

Uticaj pH vrednosti na biosorpciju jona bakra otpadnom lignoceluloznom masom koštice breskve

Zorica R. Lopičić¹, Jelena V. Milojković¹, Tatjana D. Šošćarić¹, Marija S. Petrović¹, Marija L. Mihajlović¹, Časlav M. Lačnjevac², Mirjana D. Stojanović¹

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

²Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Srbija

Izvod

Jedan od glavnih faktora u procesu biosorpcije predstavlja pH vrednost rastvora sorbata, jer istovremeno utiče na hemijsko ponašanje prisutnih kontaminanata kao i na aktivnost funkcionalnih grupa biosorbenta. U ovom radu ispitan je uticaj pH vrednosti u procesu biosorpcije dvovalentnog bakra, nemodifikovanom otpadnom lignoceluloznom masom koštica breskve (KB). Procenat uklanjanja bakra ovim biosorbentom znatno varira u ispitivanom opsegu pH vrednosti, počev od 2,62% za pH vrednost 2, do 90,43% za pH vrednost 6, pri inicijalnoj koncentraciji bakra od 50 mg/l. Rezultati ispitivanja pokazali su da je za KB pri izabranim operativnim uslovima, proces neophodno voditi na pH 5, što je vrednost nešto viša od vrednosti nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) koja iznosi $4,75 \pm 0,1$. Potvrđena je neophodnost održavanja pH vrednosti konstantnom za vreme procesa, pri čemu je biosorpcioni kapacitet KB dvostruko veći od biosorpcionog kapaciteta bez održavanja pH vrednosti.

Ključne reči: biosorpcija, joni bakra, koštica breskve, tačka nultog naelektrisanja, pH vrednost.

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

Sveprisutnije zagađenje životne sredine antropogenog porekla, predstavlja realni problem savremenog čoveka. Od svih polutanata, najčešće su prisutni joni teških metala, koji, osim što su veoma toksični, biološki i termički nerazgradivi, imaju i svojstvo akumulacije u tkivima organizama [1]. Među ovim jonima najčešće su prisutni joni olova, kadmijuma, bakra, cinka, nikla itd. U ovom radu ispitivana je biosorpcija jona bakra, obzirom da je poslednjih godina potražnja i proizvodnja ovog metala naglo porasla, pa je samim tim i njegovo prisustvo u površinskim vodama sve značajnije [2]. Za uklanjanje metalnih jona iz otpadnih voda najčešće se koriste različite konvencionalne metode, kao što su hemijska precipitacija i redukcija, filtracija, flokulacija, jonska izmena, elektrohemijski tretman, itd. [3]. Glavni nedostaci ovih metoda su nedovoljna selektivnost, generisanje otpadnog mulja koji je potrebno dalje tretirati, visoki operativni troškovi i različita tehnička ograničenja, naročito ukoliko se radi o niskim koncentracijama prisutnih polutanata, pa je zbog toga neophodno pronaći ekonomski isplativo, tehnički lako izvodljivo rešenje, kojim bi se oni efikasno uklonili [2,4].

Tokom poslednje dve decenije u svetu je došlo do povećanja ekološke svesti što je doprinelo razvoju novih, efikasnih, ekološko i ekonomsko prihvatljivih tehnologija za prečišćavanje kontaminiranih voda. Upravo se to vreme smatra početkom razvoja biosorp-

cije, odnosno primene bioloških materijala za uklanjanje polutanata iz vodenih rastvora. Aktualnost ove tehnike vidi se kroz konstantan rast publikovanih naučnih radova iz ove oblasti, što samo potvrđuje kompleksnost i multidisciplinarnost biosorpcionog sistema [4–6].

Biosorpcija se definiše kao sposobnost izvesnih biomolekula da svojim aktivnim grupama vezuju ili iz vodenih rastvora koncentrišu određene jone, pri čemu su uklanjani polutanti najčešće joni metala ili organska jedinjenja [5–8]. Mehanizmi odgovorni za biosorpciju mogu biti pojedinačni ili kombinacija sledećih procesa: jonska izmena, građenje kompleksa, fizička adsorpcija ili hemisorpcija, elektrostatička interakcija, mikrotalozjenje, građenje helata, itd, što umnogome zavisi od prirode samog biosorbenta, ali i osobina polutanta koji se uklanja [5].

U odnosu na konvencionalne metode, biosorpcija ima određene prednosti: selektivna je, jeftina i efikasna čak i pri vrlo niskim koncentracijama polutanata, ekološki održiva jer se kao biosorbent najčešće koristi obnovljivi izvor – biomasa, koja neupotrebljena predstavlja otpad u životnoj sredini [9]. Upotrebljenu biomasu moguće je regenerisati, pri čemu se dobija koncentrat metala i biomaterijal spreman za novi ciklus uklanjanja. Efikasnost biomase se može povećati modifikacijom fizičkim, hemijskim, termičkim ili kombinovanim tretmanima [10–12].

Generalno, biosorbenti se mogu podeliti u četiri velike kategorije [13]: bakterije, alge, gljive i kvasci, i poljoprivredni otpad, čija je primena predmet istraživanja u ovom radu. Optimizacija biosorpcionog procesa obuhvata ispitivanje uticaja karakteristika biološkog

NAUČNI RAD

UDK 66.081:54:543.554.2:634.25

Hem. Ind. 67 (6) 1007–1015 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND121225018L

Prepiska: Z.R. Lopičić, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, 11000 Beograd.

E-pošta: z.lopicic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 25. decembar, 2012

Rad prihvaćen: 28. februar, 2013

materijala, koncentracije polutanta, pH vrednosti rastvora, jonske jačine rastvora sorbenta, veličine čestica, temperature, uticaja prisustva koegzistirajućih hemijskih vrsta i sl. [12]. Jedan od parametara čija se značajna uloga ističe u gotovo svakom radu na temu biosorpcije predstavlja pH vrednost rastvora sorbata, ali je u radovima retko naglašen značaj održavanja izabrane pH vrednosti konstantnom tokom celog procesa biosorpcije, što i jeste prednost ovog rada.

Adsorpcioni kapacitet, q_e , predstavlja maksimalnu količinu sorbata (mmol ili mg) koju je moguće ukloniti jediničnom masom biosorbenta (g), značajno je uslovljen svim prethodno pomenutim parametrima. Adsorpcioni kapacitet i adsorpciono vreme predstavljaju dva najvažnija parametra koji definišu primenu nekog adsorbenta [14]. Biosorpcioni kapacitet pojedine otpadne biomase, korišćenih u svrhu biosorpcije različitih metala, prikazani su u tabeli 1 [15–22]. Iz ove tabele može se videti da maksimalni adsorpcioni kapaciteti ispitivanih biosorbenata znatno variraju, ali se svi autori slažu u konstataciji da je posmatrane biosorbentne poželjno koristiti za uklanjanje ispitivanih metala.

Biosorpcija različitih polutanata umnogome zavisi od morfologije i dostupnosti površine biosorbenta, gustine i raspodele površinskog naelektrisanja koji zavise od prisustva i uticaja različitih aktivnih grupa, i od osobina same zagađujuće materije [2]. Poznato je da pH vrednost sredine ima snažan uticaj na sorpciju katjona, u prvom redu zbog uticaja na ponašanje metalnih jona u rastvoru (hidroliza, građenje kompleksa, taloženje i sl.), ali i na jonizaciju hemijski aktivnih mesta na biosorbentu [23]. Kako je pokazano u literaturi [24,25], ukupno naelektrisanje površine sorbenta može imati veoma važnu ulogu u sorpcionim procesima, pa je zbog toga korisno ispitati ponašanje biosorbenta u vodenim rastvorima, jer se na osnovu toga može delom objasniti mehanizam biosorpcije specifičnog polutanta na upotrebljenom biosorbentu. Zbog toga je u radu određena tačka nultog naelektrisanja koštica breskve i ispitan

uticaj pH vrednosti vodenog rastvora sorbata na efikasnost biosorpcije. Potencijal nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) predstavlja onu pH vrednost na kojoj je površina biosorbenta elektroneutralna. Ukoliko su radne vrednosti pH suspenzije sorbata iznad vrednosti pH_{PZC} smatra se da je površina biosorbenta negativno naelektrisana i odgovara sorpciji katjona, dok je za pH vrednosti niže od pH_{PZC} ova površina pozitivna i odgovara adsorpciji anjona. Podaci o nultom naelektrisanju diktiraju efikasnost adsorpcije katjona na mnogim pH-zavisnim materijalima (kao što je slučaj sa aktivnim ugljem), tako da se sa porastom pH vrednosti rastvora sorbata, obično povećava i adsorpcioni kapacitet za ispitivanu katjonsku vrstu [26].

EKSPERIMENTALNI DEO

Biomasa korišćena u prikazanim eksperimentima predstavlja otpadni lignocelulozni materijal (koštice breskve) poreklom iz Fabrike za preradu sokova „Vino Župa” iz Aleksandrovca, gde je klasifikovan kao otpadna biomasa. Poslednjih godina se ispituju nove mogućnosti upotrebe ovog otpada, ili putem sagorevanja biomase (što je sa jedne strane energetski zahtevno s obzirom na to da se procenat vlage u otpadu kreće od 49 do 60%), ili pronalaženjem nove upotrebne vrednosti kroz biosorpciju, pri čemu se rasterećuju već formirane deponije i sprečava formiranje novih [27].

Koštice breskve odvajane su od eventualnog zaostataka pulpe, oprane u vodi i sušene na sobnoj temperaturi. Potom su višestepenim usitnjavanjem i klasiranjem uzoraka koštica breskve (KB) dobijene različite frakcije koje su korišćene u daljim eksperimentima. Pre eksperimenata sve frakcije KB oprane su nekoliko puta u 0,01 M HCl kako bi se uklonile zaostale površinske nečistoće, a potom u destilovanoj vodi sve do negativne reakcije na Cl^- . Nakon toga uzorci KB sušeni su na temperaturi od 60 °C do konstantne mase, i uskladišteni u hermetički zatvorenim sudovima do početka eksperimenata.

Tabela 1. Primeri upotrebe različite otpadne biomase u uklanjanju teških metala biosorpcijom
Table 1. Examples of different waste materials used in biosorption of heavy metals

Biosorbent	Uklanjani metal	Maksimalni biosorpcioni kapacitet, mg/g	Ref.
Kukuruzna šaša	Cr(VI)	7,59	[15]
Stabljika grožđa	Pb(II)	49,93	[16]
	Cd(II)	27,88	
Sirova opna od pirinča	Cd(II)	8,58	[17]
Ljuska kikirikija	Cu(II)	21,25	[18]
Ljuska badema	Pb(II)	8,08	[19]
Ljuska lešnika	Pb(II)	28,18	
Pulpa šećerne repe	Cu(II)	28,50	[20]
Ječmena slama	Cu(II)	4,64	[21]
	Pb(II)	23,20	
Lišće paprati	Cu(II)	11,70	[22]

Utvrđivanje hemijskog sastava koštica breskve obuhvatio je sadržaj suve materija, vlage i pepela, sirovog proteina, masti, celuloze, lignina, neutralnih deterdžentskih vlakana (NDF), kiselih deterdžentskih vlakana (ADF) kao i bezazotnih ekstraktivnih materija (BEM). Metoda 6 objavljena u Pravilniku o metodama uzimanja uzoraka i metodama fizičkih, hemijskih i mikrobioloških analiza stočne hrane, Sl. list SFRJ 15/87, korišćena je za određivanje sadržaja suve materije i vlage, dok je po metodi 18 istog Pravilnika urađen sadržaj pepela. Sadržaj sirovih vlakana, NDF (neutralna deterdžentska vlakna) i ADF (kiselina deterdžentska vlakna) određen je na uređaju ANKOM 2000 *fiber analyzer*, standardnim metodama objavljenim u Pravilniku, Sl. list SFRJ 15/87, i VDI metodama: VDI-111, VDI-118 i VDI-119 [28]. Analize su rađene u sirovom biomaterijalu sa prirodnim sadržajem vlage (PSV) i na suvoj materiji (SM).

Morfologija površine uzoraka koštica breskvi, sušenih 24 h na 60 °C, površinski naparenih tankim slojem zlata, utvrđena je skenirajućim elektronskim mikroskopom JSM-6610LV (Jeol, Japan), pri naponu od 20 kV.

Tačka nultog naelektrisanja, pH_{pzc}, nemodifikovanih koštica breskvi određena je metodom Milonjića i autora [24]. Eksperimenti su rađeni sa tri različite jonske jačine rastvora elektrolita, 0,1, 0,01 i 0,001 M KNO₃. U seriju erlenmajera od 100 cm³ odmereno je po 50 cm³ rastvora KNO₃ određene koncentracije, kome su podešene početne pH vrednosti rastvora, pH_i, u intervalu od 2 do 10, dodavanjem 0,1 mol/dm³ rastvora KOH ili 0,1 mol/dm³ HNO₃. Rastvorima sa podešenim pH vrednostima dodato je po 0,1 g uzorka KB, nakon čega su erlenmajeri sa suspenzijom postavljeni na šejker i uravnotežavani 24 h na sobnoj temperaturi. Suspenzije su profiltrirane i izmerena je pH vrednost svakog filtrata (pH_f). Tačka nultog naelektrisanja uzoraka je određena kao pH vrednost platoa grafika zavisnosti pH_f = f(pH_i).

Rastvori bakarnih jona, pravljani su rastvaranjem određene količine Cu(NO₃)₂·3H₂O (Sigma–Aldrich) u destilovanoj vodi. Koncentracija jona bakra, Cu(II), određena je upotrebom atomske adsorpcione spektrometrije (Perkyn Elmer AAS Analyst 300).

Svi eksperimenti biosorpcije izvođeni su na uzorcima KB veličine čestica od 0,1 do 0,5 mm. Koncentracija biosorbenta je bila 10 g/dm³ sorbata, a inicijalna koncentracija jona bakra iznosila 50,0 mg/dm³. Ogledi su izvođeni u šaržnom sistemu sa mešanjem (150 rpm) i na ambijentalnoj temperaturi od 25 °C. U tu svrhu korišćeni su stakleni erlenmajeri od 100 ml postavljeni na orbitalni šejker sa termostatom, proizvođača Heidolph, model Unimax 1010. Vrednost pH praćena je na uređaju SensION MM340, proizvođača Hach, sa integrisanom magnetnom mešalicom. Održavanje pH vrednosti konstantnom, vršeno je podešavanjem pH na željenu vrednost pre početka izvođenja eksperimenta,

a potom, tokom eksperimenta, dodatkom malih zapremina (μl) 0,1 M NaOH ili 0,1 M HCl mikropipetom.

U ovom radu su prikazana tri eksperimenta izvedena sa neaktiviranim KB pri prethodno opisanim operativnim uslovima. Prvi se odnosio na praćenje promene pH vrednosti rastvora sorbata kao i rezidualne koncentracije bakra u rastvoru tokom procesa biosorpcije, tokom vremena kontakta od 500 min bez održavanja pH vrednosti konstantnom (vreme kontakta izabrano je da bi se utvrdilo koje je vreme neophodno za uspostavljanje ravnoteže u sistemu). Drugi eksperiment odnosio se na utvrđivanje neophodnosti održavanja pH vrednosti konstantnom tokom biosorpcije, u trajanju od 240 min i odnosio se na poređenje rezultata procesa biosorpcije bez i sa održavanjem inicijalne pH vrednosti konstantnom (pH_i 4,95). Treći eksperiment izveden je na različitim pH vrednostima u opsegu 2–6 (pH održavana konstantnom sve vreme kontakta (180 min)) kako bi se utvrdila optimalna pH vrednost za izvođenje procesa biosorpcije dvovalentnog bakra neaktiviranim KB. U cilju određivanja maksimalne pH vrednosti do koje je moguće voditi proces, a da se uklanjanje Cu(II) jona može pripisati samo biosorpciji, a ne i taloženju, korišćen je grafički Medusa/Hydra program. Primenom ovog programa dobijena je specifikacija formi bakra pri izabranim radnim uslovima (slika 1).

Nakon završenog procesa biosorpcije analitički je određivana koncentracija zaostalog sorbenta, C_f, a biosorpcioni kapacitet, q (mg/g), izračunat je po jednačini:

$$q = [(C_i - C_f)V]/S \quad (1)$$

Procenat uklanjanja jona bakra, kao veličina koja opisuje efikasnost biosorpcije, izračunat je prema jednačini:

$$\text{Procenat uklanjanja} = 100[(C_i - C_f)/C_i] \quad (2)$$

V predstavlja zapreminu rastvora sorbata (dm³), S masu biosorbenta (g), a C_i i C_f koncentracije sorbata na početku odnosno na kraju procesa biosorpcije (mg/dm³).

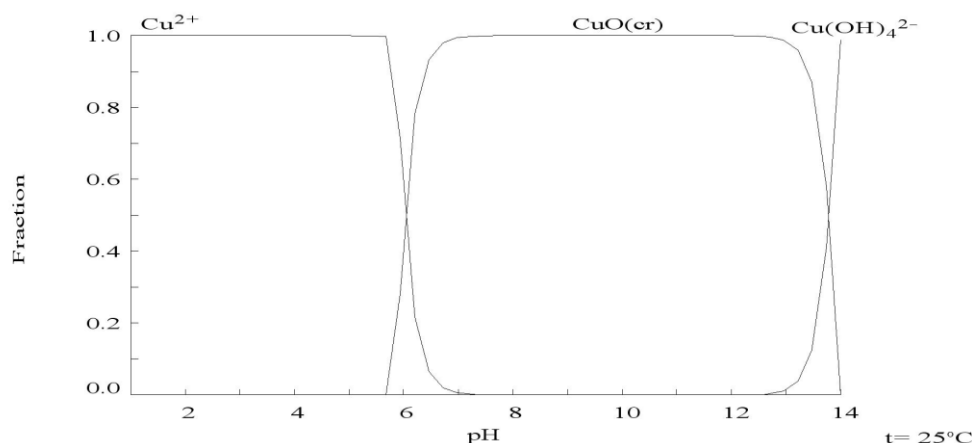
Svi eksperimenti rađeni su u duplikatu, a prikazane vrednosti predstavljaju srednju vrednost dobijenih rezultata.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati hemijske analize koštica breskve pokazali su da je u suvim uzorcima KB dominantan sadržaj celuloze (62,94%) i lignina (17,93%), dok je sadržaj hemiceluloze niži i iznosi 5,42% (tabela 2). Ova tri jedinjenja obiluju hidroksilnim grupama koje su odgovorne za vezivanje metala [29].

Celulozni materijali biološkog porekla pokazuju težnju višeslojne strukture međusobno povezane sistemima kanala i pora, što im omogućava relativno veliku površinu po jedinici mase [30]. Morfologija i izgled površine mlevenih koštica breskve prikazan je na SEM

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.79 \text{ mM}$$



Slika 1. Frakcioni dijagram hemijskih formi bakra u funkciji od pH vrednosti.

Figure 1. Fractional diagram of chemical forms of copper in function of pH value.

Tabela 2. Hemijski sastav neaktiviranih koštica breskve (KB) [28]

Table 2. Chemical composition of untreated peach shell (PS) [28]

Karakteristika	Prirodni sadržaj vlage, %	Suva materija, %
Suva materija	92,23	100,00
Vlaga	7,77	-
Sirovi protein	1,26	1,37
Sirova mast	0,05	0,05
Sirova celuloza	58,05	62,94
Pepeo	0,42	0,46
BEM	32,45	35,18
Analiza prema van Soest-u		
Neutralna deterdžentska vlakna (NDF)	71,12	77,11
Kisela deterdžentska vlakna (ADF)	66,12	71,69
Lignin	16,54	17,93

fotografiji (slika 2) pri uvećanju od 5000 puta. Sa slike 2 može se uočiti da je u ovom biosorbentu prisutna višeslojna porozna površina, nepravilne laminarne strukture i sa različitim veličinom pora. Unutrašnja difuzija jona metala iz vodenih ratvora olakšana je prisustvom makro pora koje su dostupnije za prolaz vodene faze, pri čemu je u ovim porama olakšano mešanje i prenos mase konvekcijom. Takođe je moguće uočiti veliki broj pora prečnika oko 1 μm , koje su pogodne za difuziju metalnih jona i njihovu adsorpciju na aktivnim grupama na površini biosorbenta [31].

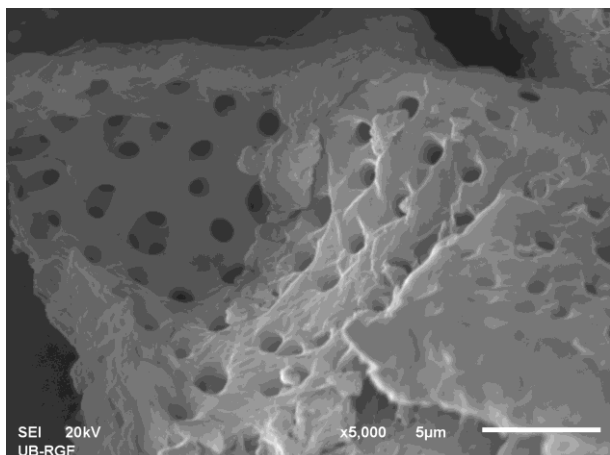
Tačka nultog naelektrisanja, rađena za tri različite jonske jačine, prikazana je na slici 3.

Na slici se može uočiti da tačka nultog naelektrisanja iznosi $4,75 \pm 0,1$ i poklapa se za sve tri jonske jačine elektrolita, što ukazuje da je ovaj elektrolit inertan za ispitivani biosorbent jer se joni ovog elektrolita (K^+ i NO_3^-) ne sorbuju specifično na površini nemoifikovane KB (nema hemijske već samo fizičke biosorpcije) [32].

Vrednost nultog naelektrisanja predstavlja onu pH vrednost iznad koje će uklanjanje katjona, u ovom slučaju jona dvovalentnog bakra, biti favorizovano, što su potvrdili i rezultati prikazani u daljem toku ispitivanja. Vrednosti nultog naelektrisanja različitih biosorbenta opisane u literaturi znatno variraju u zavisnosti od sastava aktivnih grupa na površini biosorbenta, od 3,32 za piljevinu [33], preko 4,80 za poliporoznu biomasu [34], do 6,91 za strugotinu Mansonijevog drveta [35].

Kako je površina biosorbenta sastavljena od mnoštva molekula koji u sebi sadrže različite aktivne grupe, pH vrednost rastvora sorbata se značajno menja tokom procesa biosorpcije što je ilustrovano na slici 4. Grafik promene pH vrednosti dobijen je merenjem ove veličine tokom posmatranog vremena kontakta, a uporedo sa ovim merenjima, praćena je i koncentracija rastvora sorbata, što je takođe prikazano na slici 4.

Na slici 4 se može uočiti, tokom posmatranog vremena kontakta od 500 min, da se pH vrednost rastvora



Slika 2. SEM mikrografija površine KB pri uvećanju od 5000 \times .
Figure 2. SEM surface micrographs of unmodified PS with amplification of 5000 \times .

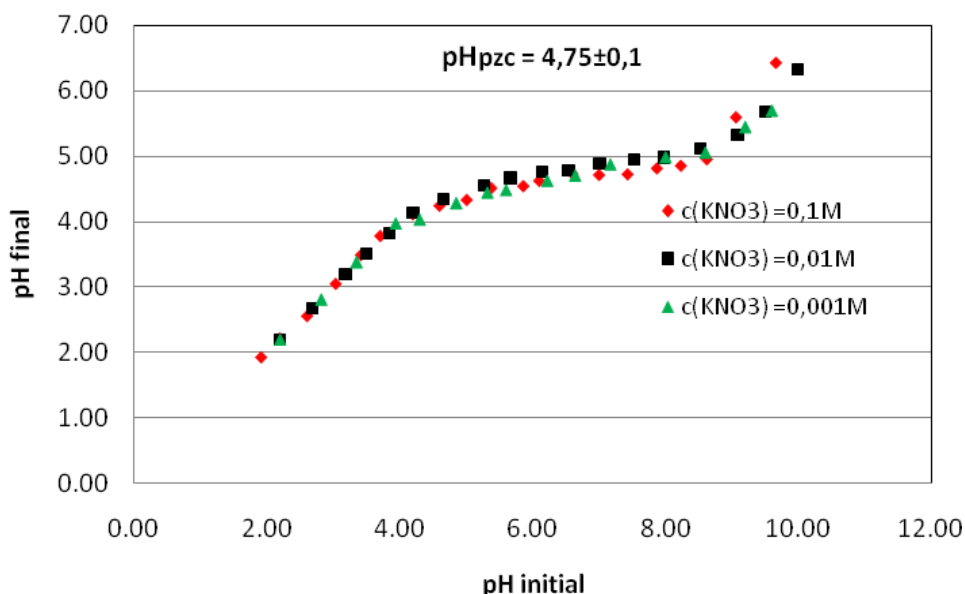
bakra promeni od inicijalne vrednosti rastvora sorbata (koja je iznosila 4,95) do krajnje vrednosti 3,68, zahvaljujući disocijaciji karboksilnih grupa koje su značajno prisutne u lignoceluloznom materijalu koštica breskve. Sa slike 4 jasno se može uočiti brzo inicijalno uklanjanje jona bakra tokom prvih 30 min, sa početnih 52,6 na 30,5 mg/dm³, nakon čega sledi desorpcija jona bakra praćena snižavanjem pH vrednosti i porast koncentracije bakra do finalne vrednosti od 41,0 mg/dm³. Porast koncentracije jona bakra u rastvoru predstavlja posledicu porasta koncentracije H⁺ usled disocijacije karboksilnih grupa (što je praćeno snižavanjem pH vrednosti), koji se pritom ponašaju kao joni konkurentni jonima metala, i doprinose njihovoj desorpciji sa površine biosorbenta.

Trendovi zavisnosti promene pH vrednosti i koncentracije bakarnih jona, istovremeno su i potvrdili uticaj značaja održavanja pH vrednosti konstantnom tokom procesa, što pokazuju i rezultati prikazani na slici 5.

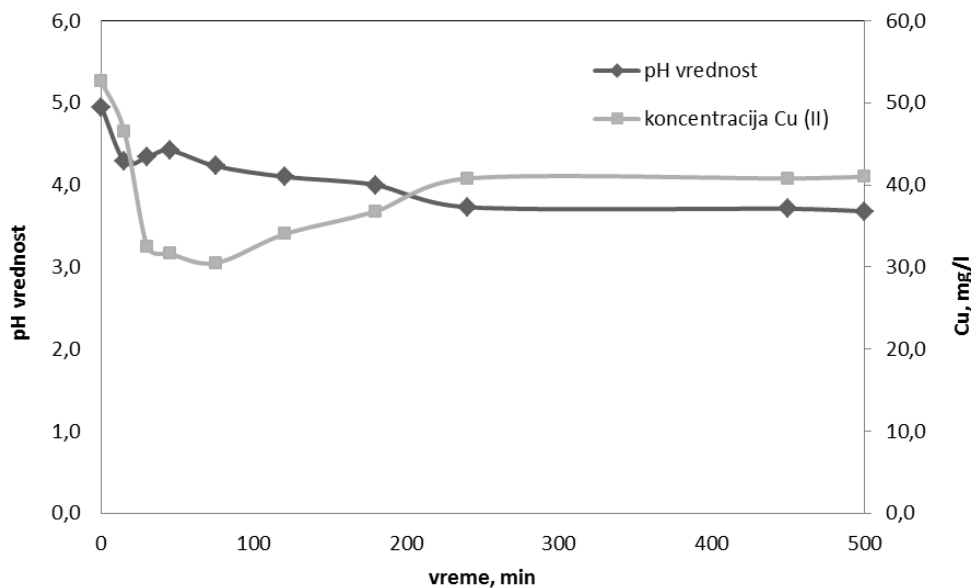
Sa slike 5 se jasno vidi da je pod istim operativnim uslovima procenat uklanjanja bakra pri održavanju pH vrednosti konstantnom, i to na onoj vrednosti koja je jednaka inicijalnoj pH vrednosti rastvora (pH 4,95), iznosi 68,16%, dok je pri istim operativnim uslovima ali bez održavanja pH, ovaj procenat daleko manji, i iznosi 22,43% nakon izabranog vremena kontakta. U isto vreme biosorpcioni kapacitet koštica breskve više je nego dvostruko veći u uslovima kada je pH vrednost tokom biosorpcije održavana konstantnom i iznosio je 3,29 mg/g KB, u odnosu na 1,18 mg/g KB kada pH vrednost nije održavana konstantnom tokom procesa biosorpcije.

Zbog svega iznetog, postavlja se pitanje koja je optimalna pH vrednost koju je potrebno držati konstantnom tokom procesa biosorpcije. U tu svrhu sprovedeno je ispitivanje uticaja različitih pH vrednosti na uklanjanje jona bakra biosorpcijom u opsegu 2–6. Ispitivanje nije bilo moguće sprovesti na višim vrednostima od 6, jer se već na vrednostima iznad 5, javlja transformacija bakra iz Cu²⁺ u Cu(OH)⁺ ili taloženje u vidu hidroksida Cu(OH)₂, pa se smanjenje koncentracije dvovalentnih jona u rastvoru ne može pripisati samo procesu biosorpcije [36]. Rezultati ispitivanja uticaja različitih pH vrednosti na biosorpciju bakra prikazani su na slici 6.

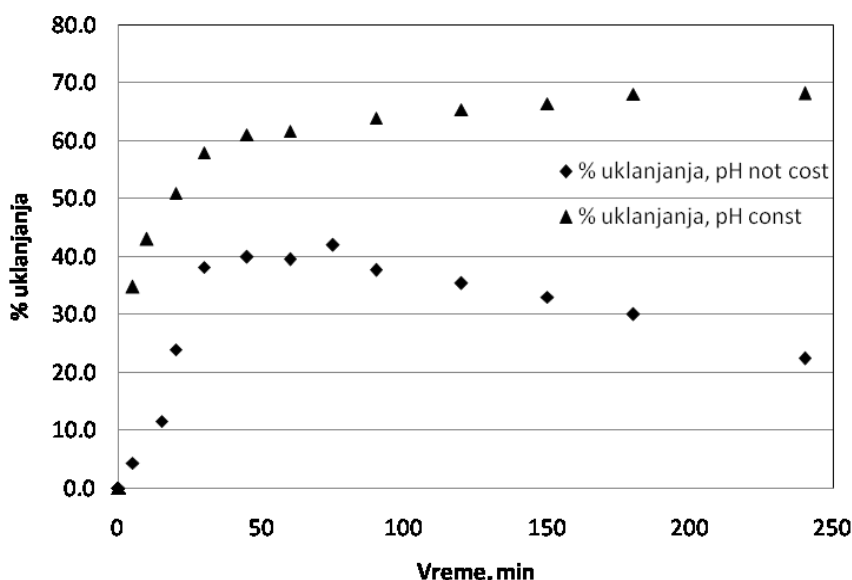
Na osnovu grafikona prikazanog na slici 6 može se uočiti da je proces biosorpcije najbolje izvoditi na pH vrednosti oko 5. Ovo se objašnjava činjenicom da su na



Slika 3. Zavisnost krajnje (pH_f) od inicijalne pH vrednosti (pH_i) za nemodifikovane KB.
Figure 3. Dependence of the final pH values (pH_f) from the initial pH values (pH_i) for unmodified PS.



Slika 4. Promena pH vrednosti i polazne koncentracije bakarnih jona tokom kontakta.
Figure 4. Change in pH value and initial copper concentration during the contact time.



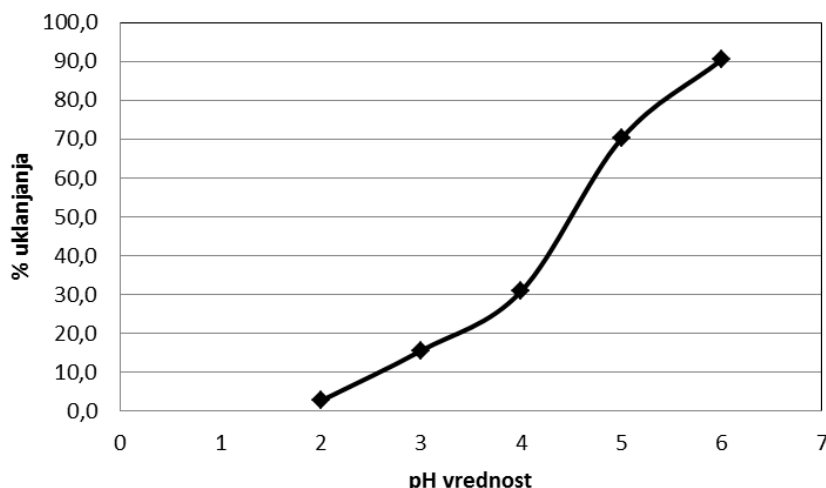
Slika 5. Uticaj pH vrednosti na procenat uklanjanja Cu(II) jona ($d = 0,5+0,1$ mm, $C_i = 50\text{mg/dm}^3$, $M/V = 10\text{g/dm}^3$, pH 5 (▲) const. i pH non const. (◆)).

Figure 5. The effect of pH value on the percentage removal of Cu(II) ions ($d = 0.5+0.1$ mm, $C_i = 50\text{mg/dm}^3$, $M/V = 10\text{g/dm}^3$, pH 5 (▲) const. and pH not const. (◆)).

niskim pH vrednostima ligandi biosorbenta okruženi hidronijum jonima tako da aktivna površina postaje pozitivna što izaziva elektrostatičko odbijanje katjona metala sa površine biosorbenta [37]. Sa porastom pH vrednosti dolazi do deprotonacije površine biosorbenta pri čemu gustina negativnog naelektrisanja raste, povećavajući pri tome uklanjanje metala iz rastvora. Ova pH vrednost je u skladu sa teorijskim objašnjenjem da je biosorpcija katjona optimalna na pH vrednostima većim od tačke nultog naelektrisanja, koja za ovaj tip biosorbenta iznosi $4,75\pm 0,1$.

ZAKLJUČAK

Rezultati prikazani u ovom radu ističu značajan uticaj pH vrednosti na proces biosorpcije, naglašavajući da je neophodno proces voditi na konstantnoj, prethodno definisanoj pH vrednosti, jer, iako se najveći procenat metala ukloni relativno brzo, neodržavanje pH vrednosti dovodi do smanjenja procenta uklanjanja sa 68,16 na 22,43%, a biosorpcionog kapaciteta za 64,13%. Održavana pH vrednost je pritom, najčešće iznad pH_{PZC} , koja za ovaj tip biosorbenta iznosi $4,75\pm 0,1$. Međutim,



Slika 6. Uticaj pH vrednosti na biosorpcioni kapacitet KB ($d = 0,5+0,1$ mm, $C_i = 50$ mg/dm³, $M/V = 10$ g/dm³).
Figure 6. Effect of pH values on PS biosorption capacity ($d = 0.5+0.1$ mm, $C_i = 50$ mg/dm³, $M/V = 10$ g/dm³).

pri izabranim operativnim uslovima, hemijsko ponašanje samog metala dovodi do taloženja hidroksida na pH vrednostima višim od 5,5 pa je biosorpciju dvovalentnog bakra košticama breskve najbolje izvoditi na pH vrednosti oko 5, pri čemu je biosorpcioni kapacitet KB iznosio 3,31 mg/g. Ovo poklapanje optimalne pH vrednosti sa pH_{PZC} navodi na zaključak da je jedan od mehanizama vezivanja jona dvovalentnog bakra za neaktivirane čestice KB elektrostatičke prirode.

Dosadašnja ispitivanja biosorpcije bakra upotrebom nemodifikovane otpadne biomase, koštice breskve, pokazala su opravdanim predviđena istraživanja, s obzirom na to da se dobijene vrednosti biosorpcionog kapaciteta reda veličine drugih biosorbenata objavljenih u literaturi (tabela 1). U literaturi je moguće naći objavljena istraživanja sa košticom breskve, ali ne u njenoj prirodnoj formi već u formi pepela ili aktivnog uglja, što doprinosi originalnosti ovim istraživanjima. Primena aktivnog uglja na bazi otpadne biomase zahteva dodatnu energiju, poskupljujući tako sam proces uklanjanja, što je u ovom radu izbegnuto polazeći od suštine biosorpcije – ekonomska isplativost [38]. Biosorpcija kao nova i kompleksna tehnologija pruža šansu zemljama koje poseduju veće količine neiskorišćene otpadne biomase da razviju efikasne, ekološki održive i ekonomski isplative materijale za uklanjanje polutanata iz otpadnih voda.

Zahvalnica

Autori rada se ovom prilikom zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, koje je svojim finansiranjem kroz projekat br. TR 31003 pomoglo opisana istraživanja. Takođe se zahvaljuju Kompaniji „Vino Župa“ iz Aleksandrovca, koja je participacijom kroz pomenuti projekat podržala opisana istraživanja.

LITERATURA

- [1] J. Wang, C. Chen, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnol. Adv.* **27** (2009) 195–226.
- [2] Y. Li, B. Helmreich, H. Horn, Biosorption of Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Red Alga (*Palmaria Palmata*) and Beer Draff, *Mater. Sci. Appl.* **2** (2011) 70–80.
- [3] A.V. Ochie, K. Trilestari, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, Recent progress on biosorption of heavy metals using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies, *Clean*, **36** (2008) 937–962.
- [4] B. Volesky, Biosorption and me, *Water Res.* **41** (2007) 4017–4029.
- [5] G.M. Gadd, Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **84** (2009) 13–28.
- [6] R.H. Vieira, B. Volesky, Biosorption: a solution to pollution, *Int. Microbiol.* **3** (2000) 17–24.
- [7] D. Sud, G. Mahajan, M.P. Kaur, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, *Bioresour. Technol.* **99** (2008) 6017–6027.
- [8] M. Rao, A.V. Parwate, Utilization of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from wastewater – A review, *J. Environ. Pollut. Contr.* **5** (2002) 12–23.
- [9] J. Wang, C. Chen, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae* – A review, *Biotechnol. Adv.* **24** (2006) 427–451.
- [10] W.S. Wan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents – A review, *Bioresour. Technol.* **99** (2008) 3935–3948.
- [11] M. Emin, S. Dursun, M. Karatas, Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from water using modified pine bark, *Desalination* **249** (2009) 519–527.
- [12] B. Belhafaoui, A. Aziz, E.H. Elandaloussi, M.S. Ouali, L.C. De Ménorva, Succinate-bonded cellulose: A regenerable

- and powerful sorbent for cadmium-removal from spiked high-hardness groundwater, *J. Hazard. Mater.* **169** (2009) 831–837.
- [13] N. Das, R. Vimala, P. Karthika, Biosorption of heavy metals-an overview, *Indian J. Biotechnol.* **7** (2008) 159–169.
- [14] W.E. Marshall, L.H. Wartelle, D.E. Boler, M.M. Johns, C.A. Toles, Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid, *Bioresour. Technol.* **69** (1999) 263–268.
- [15] V. Vinodhini, V. Anabarasu, D. Nilanjana, Screening of natural waste products for the removal of Cr (VI) ions from industrial effluents, *Indian J. of Nat. Prod. Resour.* **1** (2010) 174–180.
- [16] M. Martinez, N. Miralles, S. Hidalgo, N. Fiol, I. Villaescusa, J. Poch, Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste, *J. Hazard. Mater.* **133** (2006) 203–211.
- [17] U. Kumar, M. Bandyopadhyay, Sorption of cadmium from aqueous solution using pre-treated rice husk, *Bioresour. Technol.* **97** (2006) 104–109.
- [18] C.S. Zhu, L.P. Wang, W.B. Chen, Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull, *J. Hazard. Mater.* **168** (2009) 739–746.
- [19] E. Pehlivan, T. Altun, S. Cetin, M.I. Bhangar, Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell, *J. Hazard. Mater.* **167** (2009) 1203–1208.
- [20] Z. Aksu, I.A. Isoglu, Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochem.* **40** (2005) 3031–3044.
- [21] E. Pehlivan, T. Altun, S. Parlayici, Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} , *J. Hazard. Mater.* **164** (2009) 982–986.
- [22] Y.S. Ho, Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, *Water Res.* **37** (2003) 2323–2330.
- [23] A. Kumar, S. Kumar, D.V. Gupta, Adsorption of phenol and 4-nitro phenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* **147** (2007) 155–166.
- [24] S.K. Milonjić, A.L. Ruvarac, M.V. Sušić, The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions, *Termochim. Acta* **11** (1975) 261–266.
- [25] N. Fiol, I. Villaescusa, Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies, *Environ. Chem. Lett.* **7** (2009) 79–84.
- [26] M.Z. Momčilović, M.M. Purenović, M.N. Miljković, A.Lj. Bojić, A.R. Zarubica, M.S. Ranđelović, Praškasti aktivni ugljevi dobijeni iz biljnog komunalnog otpada, *Hem. Ind.* **65** (2011) 241–247.
- [27] Z. Lopičić, M. Stojanović, Č. Lačnjevac, J. Milojković, M. Mihajlović, T. Šošćarić, The copper biosorption using unmodified agricultural waste materials, *Zaštita materijala* **52** (2011) 189–193.
- [28] M. Stojanović, Z. Lopičić, J. Milojković, Č. Lačnjevac, M. Mihajlović, M. Petrović, A. Kostić, Biomass waste material as potential adsorbent for sequestering pollutants, *Zaštita materijala* **53** (2012) 231–238.
- [29] R.F. Nascimento, F.W. de Sousa, V.O.S. Neto, P. B. A. Fechine, R. N. P. Teixeira, P. de Tarso, C. Freire, M.A. Araujo-Silva, in D. Sebayang (Eds.), *Electroplating: Biomass Adsorbent for Removal of Toxic Metal Ions From Electroplating Industry Wastewater*, InTech, <http://www.intechopen.com/books/electroplating/biomass-adsorbent-for-removal-of-toxic-metal-ions-from-electroplating-industry-wastewater>, 2012, pp. 101–136.
- [30] M.A. Hubbe, S.H. Hasan, J.J. Ducoste, Metal ion sorption – Review, *Bioresour.* **6** (2011) 2167–2287.
- [31] G. Tan, H. Yuan, Y. Liu, D. Xiao, Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, *J. Hazard. Mater.* **174** (2010) 740–745.
- [32] M.M. Kragović, A. S. Daković, S.Z. Milićević, Ž.T. Sekulić, S.K. Milonjić, Uticaj sorpcije organskog katjona na tačku nultog naelektrisanja prirodnog zeolita, *Hem. Ind.* **63** (2009) 325–330.
- [33] W. Zou, H. Bai, S. Gao, K. Li, Characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode, *Korean J. Chem. Eng.* **30** (2013) 111–122.
- [34] M. Suguna, N. Siva Kumar, Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies on biosorption of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by polypore biomass, *Indian J. Chem. Technol.* **20** (2013) 57–69.
- [35] A.E. Ofomaja, Y.S. Ho, Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust, *Bioresour. Technol.* **99** (2008) 5411–5417.
- [36] H.A. Elliott, C.P. Huan, Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates, *Water Res.* **15** (1981) 849–855.
- [37] A. Sari, D. Mendil, M. Tuzen, M. Soylak, Biosorption of palladium(II) from aqueous solution by moss (*Racomitrium lanuginosum*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.* **162** (2009) 874–879.
- [38] E.O. Oyelude, U.R. Owusu, Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Acid Modified *Calotropis procera* Leaf Powder, *J. Appl. Sci. Environ. Sanit.* **6** (2011) 477–484.

SUMMARY**INFLUENCE OF pH VALUE ON Cu(II) BIOSORPTION BY LIGNOCELLULOSE PEACH SHELL WASTE MATERIAL**

Zorica R. Lopičić¹, Jelena V. Milojković¹, Tatjana D. Šoštarčić¹, Marija S. Petrović¹, Marija L. Mihajlović¹, Časlav Lačnjevac², Mirjana D. Stojanović¹

¹*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade, Serbia*

²*Agricultural Faculty, University of Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

In the last decade, pollution from anthropogenic sources has reached high levels. Special attention is being paid to heavy metals because of their high toxicity, persistence and bioaccumulation tendency. Since the conventional methods for their removal are either too expensive or create large quantities of toxic sludge, attention has been turning to new technologies such as biosorption, technology that use cheap, abundant, organic waste for sequestering pollutants from contaminated mediums. Among the other factors that affect biosorption process, pH value is one of the most important because it directs both the metal solution chemistry as well as the activity of the biomass functional groups. In this paper, the influence of pH value on biosorption of Cu (II) by unmodified low-cost lignocellulose biosorbent – peach shell (PS) particles, has been studied. The chemical composition of PS, point of zero charge (pHPZC), as well as its surface morphology is also presented. The results showed that this biosorbent contains mainly cellulose and lignin, the components that carry the functional groups responsible for metal binding. Its multilayer surface contains many pores and channels that help diffusion in deeper layers and force biosorption process. Point of zero charge determination was performed with three different KNO₃ ionic strengths: 0.1, 0.01 and 0.001 M. The obtained value for pHPZC was 4.75±0.1 and showed that this biosorbent is non-sensitive to the ionic strength of the electrolyte applied. Biosorption experiments were done with peach shell particles of diameters 0.5±0.1 mm at 25 °C. The initial copper (II) concentration was 50 mg/dm³ while the biosorbent concentration was 10 g/dm³. Experiments were performed with and without keeping the pH constant. The influence of pH on biosorption process was examined in a pH range of 2–6. The percentage of Cu (II) removed by PS reached its maximum at pH 6, with 90.43% removal, but this percentage can also be attributed to the precipitation of metal at this pH value. However, under the same operational conditions, but at pH 2, the retention of copper was equal to 2.62%. The results also indicate that it is necessary to lead the biosorption process with keeping the pH constant at all times, since the copper removal was about 46% less when the pH value was not kept constant during the biosorption process. The pH value obtained as optimal was slightly higher than the pHPZC value, which indicates that electrostatic attraction is one of the possible binding mechanisms in biosorption process. The results have showed that the removal of Cu (II) with peach shell particles is very sensitive to solution pH and that this parameter should be thoroughly investigated and strongly controlled during the whole removal process.

Keywords: Biosorption • Copper ions • Peach stone • Point of zero charge • pH Value