

Biosorpcioni potencijal otpadne biomase mladog ploda oraha za jone olova: Kinetička i ravnotežna ispitivanja

Dragana Z. Marković^{1,2}, Danijela V. Bojić², Aleksandar Lj. Bojić², Goran S. Nikolić³

¹Visoka strukovna škola za tekstil, Leskovac, Srbija

²Univerzitet u Nišu, PMF – Hemija, Niš, Srbija

³Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, Srbija

Izvod

U radu je ispitivana mogućnost primene otpadne biomase iz procesa proizvodnje orahovog likera, kao jeftinog biosorbenta, za uklanjanje Pb(II) jona iz vodenog rastvora u stacionarnim uslovima. Strukturna svojstva biosorbenta okarakterisana su pomoću FTIR spektroskopije. Biosorpcioni potencijal otpadne biomase mladog ploda oraha proučavan je u funkciji: pH (2–6), kontaknog vremena (0–120 min), količine biosorbenta (2–20 g) i početne koncentracije Pb(II) jona (10–120 mg dm⁻³), pri temperaturi od 25 °C, uz mešanje (120 rpm) i konstantnoj jonskoj jačini (0,02 mol dm⁻³). Ravnotežna biosorpcija Pb(II) jona je postignuta nakon 50 min, u opsegu pH 4–5. Efikasnost uklanjanja Pb(II) jona od 84% postiže se pri početnoj koncentraciji sorbata od 15 mg dm⁻³ i dozi biosorbenta od 6 g po dm³ sorbata. Biosorpciju najbolje opisuje Langmuir model ($R^2 \geq 0,990$). Maksimalni biosorpcioni kapacitet otpadne biomase mladog ploda oraha za Pb(II) jone na 25 °C i pH 4,5 iznosi 19,23 mg g⁻¹. Najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima, u temperaturnom opsegu 25–40 °C, pokazuje kinetički model pseudo-drugog reda.

Ključne reči: biosorpcija, otpadna biomasa, plod oraha, joni olova, kinetika, izoterme.

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

Zbog nedostatka pitke vode u svetu, kvalitet površinskih i podzemnih voda danas je veoma aktuelan problem. Glavni izvori zagađenja prirodnih voda su industrijske i urbane otpadne vode, kišnica, kao i vode iz deponija. Prisustvo teških metala (olovo, kadmijum, živa i bakar) u prirodnim vodama je naročito opasno za žive organizme. Metali imaju toksično dejstvo na nervni, imuni, hematopoetski i probavni sistem, a narušavaju i funkcionisanje bubrega [1]. Iz tog razloga, veoma je važno svako rešenje problema uklanjanja jonskog oblika metala iz vodenih rastvora.

Olovo je jedan od najpoznatijih štetnih teških metala. Brojni su primeri zagađivanja voda ili zemljišta olovom [2]. Najčešće, emisije olova potiču iz hemijske industrije koja se bavi proizvodnjom predmeta od olova, procesima štampanja, bojenja i proizvodnjom insekticida. Jedan od izvora zagađenja životne sredine olovom je i tetraetil-olovo, koje se dodaje benzinu kao aditiv [2]. Koncentracija olova u atmosferskim vodama se kreće od 1 do 50 µg dm⁻³, a u gusto naseljenim i industrijskim zonama može dostići i 1000 µg dm⁻³ [3]. Olovo može zagađivati vodu za piće i kada je ta voda u kontaktu sa bojama koje sadrže ovaj metal. Tako, u područjima gde je pretežno zastupljena tvrda voda i gde pH vrednost ne opada ispod 7, protočne cevi od

Preписка: G.S. Nikolić, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Bulevar oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Srbija.

E-pošta: goranchem_yu@yahoo.com

Rad primljen: 25. februar, 2015

Rad prihvaćen: 15. maj, 2015

NAUČNI RAD

UDK 628.3:634.5:66:54

Hem. Ind. 70 (3) 243–255 (2016)

doi: 10.2298/HEMIND150225030M

olova su stabilne. U ovim uslovima, Ca i Mg iz vode, kao i formirani karbonati olova, ponašaju se kao zaštitni sloj koji sprečava rastvaranje olova. Međutim, u područjima gde preovladava meka voda, a pH vrednost može biti smanjena do pH 5, dolazi do veće rastvorljivosti olova. Pod ovim uslovima, kada je u kontaktu sa olovim cevima, voda može da sadrži i više od 1 mg dm⁻³ olova. Svetska zdravstvena organizacija preporučuje smanjenje maksimalne koncentracije do 0,01 mg dm⁻³ olova [3].

U naučnoj literaturi se mogu naći brojne studije i fizičko-hemijske metode koje se koriste za eliminaciju teških metala iz otpadnih voda [4]. Poslednjih godina, uglavnom su popularni radovi koji se odnose na upotrebu organskog otpada (biomase) kao biosorbenta za uklanjanje jona teških metala (Pb, Cu, Cd, Cr, Zn i Ni) ili njihovih kompleksa [5–7]. Prečišćavanje vode biosorpcijom može se uspešno primeniti za širok spektar zagađujućih materija, u vrlo različitom opsegu koncentracija, koje se drugim postupcima ne mogu ukloniti, ili kada je uklanjanje drugim metodama ekonomski necelishodno. Biosorbenti su od izuzetnog značaja u postupcima prečišćavanja vode zbog njihove niske cene, dobrih performansi i dostupnosti u velikim količinama. Ovi materijali, kao jeftini i efikasni sorbenti, predstavljaju dobro rešenje sa ekološkog aspekta, naročito za uklanjanje jona teških metala iz kontaminiranih voda. Biosorbenti imaju sposobnost da selektivno koncentrišu ciljni sorbat (molekule, atome, jone ili čestice) na svojoj površini [8]. Postojanje ovog fenomena je zabeleženo

kod mnogih biljnih materijala, koji predstavljaju lako dostupne vrste biomasa, a kojih u prirodi ima u izobilju. Dobre sorpcione karakteristike pokazali su naročito prirodni materijali koji sadrže celulozu, kao što su: drvenasti delovi biljaka (piljevina i šećerna trska) [9,10], kore biljnih plodova (tikva, narandža i banana) [7,11], ljuske (lešnik, orah, badem, pistači, kikiriki i pirinač) [6,12–14], koštice (kajsija, masline, breskva i šljiva) [6,15–17], list paprata [18], pšenična slama [19] i drugi. Brojna istraživanja su pokazala da se kao biosorbenti mogu koristiti i morske alge, mikroorganizmi (bakterije, gljive, kvasci), aktivni mulj i drugo [20,21]. Osim toga, prirodne biomase su veoma pogodna sirovina i za proizvodnju aktivnog uglja, koji se pokazao izuzetno dobrim sorbentom organskih polutanata i njihovih kompleksa [6,10,22].

Međutim, i pored brojnih istraživanja u ovoj oblasti, mehanizam vezivanja i koncentrisanja teških metala pomoću sorbenta prirodnog porekla još uvek nije u potpunosti razjašnjen. Uklanjanje teških metala se može posmatrati kroz proces jonske izmene zahvaljujući prisustvu funkcionalnih grupa, kao što su: karboksilne, fenil i hidroksilne grupe [5–8]. Pored toga, moguće su i reakcije kompleksiranja, a od posebnog značaja su hemisorpcija, fizička adsorpcija, mikro precipitacija, kao i redoks reakcije [23]. Generalno, lignin i celuloza su glavni konstituenti biomase. Druge komponente su hemiceluloza, lipidi, proteini, šećeri, tj. jedinjenja koja sadrže različite funkcionalne grupe (poput karboksilne, karbonilne, fenolne, hidroksilne, amido, amino, sulfhidrilne, acetamido grupe), koje pokazuju različiti afinitet prema uklanjanju metala [24]. Učešće ovih grupa u hemijskim reakcijama je odgovorno za kapacitet razmene katjona kod upotrebe biomase agro-otpadnog materijala. Za tumačenje mehanizma vezivanja jona teških metala od posebne važnosti su informacije koje se odnose na: oblik metala u rastvoru, njegovu koncentraciju i uslove procesa sredine. Sorpciona svojstva biomase su takođe važna, naročito ukoliko postoji mogućnost modifikacije njene površine fizičkim ili hemijskim metodama [7,25].

Mogućnost primena ljuske oraha ili aktivnog uglja na bazi ljuske oraha kao biosorbenata teških metala (Cu, Cr, Pb, Cd, Cs i Mn) [12,22,26–29], fosfora [30], organske boje Rodamin B [31], kiselih boja [32] ili ulja

[33] iz industrijskih otpadnih voda ili vodenih rastvora je široko opisana u literaturi. Međutim, u literaturi nisu poznati podaci o ispitivanju biosorbenta na bazi biomase mladog, nedozrelog celog ploda oraha.

Poznato je da nedozreli plod oraha *Juglans regia* L. sadrži flavonoide, karotenoide, hlorofil, vitamine, mineralne soli i fenolna jedinjenja [34]. Pomoću RP-HPLC metode, identifikovano je više jedinjenja (galna, hlorogenska, kafeinska, protokatehinska, elaginska, sinapinska, ferulna, vanilinska, kumarinska i siringinska kiselina, miricetin, katehin, epikatehin, regiolon, juglon, 1,4-naftohinon), kao i elagitanin pedunkulagin [35,36]. Njihov sadržaj zavisi od uslova životne sredine, kao i genotipa različitih sorti [36]. Zbog lekovitih svojstava ovih materija, nedozreli plodovi oraha se u narodnoj medicini tradicionalno koriste za proizvodnju raznih ekstrakata [37,38]. Posebno je cenjen lekoviti liker, kako za unutrašnju, tako i za spoljašnju primenu. Efikasnost izolovanja fenolnih jedinjenja zavisi od rastvarača i primenjene metode. Kvalitet likera je već ispitivan i naučno potvrđen [39]. Nakon izdvajanja lekovitih materija određenim tretmanom nedozrelog ploda oraha (Slika 1), kao otpad zaostaje lignocelulozna biomasa koju čini celuloza (38–42%), hemiceluloza (22–26%) i lignin (18–21%) [34,36]. Ova tri jedinjenja obiluju uglavnom hidroksilnim grupama koje su odgovorne za uklanjanje metala iz rastvora [40]. Otpadna biomasa može biti interesantna sa aspekta iskorišćenja kao sekundarne sirovine u svojstvu biosorbenta za teške metale ili druge organske zagađujuće materije.

Zato je predmet ovog rada ispitivanje mogućnosti primene otpadne biomase mladog ploda oraha (MPO) *Juglans regia* L. iz procesa proizvodnje likera, kao biosorbenta teških metala iz voda kontaminiranih olovom. Cilj istraživanja je utvrđivanje i poređenje biosorpcionih svojstava usitnjenog MPO za Pb(II) jone iz vodenog rastvora, u stacionarnim uslovima. U tom smislu, u radu je vršeno ispitivanje i definisanje uticaja odabranih faktora na proces biosorpcije jona, kao što su: koncentracija biosorbenta i sorbata, pH rastvora i temperatura biosorpcije. Eksperimenti su izvođeni pod različitim uslovima u cilju optimizacije efikasnosti procesa biosorpcije. Za bolje razumevanje procesa biosorpcije vršena su ravnotežna i kinetička ispitivanja.



Slika 1. Postupak dobijanja sorbenta na bazi biomase ploda oraha (maceracija 30 dana na sobnoj temperaturi i izdvajanje likera).
Figure 1. The process of obtaining sorbent based on fruit walnuts biomass (maceration 30 days at room temperature, and liquors extraction).

EKSPERIMENTALNI DEO

Priprema i karakterizacija biosorbenta

Kao biosorbent u ovim ispitivanjima korišćen je mladi plod oraha *Juglans regia* L., dobijen kao otpadni materijal iz procesa proizvodnje orahovog likera. Materijal, ispiran više puta dejonizovanom vodom i osušen na $50 \pm 0,5$ °C do konstantne mase, usitnjen je na komade veličine 2 do 3 cm, a potom samleven čeličnim laboratorijskim blenderom i prosejan kroz standardna čelična sita veličine 0,5–0,8 mm. Pre biosorpcije, zrna su tretirana azotnom kiselinom ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) radi uklanjanja eventualnih nečistoća, a zatim ispirana redestilovanom vodom do neutralne reakcije na nitrata i sušena na temperaturi od $50 \pm 0,5$ °C do konstantne mase. Karakterizacija pripremljene i osušene biomase MPO pre i posle biosorpcije vršena je IR spektroskopskom analizom (FTIR spektroskop Bomem MB-100, Canada) sa ciljem utvrđivanja prisutnih funkcionalnih grupa koje mogu imati aktivnu ulogu u procesu biosorpcije. Za pripremanje uzorka primenjena je KBr tehnika (0,5 mg biosorbenta u 150 mg KBr). IR spektri su snimani u oblasti talasnih brojeva $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, pri rezoluciji $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Za obradu IR spektara korišćen je WIN Bomem Easy softver.

Biosorpcioni eksperimenti

Biosorpcioni eksperimenti su izvođeni u staklenim posudama (100 cm^3) na magnetnoj mešalici, sa odgovarajućom masom biosorbenta (2,0 do $20,0 \pm 0,05 \text{ g}$) i rastvorima sorbata početne koncentracije $10,0$ do $120,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Polazni rastvor olova (1000 mg dm^{-3}) je pripremljen rastvaranjem odgovarajuće količine $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) u dejonizovanoj vodi, a rastvori željene koncentracije su dobijani odgovarajućim razblaženjem. Ispitivanje uticaja pH vrednosti rastvora na proces biosorpcije jona vršeno je u opsegu pH 2,0 do 6,0 pri konstantnoj jonskoj jačini $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$. Vrednost pH je podešavana rastvorima HNO_3 ($0,02 \text{ mol dm}^{-3}$) i KOH ($0,02 \text{ mol dm}^{-3}$), a jonska jačina kontrolisana rastvorom KNO_3 ($0,04 \text{ mol dm}^{-3}$). Momenat dodavanja biosorbenta u pripremljeni rastvor $\text{Pb}(\text{II})$ jona predstavljao je početak tretmana. Sadržaj je kontinuirano mešan magnetnom mešalicom (120 rpm) pri konstantnoj temperaturi od $25,0 \pm 0,5$ °C.

Efekat temperature i kinetika biosorpcije $\text{Pb}(\text{II})$ jona na biomasi MPO analizirani su u temperaturnom opsegu od $25,0$ do $40,0 \pm 0,5$ °C, pri pH vrednosti $4,5 \pm 0,1$, početnoj koncentraciji $\text{Pb}(\text{II})$ jona od 15 mg dm^{-3} i koncentraciji biomase MPO od $6,0 \text{ g dm}^{-3}$ sorbata, u toku 60 min.

Analiza sadržaja jona i ravnotežna ispitivanja

U određenim vremenskim intervalima (0 do 120 min), iz reakcionog suda su uzimani uzorci za analizu

sadržaja rezidualnih jona i filtrirani pomoću $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ membranskog filtera (Agilent, USA) radi uklanjanja čestica biomase MPO. Sadržaj jona olova u rastvorima pre, tokom i posle sorpcije određivan je na emisionom spektrofotometru sa indukovanom argonskom plazmom ICP-OES Analyzer (Arcos Spectro), na $261,42 \text{ nm}$. Za svaki ispitivani uzorak su izvršena po 3 merenja. Količina sorbovanih $\text{Pb}(\text{II})$ jona određivana je iz formule:

$$Q = \frac{V(c_0 - c_k)}{m} \quad (1)$$

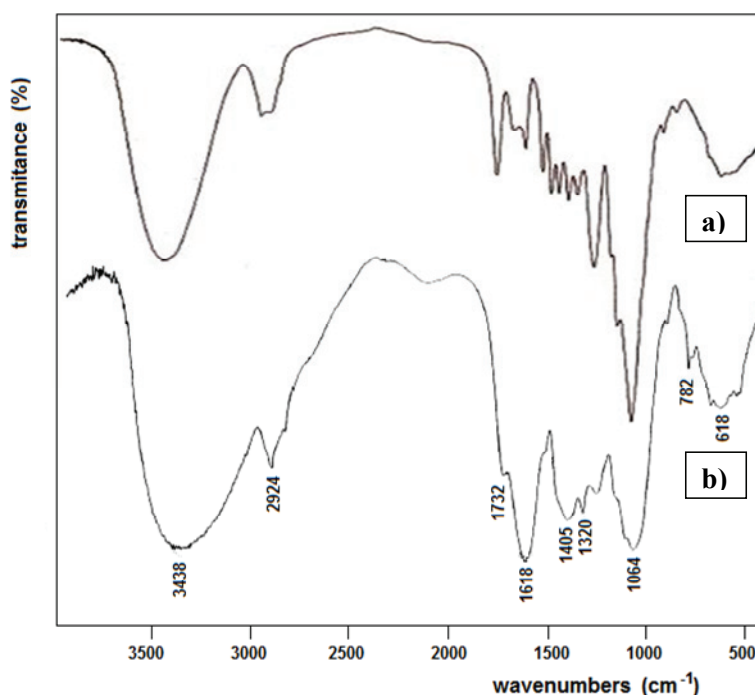
gde je: Q (mg g^{-1}) – količina metalnih jona po gramu biosorbenta, V (dm^3) – zapremina rastvora, c_0 i c_k (mg dm^{-3}) – početna i finalna koncentracija jona, m (g) – masa suvog biosorbenta. Eksperimentalno dobijeni rezultati biosorpcije $\text{Pb}(\text{II})$ jona na ispitivanoj biomasi MPO su upoređivani sa odgovarajućim teorijskim modelima Langmuir, Freundlich i Temkin izoterme, koji se uobičajeno koriste za opisivanje sorpcione ravnoteže.

REZULTATI I DISKUSIJA

FTIR karakterizacija biosorbenta

Spektroskopska FTIR analiza može dati informacije o hemijskom sastavu korišćene biomase MPO i ukazati na eventualne razlike ispitivane biomase u poređenju sa netretiranom zelenom korom oraha. Iz tog razloga, na slici 2 su prikazani FTIR spektri zelene kore oraha i biomase MPO, koja je korišćena kao biosorbent za jone olova. Poređenjem datih spektara može se uočiti velika sličnost, koja ukazuje na istu lignoceluloznu biljnu materiju. Naime, u IR spektru zelene kore oraha (slika 2a) se mogu uočiti karakteristične trake na oko 3440 i 1425 cm^{-1} koje potiču od vibracija O–H i N–H veza i ukazuju na prisustvo ovih grupa na površini ispitivanog materijala. IR traka na 1744 cm^{-1} potvrđuje prisustvo C=O grupe, dok trake u oblasti $1620\text{--}1430 \text{ cm}^{-1}$ ukazuju na prisustvo aromatičnih veza. Spektar pokazuje traku na oko 1580 cm^{-1} zbog valentine C=C vibracije aromatičnog prstena, koja je pomerena usled interakcije sa polarnim grupama. Pik na 1662 cm^{-1} odgovara COO ili N–H vibracijama. Traka na 1380 cm^{-1} potiče od vibracije karboksilatne COO^- grupe. Trake u oblasti $1300\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ se mogu asignirati generalno kao C–O valentine vibracije karboksilnih kiselina i alkohola. Traka na oko 1240 cm^{-1} , kao i njen partner u deformacionoj oblasti na 559 cm^{-1} , potiče od vibracije S=O veze. Prisustvo navedenih funkcionalnih grupa na površini biosorbenta potvrđuju i drugi literaturni podaci [40–43].

Izvesne spektroskopske razlike, u smislu pomeranja traka ili promene u intenzitetu traka, usled uklanjanja nekih flavonoida i fenolnih kiselina iz kore oraha tokom tretmana u procesu proizvodnje likera, mogu se uočiti u IR spektru biomase MPO na slici 2b. U slučaju IR spektra korišćene biomase MPO kao biosorbenta, može



Slika 2. FTIR spektri zelene ljuske oraha (a) i biomase MPO (b).
Figure 2. FTIR spectra of green walnuts crust (a) and biomass YFW (b).

se uočiti vrlo široka traka u opsegu 3500–3000 cm^{-1} koja se odnosi na valentnu O–H vibraciju hidroksilne grupe biosorbenta i adsorbovane vode sa jedne strane [5,6], kao i na preklopljenu traku od N–H valentne vibracije [41]. Položaj, oblik i asimetrija ove kompleksna IR trake u nižoj oblasti talasnih brojeva ukazuje na prisustvo jakih vodoničnih veza. Prisustvo kristalohidrata potvrđuju IR trake u deformacionim oblastima spektra na oko 1620 (u ravni) i 620 cm^{-1} (van ravni). Pikovi u valentnoj oblasti spektra na 2924 i 2870 cm^{-1} , kao i njihovi partneri u deformacionim oblastima na oko 1400 i 900 cm^{-1} , mogu se pripisati C–H vibracijama celulozne mase. Apsorpciona traka slabijeg intenziteta sa maksimumom na 1732 cm^{-1} se može pripisati C=O valentnoj vibraciji karbonilne grupe biosorbenta, koja potvrđuje prisustvo lignoceluloznog biljnog materijala u strukturi MPO nakon tretmana. Traka slabog intenzi-

teta na 1243 cm^{-1} potiče od vibracije $-\text{SO}_3$ grupe, a složena traka na 1064 cm^{-1} odgovara valentnoj C–O vibraciji kiselina, alkohola, fenola ili estera [40–43].

FTIR spektroskopska analiza biomase MPO pre i posle biosorpcije Pb(II) jona prezentovana je u Tabeli 1. Rezultati analize ukazuju na činjenicu da se na ćelijskom zidu površine biomase MPO nalaze različite funkcionalne grupe (O–H alkoholna, C–O alkoholna, fenolna ili estarska, C=O lignocelulozna, C–H i SO_3 grupa) koje imaju mogućnost da učestvuju u procesu biosorpcije Pb(II) jona iz vodenog rastvora.

Analiza efekta procesa biosorpcije

Uticaj koncentracije biosorbenta

Efekat koncentracije biomase MPO na proces biosorpcije Pb(II) jona iz vodenog rastvora prikazan je na

Tabela 1. FTIR spektralne karakteristike biomase MPO pre i posle biosorpcije Pb(II) jona
Table 1. The FTIR spectral characteristics of biomass YFW before and after biosorption of Pb(II) ions

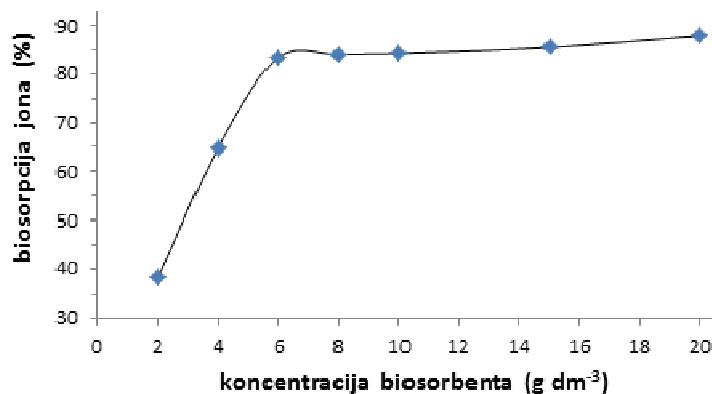
IR oblast (cm^{-1})	Položaj IR trake, cm^{-1}			Poreklo
	Pre sorpcije	Posle sorpcije	Pomeranje	
3500–3000	3438	3392	–46	Valentna O–H
2900–2800	2924	2915	–9	Valentna C–H
1740–1680	1732	1725	–7	Valentna C=O lignin
1640–1580	1618	1620	+2	Deformaciona H_2O
1500–1400	1436	1420	–16	Valentna COO^- i deformaciona NH
1270–1240	1248	1243	–5	Valentna SO_3
1150–970	1064	1036	–28	Valentna C–O
650–480	618	627	+9	Deformaciona O–H

slici 3. Na osnovu preliminarnih ispitivanja, za eksperiment su odabrani sledeći parametri biosorpcije: početna koncentracija Pb(II) jona od 15 mg dm^{-3} , pH vrednost rastvora $4,5 \pm 0,1$ i jonska jačina $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, temperatura od $25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, veličina čestica biosorbenta $0,5\text{--}0,8 \text{ mm}$. Ispitivanje efekta biosorpcije vršeno je variranjem koncentracije biomase MPO u opsegu $2,0$ do $20,0 \text{ g dm}^{-3}$, pri kontaktnom vremenu od 50 min . Kriva zavisnosti efekta biosorpcije (Slika 3) pokazuje da se stepen uklanjanja Pb(II) jona iz vodenih rastvora povećava sa porastom koncentracije biosorbenta, pri čemu se ravnotežna biosorpcija Pb(II) jona od $83,34 \pm 0,25\%$ postiže pri koncentraciji biosorbenta od $6,0 \text{ g dm}^{-3}$ sorbata i koncentraciji sorbata od 15 mg dm^{-3} . Dobijeni rezultati pokazuju da povećanje koncentracije biosorbenta od $2,0$ do $6,0 \text{ g dm}^{-3}$ sorbata znatno povećava efikasnost uklanjanja Pb(II) jona iz rastvora ($40\text{--}80\%$). Dalje povećanje koncentracije biosorbenta u rastvoru preko $8,0 \text{ g dm}^{-3}$ ne utiče značajno na efikasnost biosorpcije jona. Početno povećanje kapaciteta biosorpcije može se pripisati povećanju površine biosorbenta i boljoj pristupačnosti jona ka sorpcionim centrima. Blagi porast efikasnosti uklanjanja jona ($84\text{--}88\%$) pri koncentracijama biosorbenta većim od $6,0 \text{ g dm}^{-3}$ može se objasniti prisustvom većeg broja aktivnih centara na površini biosorbenta dostupnih za vezivanje jona metala, u pogledu iste količine Pb(II) jona pri primenjenoj početnoj koncentraciji od 15 mg dm^{-3} . Sa druge strane, pri većim koncentracijama biosorbenta verovatno postoji mogućnost agregacije čestica biosorbenta u rastvoru, te na taj način može biti ograničen pristup jona metala ka aktivnim centrima (funkcionalnim grupama) u masi biosorbenta. Zbog toga je za dalje biosorpcione eksperimente, kao optimalna koncentracija biosorbenta, odabrana koncentracija biomase MPO od $6,0 \text{ g dm}^{-3}$ sorbata za početnu koncentraciju Pb(II) jona od 15 mg dm^{-3} . Ova zapažanja su u saglasnosti sa drugim ispitivanjima poznatim u literaturi za biosorpciju različitih metalnih jona (Cu, Cr, Pb, Cd, Cs i

Mn) pomoću ljuske oraha i sličnim biološkim materijalima [6,12,22,26–29]. U poređenju sa literaturnim podacima, u slučaju biosorpcije Pb(II) jona ljuskom oraha kao biosorbentom, može se uočiti da su dobijeni slični rezultati, pri čemu je maksimalno iscrpljivanje Pb(II) jona (oko 80%) postignuto je pri koncentraciji biosorbenta od 5 g dm^{-3} sorbata [17].

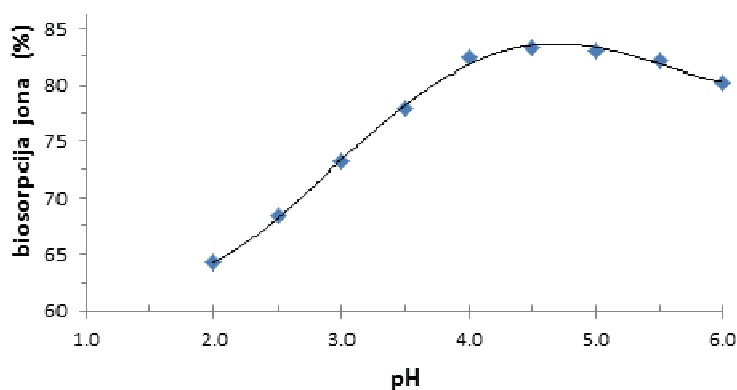
Uticaj pH rastvora

Jedan od najvažnijih faktora koji kontroliše uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora je pH vrednost rastvora, koja je značajna i sa aspekta utvrđivanja kvaliteta i koncentracije jonskog oblika u rastvoru. Naime, metali u jako kiselom rastvoru postoje uglavnom kao katjoni, pa će postepeno povećanje pH vrednosti dovesti do formiranja kompleksnih jona i taloženja metalnih jona u obliku hidroksida. Imajući u vidu da koeficijent rastvorljivosti Pb(OH)_2 iznosi 20 [44], može se konstatovati da će u ispitivanom rastvoru, pri početnoj koncentraciji Pb(II) jona od $15,0 \text{ mg dm}^{-3}$, doći do potpunog taloženja Pb(OH)_2 pri $\text{pH} > 6,0$. Zato je uticaj ovog faktora na biosorpciju Pb(II) jona ispitivan u kiselim rastvorima, u opsegu $\text{pH } 2,0\text{--}6,0$ ($\pm 0,1$). Na osnovu preliminarnih ispitivanja, za eksperiment su odabrani sledeći parametri biosorpcije: početna koncentracija Pb(II) jona $15,0 \text{ mg dm}^{-3}$, koncentracija biosorbenta $6,0 \text{ g dm}^{-3}$ sorbata, veličina čestica biosorbenta $0,5\text{--}0,8 \text{ mm}$, jonska jačina $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, vreme biosorpcije 50 min . Rezultati ispitivanja uticaja pH na proces biosorpcije Pb(II) jona prikazani su na slici 4. Kao što se može videti, dobijeni rezultati potvrđuju uticaj pH rastvora na efikasnost uklanjanja Pb(II) jona ispitivanim biosorbentom. U ispitivanom opsegu pH vrednosti od $2,0$ do $4,0$ može se uočiti povećanje stepena biosorpcije ($60\text{--}80\%$). Biosorpcioni maksimum od 84% postiže se pri pH vrednosti $4,5 \pm 0,1$. Sa daljim povećanjem pH vrednosti iznad $5,0$ dolazi do smanjenja biosorpcije Pb(II) jona. Manji stepen biosorpcije jona u jako kiselim ($\text{pH} < 4,0$), ili alkal-



Slika 3. Uticaj koncentracije biomase MPO na biosorpciju Pb(II) jona ($\text{pH } 4,5 \pm 0,1$, $T = 25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, vreme kontakta: 50 min , $c_0 \text{ Pb(II)} = 15 \text{ mg dm}^{-3}$).

Figure 3. Effects of biomass YFW concentration on Pb(II) biosorption ($\text{pH } 4.5 \pm 0.1$, $T = 25.0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$, contact time: 50 min , $c_0 \text{ Pb(II)} = 15 \text{ mg dm}^{-3}$).



Slika 4. Efekat pH vrednosti na biosorpciju Pb(II) jona iz vodenog rastvora ($T = 25,0 \pm 0,5$ °C, vreme kontakta: 50 min, c_0 Pb(II) = 15 mg dm^{-3} , koncentracija biosorbenta $6,0 \text{ g dm}^{-3}$).
 Figure 4. Effects of pH on Pb(II) biosorption from water solution ($T = 25.0 \pm 0.5$ °C, contact time: 50 min, c_0 Pb(II) = 15 mg dm^{-3} , biosorbent concentration 6 g dm^{-3}).

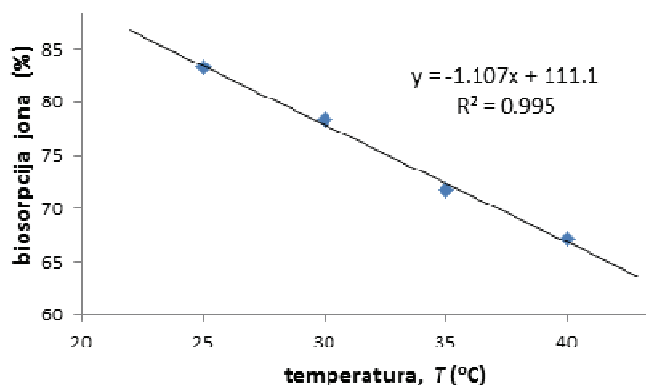
nim rastvorima, verovatno je povezan sa različitim naelektrisanjima na površini biosorbenta. Poznato je da vrsta i veličina naelektrisanja zavise od pH vrednosti i funkcionalnih grupa (aktivnih centara sorpcije) na površini sorbenta [16]. Prisustvo funkcionalnih grupa je, u ovom slučaju, potvrđeno FTIR analizom.

Naime, kao što je poznato [16], uklanjanje katjona, u ovom slučaju Pb(II) jona, favorizovano je iznad vrednost nultog naelektrisanja (pH_{pzc}). Pri pH vrednostima ispod pH_{pzc} površina sorbenta je pozitivno naelektrisana, dok pri pH većim od pH_{pzc} površina sorbenta ima negativno naelektrisanje. Pozitivno naelektrisanje na površini sorbenta pri nižim pH može se objasniti prisustvom alkalnih funkcionalnih grupa i prekomernom površinskom protonacijom [16]. Ovakva pozitivno naelektrisana barijera na površini sorbenta ograničava pristup metalnim katjonima ka površini sorbenta. Pored toga, istovremeno sa smanjenjem pH vrednosti, povećava se i konkurencija između jona vodonika i metalnih katjona za aktivna mesta na površini sorbenta. Efekat ove pojave je smanjenje kapaciteta sorpcije jona. Sa druge strane, pri višim pH površina sorbenta ima nega-

tivno naelektrisanje kao rezultat jonizacije kiselih grupa (uglavnom hidroksilne). Tada se javlja elektrostatičko privlačenje između jona metala i površine sorbenta, čime se povećava i stepen sorpcije jona. Ovaj fenomen se može uočiti i na posmatranom primeru biosorpcije jona Pb(II) u ispitivanom opsegu pH vrednosti (slika 4). Kada pH vrednost raste, rastvor sadrži manje vodonikovih jona koji konkurišu ispitivanim Pb(II) jonima u procesu biosorpcije na biomasi MPO, čime se i povećava efikasnost biosorpcije.

Uticaj temperature na biosorpciju

Sa ciljem utvrđivanja uticaja temperature na biosorpciju Pb(II) jona vršena su ispitivanja u temperaturnom opsegu od $25,0 \pm 0,5$ do $40 \pm 0,5$ °C, pri istim uslovima biosorpcije kao u prethodnim eksperimentima. Za otpadnu biomasu MPO kao biosorbenta ispitivanih jona konstatovano je smanjenje stepena biosorpcije (84–67%) sa povećanjem temperature u navedenom opsegu (slika 5). Dobijeni rezultati ispitivanja potvrđuju egzotermnu prirodu biosorpcije Pb(II) jona na MPO. Smanjenje biosorpcionih svojstava biosorbenta u ispitivanom temperaturnom opsegu može biti



Slika 5. Efekat temperature na biosorpciju Pb(II) jona iz vodenog rastvora ($\text{pH } 4,5 \pm 0,1$, vreme kontakta: 50 min, c_0 Pb(II) = 15 mg dm^{-3} , koncentracija biosorbenta $6,0 \text{ g dm}^{-3}$).
 Figure 5. Effects of temperature on Pb(II) biosorption from water solution ($\text{pH } 4.5 \pm 0.1$, contact time: 50 min, c_0 Pb(II) = 15 mg dm^{-3} , biosorbent concentration 6 g dm^{-3}).

posledica narušene površine biosorbenta pa time i aktivnih mesta, ili posledica pomeranja ravnoteže procesa u smeru desorpcije metalnih jona od površine biosorbenta ka rastvoru [27].

Kinetičke studije procesa biosorpcije

Kinetičke studije procesa sorpcije određuju brzinu kojom se zagađujuće materije uklanjaju iz vodene sredine. U tom smislu, predloženi su brojni kinetički modeli kojima se može opisati mehanizam odvijanja procesa sorpcije. Ovaj mehanizam je, u većini slučajeva, kompleksan i može biti razlog hemijske reakcije između funkcionalnih grupa sorbenta i metalnih jona, jonske izmene ili formiranja kompleksa. Pored toga, moraju se uzeti u obzir i procesi transfera mase, poput transporta materije u tečnoj fazi, difuzije iz tečne faze na površinu čvrste, kao i difuzije u unutrašnjosti makropora i mikropora [45].

Biosorbent–sorbat kontaktno vreme

Biosorpciona kinetika je ispitivana u cilju boljeg razumevanja dinamike biosorpcije Pb(II) jona na biomasi MPO kao biosorbentu, što omogućava procenu efikasnosti biosorpcije tokom vremena kontakta i pruža informacije o mehanizmu biosorpcije. Ova informacija je posebno važna za scale-up većih sistema [45]. Uticaj kontaktnog vremena je ispitivan na rastvoru početne koncentracije Pb(II) jona od 15 mg dm^{-3} , tretiran sa $6,0 \text{ g}$ biosorbenta, pri pH 4,5 i temperaturi $25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Uzorci za analizu su uzimani tokom vremena u opsegu 2 do 120 min, kako bi se utvrdila rezidualna koncentracija metalnih jona. Rezultati analize su prikazani na slici 6.

Može se uočiti da se biosorpcija jona olova, kao funkcija kontaktnog vremena, odvija u dve faze. Prva faza uključuje brže vezivanje metalnih jona na biosorbentu tokom prvih 30 min biosorbent-sorbat kontakta, a potom sledi sporija faza uklanjanja jona iz rastvora do postizanja ravnoteže. Biosorpcija metalnih jona tokom

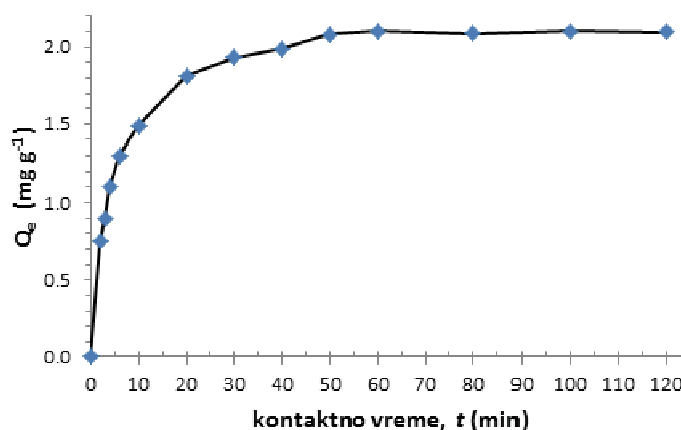
prvog perioda kontakta iznosi oko 77%, dok je za postizanje ravnoteže potrebno 50 min, pri čemu je sorbovano oko 84% jona olova. Ovakav primer biosorpcije jona olova, kao i drugih metalnih jona, gde je prva faza brža, karakterističan je za brojne biosorbente opisane u literaturi [6,7,12,26–29]. Bržu fazu karakteriše verovatno veći broj aktivnih centara na biosorbentu, dok sa postepenim zauzimanjem ovih mesta biosorpcija postaje manje efikasna u sporijoj fazi. Iz praktičnih razloga, za primenu biosorpcije u realnim i većim sistemima tokom prečišćavanja otpadnih voda od jona olova, preporučuje se kontaktno vreme od 30 min. Za dalju analizu u radu, obzirom na ravnotežni proces biosorpcije, kao optimalna vrednost odabrano je vreme kontakta biosorbent-sorbat od 50 min.

Model pseudo-prvog reda

Kinetički model pseudo-prvog reda opisuje brzinu sorpcije koja je proporcionalna broju nezauzetih mesta vezivanja na sorbentu, a može biti izražen na osnovu Lagergren-ove jednačine [46], čiji je linearni oblik:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

gde je: Q_e (mg g^{-1}) – količina metalnih jona sorbovanih u ravnoteži po g sorbenta; Q_t (mg g^{-1}) – količina metalnih jona sorbovanih u vremenu t (min) po g sorbenta; k_1 (min^{-1}) – konstanta brzine pseudo-prvog reda. Ukupna konstanta brzine k_1 je izračunata iz nagiba krive sa grafika zavisnosti $\ln(Q_e - Q_t)$ u odnosu na t , a ravnotežna količina sorbovanih jona, Q_e , je određena iz odsečka krive grafičke zavisnosti $y = -0,085x + 0,434$. Dobijeni rezultati kinetičkih parametara su sumirani u Tabeli 2. Analizom parametara se može uočiti da koeficijent korelacije dobijen korišćenjem modela pseudo-prvog reda ima nižu vrednost ($R^2 = 0,938$). Takođe, izračunata Q_e vrednost po ovom modelu nije dala razumnu vrednost, obzir da je suviše niska u poređenju sa ekspe-



Slika 6. Uticaj kontaktnog vremena na efekat biosorpcije Pb(II) jona na biomasi MPO (Q_e – količina (mg g^{-1}) sorbovanog jona, c_0 Pb(II) jona 15 mg dm^{-3} , koncentracija biosorbenta 6 g dm^{-3} , $T = 25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 4,5).

Figure 6. The effect of contact time on Pb(II) biosorption onto biomass YFW (Q_e – the amount (mg g^{-1}) of the sorbed ions, c_0 Pb(II) = 15 mg dm^{-3} , biosorbent concentration 6 g dm^{-3} , $T = 25.0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 4.5).

Tabela 2. Kinetički modeli i parametri biosorpcije Pb(II) jona na biomasi MPO
 Table 2. Kinetic models and parameters of Pb(II) ions biosorption by the biomass YFW

Pseudo-prvi red ($y = -0,085x + 0,434$)				
$Q_{\text{exp}} / \text{mg g}^{-1}$	$Q_e / \text{mg g}^{-1}$	dQ / %	k_1 / min^{-1}	R^2
2,09	1,54	26,3	0,085	0,938
Pseudo-drugi red ($y = 0,447x + 1,981$)				
$Q_{\text{exp}} / \text{mg g}^{-1}$	$Q_e / \text{mg g}^{-1}$	dQ / %	$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	R^2
2,09	2,23	6,69	0,102	0,999

rimentalnim (Q_{exp}) rezultatom. Očigledno je da se kinetika biosorpcije Pb(II) jona na biomasi MPO ne podudara sa modelom pseudo-prvog reda, verovatno zbog ograničenja površinskog sloja koji kontrolise proces biosorpcije. Dobijeni rezultati su u skladu sa drugim studijama biosorpcije Pb(II) jona na slične biosorbente [27,47], koje takođe ukazuju na loše slaganje sa modelom pseudo-prvog reda.

Model pseudo-drugog reda

Imajući u vidu da model pseudo-prvog reda može pogodno opisati kinetiku sorpcije samo kada se ona veoma brzo odvija, razvijen je model pseudo-drugog reda [48], koji može opisati ceo sorpcioni period i može se primeniti na većinu biosorbenata. Model pseudo-drugog reda podrazumeva da je brzina sorpcije jona na aktivnim mestima sorbenta proporcionalna kvadratu broja slobodnih i zauzetih mesta. Linearni oblik kinetičkog modela pseudo-drugog reda predstavljen je jednačinom:

$$\frac{t}{Qt} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (3)$$

gde je: Q_e (mg g^{-1}) – količina metalnih jona sorbovanih u ravnoteži po g sorbenta; Q_t (mg g^{-1}) – količina metalnih jona sorbovanih u vremenu t (min) po g sorbenta; k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) – konstanta brzine pseudo-drugog reda. Iz nagiba linearne zavisnosti t/Q_t u odnosu na t (slika 7) može se odrediti ravnotežno Q_e , a konstanta

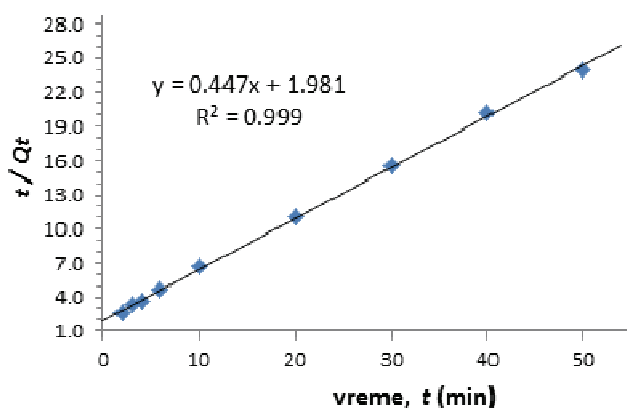
brzine k_2 iz vrednosti odsečka sa istog grafika. Dobijeni rezultati kinetičkih parametara su sumirani u tabeli 2.

Rezultati ispitivanja biosorpcije Pb(II) jona pokazuju da model pseudo-drugog reda veoma dobro fituje eksperimentalne podatke. Kao što se može videti, korelacioni koeficijent za linearnu zavisnost po ovom modelu je veoma visok ($R^2 = 0,999$) za kontaktno vreme od 60 min i znatno bolji nego u prethodnom slučaju. Osim toga, teorijska Q_e vrednost predviđena iz modela drugog reda je veoma približna eksperimentalnoj (Q_{exp}) vrednosti. Ova zapažanja ukazuju na to da biosorpcija Pb(II) jona na biomasi MPO prati drugi red reakcije, sugerišući da je proces vezivanja katjona metala verovatno kontrolisan hemijskom reakcijom. Činjenica je da je model pseudo-drugog reda već uspešno primenjen za opisivanje biosorpcije i drugih teških metala na sličnim biosorbentima [9,18,27,47]. Navedena ispitivanja ukazuju da je hemijska reakcija značajni korak koji kontrolise brzinu, a da kinetika reakcije pseudo-drugog reda obezbeđuje najbolju korelaciju eksperimentalnih podataka. Sa druge strane, predloženi model pseudo-prvog reda dobro fituje eksperimentalne podatke samo za početni period reakcije.

Ravnotežna ispitivanja procesa biosorpcije

Uticao početne koncentracije sorbata

Početa koncentracija metalnih jona obezbeđuje važnu pokretačku silu za savladavanje otpora prenosa mase metalnih jona između vodene i čvrste faze. Efekat



Slika 7. Kinetički model pseudo-drugog reda biosorpcije Pb(II) jona na biomasi MPO.
 Figure 7. Pseudo-second order biosorption kinetics of Pb(II) onto biomass YFW.

početnih koncentracija Pb(II) jona ispitivan je u opsegu od 10 do 120 mg dm⁻³, na 25±0,5 °C i pH 4,5 u toku 50 min. Rezultati ispitivanja su analogni rezultatima prikazanim na slici 8. Dobijeni rezultati pokazuju da se apsolutni iznos sorbovanih jona metala povećava sa porastom početne koncentracije Pb(II) jona u rastvoru. Karakteristično je da biosorpcionu ravnotežu na 25±0,5 °C vrlo brzo postižu rastvori koji sadrže manju koncentraciju Pb(II) jona. Ovo se verovatno dešava zbog toga što se joni metala sorbuju prvo na neometanim lokacijama biosorbenta. U slučaju koncentrovanih rastvora, joni metala u početku popunjavaju najpre ove neometane lokacije biosorbenta, a potom i prikrivena mesta na biosorbentu. Ovakvu konstataciju potvrđuje činjenica da se vreme potrebno za biosorpcionu ravnotežu povećava sa početnom koncentracijom metalnih jona. Efekat početne koncentracije jona metala može se objasniti povećanjem broja istih jona koji su konkurenti za stalno dostupna aktivna mesta u biomasi, kao i nedostatkom mesta za vezivanje metalnih jona pri višim početnim koncentracionim nivoima. Takođe, zbog zauzetosti površinskih mesta vezivanja, joni metala treba da difunduju unutar pora biomase. Međutim, činjenica je da biosorpcioni kapacitet biomase MPO za

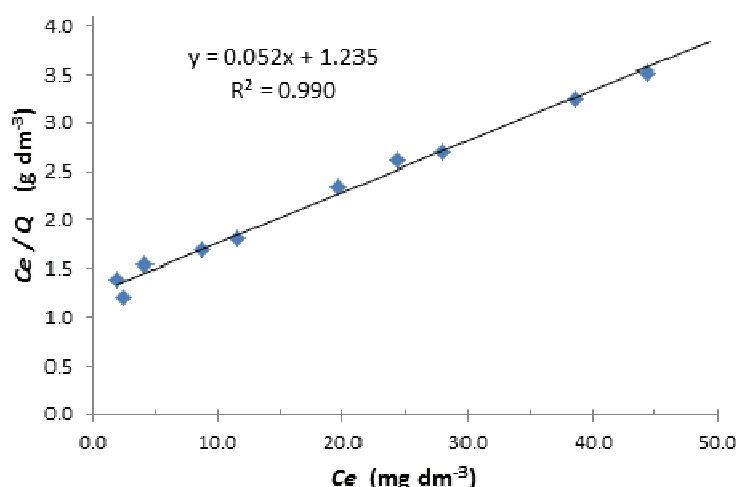
Pb(II) jone raste sa porastom početne koncentracije Pb(II) jona, tako da biosorbent postaje zasićen sa maksimalnom biosorpcijom jona od oko 12 mg g⁻¹, pri rezidualnoj koncentraciji jona od 40 mg dm⁻³, što odgovara početnoj koncentraciji Pb(II) jona od 110 mg dm⁻³.

Sorpcione izoterme

Sorpcione izoterme su važni kriterijumi za optimizaciju korišćenog sorbenta jer opisuju odnos između mase adsorbata po masi sorbenta kao funkciju njihove koncentracije u rastvoru, kao i prirodu interakcije između adsorbata i sorbenta [45]. Postoje brojni izrazi koji opisuju sorpcione izoterme. Za ova ispitivanja biosorpcije Pb(II) jona na biomasi MPO odabrane su tri poznate izoterme: Langmuir, Freundlich i Temkin model. Početna koncentracija Pb(II) jona menjana je u opsegu 10 do 120 mg dm⁻³. Karakteristike ovih modela, kao i vrednosti koeficijenata linearnih jednačina izoterme određenih metodom regresije, prikazani su u tabeli 3. Svi parametri, kao i njihove nesigurnosti, dobijeni su korišćenjem Microsoft Excel programa.

Langmuir adsorpciona izoterma

Langmuir izoterma podrazumeva monoslojnu adsorpciju adsorbata na površini, koja se sastoji od



Slika 8. Langmuir adsorpciona izoterma za biosorpciju Pb(II) jona na biomasi MPO ($T = 25,0 \pm 0,5$ °C, pH 4,5).

Figure 8. Langmuir adsorption isotherm for biosorption of Pb(II) by biomass YFW ($T = 25.0 \pm 0.5$ °C, pH 4.5).

Tabela 3. Karakteristični parametri adsorpcionih izoterma za biosorpciju Pb(II) jona na biomasi MPO na 25,0±0,5 °C i pH 4,5

Table 3. Characteristic parameters of adsorption isotherms for Pb(II) biosorption on biomass YFW at 25.0±0.5 °C and pH 4.5

Langmuir ($y = 0,052x + 1,235$)			
$Q_{exp} / \text{mg g}^{-1}$	$Q_{max} / \text{mg g}^{-1}$	$K_L / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	R^2
12,68	19,23	0,042	0,990
Freundlich ($y = 0,684x + 0,046$)			
n	$K_F / \text{mg g}^{-1}$	$b_F (1/n)$	R^2
1,462	1,047	0,684	0,985
Temkin ($y = 3,580x - 1,754$)			
b	$B / \text{J mol}^{-1}$	$K_t / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	R^2
692,1	3,580	0,613	0,974

konačnog broja identičnih mesta homogene adsorpcione energije, gde nema interakcije između sorbovanih molekula na susednim lokacijama. Ne postoji dalja adsorbpcija koja se može odvijati na tom mestu, pa je adsorpciona energija konstantna i ne zavisi od stepena zauzetosti aktivnih centara sorbenta. Model Langmuir sorpcije se može izraziti u linearnoj formi jednačinom:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}K_L} + \frac{1}{Q_{\max}}c_e \quad (4)$$

gde je: Q_e (mg g^{-1}) – količina sorbovanih jona metala u ravnoteži po gramu sorbenta; c_e (mg dm^{-3}) – ravnotežna koncentracija Pb(II) jona u rastvoru; Q_{\max} (mg g^{-1}) – Langmuir konstanta, kapacitet monoslojnog zasićenja sorbenta; K_L ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) – Langmuir konstanta, odnosi se na slobodnu energiju adsorpcije. Langmuir parametri adsorpcije Pb(II) jona na biomasi MPO su dobijeni iz grafika Langmuir izoterme (slika 8), koji pokazuje zavisnost c_e/Q_e u odnosu na c_e , gde je c_e preostala koncentracija jona Pb(II) u ravnoteži. Teorijska vrednost konstante Q_{\max} , koja predstavlja kapacitet monoslojnog zasićenja sorbenta, izračunava se iz nagiba krive linearne zavisnosti, a vrednost K_L iz odsečka sa grafika. Konstanta K_L predstavlja energiju adsorpcije, tako da niža vrednost konstante ukazuje na veći afinitet sorbenta prema metalnim jonima. Generalno, dobar sorbent treba da karakteriše niža vrednost konstante K_L i visoka vrednost konstante Q_{\max} [49]. Langmuir parametri i korelacioni koeficijent za biosorpciju Pb(II) jona dati su u Tabeli 3.

Freundlich adsorpciona izoterma

Freundlich izoterma pretpostavlja heterogenu površinu sa neuniformnom raspodelom toplote adsorpcije preko površine. Tako, Freundlich model opisuje adsorpciju na energetski heterogenoj površini, na kojoj su sorbovani molekuli interaktivni. Linearna forma Freundlich izoterme je data jednačinom:

$$\ln Q_e = \ln K_F + b_F \ln c_e \quad (5)$$

gde je: K_F (mg g^{-1}) – Freundlich konstanta proporcionalna sorpcionom kapacitetu; b_F – Freundlich konstanta koja odgovara intenzitetu adsorpcije n , a određuje se kao $b_F = 1/n$. Freundlich parametri adsorpcije Pb(II) jona na biomasi MPO su dobijeni iz grafika Freundlich izoterme ($y = 0,684x + 0,046$; $R^2 = 0,985$), koji pokazuje zavisnost $\ln Q_e$ u odnosu na $\ln c_e$. Konstante u Freundlich izotermi pružaju dragocene informacije o sorpcionom procesu [21]. Koeficijent b_F izračunava se iz nagiba krive linearne zavisnosti, a konstanta K_F iz odsečka sa grafika. Iz koeficijenta b_F se, kao recipročna vrednost, može izračunati konstanta n , koja se obično nalazi u intervalu 1–10, što pokazuje prednost adsorpcije na ispitivanom sorbentu. Što su niže b_F (ili $1/n$)

vrednosti, to je veća uniformnost u pogledu energije adsorpcionog sistema. Freundlich parametri i korelacioni koeficijent za biosorpciju Pb(II) jona dati su u Tabeli 3. Za razliku od Langmuir-ovog modela, adsorpcija opisana Freundlich izotermom nije ograničena na monosloj.

Temkin adsorpciona izoterma

Temkin izoterma [50] pretpostavlja da se toplota adsorpcije svih sorbovanih molekula u sloju na biosorbentu smanjuje linearno sa pokrivanjem usled sorbent-sorbat interakcije, a da je adsorpcija okarakterisana uniformnom raspodelom energije vezivanja, do neke maksimalne energije. Temkin izoterma se može izraziti u linearnoj formi pomoću jednačine:

$$Q_e = B \ln K_t + B \ln c_e \quad (6)$$

gde je: Q_e (mg g^{-1}) – količina sorbovanih jona metala u ravnoteži po gramu sorbenta; c_e (mg dm^{-3}) – ravnotežna koncentracija Pb(II) jona u rastvoru; K_t ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) – Temkin konstanta; B (J mol^{-1}) – Temkin koeficijent. Koeficijent B se odnosi na toplotu adsorpcije, a izračunava se iz nagiba krive linearne zavisnosti $Q_e = f(\ln c_e)$. S obzirom na to da je ovaj koeficijent $B = RT/b$, gde je R univerzalna gasna konstanta ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) a T temperatura (K), može se izračunati faktor b koji predstavlja varijaciju adsorpcione energije. Temkin parametri adsorpcije Pb(II) jona na biomasi MPO su dobijeni iz grafika Temkin-ove izoterme ($y = 3,580x - 1,754$; $R^2 = 0,974$), koji pokazuje zavisnost Q_e u odnosu na $\ln c_e$. Ravnotežna konstanta K_t odgovara maksimalnoj energiji vezivanja i dobija se iz odsečka sa grafika [45]. Temkin parametri i koeficijent korelacije za biosorpciju Pb(II) jona dati su u Tabeli 3.

Analiza adsorpcionih izotermi

Vrednosti linearnih koeficijenata korelacije za tri primenjena modela adsorpcionih izotermi (Tabela 3) ukazuju na to da Langmuir-ova izoterma ($R^2 = 0,990$) najbolje fituje eksperimentalne podatke i pruža odgovarajući model za opisivanje ravnotežne biosorpcije Pb(II) jona na biomasi MPO, u ispitivanom opsegu koncentracija. Nasuprot tome, Freundlich i Temkin model pokazuju niže vrednosti koeficijenata korelacije. Takođe, na osnovu vrednosti maksimalnog kapaciteta biosorpcije (tj. maksimalne količine metalnih jona potrebnih za stvaranje kompletnog monosloja), a koji se može proceniti korišćenjem Langmuir modela, izvršena je kvantitativna procena procesa biosorpcije putem koeficijenta, Q_{\max} . Iz Tabele 3 se može videti da je eksperimentalno dobijena vrednost kapaciteta biosorpcije u ravnoteži (Q_{exp}) za biomasu MPO i ispitivane Pb(II) jone najpribližnija maksimalnom kapacitetu biosorpcije (Q_{\max}) izračunatom iz Langmuir-ovog modela. U skladu sa Langmuir modelom, biosorpcija prati monoslojno pokrivanje površine biosorbenta ispitivanim metalnim

jonima, pri čemu je interakciju između dva susedna jona zanemarljiva. Drugi parametar Langmuir izoterme, konstanta K_L , koja se odnosi na energiju adsorpcije, ukazuje na umereni afinitet biomase MPO prema ispitivanim Pb(II) jonima. Model Langmuir izoterme ukazuje na hemijski uravnotežen i zasićen mehanizam biosorpcije, koji je u ovom slučaju karakterističan za ispitivanu biomasu MPO.

Slično ovim konstatacijama, mnoge druge studije [9,18,27,47] koje se bave sličnim biosorbentima, pokazuju da je od svih ispitivanih modela Langmuir izoterma u prilično dobroj saglasnosti sa eksperimentalnim podacima. Ove studije ukazuju na činjenicu da je prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini biosorbenta (naročito hidroksilne) od presudnog značaja za sorpciju teških metala, s obzirom na to da imaju sposobnost vezivanja teških metala putem doniranja elektronskog para kiseonika metalnim jonima u rastvoru. Relativno visoka koncentracija kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini biosorbenta, koje su odgovorne za vezivanje metala, uključuje različite mehanizme kao što su: jonska izmena, helatizacija, kompleksiranje i drugo. Upoređivanje vrednosti biosorpcionog kapaciteta i drugih parametara ispitivanog biosorbenta (biomase MPO) sa sličnim biosorbentima drugih studija nije bilo moguće zbog različitih eksperimentalnih uslova i korišćenih modela. Ipak, na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da biomasa MPO ima značajan potencijal za uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora.

ZAKLJUČAK

Navedena ispitivanja, koja se odnose na mogućnost iskorišćenja sekundarnog otpada, pokazuju da se otpadna biomasa MPO može koristiti kao biosorbent za uklanjanje Pb(II) jona iz vodenih rastvora, a u cilju prečišćavanja vode kontaminirane olovom. Karakterizacija biosorbenta FTIR spektroskopijom ukazala je na prisustvo različitih funkcionalnih grupa, koje mogu biti odgovorne za uklanjanje Pb(II) jona iz rastvora. Za proces biosorpcije Pb(II) jona utvrđeni su i definisani uticaji raznih parametara, kao što su: kontaktno vreme biosorbent-sorbat (0–120 min), pH sredine (2–6), temperatura biosorpcije (25–40 °C), koncentracija biomase (2–20 mg dm⁻³) i početna koncentracija metalnih jona (10–120 mg dm⁻³). Kinetička ispitivanja biosorpcije Pb(II) jona na biomasi MPO pokazala su maksimalnu efikasnost biosorpcije od 84% u toku 50 min, pri pH 4,5 i temperaturi od 25 °C, a da proces biosorpcije najbolje prati kinetički model pseudo-drugog reda. Ispitivanja su pokazala da se porastom temperature od 25–40 °C biosorpcija postepeno smanjuje. Povećanje koncentracije biosorbenta od 2,0 do 8,0 mg dm⁻³ dovodi do značajnog povećanja efikasnosti uklanjanja Pb(II) jona, kao rezultat povećanja površine biosorbenta i veće dostupnosti biosorpcionih centara. Sa tehnološko-eko-

nomskog aspekta, kao optimalni parametri, odabrani su koncentracija biosorbenta od 6,0 g dm⁻³ sorbata i početna koncentracija metalnih jona 15 mg dm⁻³. Ravnotežna biosorpcija Pb(II) jona na biomasi MPO opisana je pomoću modela Langmuir, Freundlich i Temkin izoterme, u koncentracionom opsegu jona od 10–120 mg dm⁻³. Utvrđeno je da se kapacitet biosorpcije Pb(II) jona povećava sa povećanjem početne koncentracije metalnih jona, a da je maksimalni teorijski kapacitet biosorpcije otpadne biomase MPO 19,23 mg g⁻¹. Langmuir model sorpcije je pokazao najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka, sa koeficijentom korelacije $R^2 \geq 0,990$. Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja, može se zaključiti da biomasa MPO, nakon iskorišćenja iz procesa proizvodnje orahovog likera, ima potencijal da se koristi kao efikasan i ekonomičan alternativni biosorbent za uklanjanje Pb(II) jona iz vodenih rastvora.

Zahvalnica

Ovaj rad je podržan od strane projekata Tehnološkog razvoja TR34008 i TR34012, koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] G. Nordberg, M. Nordberg, B. Fowler, L. Friberg, Handbook on the toxicology of metals, Academic Press, 2007.
- [2] J.W. Moore, S. Ramamoorthy, Heavy metals in natural waters – Applied monitoring and impact assessment, Springer Series on Environmental Management, Springer, 1984.
- [3] World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, Vol. 1, 3rd ed., 2008.
- [4] J.W. Patterson, Industrial wastewater treatment technology, 2nd ed., Butterworth Publisher, Stoneham, MA, 1985.
- [5] A. Demirbas, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, J. Hazard. Mater. **157** (2008) 220–229.
- [6] M. Kazemipour, M. Ansari, S. Tajrobehkar, M. Majdzadeh, H.R. Kermani, Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone, J. Hazard. Mater. **150** (2008) 322–327.
- [7] D. Mitić-Stojanović, D. Bojić, J. Mitrović, T. Andjelković, M. Radović, A. Bojić, Equilibrium and kinetic studies of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) sorption by *Lagenaria vulgaris* shell, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. **18** (2012) 563–576.
- [8] N. Kuyucak, B. Volesky, Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, Biotechnol. Lett. **10** (1988) 137–142.
- [9] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of copper(II), chromium(III), nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, J. Hazard. Mater. **170**(2) (2009) 969–977.
- [10] D. Mohan, K.P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon

- derived from bagasse - an agricultural waste, *Water Res.* **36** (2002) 2304–2318.
- [11] G. Annadurai, R.S. Juang, D.L. Lee, Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Sci. Technol.* **47** (2002) 185–190.
- [12] T. Altun, E. Pehlivan, Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by walnut, hazelnut and almond shells, *Clean* **35** (2007) 601–606.
- [13] 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.
- [14] M.M. Zulkali, A.L. Ahmad, N.H. Norulakmal, *Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: optimization with lead as model solution, *Bioresour. Technol.* **97** (2006) 21–25.
- [15] M. Calero, F. Hernainz, G. Bazquez, M.A. Martin-Lara, G. Tenorio, Biosorption kinetics of Cd(II), Cr(III) and Pb(II) in aqueous solutions by olive stone, *Braz. J. Chem. Eng.* **26** (2009) 265–273.
- [16] Z.R. Lopičić, J.V. Milojković, T.D. Šoštarić, M.S. Petrović, M.L. Mihajlović, Č.M. Lačnjevac, M.D. Stojanović, Uticaj pH vrednosti na biosorpciju jona bakra otpadnom lingo-celuloznom masom koštice breskve, *Hem. Ind.* **67** (2013) 1007–1015.
- [17] A. Gala, S. Sanak-Rytlewska, A comparison of Pb²⁺ sorption from aqueous solutions on walnut shells and plum stones, *Polish J. Environ. Stud.* **20** (2011) 877–883.
- [18] Y.S. Ho, W.T. Chiu, C.S. Hsu, C.T. Huang, Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent, *Hydrometallurgy* **73** (2004) 55–61.
- [19] V.B.H. Dang, H.D. Doan, T. Dang-Vu, A. Lohi, Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, *Bioresour. Technol.* **100** (2009) 211–219.
- [20] P. Lodeiro, J.L. Barriada, R. Herrero, M.E. Sastre de Vicente, The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies, *Environ. Pollut.* **142** (2006) 264–273.
- [21] R. Say, A. Denizli, M. Arica, Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Bioresour. Technol.* **76** (2001) 67–70.
- [22] W. Bae, J. Kim, J. Chung, Production of granular activated carbon from food-processing wastes (walnut shells and jujube seeds) and its adsorptive properties, *J. Air Waste Manag. Assoc.* **64** (2014) 879–886.
- [23] K. Edzwald, *Water quality and treatment*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 2011.
- [24] 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.
- [25] A.A. Abia, O.B. Didi, E.D. Asuquo, Modelling of Cd²⁺ sorption kinetics from aqueous solutions onto some thiolated agricultural waste adsorbents, *J. Appl. Sci.* **6** (2006) 2549–2556.
- [26] T. Altun, E. Pehlivan, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells, *Food Chem.* **132**(2) (2012) 693–700.
- [27] A. Almasi, M. Omid, M. Khodadadian, R. Khamutian, M.B. Gholivand, Lead(II) and cadmium(II) removal from aqueous solution using processed walnut shell: kinetic and equilibrium study, *Toxicol. Environ. Chem.* **94** (2012) 660–671.
- [28] D. Ding, Y. Zhao, S. Yang, W. Shi, Z. Zhang, Z. Lei, Y. Yang, Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies, *Water Res.* **47** (2013) 2563–2571.
- [29] F. Zhang, Z. Liu, J. Zhao, M. Yanan, W. Ding, The sorption of manganese ion in water onto walnut shell, *Sci. Technol. Rev.* **30** (2012) 49–52.
- [30] M. Feizi, M. Jalali, Sorption of aquatic phosphorus onto native and chemically-modified plant residues: modeling the isotherm and kinetics of sorption process, *Desalin. Water Treat.* **52** (2014) 7401–7413.
- [31] J. Shah, M. Jan, A. Haq, Y. Khan, Removal of rhodamine B from aqueous solutions and wastewater by walnut shells: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *Front. Chem. Sci. Eng.* **7** (2013) 428–436.
- [32] H. Aydin, G. Baysal, Y. Bulut, Utilization of walnut shells (*Juglans regia*) as an adsorbent for the removal of acid dyes, *Desalin. Water Treat.* **2** (2009) 141–150.
- [33] A. Srinivasan, T. Viraraghavan, Removal of oil by walnut shell media, *Bioresour. Technol.* **99** (2008) 8217–8220.
- [34] R.B.N. Prasad, Walnuts and pecans, in: B. Caballero, L. Trugo, P. Finglas (eds.), *Encyclopaedia of food sciences and nutrition*, Academic Press, London, 2003, pp. 6071–6079.
- [35] J. Jakopič, R. Veberič, F. Štampar, Extraction of phenolic compounds from green walnut fruits in different solvents, *Acta Agric. Slov.* **93** (2009) 11–15.
- [36] S. Cosmulescu, I. Trandafir, G. Achim, M. Botu, A. Baci, M. Gruia, Phenolics of green husk in mature walnut fruits, *Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj* **38** (2010) 53–56.
- [37] F. Štampar, A. Solar, M. Hudina, R. Veberič, M. Colarič, Traditional walnut liqueur – cocktail of phenolics, *Food Chem.* **95** (2006) 627–631.
- [38] M. Veličković, N. Nikićević, T. Vulić, V. Tešević, Č. Oparnica, D. Radivojević, B. Đorđević, I. Vučković, Proizvodnja likera od plodova mladog oraha (*Juglans regia* L.) različitog stepena zrelosti i njegova antioksidativna aktivnost, *J. Sci. Agric. Res.* **68**(1) (2007) 31–38.
- [39] C. Alamprese, C. Pompei, Influence of processing variables on some characteristics of nocino liqueur, *Food Chem.* **92** (2005) 203–209.
- [40] J. Heredia-Guerrero, J. Benitez, E. Dominguez, I. Bayer, R. Cingolani, A. Athanassiou, A. Heredia, Infrared and Raman spectroscopic features of plant cuticles: a review, *Front. Plant Sci.* **305** (2014) 1–14.
- [41] S. Ebrahim, F. Rasheed, Removal of copper ions onto walnut shells by using batch and continuous fluidized bed, *J. Eng.* **19** (2013) 978–991.
- [42] C. Lal, A. Raja, P. Pareek, D. Shakyawar, K. Sharma, M. Sharma, *Juglans nigra*: Chemical constitution and its

- application on Pashmina (Cashmere) fabric as a dye, *J. Nat. Prod. Plant Resour.* **1** (2011) 13–19.
- [43] A.M. Farhan, N.M. Salem, A.H. Al-Dujaili, A.M. Awwad, Biosorption studies of Cr(VI) ions from electroplating wastewater by walnut shell powder, *Amer. J. Environ. Eng.* **2** (2012) 188–195.
- [44] W. Mizerski, *Chemical Tables*, Wyd. Adamantan, Warszawa, 2008.
- [45] J. Febrianto, A.N.J.K. Sunarso, Y.H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *J. Hazard. Mater.* **162** (2009) 616–645.
- [46] S. Lagergren, K. Sven, Zur theorie der sogenannten adsorption gel-stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsskad. Handl.* **24** (1898) 1–39.
- [47] M.N.M. Ibrahim, W.S.W. Ngah, M.S. Norliyana, W.R.W. Daud, M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead(II) ions from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* **182** (2010) 377–385.
- [48] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* **34** (1999) 451–465.
- [49] S. Gupta, D. Kumar, J.P. Gaur, Kinetic and isotherm modeling of lead(II) sorption onto some waste plant materials, *Chem. Eng. J.* **148** (2009) 226–235.
- [50] M.I. Temkin, V. Pyzhev, Kinetic of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Physicochim. URSS* **12** (1940) 327–356.

SUMMARY

THE BIOSORPTION POTENTIAL OF WASTE BIOMASS YOUNG FRUIT WALNUTS FOR LEAD IONS: KINETIC AND EQUILIBRIUM STUDY

Dragana Z. Marković^{1,2}, Danijela V. Bojić², Aleksandar Lj. Bojić², Goran S. Nikolić³

¹High professional school of textiles, Leskovac, Serbia

²Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, University of Niš, Serbia

³Faculty of Technology, University of Niš, Leskovac, Serbia

(Scientific paper)

The biosorption potential of waste biomass young fruit walnuts (YFW) as a low-cost biosorbent, processed from liqueur industry, for Pb(II) ions from aqueous solution was explored. The structural features of the biosorbent were characterized by FTIR spectroscopy, which indicates the possibility that the different functional groups may be responsible for the binding of Pb(II) ions from aqueous solution. The effects of relevant parameters such as pH (2–6), contact time (0–120 min), biosorbent dosage (2–20 g), initial metal ion concentration (10–120 mg dm⁻³), at a temperature of 25 °C with stirring (120 rpm) and a constant ionic strength of 0,02 mol dm⁻³ were evaluated in batch experiments. The sorption equilibrium of Pb(II) ion (when 84% of metal ions were sorbed at an initial concentration of 15 mg dm⁻³) was achieved within the pH range 4–5 after 50 min. Kinetic data were best described by the pseudo-second order model. Removal efficiency of Pb(II) ion rapidly increased with increasing biosorbent dose from 2.0 to 8.0 g per dm⁻³ of sorbate. Optimal biosorbent dose was set to 6.0 g per dm³ of sorbate. An increase in the initial metal concentration increases the biosorption capacity. The sorption data of investigated metal ion are fitted to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. The equilibrium data were well fitted by the Langmuir isotherm model ($R^2 \geq 0.990$). The maximum monolayer biosorption capacity of waste biomass YFW for Pb(II) ion, at 25.0±0.5 °C and pH 4.5, was found to be 19.23 mg g⁻¹. This available waste biomass is efficient in the uptake of Pb(II) ions from aqueous solution and could be used as a low-cost and an alternative biosorbent for the treatment of wastewater streams bearing these metal ions.

Keywords: Biosorption • Waste biomass • Fruit walnut • Lead ions • Kinetic • Isotherms