

Analiza faktora koji utiču na sorpciju Cu(II) jona klinoptilolitom

Marija Z. Šljivić-Ivanović, Ivana D. Smičiklas, Jelena P. Marković, Aleksandra S. Milenković

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Beograd, Srbija

Izvod

U ovom radu su izračunati i upoređeni efekti procesnih parametara na sorpciju Cu(II)-jona klinoptilolitom. Varirani su inicijalna koncentracija Cu(II)-jona, pH vrednost rastvora, masa i veličina čestica sorbenta, a kao odgovor sistema posmatrana je rezidualna koncentracija jona metala u rastvoru. Primenom punog faktorijalnog dizajna, na dva nivoa faktora, pokazano je da su pri izabranom intervalu poverenja od 95%, statistički značajni efekti promene početne koncentracije jona metala i mase sorbenta, kao i efekat interakcije ova dva parametra. Efekat interakcije je izraženiji pri višem nivou koncentracije jona Cu(II). Izračunati su efekti glavnih varijabila, a regresiona analiza je korišćena za fitovanje odgovora sistema. Analizom dobijenih podataka definisan je matematički model koji verodostojno opisuje eksperimentalno dobijene vrednosti ($R^2 > 0,99$).

Ključne reči: klinoptilolit, Cu(II), sorpcija, eksperimentalni dizajn.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Procesi i fenomeni koji se dešavaju u laboratorijskim i industrijskim sistemima, kao i oni u prirodi, uzrokovani su nizom faktora. Za razumevanje ovih procesa, neophodno je ispitati uzajamne veze između faktora i odgovora sistema. Eksperimentalni dizajn i optimizacija su alati koji se koriste da bi se sistematizovano rešili različiti tipovi problema sa širokom primenom na svim poljima nauke (hemija, biologija, fizika,...), kao i u industriji (prehrabenoj, farmaceutskoj,...) [1]. Generalno, umesto variranja jednog faktora pri ostalim constantnim uslovima, eksperimentalni dizajn omogućava simultano variranje svih faktora i dobijanje velikog broja informacija o ispitivanom procesu uz relativno mali broj eksperimentalnih pokušaja. Na taj način se izvode preliminarna istraživanja (*screening* faktora), optimizacija procesa, ispitivanje robustnosti i preciznosti, kao i definisanje empirijskih matematičkih modela koji opisuju ispitivane procese. Postoji niz metoda planiranja tj. dizajniranja eksperimenta, kao što su jednostavan uporedni dizajn, nasumični "blok" dizajn, dizajn latinskih kvadrata, faktorijalni dizajn, itd. [1]. Ispravnim odabirom nezavisnih promenljivih, njihovim variranjem i praćenjem odgovora sistema, definiše se uticaj faktora, kao i uticaj njihovih međusobnih interakcija. Skrining eksperimenti se izvode u cilju definisanja faktora čija promena značajno utiče na odgovor sistema, veličine uticaja glavnih faktora i interakcija. Za ovakva preliminarna istraživanja koristi se pun ili delimični (frakcionisani) faktorski dizajn. Pun faktorski dizajn daje najpotpuniju sliku o uticaju faktora, s obzirom na to da se na

NAUČNI RAD

UDK 546.562:66.081:549.67.02

Hem. Ind. 67 (5) 739–745 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND121123121S

ovaj način ispituju sve kombinacije faktora, pri svim nivoima.

Zbog univerzalnog pristupa u postavci eksperimenta i statističkoj obradi rezultata, primena eksperimentalnog dizajna u svim granama nauke značajno raste poslednjih dvadeset godina. Ova metodologija je našla primenu i u ispitivanju i optimizaciji različitih sorpcionih procesa, među kojima i sorpcije teških metala [2–4] i radionuklida [5,6] iz vodenih rastvora. Imobilizacija navedenih jona zavisi od prirode sorbenta i sorbata, kao i od niza eksperimentalnih uslova u kojima se proces odvija (pH, koncentracija sorbenta i sorbata, vreme kontakta, temperatura, jonska jačina, prisustvo drugih hemijskih vrsta u rastvoru, itd.). Standardna eksperimentalna procedura koja podrazumeva variranje samo jedne promenljive, ne omogućava izračunavanje i poređenje efekata promene faktora, pa se sve češće koristi eksperimentalni dizajn. Pregled literature pokazuje da se metodologija planiranih eksperimenta i statističke analize primenjuju kako za povećanje fundamentalnih znanja o procesima sorpcije i njihovim mehanizmima [7], tako i za analizu faktora [6,8] i optimizaciju procesnih parametara [9,10].

U prethodno publikovanim radovima, ispitivana je ravnoteža sorpcije Cu(II)-jona zeolitom, u funkciji početne pH vrednosti rastvora i koncentracije metala u rastvoru [11], kao i kinetika procesa u šaržnom sistemu [12]. Zeolit je okarakterisan kao jeftina, domaća sirovina pogodna za uklanjanje jona bakra iz rastvora. U ovom radu, ispitivanja su upotpunjena primenom punog faktorskog dizajna, pri dva nivoa faktora, pri čemu su prethodno stečena saznanja omogućila selekciju nivoa faktora. Kao nezavisne promenljive posmatrane su početna pH vrednost rastvora, početna koncentracija jona metala, masa i granulacija sorbenta, a kao odgovor sistema koncentracija jona Cu(II) u rastvoru nakon sorpcije. Cilj ovog rada je analiza i poređenje efe-

Prepiska: M. Šljivić-Ivanović, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča”, p.pr. 522, Beograd, Srbija.

E-pošta: marijasljivic@vinca.rs

Rad primljen: 23. novembar, 2012

Rad prihvaćen: 13. decembar, 2012

kata procesnih varijabila na sorpciju zeolitom, kao i definisanje matematičkog modela koji daje vezu između faktora i odgovora sistema.

EKSPERIMENTALNI DEO

Kao sorbent je korišćen zeolit iz rudnika zeolita Vranjska Banja, Srbija. Prethodno publikovana istraživanja [11], pokazala su da je ispitivani materijal mezoporozne strukture i da se sastoji od klinoptilolita, sa primesama albita i kvarca. Tačka nultog nanelektrisanja ovog sorbenta (pH_{PZC}) iznosila je 7,5 [11].

Sorpcioni eksperimenti izvođeni su u šaržnim uslovima. Odgovarajuće količine sorbenta su uravnotežavane sa fiksnom zapreminom rastvora $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merk) (20,00 mL) u zatvorenim PVC posudama od 50mL. Suspenzije su uravnotežavane na horizontalnom šejkeru (120 rpm), na sobnoj temperaturi ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). Kao nezavisne promenljive uzeti su parametri dati u tabeli 1. Variranjem faktora između dva nivoa, dobija se matrica prikazana u tabeli 2, a koja predstavlja kodirane eksperimentalne uslove dobijene punim faktorskim dizajnom. Nakon 48 h, suspenzije su proceđene, i rezidualne koncentracije Cu(II)-jona u rastvoru su izmerene metodom ICP-OES (optička emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom) na instrumentu tipa Perkin Elmer emission spectrometer Plasma 400, na $\lambda = 222,78 \text{ nm}$.

Tabela 1. Promenljive i njihovi nivoi
Table 1. Variables and their levels

Faktor	Nivo	
	-1	+1
A - inicijalna pH	3	5
B – masa sorbenta, g	0,1000	0,4000
C - inicijalna koncentracija Cu(II), mol/L	0,0002	0,005
D- veličina čestica, mm	<0,1	1–3

Generalno, u ovom tipu dizajna, svi faktori se variraju u širokim opsezima od značaja za dati proces. Masa sorbenta varirana je između 5,00 i 20,00 g/L, što predstavlja najčešće ispitivani opseg datog parametra [13,14]. Minimalna i maksimalna koncentracija jona metala izabrane su na osnovu izoterme sorpcije [11], uzimajući u obzir početni deo izoterme i njen plato. U eksperimentima su korišćene najsitnija i najkrupnija od dostupnih komercijalnih granulacija zeolita. Zbog specifične sorpcije Cu(II)-jona, tačka nultog nanelektrisanja izučavanog zeolita, opadala je sa porastom koncentracije Cu(II)-jona, a hidroliza jona metala uslovila je skraćenje puferske oblasti na opseg inicijalnih pH vrednosti 4–6 [11]. Minimalna pH vrednost u ovoj studiji (pH 3) izabana je kao tačka van puferske oblasti sorbenta, pri kojoj ne dolazi do značajne dealuminacije, a time i značajnih strukturalnih promena sorbenta [15], a maksimal-

na (pH 5) da bi se izbegla precipitacija hidroksida bakra. Inicijalne pH vrednosti rastvora su podešene dodavanjem minimalnih količina 0,1 M HNO_3 i KOH. pH vrednosti su određivane WTW pH-metrom, uz upotrebu elektrode Sentix 41 sa temperaturnom kompenzacijom.

Za statističku obradu rezultata je korišćen programski paket MINITAB.

Tabela 2. Matrica dobijena eksperimentalnim dizajnom (kodirane vrednosti)
Table 2. Experimental design matrix (coded units)

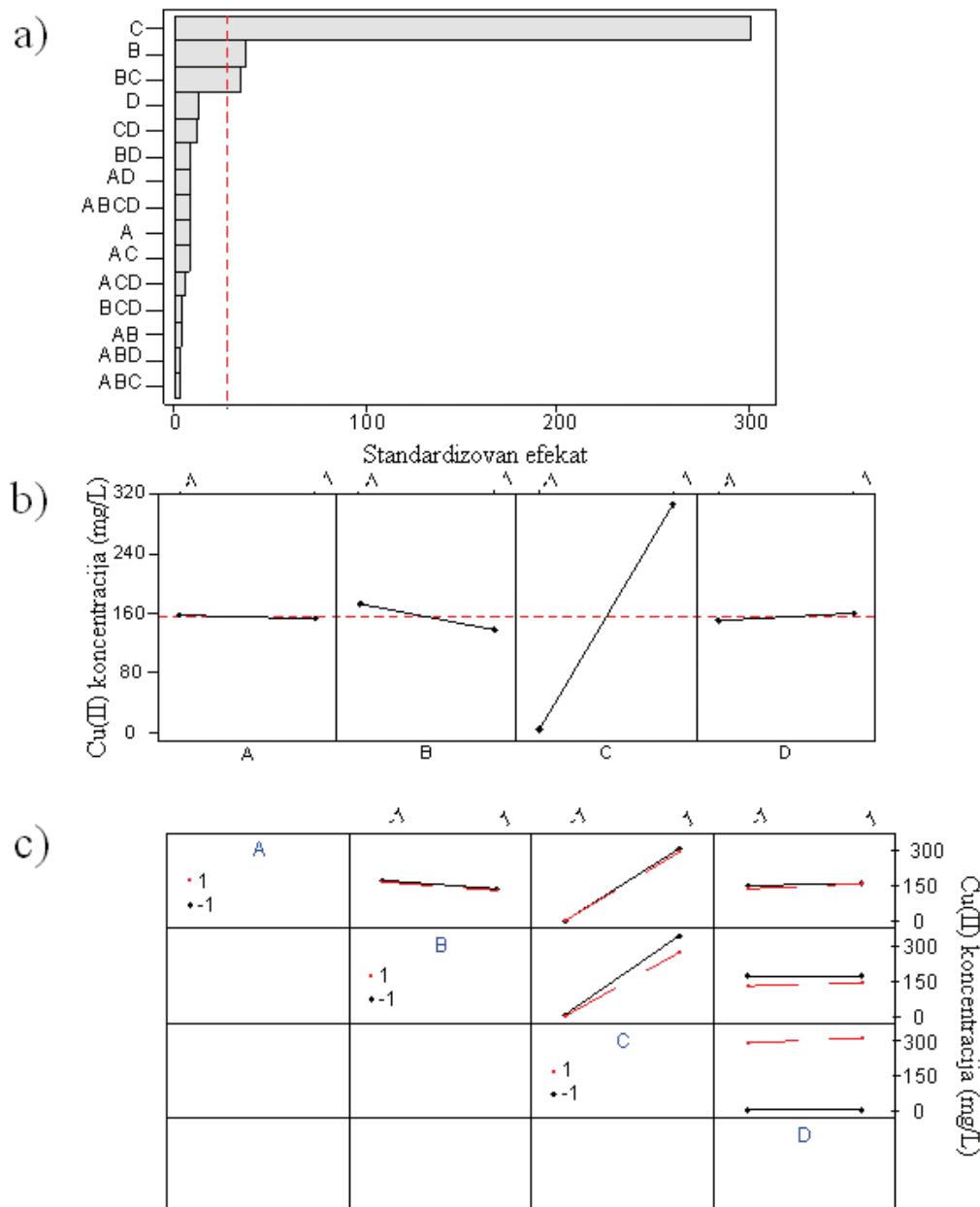
A	B	C	D	Faktor	Odgovor (Y)
				Cu koncentracija, mg/L	
1	-1	-1	-1		4,01
1	1	1	1		289,71
1	1	1	-1		233,18
-1	1	1	1		286,39
1	1	-1	1		3,91
-1	1	-1	1		7,21
-1	-1	1	-1		341,47
1	-1	1	-1		328,9
-1	-1	1	1		350,82
-1	-1	-1	-1		10,97
1	-1	-1	1		8,27
-1	1	1	-1		274,16
1	1	-1	-1		1,66
-1	-1	-1	1		0,05
-1	1	-1	-1		0,04
1	-1	1	1		343,94

REZULTATI I DISKUSIJA

Interpretacija rezultata eksperimentalnog dizajna

Efekat promene nivoa nezavisno promenljive, dovodi do promene u odgovoru sistema. Važnost i apsolutne vrednosti efekata promenljivih su date Pareto grafikom (slika 1a). Dužina bara je proporcionalna standardizovanom efektu (izračunati efekat podeljen njegovom standardnom devijacijom), a faktori su poređani po opadajućem apsolutnom efektu. Vertikalna linija na grafiku pokazuje granicu koju prelaze statistički značajni efekti, u odabranom intervalu poverenja od 95% ($\alpha = 0,05$).

Takođe, konstruisan je grafik glavnih efekata (slika 1b) koji pokazuje da li promena varijabli između dva nivoa utiče na smanjenje ili povećanje odgovora sistema. Tačke na grafiku glavnih efekata predstavljaju srednju vrednost odgovora sistema pri nižem, odnosno višem nivou posmatranog parametra. Srednje vrednosti odgovora za različite nivoje faktora su povezane pravom linijom. Horizontalna linija na grafiku predstavlja sveukupnu srednju vrednost odgovora sistema, za sve faktore, pri oba nivoa, tako da veće odstupanje od hori-



Slika 1. a) Pareto grafik, b) grafik glavnih efekata i c) grafik interakcija za rezidualnu koncentraciju Cu(II)-jona u rastvoru.
Figure 1. a) Pareto chart, b) main effect plot and c) interaction plot for residual Cu(II) concentrations.

zontalne linije ukazuje na to da je efekat promene date varijabile veći.

Uočava se da su početna koncentracija metala i masa sorbenta najuticajniji parametri, dok je efekat početne pH vrednosti, kao i granulacije sorbenta zanemarljiv. Sniženje početne koncentracije i porast mase sorbenta (slika 1b) redukuju koncentraciju Cu(II) jona u tečnoj fazi. Generalno, veća količina sorbenta vezuje veću količinu jona metala, saglasno većoj raspoloživoj površini. Porast koncentracije sorbata daje isti efekat kao i sniženje koncentracije sorbenta, jer takođe dovodi do opadanja odnosa čvrsto/tečno.

Na slici 1a se uočava da efekat promene pH vrednosti nije statistički značajan. Sam opseg selektovanih pH vrednosti je relativno uzak, kako bi reflektovao isključivo promene koncentracije Cu(II) jona usled sorpcije klinoptilolitom. Takođe, puferska svojstva sorbenta [11] doprinose smanjenju efekta promene inicijalne pH na finalno pH, a time i na sorbovanu količinu. Promena veličine čestica sorbenta ne utiče na praćeni odgovor sistema, što ukazuje na to da su sorpcioni sistemi pri svim kombinacijama faktora bili blizu ravnoteže, ili je ravnoteža dostignuta.

Interakcije između faktora mogu značajno uticati na smanjenje ili povećanje efekata glavnih faktora. Grafik interakcija (slika 1c) pokazuje da je jedino statistički značajna dvofaktorska interakcija početne koncentracije jona metala i mase sorbenta. Promena količine sorbenta u suspenziji značajnije utiče na odgovor sistema pri višem nego pri nižem nivou koncentracije jona metala u rastvoru.

Uticaji promena koncentracije jona, mase sorbenta i njihovo međudejstvo pokazali su se statistički značajni i pri izučavanju sorpcije Co(II)-jona koštanim pepelom [6]. Pregled literature ukazuje na različitu osetljivost sorpcije Cu(II)-jona na promene procesnih parametara, u zavisnosti od njihovih selektovanih nivoa i prirode sorbenta. Pun faktorski dizajn primjenjen je i na izučavanje sorpcije Cu(II)-jona ilitom, u funkciji pH rastvora, vremena uravnotežavanja i mase sorbenta [16], gde je kao odgovor sistema posmatrana efikasnost sorpcije (%). Pokazano je da su statistički značajne varijabile pH vrednost rastvora, masa sorbenta i njihova interakcija. U ovom istraživanju pH vrednost je varirana u opsegu 2–7, pa je mehanizam precipitacije prouzrokovao veći uticaj pH. Dizajn sa četiri varijabile na dva nivoa je primjenjen pri ispitivanju sorpcije Cu(II)-jona funkcionalizovanim silikatom (SBA 15) [17]. Kako je uočeno da promena varijabila između nivoa uzrokuje nelinearni odgovor sistema, primjenjena je i metoda odzivne površine (eng. *response surface methodology*), što je omogućilo optimizaciju procesa. Uticaj temperature, početne pH vrednosti i koncentracije rastvora, kao i njihovih interakcija na sorpciju Cu(II)-jona morskim algama ispitana je

Box-Behnken dizajnom u sprezi sa metodom odzivne površine [18]. Pokazano je da je u ispitivanom opsegu parametara maksimalna sorpcija od 70 mg/g postignuta pri pH 5,0, početnoj koncentraciji rastvora od 150 mg Cu(II)/L i temperaturi od 40 °C. Frakcionisanim dizajnom je istražen efekat promene početne koncentracije jona u rastvoru (*A*), pH vrednosti (*B*), temperature (*C*), vremena kontakta (*E*), kao i tipa sorbenta (*D*), gde su korišćeni komercijalni aktivni ugalj i aktivni ugalj proizveden od kore kokosove palme [4]. Sorpcija Cu(II)-jona je u najvećoj meri zavisila od glavnih faktora *A*, *B* i *D*, dok su statistički značajne bile i interakcije *AB*, *AD*, *BD* i *CE*, a dat je i matematički model koji sa visokom tačnošću opisuje dobijene rezultate.

Statistička analiza

Ponašanje sistema se može opisati multilinearnim regresionim modelom:

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i \quad (1)$$

gde je *Y* predskazana vrednost odgovora sistema, *b*₀ vrednost odgovora u centralnoj tački dizajna, *b*_{*i*} izračunati koeficijenti regresije, a *x*_{*i*} varijabile koje mogu biti glavni faktori (*x*_{*i*} = *A*, *B*, *C*,...) ili neka od njihovih interakcija (*x*_{*i*} = *A*·*B*, *A*·*B*·*C*,...). Model je linearan u smislu da se nepoznati regresioni koeficijenti pojavljuju u linearном obliku [19].

Uzimajući u obzir da interakcije između tri i četiri faktora nisu pokatale statistički značajne efekte (slika 1a) u proračun su uključeni samo glavni faktori i interakcije između dva faktora (Tabela 3).

Tabela 3. Izračunati efekti i koeficijenti za rezidualnu koncentraciju Cu(II)-jona, kao odgovor sistema (kodirane vrednosti)
Table 3. Estimated effects and coefficients for residual Cu(II) concentration (coded units)

Faktor	Član					
	Efekat	Koeficijent	SE koef	T		
Konstanta	–	155,3	2,236	69,44		
<i>A</i>	–7,19	–3,6	2,236	–1,61		
<i>B</i>	–36,52	–18,26	2,236	–8,17		
<i>C</i>	301,55	150,78	2,236	67,42		
<i>D</i>	11,99	5,99	2,236	2,68		
<i>AB</i>	–2,65	–1,32	2,236	–0,59		
<i>AC</i>	–7,09	–3,54	2,236	–1,58		
<i>AD</i>	7,53	3,77	2,236	1,68		
<i>BC</i>	–33,9	–16,95	2,236	–7,58		
<i>BD</i>	7,56	3,78	2,236	1,69		
<i>CD</i>	11,3	5,65	2,236	2,53		
Analiza varijanse						
Parametar	Br. stepeni slobode	Sekv. SS	Podešena SS	Podešena MS	F	P
Glavni efekti	4	369857	369857	92464,3	1000	0
Interakcije	6	5792	5792	965,4	12,06	0,008
Ostatak	5	400	400	80	–	–
Ukupno	15	15	–	–	–	–

Efekat svake varijabile je određen Yates-ovim algoritmom [20], kao razlika između srednjih vrednosti odgovora za eksperimente pri višem nivou (+1) i srednjih vrednosti za eksperimente pri nižem nivou (-1). Pozitivan znak ukazuje na povećanje odgovora sistema.

Regresiona analiza je korišćena za fitovanje eksperimentalnih podataka. Regresioni koeficijenti za svaki parametar su izračunati pomoću standardne greške koeficijenta (SE koeficijent), Studentovog T -testa i verovatnoće (p -vrednosti). Standardne greške omogućavaju jednostavno merenje nepouzdanosti izračunatih vrednosti. T -vrednost se dobija kada se koeficijent podeli njegovom standardnom greškom, te veće apsolutne T vrednosti označavaju manju mogućnost da je vrednost koeficijenta nula. p -vrednost je definisana kao najniži nivo pouzdanosti koji vodi do odbacivanja nulte hipoteze i koristi se za definisanje statistički značajnih varijabli. Generalno, što je viša T -vrednost i niža p -vrednost, član je statistički značajniji.

Vrednosti $p < 0,05$ potvrđuju da su statistički značajne samo promene početne koncentracije Cu(II)-jona i masa zeolita, kao i njihova interakcija (tabela 3).

Uzimajući u obzir samo statistički značajne parametre, dobija se sledeći matematički model:

$$Y = 155,3 - 18,26B + 150,78C - 16,95BC \quad (2)$$

Adekvatnost regresije je određena korišćenjem analize varianse ANOVA (tabela 3), čiji je osnovni princip razdvajanje vrednosti odgovora sistema na komponente koje su uzrokovane različitim nivoima faktora. U tabeli 3 su date funkcije greške, u cilju definisanja značaja članova, vrednosti parametara i matematičkog modela koji verodostojno opisuje eksperimentalne rezultate. Suma kvadrata (SS) za svaki faktor kvantificuje nje-

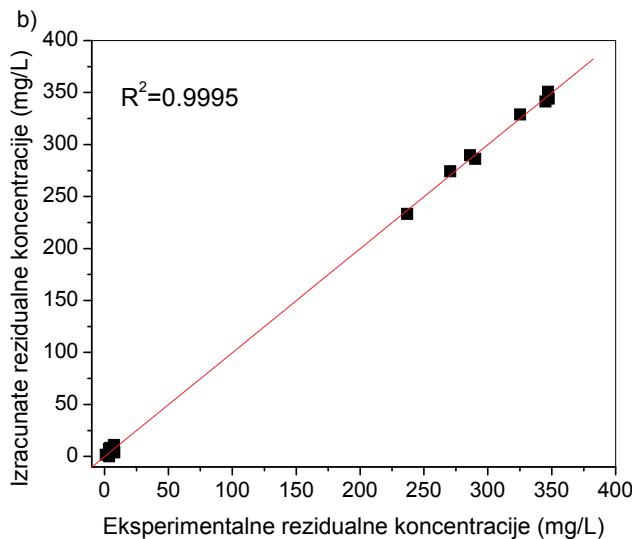
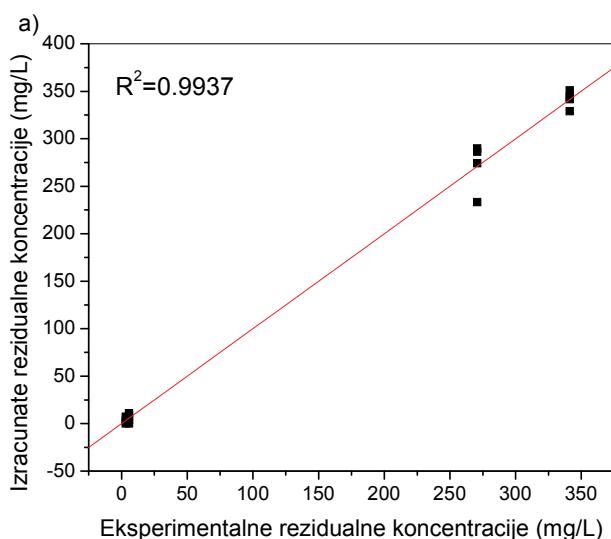
gov značaj i što je njegova vrednost veća veći je i značaj faktora, a dobija se kao suma kvadrata razlika između eksperimentalne i izračunate vrednosti. Takođe je definisana srednja kvadratna vrednost, kao količnik sume kvadrata i odgovarajućeg broja stepeni slobode. Fisherovim testom je izračunata F -vrednost, kao odnos srednje kvadratne greške usled regresije i srednje kvadratne greške usled reziduala. Veća F -vrednost ukazuje na veći značaj člana.

Korišćenjem jednačine (2) izračunate su rezidualne koncentracije, a grafik zavisnosti izračunatih i eksperimentalnih vrednosti dat je na slici 2a. Poređenja radi, ukoliko se uzme matematički model koji u obzir uzima sve interakcije drugog i trećeg reda, model predskazuje vrednosti date na slici 2b.

Dispasija tačaka oko prave nagiba 1 je veoma mala što ukazuje na dobro slaganje modela i eksperimenta. Visoka vrednost R^2 , kao i prob $<F$ manje od 0,001 ukazuju na veoma visok stepen korelacije između modela datog jednačinom 2 i eksperimentalnih vrednosti.

ZAKLJUČAK

Dizajniranje eksperimenata i statistička analiza primjeni su u analizi efekata parametara koji utiču na sorpciju Cu (II)-jona klinoptilolitom. Korišćenjem punog faktorijalnog dizajna ispitana je i upoređen uticaj promena procesnih varijabila (početna pH rastvora, početna koncentracija metala, masa i veličina čestica sorbenta). Statistički značajni efekti glavnih faktora su promena početne koncentracije jona metala i uticaj mase sorbenta. Značajnim se pokazao i efekat interakcije između ova dva faktora, pri čemu povećanje mase sorbenta značajnije utiče na efikasnost procesa pri višem nivou



Slika 2. Zavisnost između eksperimentalno dobijenih koncentracija Cu(II)-jona u rastvoru i vrednosti izračunatih primenom: a) jednačine (2) i b) modela koji u obzir uzima glavne efekte i interakcije dva i tri faktora.

Figure 2. Dependances between experimentally obtained Cu(II) residual concentrations and concentrations calculated using: a) Eq. (2) and b) model considering main effects, 2-way and 3-way interactions.

konzentracije Cu(II)-jona. Definisan je empirijski matematički model pogodan za opisivanje procesa, a na osnovu koga se može predvideti odgovor sistema unutar izabranih nivoa varijabila.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekat broj 43009).

LITERATURA

- [1] Ž. Lazić, Design of experiments in chemical engineering, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2004.
- [2] A.R. Cestari , E.F.S. Vieira, I.A. de Oliveira, R.E. Bruns, The removal of Cu(II) and Co(II) from aqueous solutions using cross-linked chitosan – Evaluation by the factorial design methodology, *J.Hazard. Mater.* **143** (2007) 8–16.
- [3] C.G. Passos, F.S. Ribaski, N.M. Simon, A. A. dos Santos Jr., J.C.P. Vaghetti, E.V. Benvenutti, É. Lima, Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 7-amino-4-azaheptyl silica and 10-amino-4-azadecyl silica for Cu(II), Pb(II), and Fe(III) adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* **302** (2006) 396–407.
- [4] L.S. de Lima, M.D.M Araujo, S.P. Quináia, D.W. Migliorine, J.R. Garcia, Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu on activated carbon of different origins by using fractional factorial design, *Chem. Eng. J.* **166** (2011) 881–889.
- [5] C. Kutahyal, B. Çetinkaya, M.B. Acar, N.O. Işık, I. Cireli, Investigation of strontium sorption onto Kula volcanics using central composite design, *J.Hazard.Mater.* **201–202** (2012) 115–124.
- [6] I. Smičiklas, M. Šljivić-Ivanović, Evaluation of factors influencing Co²⁺ removal by calcinated bone sorbent using experimental design methodology, *J. Environ. Sci. Health. A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* **47** (2012) 896–908.
- [7] C. Echeverria, M.T. Morera, C. Mazkarin, J.J. Garrido, Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments, *Environ. Pollut.* **101** (1998) 275–284.
- [8] S. Al-Asheh, N. Abdel-Jabar, F. Banat, Packed-bed sorption of copper using spent animal bones: factorial expe-
- rimental design, desorption and column regeneration, *Adv. Environ.Res.* **6** (2002) 221–227.
- [9] S. Inan, Y. Altas, Preparation of zirconium–manganese oxide/polyacrylonitrile (Zr–Mn oxide/PAN) composite spheres and the investigation of Sr(II) sorption by experimental design, *Chem. Eng. J.* **168** (2011) 1263–1271.
- [10] S.H. Hasana, P. Srivastava, M. Talat, Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization, *J. Hazard. Mater.* **177** (2010) 312–322.
- [11] M. Šljivić, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plećaš, Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia, *Appl. Clay Sci.* **43** (2009) 33–40.
- [12] M. Šljivić, I. Smičiklas, I. Plećaš, S. Pejanović, The role of external and internal mass transfer in the process of Cu²⁺ removal by natural mineral sorbents, *Environ. Technol.* **32** (2011) 933–943.
- [13] G.P. Rao, C. Lu, F. Su, Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review, *Sep. Purif. Technol.* **58** (2007) 224–231.
- [14] S. Meski, S. Ziani, H. Khireddine, S. Boudboub, S. Zaidi, Factorial design analysis for sorption of zinc on hydroxyapatite, *J. Hazard.Mater.* **186** (2011) 1007–1017.
- [15] H.K. Beyer, in H. G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Molecular Sieves*, Vol. 3, Springer-Verlag, Berlin, 2002, pp. 203–255.
- [16] N. G.Turan, S. Elevli, B. Mesci, Adsorption of copper and zinc ions on illite: Determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments, *Appl. Clay Sci.* **52** (2011) 392–399.
- [17] E. Dana, A. Sayari, Optimization of copper removal efficiency by adsorption on amine-modified SBA-15: Experimental design methodology, *Chem. Eng. J.* **167** (2011) 91–98.
- [18] O. Freitas, C. Delerue-Matosb, R. Boaventura, Optimization of Cu(II) biosorption onto *Ascophyllum nodosum* by factorial design methodology, *J. Hazard. Mater.* **167** (2009) 449–454.
- [19] B. Wopenka, J.D. Pasteris, A mineralogical perspective on the apatite in bone, *Mater. Sci. Eng., C* **25** (2005) 131–143.
- [20] F. Yates, *The design and analysis of factorial experiments*, Imperial Bureau of Soil Science, Harpenden, 1937.

SUMMARY**ANALYSIS OF FACTORS INFLUENCING Cu(II) SORPTION BY CLINOPTIOLITE**

Marija Z. Šljivić-Ivanović, Ivana D. Smičiklas, Jelena P. Marković, Aleksandra S. Milenković

University of Belgrade, Vinča Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, Belgrade Serbia

(Scientific paper)

Experimental design methodology represents a powerful tool for the analysis and optimization of various processes. Immobilization of toxic substances by sorption onto low-cost materials has gained a lot of attention in the last decade. Fundamental knowledge about sorption processes and their practical use can be improved by experimental planning and statistical analysis. In this study, the effects of initial metal concentration and pH, as well as the sorbent mass and particle size, on Cu(II) sorption by natural clinoptilolite were evaluated and compared. Full factorial experimental design at two levels was applied. Statistically significant factors were determined considering residual Cu(II) concentrations as a system response. The Pareto graphs of standardized effects, Main effect plots and Interaction plots were created using statistical software. Initial sorbate concentration, sorbent mass and their interaction were recognized as statistically significant, at 95% confidence level. Main effect plot approved that sorbent mass increase and initial Cu(II) concentration decrease caused reduction of residual Cu(II) concentration in solution. On the other hand, the change of initial solution pH and sorbent particle size didn't provoke significant response changes. Bearing in mind that pH is a factor with high effect on heavy metal sorption, the insignificant influence of initial pH detected in this study can be explained by buffering properties of the applied clinoptilolite and relatively narrow pH range chosen in order to prevent sorbent dissolution on one side and sorbate precipitation on the other. By regression analysis, the mathematical model for process description was derived. The correlation between predicted and experimental values was high ($R^2 > 0.99$). In the investigated ranges of parameters, the obtained empirical equation can be applied for the prediction of system response.

Keywords: Clinoptilolite • Cu(II) • Sorption • Experimental design