar. (2012) pikovi na talasnim bojevima oko 1735 cm^{-1} odgovaraju karbonilnim funkcionalnim grupama u ketonima, aldehidima i karboksilnim kiselinama, dok Li i sar. (2014) preciziraju da se ovi pikovi mogu pripisati vibracijama istezanja karbonilnih grupa u acetilnim i uronskim grupama u hemicelulozi. Pikovi između $1637 - 1651 \text{ cm}^{-1}$ se u literaturi pripisuju karbonilnim vibracijama istezanja u karboksilnim grupama pektina i hemiceluloze (Arief i sar., 2008; Hassan i sar., 2010). Pikovi oko 1380 cm^{-1} , koji se javljaju na spektrima sva tri adsorbenta, se vezuju za vibracije savijanja C – H veza, dok pikovi oko 1250 cm^{-1} predstavljaju istezanje C – O veza u ligninu (Akar i sar., 2013). Pikovi na $1064, 1056$ i 1060 cm^{-1} na spektrima netretiranih, depektiniranih i hidrolizovanih izluženih repinih rezanaca takođe se mogu pripisati C – O vibracijama (Malekbala i sar., 2012).

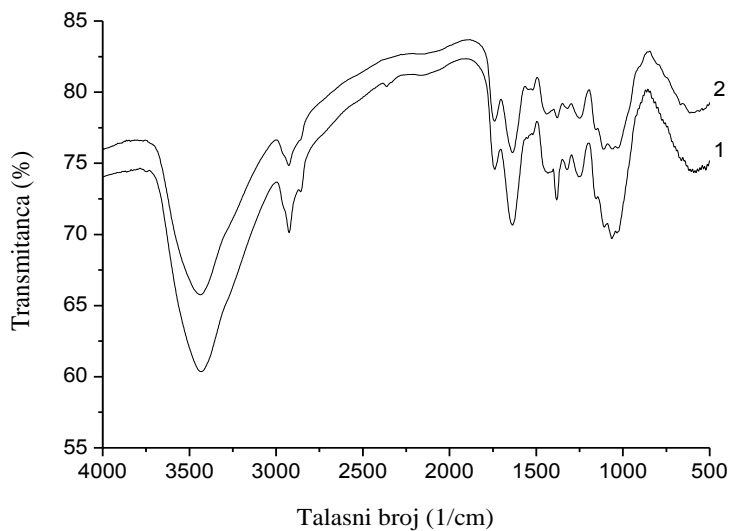
Na osnovu FTIR spektara ovih adsorbenata može se reći da predtretman izluženih repinih rezanaca i enzimska hidroliza uzrokuju blago pomeranje pikova, ali ne utiču u značajnoj meri na vrstu funkcionalnih grupa prisutnih na površini tretiranih adsorbenata. Detaljnijim razmatranjem, na spektrima tretiranih rezanaca su

uočene neke razlike u odnosu na netretirane rezance. Na spektrima depektiniranih i hidrolizovanih razanaca pojavio se novi pik na 1519, odnosno 1520 cm^{-1} koji se može pripisati vibracijama istezanja C = C grupe aromatičnog prstena u ligninu (Akar i sar., 2013; Li i sar., 2014). Intenzitet pika na 1460 cm^{-1} koji se odnosi na asimetrično savijanje C – H veze iz metoksil grupe karakteristične za pektin je manji nakon predtretmana, a nakon hidrolize u potpunosti nestaje. Isto se događa i sa pikom na talasnom broju 1040 cm^{-1} koji predstavlja vibracije C – O veze u etru i metoksil grupi (Schwanninger i sar., 2004). U spektrima tretiranih rezanaca može se uočiti i novi pik na 898 cm^{-1} koji predstavlja β -glikozidne veze između jedinica šećera u celulozi i hemicelulozi (Neto i sar., 2012). Još jedna očigledna razlika je veći intenzitet mnogih pikova u spektru netretiranih u odnosu na odgovarajuće pikove tretiranih izluženih rezanaca šećerne repe, što može biti posledica većeg broja datih funkcionalnih grupa i složenije strukture glavnih komponenti netretiranih izluženih repinih rezanaca. Tokom predtretmana i hidrolize se uklanja pektin u velikom procentu, a celuloza se razgrađuje u sledećem koraku, pa je moguće i uklanjanje nekih funkcionalnih grupa.

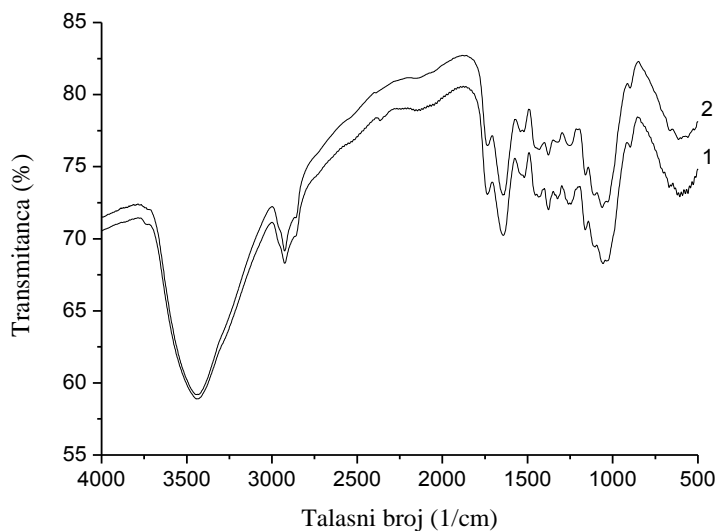
Ovoj analizi podvrgnuti su adsorbenti pre, ali i posle procesa adsorpcije jona bakra, sa ciljem da se utvrdi koje od prisutnih funkcionalnih grupa na površini repinih rezanaca učestvuju u vezivanju jona metala iz vodenih rastvora. U tu svrhu je urađena adsorpcija jona bakra pri početnoj koncentraciji od oko 300 mg/l i pH 4 u toku 90 minuta sa sve tri vrste adsorbenta. Na slikama 20, 21 i 22 dati su spektri nezasićenih i zasićenih adsorbenata.

Detaljnijom analizom spektara netretiranih izluženih repinih rezanaca pre i posle adsorpcije (slika 20), može se uočiti nekoliko razlika. Pikovi na 2850 i 1064 cm^{-1} su gotovo nestali nakon adsorpcije, verovatno zbog vezivanja jona metala za C – H i C – O grupe. Značajna razlika je i u intenzitetu pika na 1637 cm^{-1} koji predstavlja vibracije istezanja karbonilne grupe, kao i kod pikova na 1382 i 2925 cm^{-1} pripisanih vibracijama C – H veza. Smanjenje intenziteta pika se može uočiti i na talasnom broju 1320 cm^{-1} koje može biti uzrokovano vezivanjem jona bakra na fenolne – OH grupe.

FTIR spektri depektiniranih izluženih repinih rezanaca pre i posle adsorpcije su takođe slični (slika 21). Intenziteti pikova u oblasti 4000 – 2500 cm^{-1} se malo razlikuju što može biti posledica vrlo slabe adsorpcije jona metala na odgovarajuće funkcionalne grupe. Pik na talasnom broju 1519 cm^{-1} je nestao nakon adsorpcije, a pikovi na 1376, 1259 i 1056 cm^{-1} su blago pomereni i slabijeg intenziteta, verovatno zbog vezivanja jona metala.

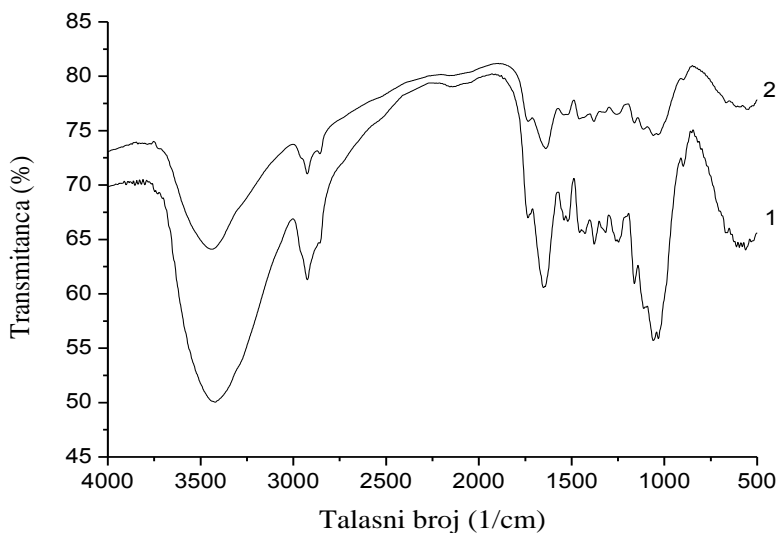


Slika 20. FTIR spektar netretiranih izluženih rezanaca šećerne repe pre (1) i posle (2) adsorpcije jona bakra



Slika 21. FTIR spektar depektiniranih izluženih rezanaca šećerne repe pre (1) i posle (2) adsorpcije jona bakra

Značajno smanjenje intenziteta pikova može se primetiti na spektru zasićenih hidrolizovanih repinih rezanaca (slika 22) u oblasti $3600 - 2500 \text{ cm}^{-1}$, karakterističnoj za vibracije istezanja O – H grupe u alkoholima i C – H grupa u alkil lancima, u odnosu na neiskorišćen adsorbent. U oblasti $1750 - 750 \text{ cm}^{-1}$ neki pikovi su nakon vezivanja jona metala u procesu adsorpcije nestali (1520 cm^{-1}), dok su neki (1651 i 1039 cm^{-1}) manjeg intenziteta. Može se reći da funkcionalne grupe u oblasti $1750 - 750 \text{ cm}^{-1}$ imaju značajnu ulogu u vezivanju jona metala tokom procesa adsorpcije, kao i O – H i C – H grupe u oblasti spektra $3600 - 2500 \text{ cm}^{-1}$.



Slika 22. FTIR spektar hidrolizovanih izluženih rezanaca šećerne repe pre (1) i posle (2) adsorpcije jona bakra

Značajnije razlike u spektrima zasićenih i nezasićenih adsorbenata sumirane su u tabeli 14 radi lakšeg sagledavanja promena koje se na njima javljaju usled tretmana u procesu proizvodnje bioetanola, kao i vezivanja jona bakra za određene funkcionalne grupe pri njihovoj primeni kao adsorbenata. Veće razlike u intenzitetu pikova su naznačene zadebljanim fontom.

Chen i sar. (2010) su uporedili FTIR spektre adsorbenta pripremljenog od lišća kamfora nezasićenog i zasićenog jonima bakra. Pomeranje pikova i smanjenje intenziteta pripisali su adsorpciji jona bakra i na taj način došli do zaključka da – OH i amino grupe imaju značajan doprinos adsorpciji, dok vrlo male promene pikova karakterističnih za karboksilne grupe ukazuju da one manjim delom učestvuju u

adsorpciji. Autori nisu uzimali u obzir pomeranja pikova manja od 4 cm^{-1} , jer su u opsegu greške merenja instrumenta, pa se i u slučaju repinih rezanaca tako male promene ne uzimaju u obzir. FTIR spektri izluženih repinih rezanaca pre i posle adsorpcije jona bakra uglavnom pokazuju zanemarljivo pomeranje talasnog broja pikova (svega par cm^{-1}), osim kod hidrolizovanih rezanaca, kod kojih se pikovi karakteristični za –OH i amino grupe, –C=O, –C-H i –C-O pomerili $12\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$. Kod ovih adsorbenata je primećeno i značajno smanjenje intenziteta pikova u celom opsegu FTIR spektra.

Tabela 14. Pregled značajnih promena u intenzitetu i položaju pikova na FTIR spektrima adsorbenata pre i posle adsorpcije

<i>Netretirani</i>		<i>Depektinirani</i>		<i>Hidrolizovani</i>		<i>Funkcionalna grupa</i>
<i>Pre</i>	<i>Posle</i>	<i>Pre</i>	<i>Posle</i>	<i>Pre</i>	<i>Posle</i>	
3433	3436	3443	3444	3421	3441	–OH, –NH
2925	2927	2924	2925	2924	2925	–C-H
2850	-	-	-	2850	2850	–C-O, –C-H
1739	1740	1736	1736	1735	1734	–C=O
1637	1638	1642	1643	1651	1639	–C=O
-	-	1519	-	1520	-	C=C
-	1441	-	-	1428	1458	C-H
1382	1378	1376	1377	1378	1379	–C-H
1320	1319	1325	-	-	-	Fenolne –OH
1254	1250	1259	1252	1247	1258	–C-O
1064	1061	1056	1062	1060	1059	–C-O
-	-	-	-	898	898	β glikozidne veze (u celulozi i hemicelulozi)

* *Pikovi vrednosti talasnog broja koji se značajno razlikuju po svom intenzitetu označeni su zadebljanim fontom.*

3.2.3. Boehm-ova titracija i sadržaj ukupnih baznih grupa

Za kvantifikaciju kiselih i baznih grupa na površini netretiranih, depektiniranih i hidrolizovanih izluženih repinih rezanaca primenjena je Boehm-ova titracija. Rezultati su prikazani u tabeli 15.

Tabela 15. Sadržaj kiselih i baznih grupa na površini ispitivanih biosorbenata

<i>Rezanci šećerne repe</i>	<i>Funkcionalne grupe</i>				
	<i>Kisele grupe (mmol/g)</i>				<i>Bazne grupe (mmol/g)</i>
	<i>Karboksilne</i>	<i>Laktonske</i>	<i>Fenolne</i>	<i>Ukupno</i>	
<i>Netretirani</i>	0,579	0,918	0,745	2,242	0,616
<i>Depektinirani</i>	0,679	0,188	0,516	1,383	0,255
<i>Hidrolizovani</i>	0,728	0,009	0,695	1,432	0,416

Rezultati Boehm-ove titracije su pokazali da netretirani rezanci imaju najveći broj funkcionalnih grupa, pretežno kiselih. Sadržaj laktonskih grupa se smanjuje sa svakim sledećim tretmanom, dok se sadržaj karboksilnih grupa menja sasvim neočekivano. Uklanjanjem pektina sadržaj karboksilnih grupa bi se trebao smanjiti, a analize su pokazale da se on povećao za 0,1 mmol. Ovo se može objasniti greškom metode, ali i greškom pH metra, sa obzirom da se radi o vrlo maloj razlici u sadržaju ovih grupa u odnosu na netretirane rezance. Drugo moguće objašnjenje je da su karboksilne grupe u kompleksnoj strukturi netretiranih rezanaca nedostupne, a uklanjanjem pektina i delimičnim razaranjem strukture one postaju dostupne.

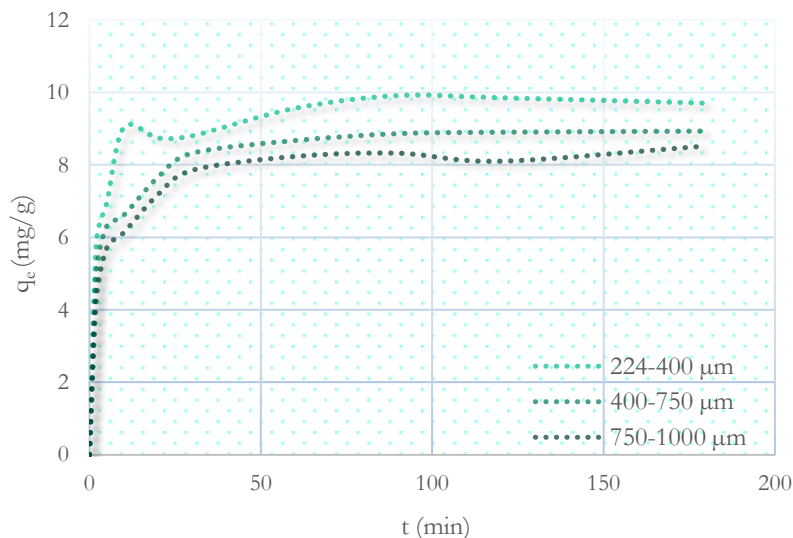
Analiza baznih funkcionalnih grupa (tabela 15) pokazala je da ovi adsorbenti sadrže i bazne grupe, ali u mnogo manjoj meri u odnosu na količinu prisutnih kiselih grupa. To je u skladu i sa njihovom strukturom, sa obzirom da se sastoje uglavnom od celuloze, hemicelulze i lignina, a sadrže i mali udeo azota, odnosno proteina. Tako na primer, ljuske sočiva i pšenice (Aydın i sar., 2008) imaju više fenolnih, ali manje ukupnih kiselih grupa od repinih rezanaca, dok bazne grupe uopšte ne sadrže. Piljevina mansonija drveta ima mnogo manji sadržaj funkcionalnih grupa, tek 0,1317 mmol/g kiselih i 0,0881 mmol/g baznih (Ofomaja i sar., 2010).

3.3. Adsorpcija jona teških metala

3.3.1. Uticaj vremena i veličine čestica na proces adsorpcije

Adsorpcija je proces koji zavisi od vremena kontakta adsorbenta i adsorbata, pa je za primenu nekog adsorbenta potrebno odrediti optimalno vreme trajanja adsorpcije. To je od ključnog značaja pri projektovanju adsorbera, kako za optimizaciju procesa, tako i sa ekonomskog aspekta primene ove tehnologije u tretmanu voda.

Određivanje potrebnog vremena kontakta je izvedeno šaržnim ogledima adsorpcije jona bakra netretiranim izluženim rezanicima šećerne repe, primenom tri različite veličine čestica: 224 – 400, 400 – 750 i 750 – 1000 μm . Pri tome je adsorbent, u količini od 5 g/l, dovođen u kontakt sa rastvorom jona bakra, početne koncentracije oko 50 mg/l, u toku različitih vremenskih perioda. Količina adsorbovanih jona bakra po jedinici mase adsorbenta je prikazana kao funkcija vremena (slika 23).



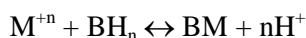
Slika 23. Uticaj vremena i veličine čestica na adsorpciju jona bakra na izlužene repine rezance

Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da se proces adsorpcije odvija brzo, jer se najveća količina jona vezuje u prvih 60 minuta kada se adsorpcija vrši na spoljašnjoj površini adsorbenta, a najveći broj aktivnih mesta je dostupan za vezivanje. U drugoj fazi, proces je nešto sporiji, jer preostaje manje aktivnih mesta koja su teže dostupna usled pojave odbojnih sila između jona metala u rastvoru i na površini adsorbenta, pa zbog toga dolazi do difuzije jona u pore adsorbenta i vezivanja na unutrašnjoj površini. Ravnoteža između jona koji se adsorbuju i onih koji se desorbuju se postiže nakon 90 minuta, pa je kao optimalno vreme za sve oglede šaržne adsorpcije usvojeno vreme kontakta od 90 minuta.

Veličina čestica adsorbenta je vrlo važan parametar u ovom procesu. Kidanje velikih čestica na manje najverovatnije dovodi do otvaranja zatvorenih pora (ćelija) u unutrašnjosti adsorbenta, koje tako postaju dostupne za adsorpciju (Al-Ghouti i sar., 2010). Što su čestice sitnije, veća je specifična površina, a samim tim i broj aktivnih mesta za vezivanje adsorbata, pa je i adsorpcija bolja. Takođe, sa smanjenjem veličine čestica u sistemu čvrsto – tečno intenzivira se prenos mase zbog manjih difuzionih otpora. Međutim, mora se uzeti u obzir da čestice ne smeju biti suviše male, jer se u tom slučaju teže izdvajaju iz vode, usled čega se povećavaju troškovi separacije. Vrednosti kapaciteta i brzine adsorpcije izluženim repinim rezancima upravo su pokazali da je uklanjanje jona bakra bolje što su manje veličine čestica. Najveća količina jona bakra po jedinici mase adsorbenta vezana je repinim rezancima veličine čestica 224 – 400 μm , pa je ova frakcija izluženih repinih rezanaca korišćena u daljim oglecima. Tarley i Arruda (2004) smatraju da je bolja efikasnost adsorpcije jona olova i kadmijuma manjim česticama ljuski pirinča posledica uklanjanja jona adsorpcijom na površini čestice kao glavnim mehanizmom adsorpcije tj., jonskom izmenom i kompleksiranjem. Adsorpcija takođe zavisi od raspodele veličine pora i broja mikro-, mezo- i makropora u strukturi adsorbenta, ali i strukture adsorbata (veličine molekula/jona, polarnosti i sl.) (Al-Ghouti i sar., 2010). Ranije prikazana ispitivanja poroznosti pokazala su da je strukutra izluženih repinih rezanaca makroporozna i da dominiraju pore prečnika 2 – 4 μm , ali ima i onih sa prečnicima do 16 μm , što je dovoljno za difuziju jona bakra, koji su u vodenom rastvoru, na $\text{pH} \leq 6$, prisutni kao $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$ joni, prečinka 69 pm (Wiberg i Wiberg, 2001; Chen i sar., 2014; Wankasi i sar., 2006).

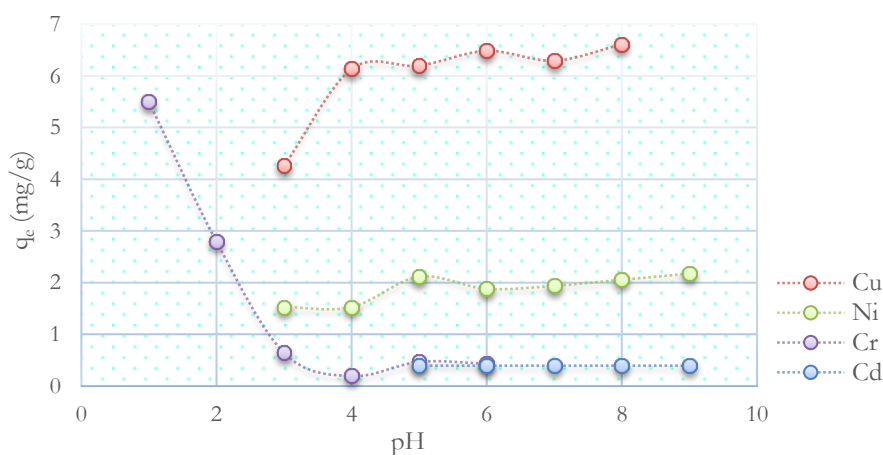
3.3.2. Uticaj pH vrednosti na proces adsorpcije

pH vrednost je jedan od najznačajnijih parametara koji utiču na proces biosorpcije. Pre svega, utiče na osobine samih jona metala, kompeticiju sa koegzistirajućim jonima u rastvoru i na aktivnost funkcionalnih grupa, jer njihovo naelektrisanje zavisi od pH rastvora. Za pH vrednosti veće od pKa funkcionalnih grupa, većina grupa je disocirana i mogu vezati jone metala iz rastvora. Na pH vrednostima nižim od pKa može doći do kompleksiranja, posebno kod kiselih karboksilnih grupa (Ofomaja i sarl., 2010). Reakcija jona metala i adsorbenta u rastvoru se može prikazati kao:



gde je M jon metala, n njegovo naelektrisanje, a B aktivno mesto na adsorbentu (Iqbal i sar., 2009).

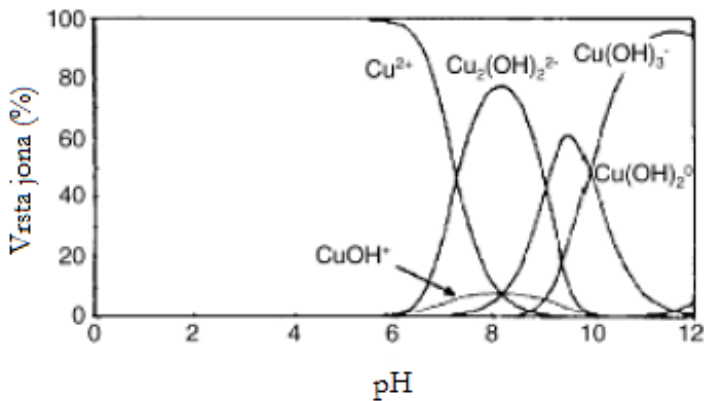
U ovom radu, uticaj pH vrednosti je ispitan za proces adsorpcije jona Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cr^{6+} netretiranim izluženim repinim rezancima u različitim opsezima pH izabranim na osnovu literaturnih podataka. Za jone kadmijuma ispitan je opseg pH vrednosti od 5 do 9, za jone bakra od 3 do 8, za jone nikla od 3 do 9, a za jone šestovalentnog hroma od 1 do 6. Primenjena doza adsorbenta iznosila je 5 g/l netretiranih izluženih rezanaca šećerne repe pri početnoj koncentraciji jona metala oko 50 mg/l. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 24.



Slika 24. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju jona Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cr^{6+}

Može se primetiti da netretirani izluženi rezanci imaju mnogo bolje adsorpcione sposobnosti za jone bakra u ispitanim opsezima pH u odnosu na jone drugih metala. Efikasnost adsorpcije jona Cu^{2+} je najniža na pH 3, dok je na pH 4 nešto viša i zadržava približnu vrednost na svim ostalim ispitivanim pH vrednostima. Maksimalni kapacitet iznosi 6,50 mg/g, što odgovara efikasnosti uklanjanja ovih jona iz vode od 64,78%.

Ovakvo ponašanje se može objasniti činjenicom da joni bakra u zavisnosti od pH vrednosti rastvora mogu postojati u različitim oblicima (slika 25). Na pH nižim od 5 pretežno su prisutni kao Cu^{2+} , dok na višim pH precipitiraju u obliku $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Wan Nagh i Hanafiah, 2008), pa njihovo uklanjanje u tim uslovima nije posledica samo adsorpcije na izlužene repine rezance.



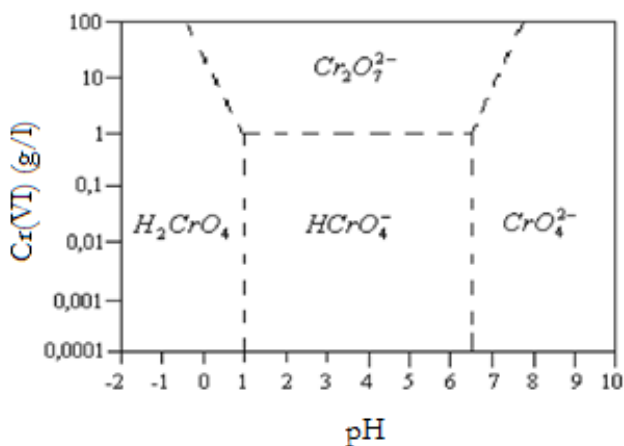
Slika 25. Oblici jona bakra i bakar hidroksida u zavisnosti od pH (Wang i Qin, 2005)

Wan Nagh i Hanafiah (2008) su ispitivanjem uticaja pH na adsorpciju jona bakra prahom lišća *Hevea brasiliensis* odsustvo adsorpcije na pH 2 objasnili odbojnim silama između Cu^{2+} i H_3O^+ jona koji okružuju adsorbent, dok se povećanjem pH vrednosti smanjuje broj hidronijum jona, pa se omogućava pristup jona bakra aktivnim mestima. Pored toga, povećanje pH može uzrokovati da neke funkcionalne grupe poput amino, hidroksilnih i karboksilnih dobiju negativno naelektrisanje i tako privuku jone bakra. Isto objašnjenje o smanjenju pozitivnog naelektrisanja površine i kompeticiji protona i jona metala dali su i Reddad i sar. (2002a) za adsorpciju jona bakra izluženim rezancima šećerne repe koji su takođe od svih ispitanih jona pokazali najveći afinitet prema jonima bakra, pa bi se dalo pretpostaviti da se ovo objašnjenje može primeniti i na ovde prikazane rezultate.

Adsorpcija jona Cd^{2+} je vrlo slaba u celom opsegu ispitanih pH vrednosti. Količina vezanih jona je svega 0,40 mg/g. Reddad i sar. (2002) su takođe došli do saznanja da izluženi rezanci šećerne repe imaju slabiji afinitet prema ovim jonima u odnosu na druge ispitane jonske vrste.

Efikasnost adsorpcije jona Ni^{2+} je viša od efikasnosti adsorpcije jona Cd^{2+} , ali niža od efikasnosti jona Cu^{2+} i blago se povećava sa povećanjem pH do vrednosti 5. U toj tački se postiže maksimum adsorpcije koji neznatno varira sa daljim povećanjem pH. Makimalni adsorpcioni kapacitet jona Ni^{2+} pri početnoj koncentraciji od oko 50 mg/l je postignut na pH 5 i iznosi 2,12 mg/l.

Joni hroma se u vodenim rastvorima mogu naći u više oblika u zavisnosti od njihove koncentracije i pH vrednosti rastvora (slika 26). U opsegu pH od 2 do 6 hrom je obliku HCrO_4^- ili $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Miretzky i Cirelli, 2010), a adsorpcija slabih anjona se zasniva na formiranju kompleksa sa protonizovanom aktivnim grupama na površini adsorbenta pri čemu se javlja veliki afinitet prema negativno naelektrisanim jonima u vodi, pa je i efikasnost adsorpcije ovih jona veća na nižim pH vrednostima. Kako se pH vrednost povećava koncentracija H^+ jona se smanjuje, a površina adsorbenta postaje negativno naelektrisana što može sprečiti vezivanje jona hroma. Zbog toga može doći do smanjenja adsorpcije jona hroma pri višim pH vrednostima (Blázquez i sar., 2009).



Slika 26. Oblici jona hroma u zavisnosti od pH
(Duranoğlu i Beker, 2015)

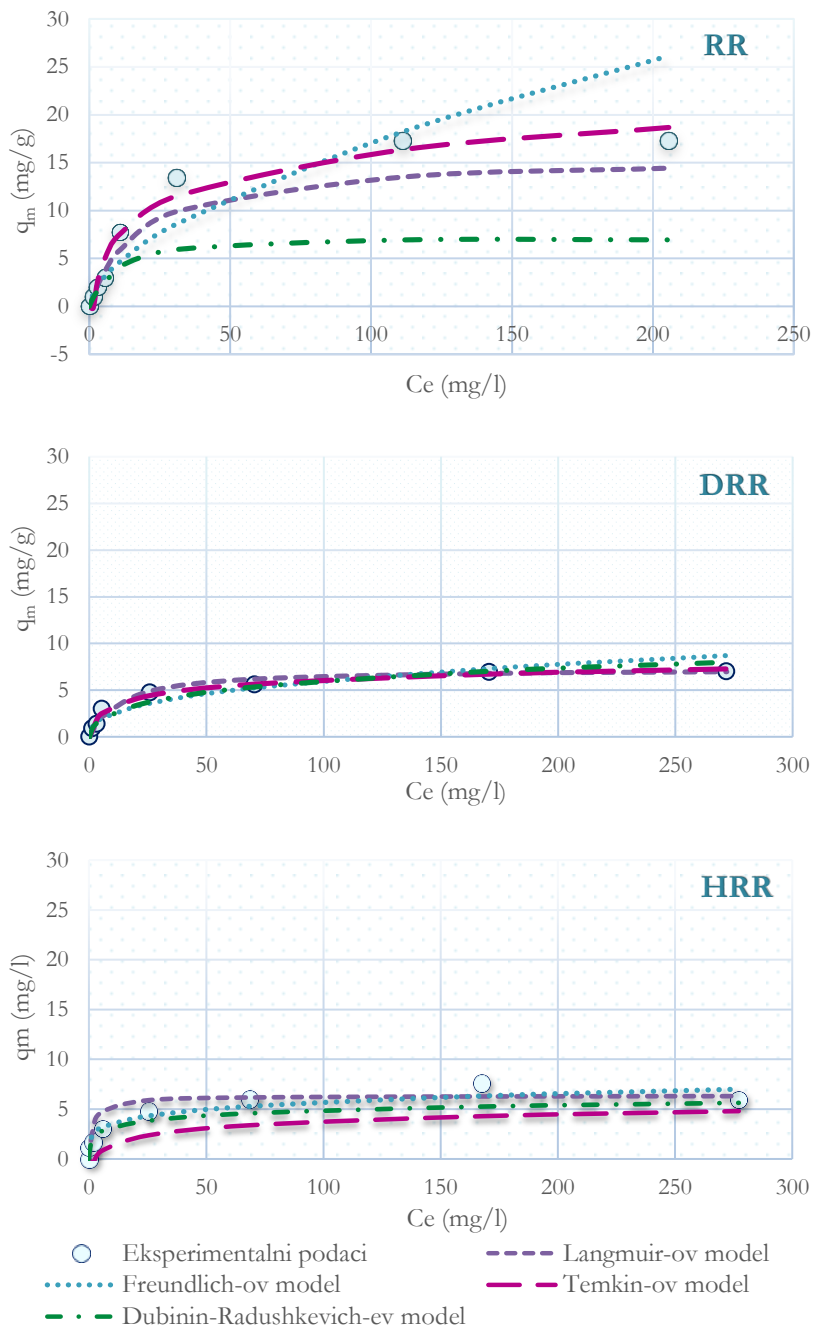
U ovde predstavljenim ogledima, joni hroma se najefikasnije uklanjaju na najnižem pH (pH 1), 59,8%. Sa smanjenjem kiselosti rastvora smanjuje se efikasnost procesa i već na pH 2 iznosi 32,2%. Sa daljim povećanjem pH vrednosti smanjuje se i efikasnost, a svoj minimum dostiže na pH 4, dok na pH 5 i 6 ima izvesnu malu vrednost.

Reddad i sar. (2002) su u svojim istraživanjima objavili sledeći redosled efikasnosti vezivanja jona izluženim repinim reznacima na pH 5: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} \sim Zn^{2+} > Ni^{2+}$, dok su rezultati ovde prikazanih ispitivanja na pH 5 dali sledeći redosled: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} \sim Cr^{6+}$. Iako se radi o istoj vrsti adsorbenta, mora se uzeti u obzir da je to biološki materijal čija se struktura i sastav mogu razlikovati u zavisnosti od uslova uzgoja ili tehnološkog procesa proizvodnje šećera, koji mogu uzrokovati različite adsorpcione karakteristike.

Sva ispitivanja adsorpcionih karakteristika izluženih repinih reznaca izvedena su adsorpcijom jona bakra kao karakterističnog predstavnika katjona, dok su neka značajnija ispitivanja izvedena i sa jonima hroma, koji se u vodenim rastvorima nalaze u obliku anjona. Zbog vidljivog stvaranja hidroksida bakra već pri pH vrednosti 5 za dalja utvrđivanja adsorpcionih karakteristika izluženih repinih reznaca za jone bakra eksperimenti su izvođeni pri pH vrednosti 4. Za jone hroma je izabrana vrednost 2, iako se mnogo bolji kapacitet ostvaruje pri pH vrednosti 1, ali uz veći utrošak kiseline za postizanje tako niskog pH.

3.3.3. Adsorpcione izoterme

Kvantifikovanje interakcija adsorbent – adsorbat je vrlo važno za potencijalnu primenu nekog adsorbenta. Poređenje kapaciteta različitih biosorbenata izvodi se na osnovu šaržnih ogleda adsorpcije, a dobijeni podaci se primenjuju na različite modele adsorpcionih izotermi kako bi se dobio jasniji uvid u sam proces i odredio maksimalni kapacitet biosorbenta za dati polutant. Na slici 27 prikazani su eksperimentalni podaci i računski dobijene krive adsorpcionih izotermi dobijenih primenom različitih modela za adsorpciju jona bakra netretiranim, depektiniranim i hidrolizovanim izluženim rezancima šećerne repe.



Slika 27. Adsorpcijske izoterme za adsorpciju jona bakra netretiranim (RR), depektiniranim (DRR) i hidrolizovanim (HRR) izluženim rezancima šećerne repe

Ova ispitivanja su izvedena ogledima šaržne adsorpcije, kao što je opisano u poglavlju 2.2.1., iz rastvora jona bakra različitih početnih koncentracija (5, 10, 20, 50, 100, 200 i 300 mg/l) pri pH 4. Vreme kontakta je iznosilo 90 minuta.

Adsorpcioni kapacitet netretiranih izluženih repinih rezanaca za jone bakra je mnogo viši u odnosu na kapacitet tretiranih, što je i razumljivo sa obzirom na promene strukture kroz koje ovi materijali prolaze u procesu pripreme za proizvodnju bioetanola. Iako se izluženi rezanci podvrgavaju različitim tretmanima (kiselom, u procesu predtretmana, i dejstvu enzima, tokom hidrolize) kojima se uklanjaju i razlažu njihovi različiti konstituenti, tretirani oblici rezanaca imaju približne vrednosti adsorpcionog kapaciteta. Na eksperimentalne rezultate primenjeni su Langmuir-ov, Freundlich-ov, Temkin-ov i Dubinin-Radushkevich-ev model adsorpcionih izoterma, a vrednosti parametara, date u tabeli 16, izračunate su preko linearizovanih oblika jednačina. Kako bi se utvrdilo koji model najbolje opisuje adsorpciju jona bakra razmatrani su linearni koeficijent determinacije (R^2) i nelinearni hi-kvadrat test (χ^2).

Vrednost R^2 pokazuje da ovaj proces za sva tri adsorbenta najbolje opisuje Langmuir-ova izoterma, dok Freundlich-ov model pokazuje najlošije slaganje osim za adsorpciju hidrolizovanim rezancima. Pored koeficijenta determinacije koji se odnosi na povezanost eksperimentalnih podataka i linearizovanih oblika izoterma, izračunat je i $R^2_{qe-grac}$, koji se odnosi na povezanost eksperimentalnih i računski dobijenih vrednosti kapaciteta adsorpcije za svaki primenjeni model. Ovaj koeficijent determinacije pokazuje vrlo dobro slaganje rezultata ($R^2_{qe-grac} = 0,98$) kod netretiranih i depektiniranih rezanaca za Langmuir-ov model (kod hidrolizovanih nešto lošije, $R^2_{qe-grac} = 0,85$), kao i za Temkin-ov model kod netretiranih i hidrolizovanih rezanaca, dok je za depektinirane rezance manji, $R^2_{qe-grac} = 0,87$.

Kada je reč o χ^2 , ovaj parametar će imati malu vrednost ako su rezultati dobijeni modelom slični eksperimentalnim, a veliku ako se značajno razlikuju. Na osnovu njegovih vrednosti (tabela 16) vidi se da za Langmuir-ov model ima najmanju vrednost u slučaju primene depektiniranih rezanaca kao adsorbata, za koje je i R^2 najveći, a najveći za hidrolizovane, kod kojih je i R^2 pokazao najlošije slaganje. Takođe, i u slučaju Freundlich-ovog modela, vrednosti χ^2 pokazuju isto slaganje rezultata kao i R^2 , dok to nije slučaj sa druga dva primenjena modela.

Slaganje eksperimentalnih podataka sa Temkin-ovim modelom znači da je adsorpcija na hidrolizovanim rezancima najverovatnije rezultat hemijskog vezivanja adsorbata i, ako se izuzmu ekstremno niske koncentracije, da entalpija procesa (koja je funkcija temperature) svih molekula u sloju opada linearno sa pokrivenošću površine, a ne logaritamski, kao što je slučaj kod Freundlich-ovog modela (Foo i

Hameed, 2010; Šćiban, 2013). Računski dobijene vrednosti kapaciteta adsorpcije repinim rezancima po Temkin-ovom modelu za niže primenjene koncentracije rastvora jona bakra su negativne, tako da hi-kvadrat test u tim slučajevima nije primenjivan. To je potvrda da Temkon-ov model ne opsuje dobro adsorpciju jona bakra na ispitivane adsorbente, te da primena matematičkih modela na realne sisteme nije uvek moguća.

Tabela 16. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona bakra

<i>Model</i>	<i>Parametar</i>	<i>Netretirani</i>	<i>Depektinirani</i>	<i>Hidrolizovani</i>
<i>Langmuir</i>	q_m (mg/g)	19,68	7,33	6,35
	K_L (l/mg)	0,0439	0,0793	0,5176
	R^2	0,9924	0,9980	0,9817
	χ^2	3,57	0,43	24,33
<i>Freundlich</i>	n	1,7013	2,6731	4,9480
	K_F	1,1423	1,0728	2,2465
	R^2	0,9036	0,9037	0,9187
	χ^2	7,84	1,29	0,84
<i>Temkin</i>	b	41 242	130 274	241 391
	A_T (l/mmol)	42,75	101,93	4866
	R^2	0,9610	0,9829	0,8158
	χ^2	-	0,24	8,97
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	q_m (mg/g)	80,86	16,57	8,11
	A_D	$6 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$
	R^2	0,9434	0,9399	0,8647
	χ^2	43,5	0,93	2,69

Dubinin-Radushkevich-ev model je pokazao dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima za netretirane i depektinirane rezance (ali ipak lošije u odnosu na Langmuir-ov model), dok za hidrolizovane daje lošije slaganje nego sa druga dva adsorbenta.

Parametri R^2 i χ^2 su pokazali dobro opisivanje adsorpcije jona bakra modifikovanom pšeničnom slamom sa Langmuirovim izotermom (Han i sar., 2010). Slaganje rezultata sa Langmuir-ovim modelom pretpostavlja da se joni bakra vezuju formirajući samo jedan sloj na površini adsorbenta i da je ta površina homogena. Bilal i sar. (2013) su svojim preglednim radom obuhvatili mnoga istraživanja biosorpcije lignoceluloznim materijalima koja su pokazala da se uklanjanje bakra vrlo često najbolje opisuje Langmuir-ovim modelom, a prema vrednostima maksimalnih kapaciteta adsorpcije datih u ovom i mnogim drugim preglednim radovima (Miretzky i Fernandez Cirelli, 2010; Ablali i sar., 2014; Gautam i sar., 2014; Gupta i sar., 2015), može se zaključiti da su vrednosti dobijene za repine rezance u opsegu karakterističnom za ovu grupu biosorbenata. Reddad i sar. (2002) su primenom Langmuir-ove izoterme na podatke o adsorpciji jona bakra netretiranim repinim rezancima dobili maksimalni kapacitet od 21,16 mg/g, dok su saponifikovani i rezanci tretirani bazom vezali veće količine bakra (36,22 i 28,59 mg/g, respektivno) (Reddad i sar., 2002b). Poznato je da se mnogi adsorbenti uspešno podgvrjavaju različitim tretmanima u cilju poboljšanja adsorpcionih sposobnosti. Kao što se može videti na osnovu količine vezanih jona netretiranih i rezancima iz procesa proizvodnje bioetanol (tabela 16) ovde to nije slučaj. Važno je naglasiti da se procesi depektinacije i hidrolize ne izvode sa ciljem poboljšanja adsorpcionih karakteristika polaznog materijala, već predstavljaju sastavni deo drugog procesa u kojem iz izluženih repinih rezanaca nastaje proizvod visoke vrednosti (pektin ili bioetanol), a ispitivani adsorbenti zaostaju kao otpad. I pored toga što je njihov kapacitet adsorpcije manji 2,5 odnosno 3 puta, u odnosu na netretirane rezance ne mogu se zanemariti kao adsorbenti. Njihovom primenom u ove svrhe ostvaruje se višestruka uzastopna primena polazne sirovine iz koje nastaju, i povećava ekonomska isplativost njenog uzgoja i prerade.

Na vrednost adsorpcionog kapaciteta netretiranih, ali i tretiranih izluženih repinih rezanaca, može imati uticaj proces zapažen kod lignoceluloznih materijala, a koji se naziva hornifikacija. Ovaj fenomen predstavlja fizičke i hemijske promene koje se javljaju u vlaknima celuloze, a odnose se na očvršćivanje polimerne strukture usled sušenja (Diniz i sar., 2004). Tokom ovog procesa dolazi do aglomeracije celuloze formiranjem vodoničnih veza između amorfnih delova celuloznih vlakana zbog uklanjanja vode i one se ne mogu raskinuti ponovnim kvašenjem. Postoji i

pretpostavka da je hornifikacija posledica formiranja laktonskog mosta (Heijnesson-Hultén i sar., 2013). Kod adsorbenata ispitivanih u ovom radu, Boehm-ovom titracijom je utvrđeno da depektinirani rezanci sadrže mnogo manje laktonskih grupa u odnosu na netretirane, dok ih hidrolizovani imaju zanemarljivo malo. Uzimajući u obzir pretpostavku o uzroku hornifikacije iznetu u radu Heijnesson-Hultén i sar. (2013), sadržaj laktonskih grupa u ispitivanim adsorbentima i uslove sušenja nakon procesa depektinacije i hirolize (40°C-50°C), može se pretpostaviti da se hornifikacija u određenoj meri odigrala u tretiranim adsorbentima. U svakom slučaju, ova pojava može dovesti do ireverzibilnog zatvaranja nanopora u celuloznim vlaknima i indirektno uticati na raspodelu veličina pora, smanjenje specifične površine vlakana i elastičnost ćelijskog zida (Heijnesson-Hultén i sar., 2013). Zatvaranje malih pora i povećanje veličine agregata dovodi do smanjenja dostupne površine (Palme i sar., 2014), tako da posledica ovog fenomena može biti i smanjenje adsorpcionog kapaciteta lignoceluloznih materijala.

Na osnovu eksperimentalnih podataka za adsorpcione izoterme može se steći uvid u favorizovanost (povoljnost) adsorpcije nekog adsorbata određenim adsorbentom, i to izračunavanjem bezdimenzionog separacionog faktora koji se naziva parametar ravnoteže, R_L , a karakterističan je za Langmuir-ov model (Foo i Hameed, 2010):

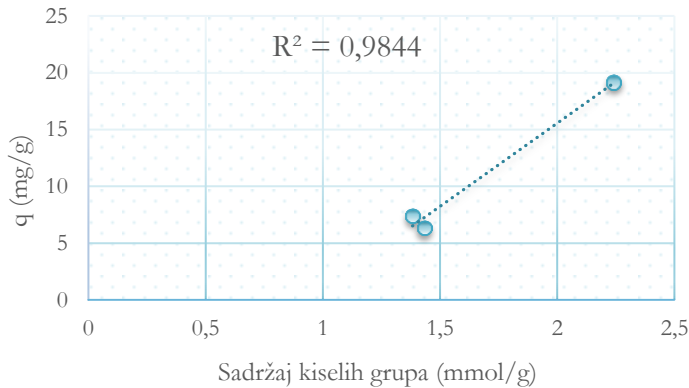
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (24)$$

gde je C_0 početna koncentracija adsorbata.

Vrednost ovog parametra ukazuje na povoljnost adsorpcije: kada je $R_L > 1$ adsorpcija je nepovoljna, linearna (proporcionalna) kada je $R_L = 1$, favorizovana kada je $0 < R_L < 1$, a ireverzibilna kada je $R_L < 0$ (Šćiban, 2013). Za sva tri ispitana adsorbenta vrednost ovog parametra se kreće između 0 i 1, što ukazuje na favorizovanost adsorpcije bakra izluženim repinim rezanicima i njihovim tretiranim oblicima. Akar i sar. (2013) i Malekbala i sar. (2012) su utvrdili favorizovanost adsorpcije boja iz vode repinim rezanicima.

Ukoliko se u obzir uzme sadržaj kiselih grupa, određen Boehm-ovom titracijom (poglavlje 3.2.3., tabela 15), može se videti da je on najmanji za depektinirane rezance, što se slaže sa vrednostima eksperimentalno dobijenih podataka za kapacitet adsorpcije jona bakra. Zavisnost maksimalnog kapaciteta po Langmuir-ovom modelu (q_m) i ukupnog broja kiselih grupa (slika 28) dala je visok koeficijent korelacije

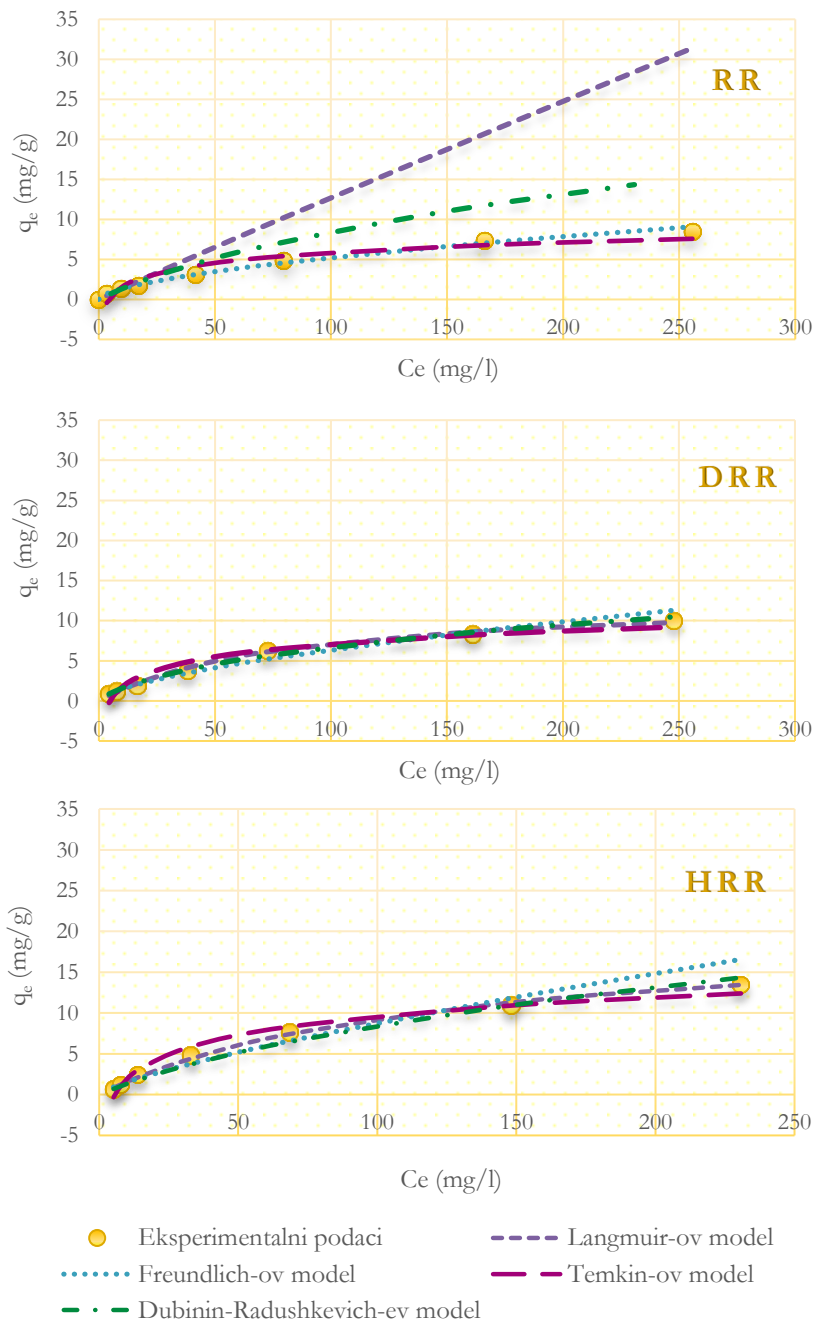
(0,9844). To ukazuje na to da adsorpcija zavisi od broja ovih grupa na površini adsorbenta. Zavisnost eksperimentalno dobijenih vrednosti q od broja kiselih grupa daje još bolji koeficijent determinacije, čak 0,9994.



Slika 28. Zavisnost kapaciteta adsorpcije od ukupnog broja kiselih grupa na površini adsorbenta

Eksperimentalno dobijene vrednosti kapaciteta adsorpcije ispitanih adsorbenata imaju potpuno drugačiji trend za jone šestovalentnog hroma (slika 29) koji su adsorbovani iz rastvora različitih početnih koncentracija (5, 10, 20, 50, 100, 200 i 300 mg/l) pri pH 2 tokom 90 min.

Najveći kapacitet pokazali su hidrolizovani, a najmanji netretirani izluženi repini rezanci. Maksimalna količina adsorbovanih jona prema Langmuir-ovom modelu (tabela 17) je veća nego za jone bakra, osim za netretirane rezance. Prema pregledu koji su napravili Nguyen i sar. (2013) adsorpcioni kapaciteti različitih biosorbenata se kreću od nižih (oko 8 mg/g) do relativno visokih vrednosti, od oko 165 mg/g. Mahmood-ul-Hassan i sar. (2015) su primenili Langmuir-ovu izotermu na adsorpciju jona hroma netretiranom i modifikovanom korom banane, klipom kukuruza i glavom suncokreta, te dobili visoke koeficijente determinacije, za pojedine adsorbente čak 1, dok se kapacitet adsorpcije kretao od 6,8 do 34,9 mg/g.



Slika 29. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona hroma netretiranim (RR), depektiniranim (DRR) i hidrolizovanim (HRR) izluženim rezancima šećerne repe

Tabela 17. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona hroma

<i>Model</i>	<i>Parametar</i>	<i>Netretirani</i>	<i>Depektinirani</i>	<i>Hidrolizovani</i>
<i>Langmuir</i>	q_m (mg/g)	10,79	13,02	20,45
	K_L (l/mg)	0,0126	0,0123	0,0083
	R^2	0,9624	0,9818	0,9682
	χ^2	29,5	0,157	0,146
<i>Freundlich</i>	n	1,6906	1,5835	1,3148
	K_f	0,3421	0,3476	0,2642
	R^2	0,9961	0,9887	0,9646
	χ^2	0,08	0,39	1,31
<i>Temkin</i>	b	68,78	54,96	38,17
	A_T (l/mmol)	11,91	10,92	9,09
	R^2	0,9184	0,9502	0,9730
	χ^2	-	-	-
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	q_m (mg/g)	25,36	35,30	71,33
	A_D	$7 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-9}$
	R^2	0,9929	0,9925	0,9848
	χ^2	4,38	0,15	0,90

Jasno je da ovakvom ponašanju izluženih repinih rezanaca doprinosi promena strukture, ali i sam adsorbat koji je u ovim uslovima u obliku anjona ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) koji se vezuje pri niskim pH vrednostima na protonovane funkcionalne grupe (Blázquez i sar., 2009). Amino grupe (-NH-, -N<, -NH₂) su ispod pH 10,4 protonovane i vezuju anjonski šestovalentni hrom elektrostatičkim privlačenjem (Deng i Ting, 2005). FTIR metodom je utvrđeno da su na površini repinih rezanaca prisutne amino grupe, a čiji pikovi nisu vidljivi na FTIR spektrima posle adsorpcije, tako da se može pretpostaviti da upravo ove grupe imaju ulogu u vezivanju jona hroma.

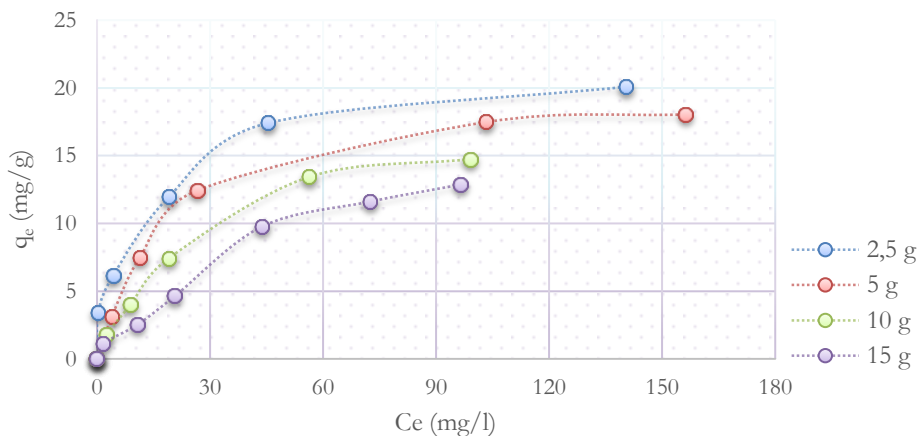
Adsorpcija jona hroma se najbolje opisuje Dubinin-Radushkevich-evim i Freundlich-ovim modelom, dok za tu adsorpciju Temkin-ov model daje najniže

vrednosti koeficijenta determinacije za sve ispitane adsorbente (tabela 17). Kod Temkin-ovog modela χ^2 test nije primenjivan iz istog razloga kao i kod adsorpcije jona bakra. Najbolje slaganje eksperimentalnih i računski dobijenih vrednosti kapaciteta adsorpcije postignuto je za netretirane i depektinirane rezance primenom Dubinin-Radishkevich-eve jednačine ($R^2_{qe-grac} = 0,9970$ i $R^2_{qe-grac} = 0,9919$ sledstveno), pa se prema pretpostavkama ovog modela može zaključiti da površina adsorbenata nije homogena za jone hroma, odnosno da se oni vezuju za više vrsta funkcionalnih grupa. Parametar χ^2 je u skladu sa vrednostima R^2 samo za Freundlich-ov model. Parametar R_L , koji se za sve repine rezance kreće u intervalu od 0 do 1, ukazuje na favorizovanost adsorpcije.

Freundlich-ova izoterma pokazuje dosta dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima adsorpcije šestovalentnog hroma ispitivanim adsorbentima. To je empirijski model koji opisuje adsorpciju na heterogenoj površini (površine koje imaju mesta vezivanja različitih afiniteta) (Gadd, 2009). K_F je parametar koji se odnosi na kapacitet vezivanja adsorbata. Vrednost konstante n ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbatu. Za sva tri adsorbenta ova konstanta ima vrednost nešto veću od 1, što prema Wan Nagh i sar. (2008) ukazuje na favorizovanost adsorpcije. Neki autori navode parametar $1/n$ kao faktor heterogenosti i što je manja njegova vrednost, veća je heterogenost (Gadd, 2009). U slučaju adsorpcije jona hroma izluženim rezancima šećerne repe i njihovim tretiranim oblicima, $1/n$ ima vrednosti manje od 1 (0,59 – 0,76), pa se može pretpostaviti da je njihova površina ima veliku heterogenost.

3.3.4. Uticaj doze adsorbenta na proces adsorpcije

Prilikom primene adsorbenta vrlo je važno sa ekonomskog, ali i sa stanovišta tehničkog izvođenja procesa, odrediti u kojoj količini se adsorbent primenjuje. Naravno, optimalna količina adsorbenta zavisi od uslova u kojima se vrši adsorpcija. Kako bi se odredila odgovarajuća količina izluženih repinih rezanaca, u šaržnim ogledima adsorpcije jona bakra primenjene su doze netretiranih repinih rezanaca od 2,5, 5, 10 i 15 g/l u rastvorima početnih koncentracija jona 10, 20, 50, 100, 200 i 250 mg/l pH vrednosti 4. Rezultati su prikazani na slici 30.



Slika 30. Zavisnost količine adsorbovanih jona bakra (q) od koncentracije preostalih jona u rastvoru (C) u ravnoteži pri različitim dozama adsorbenta

Pri višim koncentracijama jona metala i manjim količinama adsorbenta zauzima se veći broj aktivnih mesta, pa je i kapacitet adsorpcije u tim slučajevima veći, ali je efikasnost procesa manja. Zbog toga je u ovom slučaju proces bolje posmatrati preko vrednosti adsorpcionog kapaciteta. Pri primeni doze od 2,5 g/l ostvaruje se kapacitet adsorpcije od 20 mg/g, dok se sa šest puta većom dozom postiže kapacitet od 12,8 mg/g. Slično ponašanje primetili su i drugi autori (Vadivelan i sar., 2005; Ofomaja i sar., 2009; Albadarin i sar., 2012). Usled velikog broja raspoloživih aktivnih mesta, pri većem odnosu adsorbenta i adsorbata na površini adsorbenta se odvija brza površinska adsorpcija (na najpovoljnijim mestima adsorpcije) koja dovodi do nižih koncentracija u rastvoru nego u slučaju kada je ovaj odnos manji. Smanjenje kapaciteta adsorpcije (mg/g) sa povećanjem količine primenjenog adsorbenta se

javlja zbog povećanja površine dostupne za vezivanje iste količine adsorbata, tako da se adsorbovati manja količina jona bakra po jedinici mase adsorbenta.

Uprkos tome, maksimalni adsorpcioni kapacitet (tabela 18) određen po Langmuir-ovom modelu za dozu od 2,5 g/l iznosi 21,19 mg/g, dok za najvišu dozu adsorbenta (15 g/l) iznosi 32,68 mg/g. U ovom slučaju porast kapaciteta može biti posledica slabog slaganja eksperimentalnih podataka sa primenjenim modelom, što dovodi do greške u rezultatima. Adsorpcija jona bakra različitim količinama netretiranih repinih rezanaca pokazuje bolje slaganje sa Langmuir-ovim modelom za sve doze, osim za 15 mg/l, koja pokazuje bolje slaganje sa Freundlich-ovim modelom.

Tabela 18. Vrednosti parametara Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela za adsorpciju jona bakra različitim količinama izluženih repinih rezanaca

<i>Doza (mg/l)</i>	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	<i>q_m (mg/g)</i>	<i>K_L (l/mg)</i>	<i>R²</i>	<i>K_f</i>	<i>n</i>	<i>R²</i>
2,5	21,19	0,110	0,993	4,56	3,24	0,974
5	19,57	0,075	0,987	2,08	2,16	0,919
10	19,34	0,034	0,990	1,09	1,67	0,979
15	32,68	0,008	0,815	0,73	1,57	0,964

3.3.5. Kinetika adsorpcije

Ispitivanja kinetike su vrlo značajna, jer daju informacije o mogućim mehanizmima adsorpcije, omogućavaju razumevanje dinamike procesa, primenjuju se za razvoj adsorbenata za primenu na industrijskom nivou i pomažu pri formiranju odgovarajućeg matematičkog modela kojim se opisuje sam proces (Gupta i Bhattacharyya, 2011). Ranije je navedeno da se proces adsorpcije sastoji od više koraka, pri čemu se svaki od njih odigrava različitom brzinom, a najsporiji predstavlja ograničavajući korak procesa. Brzina adsorpcije se određuje kinetičkim ispitivanjima, odnosno dovođenjem adsorbenta u kontakt sa adsorbatom u toku različitih vremenskih perioda. Primenom različitih kinetičkih i difuzionih modela na

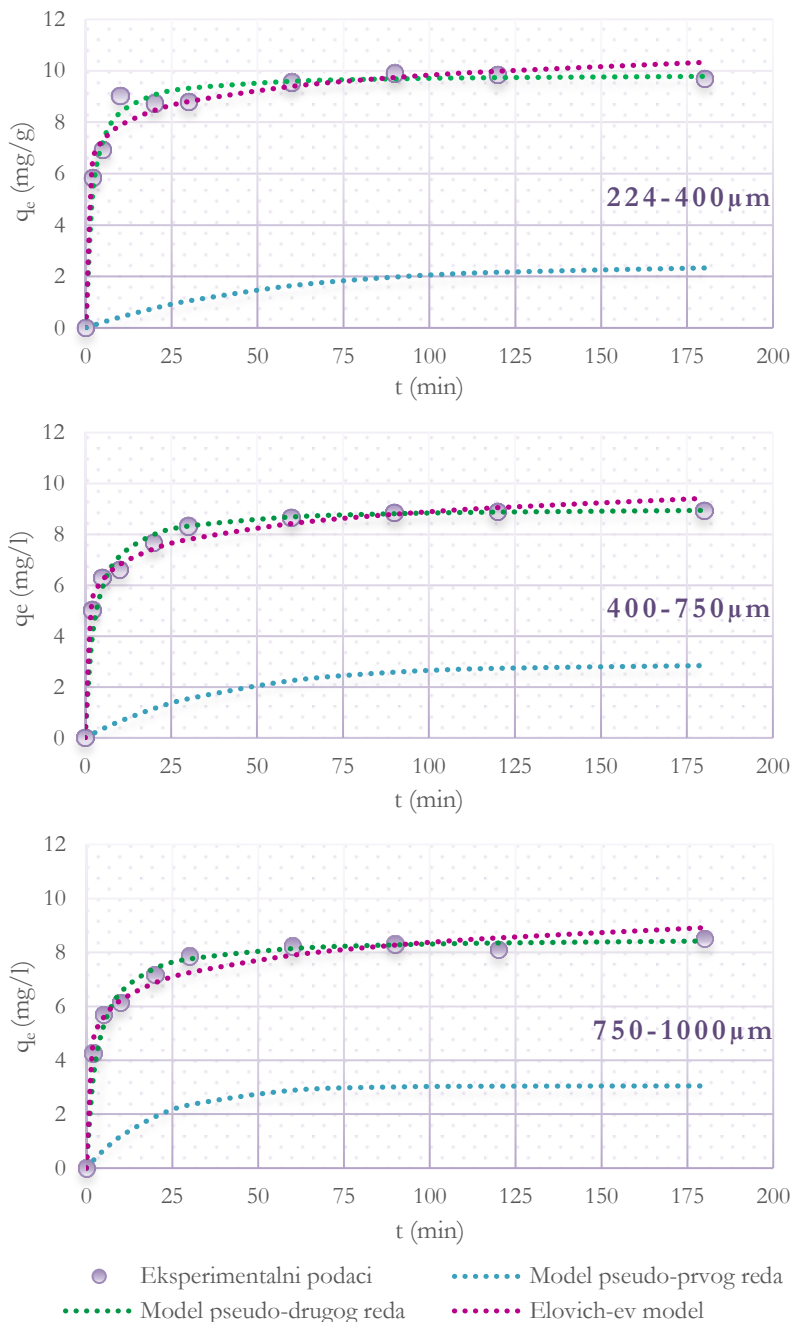
dobijene podatke može se pretpostaviti koji je ograničavajući korak adsorpcije, kao i njene brzine.

Različiti kinetički modeli su primenjeni na eksperimentalne podatke za kinetiku adsorpcije jona bakra netretiranim izluženim repinim rezancima različitih veličina čestica (224 – 400, 400 – 750 i 750 – 1000 μm), koji su prikazani na slici 23 u poglavlju 3.3.1. Adsorbenti većih čestica su uzeti u obzir zbog većeg otpora difuzije unutar pora, pa se pretpostavlja da se adsorpcija na njima uglavnom vrši na površini čestica. Rezultati su analizirani primenom linearizovanih oblika kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovich-evog modela, te modela unutarčestične difuzije i Boyd-ovog modela, kako bi se stekao bolji uvid u sam mehanizam adsorpcije. Vrednosti parametara kinetičkih modela dati su u tabeli 19.

Tabela 19. Vrednosti konstanti za primenjene kinetičke modele

<i>Model</i>	<i>Parametar</i>	<i>Veličina čestica (μm)</i>		
		<i>224-400</i>	<i>400-750</i>	<i>750-1000</i>
<i>Pseudo-prvi red</i>	<i>q_e (mg/g)</i>	2,41	2,87	3,05
	<i>k (1/min)</i>	0,0191	0,0256	0,0212
	<i>R^2</i>	0,6055	0,8523	0,8131
<i>Pseudo-drugi red</i>	<i>q_e (mg/g)</i>	9,88	9,08	8,56
	<i>k (g/mg·min)</i>	0,0562	0,0405	0,0372
	<i>h (mg/g·min)</i>	5,48	3,34	2,73
<i>Elovich</i>	<i>R^2</i>	0,9995	0,9999	0,9993
	<i>β (g/mg)</i>	0,8490	0,9028	0,9305
	<i>α (mg/g·min)</i>	1255	208,5	86,7
	<i>R^2</i>	0,8468	0,9493	0,9332

Na slici 31 dat je grafički prikaz eksperimentalnih podataka i računski dobijenih krivih za modele pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovich-evog modela.



Slika 31. Eksperimentalni podaci i računski dobijene krive pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i Elovich-evog modela za čestice različitih veličina

Primenjeni kinetički modeli, osim modela pseudo-prvog reda, su pokazali dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima za sve frakcije. Međutim, vrlo visoka vrednost R^2 za jednačinu pseudo-drugog reda ukazuje na to da je ovaj model ipak bolji za opisivanje kinetike adsorpcije jona bakra od druga dva. On pretpostavlja da se na površini adsorbenta odigrava i adsorpcija i jonska izmena, a da je ograničavajući faktor brzine adsorpcije hemijsko vezivanje za aktivna mesta. Zhong i sar. (2012) navode da slaganje sa ovim modelom pretpostavlja da je vezivanje za aktivna mesta proporcionalno kvadratu broja slobodnih mesta. Adsorpcija jona bakra, kadmijuma, cinka i nikla ljuskom indijskog oraha takođe se najbolje opisuje modelom pseudo-drugog reda (Kumar i sar., 2012), kao i adsorpcija bakra lišćem drveta kamfora (Chen i sar., 2010). Kada su u pitanju izluženi rezanci šećerne repe kao adsorbenti, adsorpcija metilensko-plavog i safranina se takođe odvija prema ovom modelu (Malekbala i sar., 2012). Ako se neki proces adsorpcije odvija po modelu pseudo-drugog reda, koji je vrlo sličan zakonu brzine za hemijske reakcije, može se reći da se on uglavnom odvija jednostavnim hemijskim reakcijama između adsorbenta i adsorbata (Nethaji i sar., 2013). Vrednost konstante brzine adsorpcije, k , zavisi od uslova u kojima se odvija proces, kao što su pH, temperatura, početna koncentracija adsorbata i sl. (Plazinski i sar., 2009). Ovde prikazani rezultati se odnose na uticaj veličine čestica na kinetiku adsorpcije, a primenom modela pseudo-drugog reda, utvrđeno je da se k smanjuje sa porastom veličine čestica izluženih repinih rezanaca.

Iako je razvijen za opisivanje kinetike hemisorpcije gasa na čvrstom adsorbentu sa heterogenom površinom, Elovich-ev model se često primenjuje i za adsorpciju iz rastvora (Ho, 2006). Osnovna pretpostavka je da brzina adsorpcije opada eksponencijalno sa povećanjem količine adsorbovanog polutanta. Ovaj model je takođe pokazao dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima za sve veličine čestica adsorbenta. Početna brzina adsorpcije, α , se smanjuje sa porastom prečnika čestica adsorbenta usled veće dostupne površine i većeg broja aktivnih mesta za vezivanje, dok koeficijent desorpcije, β , raste.

Model pseudo-prvog reda pretpostavlja da se kinetika adsorpcije odvija kao reverzibilan proces koji se zasniva na kapacitetu adsorpcije. On je pokazao najlošije slaganje sa eksperimentalnim podacima, pa se može zaključiti da se kinetika odvija pre prema pretpostavkama druga dva modela.

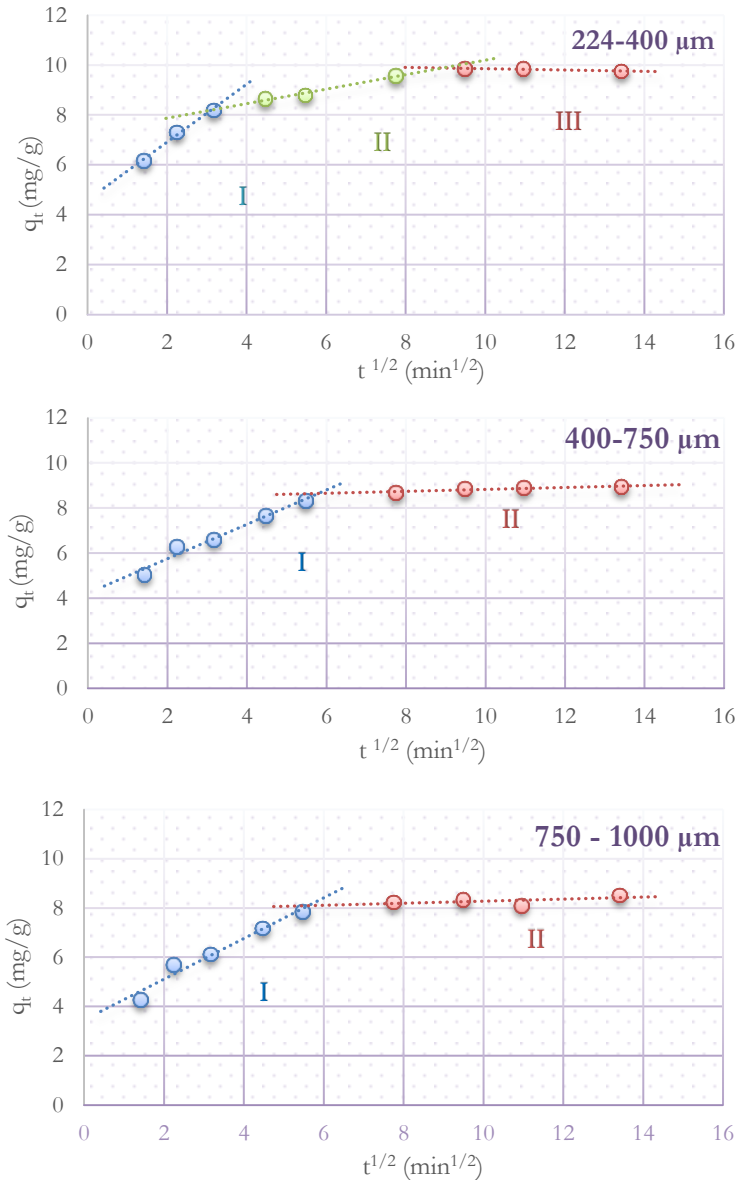
Ukoliko se uporede vrednosti ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta (q_e) izračunate prema modelu pseudo-drugog reda, može se zaključiti da je za adsorpciju jona metala najefikasnija frakcija sa najmanjom ispitanom veličinom čestica, 224 – 400 μm . Ovim česticama se vezuje veća količina jona zbog veće specifične površine

adsorbenta, a u tom slučaju je i manji otpor prenosu mase. Eksperimentalno dobijene vrednosti kapaciteta adsorpcije u ravnotežnom stanju (q_e) se dobro slažu sa računskim vrednostima dobijenim modelom pseudo-drugog reda, što je još jedna potvrda da je on odgovarajući za opis kinetike adsorpcije jona bakra ovim adsorbentom.

Kao što je ranije navedeno, adsorpcija jona metala iz rastvora na čvrsti adsorbent predstavlja višefazni proces prenosa mase koji uključuje prenos jona iz rastvora kroz hidrodinamički granični sloj tečnosti oko čestice adsorbenta, unutračestičnu difuziju kroz pore i adsorpciju na aktivna mesta. Poslednja faza je vrlo brza, pa se ne može smatrati korakom koji ograničava brzinu procesa. Prema tome, ograničavajući korak može biti difuzija kroz film tečnosti oko čestice, difuzija u pore ili kombinacija ova dva procesa (Albadarin i sar., 2012). Neto i sar. (2012) navode da uticaj sloja tečnosti oko čestice može biti dominantan u početnoj fazi adsorpcije, a brzina procesa, zatim, postepeno postaje ograničena difuzijom u pore, nakon što se spoljašnja površina zasiti adsorbatom. Kinetičkim modelima se ne može pojasniti mehanizam difuzije i odrediti koji je ograničavajući korak adsorpcije, pa su sa tim ciljem primenjeni model unutarčestične difuzije Weber-a i Morris-a (1963) i Boyd-ov model (1947).

Analiza eksperimentalnih podataka primenom modela Weber-a i Morris-a daje informacije o tome koja od faza adsorpcije utiče na njenu brzinu. U slučaju kada grafička zavisnost q od $t^{1/2}$ daje pravu koja prolazi kroz koordinatni početak, brzina adsorpcije zavisi samo od difuzije u pore čestica. Ukoliko na brzinu adsorpcije utiče još neka faza procesa (najčešće spoljašnja difuzija), tada prava neće prolaziti kroz koordinatni početak ili će ova zavisnost dati izlomljenu pravu liniju sa dva ili tri linearna dela. Uticaj difuzije kroz sloj tečnosti oko čestice na brzinu adsorpcije se ogleda u vrednosti odsečka dobijene prave – što je veći odsečak, veći je uticaj (Valderrama i sar., 2008; Ofomaja i sar., 2009), a vrednost odsečka daje uvid u debljinu ovog sloja (Malekbala i sar., 2012).

Grafička zavisnost q od $t^{1/2}$ (slika 32) dala je više linearnih zona tako da se može zaključiti da unutarčestična difuzija nije jedini ograničavajući korak procesa, te da sloj tečnosti oko čestice ima uticaj na brzinu adsorpcije. Pored toga, nijedna od dobijenih zona ne prolazi kroz koordinatni početak, što može biti posledica razlike u brzini prenosa mase u početnoj i krajnjoj fazi procesa adsorpcije. Neki autori smatraju da ovi linearni segmenti (zone) predstavljaju difuziju u pore sve manjih i manjih prečnika (Neto i sar., 2012).



Slika 32. Dijagram Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju jona bakra netretiranim izluženim rezancima šećerne repe različitih veličina čestica

Na osnovu te pretpostavke, ranije diskusije i samih rezultata, može se zaključiti da se difuzija u pore odvija samo na česticama izluženih repinih rezanaca najmanjeg prečnika, jer je kod kojih grafička zavisnost q_t od $t^{1/2}$ dala tri linearne zone.

Postojanje dve linearne zone, brzo zasićenje i pretpostavka da su unutrašnje pore većih čestica teško pristupačne navode na zaključak da se adsorpcija pri primeni adsorbenata sa većim česticama odvija samo na njihovoj površini i u makroporama (Šćiban i sar., 2015).

Drugi mogući uzrok ograničavanja brzine difuzije u pore može biti veličina čestice adsorbata. Jonski radijus bakra iznosi 69 pm (Wankasi i sar., 2006) i dovoljno je mali za difuziju u pore netretiranih i tretiranih izluženih repinih rezanaca. Međutim, ovi joni su u vodenom rastvoru hidratizovani. Zbog velike entalpije hidratacije, Cu^{2+} joni su najstabilnije valentno stanje bakra u vodenim rastvorima i postoje u obliku katojskih kompleksa $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$ na $\text{pH} \leq 6$, kao što je već navedeno (Wiberg i Wiberg, 2001; Chen i sar., 2014). U ovde prikazanim ispitivanjima primenjeni su rastvori sa jonima bakra u ovom obliku (pH 4).

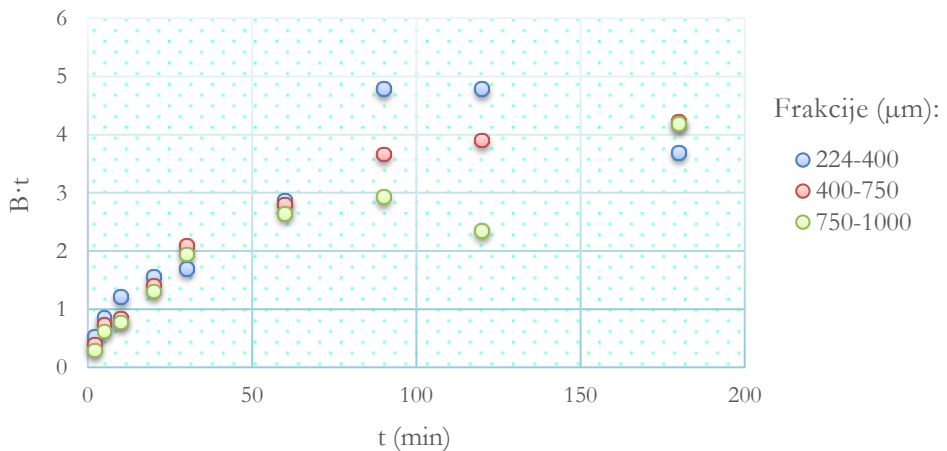
Nagib linearnih segmenata, koji predstavlja konstantu brzine difuzije k , sugeriše da je brzina difuzije u pore adsorbenta najveća za čestice sa najmanjim prečnikom (tabela 20). Prva faza procesa predstavlja brzu adsorpciju (zona I), jer se tokom prvih desetak minuta procesa veže najveća količina jona na spoljašnju površinu adsorbenta. Sa slike 32 se može videti da je prva faza mnogo brža od druge (zona II) koju odlikuje smanjenje brzine procesa usled smanjene koncentracije adsorbata u rastvoru i postepene difuzije u pore adsorbenta (zona III). Konstanta k je manja kod čestica većeg prečnika, što se može objasniti slabom pristupačnošću unutrašnje površine pora većih čestica. Lakshmi i sar. (2009) su primenili isti model na rezultate ispitivanja kinetike adsorpcije boje indigo karmin na pepeo ljuske pirinča, koja je okarakterizovana kao mezoporoza. Pri početnoj koncentraciji adsorbata od 50 mg/l dobili su jednu linearnu zonu na grafiku zavisnosti q od $t^{1/2}$, koju su pripisali difuziji u mezopore kao koraku koji ograničava brzinu adsorpcije.

Tabela 20. Vrednosti konstanti za model Weber-a i Morris-a za adsorpciju jona bakra netretiranim repinim rezancima različitih veličina čestica

Veličina čestica (μm)	k_1	C_1	R_1^2	k_2	C_2	R_2^2	k_3	C_3	R_3^2
224-400	1,159	4,590	0,989	0,290	7,290	0,980	-0,026	10,113	0,863
400-750	0,763	4,222	0,967	0,043	8,396	0,768	-	-	-
750-1000	0,826	3,455	0,961	0,042	7,859	0,321	-	-	-

Utvrđivanje ograničavajućeg koraka adsorpcije ima praktični značaj za unapređenje procesa adsorpcije. Ukoliko je ograničavajući korak difuzija kroz film tečnosti tada je potrebno obezbediti bolje mešanje, a ako je limitirajući korak difuzija u pore onda bi se trebale koristiti sitnije čestice adsorbenta (Viegas i sar., 2014). Kako je prema Weber-Morris-ovom modelu utvrđeno da se adsorpcija jona bakra odvija u više faza, primenom Boyd-ovog modela (Boyd, 1947) može se odrediti da li je ograničavajući korak difuzija jona kroz film tečnosti oko čestice adsorbenta ili difuzija u pore. Ovim modelom se predviđa koji je korak zapravo najsporiji (Vadivelan i Kumar, 2005). Ukoliko je difuzija u pore ograničavajući korak, tada je grafička zavisnost $B \cdot t$ od vremena, t , prava linija koja prolazi kroz koordinatni početak. Ako je ova zavisnost nelinearna ili ne prolazi kroz koordinatni početak, tada brzinu adsorpcije ograničava spoljašnja difuzija.

Grafička zavisnost $B \cdot t$ od t , za netretirane izlužene rezance šećerne repe različitih veličina čestica prikazana je na slici 33.



Slika 33. Zavisnost $B \cdot t$ od vremena t , za različite veličine čestica netretiranih izluženih repinih rezanaca

Zavisnost $B \cdot t$ od t ni za jednu veličinu čestica ispitivanog adsorbenta nije linearna niti prolazi kroz koordinatni početak, što znači da je ograničavajući korak difuzija kroz film tečnosti oko čestice ili hemijska reakcija (Wan Nagh i sar., 2008; Viegas i sar., 2014). Albadarin i sar. (2012) su takođe dobili nelinearnu zavisnost za adsorpciju jona hroma na dolomitu. Linearizovali su podatke za početni period procesa i ustanovili da prava ne prolazi kroz koordinatni početak i zaključili da je spoljašnji prenos mase ograničavajući korak adsorpcije. Nelinearnu zavisnost je

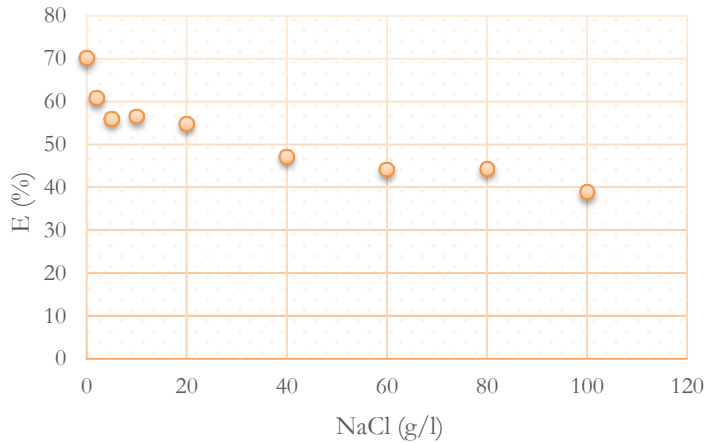
pokazala i adsorpcija bakra i nikla aktiviranom šljakom, ali polazi iz koordinatnog početka (Gupta, 1998). Wan Nagh i sar. (2008) su takođe linearizovali početni deo nelinearne zavisnosti $B \cdot t$ od t i dobijene vrednosti za B primenili za izračunavanje efektivnog koeficijenta difuzije, D_i . Ukoliko se za ovde prikazane nelinearne zavisnosti $B \cdot t$ od t , za adsorpciju jona bakra netretiranim izluženim repinim rezancima, linearizuju podaci za početni deo procesa i dobijene vrednosti nagiba, odnosno konstante B , primene za izračunavanje koeficijenta difuzije D_b , dobijaju se sledeće vrednosti: $4,3836 \cdot 10^{-6}$ za čestice veličine 224 – 400 μm , $1,2139 \cdot 10^{-5}$ za čestice veličine 400 – 750 μm i $3,1216 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ za čestice prečnika 750 – 1000 μm . Vrednost ovog parametra raste sa porastom veličine čestica. Gasser i sar. (2006) navode da koeficijent difuzije ima vrednost $10^{-11} - 10^{-13}$ ukoliko je difuzija u pore ograničavajući korak adsorpcije, a $10^{-6} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ako je difuzija kroz film oko tečnosti ograničavajući korak. Prema ovim podacima samo je u slučaju najsitnijih čestica repinih rezanaca difuzija kroz film tečnosti oko čestice ograničavajući korak procesa.

3.3.6. Uticaj jonske jačine na proces adsorpcije

Industrijski efluent, pored jona teških metala, često sadrže i jone drugih metala, kao što su Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} , koji mogu ometati adsorpciju ili učestvovati u njoj kao joni kompetentni jonima teških metala za aktivna mesta na površini biosorbenta. Prisustvo jona lakih metala, odnosno jonska jačina, je parametar koji igra važnu ulogu u uspostavljanju ravnoteže u rastvoru (Arief i sar., 2008). Jedna je od osobina rastvora koja utiče na afinitet između rastvorene supstance i vodene faze. Najčešće, povećanje jonske jačine rastvora dovodi do smanjenja efikasnosti adsorpcije kao posledice promene aktivnosti jona metala ili osobina dvostrukog električnog sloja. Teoretski, čvrste čestice i joni metala u rastvoru su okruženi dvostrukim električnim slojem zahvaljujući elektrostatičkim interakcijama. Ako se adsorpcija odvija elektrostatičkim privlačenjem onda će se ona smanjivati sa povećanjem jonske jačine. Upravo je smanjenje adsorpcije jona teških metala sa povećanjem koncentracije drugih prisutnih jona zapaženo kao opšti trend (Arief i sar., 2008). Neki neorganski anjoni, kao što su hloridi, mogu formirati komplekse (u slučaju hlorida – hloro-kompleksi) sa nekim jonima metala (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) i tako smanjiti količinu jona metala koji se mogu adsorbovati (Ahmaruzzaman, 2011; Fiol i sar., 2006).

Ispitivanje ove pojave se najčešće izvodi dodatkom različitih neorganskih jedinjenja (NaCl , NaNO_3 , KCl , MgCl_2 , CaCl_2) u vodeni rastvor jona teških metala

(Arief i sar., 2008). Uticaj jonske jačine na adsorpciju jona bakra netretiranim repnim rezancima, ispitan je dodatkom različitih količina NaCl (2, 5, 10, 20, 40, 60, 80 i 100 g/l) u model vodu sa jonima bakra (slika 34) početne koncentracije oko 50 mg/l i pH vrednosti 4.



Slika 34. Uticaj NaCl na kapacitet adsorpcije jona bakra

Povećanje koncentracije NaCl u rastvoru od 2 do 100 g/l uticalo je na smanjenje efikasnosti adsorpcije, sa 60,9 na 38,9%, dok je efikasnost procesa bez prisustva ovih jona 70,1%. Ukoliko se sadržaj jona prisutnih u rastvoru posmatra kao količina (mmol/l), tada se jasnije može videti njihov odnos. Početna količina jona bakra u rastvoru, koje je potrebno ukloniti adsorpcijom, iznosila je oko 0,7 mmol/l, dok se dodata količina jona natrijuma povećavala sa 34 mmol/l do 1715 mmol/l. Očigledno je da je broj Na^+ jona mnogo veći, pa je negativan uticaj njihovog prisustva na efikasnost adsorpcije jona bakra očekivan. Jonska jačina rastvora uz dodatak NaCl pri najmanjoj dozi (2 g/l) iznosila je 0,037M, dok je pri najvećoj dozi (100 g/l) iznosila čak 1,72M. Koeficijent aktivnosti jona bakra se usled tog povećanja jonske jačine smanjio sa 0,64 na 0,05, što je uticalo i na smanjenje njihove efektivne koncentracije u rastvoru.

Na osnovu ovih razmatranja, pretpostavlja se da je mogući uzrok smanjene adsorpcije jona bakra sam mehanizam adsorpcije, odnosno elektrostatičko privlačenje, kojeg ometa dvostruki električni omotač čestica adsorbenta i jona bakra, a čija se debljina povećava u prisustvu elektrolita. Naime, povećanje ovog omotača može sprečiti približavanje jona površini biosorbenta, što dovodi do smanjenja elektrostatičkog privlačenja. Pored toga, moguća je i kompeticija jona Na^+ sa jonima

bakra za aktivna mesta na površini adsorbenta. Larous i sar. (2005) takođe smatraju da su ovo mogući uzroci smanjenja efikasnosti adsorpcije jona bakra piljevinom koja nastaje kao nusproizvod pri obradi drveta sa 71,2 na 49,7%, koja je utvrđena povećanjem jonske jačine u rastvoru bakra od 0,001 do 0,1M dodatkom NaCl. Smanjenje kapaciteta adsorpcije u prisustvu NaCl može se objasniti i formiranjem hlora-kompleksa sa jonima bakra, kao što su CuCl^+ , CuCl_2 i CuCl_3^- (Wan Nagh i Hanafiah, 2008).

Pored uticaja jonske jačine na adsorpciju jona bakra, ispitan je i uticaj različitih jona poreklom iz supstanci koje se koriste za podešavanje pH. Eksperimenti su izvedeni dodatkom rastvora NaOH i NH_4OH u model vodu početne koncentracije jona bakra oko 50 mg/l do postizanja pH vrednosti 5,8, 6,8, 7,8 i 8,8. Izvedeni su i ogleđi sa puferom $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ prethodnom pripremom pufera željene pH vrednosti mešanjem 0,025 mol/l rastvora KH_2PO_4 i Na_2HPO_4 , a zatim je u taj rastvor dodata odgovarajuća masa $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$, kako bi se postigla koncentracija jona bakra oko 50 mg/l. Rezultati ovih ogleđa su prikazani u tabeli 21.

Tabela 21. Parametri adsorpcije iz ogleđa uticaja različitih suspstanci koje se koriste za podešavanje pH pri adsorpciji jona bakra

Sistem	Parametar	pH			
		5,8	6,8	7,8	8,8
0,1 mol/l NaOH	$q(\text{mg/g})$	6,23	6,1	5,97	5,85
	$E(\%)$	62,02	67,61	61,04	59,74
25% NH_4OH	$q(\text{mg/g})$	-	6,86	6,99	6,82
	$E(\%)$	-	68,62	77,46	71,88
Puferi	$q(\text{mg/g})$	6,61	8,1	10,36	-
	$E(\%)$	67,53	71,63	91,57	-

Povećanje koncentracije Na^+ iz NaOH pokazalo je istu tendenciju kao i povećanje koncentracije jona Na^+ iz NaCl. Povećane koncentracije NaOH negativno su uticale na kapacitet adsorpcije čije smanjenje iznosi 2 – 6% pri povećanju pH u opsegu 5,8 – 8,8 u odnosu na kapacitet ostvaren pri najnižem pH. Smanjenje kapaciteta adsorpcije može ukazivati na konkurentnost jona Na^+ i Cu^{2+} za vezivanje na aktivna mesta. Međutim, radi se o vrlo malim količinama dodatog NaOH i malom

smanjenju kapaciteta. Pri istoj početnoj koncentraciji na pH 4 kapacitet adsorpcije iznosi 6,1 mg/l što je približno vrednostima dobijenim i na višim pH, pa se može reći da NaOH nema značajan uticaj na kapacitet adsorpcije kada se koristi u malim količinama kao sredstvo za podešavanje pH u vodi iz koje se uklanjaju joni bakra.

Rezultati ispitivanja prisustva amonijumovih jona pokazali su da oni pozitivno utiču na efikasnost adsorpcije do određene koncentracije, a nakon te tačke efikasnost opada, kao što je slučaj i sa NaOH. Međutim, i promena kapaciteta adsorpcije prati ovaj trend. Ukoliko se uporede vrednosti kapaciteta i efikasnosti adsorpcije u slučaju primene NaOH i NH_4OH može se primetiti da su vrednosti oba parametra više u slučaju primene NH_4OH za podešavanje pH vrednosti. Postavlja se pitanje da li su ovi joni baš ti koji poboljšavaju adsorpciju ili je visoka efikasnost posledica uslova u kojima se odvija proces. Naime, iako NaOH i NH_4OH pri disocijaciji daju isti broj katjona, jonski radijus NH_4^+ (14,4 nm) je veći od jonskog radijusa Na^+ (9,7 nm) (Sigel i sar., 2016), što bi moglo različito uticati na adsorpciju jona bakra u prisustvu NH_4^+ .

Poznato je da se na višim pH vrednostima rastvora formiraju hidroksidi bakra koji precipitiraju, pa uklanjanje ovih jona može biti mnogo efikasnije iako to nije posledica isključivo procesa adsorpcije. Upravo se ovo može desiti dodatkom manjih količina amonijum hidroksida za postizanje viših pH vrednosti sistema, tako da se bakar ne uklanja samo zahvaljujući adsorpciji, i kao posledica toga dobija se visoka efikasnost uklanjanja jona bakra (77,46%). Daljim povećanjem koncentracije amonijum jona, oni se iz hidroksida vraćaju u rastvor i dolazi do formiranja kompleksa između bakra i amonijum jona, tako da se onda njihovo uklanjanje najverovatnije vrši pretežno adsorpcijom (<http://www.chemguide.co.uk>, <http://www.public.asu.edu>, <http://chemdemos.uoregon.edu>).

Ispitana je i efikasnost adsorpcije u složenom sistemu gde je prisutno više različitih jona koji bi mogli uticati na vezivanje jona bakra netretiranim repinim rezancima. Model voda je pripremana u puferskom sistemu $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Povećanjem jonske jačine, u ovom slučaju, adsorpcija se poboljšava. Pri pH 7,8 ostvarena je efikasnost od 91,57%. Na osnovu načina pripreme ovih pufera moglo bi se zaključiti da povećanje količine KH_2PO_4 utiče na povećanje kapaciteta adsorpcije. Pri pH od 7,8 ostvarena je najveća efikasnost i u sistemu sa NH_4OH .

3.3.7. Mehanizam adsorpcije jona teških metala

Jedan od većih izazova u oblasti ispitivanja adsorpcije jeste utvrđivanje mehanizma samog procesa, posebno u slučajevima kada se kao adsorbenti primenjuju prirodni materijali. Adsorpcija se na biosorbentima, zbog njihove složene strukture, najčešće odvija kroz više mehanizama istovremeno, od kojih jedan, ili više njih, može biti dominantan.

Jonska izmena

Kao mehanizam adsorpcije jona metala različitim biosorbentima, vrlo često se ispituje izmena jona i navodi kao jedan od glavnih mehanizama pri vezivanju jona metala lignoceluloznim materijalima (Šćiban i Klašnja, 2004; Wan Nagh i Hanafiah, 2008; Iqbal i sar., 2009; Rafatullah i sar., 2009). Ispitivanja teksturalnih karakteristika izluženih repinih rezanaca su pokazala da oni imaju malu specifičnu površinu, pa bi funkcionalne grupe prisutne na površini i jonska izmena mogli imati važnu ulogu u vezivanju jona metala. Njihove glavne strukturne jedinice, lignin, celuloza i hemiceluloza, sa velikim brojem hidroksilnih grupa, se navode kao aktivne jonizmenjivačke komponente, a jonska izmena se odvija između protona i/ili jona lakih metala na biomasi i jona teških metala iz vodenih rastvora (Rafatullah i sar., 2009).

Da bi se utvrdilo da li se vezivanje jona bakra na izlužene repine rezance (RR) i njihove tretirane oblike (DRR i HRR), može okarakterisati kao izmena jona određena je količina otpuštenih katjona Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i H^+ jona prilikom adsorpcije bakra iz vode na ispitivane adsorbente. Ogledi su izvedeni dovođenjem u kontakt 1 g adsorbenta i 200 ml model vode početne koncentracije jona bakra 0,8049 mmol/l pri pH 4,01 u toku 90 min. Nakon odvajanja adsorbenta u filtratu je određena preostala količina jona bakra, kao i Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i H^+ jona. Paralelno je urađen isti ogled sa demineralizovanom vodom i svakim adsorbentom pojedinačno, koji predstavlja slepu probu za pomenuta ispitivanja. U tabeli 22 su prikazane pH vrednosti rastvora pre i posle adsorpcije, na osnovu čega se mogla izračunati promena broja H^+ jona u rastvoru.

U procesu adsorpcije jona bakra netretiranim izluženim rezancima šećerne repe dolazi do povećanja pH vrednosti model vode, što znači da dolazi do vezivanja H^+ jona iz vode. Prilikom adsorpcije tretiranim reznacima pH vode se smanjuje, što može biti posledica prisustva male količine hlorovodonične kiseline u depektiniranim rezancima, zaostaloj nakon depektinacije ili acetatnog pufera u hidrolizovanim

rezancima, zaostalog nakon enzimske hidrolize, uprkos višestrukom ispiranju demineralizovanom vodom.

Tabela 22. Izmerene pH vrednosti pre i posle adsorpcije u ogledima ispitivanja izmene jona

<i>Sistem</i>		<i>pH</i>
<i>Pre adsorpcije</i>		
	Model voda	4,01
	Demineralizovana voda	6,04
<i>Nakon adsorpcije</i>		
<i>Netretirani</i>	Nakon adsorpcije u model vodi	4,79
	Nakon izluživanja u demineralizovanoj vodi	5,73
<i>Depektinirani</i>	Nakon adsorpcije u model vodi	3,85
	Nakon izluživanja u demineralizovanoj vodi	5,45
<i>Hidrolizovani</i>	Nakon adsorpcije u model vodi	3,96
	Nakon izluživanja u demineralizovanoj vodi	6,19

Tabela 23. Količina otpuštenih jona tokom adsorpcije jona bakra netretiranim i tretiranim izluženim rezancima šećerne repe

	<i>Količina vezanih jona bakra (mmol)</i>	<i>Količina otpuštenih katjona (mmol)</i>					R
		Ca²⁺	Mg²⁺	Na⁺	K⁺	H⁺	
<i>SP</i>	-	0,1202	0,0761	0,2062	0,4005	$9,50 \cdot 10^{-7}$	-
<i>RR</i>	0,505	0,2298	0,2378	0,0166	-0,079	$-8,15 \cdot 10^{-5}$	1,1573
<i>SP</i>	-	0,0264	0,0136	0,0922	0,0251	$1,97 \cdot 10^{-6}$	-
<i>DRR</i>	0,425	0,2293	0,0711	-0,0096	-0,0159	$4,35 \cdot 10^{-5}$	1,4774
<i>SP</i>	-	0,0162	0,0069	0,2784	0,3726	$-2,36 \cdot 10^{-7}$	-
<i>HRR</i>	0,400	0,2888	0,0334	0,1827	-0,3606	$6,448 \cdot 10^{-5}$	1,7147

U slepim probama netretiranih i depektiniranih rezanaca dolazi do smanjenja pH vrednosti, dok se dovođenjem u kontakt demineralizovane vode i hidrolizovanih rezanaca pH blago povećava. Na osnovu promena koncentracija H^+ jona, jona bakra i drugih pomenutih jona tokom adsorpcije i u slepim probama, izračunata je neto količina otpuštenih jona. Rezultati su prikazani u tabeli 23.

Rezultati EDS analize (tabela 13) su pokazali da tretirani izluženi repini rezanci ne sadrže kalijum, iako je ovde dokazano njegovo prisustvo. Međutim, EDS analiza je urađena na segmentu uzorka, koji možda ne sadrži jone kalijuma, ali je moguće da ih neki drugi segmenti sadrže, koji su ih i ispustili u vodu. Što se tiče jona kalcijuma i magnezijuma, EDS analiza je potvrdila njihovo prisustvo u sva tri adsorbenta.

Rezultati ogleđa jonske izmene pokazuju da adsorbenti u demineralizovanu vodu otpuštaju više jednovalentnih nego dvovalentnih katjona, dok se prilikom adsorpcije jona bakra otpušta više dvovalentnih jona, a kalijum se čak i vezuje. Određivanjem odnosa R između količine vezanih jona bakra i otpuštenih jona tokom adsorpcije, može se utvrditi da li su ove promene posledica izmene jona. Vrednost odnosa R određuje se primenom sledeće jednačine (AlAsheh i Duvnjak, 1998):

$$R = \frac{[M]}{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + \left[\frac{Na^+}{2}\right] + \left[\frac{K^+}{2}\right] + \left[\frac{H^+}{2}\right]} \quad (25)$$

gde je $[M]$ količina vezanih jona bakra u toku adsorpcije (mmol/l).

U datoj jednačini količine jednovalentnih jona dele se sa dva, jer je za vezivanje dvovalentnog jona, kao što je slučaj sa jonima bakra, potrebno da se otpuste dva jednovalentna jona. Otpuštanje veće količine H^+ jona ukazuje na kovalentno vezivanje jona teških metala za adsorbent, a ukoliko se otpušta više Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} to ukazuje da se joni teških metala vezuju jonskom vezom (Šćiban, 2002). Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 23, može se zaključiti da kovalentno vezivanje u slučaju adsorpcije jona metala netretiranim i tretiranim rezancima šećerne repe nije dominantno u odnosu na stvaranje jonske veze. Odnos količine vezanih i otpuštenih jona, R, u slučaju jonske izmene kao dominantnog mehanizma adsorpcije, ima vrednost 1 (Šćiban i Klašnja, 2004; Ibrahim i sar., 2010), što nije slučaj ni kod jednog ispitivanog adsorbenta. Šćiban i Klašnja (2004) su primenom iste metode došli do zaključka da se adsorpcija jona bakra na piljevini topole ne odvija samo kroz jonsku izmenu ($R=1,167$), dok Ibrahim i sar. (2010) pretpostavljaju da se adsorpcija jona olova na modifikovanom ligninu iz proizvodnje palminog ulja, pored izmene jona ($R=0,904$), odvija i reakcijama kompleksiranja. Iqbal i sar. (2009) navode da se

količina otpuštenih katjona može uzeti kao mera kapaciteta izmene katjona nekog adsorbenta. Njihova ispitivanja su pokazala da se prilikom adsorpcije jona olova i kadmijuma otpusti približno ista količina Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} i H^+ količini vezanih jona. Na osnovu toga pretpostavljaju da je glavni mehanizam adsorpcije upravo izmena jona alkalnim i zemnoalkalnim metalima, a u manjoj meri H^+ jonima vezanim za karboksilatne grupe i kompleksiranjem sa $-\text{OH}$ grupama polisaharidnih komponenti. Odnos količine vezanih i otpuštenih jona, R , bakra prilikom adsorpcije izluženim repinim rezancima je približan 1, dok kod tretiranih više odstupa, pa se može reći, i prema ovom pristupu, da jonska izmena nije jedini mehanizam vezivanja na ispitane adsorbente. Pored jonske izmene, moguće je i kompleksiranje odnosno, formiranje kompleksa jonskih vrsta i funkcionalnih grupa. Međutim, postoji i mogućnost da je uprkos brižljivom ispiranju tretiranih oblika rezanaca nakon procesa proizvodnje bioetanola na njima zaostala manja količina sredstava kojima su tretirani, što može uticati na rezultate ispitivanja. Zbog toga su verodostojniji rezultati analiza sprovedenih na netretiranim rezanicama.

Termodinamika adsorpcije jona teških metala

Kako je adsorpcija proces koji zavisi od temperature, ispitivanjem temperaturne zavisnosti takođe se mogu dobiti informacije o tipu i mehanizmu adsorpcije i steći uvid u to koji je korak limitirajući za adsorpciju nekog metala, usled čega se stiče mogućnost dalje modifikacije i optimizacije procesa.

U zavisnosti od strukture i funkcionalnih grupa na površini adsorbenta, temperatura u izvesnoj meri utiče na kapacitet adsorpcije, a određivanjem termodinamičkih parametara može se utvrditi priroda adsorpcionog procesa (Arief i sar., 2008; Bhatnagar i sar. 2010), kao i vrednosti promene entalpije, entropije i Gibbs-ove slobodne energije.

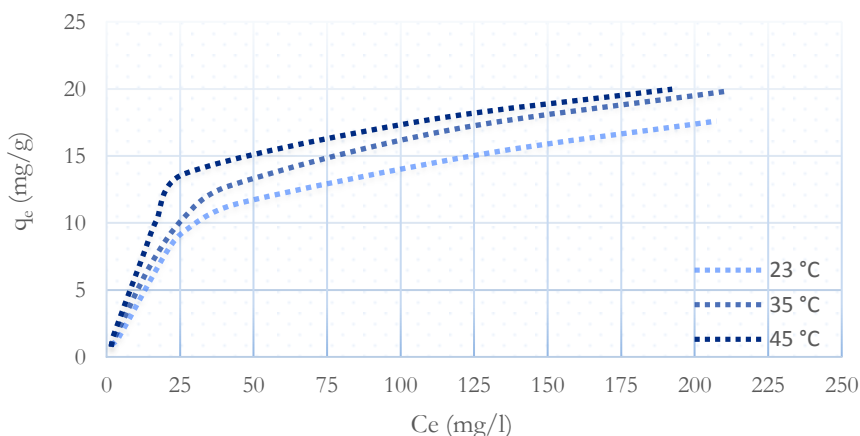
Promena Gibbs-ove slobodne energije (ΔG°), koja je inače indikator spontanosti hemijske reakcije, može poslužiti i kao kriterijum spontanosti biosorpcionog procesa, a promene entalpije (ΔH°) i entropije (ΔS°) se mogu odrediti pomoću ravnotežne konstante primenom Van't Hoff-ove jednačine (Arief i sar., 2008; Bhatnagar i sar., 2010). Određivanje vrednosti ravnotežnih parametara ΔG° , ΔH° i ΔS° zavisi od termodinamičke konstante. U mnogim istraživanjima ova konstanta je poistovećena sa vrednošću Langmuir-ove konstante (K_L), ali se postavlja pitanje da li je to ispravno sa obzirom da je konstanta K iz jednačine (22) bezdimenzioni broj, dok Langmuir-ova konstanta ima jedinicu, $1/\text{mol}$. Razmatranjem različitih načina izračunavanja konstante K , Liu (2009) zaključuje da je poistovećivanje vrednosti ove

konstante sa konstantom K_L opravdano u nekoliko slučajeva, između ostalog, i kada se radi o adsorpciji viševalentnih jona iz razblaženih rastvora.

U opsegu 20–35°C temperatura utiče na biosorpciju u manjoj meri, a uklanjanje većine polutanata je endotermno, tako da povišena temperatura obično podstiče biosorpciju polutanata povećanjem njihove površinske aktivnosti i kinetičke energije (Park i sar., 2010).

U ovoj doktorskoj disertaciji, ispitivanja termodinamike adsorpcije jona teških metala izvršena su samo na netretiranim izluženim reznacima šećerne repe, uz pretpostavku da će temperatura imati sličan uticaj i na druga dva adsorbenta pri vezivanju jona bakra i hroma. Eksperimenti na povišenoj temperaturi (35 i 45°C) su izvedeni postupkom šaržne adsorpcije na orbitalnoj mešalici sa termostatom (IKA° KS 4000i Control) pri različitim početnim koncentracijama jona teških metala (5, 10, 50, 75, 100, 200 i 300 mg/l) pri pH 4 za jone bakra, odnosno pH 2 za jone hroma, i količini adsorbenta od 5 g/l.

Eksperimentalni podaci su pokazali da se sa povećanjem početne koncentracije jona bakra u model vodi efikasnost adsorpcije smanjuje, dok se sa povećanjem temperature povećava. Na slici 35 prikazane su izoterme adsorpcije jona bakra na ispitivanim temperaturama.



Slika 35. Izoterme adsorpcije jona bakra netretiranim izluženim reznacima šećerne repe na različitim temperaturama

Rezultati šaržne adsorpcije jona bakra netretiranim reznacima šećerne repe (slika 35, tabela 24) potvrđuju da povećanje temperature utiče na blago povećanje adsorpcionog kapaciteta u ispitanom opsegu temperatura. Razlog tome može biti

povećanje afiniteta adsorbenta prema jonima bakra usled povećanja temperature, ali i povećanje kinetičke energije čestica sorbenta, što povećava frekvenciju sudara sa jonima metala. Arshadi i sar. (2014) pretpostavljaju da dolazi do povećanja i aktivacije površine adsorbenta na višim temperaturama. Takođe, moguća je i laka pokretljivost jona metala iz rastvora prema površini adsorbenta i bolja pristupačnost aktivnih mesta (Arshadi i sar., 2014). Rezultati ispitivanja uticaja temperature na adsorpciju jona bakra drugim biosorbentima, kao što su piljevina meranti drveta (Rafatullah i sar., 2009), netretirane i modifikovane šišarke bora (Ofomaja i sar., 2009) i lišće kamforovog drveta (Chen i sar., 2010), pokazuju tendenciju povećanja kapaciteta sa povećanjem temperature. Međutim, u nekim slučajevima povećanje temperature može uticati na smanjenje kapaciteta adsorpcije, kao pri adsorpciji anjonske reaktivne tekstilne boje izluženim rezancima šećerne repe, pa se pretpostavlja da je taj proces egzoterman (Aksu i Işoğlu, 2006).

Tabela 24. Langmuir-ove adsorpcione konstante za adsorpciju jona bakra na različitim temperaturama

T ($^{\circ}C$)	q (mg/g)	K_L (l/mg)	K_L (l/mol)	R^2
23	20,83	0,025	1588	0,988
35	23,26	0,026	1652	0,997
45	23,26	0,034	2160	0,983

Na osnovu vrednosti Langmuir-ovih konstanti datih u tabeli 24 izračunate su vrednosti promene Gibbs-ove slobodne energije, entalpije i entropije (tabela 25). Promena entalpije i entropije izračunate su iz odsečka i nagiba linearne zavisnosti $\ln K_L$ od $1/T$ Van't Hoff-ove jednačine.

Tabela 25. Vrednosti termodinamičkih parametara za adsorpciju jona bakra netretiranim izluženim rezancima šećerne repe

T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/molK)
296	-18,14		
308	-18,97	10,53	96,53
318	-20,30		

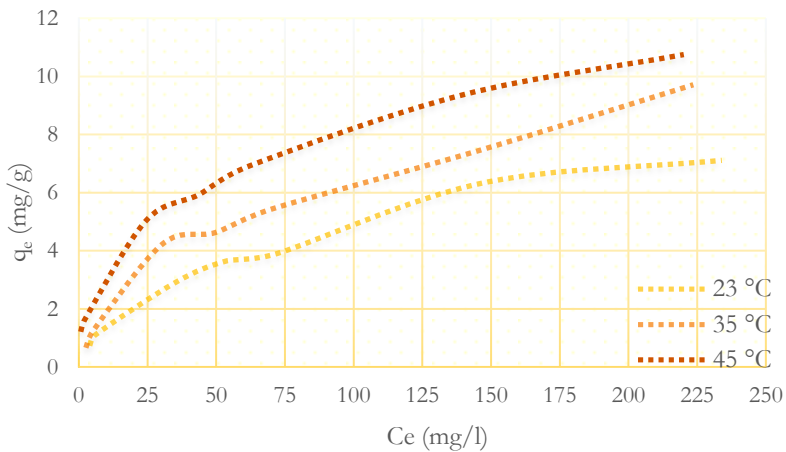
Proces adsorpcije jona bakra ima pozitivnu vrednost promene entalpije (ΔH°), što ukazuje da je endoterman. Negativna vrednost promene Gibbs-ove slobodne energije govori da je adsorpcija jona bakra u ovom slučaju spontan proces i da postoji visok afinitet jona prema adsorbentu (Akar i sar., 2013), a smanjenje vrednosti ΔG° sa porastom temperature da se proces lakše odvija na višim temperaturama. Moguće objašnjenje za endoternost adsorpcije je da su joni metala dobro solvatisani. Kako bi se adsorbovali, moraju otpustiti deo svog hidratacionog omotača. Ovaj proces dehidracije jona zahteva energiju koja je veća od energije koju joni otpuštaju prilikom vezivanja za površinu (Donat i sar., 2005). Pozitivna vrednost promene entropije (ΔS°) ukazuje na pojačanu nasumičnost i porast broja stepeni slobode na međupovršini čvrsto/tečno tokom vezivanja jona metala, što ukazuje na delimično oslobađanje molekula vode iz solvatnog omotača jona pre same adsorpcije (Arshadi i sar., 2014). Argun i sar. (2007) su pozitivnu vrednost ΔS° objasnili kao posledicu redistribucije energije između adsorbata i adsorbenta. Naime, pre adsorpcije, joni teških metala koji se nalaze u blizini površine adsorbenta će biti bolje raspoređeni nego kada su adsorbovani, a odnos slobodnih jona metala i onih koji se vezuju će biti veći nego kada su joni adsorbovani. Usled toga će distribucija rotacione i translacione energije između malog broja molekula porasti sa porastom adsorpcije, stvarajući pozitivnu vrednost promene entropije pri čemu nasumičnost na međupovršini raste.

Do sličnih zaključaka došli su i Akar i saradnici (2013) ispitivanjem adsorpcije tekstilne boje na modifikovane izlužene rezance šećerne repe, dok su Aksu i Işoğlu (2006) adsorpciju reaktivne tekstilne boje na izlužene repine rezance okarakterisali kao egzoterman ($\Delta H^\circ = -23,09$ kJ/mol) spontan proces sa velikim afinitetom boje prema adsorbentu ($\Delta G^\circ = -4,05$ kJ/mol).

Pored adsorpcije jona bakra, ispitan je i uticaj temperature na adsorpciju jona šestovalentnog hroma netretiranim rezancima šećerne repe. Na slici 36 prikazane su izoterme adsorpcije ovih jona na 23°C, 35°C i 45°C.

Kao i u slučaju adsorpcije jona bakra, efikasnost adsorpcije se smanjuje sa povećanjem koncentracije jona hroma u vodi, a povećava se na povišenim temperaturama, sa tim da je to povećanje izraženije nego pri adsorpciji jona bakra. Uysal i Ar (2007) su takođe pri ispitivanju adsorpcije jona šestovalentnog hroma piljevinom bora došli do zaključka da sa porastom temperature dolazi do povećanja količine adsorbovanih jona. To su objasnili povećanjem kinetičke energije i pokretljivosti jona na povišenim temperaturama, a samim tim i privlačnih sila između

aktivnih mesta i jona hroma. U tabeli 26 prikazane su vrednosti konstanti Langmuir-ove adsorpcione izoterme na različitim temperaturama



Slika 36. Izoterme adsorpcije jona hroma(VI) netretiranim izluženim rezancima šećerne repe na različitim temperaturama

Tabela 26. Langmuir-ove adsorpcione konstante za adsorpciju jona hroma(VI) na različitim temperaturama

T (°C)	q (mg/g)	K_L (l/mg)	K_L (l/mol)	R^2
23	8,93	0,015	780	0,965
35	11,24	0,018	936	0,957
45	11,49	0,040	2080	0,972

Koeficijenti determinacije su visoki za oba metala (tabele 24 i 26), ali ravnotežni podaci adsorpcije jona bakra pokazuju mnogo bolje slaganje ($R^2 > 0,983$) sa ovim modelom u odnosu na adsorpciju jona hroma. Ukoliko se uporede adsorpcioni kapaciteti izluženih repinih rezanaca za jone bakra i hroma, može se zaključiti da repini rezanci imaju mnogo veći sorpcioni kapacitet za jone bakra, ali ako se uporede Langmuir-ove konstante, K_L , vidi se da se afinitet adsorbenta sa porastom temperature značajnije povećava za jone hroma. U tabeli 27 su prikazani

termodinamički parametri za adsorpciju jona hroma netretiranim izluženim rezancima šećerne repe na različitim temperaturama.

Tabela 27. Vrednosti termodinamičkih parametara za adsorpciju jona hroma(VI) netretiranim izluženim rezancima šećerne repe

<i>T</i> (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
296	-16,40		
308	-17,53	33,90	169,02
318	-20,21		

Negativna vrednost promene Gibbs-ove slobodne energije ukazuje na spontanost procesa adsorpcije jona hroma i na to da postoji veliki afinitet adsorbata prema ispitivanom adsorbentu, a smanjenje ΔG° sa porastom temperature, da je adsorpcija pogodnija na višim temperaturama. Eksperimentalni podaci pokazuju da i adsorpcioni kapacitet raste sa porastom temperature, što navodi na zaključak da se radi o endotermnom procesu. To potvrđuje i pozitivna vrednost promene entalpije (tabela 27).

Termodinamički parametri bi trebali poslužiti za određivanje vrste adsorpcije tj., da li se ona odvija kao fizička ili hemijska. Prema teoriji adsorpcije, za fizičku adsorpciju promena entalpije je uvek negativna, a proces egzoterman (Crittenden i sar., 2012), a sa povećanjem temperature, adsorpcija se smanjuje. U slučaju adsorpcije i jona bakra i jona hroma promena entalpije je pozitivna, proces endoterman, a adsorpcija se povećava sa povećanjem temperature. Na osnovu toga se može zaključiti da se proces adsorpcije jona bakra i hroma odvija kao hemisorpcija, ali se ne bi trebala isključiti mogućnost da i fizička adsorpcija ima određen doprinos vezivanju jona metala na površinu izluženih rezanaca šećerne repe.

Srednja energija adsorpcije

Dubin-Radushkevich-ev model se na adsorpciju jona primenjuje uglavnom za određivanje da li je taj proces fizičke ili hemijske prirode pomoću srednje slobodne energije, E_{DR} (Foo i Hameed, 2010). Srednja slobodna energija adsorpcije (kJ/mol) predstavlja promenu količine slobodne energije pri transferu jednog mola jona

adsorbata iz rastvora na površinu adsorbenta, a određuje se primenom jednačine (Albadarin i sar., 2012):

$$E_{DR} = \frac{1}{\sqrt{2A_D}}$$

gde je A_D – Dubinin-Radushkevich-eva konstanta (mol^2/kJ^2) povezana sa slobodnom energijom adsorpcije.

Rezultati predstavljeni u ovom poglavlju dobijeni su primenom Dubinin-Radushkevich-evog modela na eksperimentalne podatke ispitivanja uticaja temperature na kapacitet adsorpcije prikazane na slikama 35 i 36. Vrednosti parametara Dubinin-Radushkevich-evog modela i vrednosti srednje slobodne energije za adsorpciju jona bakra i hroma(VI) date su u tabelama 28 i 29.

Tabela 28. Parametri Dubinin-Radushkevich-eve izoterme na različitim temperaturama i srednja slobodna energija za adsorpciju jona bakra

T ($^{\circ}\text{C}$)	A_D	q_m (mg/g)	E_{DR} (kJ/mol)	R^2
23	$7 \cdot 10^{-9}$	83,34	15,8	0,9628
35	$6 \cdot 10^{-9}$	97,5	9,13	0,9747
45	$6 \cdot 10^{-9}$	117,33	9,13	0,9314

Tabela 29. Parametri Dubinin-Radushkevich-eve izoterme na različitim temperaturama i srednja slobodna energija za adsorpciju jona hroma(VI)

T ($^{\circ}\text{C}$)	A_D	q_m (mg/g)	E_{DR} (kJ/mol)	R^2
23	$6 \cdot 10^{-9}$	20,96	9,13	0,9948
35	$6 \cdot 10^{-9}$	29,79	9,13	0,9930
45	$3 \cdot 10^{-9}$	20,37	12,90	0,9897

Koeficijent determinacije je visok za oba metala, ali ravnotežni podaci adsorpcije jona hroma pokazuju mnogo bolje slaganje ($R^2 > 0,9897$) sa ovim modelom u odnosu na adsorpciju jona bakra. Argun i sar. (2007) su za adsorpciju jona bakra, nikla i hroma dobili vrednosti $R^2 > 0,82$ za opseg temperatura od 20 do

50°C i pretpostavljaju da bi ove izoterme dale još bolje slaganje u industrijskim uslovima. Ranije je rečeno da se povećanje kapaciteta adsorpcije sa porastom temperature na kojoj se odvija proces događa usled porasta kinetičke energije čestica sorbenta što intenzivira adsorpciju jona metala na površini adsorbenta. Prema vrednostima kapaciteta adsorpcije jona hroma q_m , dobijenih pomoću Dubinin-Radushkevich-evog modela (tabela 29), može se zaključiti da povišena temperatura ne pogoduje ovom procesu, međutim, sa slike 36 i na osnovu Langmuir-ovih konstanti (tabela 26) se jasno može videti da nije tako. Računski podaci za kapacitet adsorpcije, u slučaju jona hroma, prema Dubinin-Radushkevich-evom modelu se odnose i na visoke koncentracije jona koje teže beskonačnosti i obuhvataju krajeve izoterme koji mogu imati različitu zakrivljenost. U realnim sistemima adsorpcija se primenjuje samo na razblažene rastvore čije su koncentracije u oblastima malih vrednosti, tako da podaci o kapacitetu adsorpcije mogu navesti na pogrešan zaključak.

Srednja energija adsorpcije (E_{DR}) izračunata pomoću Dubinin-Radushkevich-eve jednačine daje važne informacije o fizičkim/hemijskim osobinama procesa. Za vrednosti $E_{DR} < 8$ kJ/mol smatra se da se proces adsorpcije odvija pretežno kao fizisorpcija, dok se za vrednosti između 8 i 16 kJ/mol smatra da se proces pretežno odvija kao izmena jona. Za vrednosti $E_{DR} > 16$ kJ/mol sorpcija se pretežno odvija na unutrašnjoj površini, difuzijom jona u pore čestica (Argun i sar., 2007). Kako se vrednosti ovog parametra kreću od 8 do 16 kJ/mol, može se zaključiti da se adsorpcija jona bakra i hroma netretiranim izluženim rezancima šećerne repe odvija pretežno izmenom jona, što su potvrdila i ispitivanja same jonske izmene kao mehanizma adsorpcije.

Jedan od najvećih izazova sa kojim se sreću istraživači koji se bave adsorpcijom jeste razumevanje mehanizma ovog procesa, posebno ukoliko se radi o biološkim materijalima kao adsorbentima. Kompleksnosti ovog problema i njegovom razumevanju doprinosi kako složena struktura biološkog materijala, tako i činjenica da je adsorpcija najčešće posledica vrlo složenog procesa vezivanja koji čine više mehanizama istovremeno. Ukoliko se sagledaju rezultati različitih analiza procesa adsorpcije na rezancim šećerne repe - ispitivanja jonske izmene i srednje energije adsorpcije, koji govore da se ona uglavnom odvija kao hemisorpcija, što potvrđuje i slaganje sa modelom pseudo-drugog reda, može se zaključiti da u vezivanju jona metala na površinu izluženih repinih rezanaca jonska izmena ima značajnu ulogu.

3.3.8. Izluživanje različitih materija u vodu tokom adsorpcije

Jedna od mana biosorpcije, o kojoj se u literaturi može naći malo podataka, jeste izluživanje organske i neorganske materije iz biosorbenata prilikom kontakta sa vodom iz koje se uklanjaju metali (Šćiban i Klašnja, 2004; Park i sar., 2008; Oliveira i sar., 2008). Na ovaj način se tretmanom uklanjaju joni metala, ali u vodi zaostaju organske materije čije prisustvo, iako nisu opasne po životnu sredinu u istoj meri kao joni teških metala, nije poželjno. Pored organske materije, biosorbenti mogu otpuštati u vodu i neke druge materije koje se nalaze u njihovoj strukturi, poput kalijuma (Oliveira i sar., 2008).

Kako bi se utvrdilo da li repini rezanci izlužuju neke materije u vodu, izvedeni su ogledi slični procesima adsorpcije. Netretirani repini rezanci u količini od 1 g dovedeni su u kontakt sa 200 ml demineralizovane vode u toku 90 minuta, nakon čega je adsorbent odvojen, a u filtratu određen sadržaj organske i drugih prisutnih materija, kao što je objašnjeno u poglavlju 2.2.2. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 30.

Tabela 30. Sadržaj pojedinih materija u vodi nakon izluživanja

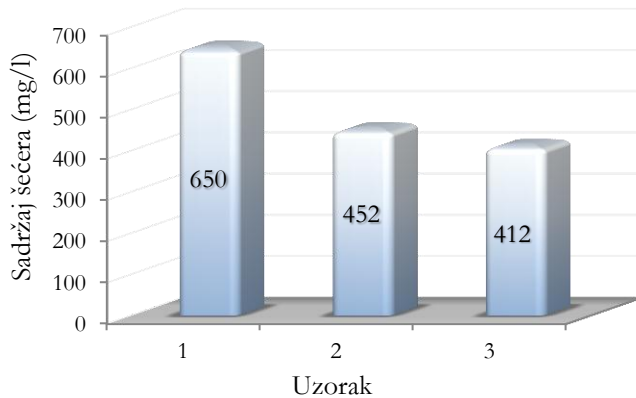
<i>Ispitivani parametar</i>	<i>RR</i>	<i>DRR</i>	<i>DRR (u čaši)</i>	<i>HRR</i>
<i>Gvožđe (mg/l)</i>	<0,14	<0,07	<0,07	<0,07
<i>Nikl (µg/l)</i>	<1,09	<1,09	<1,09	<1,09
<i>Cink (µg/l)</i>	66	46	40	40
<i>Kadmijum (µg/l)</i>	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
<i>Hrom (µg/l)</i>	1,12	0,82	0,58	<0,44
<i>Bakar (µg/l)</i>	62	52	52	49
<i>Olovo (µg/l)</i>	<5,9	<2,92	<2,92	<2,92
<i>Permanganatni broj (mg KMnO₄/l)</i>	1288	45	188	113

Ogledi su potvrdili da repini rezanci u kontaktu sa vodom izlužuju male količine jona nikla, kadmijuma, hroma i olova, nešto više cinka i bakra, a još više gvožđa. Ovi joni mogu biti poreklom iz zemljišta na kom je uzgajana šećerna repa ili iz procesa proizvodnje šećera. Ranije prikazanim rezultatima EDS analize potvrđeno je prisustvo jona gvožđa u tretiranim, ali ne i u netretiranim izluženim rezancima. To ne mora nužno značiti da oni potiču isključivo iz opreme koja je korišćena u procesu depektinacije. Kako je EDS spektar određen na segmentu RR u kom nije ustanovljeno prisustvo jona gvožđa, to ne znači da oni uopšte nisu prisutni na površini RR, što su pokazali i rezultati ogleđa izluživanja. Netretirani repini rezanci izlužuju značajne količine organske materije što je i očekivano, jer se radi o biomaterijalu koji se primenjuje u nativnom stanju. Tretirani rezanci izlužuju manju količinu organske materije, jer prolaze kroz tretmane kroz koje se ona u određenoj meri uklanja. Takođe, iz istog razloga tretirani repini rezanci izlužuju i nešto manje jona metala. Radi utvrđivanja porekla ovih jona u tretiranim rezancima, proces depektinacije je ponovljen sa manjom količinom izluženih repinih rezanaca u staklenoj čaši, kako bi se sprečila njihova adsorpcija ukoliko vode poreklo iz primenjene opreme. Međutim, na osnovu rezultata analize procesa izluživanja ovako dobijenih DRR može se zaključiti da su oni već prisutni u netretiranom adsorbentu ili da su tu dospeli tokom obrade šećerne repe ili manipulacije izluženih rezanaca nakon tog procesa.

Sa obzirom na visok sadržaj organskih materija koje zaostaju u vodi nakon adsorpcije netretiranim repinim rezancima, pretpostavljeno je da je najvećim delom čine šećeri koji nisu ekstrahovani tokom procesa proizvodnje šećera, pa je određivan njihov sadržaj u tretiranoj vodi. Ispitani uzorci pripremljeni su na tri načina:

- prvi uzorak je dobijen odvajanjem filtrata nakon međusobnog kontakta od 90 minuta 200 ml demineralizovane vode i 1 g adsorbenta
- drugi uzorak predstavlja poslednji filtrat nakon izluživanja adsorbenta u toku 90 minuta nakon što je 1 g adsorbenta prethodno tretiran kroz tri ciklusa od po 15 minuta, sa po 66 ml demineralizovane vode
- treći uzorak ispitane vode predstavlja poslednji filtrat iz dva uzastopna ciklusa kontakta 1 g adsorbenta i 200 ml demineralizovane vode tokom 90 minuta.

Rezultati ovih ispitivanja dati su na slici 37.



Slika 37. Sadržaj šećera u vodi nakon tretmana izluženim rezancima šećerne repe u različitim uslovima (1- filtrat nakon kontakta od 90 min; 2-filtrat nakon kontakta od 90 min prethodno 3 puta ispranog adsorbenta; 3-filtrat nakon drugog kontakta sa vodom od 90 min)

Prvi uzorak, koji bi se mogao nazvati i slepom probom šaržnih ogleda adsorpcije, sadrži najveću količinu šećera što doprinosi visokom sadržaju organske materije u vodi nakon adsorpcije. Drugi i treći uzorak pripremljeni su na dva različita načina sa ciljem smanjenja sadržaja organske materije u tretiranoj vodi nakon adsorpcije. Pre ogleda izluživanja, drugi uzorak je ispran 3 puta sa po 66 ml vode (ukupno 200 ml) u toku 15 min, a treći je ispran samo jednom sa 200 ml vode u toku 90 minuta, kako bi se utvrdio bolji način pripreme adsorbenta, uz utrošak iste količine vode, a koji će obezbediti manje izluživanje tokom adsorpcije. Tako je moguće ostvariti uštedu u procesu pripreme adsorbenta. Rezultati su pokazali da je smanjenje sadržaja šećera u vodi nakon pripreme adsorbenta značajno. Sadržaj šećera je najmanji u trećem uzorku, ali nije značajno manji u odnosu na drugi uzorak. U trećem slučaju smanjenje iznosi 36,6%, što se odražava i na ukupan sadržaj organske materije u vodi tretiranoj ovako pripremljenim adsorbentom. To znači da je dovoljno jedno ispiranje materijala većom zapreminom vode, što je jednostavnije i jeftinije nego višestruko ispiranje sa manjim zapreminama vode. Međutim, sadržaj organske materije u vodi nakon izluživanja DRR i HRR je 7, pa čak do 28 puta manji nego u vodi koja je bila u kontaktu sa RR (tabela 30). Iz ovoga se zaključuje da se iz RR osim redukujućih šećera izlužuju i različite druge organske materije. Može se primetiti da hidrolizovani repini rezanci, kao i depektinirani u čaši, izlužuju veću

količinu organske materije u odnosu na depektinirane izlužene rezance. To može biti posledica nedovršenih procesa depektinacije i hidrolize, nakon kojih se zaostali pektin i celuloza izlužuju tokom procesa adsorpcije.

3.3.9. Potencijalna primena vlažnih izluženih rezanaca šećerne repe kao adsorbenata

Nakon ekstrakcije šećera, iz tog procesa zaostaju vlažni izluženi repini rezanci čija je trajnost u vlažnom stanju kratka, sa obzirom da odmah počinje spontani proces njihove mikrobiološke razgradnje, tj. „kvarenja“. Ukoliko generisanje ovih biosorbenata i njihova potrošnja nisu sinhronizovani, a teško da mogu biti, ili ako se ovi ostaci primenjuju kao biosorbenti na mestima udaljenim od pogona u kojima nastaju, što bi verovatno bio najčešći slučaj, potrebno ih je osušiti i tako produžiti njihovu trajnost. Pored sušenja se vrlo često i peletiraju, a za ove načine konzervacije se troši velika količina energije. Prema literaturnim podacima, kako je već pomenuto, cena energije potrebne za sušenje i peletiranje repinih rezanaca iznosi 30 – 40% cene energije utrošene za celokupan proces obrade šećerne repe (Zheng i sar., 2013). Primenom vlažnog materijala kao biosorbenta bi se ostvarila značajna ušteda, pre svega energije, koju bi bilo potrebno upotrebiti za njihovo sušenje, čak i ako se moraju trasporotovati na veće udaljenosti. Neka naučna istraživanja su pokazala da postoji mogućnost primene tretiranih izluženih repinih rezanaca za dekolizaciju međuproizvoda koji nastaju tokom procesa proizvodnje šećera (Arslanoglu i Tumen, 2012), tako da bi se oni mogli primenjivati i na mestu samog nastanka, što dodatno utiče na povećanje vrednosti šećerne repe i uštedu koja se ostvaruje u procesu proizvodnje šećera višestrukom primenom jednog istog materijala.

Sa tim ciljem ispitan je i upoređen adsorpcioni kapacitet netretiranih (RR), depektiniranih (DRR) i hidrolizovanih izluženih rezanaca (HRR) šećerne repe za jone bakra u suvom i vlažnom stanju kako bi se ustanovio uticaj sušenja na kapacitet adsorpcije. Suvi i vlažni netretirani, depektinirani i hidrolizovani izluženi rezanci u količini 5 g (računato na suhu materiju) po litri vode dovođeni su u kontakt u toku 90 minuta sa model vodom koja je sadržavala oko 50 mg/l jona bakra, na pH 4. Netretirani repini rezanci su prethodno ostavljeni u demineralizovanoj vodi 4 h u cilju rehidracije, dok su drugi adsorbenti primenjeni u vlažnom stanju, odmah nakon procesa depektinacije, odnosno enzimske hidrolize. U tabeli 31 su prikazane efikasnosti procesa adsorpcije i količine adsorbovanih jona bakra po jedinici suve mase adsorbenta.

Tabela 31. Karakteristike, efikasnost i kapacitet adsorpcije ispitivanih biosorbenata

<i>Izluženi repini rezanci</i>	<i>Efikasnost adsorpcije (%)</i>	<i>Kapacitet adsorpcije (mg/g)</i>
<i>Vlažni RR</i>	68,1	7,43
<i>Suvi RR</i>	68,4	7,47
<i>Vlažni DRR</i>	50,3	5,49
<i>Suvi DRR</i>	42,9	4,47
<i>Vlažni HRR</i>	74,8	8,11
<i>Suvi HRR</i>	82,7	9,22

Količina vezanih jona bakra je gotovo ista za vlažne i suve netretirane adsorbente. U slučaju depektiniranih repinih rezanaca adsorpcioni kapacitet i suvih i vlažnih rezanaca je niži u odnosu na netretirane. Kako je već rečeno u poglavlju 3.2.2., pektinske supstance sadrže karboksilne grupe koje mogu predstavljati pogodna mesta za vezivanje jona metala, pa se njihovim uklanjanjem u procesu predtretmana smanjuje broj potencijalnih aktivnih mesta, usled čega se smanjuje i adsorpcioni kapacitet ovako dobijenih adsorbenata. Kod depektiniranih repinih rezanaca sušenje negativno deluje na kapacitet adsorpcije, smanjujući ga za 18,5%. Pored toga što je potvrđeno da se vlažni DRR mogu upotrebiti kao adsorbent, oni čak imaju i veći adsorpcioni kapacitet od suvih DRR, pa bi njihova potencijalna primena kao adsorbenata imala značajne uštede energije. U ispitivanjima uticaja sušenja na hidrolizu depektiniranih rezanaca (Jakupović, 2012), takođe je zaključeno da ono negativno utiče na adsorpciju enzima koji vrši hidrolizu, ali i na prinos redukujućih šećera koji pri tom nastaju. Efikasnost adsorpcije i količina adsorbovanih jona suvim i vlažnim hidrolizovanim repinim rezancima je veća nego kod netretiranih i depektiniranih. U poglavlju 3.3.3. je pomenuto da se u procesu proizvodnje bioetanola struktura rezanaca značajno menja. Naime, hidrolizom depektiniranih repinih rezanaca celuloza se razlaže do prostijih šećera, što može uzrokovati povećanje specifične površine adsorbenta, kao i potencijalno bolju dostupnost aktivnih mesta za vezivanje jona metala. U ovom izdvojenom eksperimentu, pokazalo se da u slučaju hidrolizovanih rezanaca sušenje utiče pozitivno na adsorpciju, za razliku od depektiniranih. To može biti posledica sušenja na nešto nižoj temperaturi

u odnosu na sušenje veće količine hidrolizovanih rezanaca iz prve šarže, kao i posledica eventualne promene sastava i strukture adsorbenata koji se duže čuvaju. Sušenjem se efikasnost adsorpcije povećala za 9,5%, a količina adsorbovanih jona bakra za 12%. Rezultati ispitivanja adsorpcije jona metala izluženim repinim rezancima drugih autora (Reddad i sar., 2002b; Altundogan i sar., 2007) pokazali su da različiti tretmani izluženih repinih rezanaca kiselinama i bazama povećavaju njihov adsorpcioni kapacitet. Kako je već ranije rečeno, svi ti tretmani rađeni su upravo sa ciljem poboljšanja adsorpcionih karakteristika adsorbenata, dok su u ovom radu kao adsorbenti ispitani ostaci repinih rezanaca iz procesa proizvodnje određenih proizvoda, tako da njihova naknadna primena kao adsorbenata predstavlja dodatnu vrednost osnovnim procesima. Iz tog razloga se njihova efikasnost adsorpcije svakako može smatrati kao zadovoljavajuća. Ovim se višestruko povećava ekonomičnost prerade šećerne repe i njenih nusproizvoda, kao što je takođe ranije navedeno.

Adsorpcioni kapaciteti prikazani u tabeli 31 predstavljaju kapacitet vezivanja jona bakra adsorbenata pripremljenih iz izluženih repinih rezanaca koji su prethodno podvrgnuti sušenju neposredno po završetku procesa proizvodnje šećera. To znači da postoji mogućnost da se u njima, u određenoj meri, odvila hornifikacija i da se adsorpcioni kapacitet vlažnih repinih rezanaca iz proizvodnje šećera može razlikovati od kapaciteta ispitanih repinih rezanaca. Adsorpcija suvim i vlažnim izluženim rezancima šećerne repe je pokazala da sušenje može imati različit uticaj na njihov kapacitet, što može biti posledica promene u strukturi adsorbenta i njegove osetljivosti na povišenu temperaturu. Taj uticaj je posebno izražen kod depektiniranih repinih rezanaca koji su sušeni na temperaturi 50 - 60°C, pri čemu su nastali čvrsti aglomerati većih dimenzija od polaznog materijala, koji su se morali naknadno usitniti u avanu. Prema tome, direktnom primenom vlažnih izluženih repinih rezanaca iz proizvodnje šećera bi se mogli ostvariti i veći adsorpcioni kapacitet za jone teških metala i uštede toplotne energije, rada i opreme za sušenje rezanaca.

3.4. Tretman iskorišćenih biosorbenata

3.4.1. Desorpcija

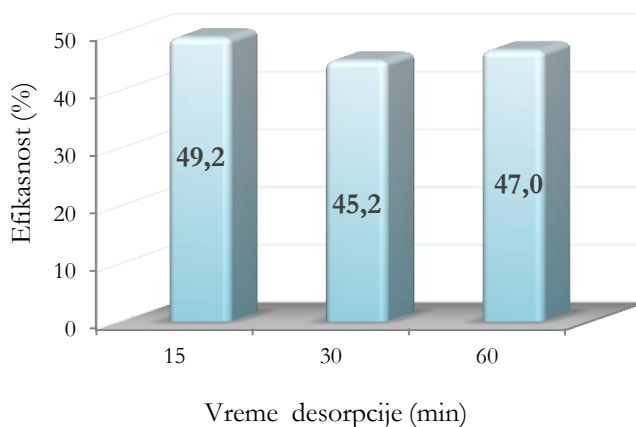
Nakon tretmana otpadne vode koja je sadržavala povišene koncentracije jona metala postavlja se pitanje daljeg upravljanja iskorišćenim adsorbentom. Tretman zasićenog adsorbenta vrlo je bitan sa ekonomskog, ali i sa stanovišta zaštite životne sredine. Desorpcijom se može izvojiti metal kao koncentrovani rastvor koji može imati dalju primenu ili se vratiti u proces iz koga potiče. Pored toga, regeneracijom adsorbenta otvara se mogućnost njegove ponovne, višestruke, primene. Sa druge strane, ako ga nije moguće ponovo upotrebiti, odlaganje je jednostavnije ukoliko biosorbent ne sadrži jone metala u velikoj količini.

Kako bi proces regeneracije i ponovne upotrebe adsorbenta bio ekonomičan, mora se uzeti u obzir vrsta i količina sredstva potrebnog za regeneraciju, sadžaj jona teških metala u vodi koja se obrađuje, ali i vreme potrebno za odvijanje procesa desorpcije. Poželjno je da to vreme bude što kraće, ali, sa druge strane, dovoljno dugo kako bi se vezani joni metala uklonili u zadovoljavajućoj meri. Da bi proces desorpcije bio efikasan vrlo je važno odabrati odgovarajuće sredstvo za desorpciju, što zavisi od vrste biosorbenta i mehanizma adsorpcije. Odabrano sredstvo ne sme da oštećuje biosorbent, mora da bude efikasno, jeftino i ne bi trebalo da bude štetno za životnu sredinu (Das i Das, 2013). Teški metali se sa zasićenih biosorbenata mogu izdvojiti primenom razblaženih kiselina, poput HCl, HNO₃ i H₂SO₄. Pored toga što ima dobru sposobnost desorpcije, neki autori navode da HCl u nekim slučajevima može da utiče na povećanje kapaciteta adsorpcije regenerisanog biosorbenta usled hidrolize polisaharida na površini biomase na koje se vežu joni metala (Gautam i sar., 2014). Chen i sar. (2010), u svom istraživanju adsorpcije jona metala lišćem drveta kamfora, povećanje kapaciteta nakon regeneracije razblaženom HCl, objašnjava protonovanjem površine biosorbenta tokom desorpcije, tako da se tokom sledećeg procesa adsorpcije vrši zamena vezanih jona vodonika jonima teških metala. Osim kiselina, u literaturi se mogu naći i podaci o desorpciji pomoću EDTA koji gradi komplekse sa jonima metala, ali je on manje efikasan (Gautam i sar., 2014).

Pri izboru sredstva za desorpciju jona bakra sa izluženih repinih rezanaca razmatrana su sredstva koja su koristili i drugi autori. Za ispitivanja su odabrane HCl, HNO₃ i H₂SO₄ koje su jeftinije i manje štetne po životnu sredinu u odnosu na EDTA.

U cilju ispitivanja mogućnosti regeneracije netretiranih izluženih rezanaca šećerne repe, izvedeni su šaržni ogledi adsorpcije jona bakra iz rastvora početne

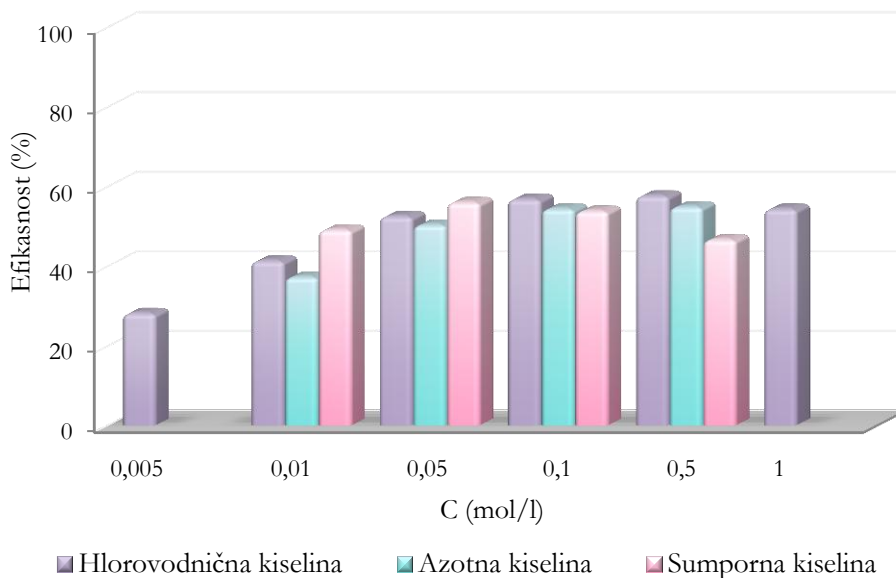
koncentracije od 50 mg/l na pH 4 u toku 90 minuta. Nakon završene adsorpcije i odvajanja adsorbenta i model vode, izvršena je desorpcija sa 100 ml 0,01 mol/l H_2SO_4 u toku 15, 30 i 60 minuta, kako bi se utvrdilo optimalno vreme trajanja procesa desorpcije. Rezultati su prikazani na slici 38.



Slika 38. Efikasnost desorpcije jona bakra u zavisnosti od vremena trajanja procesa

Ispitivanja su pokazala da vreme trajanja desorpcije nema veliki uticaj na količinu desorbovanih jona. Svi joni koji imaju tendenciju izdvajanja, izvoje se u prvih 15 minuta, tako da je za dalja ispitivanja usvojeno vreme kontakta desorpcionog sredstva i zasićenog adsorbenta od 15 minuta. Kako bi se utvrdilo kojim sredstvom se najefikasnije uklanjaju vezani joni, desorpcija jona bakra sa netretiranih repinih rezanaca izvedena je rastvorima sumporne, azotne i hlorovodonične kiseline koncentracija od 0,005 do 1 mol/l. Rezultati ovih oglada dati su na slici 39.

Iako se radi o razblaženim rastvorima kiselina, njihov pH je 2,3 i niži, čime je sprečeno vezivanje jona metala za zidove suda u kom se nalazi rastvor. Prema Pravilniku o načinu uzimanja uzoraka i metodama za laboratorijsku analizu vode za piće (Sl. list SFRJ, 33/87) uzorci u kojima se određuje sadržaj bakra zakišeljavaju se koncentrovanom HCl do pH 4 (+ 2 ml kiseline u višku) do izvođenja analiza upravo iz ovog razloga.

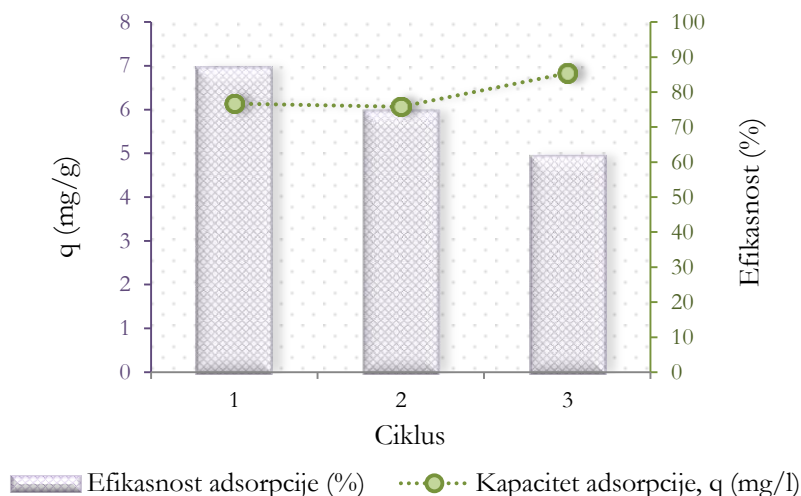


Slika 39. Efikasnost desorpcije jona bakra različitim kiselinama

Nijedna od primenjenih kiselina u zavisnosti od svoje koncentracije nije dala pravilan trend promene efikasnosti desorpcije. Sa porastom koncentracije rastvora kiseline raste i efikasnost desorpcije do određene vrednosti, nakon čega opada. Pri nižim koncentracijama (0,01 i 0,05 mol/l) bolju efikasnost je dala sumporna kiselina, dok se pri višim koncentracijama hlorovodonična kiselina pokazala kao bolja. Najveća efikasnost (57,7%) postignuta je rastvorom hlorovodonične kiseline koncentracije 0,5 mol/l, dok je rastvorom 5 puta manje koncentracije ostvarena efikasnost od 56,8%, što je zanemarljiva razlika u efikasnosti u odnosu na ekonomičnost primene rastvora kiseline niže koncentracije. Pri koncentraciji HNO_3 i H_2SO_4 od 0,1 mol/l ostvaruje se slična efikasnost (54,4 i 53,8%, respektivno) uklanjanja vezanih jona bakra sa repinih rezanaca. Na osnovu ovih rezultata, za dalja ispitivanja izabrana je 0,1 mol/l HCl kao jedan od najčešće korišćenih desorbenasa i sa manjim negativnim uticajem na životnu sredinu u odnosu na druge dve. Iqbal i sar. (2009) su pomoću 0,1 mol/l HCl postigli desorpciju jona kadmijuma i olova sa kore ploda manga oko 99%, a Reddy i sar. (2011) su slične rezultate ostvarili desorpcijom jona nikla sa piljevine drveta *Moringa oleifera* pomoću 0,2 mol/l HCl.

Sa obzirom da je efikasnost desorpcije zadovoljavajuća, ispitana je mogućnost višestruke primene repinih rezanaca kao adsorbenta kroz tri ciklusa adsorpcija –

desorpcija, primenom 0,1 mol/l HCl pri već pomenutim uslovima. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na slici 40.



Slika 40. Efikasnost i kapacitet adsorpcije nakon svakog od ciklusa regeneracije adsorbenta

Može se uočiti da se kapacitet adsorpcije jona bakra sa svakim sledećim ciklusom smanjuje i to za 14% nakon prvog, a 29% nakon drugog ciklusa. To znači da određen broj aktivnih mesta nakon prve, i svake sledeće adsorpcije, ostaje trajno zauzet jonima bakra, pa je i količina jona koji se vezuju u narednim ciklusima manja. Ipak, efikasnost desorpcije nije bila zanemariva i iznosila je 76,7, 75,8 i 85,4 % za prvi, drugi i treći ciklus, respektivno. Bolja efikasnost desorpcije u trećem ciklusu adsorpcija – desorpcija ukazuje na to da su se u prethodnim ciklusima joni Cu^{2+} vezali za mesta sa kojih se teško desorbuju, tako da u trećem ciklusu učestvuju samo aktivna mesta za koja se joni bakra vezuju lako raskidivim vezama. Kako je ranije zaključeno, jonska izmena ima značajnu ulogu u vezivanju jona metala na površinu izluženih repinih rezanaca, tako da bi se vezivanje jona u ponovljenim ciklusima moglo odvijati upravo zahvaljujući mehanizmu jonske izmene. Na osnovu rezultata se može se reći da se netretirani repini rezanci mogu uspešno koristiti bar kroz tri, ako ne i više ciklusa adsorpcija – desorpcija, jer kapacitet adsorpcije i nakon poslednjeg ciklusa nije zanemarljiv i iznosi 4,94 mg/g.

Prilikom ranijih, ali i ovde prikazanih ispitivanja adsorpcije repinim rezancima, primećeno je njihovo različito ponašanje kroz ponovljene eksperimente, kao što je

razlika u kapacitetu i efikasnosti adsorpcije, iako su poreklom iz iste šarže proizvodnje šećera i čuvani u istim uslovima. Razlog ovakvog ponašanja može biti prisustvo još nekih materija u samim repinim rezancima ili drugih materija, npr. čestica zemlje sa kojima su rezanci došli u kontakt prilikom manipulacije i pripreme za peletiranje. Mnogi autori su pri ispitivanju različitih biosorbenata prvo vršili njihovo pranje destilovanom vodom i uklanjanje tih materija (Romero-González i sar., 2005; Iqbal i sar., 2009; Ofomaja i sar., 2009; Reddy i sar., 2011), najverovatnije zbog izbegavanja ovakvog ponašanja materijala. Međutim, u ovom radu je preskočen taj korak zbog ispitivanja mogućnosti direktne primene ovog materijala u nativnom stanju i smanjenja troškova njegove primene kao adsorbenta. Uprkos primećenoj razlici u adsorpcionom kapacitetu repinih rezanaca, ona ne može umanjiti potencijal ovih biosorbenata, jer ni u jednom od izvedenih eksperimenata vrednost kapaciteta adsorpcije nije bila manja od prosečnih vrednosti za ispitivane biosorbente sličnih karakteristika.

3.4.2. Odlaganje

Vrlo često se problem otpadnih materijala pronalazi u njihovoj daljoj primeni, ali se u mnogim slučajevima ipak javlja krajnji otpad koji se mora odložiti. U zavisnosti od njegovih karakteristika, odlaganje može biti ozbiljan ekološki problem.

Nakon adsorpcije, biosorbenti opterećeni jonima teških metala se mogu podvrgnuti procesu desorpcije i ponovo koristiti, ili, odlagati. Mogućnost ponovne primene različitih bioloških materijala kao adsorbenata je često razmatrana u literaturi, dok se problem odlaganja zasićenih biosorbenata vrlo retko pominje, upravo zbog svoje kompleksnosti. Odlaganje se mora izvršiti na odgovarajući način, jer adsorbenti zasićeni jonima teških predstavljaju opasan otpad. Ukoliko se odlažu, potrebno je obezbediti njihovu prethodnu stabilizaciju, a zatim odlaganje na posebno opremljene deponije. Njihovo spaljivanje zahteva veliki utrošak energije i posebnu opremu, pri čemu se emituju velike količine otpadnih gasova od sagorevanja, koji pored ugljenidioksida i vodene pare, mogu sadržavati male količine azotnih i sumpornih oksida, ali i drugih polutanata. Međutim, spaljivanjem se u velikoj meri smanjuje zapremina krajnjeg otpada, čime se smanjuju troškovi njegovog odlaganja. Nakon spaljivanja postoji mogućnost solidifikacije dobijenog pepela, pri čemu se ona mora izvesti na način koji će obezbediti da se joni metala ne izdvajaju iz formiranog solidifikata.

Količine pepela koji nastaje spaljivanjem pojedinih ispitivanih adsorbenata na 550°C, njihovi kapaciteti adsorpcije za jone bakra i proračunate količine jona metala u pepelu prikazani su u tabeli 32.

Tabela 32. Količina pepela koja se dobija spaljivanjem adsorbenata, kapacitet adsorpcije jona bakra i sadržaj bakra u pepelu

<i>Izluženi rezanci šećerne repe</i>	<i>Pepeo iz 100 kg adsorbenta (kg)</i>	<i>Kapacitet adsorpcije jona bakra (g/kg_{adsorbenta})</i>	<i>Količina bakra u pepelu (g/kg_{pepela})</i>
<i>Netretirani</i>	4,10	5,59	120
<i>Depektinirani</i>	0,90	4,00	308
<i>Hidrolizovani</i>	0,33	4,47	576

Sadržaj pepela se smanjuje sa svakim sledećim tretmanom kojima se rezanci podvrgavaju, jer, kao što je ranije rečeno, sirovi izluženi repini rezanci sadrže veći deo mineralnih materija koje se u toku predtretmana i enzimske hidrolize uklanjaju. Netretirani repini rezanci imaju najveći sadržaj pepela, dok je kod depektiniranih manji gotovo 5 puta, a kod hidrolizovanih rezanaca čak 12 puta. Sadržaj pepela u piljevini tretiranoj sa NaOH i H₂SO₄ iznosi od 2 do 4% (Meena i sar., 2008), ljuska pšenice sadrži 2,58%, dok ljuske sočiva i pirinča imaju mnogo veći sadržaj pepela, 9,18 i 27,45%, respektivno (Aydm i sar., 2008). Pri primeni lignoceluloznih materijala kao adsorbenata sadržaj pepela nema veliki značaj, ali je bitan parametar u tretmanu iskorišćenog biosorbenta i njegovoj daljoj manipulaciji. Kako se smanjuje količina pepela koji zaostaje, tako se u njemu povećava količina vezanih jona teških metala. Pri spaljivanju iskorišćenog biosorbenta oslobađa se određena toplotna energija koja bi se mogla iskoristiti u istom pogonu. Međutim, potrebno je sprovesti ispitivanja o količini energije koja se dobije spaljivanjem i koja se utroši do spaljivanja, sa obzirom da iskorišćeni repini rezanci iz procesa adsorpcije izlaze u vlažnom stanju, sa malim procentom suve materije.

4. Zaključak

Ideja o mogućnosti primene netretiranih i tretiranih izluženih repinih rezanaca, koji nastaju kao otpad iz procesa proizvodnje šećera, odnosno bioetanol, kao biosorbenata u tretmanu otpadnih voda sa povišenim sadržajem jona teških metala, proizašla je iz potrebe za novim, jeftinijim adsorbentima i iz osnovnih podataka o količinama u kojima nastaju i mogućnostima za njihovu primenu. Svaka dalja namena ovih otpadnih materijala povećava isplativost uzgoja polazne sirovine, umanjuje troškove manipulacije otpada svakog pojedinačnog procesa i daje mu vrednost kao sekundarne sirovine, što je u skladu sa principima održivog razvoja i očuvanja životne sredine.

Kako bi se utvrdile adsorpcione karakteristike ovih materijala, sprovedena su detaljnija ispitivanja tokom kojih se došlo do sledećih zaključaka:

Sastav adsorbenata

Sadržaj suve materije u svim adsorbentima je preko 90%, a sadržaj pepela je oko 4 puta veći u netretiranim nego u tretiranim adsorbentima, jer se veći deo mineralnih materija uklanja u toku predtretmana i enzimske hidrolize. Netretirani izluženi rezanci šećerne repe sadrže 69% ukupnih vlakana, od toga 23% rastvorljivih vlakana. Tretirani oblici sadrže vrlo mali udeo rastvorljivih vlakana, a prisustvo samo nerastvorljivih vlakana u depektiniranim i hidrolizovanim izluženim rezancima nije pogodno sa aspekta primene ovih materijala kao hrane za stoku, tako da su raspoloživi i za neke druge namene.

Karakterizacija adsorbenata

Ispitivani adsorbenti imaju male specifične površine približnih vrednosti (manje od $1 \text{ m}^2/\text{g}$). To su makroporozni materijali bez značajnijih međusobnih razlika, a ovaj zaključak potvrđuju i SEM snimci površine adsorbenata koji su pokazali da su ispitivani adsorbenti porozne čestice nepravilnog oblika sa otvorima poput pčelinjeg saća.

Rezultati EDS analize pokazali su da su ugljenik i kiseonik dva glavna elementa u sastavu netretiranih izluženih rezanaca šećerne repe, a da su u tragovima prisutni joni nekih metala poput magnezijuma, kalijuma, bakra i kalcijuma. Depektinirani i hidrolizovani izluženi rezanci šećerne repe imaju manji sadržaj kiseonika i manje funkcionalnih grupa, što je posledica promene strukture adsorbenta u procesu predtretmana i tokom enzimske hidrolize celuloze.

FTIR spektar netretiranih i tretiranih repinih rezanaca je pokazao veliki broj adsorpcionih pikova koji ukazuju na kompleksnost i heterogenost ispitanoj materijala i prisustvo različitih funkcionalnih grupa poput hidroksilnih, amido, amino, karoboksilnih, karbonilnih, acetilnih i uronskih. Na osnovu ovih rezultata zaključeno je da predtretman i enzimaska hidroliza ne utiču u značajnoj meri na vrstu funkcionalnih grupa prisutnih na površini tretiranih adsorbenata. FTIR spektar nakon adsorpcije je pokazao značajno smanjenje intenziteta pikova karakterističnih za fenolne i alkoholne –OH, karboksilne, C- H veze i druge grupe, pa se pretpostavlja da upravo one učestvuju u procesu vezivanja jona.

Rezultati Boehm-ove titracije su pokazali da netretirani rezanci imaju najveći broj funkcionalnih grupa, pretežno kiselih, a sadržaj laktonskih grupa se smanjuje sa svakim sledećim tretmanom.

Adsorpcione karakteristike ispitivanih materijala

Određivanje potrebnog vremena kontakta je pokazalo da se proces adsorpcije odvija brzo, jer se najveća količina jona vezuje u prvih 60 minuta. Ravnoteža između jona koji se adsorbuju i onih koji se desorbuju se postiže nakon 90 minuta.

Ispitivanje uticaja veličine čestica adsorbenta je pokazalo da je uklanjanje jona bakra bolje što su manje veličine čestica. Najveća količina jona bakra po jedinici mase adsorbenta vezana je najsitnijom ispitivanom frakcijom repinih rezanaca, veličine čestica 224 – 400 μm .

Uticaj pH vrednosti je ispitivan za proces adsorpcije jona Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cr^{6+} netretiranim izluženim repinim rezancima. Netretirani izluženi rezanci imaju mnogo bolje adsorpcione sposobnosti za jone bakra u ispitanim opsezima pH u odnosu na jone drugih metala. Efikasnost adsorpcije jona Cu^{2+} je najviša na pH 4, jona Ni^{2+} na pH 5, a jona hroma na najnižem pH (pH 1). Joni Cd^{2+} se vrlo slabo uklanjaju u celom opsegu ispitanih pH vrednosti. Ostala ispitivanja adsorpcionih karakteristika repinih rezanaca izvedena su adsorpcijom jona bakra pri pH 4, i sa jonima hroma, pri pH 2, iako se mnogo bolji kapacitet ostvaruje pri pH vrednosti 1, ali uz veći utrošak kiseline za postizanje tako niskog pH.

Adsorpcioni kapacitet za jone bakra netretiranih izluženih repinih rezanaca za jone bakra je mnogo viši u odnosu na kapacitet tretiranih, zbog promene strukture tokom predtretmana. Za sva tri adsorbenta najbolje slaganje dala je Langmuir-ova izoterma pa se pretpostavlja da se joni bakra vezuju formirajući samo jedan sloj na površini adsorbenta i da je ta površina homogena. Za sva tri ispitana adsorbenta parametar R_L se kreće između 0 i 1, što ukazuje na favorizovanost adsorpcije bakra izluženim repinim rezancima i njihovim tretiranim oblicima.

Najveći kapacitet adsorpcije jona hroma pokazali su hidrolizovani, a najmanji netretirani repini rezanci. Maksimalna količina adsorbovanih jona tretiranim oblicima prema Langmuir-ovom modelu je veća nego za jone bakra, a proces adsorpcije jona hroma se najbolje opisuje Dubinin-Radushkevich-evim i Freundlich-ovim modelom, prema kojima površina adsorbenata nije homogena za jone hroma.

Izluženi rezanci pokazali su dobar kapacitet adsorpcije pri primeni najmanje doze od 2,5 g/l kojom se ostvaruje kapacitet adsorpcije od 20 mg/g, dok se sa šest puta većom dozom postiže kapacitet od 12,8 mg/g.

Ispitivanja kinetike adsorpcije su pokazala vrlo visoku vrednost R^2 za jednačinu pseudo-drugog reda što ukazuje na to da je ovaj model najbolji za opisivanje kinetike adsorpcije jona bakra. On pretpostavlja da se na površini adsorbenta odigrava i adsorpcija i jonska izmena, a da je ograničavajući faktor brzine adsorpcije hemijsko vezivanje za aktivna mesta. Na osnovu obrade rezultata primenom modela Weber-a i Morris-a zaključeno je da unutarčestična difuzija nije jedini ograničavajući korak procesa, te da sloj tečnosti oko čestice ima uticaj na brzinu adsorpcije, što se slaže sa rezultatima primene Boyd-ovog modela prema kojima je ograničavajući korak difuzija kroz film tečnosti oko čestice ili hemijska reakcija.

Prisustvo NaCl dovodi do smanjenja kapaciteta adsorpcije najverovatnije zbog smanjenja elektrostatičkog privlačenja usled povećanja dvostrukog električnog omotača čestica adsorbenta u prisustvu elektrolita, a moguća je i kompeticija jona Na^+ sa jonima bakra za aktivna mesta na površini adsorbenta. Što se tiče sredstava za podešavanje pH vrednosti u vodi koja se obrađuje, utvrđeno je da NaOH i NH_4OH nemaju značajan uticaj na kapacitet adsorpcije, dok povećanje količine KH_2PO_4 u puferu $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ utiče na povećanje kapaciteta adsorpcije.

Rezultati ogleđa jonske izmene pokazuju da je odnos količine vezanih i otpuštenih jona bakra prilikom adsorpcije izluženim repinim rezancima približno 1, dok kod tretiranih više odstupa, pa se može reći, prema ovom pristupu, da jonska izmena nije jedini mehanizam vezivanja na ispitane adsorbente, ali ima značajnu ulogu u adsorpciji.

Povećanje temperature utiče na blago povećanje adsorpcionog kapaciteta jona bakra i hroma u ispitanoj opsegu temperatura. Razlog tome može biti povećanje afiniteta adsorbenta prema adsorbatu usled povećanja temperature. Prema vrednostima termodinamičkih parametara proces adsorpcije je endoterman, spontan, lakše se odvija na višim temperaturama i postoji visok afinitet jona bakra i hroma prema adsorbentu. Pri utvrđivanju prirode vezivanja jona metala na repine rezance zaključeno je da se ono odvija najverovatnije kao hemijska i, manjim delom, kao fizička adsorpcija.

Ogledi izluživanja su potvrdili da repini rezanci u kontaktu sa vodom izlužuju male količine jona nikla, kadmijuma, hroma i olova, nešto više cinka, bakra, gvožđa i značajne količine organske materije. Tretirani rezanci izlužuju manju količinu organske materije i nešto manje jona metala. Ogledi ispiranja netretiranih rezanaca sa ciljem smanjenja izluživanja organske materije tokom adsorpcije su pokazali da je dovoljno jedno ispiranje materijala većom zapreminom vode, što je jednostavnije i jeftinije nego višestruko ispiranje sa manjim zapreminama vode.

Ispitivanje adsorpcije vlažnim rezancima pokazalo je da je količina vezanih jona bakra gotovo ista za vlažne i suve netretirane adsorbente, jer tokom kvašenja u ovom slučaju ne dolazi do promene strukture materijala. Kod depektiniranih repinih rezanaca sušenje negativno deluje na kapacitet adsorpcije. U slučaju hidrolizovanih rezanaca pokazalo se da sušenje utiče pozitivno na adsorpciju, za razliku od depektiniranih, što može biti posledica sušenja na nešto nižoj temperaturi u odnosu na sušenje veće količine hidrolizovanih rezanaca iz prve šarže, kao i posledica eventualne promene sastava i strukture adsorbenata koji se duže čuvaju. Sušenjem se efikasnost adsorpcije povećala za 9,5%, a količina adsorbovanih jona bakra za 12%.

Tretman iskorišćenih biosorbenata

Ispitivanja su pokazala da vreme trajanja desorpcije jona sa iskorišćenog adsorbenta nema veliki uticaj na količinu desorbovanih jona. Svi joni koji imaju tendenciju izdvajanja, izdoje se u prvih 15 minuta. Kao sredstva za desorpciju jona bakra sa izluženih repinih rezanaca ispitane su HCl, NH_3 i H_2SO_4 , a za dalja ispitivanja izabrana je 0,1 mol/l HCl, iako se primenom 0,1 mol/l HNO_3 i H_2SO_4 ostvaruje slična efikasnost, zbog manjeg negativnog uticaja na životnu sredinu. Na osnovu rezultata višestruke primene adsorbenata kroz cikluse adsorpcija-desorpcija može se reći da se netretirani repini rezanci mogu uspešno koristiti bar kroz tri, ako ne i više ciklusa adsorpcija – desorpcija, jer kapacitet adsorpcije i nakon poslednjeg korišćenja nije zanemarljiv i iznosi 71% u odnosu na kapacitet nakon prvog ciklusa.

Osim desorpcije i ponovne upotrebe adsorbenta, razmotreno je spaljivanje i količina nastalog pepela, čime se smanjuju troškovi odlaganja. Netretirani repini rezanci imaju najveći sadržaj pepela, dok je kod depektiniranih manji gotovo 5 puta, a kod hidrolizovanih rezanaca čak 12 puta. Nakon spaljivanja postoji mogućnost solidifikacije dobijenog pepela, pri čemu se ona mora izvesti na način koji će obezbediti da se joni metala ne izdvajaju iz formiranog solidifikata.

Literatura

1. **Abdel-Halim, E.S.**, Al-Deyab, S.S., Removal of heavy metals from their aqueous solutions through adsorption onto natural polymers, *Carbohydrate Polymers* 84 (2011) 454–458.
 2. **Abdolali, A.**, Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C., Tung, K.L., Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review, *Bioresource Technology* 160 (2014) 57–66.
 3. **Ahalya, N.**, Ramachandra, T.V., Kanamadi, R.D., Biosorption of heavy metals, *Research Journal of Chemistry And Environment* 7 (4) (2003) 71–79.
 4. **Ahluwalia, S.S.**, Goyal, D., Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2243–2257.
 5. **Ahmaruzzaman, M.**, Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, *Advances in Colloid and Interface Science* 166 (2011) 36–59.
 6. **Akar, S.T.**, Yilmazer, D., Celik, S., Balk, Y.Y., Akar, T., On the utilization of a lignocellulosic waste as an excellent dye remover: Modification, characterization and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 257–266.
 7. **Aksu, Z.**, İšođlu, İ.A., Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochemistry* 40 (2005) 3031–3044.
 8. **Aksu, Z.**, İšođlu, İ.A., Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 418–430.
 9. **Aksu, Z.**, İšođlu, İ.A., Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper(II) ions: Equilibrium modeling, *Chemical Engineering Journal* 127 (2007) 177–188.
 10. **AlAsheh, S.**, Duvnjak, Z., Binary metal sorption by pine bark: Study of equilibria and mechanisms, *Separation and Science Technology* 33 (9) (1998) 1303–1329.
 11. **Albadarin, A.B.**, Al-Muhtaseb, A.H., Al-laqtah, N.A., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M., Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts, *Chemical Engineering Journal* 169 (2011) 20–30.
 12. **Albadarin, A.B.**, Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.H., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M., Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent, *Chemical Engineering Journal* 179 (2012) 193–202.
 13. **Al-Ghouti, M.A.**, Li, J., Salamh, Y., Al-Laqtah, N., Walker, G., Ahmad, N.M., Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent, *Journal of Hazardous Materilas* 176 (2010) 510–520.
 14. **Altundogan, H.S.**, Cr(VI) removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp, *Process Biochemistry* 40 (2005) 1443–1452.
 15. **Altundogan, H.S.**, Arslan, N.E., Tumen, F., Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 432–439.
-

16. **Altundogan, H.S.**, Bahar, N., Mujde, B., Tumen, F., The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr(VI) removal, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007a) 255–264.
 17. **Amirnia, S.**, Ray, M.B., Margaritis, A., Heavy metals removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae* in a novel continuous bioreactor–biosorption system, *Chemical Engineering Journal* 264 (2015) 863–872.
 18. **Andersson, M.**, Experimental evaluation of implant surface chemistry, u Wennerberg, A., Albrektsson, T., Jimbo, R.: Implant surfaces and their biological and clinical impact, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
 19. **Anirudhan, T.S.**, Sreekumari, S.S., Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons, *Journal of Environmental Sciences* 23 (12) (2011) 1989-1998.
 20. **Anoop, K.K.**, Sreejalekshmi, K.G., Baiju, R.S., Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith, *Bioresource Technology* 102 (2011) 10239–10247.
 21. **Anwar, Z.**, Gulfranz, M., Irshad, M., Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 7 (2014) 163-173.
 22. **AOAC** (1986), Total Dietary Fiber in Foods, AOAC Official Method 985.29
 23. **AOAC** (1994), Nonsoluble Dietary Fiber in Food and Food Products, AOAC Official Method 991.42.
 24. **AOAC** (1996), Soluble Dietary Fiber in Food and Food Products, AOAC Official Method 993.19.
 25. **Areco, M.M.**, Hanela, S., Duran, J., dos Santos Afonso, M., Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation, *Journal of Hazardous Materials* 213–214 (2012) 123–132.
 26. **Argun, M.E.**, Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 77-85.
 27. **Arief, V.O.**, Trilestari, K., Indraswati, N., Ismadji, S., Recent progress on biosorption of heavy metals from liquid using low cost adsorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies, *CLEAN – Soil, Air, Water* 36 (12) (2008) 937–962.
 28. **Arshadi, M.**, Amiri, M.J., Mousavi, S., Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) i Co(II) adsorption on barley straw ash, *Water resources and Industry* 6 (2014) 1-17.
 29. **Arslanoglu, H.**, Tumen, F., A study on cations and color removal from thin sugar juice by modified sugar beet pulp, *Journal of Food Science and Technology* 49 (3) (2012) 319–327.
 30. **Aryal, M.**, Liakopoulou-Kyriakides, M., Bioremoval of heavy metals by bacterial biomass, *Environmental Monitoring and Assessment* (2015) 187-4173. DOI 10.1007/s10661-014-4173-z.
 31. **Aydin, H.**, Bulut, Y., Yerlikaya, C., Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Management* 87 (2008) 37–45.
-

32. **Barakat, M.A.**, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry* 4 (2001) 361-377.
 33. **Bello, O.S.**, Adegoke, K.A., Olaniyan, A.A., Abdulazeez, H., Dye adsorption using biomass wastes and natural adsorbents: Overview and future prospects, *Desalination and Water Treatment* 53 (2015) 1292-1315.
 34. **Bernard, E.**, Jimoh A., Odigure J.O., Heavy metals removal from industrial wastewater by activated carbon prepared from coconut shell, *Research Journal of Chemical Sciences* 3 (8) (2013) 3-9.
 35. **Bhatnagar, A.**, Minocha, A.K., Sillanpää, M., Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent, *Biochemical Engineering Journal* 48 (2010) 181-186.
 36. **Bilal, M.**, Ali Shah, J., Ashfaq, T., Gardazi, S.M.H., Tahir, A.A., Pervez, A., Haroon, H., Mahmood, Q., Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater – A review, *Journal of Hazardous Materials* 263 (2013) 322-333.
 37. **Blázquez, G.**, Hernáinz, F., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G., The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 473-479.
 38. **Boehm, H.P.**, Chemical identification of surface groups, *Advances in Catalysis* 16 (1966) 179-274.
 39. **Boehm, H.P.**, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 32 (5) (1994) 759-769.
 40. **Boyd, G.E.**, Adamson, A.W., Meyers L.S., The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites. II. Kinetics, *Journal of American Chemical Society* 69 (1947) 2836-2848.
 41. **Brinza, L.**, Dring, M.J., Gavrilesco, M., Marine micro- and macroalgal species as biosorbents for heavy metals, *Environmental Engineering and Management Journal* 6 (2007) 237-251.
 42. **Brunauer, S.**, Deming, P.L.S., Teller, E., On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *Journal of American Chemical Society* 62 (1940) 1723-1732.
 43. **Calfa, B.A.**, Torem, M.L., On the fundamentals of Cr(III) removal from liquid streams by a bacterial strain, *Minerals Engineering* 21 (2008) 48-54.
 44. **Carro, L.**, Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E., Interaction of heavy metals with Ca-pretreated *Sargassum muticum* algal biomass: Characterization as a cation exchange process, *Chemical Engineering Journal* 264 (2015) 181-187.
 45. **Castro, L.**, Blázquez, M.L., González, F., Muñoz, J.A., Ballester, A., Extracellular biosynthesis of gold nanoparticles using sugar beet pulp, *Chemical Engineering Journal* 164 (2010) 92-9.
 46. **Çeçen, F.**, Aktaş, Ö., Activated carbon for water and wastewater treatment, Integration of adsorption and biological treatment, Wiley –VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2012. (<https://books.google.rs>)
 47. **Chen, H.**, Dai, G., Zhao, J., Zhong, A., Wu, J., Yan, H., Removal of copper(II) ions by a biosorbent – *Cinnamomum camphora* leaves powder, *Journal of Hazardous Materilas* 177 (2010) 228-236.
-

48. **Chen, J.J.**, Ahmad, A.L., Ooi, B.S., Hydrogel as Copper Chelator via Polymer-enhanced Ultrafiltration (PEUF), u *Wastewater Engineering: Advanced Wastewater Treatment Systems*, IJSR Publications, Penang, 2014.
 49. **Chen, X.**, Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G., Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, *Bioresource Technology* 102 (2011) 8877–8884.
 50. **Choi, S.B.**, Yun, Y.S., Lead biosorption by waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* generated from lysine fermentation process, *Biotechnology Letters* 26 (2004) 331–336.
 51. **Chojnacka, K.**, Biosorption and bioaccumulation – The prospects for practical applications, *Environment International* 36 (2010) 299-307.
 52. **Coleman, N.T.**, McClung, A.C., Moore, D.P., Formation constants for Cu(II)-peat complexes, *Science* 123 (1956) 330-331.
 53. **Cornu, J.-Y.**, Huguenot, D., Jezequel, K., Lebeau, T., Evaluation of sugar beet pulp efficiency for improving the retention of copper in stormwater basin, *Journal of Soils and Sediments* 13 (2013) 220–229.
 54. **Crittenden, J.C.**, Rhodes Trussell, R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., *MWH's Water treatment principles and design*, Third edition, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2012.
 55. **Dakić, D.**, Erić, A., Đurović, D., Erić, M., Živković, G., Repić, B., Mladenović, M., Nemoda, S., Mirkov, N., Stojanović, A., Jedan od načina korišćenja nus proizvoda iz poljoprivredne proizvodnje kao goriva, *Journal on Processing and Energy in Agriculture* (former PTEP) 13 (1) (2009) 81-84.
 56. **Dalmacija, B.**, Granične vrednosti emisije za vode, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2011.
 57. **Das, N.**, Das, D., Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview, *Journal of Rare Earths* 31 (10) (2013) 933-943.
 58. **Das, N.**, Vimala, R., Karthika, P., Biosorption of heavy metals – An overview, *Indian Journal of Biotechnology* 7 (2008) 159-169.
 59. **Demirbas, A.**, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 220–229.
 60. **Deng, S.**, Ting, Y.P., Polyethylenamine-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr(VI) anions: Sorption capacity and uptake mechanisms, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 8490-8496.
 61. **Diniz, J.M.B.F.**, Gil, M.H., Castro, J.A.A.M., Hornification — its origin and interpretation in wood pulps, *Wood Science and Technology* (2004) 37 (6) 489-494.
 62. **Direktiva** Evropske Unije o vodi za piće (Directive 98/83/EC), 1998.
 63. **Direktiva** Evropskog parlamenta i Veća o energiji iz obnovljivih izvora (Directive 2009/28/EC), 2009.
 64. **Donat, R.**, Akdogan A., Erdem, E., Cetisli, H., Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ onto natural bentonite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 43-52.
-

65. **Donia, A.M.**, Atia, A.A., Abouzayed, F.I., Preparation and characterization of nano-magnetic cellulose with fast kinetic properties towards the adsorption of some metal ions, *Chemical Engineering Journal* 191 (2012) 22–30.
 66. **Draycott, A.P.**, Sugar Beet, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2006.
 67. **Dronnet, V.M.**, Renard, C.M.G.C., Axelos, M.A.V., Thibault, J.-F., Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp, *Carbohydrate Polymers* 34 (1997) 73–82.
 68. **Dronnet, V.M.**, Axelos, M.A.V., Renard, C.M.G.C., Thibault, J.-F., Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp, 1. Impact of cross-linking treatments on composition, hydration and binding properties, *Carbohydrate Polymers* 35 (1998) 29–37.
 69. **Dronnet, V.M.**, Axelos, M.A.V., Renard C.M.G.C., Thibault, J.-F., Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp, 2. Binding of divalent metal cations by modified sugar-beet pulp, *Carbohydrate Polymers* 35 (1998a) 239–241.
 70. **Duranoğlu, D.**, Beker, U., Cr(VI) Adsorption Onto Biomass Waste Material-Derived Activated Carbon, Chapter 10, u Desalination Updates, Ning, R.Y., 2015, inTechopen.com, <http://dx.doi.org/10.5772/60206>
 71. **Dursun, G.**, Çiçek, H., Dursun, A.Y., Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp, *Journal of Hazardous Materials B125* (2005) 175–182.
 72. **Dželetović, Ž.**, Mihailović, N., Status, development and prospects of using bioenergy crops in the world and in Serbia, *Journal on Processing and Energy in Agriculture* (former PTEP) 15 (2) (2011) 90–93.
 73. **Đikanović Golubović, D.**, Strukturna ispitivanja čelijskog zida i lignina različitog porekla, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za Fizičku hemiju, Beograd, 2013.
 74. **Febrianto, J.**, Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., Ismadji, S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 616–645.
 75. **Fernandez, M.E.**, Nunell, G.V., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., Batch and dynamic biosorption of basic dyes from binary solutions by alkaline-treated cypress cone chips, *Bioresource Technology* 106 (2012) 55–62.
 76. **Ferreira Gomes, P.**, Lennartsson, P.R., Persson, N.-K., Taherzadeh, M.J., Heavy metal biosorption by *Rhizopus* sp. biomass immobilized on textiles, *Water, Air and Soil Pollution* (2014) 225–1834.
 77. **Finkenstadt, V.L.**, A review on the complete utilization of the sugarbeet, *Sugar Tech* 16 (4) (2014) 339–346.
 78. **Fiol, N.**, Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology* 50 (2006) 132–140.
 79. **Fomina, M.**, Gadd, M.G., Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application, *Bioresource Technology* 160 (2014) 3–14.
 80. **Foo, K.Y.**, Hameed, B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2–10.
-

81. **Fu, F.**, Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407-418.
 82. **Gadd, G.M.**, Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 (2009) 13-28.
 83. **Gaćeša, S.**, Klašnja, M., Tehnologija vode i otpadnih voda, Jugoslovensko udruženje pivara, Beograd, 1994.
 84. **Galedar, M.**, Younesi, H., Biosorption of ternary cadmium, nickel and cobalt ions from aqueous solution onto *Saccharomyces cerevisiae* cells: Batch and column studies, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* 9 (1) (2013) 47-60.
 85. **Gasser, M.S.**, Morad, G.A., Aly, H.F., Equilibrium and kinetics study of Gd(III) and U(VI) adsorption from aqueous solutions by modified Sorrel's cement, *Adsorption* 12 (2006) 65–76.
 86. **Gaur, N.**, Flora, G., Yadav, M., Tiwari, A., A review with recent advancements on bioremediation-based abolition of heavy metals, *Environmental Science processes & Impacts* 16 (2014) 180-193.
 87. **Gautam, R.K.**, Mudhoo, A., Lofrano, G., Chattopadhyaya, M.C., Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 239-259.
 88. **Gavrilescu, M.**, Removal of heavy metals from the environment by biosorption, *Engineering in Life Science* 4 (3) (2004) 219-232.
 89. **Giesche, H.**, Mercury Porosimetry: A general (practical) overview, *Particle & Particle Systems Characterization* 23 (2006) 9–19.
 90. **González, L.A.**, Mantecab, X., Calsamigliab, S., Schwartzkopf-Gensweinc, K.S., Ferret, A., Ruminant acidosis in feedlot cattle: Interplay between feed ingredients, rumen function and feeding behavior (a review), *Animal Feed Science and Technology* 172 (1-2) (2012) 66-79.
 91. **Groen, J.C.**, Peffer, L.A.A., Pérez-Ramírez, J., Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (2003) 1-17.
 92. **Guo, X.**, Zhang, S., Shan, X.-q., Adsorption of metal ions on lignin, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 134–142.
 93. **Gupta, V.K.**, Equilibrium uptake, sorption dynamics process development and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998) 192-202.
 94. **Gupta, S.S.**, Bhattacharyya, K.G., Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 162 (2011) 39–58.
 95. **Gupta, V.K.**, Ali, I., Saleh, T.A., Siddiqui, M.N., Agarwal, S., Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires, *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) 1261–1268.
-

96. **Gupta, V.K.**, Nayak, A., Agarwal, S., Biosorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects, *Environmental Engineering Research* 20 (1) (2015) 1-18.
97. **Han, R., Zhang, L.**, Song, C., Zhang, M., Zhu, H., Zhang, L., Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue onto adsorption in batch mode, *Carbohydrate Polymers* 79 (2010) 1140-1149.
98. **Harmsen, P.F.H.**, Huijgen, W.J.J., Bermudez Lopez, L.M., Bakker, R.R.C., Literature preview of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass, ECN, 2010.
<http://www.ecn.nl/docs/library/report/2010/e10013.pdf>
99. **Hassan, M.L.**, Kassem, N.F., Abd El-Kader, A.H., Novel Zr(IV)/sugar beet pulp composite for removal of sulfate and nitrate anions, *Journal of Applied Polymer Science* 117 (2010) 2205–2212.
100. **Heijnesson-Hultén, A.**, Guo, S., Basta, J., Daniel, G., Zhan, H., Germgård, U., Impact of drying on the quality of bamboo kraft lignin, *BioResources* 8 (1) (2013) 1254-1257.
101. **Hemambika, B.**, Rani, M.J., Kannan, V.R., Biosorption of heavy metals by immobilized and dead fungal cells: A comparative assessment, *Journal of Ecology and the Natural Environment* 3 (5) (2011) 168-175.
102. **Hlihor, R.M.**, Diaconu, M., Fertu, D., Chelaru, C., Sandu, I., Tavares, T., Gavrilescu, M., Bioremediation of Cr(VI) polluted wastewaters by sorption on heat inactivated *Saccharomyces cerevisiae* biomass, *International Journal of Environmental Research* 7 (3) (2013) 581-594.
103. **Ho, Y.-S.**, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials B1* 36 (2006) 681–689.
104. **Ho, Y.S.**, McKay, G., A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection* 76 (4) (1998) 332-340.
105. **Ho, Y.S.**, Porter, J.F., McKay, G., Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air, and Soil Pollution* 141 (1) (2002) 1-33.
106. **Hoffmann, C.M.**, Huijbregts, T., van Swaaij, N., Jansen R, Impact of different environments in Europe on yield and quality of sugar beet genotypes, *European Journal of Agronomy* 30 (2009) 17–26.
107. <http://atienzanaturale.com/faq.php>
108. <http://chemdemos.uoregon.edu/demos/Copper-Ammonia-Complex>
109. **Huang, H.**, Cao, L., Wan, Y., Zhang, R., Wang, W., Biosorption behavior and mechanism of heavy metals by the fruiting body of jelly fungus (*Auricularia polytricha*) from aqueous solutions, *Applied Microbiology and Biotechnology* 96 (3) (2012) 829-840.
110. **Huang, W.**, Liu, Z., Biosorption of Cd(II)/Pb(II) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: Isotherm kinetic characteristic and mechanism studies, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 105 (2013) 113–119.
111. **Hutnan, M.**, Dřtil, M., Mrafkova, L., Anaerobic biodegradation of sugar beet pulp, *Biodegradation* 11 (2000) 203–211.

112. **Ibrahim, M.N.M.**, Wan Nagh, W.S., Norliyana, M.S., Wan Daud, W.R., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead(II) ions from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 182 (2010) 377-385.
 113. **Igwe, J.C.**, Abia, A.A., A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents, *African Journal of Biotechnology* 5 (12) (2006) 1167-1179.
 114. **Ivetić, D.**, Šćiban, M., Antov, M., Enzymatic hydrolysis of pretreated sugar beet shreds: Statistical modeling of the experimental results, *Biomass and Bioenergy* 47 (2012) 378-394.
 115. **Iqbal, M.**, Saeed, A., Zafar, S.I., FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste, *Journal of Hazardous Materials* 164 (1) (2009) 161-71.
 116. **Jakupović, J.**, Uticaj sušenja supstrata na enzimsku hidrolizu celuloze iz prethodno obrađenih izluženih repinih rezanaca, Diplomski rad, Univerzitet u Novim sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, 2012.
 117. **Janušić, V.**, Ćurić, D., Krička, T., Voća, N., Martin, A., Predtretmani u proizvodnji bioetanol iz lignocelulozne biomase, *Poljoprivreda* 14 (1) (2008) 53-58.
 118. **Jović, J.**, Pejin, J., Kocić-Tanackov, S., Mojović Lj., Application of lignocellulolytic fungi for bioethanol production from renewable biomass, *Hemijska industrija* 69 (6) (2015) 627-641.
 119. **Kanyal, M.**, Bhatt, A.A., Removal of heavy metals from water (Cu and Pb) using household waste as an adsorbent, *Journal of Bioremediation & Biodegradation* 6:269. doi:10.4172/2155-6199.1000269
 120. **Karthikeyan, S.**, Balasubramanian, R., Iyer, C.S.P., Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum* sp. for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions, *Bioresource Technology* 98 (2) (2007) 452-455.
 121. **Kenter, C.**, Hoffmann, C.M., Märländer, B., Effects of weather variables on sugar beet yield development (*Beta vulgaris* L.), *European Journal of Agronomy* 24 (2006) 62-69.
 122. **Kienzle, H.**, Bäder, E., Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, Enke Verlag, Stuttgart, 1980.
 123. **Kolarov, Lj.**, Lončar, E., Ačanski, M., Kvantitativna hemijska analiza: Praktikum sa elementima teorije, Tehnološki fakultet Novi Sad, 1996.
 124. **Kumar, P.S.**, Ramalingam, S., Abhinaya, R.V., Kirupha, S.D., Murugesan, A., Sivanesan, S., Adsorption of metal ions onto the chemically modified agricultural waste, *Clean – Soil, Air, Water* 40 (2) (2012) 188-197.
 125. **Kumar, R.**, Bhatia, D., Singh, R., Rani, S., Bishnoi, N.R., Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass *Trichoderma viride* in a continuous packed-bed column, *International Biodeterioration & Biodegradation* 65 (2011) 1133-1139.
 126. **Kurniawan, T.A.**, Chan, G.Y.S., Lo, W.-H., Babel, S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 83-98.
-

127. **Kuyucak, N.**, Volesky, B., Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotechnology Letters* 10 (2) (1988) 137-142.
 128. **Lakshmi, U.R.**, Srivastava, V.C., Deo Mall, I., Lataye, D.H., Rice husk ash an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 710-720.
 129. **Langenhorst, W.Th.J.P.**, Tels, M., Vlugter, J.C., Waterman, H.I., Cation exchangers on a sugar-beet pulp base, Application for decontaminating radioactive wastewater, *Journal of Biochemical and Microbiological Technology and Engineering* 3 (1961) 7-20.
 130. **Larous, S.**, Meniai, A.-H., Bencheikh Lehocine, M., Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust, *Desalination* 185 (2005) 483-490.
 131. **Li, M.**, Wang, L.-j., Lia, D., Cheng, Y.-L., Adhikari, B., Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 136– 143.
 132. **Liu, H.**, Yang, F., Zheng, Y., Kang, J., Qu, J., Chen, J.P., Improvement of metal adsorption onto chitosan/*Sargassum* sp. composite sorbent by an innovative ion-imprint technology, *Water Research* 45 (2011) 145 -154.
 133. **Liu, Y.**, Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?, *Journal of Chemical and Engineering Data* 54 (2009) 1981–1985.
 134. **Mahmood-ul-Hassan, M.**, Suthor, V., Rafique, E., Yasin, M., Removal of Cd, Cr, and Pb from aqueous solution by unmodified and modified agricultural wastes, *Environmental Monitoring and Assessment* 187: 19 (2015), DOI 10.1007/s10661-014-4258-8
 135. **Malekbala, M.R.**, Hosseini, S., Kazemi Yazdi, S., Soltani, S.M., The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (5) (2012) 704-712.
 136. **Mata, Y.N.**, Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A., Optimization of the continuous biosorption of copper with sugar-beet pectin gels, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 1737–1743.
 137. **Mata, Y.N.**, Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A., Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009a) 289–301.
 138. **MEBAK**, Brautechnische Analysenmethoden, MEBAK, deo I, 1997.
 139. **Meena, A.K.**, Kadirvelu, K., Mishra, G.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N., Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*), *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 604–611.
 140. **Mitić-Stojanović, D.L.**, Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Niš, 2012.
 141. **Miretzky, P.**, Fernandez Cirelli, A., Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review, *Journal of Hazardous Materials* 180 (2010) 1–19.
-

142. **Momčilović, M.**, Purenović, M., Bojić, A., Zarubica, A., Randelović M., Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, *Desalination* 276 (2011) 53–59.
 143. **Moreno-Pirajána, J.C.**, Giraldo, L., Activated carbon obtained by pyrolysis of potato peel for the removal of heavy metal copper (II) from aqueous solutions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 90 (2011) 42–47.
 144. **Mudhoo, A.**, Garg, V.K., Wang, S., Removal of heavy metals by biosorption, *Environmental Chemistry Letters* 10 (2) (2012) 109–117.
 145. **Nabarlatz, D.**, de Celis, J., Bonelli, P., Cukierman, A.L., Batch and dynamic sorption of Ni(II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor, *Journal of Environmental Management* 97 (2012) 109–115.
 146. **Nagajyoti, P.C.**, Lee, K.D., Sreekanth, T.V.M., Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review, *Environmental Chemistry Letters* 8 (2010) 199–216.
 147. **Nerlović, M.**, Materijalni bilans pretretmana izluženih repinih rezanaca kiselinom i enzimske hidrolize celuloze, Master rad, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, 2015.
 148. **Nethaji, S.**, Sivasamy, A., Mandal, A.B., Adsorption isotherms, kinetics, and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass, *International Journal of Environmental Science and Technology* 10 (2013) 231–242.
 149. **Neto, V.O.S.**, Carvalho, T.V., Honorato, S. B., Gomes, C.L., Barros, F.C.F., Araújo-Silva, M.A., Freire, P.T.C., Nascimento R.F., Coconut bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: Kinetics and adsorption equilibrium, *BioResources* 7 (2) (2012) 1504–1524.
 150. **Ngomsik, A.F.**, Bee, A., Siaugue, J.-M., Cabuil, V., Cote, G., Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant, *Water Research* 40 (2006) 1848 – 1856.
 151. **Nguyen, T.A.H.**, Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y., Li, Q., Nguyen, T.V., Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology* 148 (2013) 574–585.
 152. **Ofomaja, A.E.**, Naidoo, E.B., Modise, S.J., Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified cone powder as biosorbent, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 909–917.
 153. **Ofomaja, A.E.**, Unuabonah, E.I., Oladoja, N.A., Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust, *Bioresource Technology* 101 (2010) 3844–3852.
 154. **Oickle, A.M.**, Goertzen, S.L., Hopper, K.R., Abdalla, Y.O., Andreas, H.A., Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant, *Carbon* 48 (12) (2010) 3313–3322.
 155. **Oliveira, W.E.**, Franca, A.S., Oliveira, L.S., Rocha, S.D., Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 1073–1081.
 156. **Olorundare, O.F.**, Krause, R.W.M., Okonkwo, J.O., Mamba, B.B., Potential application of activated carbon from maize tassel for the removal of heavy metals in water, *Physics and Chemistry of the Earth* 50–52 (2012) 104–110.
-

157. **Onundi, Y. B.**, Mamun, A.A., Al Khatib, M.F., Ahmed, Y.M., Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon, *International Journal of Environmental Science and Technology* 7 (4) (2010) 751-758.
 158. **Okoye, A.I.**, Ejikeme, P.M., Onukwuli, O.D., Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics, *International Journal of Environmental Science and Technology* 7 (4) (2010) 793-800.
 159. **Özer, A.**, Tümen, F., Bildik, M., Cr(III) removal from aqueous solutions by depectinated sugar beet pulp, *Environmental Technology* 18 (1997) 893-901.
 160. **Palme, A.**, Idström, A., Nordstierna, L., Brelid, H., Chemical and ultrastructural changes in cotton cellulose induced by laundering and textile use, *Cellulose* 21 (2014) 4681–4691.
 161. **Panella, L.**, Sugar Beet as an Energy Crop, *Sugar Tech* 12 (3) (2010) 288-293.
 162. **Park, D.**, Lim, S.-R., Yun, Y.-S., Park, J.M., Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste, *Bioresource Technology* 99 (2008) 8810–8818.
 163. **Park, D.**, Yun, Y., Park, J.M., The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 15 (2010) 86-102.
 164. **Pehlivan, E.**, Yanık, B.H., Ahmetli, G., Pehlivan, M., Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3520–3527.
 165. **Piccirillo, C.**, Pereira, S.I.A., Marques, A.P.G.C., Pullar, R.C., Tobaldi, D.M., Pintado, M.E., Castro, P.M.L., Bacteria immobilisation on hydroxyapatite surface for heavy metals removal, *Journal of Environmental Management* 121 (2013) 87-95.
 166. **Plazinski, W.**, Rudzinski, W., Plazinska, A., Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 152 (2009) 2–13.
 167. **Pravilnik** o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list SRJ 42/98 i 44/99 (1998 i 1999).
 168. **Pravilnik** o kvalitetu i drugim zahtevima za prirodnu mineralnu vodu, prirodnu izvorsku i stonu vodu, Službeni list Srbije i Crne Gore 53/2005 (2005).
 169. **Pravilnik** o načinu uzimanja uzoraka i metodama za laboratorijsku analizu vode za piće, Službeni list SFRJ 33/87 (1987).
 170. **Pravilnik** o utvrđivanju vodnih tela površinskih i podzemnih voda, Službeni glasnik Republike Srbije 30/10 (2010).
 171. **Predojević, Z.**, Postupci primene lignocelulozne sirovine za dobijanje bioetanol, *Hemijska industrija* 64 (4) (2010) 283-293.
 172. **Rafatullah, M.**, Sulaiman, O., Hashima, R., Ahmad A., Adsorption of copper (II), chromium(III), nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 969–977.
 173. **Reddad, Z.**, Gérente, A.Y., Thubault, J.-F., Le Cloirec, P., Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2067-2073.
-

174. **Reddad, Z.**, Gérente, A.Y., Thubault, J.-F., Le Cloirec, P., Modeling of single and competitive metal adsorption onto natural polysaccharide, *Environmental Science & Technology* 36 (2002a) 2242-2248.
 175. **Reddad, Z.**, Gérente, A.Y., Ralet, M.-C., Thubault, J.-F., Le Cloirec, P., Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers* 49 (2002b) 23-31.
 176. **Reddy, D.H.K.**, Ramana, D.K.V., Seshiah, K., Reddy, A.V.R., Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost adsorbent, *Desalination* 268 (2011) 150-157.
 177. **Reichenberg, D.**, Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange, *Journal of American Chemical Society* 75 (1953) 589-597.
 178. **Romero-González, J.**, Peralta-Videa, J.R., Rodríguez, E., Ramirez, S.L., J.L. Gardea-Torresdey, Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 37 (2005) 343-347.
 179. **Romera, E.**, Gonzales, Z., Ballester, A., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A., Biosorption with algae: A statistical review, *Critical Reviews in Biotechnology* 26 (2006) 223-235.
 180. **Sajo, I.**, Komplexometria, Muszaki konykiado, Budapest, 1973.
 181. **Salman, M.**, Athar, M., Farooq, U., Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 14 (2) (2015) 211-228.
 182. **Santos, F.A.**, de Queiróz, J.H., Colodette, J.L., Fernandes, S.A., Guimarães, V.M., Rezende, S.T., Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol, *Química Nova* 35 (5) (2012) 1004-1010.
 183. **Schwanninger, M.**, Rodrigues, J.C., Pereira, H., Hinterstoisser, Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose, *Vibrational Spectroscopy* 36 (2004) 23-40.
 184. **Semenčenko, V.**, Mojović, Lj., Petrović, D., Očić, O., Novi trendovi u proizvodnji bioetanol, *Hemijska industrija* 65 (2) (2011) 103-114.
 185. **Shin, E.W.**, Karthikeyan, K.G., Tshabalala, M.A., Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood, *Bioresource Technology* 98 (2007) 588-594.
 186. **Sigel, A.**, Sigel, H., Sigel, R.K.O., *The Alkali Metal Ions: Their Role for Life*, Springer, 2016. (<https://books.google.rs>)
 187. **Singh, A.L.**, Sarma, P.N., Removal of arsenic(III) from waste water using *Lactobacillus acidophilus*, *Bioremediation Journal* 14 (2010) 92-97.
 188. **Singha, A.S.**, Guleria A., Chemical modification of cellulosic biopolymer and its use in removal of heavy metal ions from wastewater, *International Journal of Biological Macromolecules* 67 (2014) 409-417.
 189. **Standard methods** for the examination of water and wastewater, APHA, 17th Edition, Washington, D.C., 1989.
 190. **Sud, D.**, Mahajan, G., Kaur, M.P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, *Bioresource Technology* 99 (2008) 6017-6027.
-

191. **Sundar Raj, A.A.**, Rubila, S., Jayabalan, R., Ranganathan, T.V., A Review on pectin: Chemistry due to general properties of pectin and its pharmaceutical uses, *Open Access Scientific Reports* 1 (12) (2012) 1:550
doi:10.4172/scientificreports.550
 192. **Šćiban, M.**, Uklanjanje teških metala iz vode piljevinom drveta, celulozom i ligninom, Doktorska disertacija, Tehnološki Fakultet Novi Sad, 2002.
 193. **Šćiban, M.**, Klašnja M., Study of the adsorption of copper(II) ions from water onto wood sawdust, pulp and lignin, *Adsorption Science and Technology* 22 (3) (2004) 195-206.
 194. **Šćiban, M.**, Klašnja M., Škrbić, B., Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products, *Desalination* 229 (2008) 170–180.
 195. **Šćiban, M.**, Biosorpcija teških metala iz vode, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2013.
 196. **Šćiban, M.**, Kukić, D., Ivetić, D., Prodanović, J., Antov, M., Possibility of using of treated beet shreds from process of bioethanol production for animal feed, *Journal on Processing and Energy in Agriculture* 17 (3) (2013) 124-126.
 197. **Šćiban, M.**, Vulić, T., Kukić, D., Prodanović, J., Klašnja, M., Characterization of raw and treated sugar beet shreds for copper ions adsorption, *Desalination and Water Treatment* 57 (31) (2015) 14590-14597.
 198. **Tarley, C.R.T.**, Arruda, M.A.Z., Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents, *Chemosphere* 54 (2004) 978-995.
 199. **Ugrinov, D.**, Stojanov, A., Bioremedijacija u tretmanu zagađenog zemljišta, *Zaštita materijala* 51 (4) (2010) 237-244.
 200. **Uredba** o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje, Službeni glasnik Republike Srbije 50/2012 (2012).
 201. **Uredba** o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, Službeni glasnik Republike Srbije 30/10 (2011a).
 202. **Uredba** o graničnim vrednostima prioritentnih i prioritentnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje, Službeni glasnik Republike Srbije 30/10 (2011).
 203. **Uysal, M.**, Ar, I., Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption, Part I: Determination of optimum conditions, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 482–491.
 204. **Vadivelan, V.**, Kumar, K.V., Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 90-100.
 205. **Valderrama, C.**, Gamisans, X., de las Heras, X., Farrán, A., Cortina, J.L., Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 386-396.
 206. **van Wyk, C.S.**, Removal of heavy metals from metal-containing effluent by yeast biomass, *African Journal of Biotechnology* 10 (55) (2011) 11557-11561.
-

207. **Viegas, R.M.C.**, Campinas, M., Costa, H., Rosa, M.J., How do the HSMD and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption process, *Adsorption* 20 (2014) 737-746.
 208. **Vijayaraghavan, K.**, Yun, Y., Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances* 26 (2008) 266-291.
 209. **Vimala, R.**, Das, N., Mechanism of Cd(II) adsorption by macrofungus *Pleurotus platypus*, *Journal of Environmental Sciences* 23 (2) (2011) 288–293.
 210. **Voda za piće**, Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti, Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, NIP Privredni pregled, Beograd, 1990.
 211. **Vučurović, V.M.**, Razmovski, R.N., Sugar beet pulp as support for *Saccharomyces cerevisiae* immobilization in bioethanol production, *Industrial Crops and Products* 39 (2012) 128– 134.
 212. **Zafar, M.N.**, Aslam, I., Nadeem, R., Munir, S., Rana, U.A., Ud-Din Khan, S., Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 46 (2015) 82–88.
 213. **Zakon** o vodama, Službeni glasnik Republike Srbije 30/10 (2010).
 214. **Zakon** o zaštiti životne sredine, Službeni glasnik Republike Srbije 135/04 i 36/09 (2004 i 2009)
 215. **Zheng, Y.**, Lee, C., Yu, C., Cheng, Y.-S., Zhang, R., Jenkins, B.M., VanderGheynst, J.S., Dilute acid pretreatment and fermentation of sugar beet pulp to ethanol, *Applied Energy* 105 (2013) 1–7.
 216. **Zhong, L.-x.**, Peng, X.-w., Yang, D., Sun, R.-c., Adsorption of heavy metals by a porous bioadsorbent from lignocellulosic biomass reconstructed in an ionic liquid, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60 (2012) 5621-5628.
 217. **Zhou, Y.-F.**, Haynes, R.J., A comparison of organic wastes as bioadsorbents of heavy metal cations in aqueous solution and their capacity for desorption and regeneration, *Environmental Earth Sciences* 66 (2012) 1137–1148.
 218. **Zvinowanda, C.M.**, Okonkwo, J.O., Agyei, N.M., Shabalala, P.N., Physicochemical characterization of maize tassel as an adsorbent. I. Surface texture, microstructure, and Thermal Stability, *Journal of Applied Polymer Science* 111 (4) (2009) 1923–1930.
 219. **Wahab, M.A.**, Jellali, S., Jedidi, N., Amonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling, *Bioresource Technology* 101 (2010) 5070-5075.
 220. **Wankasi, D.**, Horsfall, M. Jnr., Spiff, A.I., Sorption kinetics of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solution by Nipah palm (*Nypa fruticans Wurmb*) shoot biomass, *Electronic Journal of Biotechnology* 9 (5) (2006) 587-592.
 221. **Wan Ngah W.S.**, Fatinathan, S., Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies, *Journal of Environmental Sciences* 22 (3) (2010) 338–346.
 222. **Wan Ngah, W.S.**, Hanafiah, M.A.K.M., Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: Kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms, *Journal of Environmental Sciences* 20 (2008) 1168–1176.
-

223. **Wang, F.Y.**, Wang, H., Ma, J.W., Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 300–306.
 224. **Wang, J., Chen, C.**, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances* 27 (2) (2009) 195-226.
 225. **Wang, L.K.**, Chen, J.P., Hung, Y.-T., Shammass, N.K., Heavy Metals in the Environment, CRC Press, Taylor&Francis Group, Boca Raton/London/New York, 2009. (<https://books.google.rs>)
 226. **Wang, X.-s.**, Qin, Y., Equilibrium sorption isotherms for of Cu²⁺ on rice bran, *Process Biochemistry* 40 (2) (2005) 677-680.
 227. **Weber, W.J. Jr.**, Morris, J.C., J., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (2) (1963) 31–59.
 228. **WHO**, Guidelines for Drinking Water Quality. Health Criteria and Other Supporting Information, Vol. 1, 2nd Edition, World Health Organization, Geneva, 1997.
 229. **WHO**, Guidelines for Drinking-water Quality: incorporating the first and second addenda, Vol. 1, Recommendations, 3rd Edition, 2008
 230. **Wiberg, E.**, Wiberg, N., Inorganic Chemistry, Academic Press, USA, 2001. (<https://books.google.rs>)
 231. **Witek-Krowiak, A.**, Reddy, D.H.K., Removal of microelemental Cr(III) and Cu(II) by using soybean meal waste – unusual isotherms and insights of binding mechanism, *Bioresource Technology* 127 (2013) 350–357.
 232. **Worch, E.**, Adsorption technology in water treatment, Fundamentals, Processes and Modeling, Walter de Gruyter GmbH&Co. KG, Berlin/Boston, 2012. (<https://books.google.rs>)
 233. www.chemguide.co.uk/inorganic/transition/copper.html
 234. www.hambleside-merchandise.co.uk/blog/british-sugar-beets-stress/
 235. www.ifpenergiesnouvelles.com/Research-themes/Renewable-energies/Fuels-from-biomass/Biocatalysts-one-of-IFPEN-s-expertise-field-Questions-to-Frederic-Monot-Head-of-the-Biotechnology-Department-at-IFPEN
 236. www.isterre.fr/staff-directory/member-web-pages/alain-manceau/article/figures-of-general-interest?lang=fr
 237. www.nature.com/scitable/knowledge/library/introduction-to-the-sorption-of-chemical-constituents-59738640
 238. www.ocf.berkeley.edu/~jmlvll/downloads/Physical%20Adsorption%20Presentation.pdf
 239. www.public.asu.edu/~jpbirk/qual/qualanal/copper.html
 240. www.tridentfeeds.co.uk/products/molassed-sugar-beet-shreds/
-

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Dragana Kukić, dipl. inž.
Mentor: MN	Dr Marina Šćiban, redovni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad
Naslov rada: NR	Biosorpcija jona teških metala iz vode izluženim rezancima šećerne repe
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)

Jezik izvoda: JI	Srpski (latinica) / engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2016.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21 000 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1
Fizički opis rada: FO	6 poglavlja, 169 stranica, 40 slika, 32 tabele, 240 referenci
Naučna oblast: NO	Tehnološko inženjerstvo
Naučna disciplina: ND	Tehnologija vode i otpadnih voda
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Voda, biosorpcija, joni teških metala, izluženi rezanci šećerne repe
UDK	628.316.12:546.3:664.121 (043.3)
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, 21 000 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, Srbija
Važna napomena:	Nema

VN	
Izvod: IZ	<p>Cilj ove doktorske disertacije je bio da se ispita mogućnost primene izluženih reznaca šećerne repe i njihovih tretiranih oblika, nastalih u procesu proizvodnje bioetanola, kao biosorbenata za uklanjanje jona teških metala iz vode. U okviru eksperimenata, u laboratorijskim uslovima izvedeni su predtretman i hidroliza izluženih reznaca kako bi se dobili tretirani oblici, a zatim je izvršena karakterizacija adsorbenata, ispitane njihove adsorpcione sposobnosti, utvrđeni najbolji uslovi za njihovu primenu i ispitana mogućnost njihove višestruke primene u obradi vode.</p> <p>U okviru karakterizacije materijala određen je njihov sastav, specifična površina i poroznost, ispitana površina primenom FTIR i EDS metode i kvantifikovana količina pojedinih funkcionalnih grupa prisutnih na površini primenom Boehm-ove titracije. Na osnovu FTIR metode pre i posle adsorpcije utvrđeno je koje grupe učestvuju u vezivanju jona metala.</p> <p>Ispitan je i uticaj različitih parametara na adsorpciju (vreme kontakta adsorbenta i adsorbata, veličina čestice, pH, temperatura, primenjena doza adsorbenta, jonska jačina, sušenje) radi utvrđivanja najboljih uslova za maksimalnu efikasnost.</p> <p>Kako bi se stekao bolji uvid u sam proces adsorpcije jona na površinu adsorbenata, na eksperimentalne podatke primenjeni su različiti modeli adsorpcionih izoterma, a mehanizam vezivanja je detaljnije razmotren primenom kinetičkih modela. Primenom termodinamičkih modela utvrđena je priroda procesa.</p> <p>Radi višestruke primene ovih ekoloških biosorbenata ispitana je i mogućnost regeneracije materijala različitim kiselinama kao desorbensima i utvrđeno optimalno vreme desorpcije. Ispitana je primena kroz više uzastopnih ciklusa adsorpcija – desorpcija.</p>

	<p>Rezultati su pokazali da ispitani materijali imaju zadovoljavajući adsorpcioni kapacitet, ali da se mogu primenjivati i vlažni, odmah nakon procesa ekstrakcije šećera, depektinacije i hidrolize, bez utroška energije za sušenje. Pored toga, utvrđeno je da se mogu regenerisati i koristiti uspešno više puta, što otvara mogućnost za njihovu primenu u praksi.</p>
<p>Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP</p>	<p>26.03.2015.</p>
<p>Datum odbrane: DO</p>	
<p>Članovi komisije: KO</p>	<p>predsednik: dr Mirjana Antov, redovni profesor, Biotehnologija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>član-mentor: dr Marina Šćiban, redovni profesor, Biotehnologija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>član: dr Božo Dalmacija, redovni profesor, Zaštita životne sredine, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu</p>

Key word documentation

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD Thesis
Author: AU	Dragana Kukić
Mentor: MN	Marina Šćiban, PhD, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad
Title: TI	Biosorption of heavy metal ions from water by sugar beet shreds
Language of text: LT	Serbian (latin)
Language of abstract: LA	Serbian (latin) / English

Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2016.
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21 000 Novi Sad, Blvd. Cara Lazara 1
Physical description: PD	6 chapters, 169 pages, 40 figures, 32 tables, 240 references
Scientific field SF	Technological engineering
Scientific discipline SD	Water and wastewater technology
Subject, Key words SKW	Water, biosorption, heavy metal ions, sugar beet shreds
UC	628.316.12:546.3:664.121 (043.3)
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Novi Sad, 21 000 Novi Sad, Blvd. Cara Lazara 1, Serbia
Note: N	None
Abstract: AB	The aim of this PhD thesis was to investigate the possibility of usage of sugar beet shreds and their treated forms from the bioethanol production for removal of heavy metal ions from water. In the

context of experiments, pretreatment and hydrolysis of sugar beet shreds were performed in order to obtain treated forms. The characterization of biosorbents was conducted and their adsorption capacity was investigated. Also, the optimal conditions for their implementation and the possibility of their multiple applications for water treatment were determined.

Within the characterization of materials their composition, specific surface area and porosity were determined. The surface of biosorbents was investigated by using FTIR and EDS methods. The amount of the functional groups present on the surface was quantified by Boehm's titration. On the basis of the FTIR method before and after adsorption it was determined which functional groups participate in the binding process.

The influence of various parameters on the adsorption (contact time of the adsorbent and adsorbate, particle size, pH, temperature, adsorbent dose, ionic strength, drying process) were examined in order to determine the best conditions for maximum efficiency.

For better insight into the process of adsorption of ions on the surface of the adsorbents, different models of adsorption isotherms were applied to experimental data. Mechanism of adsorption was determined by applying different kinetic models. The nature of the process was investigated by determining thermodynamic parameters.

The multiple applications of these eco-friendly biosorbents was examined by regeneration investigation. The optimal time of desorption was determined and different acids were used for regeneration study. The multiple cycles adsorption – desorption was also conducted.

The results showed that the investigated materials

	<p>have a satisfactory adsorption capacity. They can also be applied wet, immediately after the process of sugar extraction, depectination and hydrolysis, without the energy consumption for drying. In addition, it was found that they can be regenerated and successfully used several times. This opens up the possibility for their practical application.</p>
<p>Accepted on Senate on: AS</p>	<p>26.03.2015.</p>
<p>Defended: DE</p>	
<p>Thesis Defend Board: DB</p>	<p>president: Mirjana Antov, PhD, Full Professor, Biotechnology, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad</p> <p>member-mentor: Marina Šćiban, PhD, Full Professor, Biotechnology, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad</p> <p>member: Božo Dalmacija, PhD, Full Professor, Environmental protection, University of Novi Sad, Faculty of Sciences</p>