



Univerzitet u Nišu
Tehnološki fakultet Leskovac



mr Danijela V. Bojić

**Razvoj i primena eko-sorbenata na bazi
modifikovane ligno-celulozne biomase**

Doktorska disertacija

Leskovac, 2016.



University of Niš
Faculty of Technology Leskovac



mr Danijela V. Bojić

**Development and application of eco-sorbents
based on modified lignocellulosic biomass**

Doctoral Dissertation

Leskovac, 2016.

Mentor

dr Goran Nikolić, redovni profesor, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu

Članovi komisije

dr Vlada Veljković, redovni profesor, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu

dr Antonije Onjia, naučni savetnik, Univerzitet u Beogradu, institut za nuklearne nauke “Vinča”

Datum odbrane ____ . ____ . ____ . god.

Zahvalnica

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije rađen je u sledećim laboratorijama i institucijama: istraživačkoj laboratoriji Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju PMF-a u Nišu, Fakultetu za tehničke i prirodne nauke Univerziteta u Griniču, Velika Britanija (Faculty of Engineering and Science, University of Greenwich, UK), Laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu, Laboratoriji za FTIR analizu Tehnološkog fakulteta u Leskovcu Univerziteta u Nišu, Laboratoriji za SEM i EDS analizu Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu. Zahvaljujem se zaposlenima u ovim institucijama na pruženoj pomoći.

Zahvaljujem se svom mentoru dr Goranu Nikoliću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, na ukazanom poverenju, nesebičnoj stručnoj pomoći i podršci tokom planiranja i izrade ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se članovima Komisije: dr Vladi Veljkoviću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Leskovcu i dr Antoniju Onjiji, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, na korisnim savetima, pomoći i sugestijama tokom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se dr Milanu Antonijeviću vanrednom profesoru i dr Ianu Slipperu rukovodiocu laboratorije za elektronsku mikroskopiju i X-ray analizu, Fakulteta za tehničke i prirodne nauke Univerziteta u Griniču i dr Draganu Milenkoviću profesoru na Visokoj tehničko-tehnološkoj školi strukovnih studija u Kruševcu, na pruženoj pomoći u brojnim fazama eksperimentalnog rada i tumačenju rezultata. Zahvaljujem se svojim kolegama, prijateljima, suprugu i ćerki na velikoj podršci i razumevanju tokom izrade doktorske disertacije.

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji su realizovana u okviru projekta tehnološkog razvoja TR 34008, uz finansijsku pomoć Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

1 Rezime

Razvoj i primena eko-sorbenata na bazi modifikovane ligno-celulozne biomase

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bio je razvoj dva nova eko-sorbenta, biosorbenta i aktivnog uglja, na bazi modifikovanog ligno-celuloznog prekursora – kore biljke *Lagenaria vulgaris*, namenjenih za uklanjanje katjonskih, slabo polarnih i nepolarnih polutanata iz otpadnih i prirodnih zagađenih voda. Pregled literature je pokazao da do sada nisu vršena sistematska ispitivanja primene sličnih sorbenata na bazi *L. vulgaris*. Takođe, ova biljka, sve popularnija zbog lekovitih osobina, dobro uspeva u širokom području u čitavom svetu, jednostavna je za gajenje i dobija se u velikom prinosu.

Biosorbent je dobijen hemijskom modifikacijom kore *L. vulgaris* tretmanom koncentrovanom sulfatnom kiselinom, u procesu koji je nazvan „hladna karbonizacija“. Aktivni ugalj je sintetisan dvostepenom termičkom modifikacijom kore ove biljke, procesom termičke karbonizacije, a zatim aktivacijom vodenom parom na visokoj temperaturi. Teksturalna analiza površine biosorbenta pokazala je da ovaj materijal ima, tipično, malu specifičnu površinu, koja nije od presudnog značaja za njegove sorpcione karakteristike. Nasuprot tome, aktivni ugalj ima veoma veliku specifičnu površinu i izraženu poroznost, što je posledica efikasne aktivacije materijala vodenom parom. Na površini i u unutrašnjosti čestica aktivnog uglja dominiraju mikropore, uz relativno mali udeo mezopora. Morfološka analiza biosorbenta, skenirajućom elektronskom mikrosko-pijom, pokazala je prisustvo brojnih makropora, kanala i šupljina, biljnih sudova koji obezbeđuju veliku kontaktnu površinu biosorbenta sa vodenom fazom. Ovo je od velikog značaja za efikasnu difuziju čestica sorbata, posebno kada se radi o visokim inicijalnim koncentracijama. Istom analizom je utvrđeno da tipična čestica aktivnog uglja, takođe, ima veoma izražene kanale i makro pore, koje obezbeđuju dobar kontakt sa vodenom fazom i efikasnu razmenu mase. U slučaju aktivnog uglja, ova makro poroznost omogućava efikasan kontakt vodene faze sa mikroporama u unutrašnjosti čestica aktivnog uglja. Rezultati EDS analize su potvrdili da biosorbent ima visok udeo ugljenika i sumpora, što je posledica dehidratacije i sulfonovanja materijala tretmanom sulfatnom kiselinom. Elementarna analiza površine aktivnog uglja potvrđuje prisustvo značajno većeg udela ugljenika u odnosu na prekursor, što je u skladu sa promenama do kojih dolazi u dvostepenom procesu sinteze – termička karbonizacija i aktivacija vodenom parom.

Hemijski modifikovani biosorbent je primenjen u radu za ispitivanje uklanjanja katjonskih polutanata iz vode, na primeru Ni(II) jona i katjonske boje metilensko plavo (MP). Rezultati uticaja kontaktnog vremena na sorpciju katjonskih polutanata pomoću biosorbenta su pokazali da se u prvoj fazi tretmana, u periodu 5 – 10 min, zavisno od inicijalne koncentracije, uklanja oko 95 % sorbata iz vode. Nakon toga sledi sporija faza postizanja ravnoteže, koja se u slučaju Ni(II) jona završava za 10 – 30 min, a kod uklanjanja MP za 20 – 90 min, u ispitivanim opsezima početnih koncentracija. Inicijalni pH sredine, ispitivan u opsegu 2 – 6 u

slučaju nikla(II), odnosno 2 – 11 u slučaju MP, pokazuje da ovaj parametar ima relativno mali uticaj na sorpciju katjonskih polutanata pomoću biosorbenta. Iako je efikasnost uklanjanja Ni(II) jona i MP pomoću biosorbenta u kiseloj sredini nešto niža nego u neutralnoj, ona je ipak značajno veća u odnosu na druge biosorbente, kod kojih je afinitet prema katjonima zanemarljiv u kiseloj sredini. Uzrok ovakvom uticaju pH na sorpciju katjona pomoću biosorbenta je prisustvo sulfonske grupe, koja predstavlja jaku kiselinu potpuno disosovanu u ovim uslovima. Analiza uticaja inicijalne koncentracije polutanata na efikasnost uklanjanja pomoću biosorbenta ukazuje da je pri relativno nižim inicijalnim koncentracijama polutanata (do 100 mg dm^{-3} za Ni(II), odnosno do 200 mg dm^{-3} za MP) efikasnost uklanjanja veoma visoka ($>95 \%$), dok sa daljim porastom koncentracije efikasnost opada. Pretpostavlja se da je pri relativno niskim koncentracijama adsorbata broj slobodnih aktivnih centara na površini biosorbenta mnogo veći od količine prisutnih jona, zbog čega se sorpcija efikasno odvija nezavisno od povećanja inicijalne koncentracije. Uticaj temperature je ispitivan u opsegu $15 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$. Rezultati pokazuju da proces sorpcije beleži blagi porast pri početnom povećanju temperature, kod oba ispitivana polutanta, verovatno zbog povećanja efikasnosti difuzije. Sa daljim povećanjem temperature efikasnost uklanjanja Ni(II) počinje da opada zbog desorpcije, dok se kod MP ne menja u ovim uslovima. Najverovatnije da je u slučaju MP, od presudnog značaja povoljan uticaj temperature na difuziju glomaznog molekula boje. Relativno mali uticaj temperature na efikasnost uklanjanja katjonskih polutanata iz vode potvrđuje da je sorpcija na biosorbentu pretežno bazirana na jonskoj izmeni. Vrednosti Gibsove slobodne energije su negativne na svim ispitivanim temperaturama, što ukazuje na spontano odvijanje biosorpcionog procesa. Vrednost promene entalpije za sorpciju na biosorbentu se nalazi između vrednosti za fizisorpciju i hemisorpciju, što potvrđuje da je jonska izmena dominantni mehanizam sorpcije.

Sorpcione sposobnosti aktivnog uglja ispitane su na primeru organskih polutanata leka ranitidina i herbicida 2,4-dihlorfenoksi sirćetne kiseline (2,4-D). Aktivni ugalj je pokazao visok afinitet za oba ispitivana polutanta, zbog čega se sorpcioni proces odvijao veoma brzo, naročito u prvoj fazi. Za postizanje ravnoteže sorpcionog procesa trebalo je nešto više vremena, imajući u vidu da se u drugoj fazi sorpcija odvijala na unutrašnjoj površini čestica aktivnog uglja i u mikroporama, gde je difuzija srazmerno sporija. Uticaj pH pokazuje značajne specifičnosti, što je posledica prirode kako aktivnog uglja, tako i ispitivanih sorbata. U slučaju ranitidina efikasnost uklanjanja je najniža u jako kiseloj sredini. U približno neutralnoj oblasti pH sorpcija ranitidina je favorizovana, uz izvesni pad efikasnosti u alkalnoj sredini. Razlog ovakvom uticaju pH može biti pozitivno naelektrisanje protonizovanog molekula ranitidina na nižim pH vrednostima, što prouzrokuje elektrostatičko odbijanje sa pozitivno naelektrisanim funkcionalnim grupama na površini aktivnog uglja, u skladu sa vrednošću pH_{PZC} . U slučaju 2,4-D najveća efikasnost uklanjanja se postiže u jako kiseloj sredini. U ovim uslovima molekul herbicida je neutralan, zbog čega ima hidrofobne osobine i minimalnu rastvorljivost u vodi, što pogoduje sorpciji. Sa povećanjem pH sredine dolazi do blagog pada efikasnosti uklanjanja. Ukupno variranje efikasnosti uklanjanja polutanata u širokom opsegu ispitivanog pH je manja od 10% , što ukazuje na srazmerno mali uticaj ovog parametra procesa. Uticaj inicijalne koncentracije polutanata pokazuje da se sorpcija na

aktivnom uglju odvija se velikom efikasnošću u širokoj oblasti koncentracije, što je posledica visokog sorpcionog kapaciteta aktivnog uglja za ranitidin i 2,4-D, čiji je uzrok vrlo razvijena površina i veliki broj mikropora. Uticaj temperature na sorpciju na aktivnom uglju ukazuje na izvesnu egzotermnost procesa, što je u skladu sa termodinamičkim parametrima, imajući u vidu negativne vrednosti ΔG i ΔH . Vibraciona energija molekula sorbovanih na površini aktivnog uglja raste sa temperaturom i konačno dostiže dovoljan nivo da se izvrši desorpcija. Relativno niska vrednost promene entalpije i pozitivna vrednost promene entropije, odnosno povećanje stepena slobode, ukazuju na fizičku interakciju između sorbata i sorbenta. Na svim ispitivanim temperaturama promena Gibsove slobodne energije je negativna, odakle se može zaključiti da je proces sorpcije na LVC spontane prirode.

Kinetički rezultati sorpcije na biosorbentu su upoređeni sa četiri teorijska modela, da bi se utvrdilo koji je stadijum procesa limitirajući. Kinetičko modelovanje je predočilo da se rezultati najbolje slažu sa reakcionim modelom pseudo-drugog reda i modelima difuzije unutar čestica i Krastilovim difuzionim modelom. Očigledno je proces sorpcije na biosorbentu pod istovremenom kontrolom reakcije na površini i difuzije kroz granični sloj. Imajući u vidu da se radi o heterogenom procesu, difuzija je značajniji ograničavajući faktor, jer se proces jonske izmene odvija srazmerno brzo. U kinetičkom smislu sorpcija na aktivnom uglju se, takođe, pokorava zakonitostima modela pseudo-drugog reda i difuzionih modela. Što se tiče difuzionih pojava, u slučaju aktivnog uglja veći značaj ima difuzija unutar čestica u odnosu na difuziju kroz granični sloj, imajući u vidu izraženu specifičnu površinu i mikroporoznost aktivnog uglja.

Ispitivanje ravnotežnih pojava sorpcionog procesa na biosorbentu pokazuje da se eksperimentalni rezultati najbolje mogu opisati pomoću Lengmirove i Temkinove izoterme, koje imaju najveće vrednosti R^2 , najmanja relativna odstupanja i vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta najbliže eksperimentalnim. Uzrok mešovitom izotermskom režimu sorpcije na biosorbentu leži u postojanju energetskih razlika između aktivnih centara na površini i u unutrašnjosti čestica sorbenta, kao i između sulfonskih grupa i kiseoničnih funkcionalnih grupa. Sorpcija na aktivnom uglju u izotermskom smislu predstavlja složen proces, koji se najbolje može opisati pomoću Sipsovog i Frojndlihovog izotermskog modela. Najverovatnije je, da se sorpcija u većoj meri odvija fizičkim vezivanjem molekula ispitivanih sorbata za površinu aktivnog uglja, međumolekulskim privlačnim silama, uz izvesni udeo jonske izmene kao pratećeg mehanizma.

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji su pokazala da se jednostavnim i pristupačnim postupcima hemijske, odnosno termičke modifikacije, jeftinog i dostupnog agro-otpadnog materijala mogu dobiti sorbenti značajno unapređenih sorpcionih karakteristika. Dobijeni materijali imaju veliki potencijal za uklanjanje toksičnih metala i drugih katjonskih polutanata iz vode, kao i organskih nepolarnih i slabo polarnih jedinjenja, u širokom rasponu inicijalne koncentracije, pH sredine i temperature. Visoki sorpcioni kapaciteti za ispitivane polutante, kratko vreme postizanja ravnoteže sorpcije i jednostavan i jeftin postupak dobijanja, ukazuju da biosorbent i aktivni ugalj mogu biti konkurentni na tržištu materijala za tehnologije prečišćavanja vode.

Ključne reči:	<i>Lagenaria vulgaris</i> , biosorbent, aktivni ugalj, sorpcija, teški metali, organski polutanti, pH sredine, kinetika, izoterma, termodinamika
Naučna oblast:	Tehnološko inženjerstvo
Uža naučna oblast:	Hemija i hemijske tehnologije
UDK:	547.9 : 54.05 628 : 316.12

2 Summary

Development and application of eco-sorbents based on modified lignocellulosic biomass

The subject of this doctoral dissertation was the development of two new eco-sorbents, biosorbent and activated carbon, based on modified lignocellulosic precursor – shell of *Lagenaria vulgaris* plant, intended for the removal of cationic, weakly polar and non-polar pollutants from waste and natural polluted water. A literature review showed that there had not been any systematic evaluation of the application of similar sorbent based on *L. vulgaris*. Also, this plant, more popular because of its healing properties, grows well in a wide area in the whole world, is simple for cultivation and obtained in a high yield.

Biosorbent was obtained by the chemical modification of *L. vulgaris* shell with concentrated sulfuric acid in a process called "cold carbonation". Activated carbon was synthesized in a two-stage thermal modification of the shell of this plant, by the process of thermal carbonization, and then activation by steam at high temperature. Textural analysis of the biosorbent surface showed that this material has, typically, a small specific surface area, which is not of crucial importance for its sorption characteristics. In contrast, activated carbon has very high specific surface area and porosity, because of the efficient activation of the material by the steam. On the surface and in the interior of the activated carbon particles micropores predominate, while the amount of mesopores is relatively small. The morphological analysis of biosorbent by scanning electron microscopy showed the presence of numerous macropores, channels and cavities, plant vessels that provide a large contact surface of biosorbent with the aqueous phase. This is of great importance for the efficient diffusion of sorbate molecules, especially when it comes to high initial concentrations. The same analysis showed that a typical particle of activated carbon also has numerous channels and macro pores, which provide good contact with the aqueous phase and the effective mass exchange. In the case of activated carbon, the macroporosity enables efficient contact with the aqueous phase and micropores inside the activated carbon particles. EDS analysis confirmed that biosorbent has a high amount of carbon and sulfur, which is a result of dehydration and sulfonation of biomass with sulfuric acid treatment. Elemental analysis of the active carbon surface confirms the presence of a large amount of carbon, compared to the precursor, which explains the changes that come in a two-stage synthesis process - thermal carbonization and activation of the steam.

The chemically modified biosorbent was applied for the removal of cationic pollutants from water, such as Ni(II) ions and cationic dye methylene blue. Results of the effects of contact time on the sorption of cationic pollutants by biosorbent showed that during the first stage of treatment, over a period of 5 – 10 min, depending on the initial concentration, about 95 % of the sorbate was removed from water. This is followed by the slower phase that goes to equilibrium, which in the case of Ni(II) ions lasts 10 to 30 min, and in the case of methylene blue (MB) 20 to 90 min, for applied initial concentrations ranges. The effects of

the initial pH, investigated in the ranges of 2 – 6 and 2 – 11, in the case of nickel and MP, respectively, show that this parameter has a relatively small effect on the uptake of cationic pollutants. Although the efficiency of the Ni(II) ions and MP removal by biosorbent in an acidic environment is somewhat lower than in a neutral one, it is still significantly higher as compared to other biosorbents, whose affinity for cations in such an environment is negligible. This influence of pH on the sorption of cations by biosorbent is a result of the strong acidic sulfonic group presence, which is completely dissociated under these conditions. The analysis of the effects of the pollutants initial concentration on the removal efficiency by biosorbent indicates that at relatively low initial concentrations (up to 100 mg dm⁻³ for Ni (II), or up to 200 mg dm⁻³ for MP) removal efficiency is very high (> 95 %), but with a further increase of concentration, the efficiency decreases. It is assumed that at relatively low concentrations of adsorbates number of the free active centers on the biosorbent surface is much larger than the number of cations, which is why effective sorption takes place independently of the increase in the initial concentration. The effect of temperature was investigated in the range of 15 – 45°C. The results show that the sorption slightly increases with increasing the initial temperature, for both pollutants, probably due to increased diffusion efficiency. With a further increase of temperature, removal efficiency of Ni(II) starts to decrease due to desorption, while the sorption of MP does not change in these conditions. Most likely, in the case of MP, the crucial influence of temperature is that on the diffusion of large molecules of dye. The relatively low effect of temperature on the removal efficiency of cationic pollutants, confirms that the sorption by biosorbent is mainly based on ion exchange. The values of the Gibbs free energy are negative at all tested temperatures, indicating the spontaneous nature of the biosorption process. The value of the enthalpy change for the sorption on biosorbent is between the values of physisorption and chemisorption, which confirms that the dominant sorption mechanism is ion exchange.

The sorption capacity of activated carbon were investigated with organic pollutants, drug ranitidine and herbicide 2,4-dichlorophenoxy acetic acid. Activated carbon has shown high affinity for both investigated pollutants, which is why the sorption process was very fast, especially in the first phase. To achieve equilibrium, the sorption process took more time, bearing in mind that in the second phase the sorption took place on the inner surface of the activated carbon and micropores, where the diffusion is proportionally slower. The effect of pH indicates significant specificity, which is due to the nature of activated carbon, and investigated sorbate. In the case of ranitidine removal, efficiency is the lowest in a very acidic medium. At approximately neutral pH, the sorption of ranitidine is favored, with a certain decline in the alkaline medium. The reason for this pH effect can be the positive charge of protonated molecule at lower pH values, causing electrostatic repulsion with positively charged functional groups on the surface of the activated carbon, in accordance with the value pHPzc. In the case of 2,4-D, the highest removal efficiency is achieved in a strongly acidic medium. In these conditions, the herbicide is a neutral molecule, and thus it has the desirable hydrophobic properties and minimal solubility in water. The increase of pH leads to a slight reduction of the removal efficiency. Total variation of the removal efficiency in a wide range of pH was less than 10 %, indicating a relatively small influence of this parameter to the

process. The effects of the initial concentration of pollutants show that the sorption on activated carbon occurs with the high efficiency over a wide area of concentration, because of high sorption capacity of activated carbon for ranitidine and 2,4-D, which is the result of a very developed surface and a large number of micropores. The effects of temperature on the sorption on activated carbon indicate a certain exothermicity of the process, which is consistent with the thermodynamic parameters, bearing in mind the negative values of ΔG and ΔH . Vibration energy of the molecule sorbed on the surface of activated carbon increases with temperature, and finally reaches a sufficient level to carry out desorption. The relatively low value of the enthalpy changes and the positive value of entropy changes, i.e. the increase of the degree of freedom, all indicate the physical interaction between the sorbate and sorbent. For all investigated temperatures, the change of Gibbs free energy is negative, and therefore it can be concluded that the sorption on the activated carbon is spontaneous in nature.

The kinetic results of the sorption on biosorbent were fitted with four theoretical models, in order to determine the limiting stage of the process. Kinetic modeling points out that the results were the best fitted with the reaction model of pseudo-second-order, intraparticle diffusion model and Chrastil's diffusion model. It is obvious that the process of sorption on the biosorbent is under the simultaneous control of the surface reaction, and diffusion through the boundary layer. Bearing in mind that it is a heterogeneous process, diffusion is a more significant limiting factor, because the process of ion exchange takes place relatively quickly. In the kinetics terms, sorption on activated carbon is also under the laws of the pseudo-second-order model and diffusion models. As regards the diffusion phenomena, in the case of activated carbon intraparticle diffusion is a more significant factor compared to boundary layer diffusion, having in mind high specific surface and the microporosity of activated carbon.

Investigation of the equilibrium phenomena of sorption process on biosorbent shows that the experimental results can be best described by Langmuir and Temkin isotherms, which have a maximum value of R^2 , low relative deviation and values of the maximum sorption capacity closest to experimental. The reason for the mixed isothermal mode of sorption on biosorbent lies in the presence of energy differences between the active sites on the surface and those in the interior of the sorbent particles; and between the sulfonic group and oxygen functional groups. Sorption on active carbon, in isothermal sense, is a complex process that can be best described by Sips and Freundlich models. It is likely that sorption takes place largely by the physical binding of sorbate molecules to the surface of the activated carbon with intermolecular attraction forces, with a certain proportion of ion exchange as the accompanying mechanism.

Research in this doctoral dissertation showed that by simple and affordable methods of chemical and thermal modification of inexpensive and available agro-waste materials sorbents with significantly improved sorption characteristics can be prepared. The developed materials have great potential for the removal of toxic metals and other cationic pollutants from water, as well as organic non-polar and weakly polar compounds, in a wide range of initial concentrations, pH and temperatures. High sorption capacities for investigated pollutants, a

short time for achieving sorption equilibrium and a simple and inexpensive procedure for preparation, suggest that biosorbent and activated carbon can be competitive in the market of materials for water purification technologies.

Keywords: *Lagenaria vulgaris*, biosorbent, activated carbon, sorption, heavy metals, organic pollutants, solution pH, kinetics, isotherm, thermodynamics

Scientific field: Technological Engineering

Special topics: Chemistry and Chemical Technology

UDC: 547.9 : 54.05
628 : 316.12

Sadržaj

1	Rezime	1
2	Summary	6
3	Uvod	13
4	Teorijski deo	17
4.1	Zagađenje voda neorganskim i organskim polutantima	18
4.1.1	Teški metali kao polutanti prirodnih i otpadnih voda	18
4.1.2	Organski polutanti u prirodnim i otpadnim vodama	21
4.2	Prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda	27
4.2.1	Procesi sorpcije	28
4.2.2	<i>Lagenaria vulgaris</i>	32
4.3	Kinetika sorpcionih procesa	34
4.3.1	Model pseudo-prvog reda	34
4.3.2	Model pseudo-drugog reda	35
4.3.3	Model difuzije unutar čestice	35
4.3.4	Krastilov difuzioni model	36
4.4	Ravnoteža sorpcionih procesa	37
4.4.1	Sorpcione izoterme	37
4.5	Termodinamika sorpcije	41
5	Eksperimentalni deo	43
5.1	Sinteza sorbenata na bazi kore <i>L. vulgaris</i>	44
5.1.1	Biosorbent ccLVB	44
5.1.2	Aktivni ugalj LVC	44
5.2	Karakterizacija sorbenata	46
5.2.1	Hemijska i acido-bazna analiza sorbenata	46
5.2.2	Fizička karakterizacija	48
5.2.3	Postupak uklanjanja polutanata iz vode	51

6	Rezultati i diskusija	52
6.1	Fizičko-hemijska karakterizacija sorbenata	53
6.1.1	Analiza hemijskog sastava sorbenata	53
6.1.2	Acido-bazna analiza sorbenata	55
6.1.3	FTIR analiza sorbenata	58
6.1.4	Analiza specifične površine i raspodele pora	63
6.1.5	SEM i EDS analize	70
6.2	Primena sorbenata za uklanjanje polutanata iz vode	78
6.2.1	Uklanjanje Ni(II) jona biosorbentom ccLVB	79
6.2.2	Uklanjanje MP biosorbentom ccLVB	89
6.2.3	Uklanjanje ranitidina aktivnim ugljem LVC	96
6.2.4	Uklanjanje 2,4-D aktivnim ugljem LVC	107
6.3	Kinetika sorpcije	115
6.3.1	Kinetika sorpcije Ni(II) na ccLVB	115
6.3.2	Kinetika sorpcije ranitidina na LVC	123
6.4	Ravnoteža sorpcije	131
6.4.1	Izoterme sorpcije Ni(II) jona na ccLVB	131
6.4.2	Izoterme sorpcije ranitidina na LVC	137
6.5	Termodinamika sorpcije	143
6.5.1	Termodinamika sorpcije Ni(II) na ccLVB	144
6.5.2	Termodinamika sorpcije ranitidina na LVC	145
7	Zaključak	147
8	Literatura	151
9	Biografija	172
10	Bibliografija	174
11	Izjave autora	183

3 Uvod

„Nismo svesni značaja vode sve dok izvor ne presuši“ (Tomas Fuler, britanski lekar i pisac iz 17. veka). Voda je dragocen prirodni resurs i od suštinskog je značaja za život na Zemlji (FAO, 2007). Iako procene mogu da variraju, oko 1,2 milijarde ljudi nema na raspolaganju zdravu pijaću vodu (UNWWDR, 2006). Jedinstven izazov u 21. veku predstavljaće obezbeđivanje vode za piće odgovarajućeg kvaliteta i tretman otpadnih voda, jer su zahtevi za povećanjem rezervi vode sve veći, u skladu sa povećanjem broja stanovnika i obima zagađenja na nacionalnom nivou (Breach, 1997; Ferrier i Edwards, 2002).

Kvalitet pijaće vode je definisan parametrima ispravnosti vode, koji podrazumevaju mikrobiološke, fizičke i hemijske svojstva vode u opsegu zakonom propisanih vrednosti. Hemijska jedinjenja u vodi mogu biti neorganskog ili organskog porekla. Od neorganskih jedinjenja koja su najmanje poželjna u pijaćoj vodi su soli teških metala, barijuma, aluminijuma, jedinjenja arsena, bora, selen, joni poput amonijum jona, cijanida, fluorida, nitrata, nitrita, fosfata, fosfita itd. Organska jedinjenja, koja su obično prisutna u malim koncentracijama u pijaćoj vodi, mogu biti prirodnog ili sintetičkog porekla ili mogu nastati u toku prečišćavanja vode (npr. sporedni proizvodi hlorisanja). Industrijski izvori mogu da zagađuju pijaću vodu sintetičkim jedinjenjima poput raznih rastvarača, odmašćivača, površinski aktivnih materija, naftnih derivata, polimera i slično, a pesticidi (herbicidi, fungicidi, insekticidi) dospevaju u izvorišta ispiranjem poljoprivrednih površina. Najveću pažnju treba obratiti na uklanjanje aromatičnih ugljovodonika (naročito policikličnih), hlorovanih ugljovodonika, akrilamida, epihlorhidrina i nusproizvoda dezinfekcije (Gaćeša i Klašnja, 1994; Ljubisavljević, 2004). Pijaće vode, odnosno njihova izvorišta, mogu se zagađivati na razne načine, kao što su izlučivanje poljoprivrednih površina i stena u podzemne ili površinske vode, slučajni industrijski izlivi, neoprezno ili nekontrolisano ispuštanje fabričkih otpadnih voda u prirodne vodotokove, otpadne vode iz domaćinstva, ispiranje industrijskog i gradskog otpada sa deponija i slično.

Mikroorganizmi u vodi iziskuju praćenje takozvanog mikrobiološkog indeksa, koji ukazuje na opšte prisustvo patogenih mikroorganizama u ispitivanoj vodi, jer bi praćenje svake bakterije ponaosob bilo veoma dugotrajno i skupo. Veliku opasnost za pijaću vodu predstavljaju koliformne bakterije, indikatori fekalnog zagađenja, sulfido-redukujuće klostridije, razni virusi, alge, cijanobakterije, gljive i helminti. Jedna od loših osobina dezinfekcionih sredstava je što osim što vrše dezinfekciju, stupaju u reakciju sa jedinjenjima koja se nalaze u vodi i koja po svojoj prirodi nisu štetna. Međutim jedinjenja koja se pri tom formiraju imaju štetno dejstvo na ljudsko zdravlje (Dalmacija i sar., 2005).

Upotrebna vrednost vode za piće, pored ostalog, bazirana je na organoleptičkim kriterijumima, korozivnom delovanju, tendenciji ka stvaranju kamenca i slično. Otpadne vode različitih industrija, kao i prirodne vode izložene uticaju industrijskih i komunalnih zagađivača, opterećene su brojnim hemijskim agensima, polutanatima neorganskog i organskog porekla. Za tretman zagađenih voda koriste se različiti konvencionalni postupci, poput: hemijske precipitacije, oksido-redukcije, koagulacije i flokulacije. U primeni su i efikasniji, ali skuplji postupci, kao što su: jonska izmena, reversna osmoza, elektro-dijaliza, ultra-filtracija, elektroliza itd. Najčešće korišćeni postupak za uklanjanje teških metala iz vode

je njihovo taloženje u vidu nerastvornih hidroksida u slabo alkalnoj sredini, odnosno koagulaciono-flokulacioni postupci koprecipitacionog uklanjanja metala, kao i organskih polutanata. Međutim, glavni problem svih ovih postupaka je odlaganje izdvojenih muljeva. Sorpcija se, u najširem smislu, pokazala vrlo efikasna metoda za uklanjanje različitih materija iz vode. Kao sorbenti u tretmanima zagađenih voda korišćeni su otpadni materijali organskog i neorganskog porekla iz različitih izvora, kao i sintetički materijali dobijeni preradom različitih sirovina mineralnog, biljnog i životinjskog porekla. Sorpcione sposobnosti i specifičnosti ovih materijala proizilaze iz prirode strukturnog i hemijskog sastava materijala. Međutim i pored velikog broja studija, samo mali broj ovih materijala i procesa je našao komercijalnu primenu, pa se istraživanja na polju sorpcionih procesa tek očekuju u budućnosti.

Imajući navedeno u vidu, osnovna hipoteza ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti primene novih, jeftinih i lako dostupnih otpadnih biomaterijala, kao prekursora za dobijanje modifikovanih sorbenata povećane efikasnosti i sposobnosti uklanjanja najšireg spektra polutanata iz zagađenih voda. Predmet istraživanja disertacije je razvoj dva nova ekosorbenta, biosorbenta i aktivnog uglja, na bazi modifikovanog ligno-celuloznog prekursora – kore *L. vulgaris*, koji bi mogli da se koriste za uklanjanje katjonskih, slabo polarnih i nepolarnih polutanata iz otpadnih i prirodnih zagađenih voda. Pregled literature je pokazao da, do sada, nisu vršena sistematska ispitivanja primene sličnih sorbenata na bazi *L. vulgaris*. Takođe, ova biljka je sve popularnija zbog svojih lekovitih osobina, dobro uspeva u širokom području u čitavom svetu, jednostavna je za gajenje i dobija se u velikom prinosu.

Naučni ciljevi disertacije su sadržani u razvoju postupaka sinteze biosorbenta hemijskom modifikacijom kore *L. vulgaris* tretmanom sulfatnom kiselinom i aktivnog uglja termičkom modifikacijom prekursora procesom karbonizacije i aktivacije vodenom parom, određivanju fizičko-hemijskih, hemijskih, teksturalnih, morfoloških, spektralnih i drugih karakteristika sintetisanih sorbenata, optimizaciji ključnih fizičkih i hemijskih parametara procesa sorpcionog uklanjanja ispitivanih polutanata iz vode biosorbentom i aktivnim ugljem, kao i definisanju sorpcione ravnoteže, prirode sorpcije i mehanizama sorpcionog procesa, matematičkom modelovanju kinetike, ravnoteže i termodinamike sorpcije na bazi eksperimentalnih podataka po jednog sorpcionog sistema svakog ispitivanog sorbenta (ccLVB/Ni(II) i LVC/ranitidin).

Na osnovu predmeta i ciljeva doktorske disertacije, predviđeni su sledeći program i metodologija istraživanja:

- mehanička i fizičko-hemijska priprema kore biljke *L. vulgaris* u cilju dobijanja prekursora za sintezu sorbenata, hemijska modifikacija prekursora tretmanom koncentrovanom sulfatnom kiselinom (proces nazvan „hladna karbonizacija“) u cilju sinteze biosorbenta sa povećanim udelom jonizovanih funkcionalnih grupa, označenog kao ccLVB (engleski: „cold carbonized“ *L. vulgaris* biosorbent),
- termička modifikacija prekursora karbonizacijom i aktivacijom vodenom parom na povišenoj temperaturi, u cilju dobijanja aktivnog uglja velike specifične površine i poroznosti, označenog kao LVC (engleski: *L. vulgaris* carbon),

- određivanje opštih fizičkih, hemijskih i acido-baznih svojstava sorbenata, karakteristika površine sorbenata (specifična površina, poroznost, morfologija površine) kao i elementarnog sastava površine sorbenata i funkcionalnih grupa,
- primena ccLVB za uklanjanje Ni(II) jona i metilenskog plavog (MP) iz vode i aktivnog uglja LVC za uklanjanje ranitidina i 2,4-dihlorfenoksi sirćetne kiseline (2,4-D),
- analiza uticaja parametara sorpcionog procesa: kontaktnog vremena, inicijalne koncentracije sorbata, pH, temperature, doze sorbenta i brzine mešanja na efikasnost uklanjanja iz vode,
- modelovanje kinetike sorpcionih procesa, na primeru uklanjanja Ni(II) jona pomoću ccLVB, odnosno ranitidina pomoću LVC, u cilju određivanja mehanizma sorpcije i potencijalnog stadijuma koji određuje brzinu sorpcionog procesa,
- određivanje sorpcionih izoterma, na sistemima ccLVB/Ni(II) i LVC/ranitidin, radi definisanja: raspodele sorbata između sorbenta i vodenog rastvora u ravnotežnom stanju, stanja površine sorbenata, sorpcionog kapaciteta, prirode veze između sorbata i sorbenata i
- definisanje termodinamičkih parametara sistema ccLVB/Ni(II) i LVC/ranitidin, koji daju detaljne informacije o energetskim promenama koje se dešavaju tokom procesa sorpcije, verovatnoći odvijanja procesa i uticaju temperature na smer odvijanja sorpcionog procesa.

4 Teorijski deo

4.1 ZAGAĐENJE VODA NEORGANSKIM I ORGANSKIM POLUTANTIMA

Kao rezultat nekontrolisanog ispuštanja, prethodno nedovoljno prečišćenih, otpadnih voda različitog porekla i osobina u prirodne vode, dolazi do niza fizičko-hemijskih promena. Ovo se odnosi na promenu boje, prozračnosti, pojavu neprijatnog mirisa i ukusa, pH, tvrdoću, trovanje vodenih organizama, kao i uopšte uticaj na biljni i životinjski svet u vodi (Gaćeša i Klačnja, 1994).

4.1.1 Teški metali kao polutanti prirodnih i otpadnih voda

Prisustvo jona metala, njihova raspodela i migracija u vodi zavisi od niza faktora poput: hemijske prirode jona metala, uslova sredine, oblika u kome se jon metala nalazi, prisustva kompleksirajućih agenasa itd. Treba imati u vidu i uticaj niza hemijskih procesa, poput: koagulacije, sorpcije, koprecipitacije (koji utiču na sniženje koncentracije jona metala u vodi) i procesa poput desorpcije, jonske izmene, rastvaranja hidroksida, rastvaranja karbonata itd. (koji mogu da dovedu do povećanja koncentracije jona metala u vodi). Rastvorljivost metala u prirodnim vodama diktira nekoliko faktora: pH, tip i koncentracija liganada i helatnih agenasa, oksidaciono stanje komponenti minerala i redoks potencijal sredine (Gaćeša i Klačnja, 1994; Patterson, 1975).

Između jona metala i drugih rastvorenih organskih i neorganskih materija prisutnih u vodenoj sredini mogu se javiti interakcije tipa hidrolize, precipitacije, kao i kompleksiranja jona metala. Dakle, metali u vodi mogu postojati u obliku slobodnih jona okruženih molekulima vode (hidratirani joni), ili u obliku kompleksa sa organskim i neorganskim ligandima, koji zamenjuju koordinativno vezane molekule vode. Neki od liganada koji grade komplekse sa jonima metala u prirodnim vodama su: OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HS^- , S^{2-} , Si(OH)_4 , Cl^- , F^- , NH_3 i anjoni organskih kiselina (Filipović i Lipanović, 1991; Snoeynik i Jenkins, 1980).

Joni metala stupaju u reakciju sa neorganskim i organskim kompleksirajućim agensima prisutnim u vodi. To mogu biti rastvoreni ligandi složenog sastava (monodentatni i polidentatni-helati), anjoni ili neutralni molekuli, koji grade koordinativne veze i komplekse sa jonima metala. Pritom, mogu nastati rastvorni i nerastvorni kompleksi, zavisno od koncentracije jona metala i liganda, kao i pH sredine. Organske polidentatne ligande čine huminske i fulvinske kiseline sa velikim brojem funkcionalnih grupa, od kojih su za kompleksiranje najznačajnije: karboksilne, fenolne, tiolne i amino funkcionalne grupe. U

prirodnom vodenom sistemu joni metala se mogu javiti u rastvorenom ($<1 \mu\text{m}$), koloidnom ($1\text{--}100 \mu\text{m}$) i suspendovanom obliku ($>100 \mu\text{m}$) (Snoeynik i Jenkins, 1980).

Nikal

Jedan od teških metala koji se najčešće može naći u otpadnim i prirodnim vodama kao posledica antropogenog zagađenja je nikal. Ovaj metal je srebrnasto bele boje, umereno tvrd, žilav i teško topljiv. Nikal se može polirati do visokog sjaja. Na sobnoj temperaturi metal je slabo feromagnetičan, a tu osobinu zadržava do $340 \text{ }^\circ\text{C}$. Prilično je otporan prema koroziji u različitim sredinama. Na sobnoj temperaturi nikal tamni na vazduhu vrlo sporo, ali jakim zagrevanjem dolazi do ubrzane oksidacije i nastaje nikal(II)-oksid. Otporan je na vodu i na baze sve do temperature od gotovo $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrlo sporo se rastvara u kiselinama koje nemaju oksidaciono dejstvo, dok se u razblaženim kiselinama sa jakim oksidacionim dejstvom rastvara veoma brzo. Najveći broj jedinjenja nikla pripada stepenu oksidacije +2, dok jedinjenja sa stepenom oksidacije +3 ima malo i prilično su nestabilna.

Tabela 4.1 Fizičke i hemijske karakteristike nikla

Simbol	Ni
Atomski broj	28
Grupa, perioda, orbitala	10, 4, d
Gustina	$8,908 \text{ g cm}^{-3}$
Atomska masa	58,969
Elektronska konfiguracija	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$
Temperatura topljenja	$1455 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura isparavanja	$2913 \text{ }^\circ\text{C}$
Jonski radijus Ni^{2+}	69 pm
Konstante stabilnosti kompleksa	
Amonijak	$\log K_4, 7,96$
OH^-	$\log K_3, 11,33$
Pirofosfatni anjon	$\log K_2, 7,40$
Citratni anjon	$\log K_1, 14,30$
Glicin	$\log K_3, 15,20$
Oksalatni anjon	$\log K_3, 8,50$
Salicilni anjon	$\log K_2, 11,75$

Nikal gradi okside i soli, koje daju zelene rastvore u vodi. Gradi stabilne komplekse sa velikim brojem liganada, a konstante stabilnosti nekih od njih su date u tabeli 4.1. Takođe, nikal ima prilično mali jonski radijus u oksidacionom stanju +2, zbog čega ga karakteriše dobra jonska pokretljivost (Cotton i Wilkinson, 1972; Filipović i Lipanović, 1991).

Nikal u prisustvu razblažene nitratne kiseline daje rastvornu so i azot monoksid:



Dodatkom baze rastvoru Ni^{2+} jona taloži se nikal(II)-hidroksid:



U kompleksnim jedinjenjima nikal se nalazi u stepenu oksidacije 0 i +2, mada može da se nađe i ograničen broj slučajeva sa stepenom oksidacije +1, +3 i +4. Kompleksna jedinjenja nikla(I) su retka i nedovoljno proučena. Najveći broj kompleksnih jedinjenja nikla pripada stepenu oksidacije +2 (tabela 4.1). Ovi kompleksi mogu imati oktaedarsku, tetraedarsku i kvadratnu strukturu. Oktaedarski i tetraedarski kompleksi su visokospinski i vrlo su nestabilni. Kvadratni kompleksi nikla(II) su dijamagnetici i vrlo su stabilni (Cotton i Wilkinson, 1972; Filipović i Lipanović, 1991; Housecroft i Sharpe, 2012).

Nikal je zastupljen u zemljinoj kori u količini od oko 80 ppm, u obliku minerala koji skoro obavezno sadrže i kobalt: milerita, garsdorfit i garnierita. Čist nikal se nalazi u nekim meteoritima. Najvažnije svetsko nalazište se nalazi u Sadberiju u Kanadi. U našem okruženju nalazišta rude nikla postoje na Golešu kod Lipljana i u području planine Rudnika u Šumadiji.

Nikal u prahu se koristi kao katalizator u mnogim reakcijama u industriji, kao što je proizvodnja margarina (očvršćavanje ulja). Dodaje se mnogim legurama gvožđa i drugih metala jer povećava njihovu otpornost na koroziju, kao i mehaničku otpornost. Više od tri četvrtine proizvedenog nikla upotrebljava se za izradu različitih legura od kojih je najvažnija nerđajući čelik (Filipović i Lipanović, 1991; Housecroft i Sharpe, 2012). Jedna od najpoznatijih i najširih primena nikla je za proizvodnju Ni-Cd baterija i akumulatora, koji se danas masovno koriste. Ove baterije raspolažu velikim električnim kapacitetom i imaju mogućnost velikog broja ciklusa punjenja i pražnjenja (Filipović i Lipanović, 1991).

Druga značajnija primena je za nanošenje galvanskih i hemijskih prevlaka nikla na brojne metale i legure. Ova primena je široko rasprostranjena u svetu. U ekološkom smislu, veliki problem kod svih pogona za nanošenje prevlaka nikla predstavljaju otpadne vode, koje su po pravilu izuzetno kisele. Ove vode se mogu uspešno tretirati na razne načine u postrojenjima za prečišćavanje, poznatim postupcima. Treća veća primena nikla je za izradu nakita, tzv. bižuterije. Međutim, u poslednje vreme ova primena nikla postaje problematična, zbog sve češće pojave alergije na nikal iz nakita (ATSDR, 2005).

Od posebnog značaja za uticaj na životnu sredinu je prisustvo nikla u zemljištu i vodi. Sadržaj nikla u zemljištu varira zavisno od vrste zemljišta, a prosečan sadržaj iznosi 40 mg kg⁻¹. Dva najveća izvora nikla u zemljištu su matični supstrat i čovek, odnosno antropogeno poreklo. Čovek, nepravilnim odlaganjem različitih proizvoda koji sadrže nikal,

povećava sadržaj ovog metala u zemljištu. Kada se nađe u biljci, nikal ima dobru pokretljivost kako u ksilemu tako i u floemu, a u značajnoj količini se nakuplja u plodovima i semenu. Visoke koncentracije nikla u zemljištu mogu izazvati određena oboljenja kod biljaka, a korišćenje ovakvih biljaka u ishrani ljudi i životinja može prouzrokovati pojavu malignih i drugih oboljenja, kao rezultat inhibicije nekih enzima i poremećaja u radu imunološkog sistema (Acharya i sar., 2009; Dalmacija i Agbaba, 2006; WHO, 2007).

Pored evidentnog toksičnog delovanja, nikal je mikroelement prisutan u mnogim enzimima ljudi i životinja. Dnevne potrebe za ovim metalom iznose oko 0,3 mg. Za životinje nikal je u malim koncentracijama esencijalan, ali u koncentracijama većim od tolerantnih može da ispolji svoje kancerogeno dejstvo (Kawanishi i sar., 2002). Obzirom na veliki broj izvora ekspozicije niklu, iznenađujuće je mali broj podataka o toksičnim efektima ovog metala na žive organizme. Čovek može biti izložen visokim koncentracijama nikla dermalnim putem (nakit, novčići), inhalacijom, putem hrane i vode za piće, pri čemu dolazi do ispoljavanja efekata kao što su: dermatitis, astma i bronhitis, srčani problemi i pojava raka. Oblici nikla koji su kancerogeni i čine prvu grupu karcinogena su: Ni_2S_3 , NiSO_4 , NiO , nikal hidroksid, a drugu grupu čini metalni nikal. Nikal oštećuje DNK u prisustvu H_2O_2 direktnim i indirektnim putem (oksidativna DNK razgradnja), pri čemu dolazi do inicijacije kancerogeneze. Od brojnih jedinjenja nikla najopasniji je Ni_2S_3 , budući da pokazuje izuzetnu kancerogenu aktivnost. Visoke koncentracije rastvornih oblika nikla, takođe su odgovorne za ispoljavanje kancerogenih osobina (Crosby, 1998; WHO, 2007).

Nikal se u vodi nalazi u vidu Ni^{2+} jona. MDK za vodu za piće iznosi $0,02 \text{ mg dm}^{-3}$. Povećan sadržaj nikla u vodi može izazvati oboljenja bubrega kod čoveka. Najupečatljiviji primer je fenomen endemske nefropatije, koja postepeno napreduje ka bubrežnoj insuficijenciji. Javlja se pored reka Kolubare, Drine, Save i Morave u Srbiji, reke Iskar u Bugarskoj i pritoka Dunava u Rumuniji, pri čemu su ova područja međusobno udaljena manje od 100 km. Bolest se uglavnom javlja kod poljoprivrednika, pri čemu se klinički ispoljava između 40 i 60 godina, najčešće kod žena. Ovu bolest često prate tumori mokraćnih puteva. Studija autora Rajeshwar i Ibanez (1997) potvrđuje da je uzročnik ove bolesti nikal, pa je očekivano da se zbog konfiguracije terena i međusobne blizine nalazišta, nikal pojavljuje u značajnijim koncentracijama i u vodi za piće (ATSDR, 2005; Filipović i Lipanović, 1991; WHO, 2007).

4.1.2 Organski polutanti u prirodnim i otpadnim vodama

Kontaminacija hidrosfere organskim jedinjenjima je u stalnom porastu, što se ne odnosi samo na kvantitet zagađenja ovim jedinjenjima, već i na njihovu sve veću raznolikost i brojna štetna dejstva. Organski polutanti su prisutni kako u podzemnim, tako i u površinskim vodama. Organski polutanti prirodnih voda dolaze iz tla i sedimenata, kao proizvodi biotičkih aktivnosti biljnih i životinjskih organizama koji žive u vodi. Što se tiče veštačkih organskih

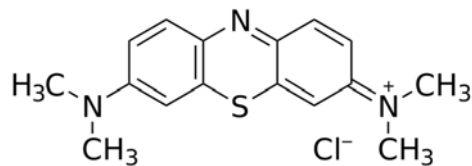
polutanata, na prvom mestu je odgovorna industrijska aktivnost ljudskog društva. U okviru tog otpada mogu da se nađu supstance koje su biorazgradive ili su hemijski i biohemijski postojeane i mogu biti nakupljene u hidrosferi (Pfafflin i Ziegler, 2006; WEF, 2008).

U vodama za piće organske materije su prisutne u desetim delovima mg dm⁻³. Njihova količina u površinskim vodama iznosi nekoliko mg dm⁻³, dok se u zagađenim industrijskim otpadnim vodama koncentracija organskih polutanata izražava u g dm⁻³. U površinskim vodama se može naći od 100–1000 različitih organskih jedinjenja. Organske supstance primarno utiču na kvalitet i osobine prirodnih voda. Neke organske supstance su toksične i mogu imati kancerogene, mutagene i teratogene efekte. Druge organske supstance, iako netoksične, mogu veoma negativno uticati na balans kiseonika u prirodnim vodama. Imajući u vidu veoma veliki broj organskih supstanci prisutnih u vodi, neophodno je identifikovati one koje su rezistentne sa hemijskog i bioloskog aspekta. Sa aspekta biotransformacije, neophodno je upoznati mogućnost biorazgradivosti tih supstanci, kao i njihovih metabolita. Imajući u vidu mnoštvo organskih supstanci koje se pojavljuju u vodi, čiji se broj povećava sa biotransformacijom, jasno je da je evaluacija stanja ovako velikog broja specifičnih supstanci praktično nemoguća. Samo u nekim slučajevima je ponašanje organskih supstanci kompletno i precizno proučeno (Rashed, 2013; Suffet i Malaiyandi, 1987).

MP

MP (slika 4.1) je heterociklično aromatično jedinjenje sa molekulskom formulom C₁₆H₁₈N₃SCl, i pripada grupi katjonskih fenotiazinskih boja. Na sobnoj temperaturi je čvrst, zeleni prah sa svetlucavim odsjajem, koji kada se rastvori u vodi lako disosuje na MP katjon i Cl⁻ jon, dajući tamno plavu boju rastvora (Miclescu i Wiklund, 2010).

MP se dobija tretiranjem dimetilanilina solima nitritne kiseline. Prvo nastaje *p*-aminodimetilanilin, koji se dalje oksiduje u kiseloj sredini sa drugim molekulom dimetilanilina uz simultano uvođenje tiosulfonske grupe. Oksidacijom tiosulfonske kiseline dolazi do zatvaranja prstena i formiranja molekula boje (Fierz-David i Blangey, 1949).



Slika 4.1 Strukturna formula boje MP

MP se koristi za bojenje papira, platna i svile i u slikarstvu. Takođe se koristi u štamparskoj industriji, a u hemiji kao redoks indikator. Jedna od važnih primena ove boje u

naučnim istraživanjima je za teksturalnu karakterizaciju poroznih materijala. Ispitivanje sorpcije MP na biosorbentima, aktivnim ugljevima, glinama, oksidnim kompozitima i drugim poroznim materijalima, pod definisanim uslovima, obezbeđuje grub uvid u stepen poroznosti ovih materijala i njihove opšte sorpcione osobine.

MP se koristi u medicini kao vodeni ili alkoholni rastvor. Apsorpcija MP odvija se preko gastrointestinalnog trakta. U tkivima se može redukovati u leuko formu (leucomethylene blue – LMB). U ovom obliku, koji je bezbojan, izlučuje se uglavnom putem urina. Ponovo oksidovan u organizmu, u vidu MP, daje plavo prebojen urin i feces. Kod bolesnika sa klinički očuvanom renalnom funkcijom MP se pojavljuje u urinu već nakon nekoliko minuta od intravenske aplikacije. MP se primenjuje kod bolesnika sa methemoglobinemijom, kod kojih terapijska doza MP smanjuje nivo methemoglobina u crvenim krvnim zrnima. U slučaju trovanja nitritima brza intravenska injekcija MP predstavlja antidot. Transfuziolozi primenjuju MB za inaktivaciju virusa u sveže zamrznutoj plazmi (Clifton i Leiken, 2003).

Akutno izlaganje čoveka većim dozama ovog jedinjenja može dovesti do ubrzanog rada srca, hipertenzije, znojenja, bola u grudima, konfuzije, mučnine, povraćanja, vrtoglavice, cijanoze, žutice i nekroze tkiva. U kontaktu sa kožom nisu uočena značajna negativna dejstva, a u kontaktu sa očima može doći do iritacije oka. Nisu poznata dejstva dugotrajnog izlaganja čoveka MP (Hameed i sar., 2007).

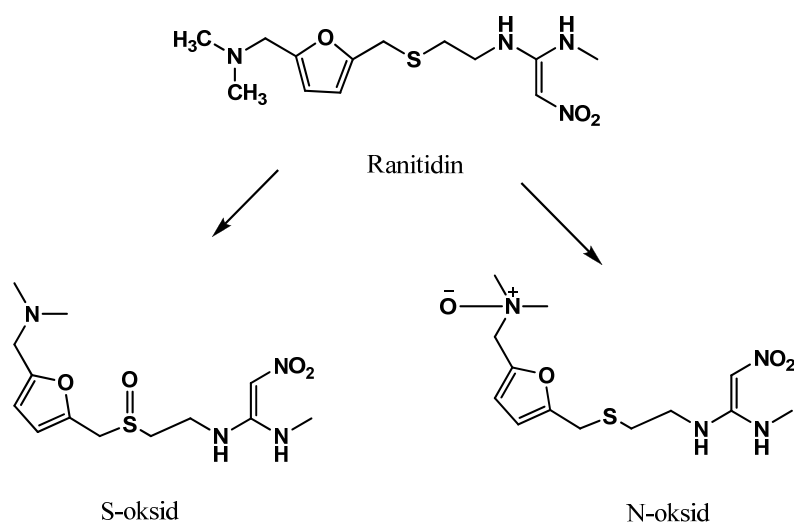
4.1.2.1 Lekovi i njihovi metaboliti

Mnogi lekovi, kao i njihovi metaboliti, odnosno transformacioni proizvodi, se ne eliminišu potpuno u tretmanima otpadnih voda i mogu trenutno ili trajno zagaditi vodu za piće. Na osnovu mnogobrojnih istraživanja prisustvo lekova u komunalnim otpadnim vodama nije zabrinjavajuće u onoj meri kao prisustvo lekova u površinskim i podzemnim vodama. Postoje podaci o pojavi nekoliko stotina lekova kako u komunalnim otpadnim vodama, tako i u površinskim i podzemnim vodama. Aktivne komponente mnogih lekova detektovane su u pijaćim vodama širom sveta, pa čak i na Artiku (Kallenborn i sar., 2008). Istraživanja sprovedena u različitim zemljama potvrdila su prisustvo lekova u površinskim i komunalnim otpadnim vodama u opsegu koncentracija od nekoliko ng dm^{-3} do nekoliko $\mu\text{g dm}^{-3}$. Metaboliti lekova, odnosno njihovo prisustvo u životnoj sredini je od suštinskog značaja za praćenje degradacije lekova. Ipak se vrlo malo zna o pojavi, sudbini i aktivnosti metabolita lekova u životnoj sredini (Miao i sar., 2005). Metaboliti uglavnom imaju veći negativan uticaj na žive organizme u odnosu na polazno jedinjenje.

Mnogim postupcima se mogu ukloniti lekovi iz otpadnih, površinskih i podzemnih voda, kao i iz zemljišta. Dominantne tehnike su sorpcija i biodegradacija, pri čemu fotodegradacija i hidroliza, takođe imaju veliki značaj. Postoje pretpostavke da su u postrojenjima za preradu otpadnih voda, za većinu biodegradacionih procesa lekova odgovorne bakterije.

Ranitidin

Ranitidin (E-N-(2-((dimetilaminometil)-furan-2-2-il)metilitio)etil)-N'-metil-2-nitroetan - 1,1-diamin) je lek koji pripada grupi antiulkusnih preparata, poznatih kao blokatori histaminskih H₂ receptora. Ranitidin se koristi za sprečavanje efekta hemijskog delovanja histamina na želudac i tako smanjuje lučenje hlorovodonične kiseline. Koristi se za lečenje ulkusa želuca i dvanaestopalačnog creva. Što se tiče njegovog metabolizma, u jetri dolazi do razgradnje od 30 % do 70 % na ranitidin N-oksida, ranitidin S-oksida i N-desmetil ranitidina, koji čine oko 4 %, 1 % i 1 % od doze (Martin i sar., 1981). Oko 30 % ranitidina se izlučuje preko urina u potpuno nepromenjenom obliku posle korišćenja. Na slici 2.2. je predstavljena njegova struktura i struktura njegovih metabolita.



Slika 4.2 Struktura ranitidina i njegovih metabolita

Zbog svoje velike upotrebe u humanoj medicini ranitidin spada u lekove sa visokim sadržajem u životnoj sredini i zahteva vrlo ozbiljno praćenje i sprovođenje ekotoksikoloških testova (Besse i Garric, 2008). Njegovo prisustvo je registrovano u Evropi i Americi, kako u površinskim tako i u otpadnim vodama (Castiglioni i sar., 2006; Conley i sar., 2008; Gros i sar., 2007; Kolpin i sar., 2002), kao i u sedimentima (Zuccato i sar. 2000). Istraživanja, koja su rađena u Italiji, govore da je srednja vrednost koncentracije ranitidina u efluentima sistema za prečišćavanje otpadnih voda bila 288,2 ng dm⁻³, a u površinskim vodama u Severnoj Italiji iznosila 4 ng dm⁻³ (Zuccato i sar., 2006). U Španiji, u slivu reke Ebro, ranitidin je prisutan u koncentraciji od 109 ng dm⁻³ (López-Serna i sar., 2011).

U toku letnjih meseci vreme poluživota ranitidina iznosi oko 70 min, dok je očekivano vreme poluživota tokom zime oko 6 h. Isidori i sar. (2009) su potvrdili prisustvo dva

proizvoda fototransformacije ranitidina pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja i sprovedi testove hronične i akutne toksičnosti, kao i tzv. SOS Chromotest i Ames test u cilju određivanja njihove genotoksičnosti. Addamo i sar. (2005) su postigli stepen uklanjanja ranitidina od oko 80 % u prisustvu komercijalnog fotokatalizatora TiO₂ (Degussa P25), pod dejstvom zračenja živinih lampi srednjeg pritiska, dok je mineralizacija u ovom slučaju izostala. Istraživanje Rivasa i sar. (2009) imalo je za cilj optimizaciju parametara, kao što su pH, doza ozona, početne koncentracija ranitidina i prisustvo slobodnih radikala, pri kojima se odvija ozonizacija ranitidina.

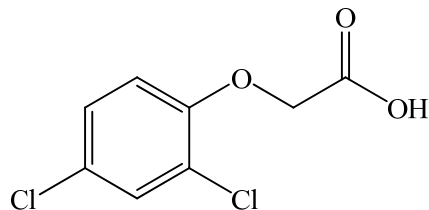
4.1.2.2 Pesticidi i njihove opšte karakteristike

Pesticidi su jedinjenja koja se primenjuju u poljoprivredi kao biološki aktivne supstance, a služe za sprečavanje delovanja bioloških agenasa, kao što su insekti, glodari, prouzrokovajući biljnih bolest, nepoželjne biljne vrste (korovi) i dr. Osim njihovog korisnog dejstva javlja se i štetno delovanje, koje može dovesti do nepovoljnog uticaja na životnu sredinu. Prisustvo pesticida u životnoj sredini može ugroziti kako površinske tako i podzemne vode, rast i razvoj svih vrsta biljaka, organizama prisutnih u zemljištu, a mogu štetno uticati i na sisare i ptice. Pored zagađivanja hrane i vode pesticidi mogu dovesti biološke agense do stadijuma potpune rezistentnosti na njihovo delovanje. Jedan od najznačajnijih faktora za njihovo toksično delovanje u prirodi je transport ovih jedinjenja i njihovih degradacionih proizvoda u životnoj sredini. Mnoge studije su se bavile detekcijom pesticida i njihovih degradacionih proizvoda u zemljištu (Hildebrandt i sar., 2009; Jiang i sar., 2009; Kumar i sar., 2006; Loague i sar., 2006), vazduhu (Buehler i sar., 2004; Goel i sar., 2005), vodi (Di Corcia i sar., 2000; Fetcho i sar., 2005; Harman-Kuster i sar., 2008), kao i negativnim uticajem na brojne organizme i ekosistem (Margni i sar., 2002; Schulz 2004).

Transformacija i degradacija pesticida, nakon njihovog dolaska u životnu sredinu, vrši se pod uticajem hemijskih, bioloških i mikrobioloških agenasa. Ovakve promene ne podrazumevaju potpuni nestanak pesticida u životnoj sredini, već samo dolazi do smanjenja njihove koncentracije (Đurović, 2011). Sa druge strane, degradacija pod uticajem navedenih agenasa najčešće dovodi do formiranja potpuno bezopasnih jedinjenja. Na žalost, u nekim slučajevima može da dođe do građenja međuproizvoda koji imaju veći toksični efekat od polazne supstance (Aksu, 2005).

2,4-D

2,4-D je selektivni, sistematični (translokacioni) herbicid, koji se koristi za suzbijanje jednogodišnjih i višegodišnjih širokolisnih korova. Razvijen je 1940. godine, ali je i dalje u širokoj upotrebi. 2,4-D se može naći u proizvodima za negu pšenice, kukuruza, travnjaka, koristi se za tretman korova pored saobraćajnica, i jedan je od najčešće korišćenih herbicida u svetu (Hodgson, 2004). Proizvodi se u obliku granula, emulzija, rastvorljivih koncentrata i u obliku čvrste supstance. Na slici 2.3. prikazana je strukturna formula 2,4-D.



Slika 4.3 Struktura 2,4-D

2,4-D je veoma toksičan za ribe i druge vodene organizme. U vodenoj sredini vreme poluživota ovog herbicida varira od 15 do 45 dana, zavisno od uslova, dok u sedimentima može opstati više meseci. Bez obzira na relativno kratko vreme poluživota, 2,4-D je registrovan u podzemnim vodama u najmanje pet područja u Kanadi (Howard, 1993) i u površinskim vodama širom SAD, mada u niskim koncentracijama. Kod biljaka, 2,4-D ulazi u meristemske ćelije svih delova biljke. Svojim prisustvom povećava plastičnost ćelijskih zidova i količinu proteina koju sintetišu. Ovo dovodi do oštećenja pojedinih tkiva biljke i konačno do njene smrti.

Izlaganje čoveka herbicidu 2,4-D podrazumeva gutanje, udisanje, apsorpciju preko kože, kao i kontakt preko očiju. Nakon apsorpcije u telu nema značajnog akumuliranja. Mali procenat se transformiše u 2,4-D konjugat sa šećerima ili amino kiselinama, dok se ostatak izlučuje u periodu od nekoliko dana uglavnom putem urina (Vogue i sar., 2004). Ima negativan uticaj na endokrini sistem (posebno štitastu žlezdu i gonade), kao i na imuni sistem (Howard, 1993; Williams i sar., 2000). Kancerogeni efekti se javljaju samo pri vrlo visokim dozama ovog herbicida. 2,4-D pokazuje toksičnost i za centralni nervni sistem, dajući simptome kao što su nekoordinacija, letargija, tupost i koma. Izaziva iritaciju respiratornog sistema: otežano disanje, kašalj, vrtoglavicu (Williams i sar., 2000).

4.2 PREČIŠĆAVANJE PRIRODNIH I OTPADNIH VODA

Moderne tehnologije prerade vode podrazumevaju značajnu zastupljenost savremenih postupaka zasnovanih na fizičkim operacijama i procesima, gde spadaju mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reversna osmoza. Takođe su sve aktuelniji postupci za prečišćavanje voda poput primene UV zračenja, elektrohemijskih metoda (elektrokoagulacija, elektrooksidacija, elektroliza, elektrodijaliza), primena γ i x zraka, kao i različitih procesa sorpcije (Baruth, 2005).

Nekoliko faktora određuje tehničku i ekonomsku opravdanost primene svake pojedinačne tehnike za uklanjanje različitih polutanata iz vode (Spellman, 2003):

- tip polutanta,
- hemijski i fizički sastav vode,
- troškovi doziranja potrebnih hemikalija,
- troškovi poslovanja (energija i materijal),
- uticaj na okolinu i troškovi rukovanja potencijalno generisanim otpadom proizvoda.

Generalno, svaka tehnika ima svoja ograničenja, zbog čega upotreba jednog pojedinačnog procesa često ne može biti dovoljna da bi se postiglo uklanjanje svih polutanata prisutnih u vodi. Strategija prečišćavanja vode sastoji se uglavnom od kombinacije više različitih tehnika (Gaćeša i Klašnja, 1994).

Postupak koagulacije i flokulacije se zasniva na primeni hemikalija, kao što su: kreč, soli gvožđa i aluminijuma i organski polimeri (akrilamidi), radi stvaranja flokula i njihovog izdvajanja taloženjem, filtracijom ili flotacijom (Masters, 1991). Nedostaci ovog načina tretiranja vode su velika potrošnja taložnih reagenasa i stvaranje znatne količine mulja, koji sadrži toksične sastojke i zahteva bezbedno odlaganje na deponijama (Gaćeša i Klašnja, 1994).

Reversna osmoza se zasniva na primeni polupropustljivih membrana koje imaju sposobnost razdvajanja jona i molekula manjih od 0,001 μm . Pod uticajem pritiska, kroz membranu prolazi čista voda, kao proizvod, a koncentrovani rastvor komponenata smeše ostaje. Stepenn prečišćavanja vode, ekonomičnost, kapacitet i namena postrojenja zavise od kvaliteta membrane i radnog pritiska. Problem kod ove metode predstavlja konstrukcija postrojenja i membrane koja može da izdrži visoke razlike pritiska, a da se pritom zadrži permeabilnost. Efikasnost uklanjanja polutanata reversnom osmozom iznosi 94 – 98 %, ali je ona skup postupak (Hills, 2000).

Elektrodijaliza se obično primenjuje kao prva faza demineralizacije vode, kojom se ona priprema za kasniju jonsku izmenu ili druge tehnike demineralizacije. Princip ove metode zasniva se na izdvajanju jonskih komponenata iz vode uz pomoć polupropustljivih jon-selektivnih membrana (Rorrer, 1998). Migracija katjona i anjona prema odgovarajućim elektrodama odvija se delovanjem jednosmerne struje. Glavni nedostatak ove metode je

smanjenje propustljivosti membrana zbog izdvajanja hidroksida metala, kao i stvaranje velike količine koncentrata.

Jonska izmena je reverzibilni proces između jona vezanih za čvrstu fazu i jona u tečnoj fazi. Kod jonske izmene dolazi do uklanjanja nepoželjnih jona metala rastvorenih u vodenoj fazi njihovom izmenom sa drugim jonima vezanim za čvrsti nosač, kao što je sintetička smola (Neagu i sar., 2003). Joni teških metala imaju jak afinitet vezivanja za funkcionalne grupe sintetičke smole, pa dolazi do zamene ovih jona sa jonima alkalnih metala koji imaju slabiji afinitet. Međutim, ovaj proces ima nedostatke s obzirom na činjenicu da ima visoku cenu i zahteva izvesni predtretman.

Ako su tlo, sediment ili voda zagađeni teškim metalima ili sličnim jonizovanim polutantima, moguće je uz pomoć biljaka i biljnih sistema izvršiti prečišćavanje postupkom koji se naziva fitoremedijacija (Marques i sar., 2009). Ovaj proces prečišćavanja je u ekološkom smislu veoma pogodan, ali je spor i uklanjanje polutanata traje dugo.

Procesi sorpcije se mogu koristiti za uklanjanje najrazličitijih zagađujućih materija iz pitkih, prirodnih i otpadnih voda. U skladu sa prirodom polutanta (nepolarni, polarni, jonizovani) primenjuju se različiti sorbenti, kao što su: zeoliti, biosorbenti i aktivni ugljevi (AC) (Volesky, 2003).

4.2.1 Procesi sorpcije

Između površine čvrste faze i okolne sredine (tečna ili gasovita) se odvijaju određene interakcije, formirajući specifično energetska polja – složenu oblast sila određenog porekla i jačine, koje se na površini manifestuju kao težnja čvrstog tela da privlači i zadržava čestice iz susedne fluidne faze. Pri kontaktu ovih dveju faza, koncentracija čestica na površini čvrste faze raste, a ovaj proces je poznat pod terminom sorpcija. Supstanca koja se sorbuje iz tečnosti ili gasova na čvrstu površinu zove se sorbat, a supstanca za koju se vezuje sorbat naziva se sorbent. Kada se sorpcija odvija samo na graničnoj površini dodira faza naziva se adsorpcija, dok se sorpcija u čitavoj zapremini naziva apsorpcijom. Ako se pored sorpcije na površini sorbenta odvija i hemijska reakcija između sorbenta i sorbata, proces se naziva hemisorpcija.

Sorpcija je po pravilu spontan proces, što znači da je promena Gibsove (Gibbs) slobodne energije ovog procesa negativna. Čestice sorbata gube translacione stepene slobode, pa je i promena entropije uglavnom negativna. Imajući u vidu jednačinu za termodinamiku procesa:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.3)$$

i promena entalpije ΔH će biti negativna, odnosno proces će imati egzotermnu prirodu. Promene termodinamičkih parametara zavise od prirode procesa sorpcije (fizisorpcija, hemisorpcija, jonska izmena), tako da npr. promena entalpije može biti i pozitivna, odnosno proces endoterman. Na vrednosti termodinamičkih parametara utiču energetske promene svih

stadijuma sorpcije: difuzija čestica kroz rastvor, granični sloj i unutar čestica; dehidracija molekula; energija veze sorbent-sorbat. Zbog toga je ukupna promena entalpije i entropije sorpcije, suma promena entalpije i entropije svih karakterističnih stadijuma procesa.

Sorbat se vezuje na sorbent ukoliko na površini postoje odgovarajući aktivni centri, čiji je broj konačan. Broj mesta vezivanja na sorbentu koja su pokrivena sorbatom, u odnosu na ukupan broj, naziva se stepen pokrivenosti i obeležava se sa Q .

$$Q = \frac{\text{broj zauzetih mesta na sorbentu}}{\text{ukupan broj aktivnih mesta na sorbentu}} \quad (2.4)$$

Ako se sorpcija vrši samo do formiranja monomolekulskog sloja sorbata, onda će maksimalna količina sorbovane supstance odgovarati broju aktivnih mesta. Tada se stepen pokrivenosti može izraziti jednačinom:

$$Q = \frac{\text{količina sorbovane supstance}}{\text{maksimalno moguća količina sorbovane supstance}} \quad (2.5)$$

Parametri koji mogu uticati na proces sorpcije su: priroda strukture i površine sorbenta, veličina pora sorbenta, pH rastvora, temperatura, doza sorbenta, početna koncentracija sorbata, brzina mešanja.

4.2.1.1 Vrste sorpcije

Sorpcija predstavlja vezivanje između sorbenta i čestica sorbata. Jedna od najvažnijih karakteristika sorbenta je visoka poroznost, koja je posledica velike specifične površine sorbenta i prisustva pora. U zavisnosti od vrste interakcija koje se dešavaju na površini, sorpcija može biti fizička (fizisorpcija), hemijska (hemisorpcija) ili bazirana na jonskoj izmeni. Karakteristika fizisorpcije je pojava van der Valsovih sila, hemisorpcija je bazirana na uspostavljanju hemijskih veza, dok se jonska izmena odvija zamenom jona između rastvora i sorbenta. Razlika između fizisorpcije i hemisorpcije je suštinska. Fizisorpcija je proces reverzibilnog karaktera, baziran na slabim međumolekulskim silama, dok je hemisorpcija bazirana na jakoj hemijskoj vezi. Hemisorbovane čestice su vezane za aktivne centre na površini u monosloju, dok kod fizičke sorpcije često postoji više sorpcionih slojeva. Fizisorbovane čestice zadržavaju svoju početnu hemijsku strukturu, tako da se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno stanje (reverzibilan proces), dok se hemisorbovanim česticama dešava hemijska promena čime gube svoj hemijski identitet i ne mogu uvek da se vrate u rastvor desorpcijom. Jonska izmena se u energetskom smislu nalazi između prethodna dva mehanizma i bazirana je na elektrostatičkom privlačenju, koje je jače od međumolekulskih sila. Važna karakteristika ovog mehanizma sorpcije je i reverzibilnost procesa.

Energija hemisorpcije je istog reda veličine kao i prosečna hemijska veza i kreće se u rasponu od 80 do 400 kJ mol⁻¹. Energija fizisorpcije nije značajno veća od energije same kondenzacije sorbata (do 20 kJ mol⁻¹) (Guedidi i sar., 2014; Sag i Kutsal, 2000), dok se

energija jonske izmene nalazi približno između 20 i 80 kJ mol⁻¹. Kod hemisorpcije je zastupljen klasičan reakcioni put koji podrazumeva izvesnu energiju aktivacije. Stoga na nižim temperaturama sistemu može nedostajati energija da bi se ostvarila sorpcija. Fizisorpcija se ostvaruje relativno brzo, osim ako proces nije ograničen transportom mase (Rouquerol i sar., 2014; Voleski, 1995).

4.2.1.2 Biosorbenti

Biosorpcija se definiše kao sorpcioni proces u kome se određena biomasa, nativna ili hemijski modifikovana, koristi za sorbovanje rastvorenih materija. Mehanizam biosorpcije je složen proces, koji se može sastojati iz: hemijskog vezivanja, fizičke sorpcije, jonske izmene, kao i kompleksiranja, najčešće jona metala (Brady i Tobin, 1995; Volesky i Holan, 1995; Volesky, 2003). Vezivanje sorbata za površinu biosorbenta se odvija efikasnije u slučaju visokih početnih koncentracija u rastvoru, a proces uglavnom zahteva optimalnu pH vrednost, koja je jedan od najvažnijih parametara.

Hemijsko vezivanje u okviru biosorpcionog procesa podrazumeva formiranje kovalentne veze, gde dolazi do izmene elektrona između metala i funkcionalnih grupa – aktivnih centara, koje sadrže na primer azot, kiseonik ili sumpor. Fizička sorpcija se dešava kada dođe do vezivanja jona metala za površinu biosorbenta van der Valsovim silama ili se javlja dipol-dipol privlačenje. Najčešće su to mesta sa alkoholnim, fenolnim i amino grupama (Fomina i Gadd, 2014). Ovi procesi su nespecifični i reverzibilni (Sparks, 2002). Jonska izmena se odvija kada joni metala zamenjuju druge jone tokom sorpcionog procesa. Obično se vrši zamena vodoničnih jona, kao i jona alkalnih i zemnoalkalnih metala: natrijuma, kalijuma, kalcijuma, magnezijuma, kod sorbenata sa funkcionalnim grupama u vidu soli (Sud i sar., 2008; Volesky i Holan, 1995). Do elektrostatičke interakcije dolazi kada su joni metala i joni na površini sorbenta suprotno naelektrisani, pri čemu naelektrisanje površine biosorbenta u velikoj meri zavisi od pH rastvora. Kada rastvor ima slabo kiseo ili neutralan pH, hidroksilne i amino grupe su protonovane i dostupne za sorpciju anjona. Međutim, sa povećanjem pH vrednosti dolazi do povećanja gustine naelektrisanja, čime biosorbent postaje negativan i pogodan za sorpciju katjona.

Kompleksiranje, kao način vezivanja metala u procesu biosorpcije, odvija se preko pojedinačnih liganada ili preko više liganada, kada su u pitanju helatni kompleksi (Varma i sar., 2004). Kod gljiva kao biomaterijala dolazi do formiranja kompleksa preko fosfatnih i sulfhidrilnih grupa (Gadd, 2009).

Istraživanja govore da postoji veliki broj prirodnih i otpadnih materijala koji su pogodni za biosorbente. Pri izboru materijala za biosorpciju vodi se računa o njihovom izvoru, dostupnosti i troškovima prerade. Idealan biosorbent treba da bude dostupan u velikim količinama, da ima odgovarajuće fizičke i hemijske osobine i da se može lako obraditi do zrnaste forme (Volesky i Holan, 1995; Volesky, 2003).

4.2.1.3 Aktivni ugljevi (AC)

Aktivni ugljevi spadaju u anizotropne materijale. To znači da se njihove strukturne osobine menjaju u zavisnosti od pravca posmatranja, za razliku od kristalnih izomorfni materijala koji se odlikuju pravilnom građom u svim pravcima i kristalnom rešetkom ponovljivom u prostoru. Rendgenografskim ispitivanjima je utvrđeno da su osnovne jedinice građe aktivnih ugljeva nasumično raspoređeni mikrokristaliti, sastavljeni iz slojeva kondenzovanih heksagonalnih ugljeničnih prstenova (grafenski slojevi), slično grafitu. Slojevi su povezani slabim van der Valsovim vezama. Pritom su ugljenikovi prstenovi upakovani u heksagonalnu rešetku, a svaki sloj je polinuklearna aromatična jedinica. Tri od četiri ugljenikova elektrona učestvuju u izgradnji σ veze sa susednim ugljenikovim atomima rešetke, dok je četvrti elektron delokalizovan u π elektronskoj matrici, čime svaka veza dobija i delimično nezasićen karakter. Elektron spinskom rezonancom je dokazano prisustvo slobodnih radikala i nesparenih elektrona.

Aktivni ugljevi koji su dobijeni na nižim temperaturama (200 – 400 °C) spadaju u L-tip aktivnih ugljeva, koji uglavnom imaju kisele funkcionalne grupe na površini i snižavaju pH vrednost vodenih rastvora. Oni dobro sorbuju bazne molekule, hidrofилni su i imaju negativni ceta potencijal. Aktivni ugljevi koji su aktivirani na višim temperaturama (800 – 1000°C) spadaju u H-tip aktivnih ugljeva, imaju bazne funkcionalne grupe, a u reakciji sa vodom povećavaju pH vrednost. Oni uglavnom dobro sorbuju kisela jedinjenja i imaju pozitivni ceta potencijal. Međutim, hlađenjem aktivnih ugljeva H-tipa u kontaktu sa vazduhom menja se njihov ceta potencijal ka negativnim vrednostima. Komercijalni aktivni ugljevi koji se najčešće koriste u rutinskim tretmanima, dobijeni su na temperaturama od 500 do 900 °C i imaju amfoterni karakter (Chiang i sar., 2002; Holmes, 1991).

Bilo koji čvrsti materijal koji ima visok sadržaj ugljenika se može koristiti kao prekursor za dobijanje aktivnih ugljeva. Ovde spadaju: drvo i otpaci njegove prerade, različiti izvori ligno-celuloznog sastava (kora i seme biljaka), treset, kokosova ljuska, lignit i kameni uglj. Piroliza ligno-celuloznog materijala je složen proces u kome nastaje veliki broj proizvoda koji se mogu klasifikovati kao katran, isparljive tečnosti, gasovi i čvrsti ugljenični ostatak (Holmes, 1991; Smišek i Cerný, 1970). Porozna struktura čvrstog proizvoda karbonizacije se u fazi aktivacije dodatno menja i uređuje, odnosno, „aktivira“. Tokom ovog procesa se narušava uobičajena valentnost bočnih ugljenikovih atoma, što rezultuje nastankom slobodnih radikala. Kanali koji na ovaj način nastaju u grafenskoj oblasti, kao i intersticije između mikrokristalita, zajedno sa fisurama unutar i paralelno grafenskim slojevima čine poroznu strukturu aktivnog uglja, odgovornu za visoke vrednosti njegove specifične površine. Fizička (termička) aktivacija podrazumeva parcijalnu oksidaciju proizvoda karbonizacije pomoću sledećih gasova: vodene pare, ugljen dioksida, kiseonika ili vazduha. Najveću reaktivnost i uticaj na promene u strukturi ispoljavaju kiseonik i vodena para, a najslabiju ugljen dioksid. Ovi gasovi uklanjaju nepravilno smeštenu materiju u kanalima i porama formirajući na taj način dobro razvijeni mikroporozni materijal. U isto vreme deo ugljenika odlazi iz sistema u obliku gasovitih proizvoda (Bandosz, 2006). Gustina aktivnog uglja je veličina koja govori o njegovoj makroskopskoj poroznosti, što je od osnovnog značaja za odgovarajuću primenu.

Gustina može biti nasipna i čestična, što se i obavezno navodi pored prikazanog rezultata. Nasipna gustina predstavlja odnos mase materijala i njegove grubo određene zapremine u graduisanom sudu, dok se čestična gustina određuje piknometrom i odnosi se na gustinu same čvrste faze pri čemu se vazduh prisutan između čestica na ovaj način eliminiše. Za određivanje specifične površine, veličine i raspodele pora aktivnih ugljeva, koriste se instrumentalne tehnike bazirane na fizičkoj sorpciji gasova. Metoda Brunauera, Emeta i Telera (BET metoda) je najpoznatiji i najčešće korišćen model za interpretaciju višeslojne adsorpcije gasa pri porozimetrijskim analizama.

Pored amorfne i porozne strukture aktivnih ugljeva, od velikog značaja je i njihov hemijski sastav. Tipičan aktivni ugalj, na osnovu elementarne analize, pokazuje pored ugljenika, sadržaj vodonika, kiseonika, sumpora, azota, fosfora i drugih, koji obezbeđuju postojanje brojnih funkcionalnih grupa. Njihovo prisustvo određuje reaktivnost i primenu aktivnih ugljeva (Bandosz, 2006). Površina aktivnih ugljeva poseduje i kisela i bazna svojstva, odnosno ima amfoterni karakter, što je upravo u vezi sa funkcionalnim grupama prisutnim na njihovoj površini. Od posebnog značaja su funkcionalne grupe koje omogućavaju određene ciljne hemijske ili fizičke modifikacije materijala, u skladu sa njihovom namenom. Da bi se odredio tip, vrsta i udeo funkcionalnih grupa na površini aktivnih ugljeva koriste se različite metode. Ako se uzme u obzir složena struktura ugljeničnog materijala i njegova široka primena, jedna metoda je nedovoljna za potpunu karakterizaciju. U praksi se koristi veći broj komplementarnih karakterizacionih metoda, koje se zasnivaju na kiselinsko-baznim titracijama, instrumentalnim tehnikama koje koriste razne vrste zračenja ili jako elektromagnetno polje, sistemima za ispitivanje termodinamičkih parametara itd.

4.2.2 *L. vulgaris*

Kora biljke *L. vulgaris* (LV) ispunjava većinu zahteva dobrog prekursora za dobijanje sorbenata. *L. vulgaris* pripada vrsti nadzemne zeljaste jednogodišnje biljke. Deo je familije bundeva (*Cucurbitaceae*), u čiji sastav ulazi oko 120 rodova i čak više od 700 vrsta koje su kosmopolitske. Osim LV (nejestiva bundeva) karakteristični predstavnici ove porodice su: bundeva (*Cucurbita pepo* L.), krastavac (*Cucumis sativus* L.), dinja (*Cucumis melo* L.), lubenica (*Citrullus lanatus*) idr. Mnoge od ovih biljaka koriste se u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji i imaju veliki ekonomski značaj. *L. vulgaris* spada u puzajuće biljke, ima do 5 m dugačke stabljike koje se uvijaju, padaju ili penju i koje su prekrivene mekim dlačicama. Listovi su veliki, do 40 cm dugi, široki, sa plitko nazubljenim marginama. Najčešće ima jednopolne, pravilne petoročlane cvetove s poodraslom plodnicom. Cvetovi su bledo-žute ili bele boje, do 45 mm dugi i brzo venu.

L. vulgaris ima veliki plod, koji podseća na flašu. Veličina ploda se kreće i do 50 × 20 cm. Plod ove biljke može da dostigne težinu do 1,2 kg. Inače, plod je mesnat, zelene boje, pri sazrevanju dobija žutu ili svetlo braon boju. Ovaj plod ima koru koja je veoma tvrda i lignoceluloznog je sastava. Kora okružuje sunderasto tkivo biljke, koje je vrlo mekano i

gorko. Posедуje veliki broj semenki koje su u okviru sunderaste mase, praktično utisnute u nju. Semenke su duge od 7–20 mm, zaobljenih ivica i odsečenog vrha. Interesantna je pojava kod ove biljke da se plod potpuno osuši u procesu sazrevanja (slika 4.4), ostaje samo šupljina koja je potpuno prazna, osim semenja koje se nalazi u unutrašnjosti. Što se tiče sušenja biljke nakon ubiranja plodova, process se odvija prirodnim putem, odnosno na vazduhu.



Slika 4.4 Plod osušene biljke *L. vulgaris*

Unutrašnji sadržaj i semenje ploda *L. vulgaris* se odstranjuju, a plod se koristi za zahvatanje vode, pa se u narodu ova biljka često naziva i sudovnjača (narod. lejka). Ova biljka se u tradicionalnoj medicini koristi za lečenje mnogih bolesti kao što su žutica, dijabetes, čirevi, hemoroidi, kolitis, hipertenzija, srčana insuficijencija, žučne tegobe i kožne bolesti. Pulpa se koristi kao sedativ i emetični purgativ, diuretik i kod pektoralinih tegoba. Takođe, ekstrakti biljke su pokazali antibiotsku aktivnost (Ghosh i sar., 2008; Ghule i sar., 2009; Mali i sar., 2010; Mohan i sar., 2012).

4.3 KINETIKA SORPCIONIH PROCESA

Sorpcioni proces je heterogenog karaktera i odvija se u sistemu čvrsto-tečno. Ovakve procese karakteriše više difuzionih i reakcionih stadijuma. U cilju povećanja brzine sorpcije važno je difinirati najsporiji stadijum procesa. Sorpciona kinetika zavisi od osobina sorbenta, sorbata, eksperimentalnih uslova: temperature, pH sredine, hidrodinamičkih uslova (Dang i sar., 2009; Shek i sar., 2009). Za određivanje reda reakcije i konstante brzine razmene čestica sorbata između rastvora i sorbenta primenjuju se različiti kinetički modeli, od kojih će ovde biti opisani: Lagergrenov (Lagergren) model pseudo-prvog reda, Hoov (Ho) model pseudo-drugog reda, Veber-Moris (Weber-Morris) model difuzije unutar čestica i Krastilov (Chrastil) difuzioni model.

Kinetički modeli sorpcije daju uvid u brzinu procesa, mehanizam sorpcije koji uključuje prenos mase, difuziju i reakciju na površini sorbenta. Proces sorpcije iz vodenih rastvora na čvrstom sorbentu, bilo fizički ili hemijski, uključuje sledeće korake (Wang i sar., 2008):

- transport molekula sorbata iz rastvora do graničnog sloja (difuzija u masi),
- spoljni prenos mase između spoljašnje površine sorbenta i okolne tečne faze (difuzija kroz granični sloj),
- difuzija unutar čestice, kada rastvor sorbata ulazi u pore sorbenta i
- hemijsko ili fizičko vezivanje sorbata na aktivnim centrima na površini.

4.3.1 Model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda najbolje opisuje rane faze sorpcionih procesa, tipično do stepena sorpcije 20 – 30 % početne koncentracije sorbata (Lopez-Mesas i sar., 2011; Rathinam i sar., 2010). Za veća opterećenja površine sorbenta ovaj model se pokazao neprimenljivim. Jednačina kinetike pseudo-prvog reda za sorpcioni sistem čvrsto-tečno se može izraziti kao (Lagergren, 1989):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.6)$$

Integraljenjem jednačine za granične uslove: $t = 0, q_t = 0$; $t = t, q_t = q_t$, dobija se sledeća nelinearna jednačina:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.7)$$

gde je q_e (mg^{-1}) količina sorbovanih čestica u stanju ravnoteže, q_t (mg g^{-1}) količina sorbovanih čestica na sorbentu za dato vreme t , k_1 (min^{-1}) je konstanta brzine sorpcije pseudo-prvog reda.

4.3.2 Model pseudo-drugog reda

Kada kinetika sorpcionog procesa zavisi istovremeno od koncentracije sorbata u rastvoru i broja slobodnih aktivnih centara na površini sorbenta, proces se može opisati modelom pseudo-drugog reda (Ho i McKay, 1999; Ho, 2006), prema sledećoj jednačini:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.8)$$

Integraljenjem jednačine za granične uslove: $t = 0, q_t = 0$; $t = t, q_t = q_t$, dobija se sledeća nelinearna jednačina:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.9)$$

gde je: k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda, dok ostale veličine imaju isto značenje kao kod prethodnog modela.

4.3.3 Model difuzije unutar čestice

Model difuzije unutar čestica, Veber-Morisov model, opisuje sorpciju na poroznim materijalima i podrazumeva postojanje četiri konsektivne faze (Altenor i sar., 2009; Kumar i Gaur, 2011; Ofomaja, 2008; Weber i Morris, 1963):

- transport molekula sorbata kroz rastvor do graničnog sloja (difuzija u masi),
- difuziju sorbata kroz granični sloj do spoljašnje površine sorbenta,
- difuziju unutar čestice (površinska ili difuzija u porama) i
- sorpciju sorbata na aktivnim mestima na unutrašnjoj površini sorbenta.

Difuzija unutar čestica sorbenta ne može se odvijati ukoliko je sorbent neporozan, a zavisno od prirode sorbenta postoji nekoliko vrsta: difuzija u makro-, mezo- i mikro-porama. Proces vezivanja sorbata na sorbent podrazumeva postojanje otpora masovnoj difuziji u rastvoru, zatim otpor spoljašnjem prenosu mase kroz granični sloj i na kraju unutarčestični otpor prenosu mase. Prva faza se smatra brzim procesom, dok difuzija kroz granični sloj ili pore sorbenta, kao i njihova kombinacija, najčešće određuje ukupnu brzinu sorpcije. Veber-Morisova jednačina izvedena je iz Fikovog (Fick) zakona i može se opisati jednačinom:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (2.10)$$

gde je: k_{id} – konstanta brzine difuzije unutar čestice ($\text{mg g}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$), a C – odsečak linearne zavisnosti q_t sa $t^{1/2}$.

Ako je zavisnost q_t od $t^{1/2}$ linearna i ukoliko prava prolazi kroz koordinatni početak, a debljina graničnog sloja je zanemarljiva, onda difuzija unutar čestice kontroliše brzinu sorpcije. Ako prava ne prolazi kroz koordinatni početak, onda difuzija unutar čestica, nije jedini proces koji određuje brzinu, već je od značaja i difuzija kroz granični sloj ili sorpcija na površini: što je odsečak veći, veći je i doprinos površinske sorpcije u koraku koji kontroliše ukupnu brzinu procesa.

4.3.4 Krastilov difuzioni model

Za opisivanje kinetike sorpcionih procesa, kada se sistem nalazi pod difuzionom kontrolom, koristiti se i Krastilov difuzioni model. Ovaj model se može izraziti pomoću sledeće jednačine (Chrastil, 1990; Chrastil i Wilson, 1982):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_c A_0 t})^n \quad (2.11)$$

gde je: k_c konstanta brzine koja zavisi od koeficijenta difuzije i sorpcionog kapaciteta biosorbenta, A_0 je doza biosorbenta (g dm^{-3}) i n je konstanta difuzionog otpora, koja ima karakteristike reda reakcije, zavisi od prirode površine sorbenta i može se kretati od 0 do 1.

Konstanta n ne zavisi od koncentracije sorbenta A_0 , temperature i sorpcione ravnoteže. U sistemima sa malim otporom difuzije, parameter n je blizak jedinici. Kada n ima malu vrednost ($< 0,5$) sistem je pod difuzionom kontrolom. Iz nelinearne regresije eksperimentalnih rezultata q_t u funkciji od t dobijaju se vrednosti parametara n i k_c .

4.4 RAVNOTEŽA SORPCIONIH PROCESA

U sistemu tečno-čvrsto, čestice iz rastvora se kreću difuzijom ka površini čvrste faze; neke se odmah sorbuju na aktivnim centrima, neke dođu u kontakt sa površinom, a zatim se vraćaju natrag u rastvor. Sa vremenom, količina sorbovanih čestica na površini čvrste faze raste. Sa procesom sorpcije, odvija se i proces desorpcije, tako što se primarno sorbovane čestice vraćaju natrag u tečnu fazu. Ova pojava je od većeg značaja kada je vezivanje sorbata postignuto u značajnijoj meri. U određenom trenutku postiže se termodinamička ravnoteža, kada se brzine sorpcije i desorpcije izjednače (Inglezakis, 2006). Ravnoteža sorpcije je određena nizom faktora, poput: koncentracije i prirode rastvorene supstance, prirode rastvarača, razvijenosti površine, poroznosti, kao i uslova pod kojima se sorpcija vrši: temperatura i pritisak (Liu i Liu, 2008).

Kada je temperatura sistema konstantna, ravnoteža se opisuje sorpcionim izotermama i predstavlja najčešće korišćeni pristup za opisivanje stanja pri sorpciji, jer daje značajne informacije o sorbentu, sorbatu i mehanizmu procesa. Na ovome se baziraju određivanja specifične površine materijala, zapremine pora i njihova raspodela, entalpija sorpcije, kao i relativna moć sorpcije supstance na datom sorbentu. Značajne izoterme koje se primenjuju u sorpciono-desorpcionim analizama su Lengmirova (Langmuir), Frojndlihoa (Freundlich), Temkinova (Temkin), Dubinin-Raduškevičeva (Dubinin-Radushkevich), Sipsova (Sips), Brunauer-Emet-Teleroa (Brunauer Emmet Teller, BET), Dubininova (Dubinin) i dr. Prvih pet su uveliko zastupljene u interpretaciji fizičke i hemijske sorpcije, dok se BET i Dubininova izoterma uglavnom korsite pri opisivanju sorpcije gasova i para na poroznim ugljeničnim materijalima.

4.4.1 Sorpcione izoterme

S obzirom na to da postoji više tipova sorpcionih procesa sa aspekta sorpcione ravnoteže (Das i sar., 2008; Liu i Liu, 2008), u ovom radu su, pri sorpciono-desorpcionim analizama, korišćene sledeće: Lengmirova, Frojndlihoa, Temkinova, Dubinin-Raduškevičeva i Sipsova izoterma.

4.4.1.1 Lengmirova izoterma

Odnosi se na sorpciju na energetski uniformnoj površini, bez transmigracije sorbata po površini sorbenta i interakcije među sorbovanim česticama (Aksu i sar., 1999; Ho i sar., 2002; Johnson i sar., 2002; Romero-Gonzalez i sar., 2001; Sawalha i sar., 2007).

Model se bazira na nekoliko osnovnih pretpostavki:

- na površini sorbenta se nalazi veliki broj aktivnih centara koji su energetski identični,
- svaki sorpcioni centar može da veže samo jednu česticu pa se sorpcija završava formiranjem monosloja sorbata,
- mogućnost vezivanja sorbata za aktivno mesto na sorbentu ne zavisi od stepena pokrivenosti površine,
- sorbent ima konačan kapacitet za sorbat (kada se postigne ravnoteža, proces sorpcije je završen).

Iz ovih razloga je Lengmirov model izoterme izabran za procenu maksimalnog sorpcionog kapaciteta, koji odgovara kompletnom monoslojnom pokrivaču na površini sorbenta. Lengmirova izotermska jednačina može se predstaviti sledećim oblikom:

$$q_{\text{eq}} = q_m \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (2.12)$$

gde su: q_{eq} – kapacitet sorpcije, tj. ravnotežna koncentracija sorbovanih jona (mg g^{-1}) na sorbentu, q_m – maksimalni sorpcioni kapacitet sorbenta pri kompletnom monosloju sorbata (mg g^{-1}), c_e – ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru (mg dm^{-3}), K_L – Lengmirova sorpciona ravnotežna konstanta ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$), koja se odnosi na energiju sorpcije.

4.4.1.2 Frojndliхова izoterma

Primenjuje se za sorpciju na energetski nehomogenim površinama sa interakcijom između sorbovanih molekula; toplota sorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine sorbenta sorbatom. Primena Frojndlihove jednačine takođe pokazuje da se sorpciona energija smanjuje prilikom kompletiranja sorpcionih centara sorbenta.

Frojndliхова sorpciona izoterma se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F c_e^{1/n_F} \quad (2.13)$$

gde su: K_F ($\text{mg g}^{-1})(\text{mg dm}^{-3})^{1/n}$ i n_F specifične Frojndlihove konstante, zavisne od ispitivanog sistema, koje se odnose na kapacitet sorpcije i intenzitet sorpcije, respektivno; $1/n_F$ je Frojndliхов eksponent, koji je srazmeran intenzitetu sorpcije i varira sa heterogenošću površine.

4.4.1.3 Temkinova izoterma

Temkin je, suprotno Lengmirovoj pretpostavci da je energija kojom se čestica sorbuje na površini u svakoj tački jednaka, pretpostavio da toplota sorpcije svih molekula na površini

sorbenta opada linearno sa pokrivenošću površine (Dash i Murthy, 2010; Temkin i Pyzhev, 1940). Temkinova sorpciona izoterma se predstavlja jednačinom:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T c_e) \quad (2.14)$$

gde je: R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) univerzalna gasna konstanta, T (K) – temperatura, a b i K_T – Temkinove konstante.

4.4.1.4 Dubinin-Raduškevičeva izoterma

Ovom sorpcionom izotermom može se predviđati mehanizam i priroda sorpcionog procesa, na poroznim sorbentima (Dubinin i Radushkevich, 1947). Dubinin Raduškevičeva izoterma data je jednačinom:

$$q_e = q_{DR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (2.15)$$

gde je: q_{DR} (mg g^{-1}) – teorijski monoslojni sorpcioni kapacitet, K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) – koeficijent aktivnosti, koji je u vezi sa srednjom slobodnom energijom sorpcije E (J mol^{-1}).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (2.16)$$

ε je Polanijev potencijal izražen kao:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (2.17)$$

gde je: R – univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T – apsolutna temperatura (K) i c_e – ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru (mg dm^{-3}).

4.4.1.5 Sipsova izoterma

Sipsova izoterma je dobijena kombinacijom Lengmirove i Frojndlihove izoterme (Sips, 1948). Ova izoterma opisuje ravnotežne sorpcione pojave kod energetski heterogenih sistema (Vilar i sar., 2009), pri čemu prevazilazi ograničenja Frojndlihovog modela pri visokim koncentracijama sorbata. Sipsova izoterma se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{K_S c_e^{\beta_S}}{1 + a_S c_e^{\beta_S}} \quad (2.18)$$

gde je: K_S ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) – Sipsova ravnotežna konstanta, a_S ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-3}$) – konstanta koja je srazmerna energiji sorpcije, β_S – eksponencijalni faktor, čija se vrednost kreće između 0 i 1.

Pri niskim koncentracijama sorbata, Sipsova izoterma se svodi na Frojndlihov model; dok pri visokim koncentracijama, odnosno kada β_s teži jedinici, predviđa monoslojnu sorpciju karakterističnu za Lengmirovu izotermu. Po pravilu, parametri Sipsove jednačine su uglavnom pod uticajem operativnih uslova sorpcionog tretmana, kao što su pH sredine, temperatura i koncentracija sorbata.

4.5 TERMODINAMIKA SORPCIJE

Termodinamika sorpcije definiše verovatnoću i prirodu odvijanja sorpcionog procesa. Na osnovu vrednosti termodinamičkih parametara i uticaja temperature, može se predvideti spontanost, odnosno pravac odvijanja sorpcionog procesa, kao i vrsta reakcije između sorbata i sorbenta.

Osnovne termodinamičke veličine su: promena Gibsove slobodne energije (ΔG), promena entalpije (ΔH) i promena entropije (ΔS) procesa. Termodinamički parametri se mogu odrediti na osnovu sledećih jednačina:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.19)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.20)$$

gde je: ΔG – promena Gibsove slobodne energije, R (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) – univerzalna gasna konstanta, T (K) – apsolutna temperatura, K_e – je ravnotežna konstanta izračunata iz sorpcione izoterme na različitim temperaturama.

Veličina K_e se može izračunati i na osnovu ravnotežnih vrednosti koncentracije sorbata na površini sorbenta i u rastvoru (c_{ads}/c_e). Promena Gibsove slobodne energije može se izračunati pomoću sledeće jednačine:

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (2.21)$$

dok se promena entalpije i entropije određuju iz nagiba prave i odsečka, respektivno, sa grafika linearne regresije $\ln K_e$ u funkciji $1/T$.

Promena Gibsove slobodne energije ukazuje na verovatnoću, odnosno spontanost, odvijanja procesa. Kada je vrednost ΔG negativna, sorpcija se spontano odvija, a što je njena vrednost niža povoljnije je odvijanje procesa (Liu i Liu, 2008; Saha i Chowdhury, 2011). Smanjenje vrednosti promene Gibsove energije sa povećanjem temperature, ukazuje da je sorpcioni proces favorizovan na višim temperaturama. Ovo se najčešće dešava kod sorpcionih procesa u kojima učestvuju glomazni organski molekuli čija je difuzija efikasnija sa temperaturom, ili u slučaju kada se sa temperaturom dešavaju strukturne promene na površini koje uzrokuju povećanje afiniteta sorbenta (Argun i sar., 2007; Wang i sar., 2009). Nasuprot tome, kod nekih sorpcionih procesa povećanje temperature dovodi do povećanja ΔG , zbog čega je sorpcioni proces povoljnije vršiti na nižim temperaturama (Nghah i Hanafiah, 2008; Sari i Tuzen, 2008a).

Negativna vrednost promene entalpije ukazuje da je sorpcioni proces egzoterman, dok je u slučaju pozitivne vrednosti ΔH sorpcija endotermna. Vezivanje sorbata za površinu sorbenta

praćeno je desorpcijom molekula vode sa površine sorbenta. U slučaju da vezivanje čestice sorbata zahteva uklanjanje više od jednog molekula vode sa površine, posebno kada površina ima hidrofilni karakter, sorpcioni proces zahteva utrošak energije, odnosno ima endotermnu prirodu. Kod egzotermne sorpcije, ukupna promena energije pri vezivanju sorbata je pozitivna, što rezultuje oslobađanjem viška energije u vidu toplote ($\Delta H < 0$). U endotermnim sorpcionim procesima povećanje temperature utiče na povećanje konstante ravnoteže K_e . Suprotno tome, kada ΔH ima negativnu vrednost, povećanje temperature dovodi do smanjenja vrednosti K_e , čime se favorizuje suprotni proces, tj. desorpcija (Liu i Liu, 2008; Naja i sar., 2010; Sag i Kutsal, 2000).

Veličina ΔH može, takođe, ukazati i na prirodu veze između sorbenta i sorbata. Ako je vrednost promene entalpije sorpcije između 2 – 20 kJ mol⁻¹, u pitanju je fizička sorpcija koja nastaje kao rezultat delovanja van der Valsovih međumolekulskih privlačnih sila između aktivnih centara na površini sorbenta i sorbata. U slučaju da je vrednost ΔH veća od 80 kJ mol⁻¹, radi se o hemisorpciji, koja uključuje transfer sorbata iz rastvora na površinu sorbenta i razmenu elektrona uz formiranje hemijske veze. Između ovih vrednosti toplote sorpcije, mehanizam vezivanja sorbata je pretežno baziran na jonskoj izmeni (Liu i Liu, 2008; Sag i Kutsal, 2000).

Pozitivna vrednost promene entropije (ΔS) sorpcionog procesa ukazuje na povećanje neuređenosti sistema na granici dodira faza čvrsto/tečno. Ovo je posledica činjenice da molekuli rastvarača koji se desorbuju sa površine, dobijaju veću translacionu energiju od one koju gube molekuli sorbata pri vezivanju za aktivne centre sorbenta. Pozitivna vrednost ΔS , takođe, ukazuje na postojanja afiniteta sorbenta prema ispitivanom sorbatu (Liu i Liu, 2008). Negativna vrednost promene entropije podrazumeva smanjenje neuređenosti sistema na granici faza čvrsto/tečno. Ovo je karakteristično za sorbente koji nemaju izražen afinitet prema određenom sorbatu. Efikasna sorpcija u ovakvim sistemima odvija se zahvaljujući značajnoj promeni entalpije, koja postaje značajniji faktor od ΔS (Naja i sar., 2010; Sawalha i sar., 2007).

5 Eksperimentalni deo

5.1 SINTEZA SORBENATA NA BAZI KORE *L. VULGARIS*

U ovoj doktorskoj disertaciji su sintetisana dva eko-sorbenta: biosorbent ccLVB (engleski: „cold carbonized“ *L. vulgaris* biosorbent) i aktivni ugalj LVC (engleski: *L. vulgaris* carbon). Kao prekursor za sintezu sorbenata korišćena je obrađena kora biljke *L. vulgaris* (divlji tip, nejestiva bundeva). Biljka je gajena u periodu od aprila do septembra, na više lokaliteta u Ponišavlju jugoistočne Srbije, na nadmorskoj visini od oko 200 m. Kultivisanje je vršeno na obradivom zemljištu uz navodnjavanje, bez primene bilo kakvih agrotehničkih mera.

Priprema prekursora je izvršena prema postupku opisanom u disertaciji autora Mitić (2012). Plodovi biljke *L. vulgaris* su osušeni, oprani vodom, očišćeni i mehanički usitnjeni laboratorijskim blenderom, radi dobijanja sirovog biosorbenta rLVB (engleski: raw *L. vulgaris* biosorbent). Zatim je izvršeno kiselo hemijsko prečišćavanje (razblažena HNO₃) od metala bioakumuliranih tokom rasta biljke i neutralizacija (rastvor NaOH), odnosno aktivacija površine hidrolizom estarskih funkcionalnih grupa uz generisanje novih –COOH i –OH grupa. Dobijeni materijal, označen kao aLVB (engleski: activated *L. vulgaris* biosorbent), predstavljao je prekursor za sintezu sorbenata.

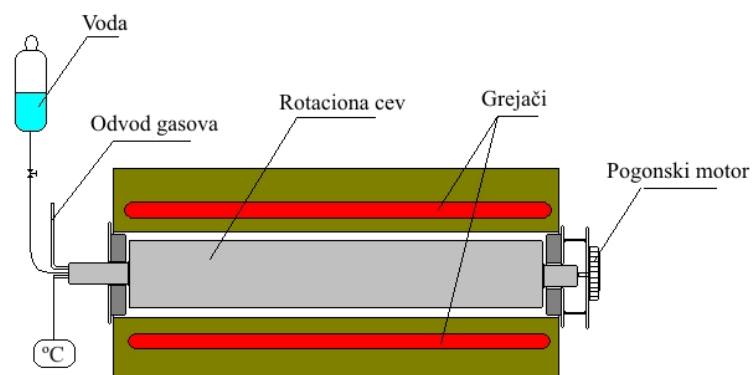
5.1.1 Biosorbent ccLVB

Frakcija aLVB, dimenzija čestica 1,25 – 2,5 mm, prebačena je u staklenu čašu i prelivena koncentrovanom sulfatnom kiselinom, tako da materijal bude prekriven za 1 – 2 cm. Smeša je temperirana na 40 °C uz pomoć vodenog kupatila u toku 2 h, uz mešanje. Zatim je prebačena u veću čašu i pažljivo dolivena demineralizovana voda, radi prekidanja hemijske reakcije razblaživanjem kiseline. Vodena faza je dekantovana i biomasa iscedena i isprana demineralizovanom vodom nekoliko puta. Dobijeni materijal je zatim suspendovan u vodi i, uz intenzivno mešanje, neutralisan rastvorom 0,1 M NaOH do pH 6,5 – 7, uz kontrolu pH (Hach H260G, SAD). Biomasa je ocedena i dobro isprana dejonizovanom vodom, a zatim osušena u tankom sloju na Petrijevoj šolji, u sušnici na 55 ± 5 °C. Osušeni biosorbent ccLVB je usitnjen u porcelanskom avanu, da bi se razbile granule, i prebačen u plastične posude.

5.1.2 Aktivni ugalj LVC

Frakcija aLVB, granulacije 0,8 – 1,25 mm, potopljena je u 10 % rastvor H₂SO₄. Uz povremeno mešanje, materijal je tretiran 48 h. Nakon tretmana, rastvor je dekantovan, a materijal je ispran demineralizovanom vodom do neutralnog pH. Isprani materijal je osušen na sobnoj temperaturi preko noći, a zatim u laboratorijskoj sušnici 24 h na 105 °C. Ovako

dobijeni materijal je zatim karbonizovan u rotacionoj tunelskoj peći, originalne izrade (slika 5.1), postupnim zagrevanjem u atmosferi azota od sobne temperature do 400 °C, gradijentom 3 °C min⁻¹. Materijal je žaren u peći još 60 min na konstantnoj temperaturi od 400 °C. Nakon toga, izvršena je aktivacija materijala vodenom parom. Tokom aktivacije, u peć je uvođena vodena para, originalnim sistemom za ubrizgavanje, pri protoku od 110 cm³ min⁻¹. Tokom aktivacije, temperatura je povećavana od 400 do 700 °C gradijentom 3 °C min⁻¹, nakon čega je materijal ostao u peći još 60 min na konstantnoj temperaturi od 700 °C. Dobijeni materijal je ohlađen u peći do sobne temperature, u inertoj atmosferi, ispran demineralizovanom vodom i osušen u sušnici na 105 °C.



Slika 5.1 Šematski prikaz rotacione peći za karbonizaciju i aktivaciju

5.2 KARAKTERIZACIJA SORBENATA

5.2.1 Hemijska i acido-bazna analiza sorbenata

5.2.1.1 Određivanje sadržaja pepela

Sadržaj pepela je određivan prema američkom standardnom testu ASTM D 2866-94 (CEFIC, 1986). Uzorak sorbenta mase 0,1 g, izmeren sa tačnošću $\pm 0,1$ mg, osušen je u prethodno izarenom lončiću, u sušnici na 150 ± 5 °C u trajanju od 3 h, do konstantne mase. Izmerena je masa osušenog uzorka. Osušeni uzorak sorbenta je žaren u peći na 650 °C do konstante mase izarenog ostatka. Nakon toga, lončić je ohlađen u eksikatoru do sobne temperature i izmeren na analitičkoj vagi.

Sadržaja pepela je izračunat sledećom jednačinom:

$$\text{Sadržaj pepela} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (5.1)$$

gde je: m_1 – masa praznog izarenog keramičkog lončića, m_2 – masa lončića sa uzorkom osušenog aktivnog uglja pre žarenja i m_3 – masa lončića sa ostatkom posle žarenja.

5.2.1.2 Određivanje sadržaja vlage

Sadržaj vlage je određivan prema američkom standardnom testu ASTM D 2867-04 (CEFIC, 1986). U osušen i izmeren vegeglas (m_1), dodata je određena masa sorbenta (≈ 1 g), odmerena sa tačnošću 0,1 mg. Izmerena je masa zatvorenog vegeglasa sa uzorkom (m_2). Vegeglas je stavljen u usušnicu i sušen sa vertikalno postavljenim poklopcem na 150 °C, u periodu od 3 h, nakon čega je ohlađen u eksikatoru do sobne temperature. Izmerena je masa zatvorenog vegeglasa sa uzorkom nakon sušenja (m_3). Udeo vlage je izračunavan prema sledećoj jednačini:

$$\text{Sadržaj vlage} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (5.2)$$

5.2.1.3 *Bemove (Boehm) titracije*

Sadržaj kiseoničnih kiselih funkcionalnih grupa na površini sorbenata je određen potenciometrijskom titracijom Bemovom metodom, upotrebom rastvora baza NaOH, Na₂CO₃ i NaHCO₃. Rastvori su sveže pripremani i čuvani u atmosferi azota. Uzorci su protonizovani suspendovanjem u rastvoru 0,01 M HCl u periodu od 2 h, a zatim ispirani demineralizovanom vodom, da bi se uklonio višak kiseline, i sušeni u sušnici na 40 °C. Titracije su rađene u zatvorenoj staklenoj ćeliji na 25,0 ± 0,5 °C, upotrebom digitalne birete Solarus (Hirschman, SAD), u atmosferi azota. Izmereno je 0,5 g sorbenta, sa preciznošću ± 0,1 mg, i suspendovano u 100 cm³ 0,1 M NaNO₃, da bi se održala konstantna jonska jačina tokom titracije. Jedan sat pre i u toku titracije, azotom je barbotiran rastvor, da bi se izbeglo rastvaranje ugljenik(IV)-oksida iz vazduha. Kontrolni eksperiment je rađen u istim uslovima, bez upotrebe biosorbenta.

5.2.1.4 *Određivanje pH nultog naelektrisanja (pH_{PZC})*

pH vrednost tačke nultog naelektrisanja (engleski: point of zero charge, PZC) je određivana drift metodom, na osnovu promene pH rastvora odgovarajućeg elektrolita, pod uticajem ispitivanog sorbenta (Prahas i sar., 2008). Kao osnovni elektrolit korišćen je rastvor NaNO₃, koncentracije 0,1 M. Napravljena je serija rastvora ovog elektrolita u opsegu pH od 2 do 10. pH je podešavan razblaženim rastvorima HNO₃/NaOH (0,01/0,1 M). Pripremljeni rastvori zapremine 50 cm³, prebačeni su u polietilenske kivete. Ponovo je izmeren pH rastvora i zabeležen kao pH_i. U rastvore je dodato po 0,20 g sorbenta i suspenzija ostavljena da stoji 24 h, uz povremeno mućkanje. Nakon 24 h, izmeren je ponovo pH rastvora i zabeležen kao pH_f. Na osnovu izmerenih vrednosti dobijen je grafik pH_f = f(pH_i). Tačka preseka linija pH_f = f(pH_i) i pH_i = f(pH_f) odgovara vrednosti PZC ispitivanog materijala.

5.2.1.5 *Određivanje pH suspenzije (pH_{sus})*

Vrednost pH suspenzije sorbenta u vodi je pokazatelj ukupne dominacije kiselih, odnosno baznih funkcionalnih grupa na površini čvrste faze. Za njeno određivanje, 0,20 g materijala je suspendovano u 30 cm³ destilovane vode u polietilenskoj kiveti. Suspenzija je povremeno mućkana u toku 72 h, nakon čega je izmeren pH, koji se naziva kontaktna pH vrednost, odnosno pH suspenzije (pH_{sus}) (Gad i sar., 2013).

5.2.1.6 *Infracrvena spektroskopska analiza*

Infracrvena spektroskopska analiza (infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, FTIR) čvrstih uzoraka sorbenata je rađena metodom KBr pastile. Nakon

mlevenja u ahatnom avanu, uzorci su sejani kroz standardno sito sa otvorima 20 μm (Endecotts, Engleska). Uzorci sorbenta su zatim osušeni na 80 °C i pomešani sa prethodno osušenim kalijum-bromidom u masenom odnosu 1:150 (1,0 mg uzorka i 150 mg KBr). Nakon toga, uzorci su sušeni 6 h na 80 °C, a zatim presovani u prozirne pastile pod pritiskom od 200 MPa. Kao referentni uzorak korišćen je čist kalijum-bromid. Uzorci su snimani transmissionom tehnikom, na infracrvenom spektrometru sa Furijeovom transformacijom (FTIR) BOMEM MB-100 (Hartmann i Braun, Kanada), u spektralnom opsegu 4000 – 400 cm^{-1} sa rezolucijom od 2 cm^{-1} . Dobijeni FTIR spektri su obrađeni i tumačeni pomoću softvera ACD/SpecManager 10 (ACD/Labs, Canada).

5.2.2 Fizička karakterizacija

5.2.2.1 Određivanje specifične površine i poroznosti

Teksturalna analiza, koja obuhvata određivanje specifične površine i poroznosti sorbenata na bazi kore biljke *L. vulgaris*, izvršena je metodom Brunauera, Emeta i Telera (BET metoda) (Condon, 2006; Dollimore i sar., 1976; Rouquerol i sar., 2014). U linearnom obliku BET jednačina izgleda ovako:

$$\frac{1}{n\left(\frac{p^0}{p}-1\right)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{p}{p^0} \quad (5.3)$$

gde su: p i p^0 – ravnotežni pritisak i pritisak gasa pri zasićenju na temperaturi sorpcije, n – ukupna količina sorbovanog gasa, n_m – količina jednog sorbovanog sloja (monoslojni kapacitet) i c – mera intenziteta interakcije sorbent-sorbat.

Najčešće se ukupna specifična zapremina pora (V_p) kod poroznih sorbenata određuje kao zapremina gasa sorbovanog na prethodno definisanom odnosu p/p^0 (obično 0,95). Količina sorbata (n) na platou je mera sorpcionog kapaciteta. Da bi se odredila vrednost V_p , sorbat mora da ima normalnu zapreminu tečnosti V_m na radnoj temperaturi. Ovo pravilo je poznato kao Gurvičevo pravilo.

Poroznost (ε) se definiše kao odnos ukupne dostupne zapremine pora V_p i zapremine sorbenta koju on zauzima u prostoru na makroskopskom nivou (Condon, 2006; Rouquerol i sar., 2014):

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + V_s} \quad (5.4)$$

gde je V_s – nedostupna zapremina čvrstog tela.

Odnos specifične zapremine pora i specifične površine materijala, V_p/S , koristi se kao jednostavan način za karakterizaciju veličine pora. Kada se ovaj odnos primeni na grupu pora, poznat je i kao hidraulički radijus, r_p . Ako je porozna struktura sastavljena iz većeg broja raznih pora sa otvorenim krajevima i cilindrima koji nisu povezani, onda se srednji radijus pora može predstaviti jednačinom:

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S} \quad (5.5)$$

Predstavljeni pristup se bazira na pretpostavci da je specifična površina (S) ograničena na zidove cilindričnih pora (Condon, 2006; Rouquerol i sar., 2014).

Teksturalna analiza je vršena korišćenjem sorptomata model Sorptomatic 1990 (Thermo Finnigan, SAD). Metoda obuhvata opseg prečnika pora od 0,3 do 100 nm. Pre snimanja izotermi, svi uzorci su degazirani na pritisku od oko 10^{-1} Pa, tokom 20 h, na temperaturi od 160 °C. Za obradu podataka iz adsorpciono-desorpcionih izotermi azota korišćen je softver WinADP i određeni su sledeći parametri porozne strukture: specifična površina uzoraka, ukupna zapremina pora, zapremina mikropora i mezopora, kao i raspodela pora po prečnicima u mikroporoznoj i mezoporoznoj oblasti. Radni parametri sorptomata i analitički uslovi su dati u tabeli 4.2.

Tabela 5.1 Eksperimentalni uslovi pri određivanju specifične površine i raspodele pora LVC

Radni parametri instrumenta	Vrednost parametra (cm ³)
Ukupna radna zapremina	17,102
½ radne zapremine	8,581
¼ radne zapremine	4,341
Mrtva zapremina klipa	0,210
Analitički uslovi	
Blank nagib	$2,226 \cdot 10^{-6}$
Blank odsečak	0,098
Histerezis	1,015
Adsorbat	N ₂
Temperatura uzorka	77 K
Maksimalni adsorpcioni pritisak	900 mmHg
Minimalni pritisak zasićenja	740 mmHg
Početni pritisak	300 mmHg

5.2.2.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopska (SEM) analiza je rađena na skenirajućem elektronskom mikroskopu SEM Joel JSM-6610 LV (Joel, Japan). Pre SEM analize, uzorci su sušeni 4 h na temperaturi od 110 °C. Zatim je na uzorke naparavanjem nanošen tanak provodni sloj zlata, pri jačini struje od 30 mA na rastojanju od 50 mm, tokom 180 s (model LEICA SCD005, Leica Microsystems, Nemačka). Radni napon akceleracije elektrona je bio 25 keV, koji je obezbeđivao snop primarnih elektrona prečnika 10 nm, na radnom rastojanju od 10 mm, koji su fokusirani prema površini uzoraka elektromagnetnim sočivima i pomerani od tačke do tačke. Step en uvećanja je diktirao prečnik tačaka, koji se kretao od 25 do 40 nm. Pri snimanju su korišćene brzine snimanja: 3 i super-fina brzina, 4. Na samim mikrografijama uzoraka su navedene uvećanja, koja su veoma različita.

5.2.2.3 Energetska disperzna spektroskopska analiza (EDS)

Za energetska disperznu spektroskopsku analizu je korišćen EDS detektor model X-Max Large Area Analytical Silicon Drift (Oxford Instruments, UK) – povezan sa INCAEnergy 350 Microanalysis System (Oxford Instruments, UK).

5.3 POSTUPAK UKLANJANJA POLUTANATA IZ VODE

Sorpioni procesi su ispitivani u staklenoj čaši, postavljenoj na magnetnu mešalicu. Radni rastvor odgovarajuće zapremine i koncentracije ispitivanog polutanta je mešan magnetnom mešalicom optimalnom brzinom. Podešen je pH rastvora sa tačnošću $\pm 0,1$ pomoću razblaženih rastvora HNO_3/NaOH (0,1/0,01 M), uz kontrolu pH. Korišćena je minimalna zapremina sredstva za podešavanje pH (do 1 cm^3), da se ne bi značajno menjala zapremina rastvora. Uzorkovan je nulti uzorak za analizu i izmeren pH rastvora i temperatura. Nakon toga je dodata odgovarajuća doza sorbent. Uzimani su alikvoti od 5 cm^3 u predviđenim periodima. Posebno je vođeno računa da se što manje sorbenta uzima sa uzorkom. Pri uzimanju svakog uzorka, izmeren je pH rastvora i temperatura. Uzorci su profiltrirani na kvalitativnom filter papiru, a zatim kroz membranski filter od regenerisane celuloze $0,45 \mu\text{m}$ (Agilent Technologies, Nemačka) i presipani u plastične kivete. Uzorci su, po potrebi, konzervirani sa $0,05 \text{ cm}^3$ koncentrovane HNO_3 , obeleženi etiketom i čuvani u frižideru. Zavisno od sastava, analiza je vršena atomskom (AAS) ili molekulskom (UV-vis) spektrofotometrijom. Na kraju tretmana, biomasa je odvojena od vodene faze filtriranjem, ocedena i prebačena u plastičnu kivetu. Paralelno sa tretmanom polutanata, rađene su i slepe probe identičnog sastava u istim uslovima bez upotrebe sorbenata.

6 Rezultati i diskusija

6.1 FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA SORBENATA

Fizičko-hemijska karakterizacija sorbenata, na prvom mestu, omogućava upoznavanje fizičke i hemijske prirode površine materijala, na osnovu čega se može predvideti vrsta njihove interakcije sa sorbatima u vodenoj fazi, kao i uticaj pojedinih parametara procesa na efikasnost sorpcije. Takođe, ova ispitivanja govore o fizičkim i hemijskim promenama koje se dešavaju tokom procesa sinteze biosorbenta i aktivnog uglja.

Karakterizacija biosorbenta ccLVB i aktivnog uglja LVC je obuhvatila ispitivanje hemijskog sastava materijala i acido-baznih, spektroskopskih, teksturalnih i morfoloških osobina njihove površine. U okviru analize hemijskog sastava sorbenata, određen je sadržaj mineralnih materija, vlage, isparljivih materija, ugljenika i sumpora.

Potenciometrijskom titracijom i Bemovom analizama kvantifikovan je sadržaj kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini sorbenta i njihova raspodela. Spektroskopskom FTIR analizom definisan je kvalitativni sastav funkcionalnih grupa i njihovo stanje. Ovi rezultati, zajedno sa izmerenim vrednostima potencijala nultog naelektrisanja, dali su uvid u prirodu površinskih funkcionalnih grupa sorbenata ccLVB i LVC, što je osnova predviđanja njihovog ponašanja prema polutantima na različitim vrednostima pH sredine, imajući u vidu i acido-bazne osobine polutanata.

Analiza teksturalnih karakteristika sorbenata je podrazumevala određivanje specifične površine, dimenzija pora i njihove raspodele. Uvid u teksturalne osobine materijala omogućio je tumačenje fizičkih pojava i procesa koji se dešavaju pri hemijskom, odnosno termičkom tretmanu prekursora pri sintezi sorbenata, kao i difuzionih procesa i energetskih promena koje se dešavaju tokom sorpcije. U cilju definisanja morfoloških karakteristika i elementarnog sastava površine sorbenata, kao i njihovih promena tokom procesa sinteze, izvršene su SEM i EDS analize prekursora aLVB, biosorbenta ccLVB i aktivnog uglja LVC.

6.1.1 Analiza hemijskog sastava sorbenata

Rezultati ispitivanja hemijskog sastava biosorbenta ccLVB i aktivnog uglja LVC dati su u tabeli 6.1. Mineralne materije u ispitivanim sorbentima predstavljaju uglavnom alkalne i zemnoalkalne metale, koje biljka (*L. vulgaris*) akumulira tokom svog rasta. Ova neorganska frakcija je uglavnom inkorporirana u jako razvijenu poroznu strukturu biomase, a deo prisutnih metala je, takođe, vezan za površinske funkcionalne grupe. Pored toga, sadržaj mineralnih materija zavisi i od načina obrade prekursora pri dobijanju sorbenata, čiji je sastav predstavljen u radovima autora Mitić (2012) i Mitic-Stojanovic i sar. (2011).

Tabela 6.1 Osnovne hemijske karakteristike biosorbenta ccLVB i aktivnog uglja LVC

Parametar	ccLVB	LVC
Pepeo (%)	15,50	2,24
Vlaga (%)	6,96	2,25
Isparljive materije (%)	29,24	7,86
Sadržaj ugljenika (%)	48,30	87,65
Sadržaj sumpora (mg g ⁻¹)	38,70	3,20

Sadržaj pepela u aktivnom uglju LVC je prilično mali (tabela 6.1), što se smatra dobrom karakteristikom materijala, imajući u vidu da je kod drugih sličnih sorbenata znatno veći (Awwad i sar., 2013; Momčilović i sar., 2011). Uzrok ovako niskoj vrednosti sadržaja pepela u aktivnom uglju LVC je mali udeo mineralnih materija u osnovnom materijalu – kori *L. vulgaris* od svega 0,28 % (Mitic-Stojanovic i sar., 2011; Mitić, 2012). Odsustvo mineralnih materija omogućava da aktivnost centara vezivanja dođe do punog izražaja, jer nema pojave kompleksiranja funkcionalnih grupa, koje dovodi do njihove inaktivacije. Nizak sadržaj minerala povoljno utiče na razvijanje poroznosti površine materijala pri aktivaciji, jer prisustvo metalnih oksida blokira pore kod aktivnih ugljeva (Moreno-Castilla, 2004). Takođe, mali sadržaj pepela smanjuje hidrofilnost površine i time gomilanje molekula vode na aktivnim centrima, čime se obezbeđuje dobar pristup sorbata površini LVC.

Sa druge strane, sadržaj pepela u biosorbentu ccLVB je relativno visok, što je karakteristično za ovakve materijale (Cimino i sar., 2005). Ovolika količina mineralnih materija posledica je tretmana sulfatnom kiselinom, koja vrši sulfonovanje materijala, pri čemu se finalno gradi so sulfonske kiseline. Pri određivanju pepela, odnosno spaljivanju biosorbenta ccLVB, zaostaje velika količina neisparljivih sulfata, pretežno alkalnih metala. U slučaju sorbenta kao što je ccLVB, pepeo povećava hidrofilnost materijala što mu daje priličnu prednost kada se koristi za uklanjanje jonizovanih polutanata iz vode.

Sadržaj vlage u oba sorbenta se može smatrati relativno malim (tabela 6.1). Nešto veći sadržaj vlage u biosorbentu ccLVB je, verovatno, posledica povećane higroskopnosti zbog prisustva polarnih sulfonskih grupa. U svakom slučaju, očigledno je da sorbenti zadržavaju malu količinu vode u svojoj strukturi, zbog čega se mogu čuvati na vazduhu, a da ne dođe do slepljivanja čestica i promene granulacije. Ova karakteristika je od posebnog značaja za manipulisanje sorbentima kod primene u realnim sistemima za prečišćavanje vode.

Prema sadržaju isparljivih materija sorbent LVC spada u aktivne ugljeve sa malim sadržajem ove frakcije, u poređenju sa sličnim materijalima, kao što je aktivni ugalj na bazi *Telfairia occidentalis* sa oko 40 % (Ekpete i Horsfall, 2011) ili *Thevetia peruviana* sa preko 20 % (Baseri i sar., 2012). Ovaj rezultat pokazuje da se najveći deo isparljivih materija oslobodio pri sintezi, tačnije u termičkom tretmanu biomase. Isparljive materije nastaju u procesu karbonizacije i aktivacije biomase vodenom parom, čijim se kontrolisanim

oslobađanjem razvijaju pore u unutrašnjosti aktivnog uglja, posledica čega je visoka poroznost i velika specifična površina sorbenta.

Biosorbent ccLVB sadrži 29,24 % isparljivih materija. Ovoliki udeo isparljivih komponenata, a često i mnogo veći (Aziz i sar., 2009; Fernandez i sar., 2012), karakterističan je za native i hemijski modifikovane materijale, koji nisu bili podvrgnuti termičkom tretmanu. Relativno mali sadržaj isparljivih materija kod ccLVB posledica je izlaganja biomase delovanju koncentrovane sulfatne kiseline. Ova kiselina vrši kidanje brojnih veza u alifatičnim i aromatičnim strukturnim komponentama polaznog ligno-celuloznog materijala, što dovodi do oslobađanja i eliminacije mnogih niskomolekularnih, potencijalno isparljivih supstanci, a kao konačni efekat odvija se hemijska karbonizacija biomase (“hladna karbonizacija”).

Sadržaj ugljenika kod aktivnih ugljeva govori o stepenu karbonizacije pri procesu sinteze, odnosno pri termičkom tretmanu. Veoma visoka vrednost sadržaja ugljenika kod LVC, blizu 90 %, upravo pokazuje visok stepen karbonizacije materijala, u odnosu na mnoge druge aktivne ugljeve (Kaouah i sar., 2013; Kula i sar., 2008; Sekirifa i sar., 2013). Kod ovakvih materijala se smanjuje udeo ugljovodoničnih i kiseoničnih grupa, a povećava udeo kondenzovanih aromatičnih sistema. Hemijsko-termičke transformacije površine sorbenta smanjuju udeo kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje ustupaju mesto manje polarnim aktivnim centrima, baziranim uglavnom na ugljeniku. Smanjenjem polarnosti površine aktivnog uglja povećava se sposobnost vezivanja nepolarnih organskih molekula, koji imaju značajan udeo u sastavu zagađenih prirodnih i otpadnih voda (Rutherford i sar., 2005).

Sadržaj sumpora u biosorbentu ccLVB potiče od tretiranja biomase sulfatnom kiselinom u procesu sinteze. Veliki udeo sumpora u sastavu hemijski modifikovanog biosorbenta potvrđuje pretpostavku o njegovom hemijskom vezivanju za strukturne komponente biomase. Imajući u vidu da se sinteza odvijala u prisustvu koncentrovane kiseline u oksidacionoj sredini, pretpostavlja se da je sumpor vezan, pre svega, za aromatične strukture u vidu sulfonske grupe. Reakcija sulfonovanja karakteristična je za aromatična jedinjenja i bazirana je na elektrofilnoj supstituciji (Pine i sar., 1994). Sa druge strane, u aktivnom uglju LVC je detektovan veoma mali sadržaj sumpora (tabela 6.1), što je, najverovatnije, posledica predtretmana razblaženom sulfatnom kiselinom, imajući u vidu da ovog elementa nije bilo u prekursoru njegove sinteze – kori *L. vulgaris* (Mitić, 2012).

6.1.2 Acido-bazna analiza sorbenata

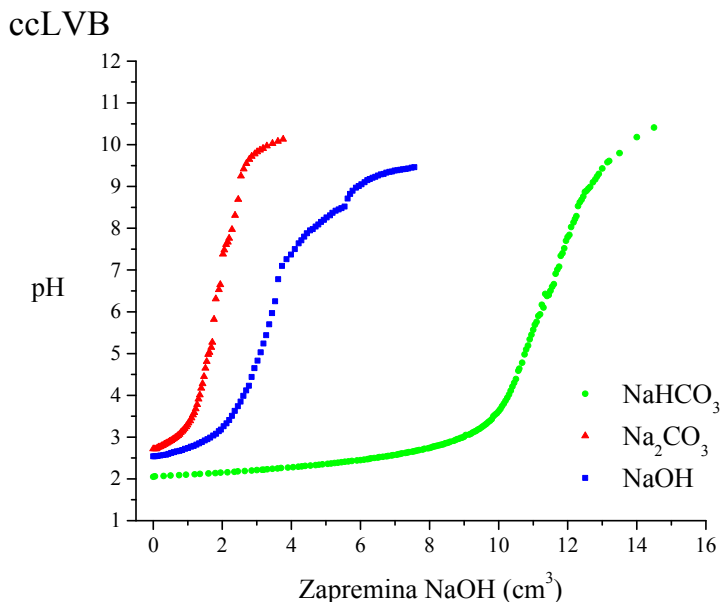
Definisanje acido-baznih karakteristika površine biosorbenta ccLVB i aktivnog uglja LVC izvršeno je na osnovu potencimetrijske titracije, Bemove analize, potencijala nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) i pH suspenzije sorbenata (pH_{SUS}). Rezultati su predstavljeni u tabeli 6.2.

Tabela 6.2 Acido-bazne karakteristike sorbenata ccLVB i LVC

Acido-bazni parametar	ccLVB	LVC
Jako kisele grupe (meq g ⁻¹)	0,725	0,064
Slabo kisele grupe (meq g ⁻¹)	0,353	0,040
Veoma slabo kisele grupe (meq g ⁻¹)	0,344	0,140
Ukupan sadržaj kiselih grupa (meq g ⁻¹)	1,422	0,244
pH _{sus}	5,65	6,60
pH _{PZC}	4,95	7,20

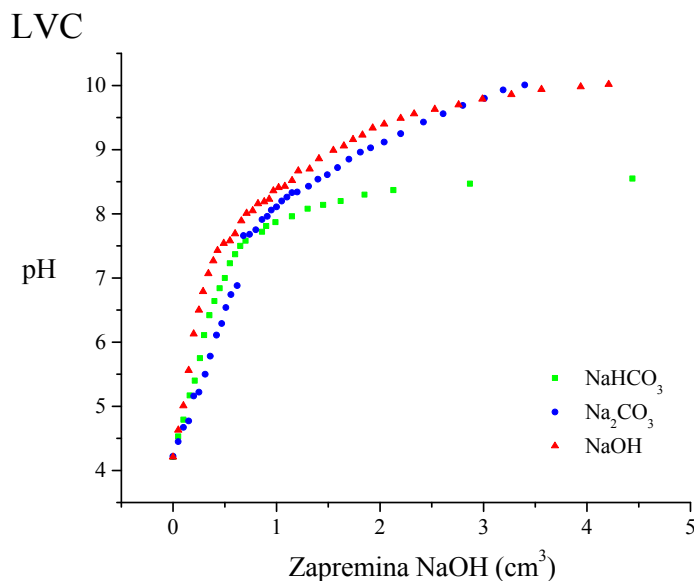
pH vrednost demineralizovane vode se menja kada dođe u kontakt sa sorbentima zbog reakcije sa kiselim i baznim grupama na njihovoj površini. Biosorbent ccLVB, prilikom suspendovanja u vodi, izaziva izraženu promenu pH, pri čemu je dobijena vrednost pH_{sus} (tabela 6.2) značajno niža od pH_{sus} prekursora njegove sinteze aLVB (7,05) (Bojić i sar., 2013). Relativno nizak pH suspenzije ovog biosorbenta je, najverovatnije, posledica povećanja udela kiselih funkcionalnih grupa na površini, što je prouzrokovano hidrolizom estarskih funkcionalnih grupa, pod uticajem sulfatne kiseline tokom sinteze materijala. Sa druge strane, aktivni uglj LVC pokazuje značajno manji uticaj na pH sredine (tabela 6.2). Vrednost pH_{sus} aktivnog uglja je veoma slična sa polaznim materijalom. Ovo je, najverovatnije, posledica visokog stepena karbonizacije materijala, koja je dovela do smanjenja površinske koncentracije kiseoničnih funkcionalnih grupa i izjednačavanja njihovog udela sa baznim grupama.

Kvantitativna procena udela kiseoničnih funkcionalnih grupa, na osnovu Bemove analize, data je u tabeli 6.2. Krive potenciometrijske titracije protonovanih sorbenata ccLVB i LVC predstavljene su na slikama 6.1 i 6.2. Ovi rezultati pokazuju promene do kojih dolazi tokom hemijskog tretmana prekursora aLVB. Kao što se može videti, koncentracija jako kiselih grupa je značajno veća nakon tretmana sulfatnom kiselinom. Ova pojava se može objasniti hidrolizom brojnih estarskih funkcionalnih grupa na površini aLVB u jako kiseljoj sredini, čime se oslobađaju karboksilne grupe. Na ovaj način se može objasniti i pojava novih fenolnih funkcionalnih grupa, što dovodi do povećanja udela i veoma slabo kiselih grupa (tabela 6.2).



Slika 6.1 Potenciometrijska titracija biosorbenta ccLVB, rastvorima NaOH, Na₂CO₃ i NaHCO₃

Bemova analiza aktivnog uglja LVC je pokazala da proces termičke karbonizacije i aktivacije prekursora značajno utiče na promenu udela pojedinih kiseoničnih funkcionalnih grupa i na njihov molski odnos (Bojić i sar., 2013, 2015). Udeo slabo kiselih i jako kiselih grupa se višestruko smanjuje. Takođe, molski odnos ovih grupa se međusobno bitno promenio u korist jako kiselih grupa, kojih sada ima više nego slabo kiselih, najverovatnije zbog aktivacije vodenom parom koja ima oksidaciono delovanje. Sa druge strane, površinska koncentracija veoma slabo kiselih grupa se skoro ne menja. Ovde se radi pretežno o dosta stabilnim fenolnim grupama, koje ne podležu promenama u uslovima sinteze aktivnog uglja LVC. Generalno, može se zapaziti da karbonizacija smanjuje udeo kiseoničnih grupa, na račun građenja kondenzovanih aromatičnih sistema i povećanja udela ugljenika u sastavu sorbenta. Merenje pH suspenzije aktivnog uglja LVC ukazuje da je udeo kiselih i baznih površinskih grupa prilično ujednačen, pa pH sredine malo odstupa od neutralnog. Na osnovu vrednosti pH_{pzc} određene drift metodom, može se izvući sličan zaključak o neutralnosti površine aktivnog uglja LVC.



Slika 6.2 Potenciometrijska titracija aktivnog uglja LVC, rastvorima NaOH, Na₂CO₃ i NaHCO₃

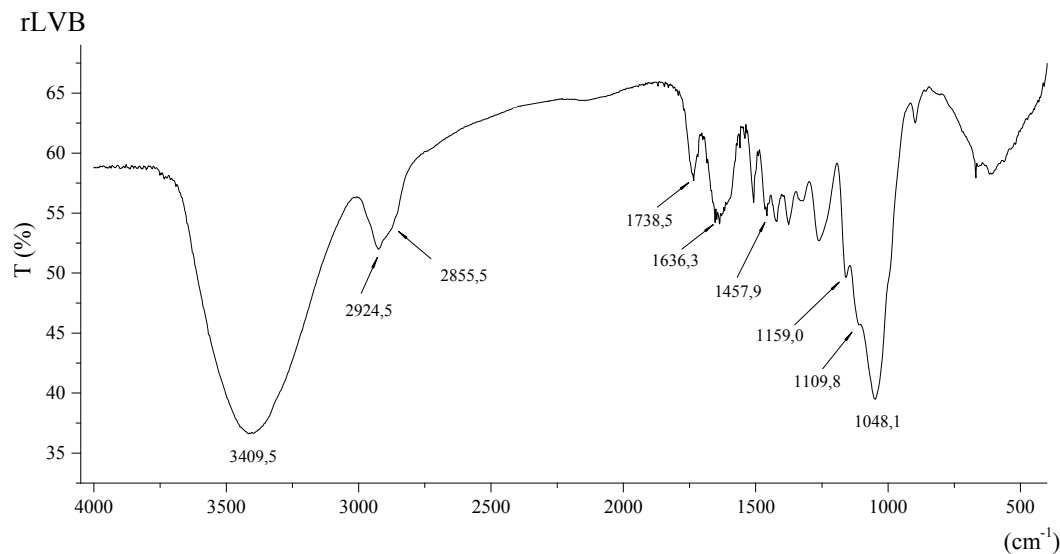
6.1.3 FTIR analiza sorbenata

FTIR spektri hemijski modifikovanog materijala ccLVB i karbonizovanog materijala LVC, kao i materijala koji predstavljaju prekursore za njihovu sintezu rLVB (sirova kora *L. vulgaris*) i aLVB (prečišćena i aktivirana biomasa), predstavljeni su na slikama 6.3, 6.4, 6.5 i 6.6. Trake koje se pojavljuju u predstavljenim FTIR spektrima ispitivanih materijala odgovaraju različitim funkcionalnim grupama i hemijskim vezama u strukturi ispitivanih materijala, u skladu sa njihovim talasnim brojevima datim u literaturi (Barka i sar., 2011; Pavan i sar., 2008; Rutherford i sar., 2005).

6.1.3.1 FTIR analiza prekursora rLVB i aLVB

U FTIR spektru sirovog materijala rLVB (slika 6.3), kao najupadljivija, pojavljuje se široka traka na oko 3409,5 cm⁻¹ (u oblasti od 3200 do 3600 cm⁻¹), koja odgovara valencionim vibracijama O–H grupe, usled inter- i intra-molekulske vodonične veze funkcionalnih grupa u polimernim jedinjenjima, kao što su alkoholi, fenoli i karboksilne kiseline. Ovi polimeri predstavljaju strukturu celuloze i lignina, osnovnih građivnih elemenata kore *L. vulgaris*. O–H valencione vibracije se javljaju u IR opsegu koji ukazuju na postojanje O–H grupe

karboksilne kiseline i/ili slobodne hidroksilne grupe (Gnanasambandam i Protor, 2000; Iqbal i sar., 2009).



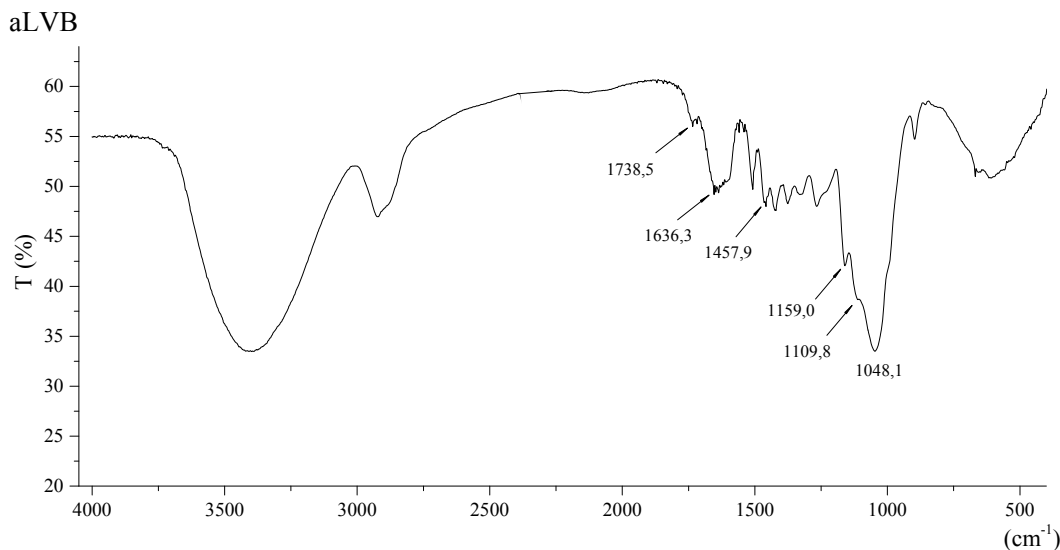
Slika 6.3 FTIR spektar sirovog materijala rLVB

Traka na $2924,5\text{ cm}^{-1}$ (slika 6.3) ukazuje na simetričnu i/ili asimetričnu C–H valencionu vibraciju alifatičnih kiselina (Guibaud i sar., 2003). Slično tome, traka koja se zapaža na $2855,5\text{ cm}^{-1}$ odgovara simetričnoj valencionoj vibraciji, zbog C–H veza u grupi CH_2 . Traka koja je registrovana na $1738,5\text{ cm}^{-1}$ predstavlja valencionu vibraciju C=O veze, koja potiče od nejonizovanog oblika karboksilne grupe i može se pripisati karbonskoj kiselini ili odgovarajućem estru ($-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$) (Wang i sar., 2010). Asimetrične i simetrične valencione vibracije jonskih oblika karboksilne grupe ($-\text{COO}^-$), javljaju se na $1636,3$ i $1457,9\text{ cm}^{-1}$ (Iqbal i sar., 2009; Pavan i sar., 2008). Pored toga, intenzivna traka na $1048,1\text{ cm}^{-1}$ može se dovesti u vezu sa postojanjem valencione vibracije C–OH alkoholne grupe ili već registrovane karboksilne kiseline (Guibaud i sar., 2003).

FTIR spektar materijala aLVB (slika 6.4) je manje ili više sličan spektru rLVB, uz izvesne promene u intenzitetu traka. Može se zapaziti da je najupadljivija promena kod trake na $1738,5\text{ cm}^{-1}$, koja je znatno slabijeg intenziteta kod aLVB u odnosu na rLVB, kao i kod traka na $1636,3$ i $1457,9\text{ cm}^{-1}$, koje su, nasuprot tome, izraženije kod aLVB.

Ovo potvrđuje činjenicu da su površinske karboksilne grupe biosorbenata aLVB uglavnom u jonskom obliku, zbog hidrolize estarske funkcionalne grupe ($-\text{COOR}$) i jonizacije $-\text{COOH}$ grupe pri alkalnom tretmanu biomase. Štaviše, FTIR spektri potvrđuju ligno-celuloznu strukturu rLVB i aLVB biosorbenata. Najznačajnije trake za celulozu u FTIR spektrima ovih

materijala, između 1000 i 1200 cm^{-1} , nalaze se na 1048,1, 1109,8 i 1159 cm^{-1} , dok se glavne karakteristične trake za lignin mogu registrovati na približno 1221, 1269, 1326, 1367, 1423, 1464, 1510 i 1596 cm^{-1} (Rutherford i sar., 2005).

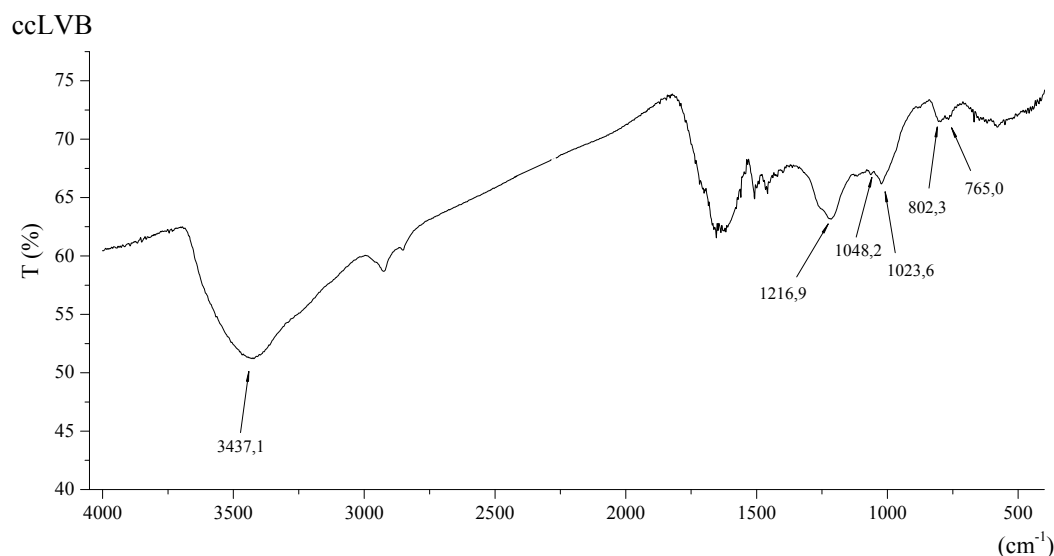


Slika 6.4 FTIR spektar aktiviranog materijala aLVB

6.1.3.2 FTIR analiza biosorbenta ccLVB

Značajnije promene u FTIR spektru prekursora na bazi kore *L. vulgaris* su zabeležene nakon tretmana sulfatnom kiselinom – sinteze ccLVB. Može se zapaziti, na osnovu slike 6.5, da se glavne karakteristične trake biosorbenta nalaze na oko 1216,9, 1023,6, 802,3 i 765 cm^{-1} u spektru ccLVB. Nova traka na 1216,9 cm^{-1} nastaje zbog asimetrične valencione vibracije S=O veze, dok ostale tri trake potvrđuju postojanje S–O veze. Stoga, pojava sulfonske grupe u biosorbentu tretiranom sulfatnom kiselinom se može potvrditi prisustvom pomenutih traka u FTIR spektru. Štaviše, traka koja odgovara C–O valencionoj vibraciji na 1048,2 cm^{-1} je mnogo slabijeg intenziteta, dok je traka koja odgovara O–H valencionoj vibraciji proširena i pomerena ka višim talasnim brojevima (3437,1 cm^{-1}).

Ovi rezultati ukazuju da ccLVB ima mali udeo površinskih hidroksilnih grupa, pri čemu dominiraju sulfonske i jonizovane karboksilne grupe, odnosno karboksilni anjoni, što potvrđuje i skoro potpuno odsustvo trake na 1738 cm^{-1} u FTIR spektru „hladno karbonizovanog“ materijala (slika 6.5).

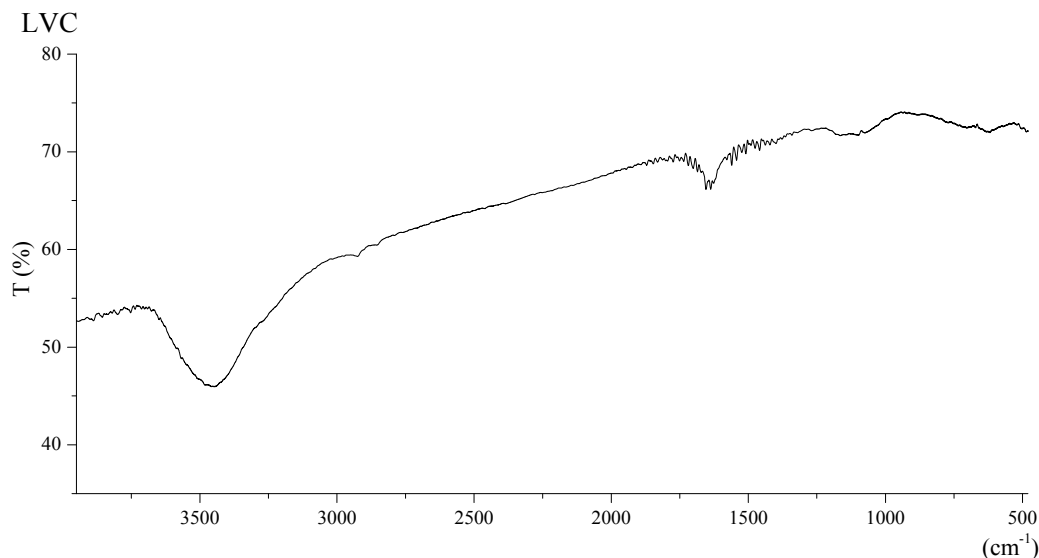


Slika 6.5 FTIR spektar biosorbenta ccLVB

Predstavljene vibracije O–H veze uglavnom potiču od adsorbovanih molekula vode, koji uvek zaostaju kod ovakvih jako higroskopnih materijala. Proširivanje i pomeranje traka O–H valencionih vibracija može se pripisati povećanju polidisperznosti u načinu interakcije hidroksilnih grupa sa njihovim neposrednim okruženjem, kao rezultat velikih promena u uređenju strukture celuloze. Pored toga, treba napomenuti da tretman prekursora sulfatnom kiselinom izaziva dehidraciju lignina i celuloze i hemijske promene slične onima koje se odigravaju tokom procesa pirolize (Rutherford i sar., 2005). Ovakva drastična hemijska modifikacija izaziva promene u spektru rLVB, koje su predstavljene smanjenjem relativnog intenziteta traka karakterističnih za molekul celuloze. Takođe, mnoge trake lignina, koje se nalaze u IR oblasti 1200–1600 cm⁻¹, gube se u FTIR spektru ccLVB. Na bazi date analize FTIR spektara, jasno je da je velika količina hidroksilnih, karboksilnih i sulfonskih grupa prisutna na površini biosorbenta ccLVB. Ove grupe mogu biti uključene u jono-izmenjivačke procese i kompleksiranje između površinskih centara i teških metala, što dovodi do njihovog eliminisanja iz vodene sredine (Chergui i sar., 2007; Mitić-Stojanović i sar., 2011).

6.1.3.3 FTIR analiza aktivnog uglja LVC

FTIR spektar aktivnog uglja LVC, dobijenog karbonizovanjem kore *L. vulgaris*, predstavljen je na slici 6.6.



Slika 6.6 FTIR spektar aktivnog uglja LVC

FTIR spektar LVC pokazuje da karbonizacija dovodi do smanjenja intenziteta mnogih traka i do pomeranja njihovog položaja, kao u slučaju grupa karakterističnih za celulozu (trake na 1048, 1110 i 1159 cm^{-1}), ili do njihovog skoro potpunog nestajanja, u slučaju ligninskih grupa (trake u opsegu 1200 – 1500 cm^{-1}) (slike 6.3 i 6.4). Očigledno je da dolazi do dekompozicije glikozidne strukture, što potvrđuje i smanjenje intenziteta traka na 3400 i 2900 cm^{-1} karakterističnih za O–H i C–H valencione vibracije, zajedno sa odgovarajućim deformacionim vibracijama.

Tokom karbonizacije iznad 700 °C, trake manjeg intenziteta se sjedinjavaju u okviru šireg IR opsega, smanjujući rezoluciju i povećavajući šum. Na taj način, ligninska C=O traka na 1700 cm^{-1} koja postaje izraženija nakon karbonizacije, ne može biti jasno registrovana zbog preklapanja sa širokom oslabljenom trakom valencione vibracije O–H na 1620 cm^{-1} iz kristalohidratne strukture. Pored valencionih vibracija O–H veze na 3400 cm^{-1} , u spektru LVC dominira traka na 1600 cm^{-1} koja dolazi od C=C skeletnih vibracija kondenzovanih aromatičnih prstenova. Slabljenje intenziteta ove trake usled karbonizacije na 700 °C, posledica je formiranja ugljeničnih policikličnih struktura, koje smanjuje udeo lignina na višim temperaturama. Slični rezultati su opisani u literaturi. Naime, tokom tretmana uzoraka koji sadrže lignin i celulozu na 400–500 °C, dolazi do kondenzacije parafinske i aromatične strukture dajući sličan FTIR spektar, kao u slučaju LVC (Rutherford i sar., 2005; Xie i sar., 2009). Ove studije su pokazale da sa povećanjem temperature termičkog tretmana, odnosno sa povećanjem vremena pri konstantnoj temperaturi, dolazi do gubitka velikog broja traka u FTIR spektru ligno-celuloznog materijala. Ovde se odvija svojevrsna linearizacija FTIR

spektra, pri čemu spektar lignina tretiranog na 500 °C skoro da nema traka osim u oblasti 1750 – 1500 cm⁻¹, što je slučaj i sa FTIR spektrima uzoraka drveta topole i bora.

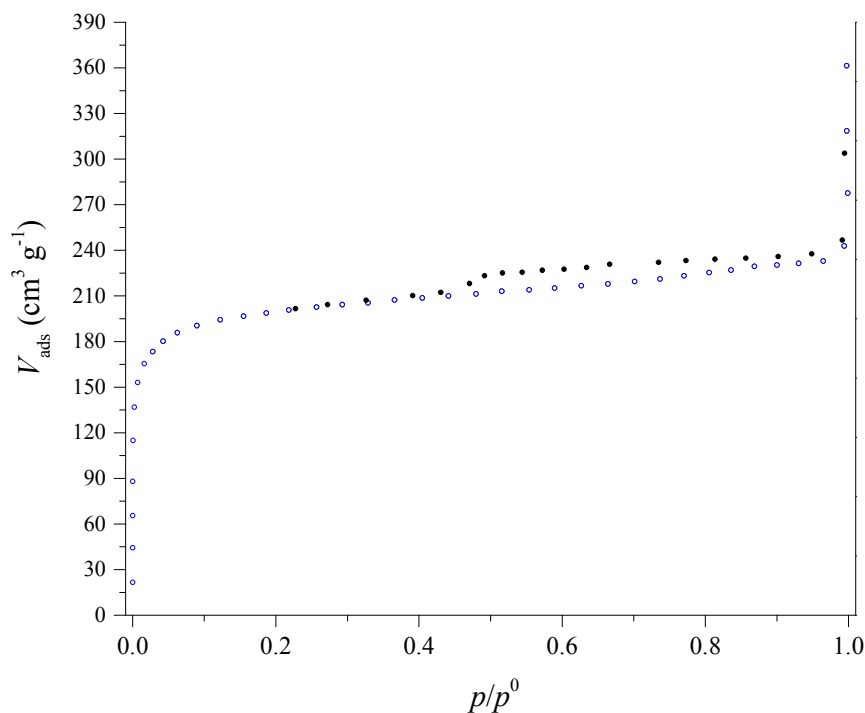
6.1.4 Analiza specifične površine i raspodele pora

6.1.4.1 Biosorbent ccLVB

Biosorbent ccLVB je tipičan predstavnik materijala baziranih na hemijskoj modifikaciji biomase, koje u smislu teksturalnih karakteristika površine karakteriše niska poroznost i mala specifična površina. Specifična površina biorbenta ccLVB određena metodom Brunauer, Emmet i Telera (BET) (1938), pokazuje vrednost od oko 1 m² g⁻¹, uz zanemarljivu poroznost, u smislu pora definisanih IUPAC standardom (mikro, mezo i makro pore). Ovi rezultati su veoma slični specifičnoj površini i poroznosti polaznog prekursora aLVB (Mitić, 2012), što pokazuje da tretman biomase sulfatnom kiselinom nije imao uticaja na teksturalna svojstva površine.

6.1.4.2 Aktivni uglj LVC

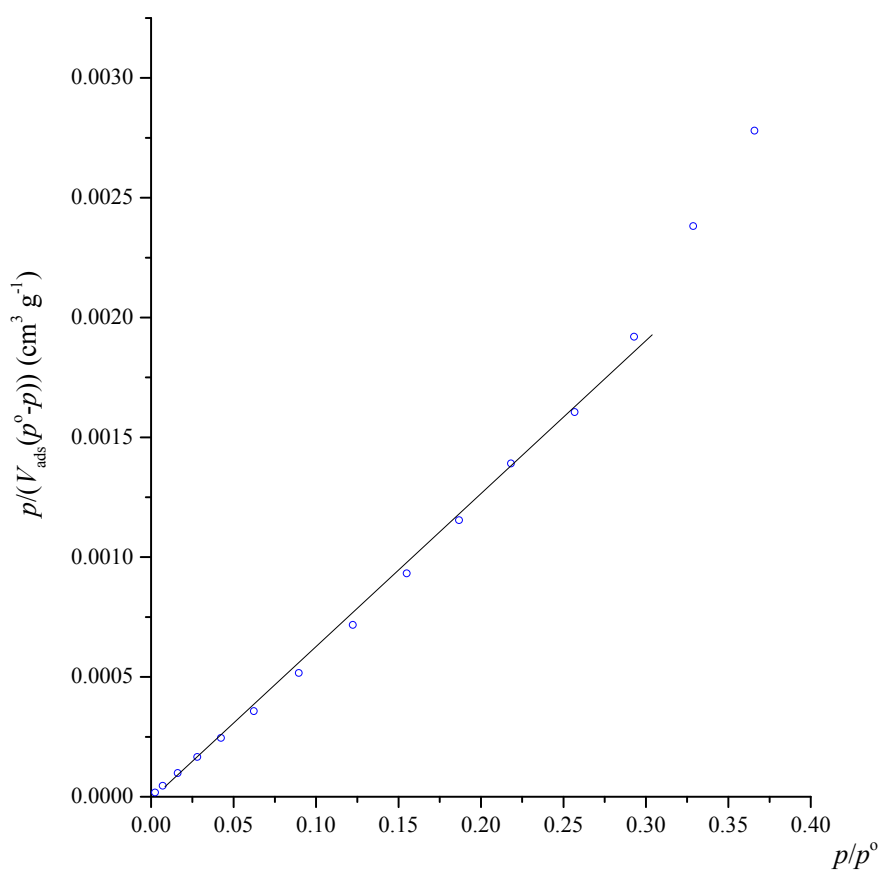
Teksturalna analiza, odnosno, određivanje specifične površine i poroznosti aktivnog uglja LVC, urađeno je na osnovu snimljenih adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na temperaturi -196 °C. Za određivanje specifične površine gasno adsorpcionom tehnikom korišćen je model monoslojne adsorpcije na čvrstoj površini, pri čemu se imalo u vidu da je priroda interakcije adsorbovanog gasa i površine aktivnog uglja fizisorpcija. Na osnovu tabelarnih vrednosti rezultata ispitivanja adsorpcije/desorpcije azota na 77 K na aktivnom uglju LVC, dobijena je izoterma predstavljena na slici 6.7.



Slika 6.7 Adsorpciono-desorpciona izoterma azota na aktivnom uglju LVC na 77 K

Brunauer, Emet i Teler metoda (BET)

Brunauer, Emet i Teler (BET) (1938) su definisali model za izračunavanje specifične površine iz linearnog dela izoterme u intervalu relativnog pritiska $0,05 < p/p^0 < 0,25$. Grafički prikaz linearne regresije eksperimentalnih rezultata $p/(V_{\text{ads}}(p^0-p))$ u funkciji relativnog pritiska, za sorpciju N_2 na LVC, primenom BET modela predstavljen je na slici 6.8. Proračun je izvršen korišćenjem molekulske površine od $1,62 \text{ nm}^2$. Uslovi rada i rezultati su predstavljeni u tabeli 6.3.



Slika 6.8 Izoterma dobijena korišćenjem linearnog BET modela sa dva parametra

Tabela 6.3 Uslovi rada i dobijeni rezultati pri određivanju specifične površine LVC BET metodom

Radni parametri	Vrednost
Linearna regresija p/p^0	0,05 – 0,25
Nagib prave	$0,0066 \pm 0,0001$
R^2	0,998

Rezultati	
Zapremina monosloja	152,90 cm ³ g ⁻¹
Količina monosloja	6,82 mmol g ⁻¹
Specifična površina	665,51 m ² g ⁻¹

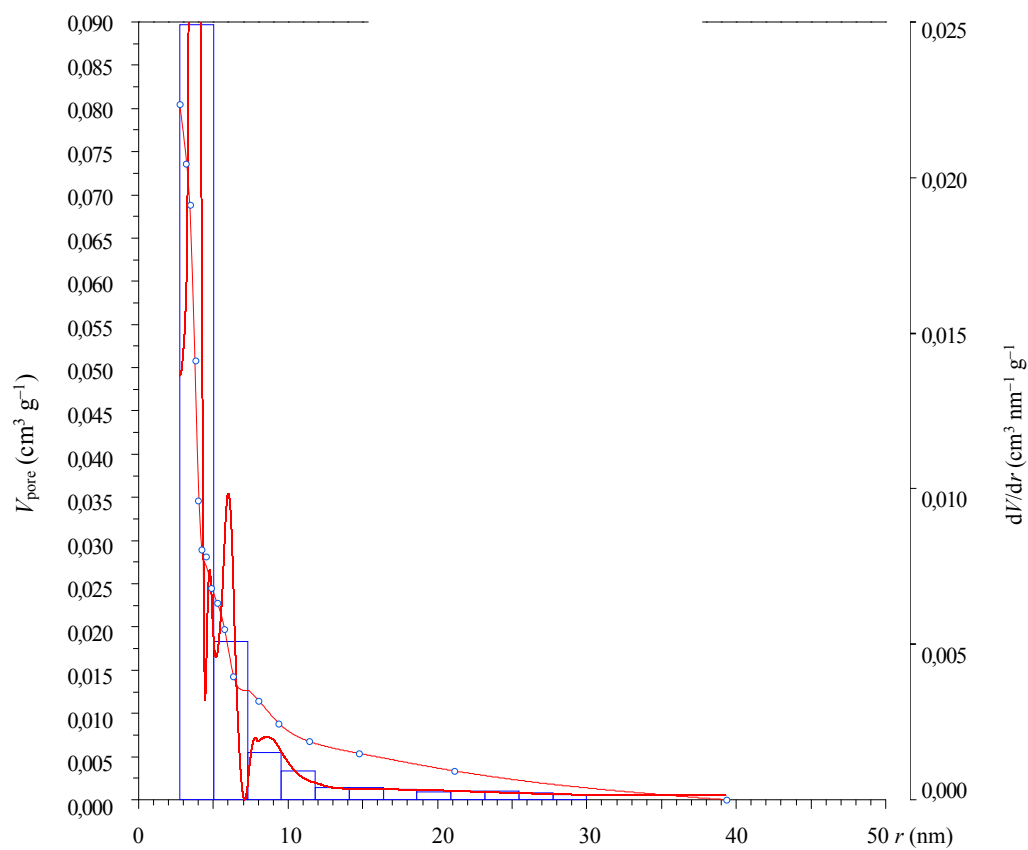
Ukupna zapremina pora (V_p) je određena po metodi Garviča iz adsorpcionih izoterma azota, na osnovu vrednosti zapremine azota na relativnom pritisku $p/p^0 = 0,98$ i gustine tečnog azota na $T = -196$ °C, koja iznosi 0,88 g cm⁻³. Ukupna zapremina mezopora određena je iz integralnih krivih raspodele zapremine pora po prečnicima, po metodi Baret, Džojner i Halenda (BJH metod). Mikropore ($d < 2$ nm) su analizirane korišćenjem metoda Horvat-Kavazoe i Dubinin-Raduškevič.

Baret, Džojner i Halenda metoda (BJH)

Grafički prikaz zapremine pora u funkciji njihove raspodele dimenzija prikazan je na slici 6.9. Uslovi rada i rezultati su predstavljeni u tabeli 6.4.

Tabela 6.4 Uslovi rada i dobijeni rezultati ispitivanja mezopora LVC po Baret, Džojner i Halenda metodi

Radni parametri	Vrednost
Linearna regresija za p/p_0	0,30 – 0,96
Gustina tečnosti	0,81 g cm ⁻³
Površinski napon	8,85 mN m ⁻¹
Rezultati	
Srednji dijаметar pora	3,89 nm
Maksimalni dijаметar pora	3,80 nm
Ukupna zapremina pora	0,081 cm ³ g ⁻¹
Ukupna površina pora	73,3 m ² g ⁻¹



Slika 6.9 Analiza mezopora LVC po BJH metodi

Horvat i Kavazoe metoda

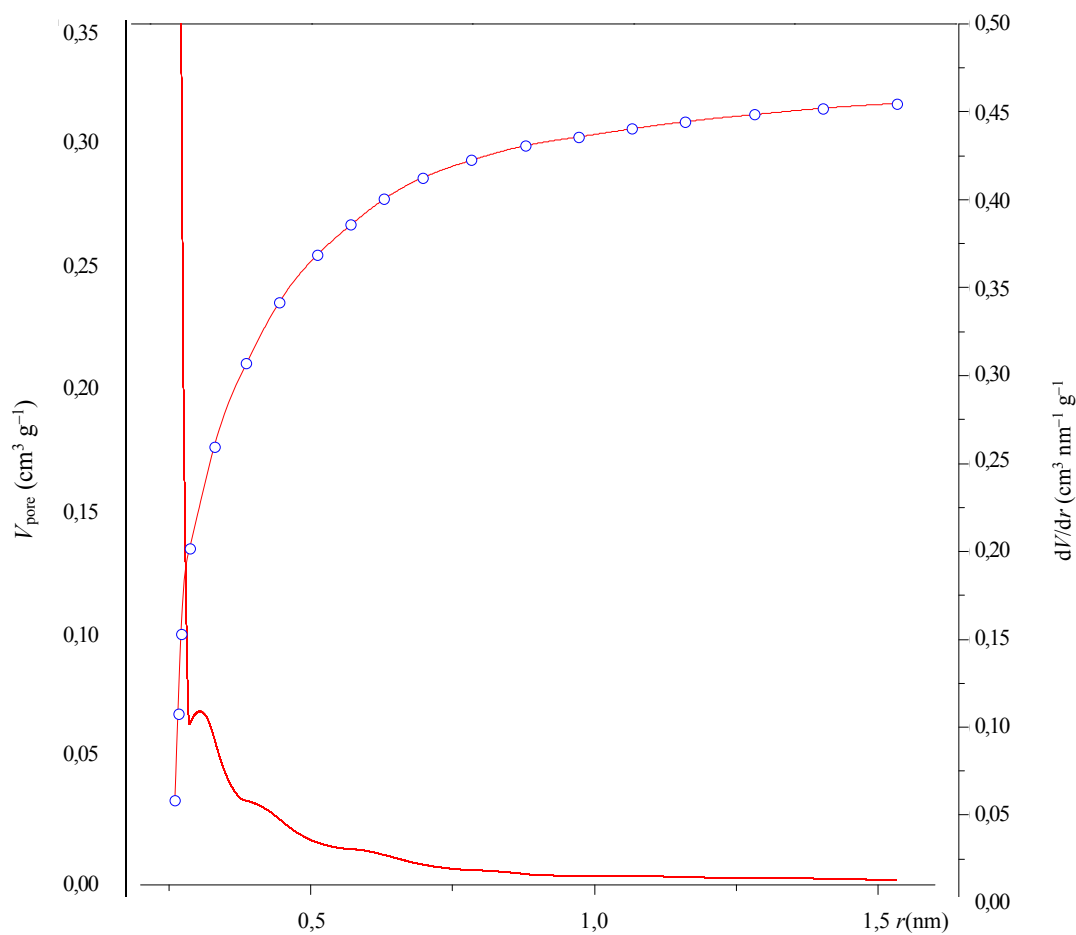
Zapremina pora u funkciji njihove raspodele dimenzija prikazana je na slici 6.10. Uslovi rada i rezultati su predstavljeni u tabeli 6.5.

Tabela 6.5 Uslovi rada i dobijeni rezultati ispitivanja pora LVC po Horvat i Kavazoe metodi (Horvat i Kawazoe, 1983)

Radni parametri	Vrednost
Linearna regresija za p/p^0	0 – 0,35
Gustina tečnosti	0,81 g cm^{-3}
Rezultati	
Srednji dijametar pora	0,31 nm
Maksimalni dijametar pora	0,26 nm

Ukupna zapremina pora 0,317 cm³ g⁻¹

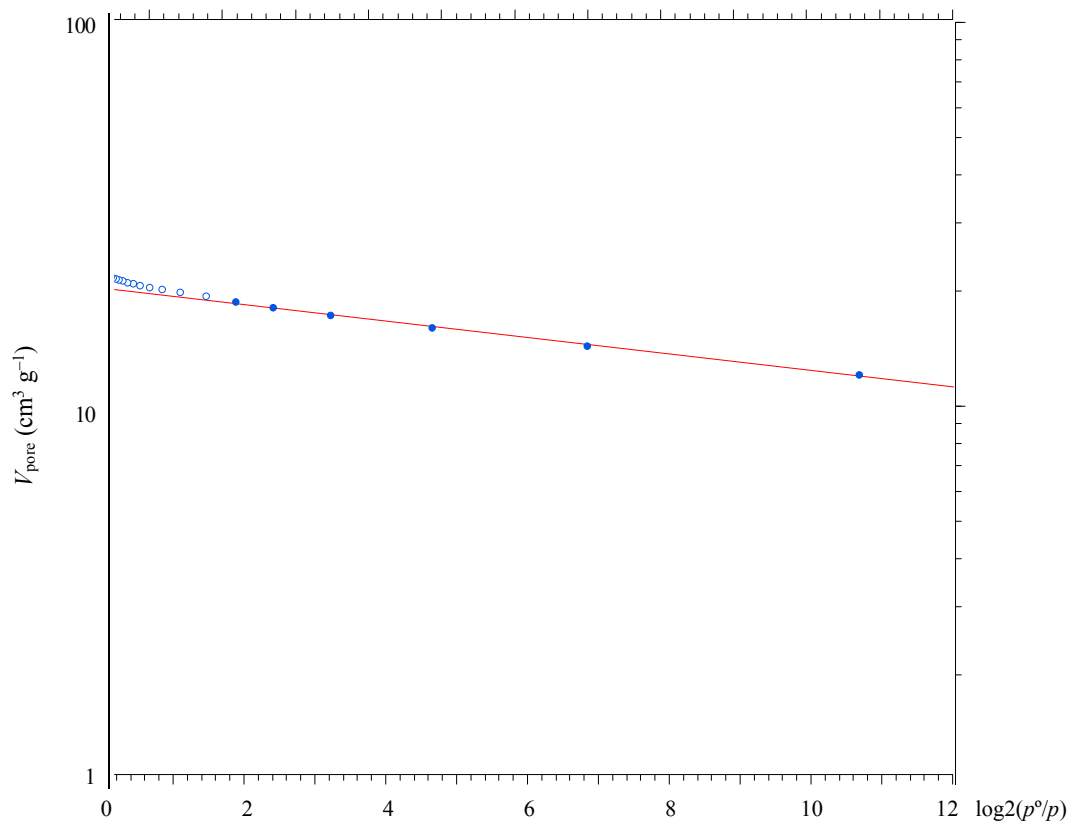
Ukupna površina pora 890,1 m² g⁻¹



Slika 6.10 Analiza mikropora po metodi Horvata i Kavazoe

Dubinina i Raduškevič metoda

Raspodela pora po metodi Dubinina i Raduškeviča je prikazana na slici 6.11, a radni parametri i dobijeni rezultati su predstavljeni u tabeli 6.6.



Slika 6.11 Analiza mikropora po metodi Dubinina i Raduškeviča

Tabela 6.6 Uslovi rada i dobijeni rezultati ispitivanja mikropora LVC po Dubinin i Raduškevič metodi

Radni parametri	Vrednost
Linearna regresija za $\log^2(p^0/p)$	1,48 – 12,48
Nagib prave	$-0,0220 \pm 0,0006$
Odsečak	$2,291 \pm 0,004$
R^2	0,998
Rezultati	
Monoslojna zapremina	$195,63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Monoslojna količina	$8,728 \text{ mmol g}^{-1}$
Zapremina mikropora	$0,302 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Površina po Kaganeru	$851,52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Tabela 6.7 Teksturalne karakteristike površine aktivnog uglja LVC

S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{0,98}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mes}}^{\text{BJH}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{max} (nm)	D_{med} (nm)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{mic,max}}^{\text{H}}$ D_{K}^{H} (nm)	$D_{\text{mic,med}}^{\text{H}}$ D_{K}^{H} (nm)	$S_{\text{mic}}^{\text{HK}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
666,5	0,368	0,080	3,80	3,89	0,302	0,54	0,61	890,1

S_{BET} – specifična površina po BET; $V_{0,98}$ – ukupna zapremina pora; V_{mic} – zapremina mikropora (Dubinin–Radushkevich); D_{max} – prečnik pora sa najvećom zastupljenošću; D_{med} – srednji prečnik pora i $S_{\text{mic}}^{\text{HK}}$ – ukupna površina mikropora (Horvat–Kavazoe).

Predstavljeni rezultati pokazuju da je aktivni ugalj LVC dominantno mikroporozni materijal, uz izvesno prisustvo mezopora (slika 6.7). Prema IUPAC klasifikaciji, dobijene izoterme su tipa I, kombinovane u određenoj meri sa tipom II (Chingombe, 2006; de Ridder, 2012; Saka, 2012). Ovakav oblik izoterme karakterističan je za mikroporozne čvrste materijale, koji imaju relativno malu spoljašnju površinu i kod kojih je adsorpcija gasa određena dostupnom površinom mikropora u većoj meri nego unutrašnjom površinom čestica. Odavde, nagli porast izoterme pri niskom relativnom pritisku (slika 6.7), odgovara popunjavanju mikropora, pri čemu se adsorpcioni proces završava pri relativnom pritisku od oko 0,5. Na slici 6.7 se vidi da se izoterme adsorpcije i desorpcije azota na LVC razlikuju, što znači da se ova dva procesa ne odvijaju na isti način. Posledica ovoga je pojava histerezisa, koji je povezan sa kapilarnom kondenzacijom u mezoporama. Dobijena histerezisna petlja je tipa H4 i odgovara porama u obliku proreza, koje su karakteristične za ovakve aktivne ugljeve (Thommes, 2010).

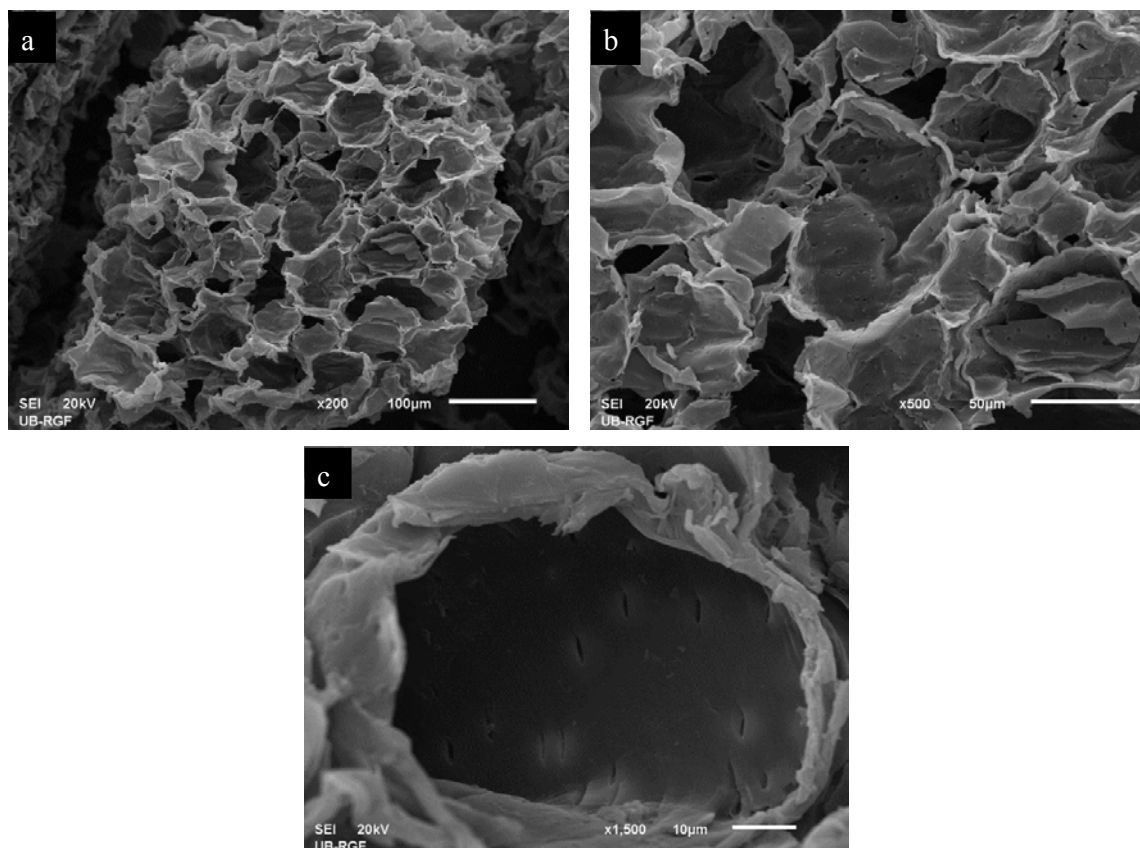
Može se zapaziti da aktivni ugalj LVC ima veliku specifičnu površinu, prema BET modelu, koja iznosi $665,5 \text{ m}^2$ (tabela 6.7), što je posledica dobro razvijenih pora u procesu aktivacije vodenom parom. Takođe, dobra adsorpcija gasa (N_2) na veoma niskom relativnom pritisku ukazuje na izraženu mikroporoznost materijala (slika 6.7). Na visoku poroznost uticao je i mali sadržaj mineralnih materija, koje, inače, mogu svojim prisustvom da blokiraju pore. Ukupna zapremina pora na površini aktivnog uglja LVC iznosi $0,368 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Distribucija kako mikropora, tako i mezopora, situirana je u uskim oblastima dijametara pora (tabela 6.7). Raspodela dimenzija mezopora, dobijena na osnovu BJH metode, potvrđuje relativno mali udeo mezopora u uzorku ($0,080 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), čiji je srednji dijametar jednak $3,89 \text{ nm}$ (tabela 6.4). Mikropore predstavljaju dominantnu vrstu, sa ukupnom zapreminom od $0,302 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ i površinom $890,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, srednjeg dijametara $0,61 \text{ nm}$, prema Horvat-Kavazoe metodi.

6.1.5 SEM i EDS analize

Morfološke karakteristike i elementarni sastav površine sorbenata ispitani su SEM i EDS analizama. Da bi bile objašnjene morfološke promene do kojih dolazi u procesu sinteze biosorbenta ccLVB i aktivnog uglja LVC, izvršena je prvo SEM analiza prekursora aLVB.

6.1.5.1 SEM analiza prekursora aLVB

SEM mikrografije aLVB su predstavljene na slici 6.12. Rezultati pokazuju da površina ovog materijala nije glatka, već vrlo nepravilna i reljefna, sa brojnim elementima očuvane ćelijske građe i strukture kore *L. vulgaris*.

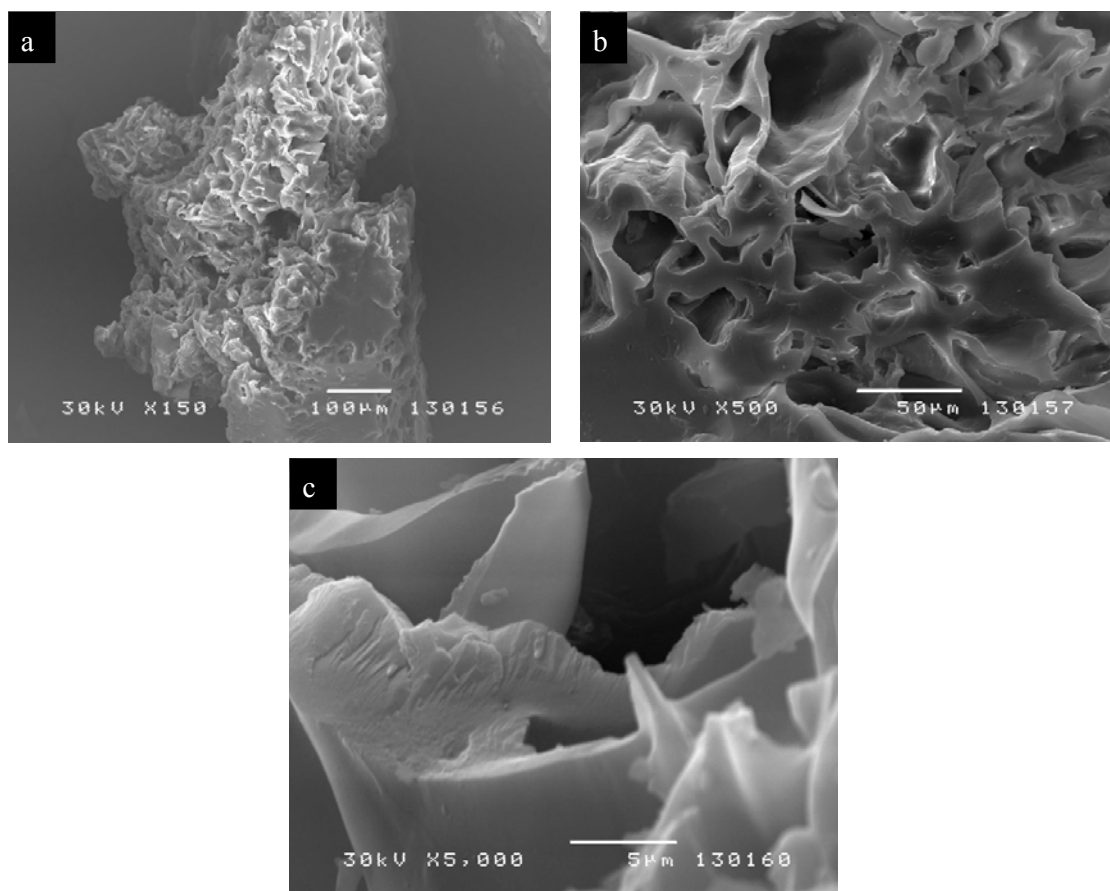


Slika 6.12 SEM mikrografije površine biosorbenta aLVB

SEM mikrografije na slici 6.12 pokazuju da prekursor aLVB ima u većini slučajeva makropore dimenzija od nekoliko do stotinak mikrometara, kao i šupljine i kanale većih dimenzija. Glavni elementi spoljašnje površine biosorbenta aLVB su tipični biljni sudovi, haotične horizontalne i vertikalne orijentacije, različitih dimenzija. Zbog odsustva pora, biosorbent aLVB ima relativno malu specifičnu površinu, što su pokazala i ranija ispitivanja ovog materijala (Mitić, 2012). Međutim, ovakva struktura polaznog materijala obezbeđuje dobru osnovu za dobijanje hemijski modificovanog biosorbenta, sposobnog da ostvari dobar kontakt sa vodenom fazom, i aktivnog uglja visoke specifične površine i poroznosti.

6.1.5.2 SEM analiza biosorbenta ccLVB

Rezultati SEM analize biosorbenta ccLVB su predstavljeni na slici 6.13. Površina ovog materijala veoma podseća na površinu aLVB. Na površini ccLVB prisutni su svi karakteristični morfološki elementi: makropore, šupljine i kanali, sličnih dimenzija kao kod prekursora (slika 6.12).



Slika 6.13 SEM mikrografije biosorbenta ccLVB

Upadljive promene u morfologiji ccLVB bazirane su na pojavi kompaktnije strukture, sa pravilnijim otvorima šupljina i makropora, kao i uredenijim i zaravnjenijim zidovima morfoloških elemenata (slika 6.13 b i c). Ove promene su, verovatno, posledica tretmana sulfatnom kiselinom, koji primarno dovodi do dehidratacije ligno-celuloznog matriksa, sažimanja i smanjivanja zapremine materijala. Ugradnja jako polarnih sulfonskih grupa u strukturu biomase dovodi, verovatno, do intenziviranja intermolekulskih sila privlačenja, među kojima je najznačajnija vodonična veza. Pretpostavlja se da su ove promene na

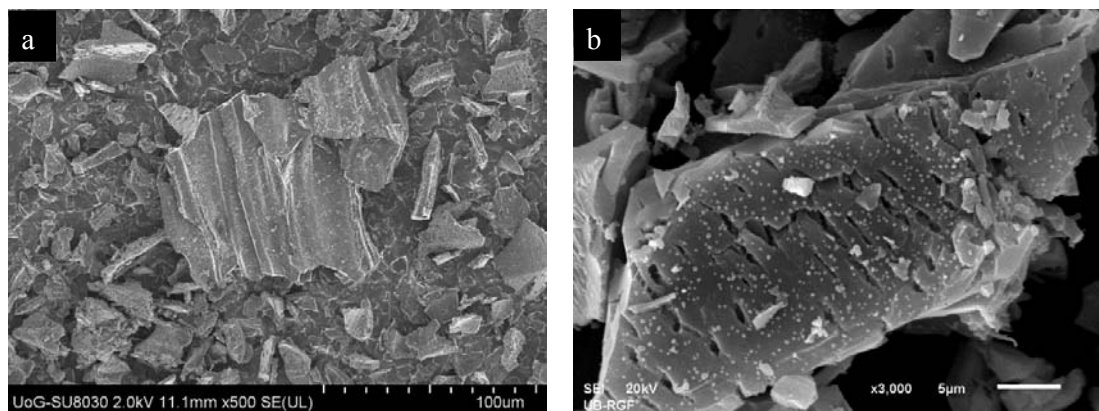
molekulsom nivou osnovni razlog promene morfoloških karakteristika materijala, čiji je rezultat uređenija i pravilnija geometrija površinskih elemenata ccLVB.

Predstavljena struktura površine biosorbenta ccLVB na slici 6.13, sa brojnim makroskopskim elementima: makroporama, kanalima i šupljinama, obezbeđuje veliku dodirnu površinu i dobar kontakt sa vodenom fazom pri biosorpcionim tretmanima u heterogenom sistemu tečno-čvrsto. Prisustvo makropora i većih šupljina u kontaktu sa vodenom fazom olakšava kretanje tečnosti kroz strukturu čestica sorbenta i pospešuje unutrašnju difuziju. Ovo je veoma važno kod primene većih početnih koncentracija polutanata, imajući u vidu da je molekulska difuzija u porama spora i ne podleže delovanju konvekcije.

6.1.5.3 SEM analiza aktivnog uglja LVC

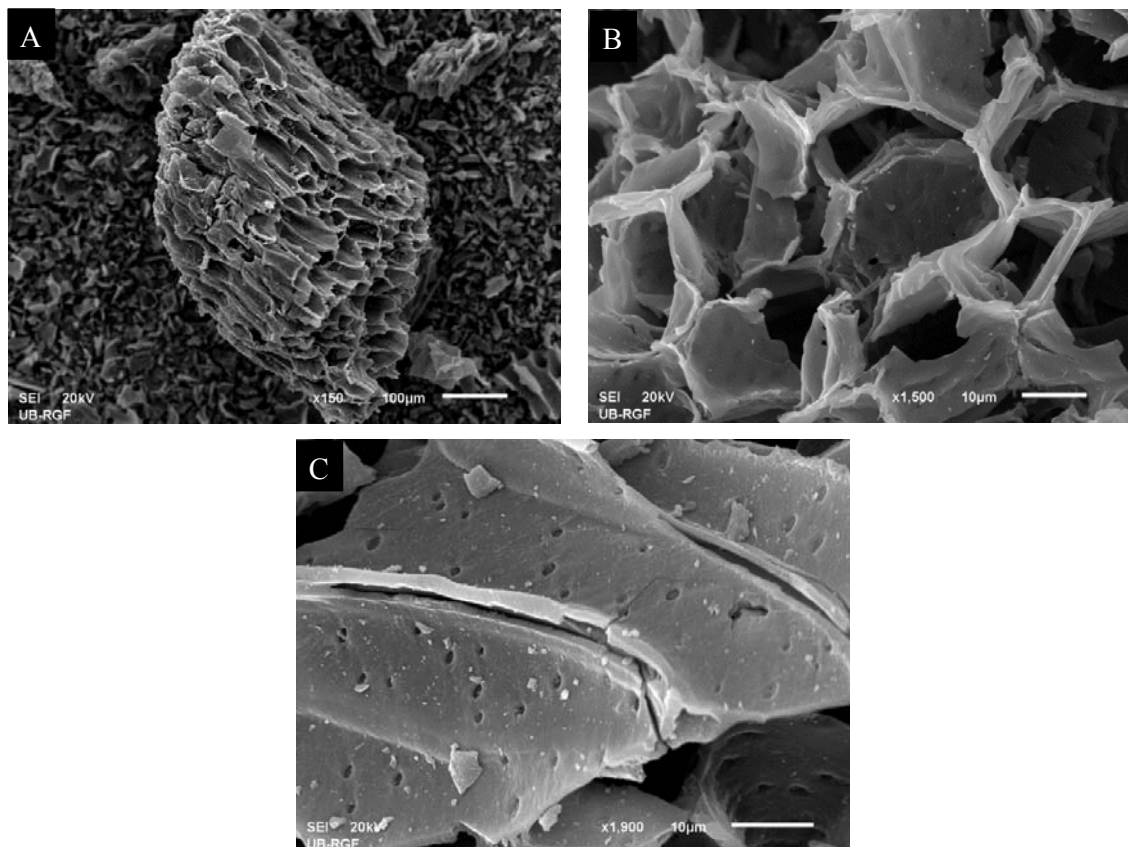
Aktivni ugalj LVC je dobijen dvostepenim tretmanom: procesom termičke karbonizacije, a zatim aktivacijom i razvijanjem površine vodenom parom. Iz ovog razloga je izvršena analiza ne samo finalnog proizvoda LVC, već i intermedijarne faze – karbonizovanog prekursora.

SEM mikrografije karbonizovanog materijala su predstavljene na slici 6.14. Može se zapaziti da, nakon termičkog tretmana u inertoj atmosferi (karbonizacija), geometrija površine postaje pravilnija, a strukturni elementi površine dobijaju oštre ivice. Na manjem povećanju (slika 6.14 a), zapažaju se pravilne poliedarske forme, koje su posledica usitnjavanja materijala pod uticajem visoke temperature i naglog smanjivanja ukupne zapremine. Tokom ovog procesa se iz biomase oslobađaju organska i neorganska isparljiva jedinjenja, što dodatno utiče na rušenje makrostrukture. Na većem povećanju (slika 6.14 b), može se videti prilično očuvana karakteristična struktura površine bazičnog ligno-celuloznog materijala. Slično motivima na površini aLVB (slika 6.12) i ovde se prepoznaju kanali i šupljine većih dimenzija karakteristični za strukturu kore *L. vulgaris*. Očigledno je da se u prvom stadijumu poroznost materijala nije previše povećala, što je karakteristično za karbonizaciju većine ligno-celuloznih materijala (González i Pliego-Cuervo, 2013).



Slika 6.14 SEM mikrografija karbonizovanog prekursora (intermedijer)

SEM mikrografije aktivnog uglja LVC predstavljene su na slici 6.15. Rezultati pokazuju da, posle aktivacije karbonizovanog intermedijera pomoću vodene pare, morfologija površine postaje nepravilnija, što je posledica povećanja makro i mikroporoznosti.

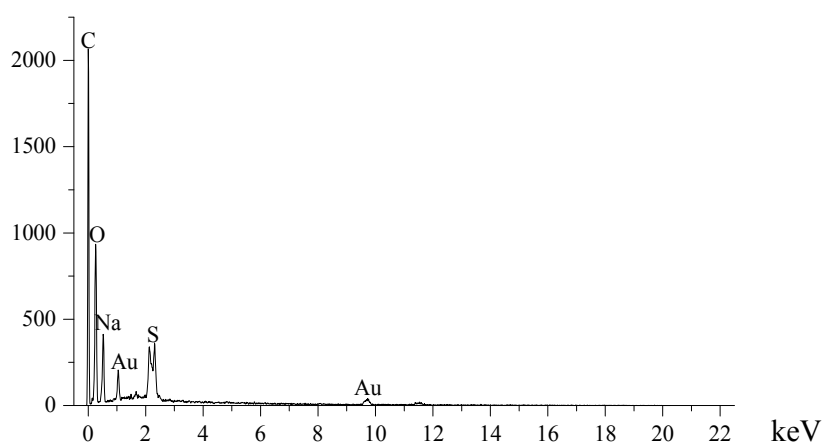


Slika 6.15 SEM mikrografija aktivnog uglja LVC

Tipična čestica LVC na slici 6.15 ima veoma izražene kanale, istanjenijih zidova u odnosu na prekursor aLVB. Dobijeni aktivni ugalj pokazuje veću kompaktnost karakterističnih strukturnih elemenata, u poređenju sa aLVB. Za aktivaciju vodenom parom karakterističan je razvoj mikroporoznosti (tabela 6.7), što pokazuju i rezultati u radu autora Salvador i sar. (2007). Nešto finija morfološka struktura LVC, u odnosu na intermedijer (karbonizovani prekursor), najverovatnije je posledica upravo povećane mikroporoznosti. Otvori kanala i šupljina na slici 6.15 b su nepravilnijeg oblika u odnosu na slične motive na slici 6.14. Očuvane makropore i kanali, sa malim otvorima na zidovima sudova (slika 6.15 c), igraju veoma značajnu ulogu u transportu sorbata kroz čitavu zapreminu LVC, što omogućava efikasan kontakt sa mikroporama u unutrašnjosti čestica aktivnog uglja.

6.1.5.4 EDS analiza biosorbenta ccLVB

Rezultat na slici 6.16 pokazuje da kod biosorbenta ccLVB postoji relativno visok udeo ugljenika, što nije uobičajena karakteristika biosorbenata. Pretpostavlja se da je osnovni razlog za ovu pojavu snažno dehidrataciono delovanje sulfatne kiseline, zbog čega je i sam postupak sinteze ccLVB nazvan “hladna karbonizacija”. Prisustvo visokog udela sumpora posledica je, takođe, tretmana koncentrovanom sulfatnom kiselinom. U postupku sinteze, pored ostalog, na površini sorbenta se ugrađuju sulfonske grupe, koje imaju veliki udeo sumpora. Ove grupe sadrže i značajan udeo kiseonika, što je u skladu sa visokim pikom za kiseonik u EDS spektru ccLVB (slika 6.16).

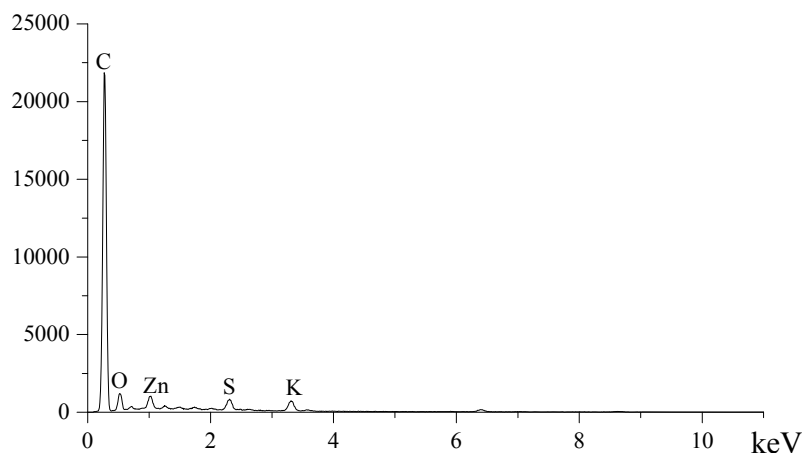


Slika 6.16 EDS spektar biosorbenta ccLVB

6.1.5.5 EDS analiza aktivnog uglja LVC

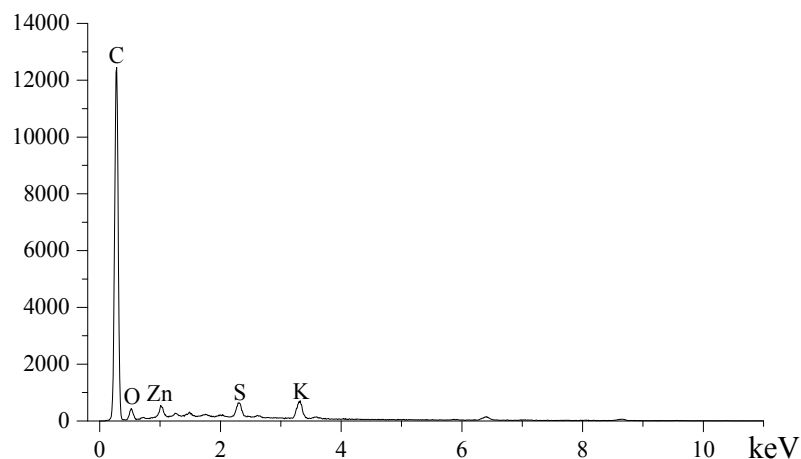
EDS rezultati analize elementarnog sastava površine aktivnog uglja LVC pokazuju, pre svega, visok udeo ugljenika (slika 6.17), što je tipično za termički karbonizovane materijale (Budinova, 2006; Kaouah i sar., 2013). Pri tretmanu na visokoj temperaturi dolazi do kondenzacije aromatičnih prstenova i do oslobađanja niskomolekularnih isparljivih komponenta biomase. Na ovaj način se gubi najveći deo kiseonika i vodonika, zbog čega raste udeo ugljenika, što se može videti i na osnovu rezultata u tabeli 6.1. U aktivnom uglju LVC postoji značajno manji udeo kiseonika u odnosu na druge aktivne ugljeve, u kojima je sadržaj ovog elementa višestruko veći (Kaouah i sar., 2013; Kula i sar., 2008; Sekirifa i sar., 2013). Ovo je u skladu i sa rezultatima ispitivanja površinskih funkcionalnih grupa LVC Bemovom metodom (tabela 6.2), gde se, takođe, zapaža relativno mali udeo karboksilnih,

laktonskih i fenolnih grupa, u odnosu na slične materijale. Udeo mineralnih materija raste u odnosu na prekursor, što je očekivano imajući u vidu da se radi o termičkom tretmanu.



Slika 6.17 EDS spektar aktivnog uglja LVC

Kod karbonizovanog intermedijera postoji nešto manji udeo kiseonika u odnosu na aktivni ugalj LVC (slike 6.17 i 6.18). Ovo je najverovatnije posledica procesa karbonizacije u inertnoj atmosferi, pri kojoj dolazi do gubitka kiseonika preko isparljivih niskomolekulskih jedinjenja. Sa druge strane, konačni proizvod – aktivni ugalj, dobija se aktivacijom vodenom parom, pri čemu dolazi do izvesne oksidacije materijala i delimičnog povećanja udela kiseoničnih funkcionalnih grupa.



Slika 6.18 EDS spektar karbonizovanog intermedijera

Takođe, kod aktivnog uglja LVC se zapaža delimično smanjuje udela mineralnih materija u odnosu na karbonizovani intermedijer (slika 6.17), što je najverovatnije posledica postupka ispiranja u toku sinteze. Demineralizovana voda i razblažena kiselina ispiraju, pre svega, rastvorne okside i soli, čemu doprinosi morfologija i visoka poroznost materijala, koja ove materije čini lako dostupnim sredstvima za ispiranje.

6.2 PRIMENA SORBENATA ZA UKLANJANJE POLUTANATA IZ VODE

Biosorbent ccLVB je pimenjen za uklanjanje dva dijametralno različita polutanta: nikal(II) jona i katjonske boje MP. Ni(II) je izabran kao predstavnik toksičnih teških metala, koji se često pojavljuju u prirodnim i otpadnim vodama širom sveta. Ovaj metal postoji u vodi u vidu akva kompleksa, na čije stanje ima veliki uticaj pH sredine i sastav matriksa. Boja MP je izabrana kao predstavnik grupe organskih katjonskih polutanata, koji zbog svoje hemijske strukture i velikih dimenzija molekula imaju sasvim drugačije ponašanje u vodenim rastvorima i drugačiji način vezivanja za aktivne centre, u odnosu na jone metala.

Aktivni ugalj LVC, koji je osmišljen kao potencijalni sorbent nepolarnih i slabo polarnih organskih jedinjenja, primenjen je za uklanjanje leka ranitidina i herbicida 2,4-D, kao karakterističnih predstavnika ove dve grupe polutanata. Ova jedinjenja se odlikuju vrlo masovnom upotrebom u medicini, odnosno u poljoprivredi, zbog čega se mogu pojaviti kao polutanti u prirodnim i otpadnim vodama širokog područja. Takođe, ova dva polutanta se međusobno značajno razlikuju u smislu uticaja parametara sorpcionog procesa: pH sredine, temperature, koncentracije i drugih.

Parametri koji su od najvećeg značaja za efikasnu primenu sorbenata ccLVB i LVC za uklanjanje polutanata iz vode su: kontaktno vreme, pH sredine, doza sorbenta, brzina mešanja, početna koncentracija polutanta, temperatura, kao i vrsta polutanta. Proučavanje uticaja navedenih parametara leži u definisanju opsega njihovih vrednosti u okviru kojih se neki sorbent može koristiti za uklanjanje određenog jedinjenja. Takođe, na ovaj način su definisane i optimalne vrednosti pojedinih parametara, pri kojima sorbenti postižu maksimalnu efikasnost sorpcije.

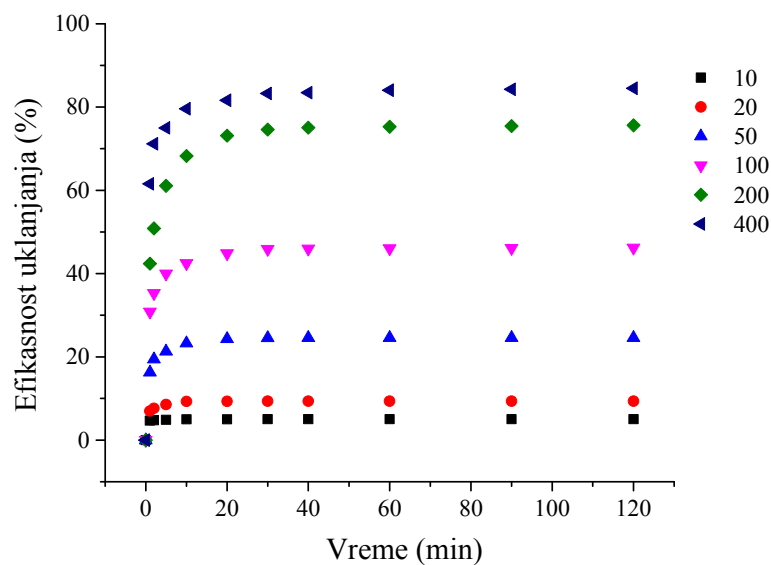
Svi eksperimenti su ponavljani najmanje tri puta, a rezultati predstavljaju srednju vrednost svih merenja. Izračunato je srednje relativno odstupanje (SRO) i koeficijent determinacije, pri čemu najveća greška rezultata iznosi $\pm 5\%$, za $p < 0,05$, $R^2 = 0,98 - 0,99$. Statistička analiza, proračun i obrada podataka su izvršeni upotrebom softvera OriginPro 9.0 (OriginLab Corporation, SAD).

$$\text{SRO} = \frac{\sum |x - \bar{x}|}{i \cdot \bar{x}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

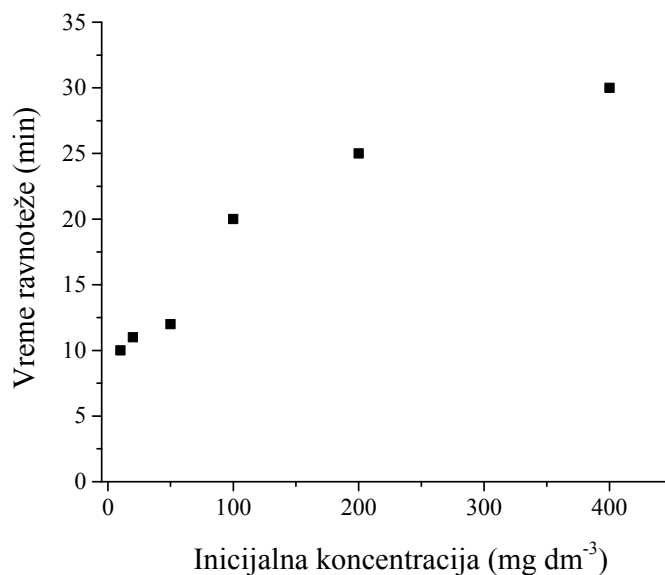
6.2.1 Uklanjanje Ni(II) jona biosorbentom ccLVB

6.2.1.1 Uticaj kontaktnog vremena

Uticaj kontaktnog vremena na sorpciju Ni(II) jona pomoću hemijski modifikovanog biosorbenta ccLVB, pri početnim koncentracijama nikla od 10 do 400 mg dm⁻³, ispitan je u periodu od 120 min, uz optimalne vrednosti svih ostalih parametara (doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 200 min⁻¹). Kao što se može videti na slici 6.19, sorpcija Ni(II) se odvija u dve faze (Reddy i sar., 2011; Salem i Awwad, 2014; Tabaraki i Nateghi, 2014; Torab-Mostaedi i sar., 2013). Prva faza je veoma brza i dešava se u prvih 5 do 10 min interakcije između sorbenta i rastvora metala. U ovom periodu dolazi do uklanjanja oko 95 % od ukupno uklonjenog Ni(II) jona iz vode, u slučaju svih ispitivanih početnih koncentracija nikla. Tokom druge faze, efikasnost uklanjanja se vrlo malo povećava i gotovo je bez promene tokom ovog perioda. Ravnoteža se postiže nakon 10 do 30 min, zavisno od početne koncentracije Ni(II) jona, što se može videti na slici 6.20. Uzrok ovakvom vremenskom odvijanju biosorpcionog procesa je činjenica da na početku tretmana postoji velika pokretačka sila procesa (Δc), odnosno visoka koncentracija Ni(II) jona u rastvoru koja dolazi u kontakt sa velikim brojem slobodnih aktivnih centara na površini biosorbenta. Tokom vremena dolazi, sa jedne strane, do smanjenja pokretačke sile procesa, a sa druge strane, do zasićenja aktivnih centara biosorbenta. Oba ova procesa dovode do opadanja ukupne brzine biosorpcionog procesa i konačno, do postizanja termodinamičke ravnoteže. Takođe, može se zapaziti da je razlika u vremenima postizanja sorpcione ravnoteže relativno mala, imajući u vidu prilično širok raspon ispitivanih koncentracija metala. U oblasti početne koncentracije 10 do 50 mg dm⁻³ ravnoteža se postiže za oko 10 min, dok se pri čak 400 mg dm⁻³ postiže za svega oko 30 min (slika 6.20). Pretpostavlja se da je uzrok brzom postizanju ravnoteže činjenica da je pri niskim početnim koncentracijama sorbat u kontaktu sa velikim brojem slobodnih aktivnih centara, dok je, sa druge strane, kod visokih koncentracija Ni(II) jona velika vrednost pokretačke sile procesa, što u oba slučaja obezbeđuje veliku brzinu biosorpcije. Kontaktno vreme od 30 min izabrano je kao optimalni period u svim ostalim eksperimentima, kada se definitivno postiže ravnoteža u slučaju početnih koncentracija nikla od 50 mg dm⁻³.



Slika 6.19 Uticaj kontaknog vremena na uklanjanje Ni(II) jona pomoću ccLVB: početna koncentracija Ni(II) jona 10 – 400 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 200 min⁻¹

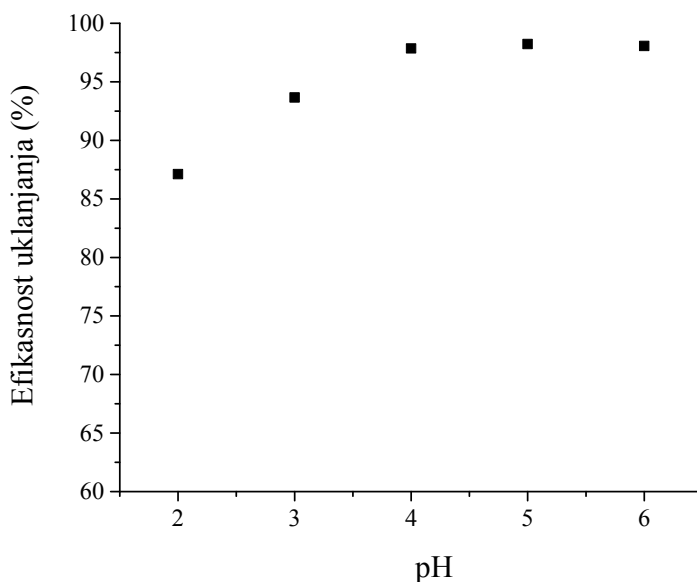


Slika 6.20 Uticaj početne koncentracije na vreme uspostavljanja ravnoteže pri sorpciji Ni(II) jona pomoću ccLVB

6.2.1.2 Uticaj pH

Brojne studije su pokazale da je pH vodenog rastvora u kome se odvija biosorpcija jedan od najvažnijih parametara ovog procesa (Argun i sar., 2009; Dang i sar., 2009; Ofomaja i Hob, 2007). Uticaj pH se odražava kako na jonizaciono stanje funkcionalnih grupa aktivnih centara sorbenta, tako i na stanje jonskih vrsta metala u rastvoru. Eksperimenti su rađeni variranjem pH sredine od 2 do 6, pri čemu su ostali parametri procesa bili konstantni: početna koncentracija Ni(II) jona $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, doza sorbenta $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, brzina mešanja 200 min^{-1} , a kontaktno vreme 30 min.

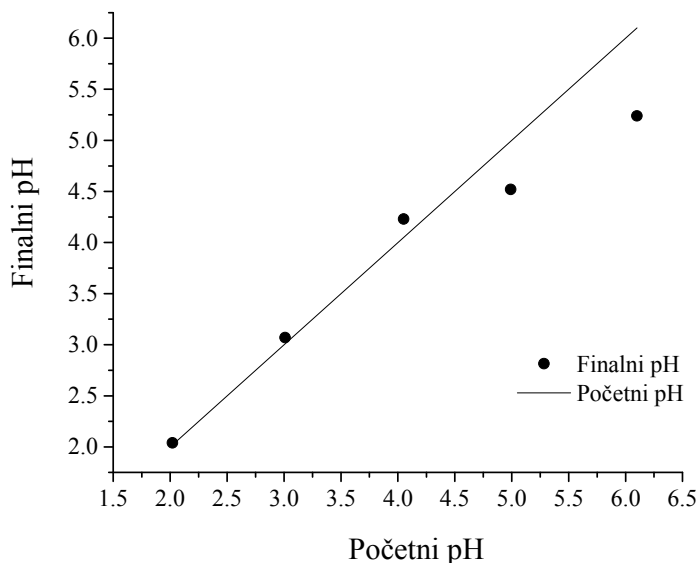
pH iznad vrednosti 6,0 nije razmatran zbog mogućnosti taloženja Ni(II) jona u vidu hidroksida, što bi moglo izazvati netačno tumačenje rezultata biosorpcije ovog metala. Kao što se može videti sa slike 6.21, efikasnost uklanjanja Ni(II) jona iz vode raste od 87,11 % do 93,66 %, pri povećanju pH od 2 do 3. Sa daljim povećanjem pH vrednosti od 3 do 6, efikasnost uklanjanja se dalje povećava, do vrednosti 98,22 % (Bojić i sar., 2013). Manja efikasnost uklanjanja jona nikla u jako kiseljoj sredini može se objasniti konkurentskom sorpcijom između Ni(II) jona i vodonikovih jona, čija je koncentracija značajno veća na niskim pH vrednostima, zbog čega se efikasnije vezuju za negativno naelektrisane funkcionalne grupe biosorbenta (Akar i sar., 2009; Argun i sar., 2009; Basci i sar., 2004). Sa povećanjem pH, koncentracija H_3O^+ jona opada, a time i konkurentska sorpcija, što ima za posledicu povećanje efikasnosti uklanjanja Ni(II) jona iz vode. Sličan trend uticaja pH na biosorpciju postoji i kod drugih sorbenata, kao što je otpadna biomasa iz prerade ruža (Iftikhar i sar., 2009), ljuska pšenice (Basci i sar., 2004) i kora bora (Argun i sar., 2009). Iako je efikasnost uklanjanja Ni(II) jona pomoću ccLVB u kiseljoj sredini nešto niža nego u neutralnoj, ona je, ipak, značajno veća u odnosu na druge biosorbente, kod kojih je afinitet prema teškim metalima zanemarljiv u opsegu pH 2 – 3 (Argun i sar., 2009; Mar Areco i sar., 2010; Reddy i sar., 2011). Uzrok ovakvom uticaju pH na sorpciju metala pomoću ccLVB je prisustvo sulfonske grupe na površini sorbenta, koja predstavlja jaku kiselinu. Sulfonska grupa je, za razliku od karboksilne, laktonske ili fenolne, koje postoje u nativnom materijalu, potpuno disosovana u ispitivanom opsegu pH i u manjoj meri podleže protonovanju, zbog čega efikasnije vezuje jone Ni(II). Ova činjenica ukazuje da se, za razliku od većine biosorbentata, ccLVB može uspešno koristiti za uklanjanje metalnih jona u kiseljoj sredini, bez potrebe prethodnog kondicioniranja vode. Nizak pH otpadnih voda čest je slučaj kod mnogih industrija, pre svega kada su u pitanju pogoni galvanizacije, proizvodnja štampnih ploča i drugo (Ewecharoen i sar., 2008; Hunsom i sar., 2005; Patterson, 1975; Salem i Awwad, 2014). Kao optimalan za sva dalja ispitivanja biosorpcije nikla(II) na ccLVB izabran je pH 5.



Slika 6.21 Uticaj pH na uklanjanje Ni(II) jona iz vode pomoću ccLVB: početna koncentracija Ni(II) $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, doza sorbenta: $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, kontaktno vreme 30 min , temperatura: $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ i brzina mešanja 200 min^{-1}

pH rastvora Ni(II) jona koji su tretirani biosorbentom ccLVB je bio podešen dodavanjem malih količina razblažene kiseline ili baze bez puferisanja, tako da je njegova vrednost bila podložna potencijalnim promenama. Rezultati promene pH rastvora tokom biosorpcionog tretmana, u funkciji pH, predstavljeni su na slici 6.22. Može se zapaziti da se u uzorcima rastvora Ni(II) sa pH vrednostima 2 i 3, pH sredine skoro uopšte ne menja tokom tretmana. Kod uzorka pH 4, dolazi do blagog povećanja pH sredine tokom tretmana, dok kod uzoraka čije su pH vrednosti 5 i 6 dolazi do smanjenja pH sredine tokom tretmana. Ove specifične promene pH rastvora Ni(II), tokom tretmana biosorbentom ccLVB, najverovatnije su posledica parcijalnog protonovanja funkcionalnih grupa na površini biosorbenta. Imajući u vidu da pored sulfonskih grupa, uvedenih hemijskom modifikacijom prekursora, koje predstavljaju jake kiseline, postoji značajan udeo slabih kiselinskih grupa koje potiču iz nativnog materijala. Slabe kiselinske grupe: karboksilne, laktanske i fenolne su protonizovane u ispitivanoj oblasti pH od 2 do 6 (Hossain, 2013; Sud i sar., 2008). Na nižim pH vrednostima ove grupe uglavnom ne vezuju jone Ni(II), a glavni nosilac biosorpcionog procesa su neprotonovane sulfonske grupe na kojima se vrši izmena Na^+ jona jonima nikla. Sa povećanjem pH rastvora delimično hidrolizovani joni Ni(II) pri sorpciji mogu otpuštati OH^- jone – povećanje pH rastvora, a sa druge strane može se očekivati disocijacija slabo kiselih funkcionalnih grupa u procesu vezivanja Ni(II) jona jonskom izmenom – smanjenje pH sredine (Hossain, 2013). Činjenica da je u slučaju uzorka pH 4 finalni pH rastvora nešto veći od početnog (slika 6.22), ukazuje da slabo kisele grupe na pH 4 još uvek nisu značajno

disosovane. Kod uzoraka pH 5 i 6 dolazi do smanjenja pH sredine tokom biosorpcionog tretmana, što je posledica aktivne sorpcije Ni(II) jona na slabo kiselim funkcionalnim grupama, koja se odvija uz izmenu i oslobađanje u rastvor H^+ jona.

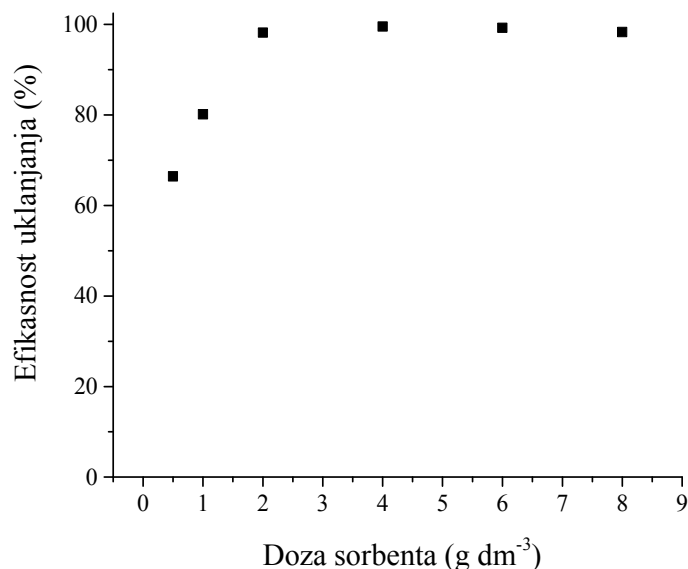


Slika 6.22 Promena pH sredine tokom uklanjanja Ni(II) jona iz vode pomoću ccLVB

6.2.1.3 Uticaj doze ccLVB

Uticaj doze sorbenta na uklanjanje Ni(II) jona ispitivan je pri dozama ccLVB od 0,5 do 8 g dm^{-3} , pri optimalnim vrednostima svih ostalih parametara (početna koncentracija Ni(II) 50,0 mg dm^{-3} , pH $5,0 \pm 0,1$, kontaktno vreme 30 min, temperatura: $25,0 \pm 0,2$ °C i brzina mešanja 200 min^{-1}). Rezultati su predstavljeni na slici 6.23. Efikasnost uklanjanja nikla raste intenzivno od 66,44 % do 98,22 % sa povećanjem doze sorbenta od 0,5 do 2 g dm^{-3} , zbog povećanja aktivne površine i broja slobodnih površinskih centara. Dalje povećanje doze ccLVB do 4 g dm^{-3} neznatno povećava efikasnost uklanjanja do 99,55 %, koja ostaje skoro ista i pri dozi od 6 g dm^{-3} . Ovo se dešava zbog vezivanja skoro svih Ni(II) jona sorbentom i uspostavljanja ravnoteže između sorbovanih jona i preostalih u rastvoru. Sa povećanjem doze ccLVB na 8 g dm^{-3} javlja se blago smanjenje efikasnosti uklanjanja Ni(II) jona (98,32 %). Pretpostavlja se da je uzrok ovog smanjenja efikasnosti uklanjanja Ni(II) jona građenje agregata čestica sorbenta zbog previsoke doze, što dovodi do smanjenja efektivne površine biosorbenta. Slični rezultati su objavljeni za sorpciju nikla iz vodenih rastvora pomoću sprasjenog lista zlatne jabuke (Kumar i sar., 2009), semenki ploda palme (Ho i Ofomaja, 2005)

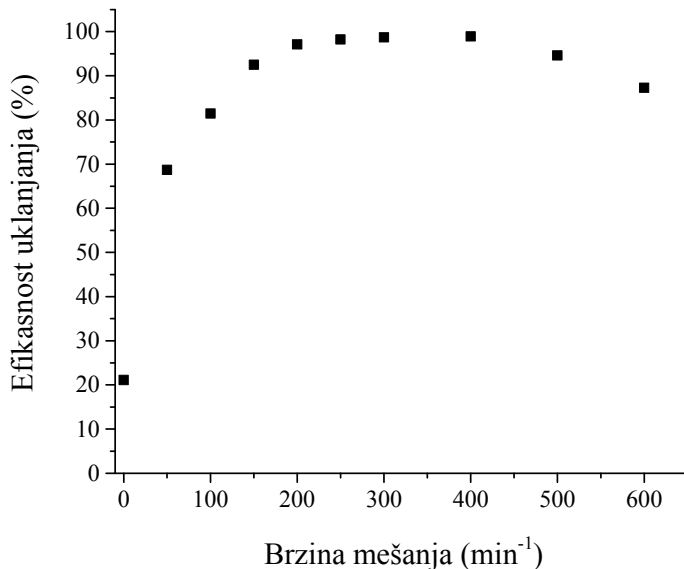
i kore drveta *Moringa oleifera* (Reddy i sar., 2011). Imajući u vidu da se količina sorbenta od $2,0 \text{ g dm}^{-3}$ pokazala minimalnom zadovoljavajućom dozom, svi ostali eksperimenti su rađeni sa ovom dozom.



Slika 6.23 Uticaj doze sorbenta na uklanjanje Ni(II) jona pomoću ccLVB: početna koncentracija Ni(II) $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, pH $5,0 \pm 0,1$, kontaktno vreme 30 min, temperatura: $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ i brzina mešanja 200 min^{-1}

6.2.1.4 Uticaj brzine mešanja

Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja nikla(II) iz vode pomoću ccLVB biosorbenta, ispitivan je u opsegu brzine obrtaja magnetne mešalice od 0 do 600 min^{-1} , pri optimalnim vrednostima svih ostalih parametara (početna koncentracija Ni(II) $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, pH $5,0 \pm 0,1$, kontaktno vreme 30 min i temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$). Rezultati uticaja brzine su predstavljeni na slici 6.24. U sistemu bez mešanja sorpcija metala je vrlo niska i pokazuje efikasnost uklanjanja od svega 21 %, nakon 40 min tretmana. Sorpcija jona nikla, odnosno efikasnost njegovog uklanjanja iz vode se povećava za oko 24 % sa povećanjem brzine mešanja od 50 do 150 min^{-1} . Sa daljim povećanjem brzine na 200 min^{-1} efikasnost uklanjanja Ni(II) beleži porast od oko 5 %. Nakon toga nema značajne promene efikasnosti biosorpcije, do brzine mešanja od 400 min^{-1} . Sa daljim povećanjem brzine na 500, odnosno 600 min^{-1} , javlja se smanjenje efikasnosti uklanjanja Ni(II) jona iz vode, za oko 10 %. Do sličnih rezultata došli su Cheung i sar. (2007), Chergui i sar. (2007), kao i Mitić-Stojanović (2011).



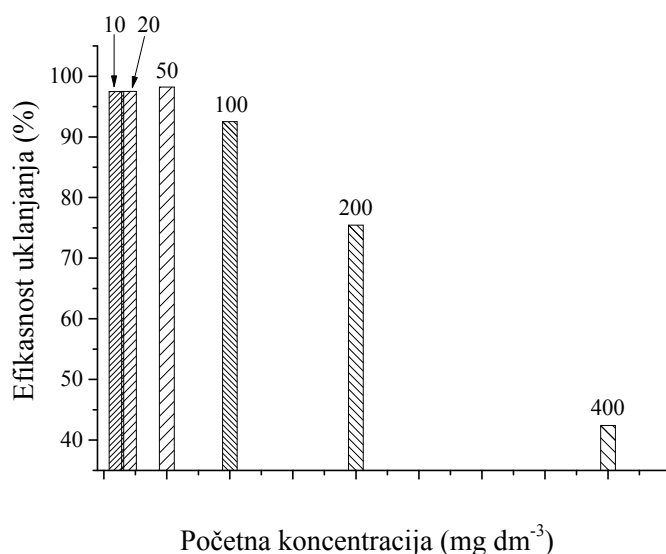
Slika 6.24 Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja Ni(II) jona iz vode pomoću ccLVB: početna koncentracija Ni(II) 50,0 mg dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, kontaktno vreme 30 min i temperatura 25,0 ± 0,2 °C

Kada je brzina mešanja mala, čestice sorbenta se grupišu u agregate u vodenoj fazi, umesto da se ravnomerno suspenduju u čitavoj zapremini. Takođe, u ovim uslovima jedan deo čestica flotira na površini rastvora, a izvesni deo krupnijih čestica pada na dno čaše. Ove pojave smanjuju pristupačnost značajnog dela površine biosorbenta vodenoj fazi. Posledica je da se sorpcija vrši samo na delovima površine koji su orjentisani prema rastvoru, koji imaju kontakt sa Ni(II) jonima, što značajno smanjuje efikasnost uklanjanja (Memon i sar., 2008). U oblasti brzine mešanja koja pruža maksimalnu efikasnost uklanjanja (slika 6.24), konvekcija obezbeđuje dobar kontakt svih prisutnih čestica ccLVB sa rastvorom, a sa druge strane smanjuje debljinu difuzionog sloja na površini granula biosorbenta. Oba navedena efekta povećavaju prenos mase i time efikasnost uklanjanja Ni(II) iz vode. Iznad 400 min⁻¹, dolazi do pojave vrtloga u sredini čaše, odnosno do tzv. vorteks efeketa (Anwar i sar., 2010; Chergui i sar. 2007; Selatnia i sar. 2004). Na ovaj način izvesni broj čestica gubi kontakt sa rastvorom i ponovo se javlja smanjenje efektivne površine biosorbenta.

Brzina mešanja od 200 min⁻¹ se pokazala kao optimalna i primenjena je u svim ostalim eksperimentima. Ova vrednost predstavlja kompromis između manjih brzina, koje nisu u stanju da obezbede efikasnu disperziju čestica biosorbenta u tečnom medijumu, i velikih brzina koje izazivaju vorteks.

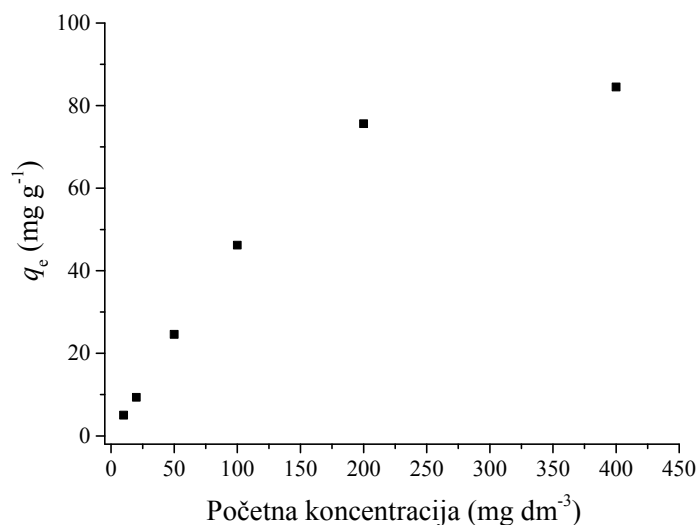
6.2.1.5 Uticaj početne koncentracije Ni(II) jona

Uticaj početne koncentracije jona nikla na efikasnost uklanjanja pomoću ccLVB ispitan je u opsegu koncentracije Ni(II) od 10 do 400 mg dm⁻³, u periodu od 60 min, pri optimalnim vrednostima svih ostalih parametara (pH 5,0 ± 0,1, kontaktno vreme 30 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 200 min⁻¹). Rezultati na slici 6.25. pokazuju pad efikasnosti uklanjanja Ni(II) jona, sa povećanjem početne koncentracije metala. Maksimalna efikasnost uklanjanja Ni(II) jona od 98,22 %, postignuta je pri početnoj koncentraciji od 50,0 mg dm⁻³. Sa porastom početne koncentracije na 400,0 mg dm⁻³ efikasnost uklanjanja Ni(II) jona pada na 42,4 %. Ovakva promena efikasnosti uklanjanja nikla je očekivana, imajući u vidu da se odnos sorbent/sorbat smanjuje sa početnom koncentracijom metala, odnosno smanjuje se broj raspoloživih aktivnih centara potrebnih za visoke koncentracije nikla. Takođe, sa slike 6.25 se može videti da je pri nižim koncentracijama Ni(II) jona od 10 do 50 mg dm⁻³ efikasnost uklanjanja metala skoro identična. Pretpostavlja se da je pri relativno niskim koncentracijama adsorbata broj slobodnih aktivnih centara na površini biosorbenta mnogo veći od količine prisutnih Ni(II) jona, zbog čega se sorpcija veoma efikasno odvija nezavisno od promene koncentracije nikla. Ovo potvrđuju i rezultati uticaja početne koncentracije nikla na brzinu postizanja ravnoteže (slika 6.20), gde se pri početnim koncentracijama od 10 do 50 mg dm⁻³ ravnoteža postiže za približno isto vreme.



Slika 6.25 Uticaj početne koncentracije Ni(II) jona na efikasnost uklanjanja iz vode pomoću ccLVB: pH 5,0 ± 0,1, kontaktno vreme 30 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 200 min⁻¹

Sa druge strane, sorpcioni kapacitet ccLVB za Ni(II) jone raste od 5,02 do 84,50 mg g⁻¹, sa istim trendom promene početne koncentracije metala (slika 6.25). U šaržnim uslovima početna koncentracija sorbata igra odlučujuću ulogu kao pokretačka sila za savladavanje otpora transportu mase između tečne i čvrste faze. Ovo se odnosi kako na difuziju jona nikla kroz rastvor, tako i na difuziju kroz granični sloj i u manjoj meri difuziju unutar čestica, imajući u vidu relativno malu poroznost površine ccLVB. Zbog toga je očekivano da sa porastom početne koncentracije metala raste i sorpcioni kapacitet ccLVB, što potvrđuju dobijeni rezultati (slika 6.26). Izmereni maksimalni sorpcioni kapacitet ccLVB za Ni(II) (84,5 mg g⁻¹) ukazuje na visok afinitet prema ovom metalu, što je od velikog značaja za primenu ccLVB za prečišćavanje otpadnih voda zagađenih visokim koncentracijama teških metala.



Slika 6.26 Uticaj početne koncentracije Ni(II) jona na sorpcioni kapacitet biosorbenta ccLVB: pH 5,0 ± 0,1, kontaktno vreme 30 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 200 min⁻¹

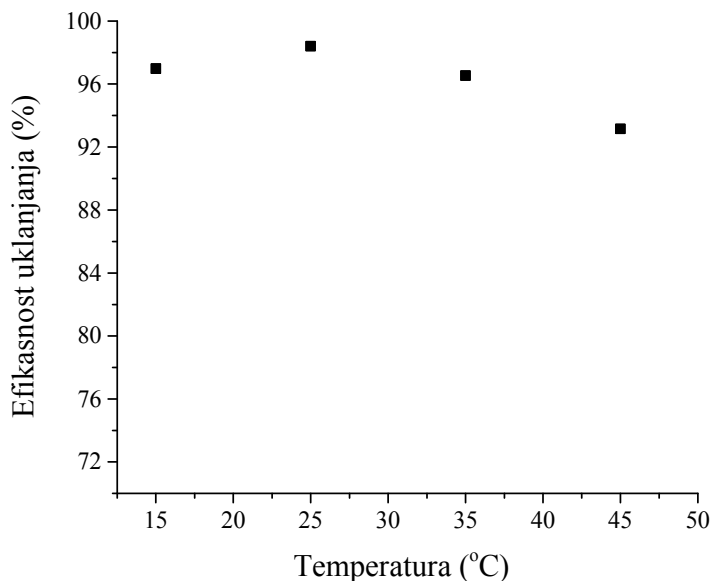
Maksimalni sorpcioni kapacitet biosorbenta ccLVB za nikal(II) jone je bio upoređen sa kapacitetom drugih biosorbenata datih u literaturi. Vrednosti q_m biosorbenata su predstavljene i tabeli 6.8. Može se zapaziti da ispitivani biosorbent ima veći sorpcioni kapacitet za Ni(II) jone od većine drugih, što ukazuje da je ccLVB obećavajući biosorbent za efikasno prečišćavanje voda zagađenih jonima ovog metala.

Tabela 6.8 Poređenje maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih sorbenata za Ni(II) jone

Biosorbent	q_m (mg g ⁻¹)	Referenca
<i>Spirogyra</i>	11,9	Guler i Sarioglu (2013)
<i>Chlorella vulgaris</i>	14,6	Rodrigues i sar. (2012)
<i>Eriobotrya japonica</i>	27,5	Salem i Awwad (2014)
<i>Moringa oleifera</i>	30,4	Reddy i sar. (2011)
Slama ječma	35,6	Thevannan i sar. (2010)
Modifikovani kokos	38,9	Ewecharoen i sar. (2008)
Kora grejpfruta	46,1	Torab-Mostaedi i sar. (2013)
<i>Sargassum ilicifolium</i>	79,8	Tabaraki i Nateghi (2014)
ccLVB	84,5	Ova disertacija
Tretirana <i>Spirogyra</i>	87,3	Guler i sar. (2013)
Citozan na perlitu	114,9	Kalyani i sar. (2005)
Chitosan- <i>Abrus precatorius</i>	169,5	Subbaiah i sar. (2011)

6.2.1.6 Uticaj temperature

Rezultati uticaja temperature na uklanjanje Ni(II) jona iz vode pomoću ccLVB predstavljeni su na slici 6.27. Eksperimenti su rađeni na temperaturama: 15, 25, 35 i 45 °C, pri čemu su ostali parametri imali optimalne vrednosti (početna koncentracija Ni(II) 50,0 mg dm⁻³, pH 5,0±0,1, kontaktno vreme 30 min i brzina mešanja 200 min⁻¹). Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja, pod identičnim uslovima. Na grafiku se može zapaziti izvesni pad efikasnosti uklanjanja Ni(II) sa povećanjem temperature, pri čemu je ova promena relativno malo izražena. Srednje relativno odstupanje, izračunato na osnovu tri merenja vrednosti efikasnosti uklanjanja na svakoj temperaturi, kreće se od 1,24 do 1,94 % ($p < 0,05$, $R^2 > 0,99$), što pokazuje da nema statističke značajnosti promene efikasnosti uklanjanja sa povećanjem temperature u opsegu od 15 do 35 °C. Izvesni pad efikasnosti uklanjanja Ni(II) jona, koji se javlja pri promeni temperature od 35 na 45 °C, ukazuje na blagu egzotermnost procesa, što je u skladu sa termodinamikom sistema Ni(II) – ccLVB (negativne vrednosti ΔH i ΔG). Takođe, vrednost slobodne entalpije sorpcije se delimično povećava sa temperaturom, odnosno opada spontanost procesa, što odgovara registrovanom blagom smanjenju efikasnosti uklanjanja. Zanemarljiv uticaj temperature na efikasnost uklanjanja nikla(II) iz vode potvrđuje da je sorpcija jona metala na ccLVB pretežno bazirana na jonskoj izmeni (Antunes i sar., 2003; Dang i sar., 2009; Sharma i sar., 2014; Sud i sar., 2008).



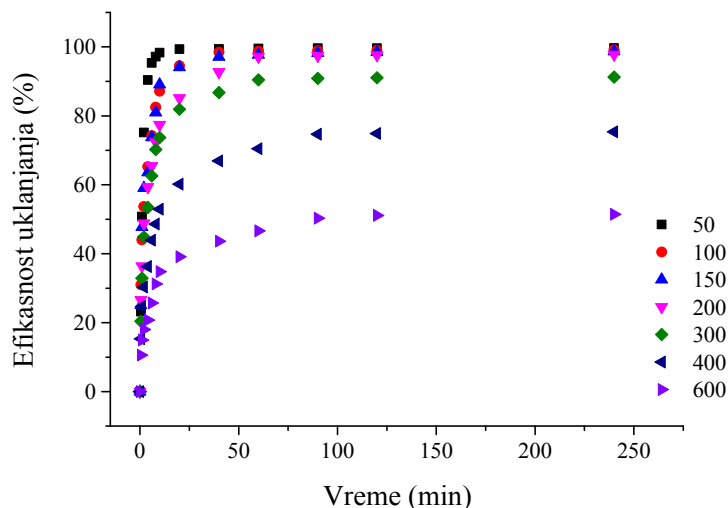
Slika 6.27 Uticaj temperature na uklanjanje Ni(II) jona iz vode pomoću ccLVB: početna koncentracija Ni(II) $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, pH $5,0 \pm 0,1$, kontaktno vreme 30 min i brzina mešanja 200 min^{-1}

6.2.2 Uklanjenje MP biosorbentom ccLVB

6.2.2.1 Uticaj kontaktnog vremena

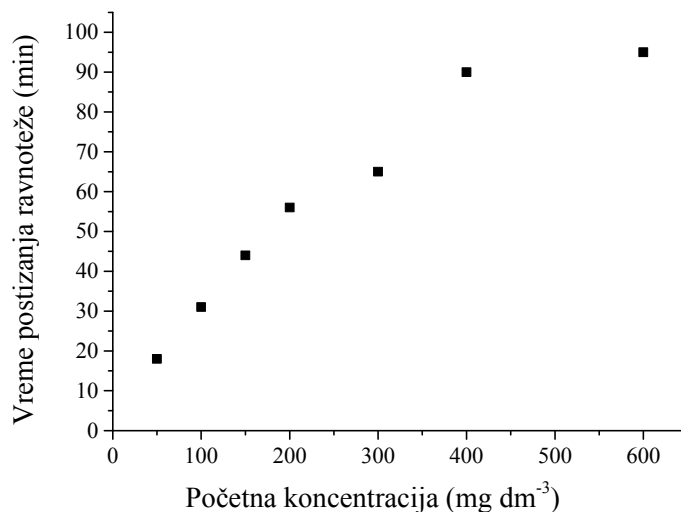
Uticaj kontaktnog vremena na sorpciju MP pomoću ccLVB, ispitivan je pri početnim koncentracijama boje od 50 do 600 mg dm^{-3} , u periodu od 240 min , sa dozom sorbenta $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH $7,0 \pm 0,1$, na temperaturi $25,0 \pm 0,2 \text{ °C}$ i pri brzini mešanja 200 min^{-1} . Slika 6.28 pokazuje da se sorpcija MP odvija u dve faze (Barka i sar., 2011; Ofomaja, 2007; Zhang i sar., 2013). Prva faza je veoma brza i odvija se u prvih 20 do 40 min interakcije između ccLVB i rastvora boje, zavisno od početne koncentracije MP. Nakon toga, efikasnost uklanjanja boje je skoro bez promene, tokom čitavog ispitivanog perioda. Ravnoteža se postiže u periodu od 20 do 90 min, zavisno od početne koncentracije MP, što se može videti na slici 6.28. Kao i u slučaju Ni(II) jona, kod MP uzrok pojave dva karakteristična vremenska stadijuma procesa su visoka koncentracija MP (Δc) na početku tretmana i veliki broj slobodnih aktivnih centara na površini ccLVB. Tokom vremena dolazi do smanjenja Δc i do zasićenja aktivnih centara na površini biosorbenta, što dovodi do opadanja brzine biosorpcionog procesa i do postizanja termodinamičke ravnoteže. U slučaju boje MP razlika u

vremenima postizanja sorpcione ravnoteže je veća nego kod Ni(II) jona i kreće se od 18 do 95 min u rasponu početnih koncentracija od 50 do 600 mg dm⁻³ (slika 6.29).



Slika 6.28 Uticaj kontaknog vremena na uklanjanje MP pomoću ccLVB: početna koncentracija MP 50 – 600 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, kontaktno vreme 100 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 200 min⁻¹

Iako vremena uspostavljanja ravnoteže prate raspon početne koncentracije, sorpcija MP na ccLVB je prilično brza u poređenju sa vremenom postizanja ravnoteže kod drugih materijala, kao što su drvena piljevina (Ofomaja, 2008), Fe₃O₄ presvučen huminskim kiselinama (Zhang i sar., 2013) i leteći pepeo (Kumar i sar., 2005). Kontaktno vreme od 60 min izabrano je kao optimalni period u svim ostalim eksperimentima, kada se definitivno postiže ravnoteža u slučaju početne koncentracije MP od 150 mg dm⁻³.

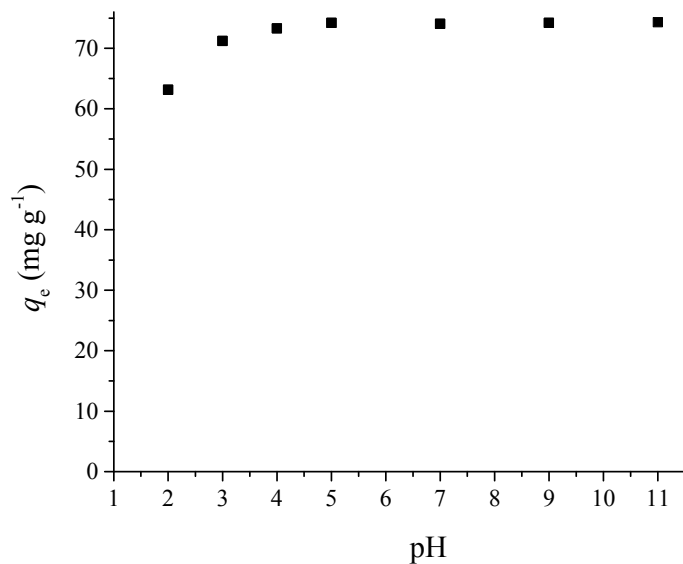


Slika 6.29 Uticaj početne koncentracije MP na vreme uspostavljanja ravnoteže pri sorpciji boje pomoću ccLVB

6.2.2.2 Uticaj pH

Eksperimenti ispitivanja uticaja pH na sorpciju MP pomoću ccLVB su rađeni u opsegu pH sredine od 2 do 11, pri čemu su ostali parametri procesa bili konstantni: početna koncentracija MP je bila 150,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,2 °C, brzina mešanja 200 min⁻¹, a kontaktno vreme 60 min.

Rezultati na slici 6.30 pokazuju da efikasnost uklanjanja MP iz vode raste od 81,20 % do 94,73 % sa povećanjem pH od 2 do 3. Sa daljim povećanjem pH vrednosti sredine od 3 do 4, efikasnost uklanjanja MP beleži malo povećanje do vrednosti 97,51 %, a nakon toga nema značajnih promena (slika 6.30). Niža efikasnost uklanjanja MP u jako kiselj sredini posledica je konkurentne sorpcije između katjona boje i vodonikovih jona, koji se efikasnije vezuju za negativno naelektrisane funkcionalne grupe biosorbenta. Kada je u pitanju MP, ovde nije od značaja samo bitno viša koncentracija vodonikovih jona na niskim pH vrednostima, već i značajno veća pokretljivost Ni(II) jona u odnosu na glomazne katjone MP (radijus 800 pm), zbog čega se može očekivati da su difuzioni parametri od većeg značaja nego kod sorpcije Ni(II) jona, čiji je radijus (69 pm) manji od radijusa H₃O⁺ jona (100 pm). Sa povećanjem pH, koncentracija H₃O⁺ jona opada, a time se smanjuje i konkurentna sorpcija vodonika. Takođe, na višim pH vrednostima funkcionalne grupe biosorbenta su deprotonizovane i negativno naelektrisane, pri čemu se jonsko stanje MP ne menja, pa je sorpcije nepromenjene efikasnosti u širokom opsegu pH do 11. Ispitivanja su vršena do pH 11, jer se na višim pH vrednostima MP jako sorbuje na staklenom laboratorijskom priboru.

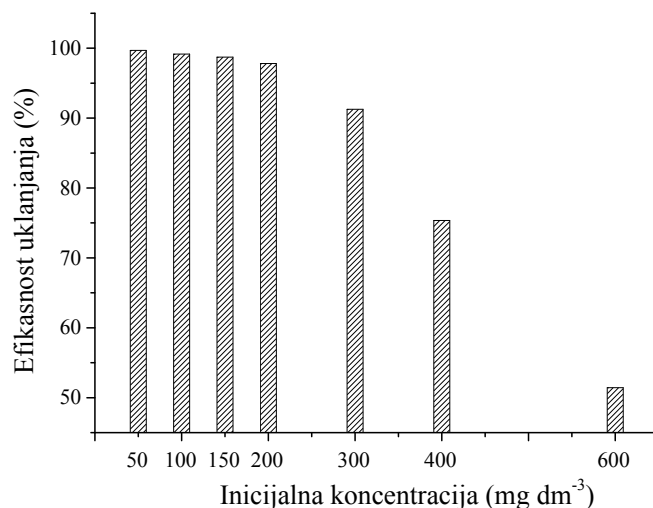


Slika 6.30 Uticaj pH na uklanjanje MP jona iz vode pomoću ccLVB: početna koncentracija MP 150,0 mg dm⁻³, doza sorbenta: 2,0 g dm⁻³, kontaktno vreme 60 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 200 min⁻¹

Sličan uticaj pH je zapažen u studijama koje su se bavile sorpcijom MP na drvenoj piljevini (Ofomaja, 2008), sorbentu na bazi *Scolymus hispanicus* (Barka i sar., 2011), kao i sorbentu na bazi *Corynebacterium glutamicum* (Vijayaraghavan i sar., 2008). Značajna razlika između pomenutih sorbenata i ccLVB je u visokoj efikasnosti uklanjanja MP na niskim pH vrednostima. Iako je efikasnost uklanjanja MP pomoću ccLVB u kiselj sredini nešto niža nego u neutralnoj (slika 6.30), ona je ipak značajno veća u odnosu na većinu drugih biosorbenata, zbog prisustva sulfonske grupe, jake kiseline koja je u velikoj meri disosovana i na niskim pH vrednostima. U slučaju boje MP, biosorbent ccLVB pokazuje veoma dobre sorpcione karakteristike u oblasti pH od 2 do 11, zbog čega se može preporučiti za prečišćavanje otpadnih voda različitih industrija u širokom opsegu pH, bez prethodnog kondicioniranja. Kao optimalna vrednost za sva dalja ispitivanja biosorpcije MP na ccLVB izabrana vrednost pH 7.

6.2.2.3 Uticaj početne koncentracije

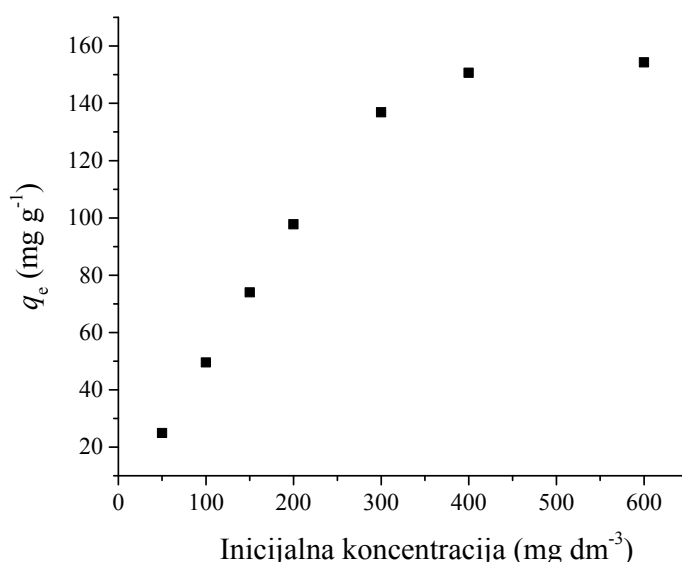
Uticaj početne koncentracije MP na efikasnost sorpcije pomoću ccLVB ispitivan je u opsegu koncentracije boje od 50 do 600 mg dm⁻³, pri kontaktnom vremenu od 100 min i optimalnim vrednostima svih ostalih parametara (doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 200 min⁻¹). Slika 6.31 pokazuje da se efikasnost uklanjanja MP smanjuje sa povećanjem početne koncentracije. Maksimalna efikasnost uklanjanja boje od 99,68 %, postignuta je pri najnižoj početnoj koncentraciji od 50,0 mg dm⁻³. Sa porastom početne koncentracije MP do 600,0 mg dm⁻³ efikasnost uklanjanja boje kontinualno pada, do vrednosti 51,43 %, što je u skladu sa trendom smanjivanja odnosa adsorbens/adsorbat. Rezultati su, takođe, u skladu sa promenom brzine uspostavljanja ravnoteže, gde postoji kontinualni porast vremena uspostavljanja ravnoteže u funkciji početne koncentracije MP (slika 6.29).



Slika 6.31 Uticaj početne koncentracije MP na efikasnost uklanjanja boje iz vode pomoću ccLVB: početna koncentracija MP 50 – 600 mg dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, kontaktno vreme 100 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 200 min⁻¹

U slučaju niskih koncentracija boje odnos početnog broja čestica boje i slobodnih sorpcionih centara ccLVB je mali, zbog čega proces biosorpcije skoro da ne zavisi od početne koncentracije. Međutim, pri većim koncentracijama broj dostupnih mesta vezivanja postaje nedovoljan i efikasnost uklanjanja boje počinje da zavisi od njene početne koncentracije. Posledica ove pojave je da se efikasnost prečišćavanja vode, zagađene visokim koncentracijama boje, može povećati njenim razblaživanjem. Sa druge strane, sorpcioni

kapacitet ccLVB za MP raste od 24,92 do 154,30 mg g⁻¹ sa povećanjem početne koncentracije boje od 50 do 600 mg dm⁻³ (slika 6.32). Povećanje sorpcionog kapaciteta je kontinualna funkcija koncentracije, pri čemu se maksimalni sorpcioni kapacitet postiže već pri početnoj koncentraciji MP od 400 mg dm⁻³ i ne menja se značajno sa povećanjem koncentracije do 600 mg dm⁻³. Početna koncentracija MP igra odlučujuću ulogu u šaržnim uslovima, kao pokretačka sila za savladavanje difuzionih otpora transportu mase između tečne i čvrste faze. Povećanjem difuzije, čestice boje efikasnije prodiru kroz granični sloj na površini biosorbenta, što utiče na povećanje sorpcionog kapaciteta sa početnom koncentracijom (slika 6.32).



Slika 6.32 Uticaj početne koncentracije MP na sorpcioni kapacitet biosorbenta ccLVB: početna koncentracija MP 50 – 600 mg dm⁻³, doza sorbenta: 2,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, kontaktno vreme 100 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 200 min⁻¹

Eksperimentalno dobijeni maksimalni sorpcioni kapacitet ccLVB za MP od 154,30 mg g⁻¹, ukazuje na visok afinitet primenjenog sorbenta za ovu boju. Ovaj sorpcioni kapacitet je veći u odnosu na mnoge druge sorbente koji su korišćeni za uklanjanje MP iz vode (tabela 6.9), što je od velikog značaja za primenu ccLVB za prečišćavanje otpadnih voda zagađenih visokim koncentracijama katjonskih boja.

Tabela 6.9 Poređenje maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih sorbenata za boju MP

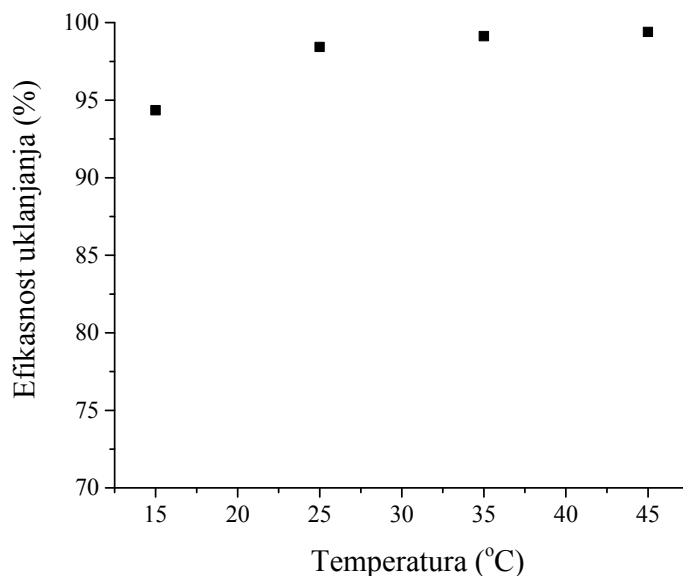
Sorbent	q_m (mg g ⁻¹)	Referenca
<i>Streptomyces rimosus</i>	34,3	Nacera i Aicha (2006)
Smeđa alga (<i>Cystoseira barbatula</i>)	38,6	Caparkaya i sar. (2008)
Zelena alga (<i>Ulva lactuca</i>)	40,2	Sikaily i sar. (2006)
Pekarski kvasac	51,5	Yu i sar. (2009)
Biomasa na bazi algi	104,0	Vilar i sar. (2007)
<i>Spirodela polyrrhiza</i> (pH 7)	119,0	Waranusantigul i sar. (2003)
Koren zumbula	128,9	Low i sar. (1995)
ccLVB	154,3	Ova disertacija
<i>Algae Gelidium</i>	171,0	Vilar i sar. (2007)
Mahovina	185,0	Low i sar. (1995)
<i>Hydrilla verticillata</i>	198,0	Yu i sar. (2009)

6.2.2.4 Uticaj temperature

Rezultati uticaja temperature na uklanjanje MP iz vode pomoću ccLVB, koji predstavljaju srednju vrednost tri merenja, dati su na slici 6.33. Eksperimenti su rađeni na temperaturama: 15, 25, 35 i 45 °C, pri čemu su vrednosti ostalih parametara bile optimalne (početna koncentracija MP 150,0 mg dm⁻³, doza sorbenta: 2,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, kontaktno vreme 60 min i brzina mešanja 200 min⁻¹). Slika 6.33 pokazuje da sa povećanjem temperature sistema od 15 na 25 °C postoji određeni porast efikasnost uklanjanja MP iz vode. Sa daljim povećanjem temperature od 25 do 45 °C nema statistički značajne promene efikasnosti uklanjanja, imajući u vidu da se izračunato srednje relativno odstupanje kreće od 1,07 do 1,89 % ($p < 0,05$, $R^2 > 0,99$).

Delimično povećanje efikasnost sorpcije sa temperaturom verovatno je posledica povećanja pokretljivosti MP, odnosno procesa difuzije, imajući u vidu velike dimenzije ovog molekula. Slični rezultati su već objavljeni (Ofomaja i sar., 2007, 2011; Han i sar., 2007), koji su pokazali da pri procesu biosorpcije boje MP do povećanja efikasnosti sorpcije sa temperaturom dolazi zbog povećanja brzine difuzije. Imajući u vidu prirodu uticaja pH i

temperature na sorpciju MP na ccLVB, pretpostavlja se da je glavni mehanizam biosorpcije katjonske boje MP jonska izmena (Han i sar., 2007; Ofomaja i sar., 2007, 2011).



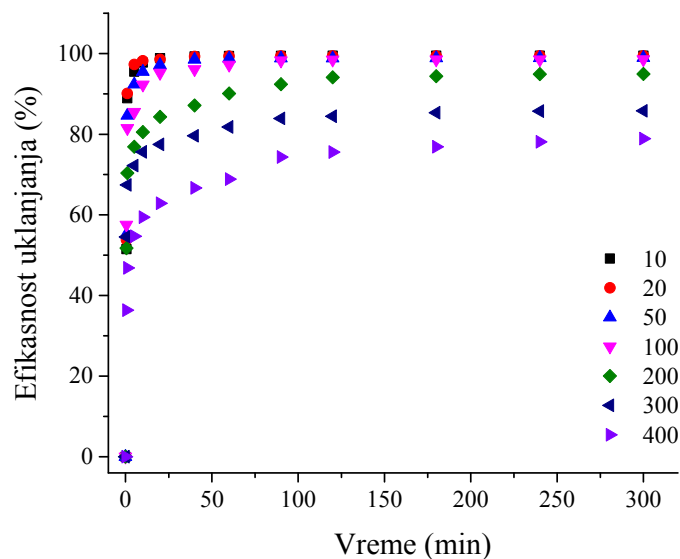
Slika 6.33 Uticaj temperature na uklanjanje MP iz vode pomoću ccLVB: početna koncentracija MP $150,0 \text{ mg dm}^{-3}$, doza sorbenta: $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH $7,0 \pm 0,1$, kontaktno vreme 60 min i brzina mešanja 200 min^{-1}

6.2.3 Uklanjanje ranitidina aktivnim ugljem LVC

6.2.3.1 Uticaj kontaktnog vremena

Uticaj kontaktnog vremena na sorpciju ranitidina pomoću aktivnog uglja LVC, ispitivan je u opsegu početne koncentracije ranitidina od $10 - 400 \text{ mg dm}^{-3}$, sa dozom sorbenta $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, na pH $7,0 \pm 0,1$ i na temperaturi od $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, pri brzini mešanja od 300 min^{-1} , u periodu od 300 min. Slika 6.34 pokazuje da je aktivni ugalj LVC veoma efikasno sredstvo za uklanjanje ranitidina iz vodene sredine, zahvaljujući visokom afinitetu funkcionalnih grupa prisutnih na površini sorbenta nastalih u procesu karbonizacije i aktivacije kore *L. vulgaris*. Sorpcija ranitidina, odnosno efikasnost uklanjanja, rastu sa povećanjem kontaktnog vremena, pri svim ispitivanim početnim koncentracijama. Krive na slici 6.34 imaju međusobno veoma sličan oblik, koji karakteriše kontinualno povećanje efikasnosti uklanjanja, do postizanja zasićenja aktivnog uglja. Rezultati pokazuju da je sorpcija ranitidina veoma brza u početnom stadijumu kontakta između sorbata i sorbenta, nakon čega se proces značajno usporava u

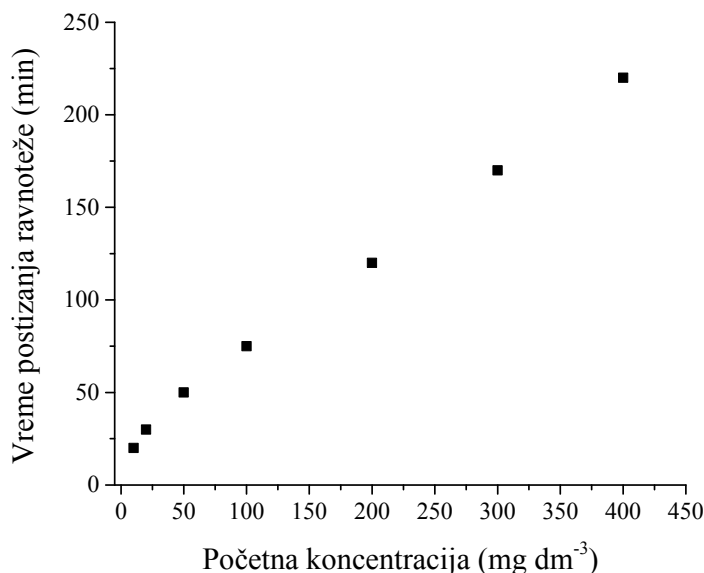
blizini stanja ravnoteže. Ova pojava je posledica dva fenomena. U početnom stadijumu, za sorpciju je na raspolaganju veliki broj slobodnih aktivnih centara. Nakon izvesnog vremena, preostali slobodni centri vezivanja teže stupaju u kontakt sa sorbatom, zbog odbojnih sila koje se javljaju između molekula ranitidina u vodenoj fazi i onih koji su vezani na površini sorbenta. Pored toga, velika brzina sorpcije na početku procesa posledica je i činjenice da se vezivanje molekula sorbata vrši na spoljašnjoj površini sorbenta, koja je lako dostupna molekulima ranitidina koji dolaze iz rastvora. Nakon zasićenja aktivnih centara na spoljašnjoj površini sorbenta, molekuli ranitidina počinju da ulaze u pore i da se vezuju na unutrašnjim delovima visokorazvijene površine čestica LVC, što se odvija značajno sporije. Uzrok ovoj pojavi je relativno veliki prečnik molekula ranitidina koji podležu difuzionim ograničenjima pri kretanju kroz vodenu fazu, a posebno pri kretanju kroz uske pore na površini LVC. Sličan kinetički trend sorpcije je uočen pri uklanjanju cefaleksina aktivnim ugljem iz vodenih rastvora (Ahmed i Theydan, 2012), različitih farmaceutskih preparata aktivnim ugljem na bazi ostatka iz prerade maslina (Baccar i sar., 2012), kao i kod uklanjanja 2,4,6-trihlorfenola pomoću aktivnog uglja na bazi ljuske kokosa (Hameed i sar., 2008).



Slika 6.34 Uticaj kontaknog vremena na efikasnost uklanjanja ranitidina pomoću LVC: početna koncentracija ranitidina 10 – 400 mg dm⁻³, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, kontaktno vreme 300 min, pH 7,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹

Pri svim ispitivanim početnim koncentracijama (10 – 400 mg dm⁻³) količina uklonjenog ranitidina raste sa vremenom i u određenom trenutku dostiže konstantnu vrednost, nakon čega

nema daljeg uklanjanja ranitidina iz vodene faze. U ovom momentu količina ranitidina koji se desorbuje sa površine aktivnog uglja u jedinici vremena je u stanju dinamičke ravnoteže sa količinom ranitidina koji se sorbuje. Vreme uspostavljanja ravnoteže je pod značajnim uticajem početne koncentracije ranitidina, pri čemu se pri nižim početnim koncentracijama sorbata ranije postiže sorpciona ravnoteža. Rezultati na slici 6.35 pokazuju pravilan, gotovo linearan, porast vremena uspostavljanja ravnoteže sa koncentracijom, što je, takođe, posledica velikih dimenzija molekula ranitidina, odnosno njegove otežane difuzije.



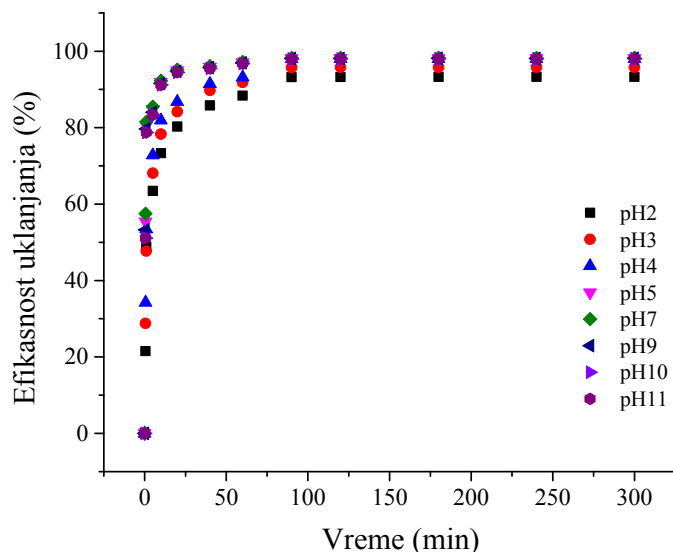
Slika 6.35 Uticaj početne koncentracije ranitidina na vreme uspostavljanja ravnoteže pri sorpciji pomoću LVC

Količina sorbovanog ranitidina u stanju ravnoteže odgovara maksimalnom sorpcionom kapacitetu LVC za ranitidin u ispitivanim uslovima. U ovom radu sorpcioni kapacitet LVC u ravnotežnom stanju raste od 9,95 do 315,5 mg g⁻¹, sa povećanjem početne koncentracije ranitidina od 10 do 400 mg dm⁻³, što je posledica povećanja pokretačke sile prenosa mase (Δc) sa povećanjem početne koncentracije (slika 6.41).

6.2.3.2 Uticaj pH

Ispitivanje uticaja pH na sorpciju ranitidina pomoću LVC vršeno je u opsegu pH sredine od 2 do 11, u periodu od 90 min, pri čemu su ostali parametri procesa imali optimalne vrednosti (početna koncentracija ranitidina 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³,

temperatura $25,0 \pm 0,2$ °C i brzina mešanja 300 min^{-1}). Pri različitim pH vrednostima rastvora, kinetika sorpcije ranitidina pomoću LVC pokazuje isti trend porasta efikasnosti uklanjanja ranitidina (slika 6.36). Međutim, u isto vreme se može zapaziti da je sorpcija ranitidina delimično favorizovana u neutralnoj oblasti pH, odnosno između pH 5 i 9, pri čemu je efikasnost procesa najniža u kiseljoj sredini (slika 6.37).

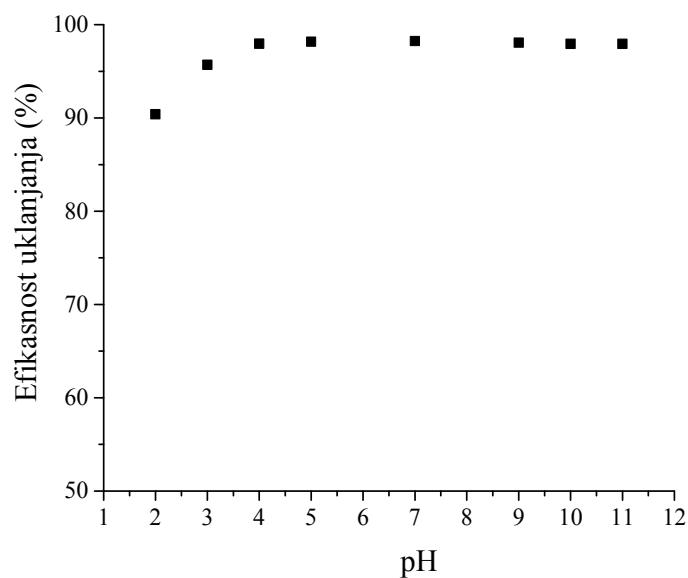


Slika 6.36 Uticaj pH na efikasnost uklanjanja ranitidina iz vode pomoću LVC: početna koncentracija ranitidina $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, doza sorbenta $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, kontaktno vreme 90 min, temperatura $25,0 \pm 0,2$ °C i brzina mešanja 300 min^{-1}

Jedan od razloga za ovakav uticaj pH sredine može biti pozitivno naelektrisanje ranitidina na nižim pH vrednostima, zbog protonizacije baznih atoma i grupa u njegovoj strukturi, imajući u vidu da ranitidin ima dve pK_a konstante koje iznose 2,7 i 8,2. Vrednosti pK_a ranitidina su određene u ovoj disertaciji metodom potenciometrijske titracije (Babic i sar., 2007; Qiang i Adams, 2004). Takođe, funkcionalne grupe na površini LVC (pretežno $-\text{OH}$ i $-\text{COOH}$) su podložne protonizaciji u ovim uslovima, zbog čega nose pozitivno naelektrisanje na nižim pH vrednostima. Ovu pojavu potvrđuje i vrednost pH_{PZC} aktivnog uglja LVC koja iznosi 7,2, što predstavlja izoelektričnu tačku sorbenta. Po pravilu je površina sorbenata pozitivno naelektrisana ispod pH_{PZC} , a negativno iznad ove vrednosti. Vrednost pH_{PZC} LVC se veoma dobro slaže sa vrednošću pH na slici 6.37, iznad koje se efikasnost uklanjanja ranitidina delimično smanjuje (pH 7), što je povezano i sa pK_a vrednošću sorbata. Posledica ovih pojava je tendencija elektrostatičkog odbijanja površine aktivnog uglja i molekula

ranitidina u kiseloj i alkalnoj sredini. U oblasti pH sredine između 5 i 9, površina LVC je približno neutralna, što omogućava maksimalno sorbovanje molekula ranitidina.

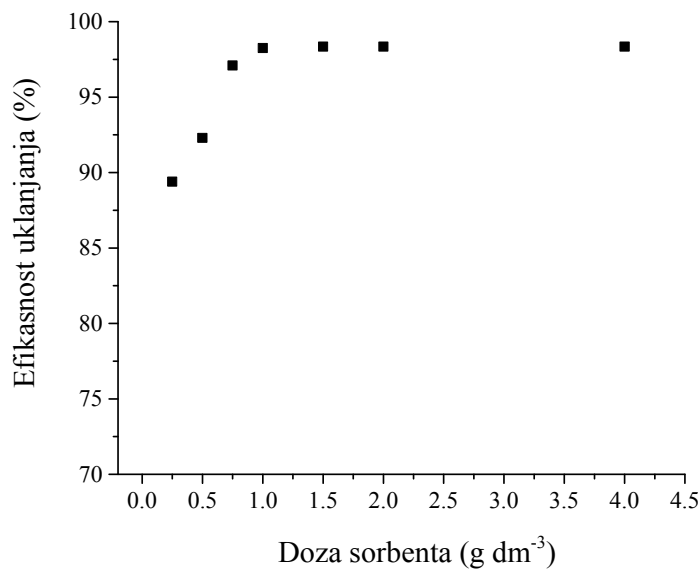
Ipak, rezultati na slikama 6.36 i 6.37 pokazuju da pH ima mali kvantitativni uticaj na efikasnost uklanjanja ranitidina iz vode, pri čemu je efikasnost sorpcije na pH 2 niža za svega 8 % u odnosu na neutralnu sredinu, gde se postiže maksimalna efikasnost. Ovo je posledica činjenice da značajan udeo u mehanizmu vezivanja ranitidina za aktivni ugalj LVC ima fizička sorpcija, što je tipično za sorpciju organskih molekula na aktivnim ugljevima (Bansal i Goyal, 2005; Namane i sar., 2005; Yang i sar., 2004). Molekul ranitidina se vezuje za funkcionalne grupe LVC pomoću van der Valsovih međumolekulskih sila, vodonične veze, kao i ulaskom u mikropore (< 2 nm), što interakciji sistema sorbent/sorbat obezbeđuje značajnu invarijantnost u odnosu na pH sredine (Bojić i sar., 2015; Mondal i sar., 2015). Slično ponašanje i mehanizam sorpcije su uočeni za uklanjanje ranitidina iz vode pomoću celuloze (Bezerra i sar., 2014) i aktivnog uglja (Mondala i sar., 2015).



Slika 6.37 Promena efikasnosti uklanjanja ranitidina iz vode pomoću LVC u funkciji pH sredine: početna koncentracija ranitidina $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, doza sorbenta $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, kontaktno vreme 90 min, temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ i brzina mešanja 300 min^{-1}

6.2.3.3 Uticaj doze LVC

Uticaj doze aktivnog uglja na uklanjanje ranitidina iz vode ispitivan je u opsegu masa LVC od 0,25 do 4 g dm⁻³, pri optimalnim vrednostima svih ostalih parametara (početna koncentracija ranitidina 100,0 mg dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, kontaktno vreme 90 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹). Ispitivanja su pokazala da se početna koncentracija ranitidina naglo smanjuje u prvih 60 min, u skladu sa principom da se sa povećanjem doze sorbenta povećava efikasnost uklanjanja sorbata. Rezultati su predstavljeni na slici 6.38. Efikasnost uklanjanja ranitidina raste intenzivno od 90,20 % do 98,16 % sa povećanjem doze sorbenta od 0,25 do 0,75 g dm⁻³. Povećanjem doze sorbenta dolazi do povećanja ukupne specifične površine, broja aktivnih centara i broja pora, što konačno rezultuje povećanjem sorpcionog kapaciteta čitavog sistema. Sa daljim porastom doze LVC do 4 g dm⁻³ postoji neznatno povećanje efikasnosti uklanjanja ranitidina. Na slici 6.38. se može zapaziti da se maksimalna efikasnost uklanjanja postiže pri dozi LVC između 0,75 i 1,5 g dm⁻³, imajući u vidu da se u ovim uslovima dostiže uklanjanje preko 99,5 % prisutnog ranitidina. Relativno male razlike u efikasnosti sorpcionog procesa sa značajnim promenama doze LVC mogu biti posledica činjenice da ispitivani aktivni ugalj ima veoma veliku specifičnu površinu (tabela 6.7), zbog čega pokazuje visoku efikasnost i pri relativno niskim dozama.

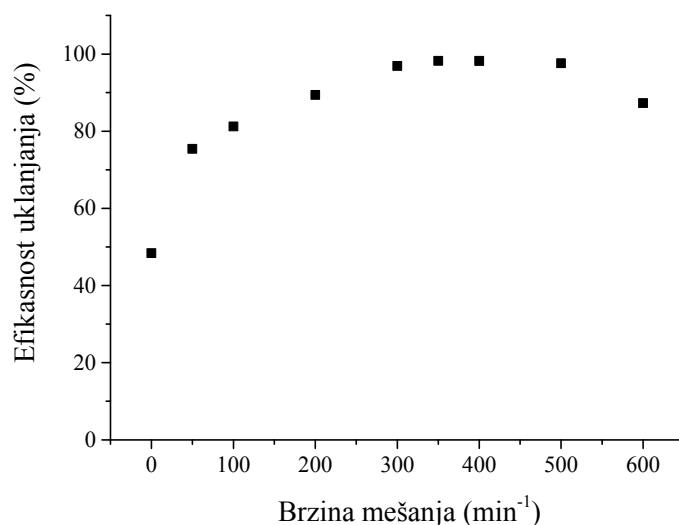


Slika 6.38 Uticaj doze sorbenta na efikasnost uklanjanja ranitidina pomoću LVC: početna koncentracija ranitidina 100,0 mg dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, kontaktno vreme 90 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹

Mondal i sar. (2015) su objavili slične rezultate u slučaju uklanjanja ranitidina iz vode pomoću aktivnog uglja na bazi ljuske pasulja pri početnoj koncentraciji od 100 mg dm^{-3} . Visoku efikasnost uklanjanja tekstilne boje pri niskim dozama aktivnog uglja na gabzi divlje masline utvrdili su Kaouah i sar. (2013). Kao optimalna doza LVC u svim ostalim eksperimentima u ovom radu izabrana je vrednost od $1,0 \text{ g dm}^{-3}$.

6.2.3.4 Uticaj brzine mešanja

Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja ranitidina iz vode pomoću aktivnog uglja LVC ispitivan je u opsegu brzine obrtaja magnetne mešalice od 0 do 600 min^{-1} , pri optimalnim vrednostima svih ostalih parametara (početna koncentracija ranitidina $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, doza sorbenta $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH $7,0 \pm 0,1$, kontaktno vreme 90 min i temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$). U suspenziji aktivnog uglja bez mešanja sorpcija ranitidina je relativno niska i pokazuje efikasnost uklanjanja od oko 48% (slika 6.39). Sa povećanjem brzine mešanja efikasnost uklanjanja kontinualno raste i pri brzini mešalice od 300 min^{-1} dostiže skoro maksimalnu vrednost. Sa daljim povećanjem brzine mešanja do 500 min^{-1} efikasnost uklanjanja ranitidina je bez promene, dok se sa povećanjem brzine na 600 min^{-1} smanjuje za približno 11% .

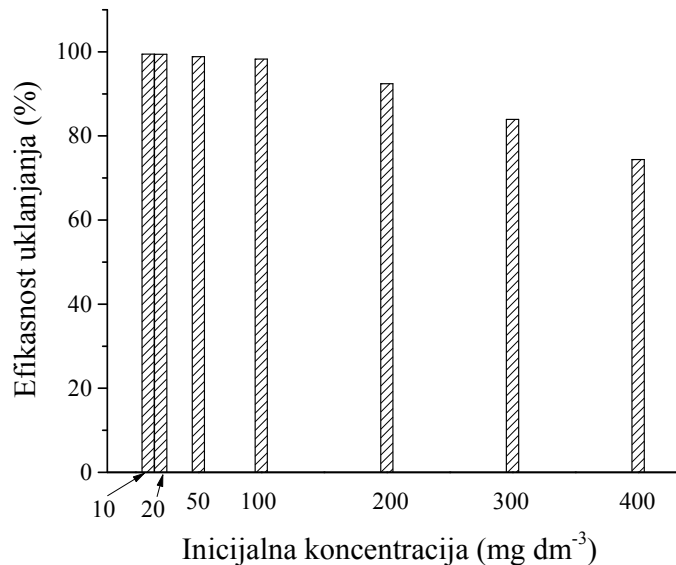


Slika 6.39 Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja ranitidina iz vode pomoću LVC: početna koncentracija ranitidina $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, doza sorbenta $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH $7,0 \pm 0,1$, kontaktno vreme 90 min i temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$

Pojave i promene koje se dešavaju sa povećanjem brzine mešanja pri sorpciji ranitidina slične su sa onima kod uklanjanja Ni(II) jona pomoću biosorbenta ccLVB, uz izvesne kvantitativne razlike. Ove razlike su posledica prirode sorbenata, pri čemu LVC ima visoku poroznost i samim tim značajno veću specifičnu površinu od ccLVB. Takođe, od uticaja su i veće dimenzije molekula ranitidina u odnosu na relativno malu česticu Ni(II) jona. Relativno visoka efikasnost uklanjanja ranitidina bez primene mešanja (48 %), najverovatnije je posledica velike specifične površine aktivnog uglja LVC – granice razmene mase između čvrste faze sorbenta i vodenog rastvora. Takođe, od značaja je i prisustvo velikog broja aktivnih centara na površini, koji je srazmeran specifičnoj površini sorbenta. Kriva na slici 6.39 pokazuje pravilan porast efikasnosti uklanjanja ranitidina sa povećanjem brzine mešanja. Sa druge strane, relativno mali nagib krive na slici u oblasti od 0 do 300 min⁻¹ ukazuje na sporije povećanje efikasnosti uklanjanja ranitidina sa povećanjem brzine mešanja, u odnosu na Ni(II). Uzrok ovome može biti činjenica da se sorpcija ranitidina na LVC odvija putem više stadijuma: difuzije kroz rastvor, difuzije kroz granični sloj, difuzije unutar čestica i konačnog vezivanja molekula na površini. Samo difuzioni procesi u rastvoru i u međučestičnom prostoru se ubrzavaju povećanjem brzine mešanja u ispitivanom sistemu. Brzina mešanja od 300 min⁻¹ se pokazala kao optimalna i primenjena je u svim ostalim eksperimentima.

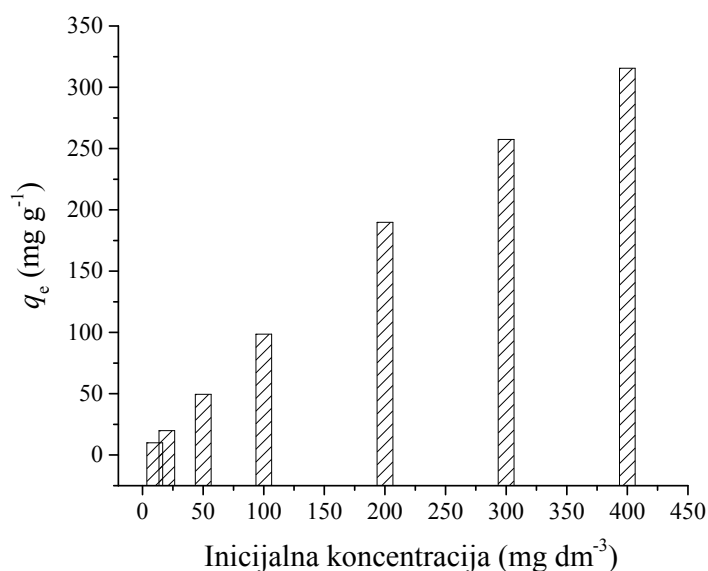
6.2.3.5 Uticaj početne koncentracije

Uticaj početne koncentracije ranitidina na efikasnost uklanjanja pomoću aktivnog uglja LVC ispitivan je u opsegu koncentracije supstrata od 10 do 400 mg dm⁻³, u periodu od 250 min, pri čemu su svi ostali parametri imali optimalne vrednosti (doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, kontaktno vreme 300 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹). Na slici 6.40 se može videti da je efikasnost uklanjanja ranitidina sa povećanjem koncentracije skoro bez promene u opsegu početne koncentracije od 10 – 100 mg dm⁻³. U ovom opsegu se postiže i maksimalni stepen efikasnosti uklanjanja, koji se kreće od 99,1 – 99,5 %. Povećanjem početne koncentracije na 200 mg dm⁻³, efikasnost uklanjanja ranitidina se smanjuje na 92,4 %. Sa porastom početne koncentracije ranitidina do 400,0 mg dm⁻³ efikasnost uklanjanja pada na 78,1 %. Relativno mali pad efikasnosti sa značajnim povećanjem početne koncentracije ranitidina, odnosno sa smanjenjem odnosa adsorbens/adsorbat, verovatno je rezultat visokog sorpcionog afiniteta ispitivanog aktivnog uglja baziranog na velikoj specifičnoj površini i poroznosti ovog materijala. Sorbent LVC raspolaže velikim brojem aktivnih centara i pora na površini, zbog čega se sorpcija odvija nesmetano u vrlo širokom opsegu početne koncentracije ranitidina.



Slika 6.40 Uticaj početne koncentracije ranitidina na efikasnost uklanjanja iz vode pomoću LVC: doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, kontaktno vreme 300 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹

Sa povećanjem početne koncentracije ranitidina od 10 do 400 mg dm⁻³, sorpcioni kapacitet LVC očekivano raste, u širokom opsegu od 9,95 do 315,5 mg g⁻¹ (slika 6.41). Kao i u slučaju sorpcije Ni(II) na ccLVB u šaržnim uslovima, početna koncentracija ranitidina predstavlja pokretačaku silu procesa za savladavanje difuzionih otpora pri transportu mase između tečne faze i površine LVC. Svi vidovi difuzije: difuzija kroz rastvor, kroz granični sloj i difuzija unutar čestica, podležu ovom delovanju, zbog čega sa porastom početne koncentracije sorbata raste i sorpcioni kapacitet LVC, što potvrđuju dobijeni rezultati (slika 6.41). Takođe, rezultati pokazuju visok sorpcioni kapacitet LVC za ranitidin od 315,5 mg g⁻¹, kao i linearan porast sorpcionog kapaciteta sa povećanjem početne koncentracije. Ovo potvrđuje visok afinitet ispitivanog aktivnog uglja za uklanjanje ranitidina iz zagađenih prirodnih i otpadnih voda. Poređenje maksimalnog sorpcionog kapaciteta LVC za ranitidin sa drugim sorbentima dato je u tabeli 6.10.



Slika 6.41 Uticaj početne koncentracije ranitidina na sorpcioni kapacitet aktivnog uglja LVC

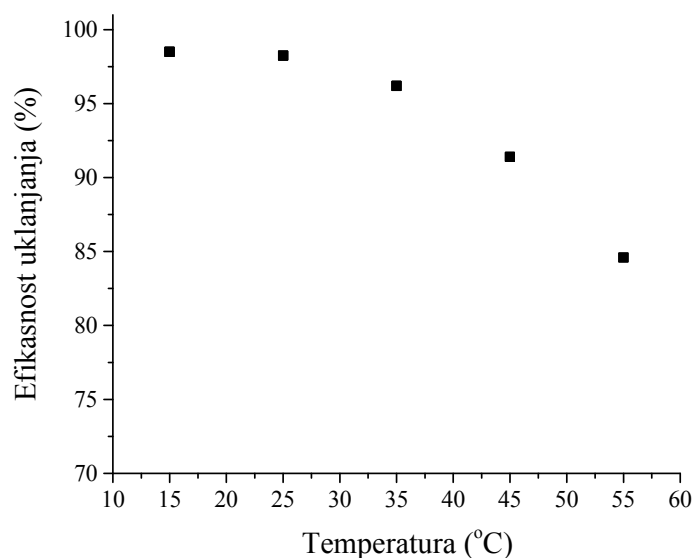
Tabela 6.10 Poređenje maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih sorbenata za ranitidin i lekove slične hemijske strukture

Sorbent/sorbat	q_m (mg g ⁻¹)	Referenca
AC (mahuna zelenog pasulja)/ranitidin	28,0	Mondal i sar. (2015)
Prirodna celuloza/ranitidin	28,1	Bezerra i sar. (2014)
AC (AquaSorb 2000)/solifenacin	63,0	Keane (2013)
Paligorskit /tetraciklin	86,6	Chang i sar. (2009)
AC AquaSorb 2000/ famotidin	122,0	Keane (2013)
Diosmektit/ranitidin	191,8	Castela-Papin i sar. (1999)
AC Norit row 0.8 supra/amoksisilin	221,8	Putra i sar. (2009)
LVC/ranitidin	315,5	Ova disertacija

6.2.3.6 Uticaj temperature

Uticaj temperature na uklanjanja ranitidina iz vode pomoću LVC ispitivan je na 15, 25, 35, 45 i 55 °C, pri čemu su svi ostali parametri procesa imali optimalne vrednosti (početna koncentracija ranitidina 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, kontaktno vreme 90 min i brzina mešanja 300 min⁻¹). Rezultati su predstavljeni na slici 6.42. Sa povećanjem temperature do vrednosti 25 °C skoro da ne dolazi do promene efikasnosti uklanjanja ranitidina iz vode. Povećanje temperature na 35 °C dovodi do blagog smanjenja efikasnosti procesa, dok dalje povećanje temperature ima radikalnije posledice po efikasnost biosorpcije. Na 45 °C efikasnost uklanjanja ranitidina pada na 91,4 %, dok sa porastom temperature na 55 °C efikasnost procesa pada na 84,6 %, što predstavlja ukupan pad od oko 14 %. Negativan uticaj temperature očigledno ukazuje na izvesnu egzotermnost sorpcionog procesa, što je u skladu sa termodinamičkim parametrima sistema ranitidin – LVC, imajući u vidu negativne vrednosti ΔG i ΔH . Takođe, smanjivanje sorpcije sa povećanjem temperature indicira slabu sorpcionu interakciju između ranitidina i aktivnog uglja, što potvrđuje da je mehanizam sorpcije u velikoj meri baziran na fizičkoj sorpciji, koja je uobičajeno pod negativnim uticajem temperature (Dabrowski, 2001; Wu i sar., 2014). Vibraciona energija molekula na površini LVC raste sa temperaturom i konačno dostiže dovoljan nivo da se izvrši desorpcija ranitidina i njegova ponovna solvatacija i stabilizacija u vodi. Slične rezultate za sorpciono uklanjanje ranitidina iz vode su objavili Mondal i sar. (2015) i Bezzera i sar. (2014).

Imajući u vidu specifičnost zavisnosti efikasnosti procesa sorpcije ranitidina od temperature, može se pretpostaviti da je zanemarljiv pad efikasnosti sa povećanjem temperature do sobne (25 °C), rezultat intenziviranja sorpcije zbog povećanja brzine difuzije ranitidina sa temperaturom, čime se kompenzuje efekat desorpcije. Sa daljim porastom temperature značajnije raste efekat desorpcije ranitidina, u odnosu na difuziju. Ovde se pojavljuje i efekat smanjivanja debljine graničnog sloja na površini sorbenta, kroz koji molekuli ranitidina lakše napuštaju površinu aktivnog uglja što dodatno favorizuje desorpciju (Bhatti i sar., 2010; Mondal i sar. 2015).



Slika 6.42 Uticaj temperature na uklanjanje ranitidina iz vode pomoću LVC: početna koncentracija ranitidina $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, doza sorbenta $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH $7,0 \pm 0,1$, kontaktno vreme 90 min i brzina mešanja 300 min^{-1}

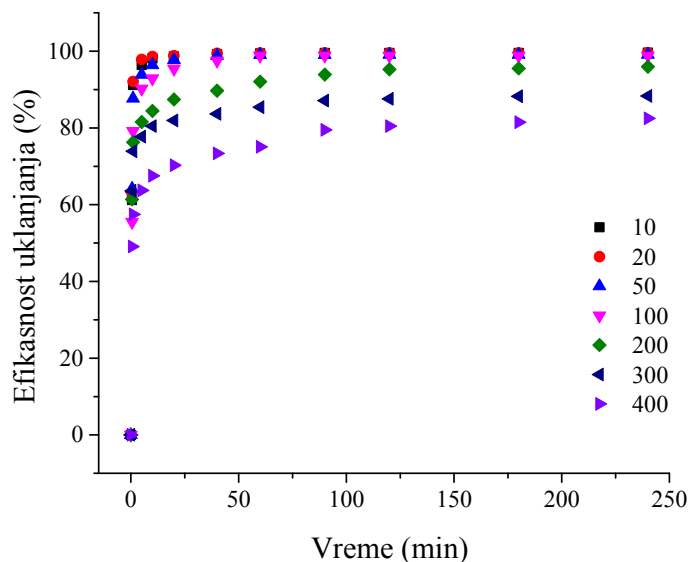
6.2.4 Uklanjanje 2,4-D aktivnim ugljem LVC

6.2.4.1 Uticaj kontaktnog vremena

Uticaj kontaktnog vremena na sorpciju 2,4-D pomoću aktivnog uglja LVC, ispitivan je pri sledećim eksperimentalnim uslovima: opseg početne koncentracije sorbata od $10 - 400 \text{ mg dm}^{-3}$, doza sorbenta $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH $5,0 \pm 0,1$, temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ °C}$, brzina mešanja 300 min^{-1} , u periodu od 240 min.

Aktivni ugalj LVC se pokazao kao veoma efikasno sredstvo za uklanjanje ispitivanog herbicida iz vodene sredine, zahvaljujući visokom afinitetu funkcionalnih grupa i aktivnih centara, kao i pora prisutnih na površini sorbenta (slika 6.43). Sa povećanjem kontaktnog vremena efikasnost uklanjanja 2,4-D raste pri svim ispitivanim početnim koncentracijama. Rezultati na slici 6.43 pokazuju da je vremenski trend sorpcije ispitivanog herbicida tipičan za ovu vrstu sorbenata, pri čemu se proces u početku tretmana odvija veoma brzo, nakon čega sledi sporija faza i zasićenje, odnosno postizanje ravnoteže. Visoka pokretačka sila procesa (početna koncentracija 2,4-D) i velika slobodna površina LVC, odnosno veliki broj aktivnih centara, uzrok su efikasne i brze sorpcije herbicida na početku tretmana. Zbog relativno malih dimenzija molekula, 2,4-D značajno brže dolazi do površine LVC i prodire u strukturu

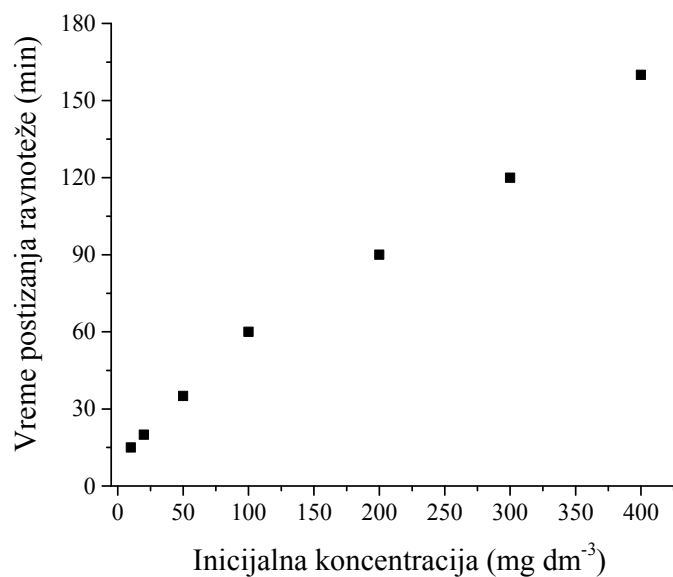
njegovih čestica. Fenomeni koji karakterišu sorpciju 2,4-D pomoću LVC slični su onima koji se javljaju kod sorpcije ranitidina na istom sorbentu, uz određene kvantitativne razlike (slike 6.43 i 6.34).



Slika 6.43 Uticaj kontaknog vremena na efikasnost uklanjanja 2,4-D pomoću LVC: početna koncentracija 2,4-D 10 – 400 mg dm⁻³, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, kontaktno vreme 240 min, pH 5,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹

Poređenje rezultata uklanjanja 2,4-D i ranitidina iz vode pomoću aktivnog uglja, pokazuje da se herbicid brže sorbuje od leka. Takođe, slike 6.44 i 6.35 pokazuju da su vremena potrebna za postizanje ravnoteže, za iste početne koncentracije, upadljivo kraća kod 2,4-D. Dalje, rezultati pokazuju da postoji veća razlika između vremena postizanja ravnoteže pri višim početnim koncentracijama ova dva sorbata u korist 2,4-D, što je najverovatnije ponovo posledica dimenzija molekula, imajući u vidu da u heterogenom sistemu čvrsto-tečno difuzija igra veoma važnu ulogu.

Može se pretpostaviti da se zbog manjih dimenzija molekula 2,4-D brže kreće kroz vodenu sredinu i efikasnije difunduje kroz kanale i šupljine aktivnog uglja LVC u odnosu na ranitidin. Takođe, iz istog razloga, veća je i verovatnoća ulazanja 2,4-D u brojne mikropore sorbenta, koje čine osnovu poroznosti materijala. Jedan od razloga dobre sorpcije herbicida je i mala rastvorljivost u vodi, zbog čega se efikasnije izdvaja iz vodene faze na površini sorbenta. Slične rezultate uticaja vremena na sorpciju 2,4-D aktivnim ugljevima su objavili Kim i sar. (2002) i Moreno-Castilla (2004).

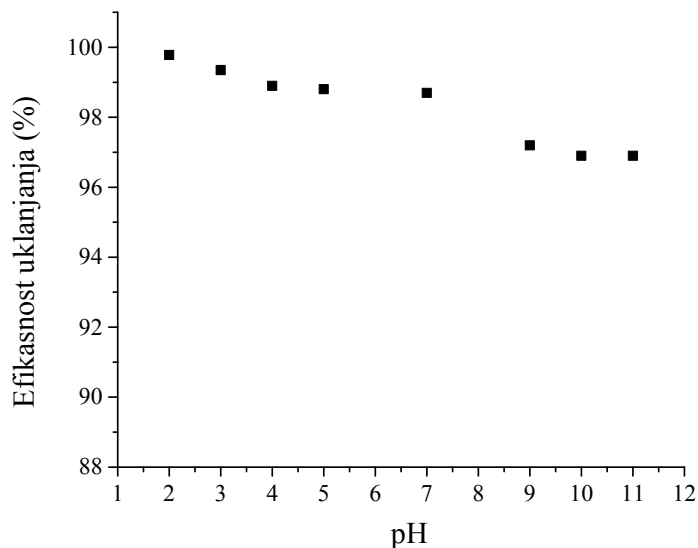


Slika 6.44 Uticaj početne koncentracije ranitidina na vreme uspostavljanja ravnoteže pri sorpciji pomoću LVC

6.2.4.2 Uticaj pH

Uticaj pH na sorpciju 2,4-D pomoću aktivnog uglja LVC, ispitivan je u opsegu pH sredine od 2 do 11, u periodu od 60 min, pri čemu su ostali parametri procesa imali vrednosti kao u slučaju uticaja kontaktnog vremena (početna koncentracija 2,4-D 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta: 1,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹). Rezultati na slici 6.45 pokazuju vrlo specifičan uticaj pH na sorpciju 2,4-D. Najveća efikasnost uklanjanja herbicida se postiže na pH 2. Sa povećanjem pH sredine do 4 dolazi do blagog pada efikasnosti uklanjanja 2,4-D, a nakon toga sledi plato do vrednosti pH koja odgovara pH_{pzc} aktivnog uglja LVC. Iznad pH 7 sledi ponovo pad efikasnosti uklanjanja 2,4-D, nakon čega ovaj faktor nema značajnog uticaja. 2,4-D je aromatična karboksilna kiselina sa pKa vrednošću 2,73 (određena potenciometrijskom titracijom. Ispod ove vrednosti pH, herbicid je u vidu neutralnog molekula, odnosno u vidu organske kiseline. Zbog toga je njegova rastvorljivost u vodi neuporedivo manja nego u vidu karboksilatnog anjona, pa molekul teži da se izdvoji na površini sorbenta čime se sistem stabilizuje (Bekbölet i sar., 1999). Iako u ovom slučaju nema elektrostatičkog privlačenja sorbent-sorbat, sorpcija se efikasno vrši jer je proces pretežno fizičke prirode.

Iznad pH 3 herbicid 2,4-D je u vidu negativno naelektrisanog jona, dok je sorbent pozitivno naelektrisan u opsegu pH do oko 7 (pH_{pzc} 7,2), pa se javlja međusobno elektrostatičko privlačenje. Iako jonski oblik značajno olakšava rastvorljivost 2,4-D u vodi i omogućava njegovo solvatisanje (Aksu i Kabasakal, 2005; Kim i sar., 2002), rezultati pokazuju da je sorpcija herbicida na visokom nivou u ovom opsegu pH (slika 6.45).

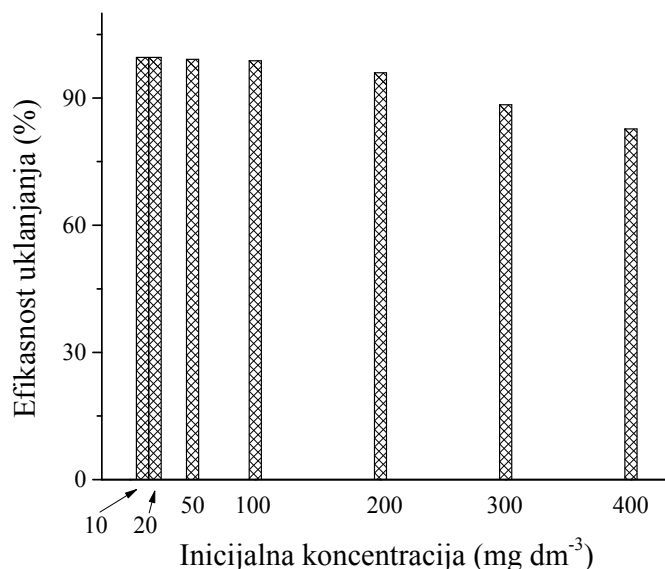


Slika 6.45 Uticaj pH na efikasnost uklanjanja 2,4-D iz vode pomoću LVC: početna koncentracija 2,4-D $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, doza sorbenta: $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, kontaktno vreme 60 min , temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ i brzina mešanja 300 min^{-1}

Sa daljim porastom pH iznad pH_{pzc} do pH 11, sorbat i aktivni ugalj dobijaju negativno naelektrisanje, pa se izvesno javljaju međusobne odbojne elektrostatičke sile. Ove sile nisu velikog intenziteta, jer LVC nema preveliki udeo jonizujućih grupa na površini (tabela 6.2), što dokazuju i dobri rezultati efikasnosti uklanjanja herbicida u opsegu pH od 7 do 11 (slika 6.45). Relativno mali uticaj pH u veoma širokom opsegu, potvrđuje pretpostavku da je glavni mehanizam sorpcije 2,4-D fizisorpcija i ulaženje molekula u mikropore sorbenta LVC. Kao optimalni pH za sorpciju 2,4-D pomoću LVC izabrana je vrednost 5.

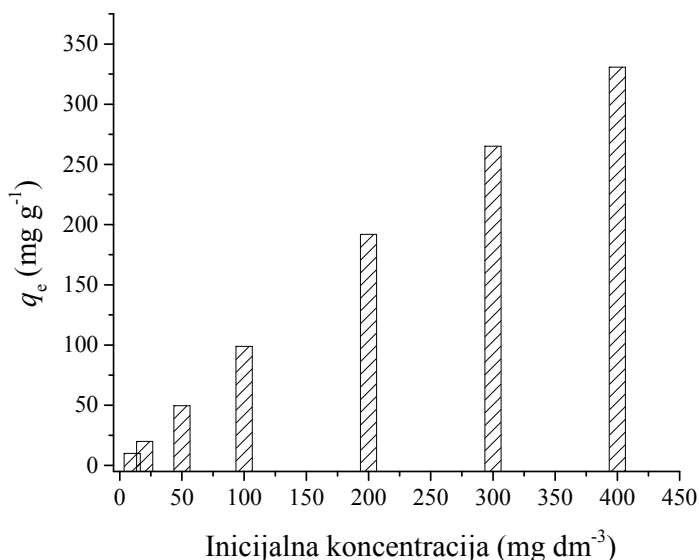
6.2.4.3 Uticaj početne koncentracije

Uticaj početne koncentracije sorbata 2,4-D na efikasnost uklanjanja pomoću aktivnog uglja LVC ispitivan je u opsegu koncentracije od 10 do 400 mg dm⁻³, u periodu od 240 min. Svi ostali parametri su imali optimalne vrednosti (doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, kontaktno vreme 240 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹). Rezultati na slici 6.46 pokazuju da je pri nižim početnim koncentracijama sorbata, u širokom opsegu od 10 do 200 mg dm⁻³ efikasnost uklanjanja herbicida veoma visoka (> 96 %). Pri povećanju početne koncentracije na 300 mg dm⁻³, odnosno 400 mg dm⁻³, efikasnost uklanjanja 2,4-D se smanjuje na 88,4 % i 82,72 %, respektivno. Ovako mali pad efikasnosti uklanjanja iz vode 2,4-D u širokom opsegu početne koncentracije, potvrđuje visok afinitet aktivnog uglja LVC prema ispitivanom herbicidu, kao i uticaj prirode samog sorbata na sorpcioni proces. Ovo se odnosi na već pomenutu veliku specifičnu površinu LVB i postojanje velikog broja aktivnih centara i mikropora. Značajni faktori su male dimenzije molekula 2,4-D i njegova niska rastvorljivost, što sve zajedno utiče na efikasnu difuziju ovog molekula i lako penetriranje u mikropore LVC.



Slika 6.46 Uticaj početne koncentracije 2,4-D na efikasnost uklanjanja iz vode pomoću LVC: doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, kontaktno vreme 240 min, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹

Sa povećanjem početne koncentracije 2,4-D, kontinualno raste sorpcioni kapacitet LVC, slično kao i u slučaju sorpcije ranitidina. Maksimalni sorpcioni kapacitet se kreće od 9,96 do 330,88 mg g⁻¹ u opsegu početne koncentracije 10 – 400 mg dm⁻³ (slika 6.47). Dobijeni rezultati pokazuju značajno veći sorpcioni kapacitet aktivnog uglja LVC za 2,4-D, u odnosu na druge sorbente (tabela 6.11). Imajući u vidu molsku masu herbicida 2,4-D (221,04 g mol⁻¹), maksimalni izmereni molški sorpcioni kapacitet iznosi oko 1,5 mmol g⁻¹, što je značajno veća vrednost u odnosu na ranitidin, čiji je molški kapacitet iznosi oko 1,0 mmol g⁻¹. Ova razlika je posledica karakteristika ispitivanih sorbata, pre svega efikasnije difuzije 2,4-D kroz rastvor, granični sloj i unutar čestica, kao i efikasnijeg ulaženja u mikropore LVC. Očigledno je aktivni ugalj LVC efikasno sredstvo za uklanjanje veoma različitih organskih polutanata iz vode.



Slika 6.47 Uticaj početne koncentracije 2,4-D na sorpcioni kapacitet aktivnog uglja LVC

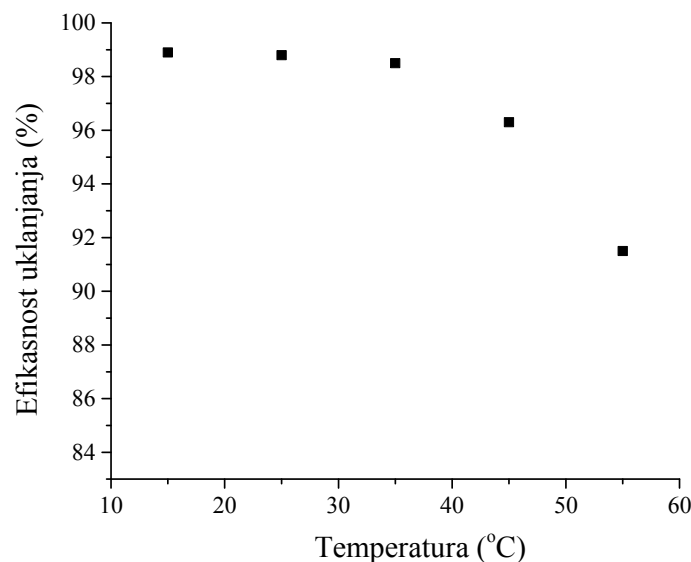
Tabela 6.11 Poređenje maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih sorbenata za 2,4-D

Sorbent	q _m (mg g ⁻¹)	Referenca
Fe ₂ O ₃ kristalni	99,4	Celis i sar. (1999)
AC (SBA-15/80)	140,1	Momčilović i sar. (2013)
Fe ₂ O ₃ amorfni	154,7	Celis i sar. (1999)
AC (koščica urme)	175,4	Salman i Al-Saad (2012)

AC (SBA-15/100)	175,4	Momčilović i sar. (2013)
AC platno	213,0	Diaz-Flores i sar. (2006)
AC (kora Burmanskog grožđa)	261,2	Njoku i sar. (2015)
LVC	330,9	Ova disertacija
AC praškasti	333,3	Aksu i Kabasakal (2005b).

6.2.4.4 Uticaj temperature

Rezultati uticaja temperature na uklanjanje 2,4-D iz vode pomoću aktivnog uglja LVC predstavljeni su na slici 6.48. Eksperimenti su rađeni na temperaturama od: 15, 25, 35, 45 i 55 °C, pri čemu su vrednosti ostalih parametara bile optimalne (početna koncentracija 2,4-D 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, kontaktno vreme 60 min i brzina mešanja 300 min⁻¹). Generalno, rezultati pokazuju da efikasnost uklanjanja 2,4-D iz vode pomoću LVC opada sa povećanjem temperature, odnosno ukazuju na izvesnu egzotermnost sorpcionog procesa. Sa porastom temperature u opsegu od 15 do 35 °C uticaj ovog faktora je zanemarljiv. Nakon toga, sa daljim porastom do 45 °C efikasnost uklanjanja beleži pad na 96,3 %, a na 55 °C efikasnost pada na 91,5 %.



Slika 6.48 Uticaj temperature na uklanjanje 2,4-D iz vode pomoću LVC: početna koncentracija 2,4-D 100,0 mg dm⁻³, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, kontaktno vreme 60 min i brzina mešanja 300 min⁻¹

Ukupno smanjenje efikasnosti procesa je relativno malo, pa se može reći da je aktivni ugalj LVC dobar sorbent herbicida 2,4-D u širokom temperaturnom opsegu. Može se pretpostaviti da se pri nižim temperaturama međusobno takmiče, sa jedne strane poželjni procesi difuzije i penetracije sorbata u strukturu materijala, a sa druge strane nepovoljni procesi solvatacija i smanjenje debljine difuzionog sloja, koji utiču na desorpciju. Na višim temperaturama desorpcioni procesi očigledno preuzimaju primat. Rezultati pokazuju da je u slučaju 2,4-D uticaj temperature povoljniji u odnosu na ranitidin, zbog efikasnije difuzije molekula herbicida i manje izražene tendencije solvatacije slabije rastvornog jedinjenja. Ovakav trend sorpcije sa temperaturom potvrđuje da je fizisorpcija dominantni mehanizam. Slične rezultate uticaja temperature na sorpciju 2,4-D aktivnim ugljevima objavili su brojni autori, kao što su Baccar i sar. (2012), Diaz-Flores i sar. (2006), Kim i sar., (2002) i drugi.

6.3 KINETIKA SORPCIJE

U cilju ispitivanja mehanizma sorpcije i definisanja potencijalnog stadijuma koji određuje brzinu sorpcionog procesa, primenjeni su sledeći kinetički modeli: Lagergrenov model pseudo-prvog reda, Hoov model pseudo-drugog reda, model difuzije unutar čestica (Veber-Moris) i Krastilov difuzioni model. Izabrani modeli su tipični za definisanje kinetike sorpcije u sistemu tečno-čvrsto i korišćeni su u najvećem broju studija koje se bave ovom problematikom (Akbari i sar., 2015; Lopez-Mesas i sar., 2011; Ofomaja, 2008; Witek-Krowiak, 2012). Kako bi se definisao kinetički model koji najbolje opisuje sorpciju ispitivanih polutanata primenjen je metod nelinearne regresije eksperimentalnih rezultata. Nelinearno fitovanje se pokazalo kao bolji način obrade rezultata u odnosu na linearni metod, pri čemu dobijena funkcija egzaktnije odražava realno stanje procesa (Ho, 2006; Kumar, 2006; Shamsizadeh i sar., 2014). U slučaju biosorbenta ccLVB ispitana je samo kinetika sorpcije Ni(II) jona, imajući u vidu da sorpcija MP pokazuje slične kinetičke pravilnosti. U slučaju aktivnog uglja LVC, iz istog razloga, ispitana je samo kinetika sorpcije ranitidina.

Karakteristični parametri primenjenih kinetičkih modela izračunati su iz funkcionalne zavisnosti q_t /vreme, primenom softverskog paketa OriginPro 9.0 (OriginLab Corporation, SAD). Na osnovu koeficijenta determinacije (R^2) i relativnog odstupanja (jednačina 6.1) izračunatih vrednosti (cal) promene sorpcionog kapaciteta (q_t) u vremenu i ravnotežnog sorpcionog kapaciteta (q_e) od eksperimentalnih vrednosti (exp), definisani su modeli koji najbolje opisuju kinetiku sorpcije.

$$\text{Relativno odstupanje} = \frac{|q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}|}{q_{\text{exp}}} \cdot 100 \quad (6.2)$$

6.3.1 Kinetika sorpcije Ni(II) na ccLVB

Kinetika sorpcije Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB ispitivana je u periodu od 120 min, pri sledećim početnim koncentracijama metala: 10, 20, 50, 100, 200 i 400 mg dm⁻³, pri optimalnim vrednostima ostalih parametara procesa: doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,2 °C, pH 5,0 ± 0,1 i brzina mešanja 200 min⁻¹.

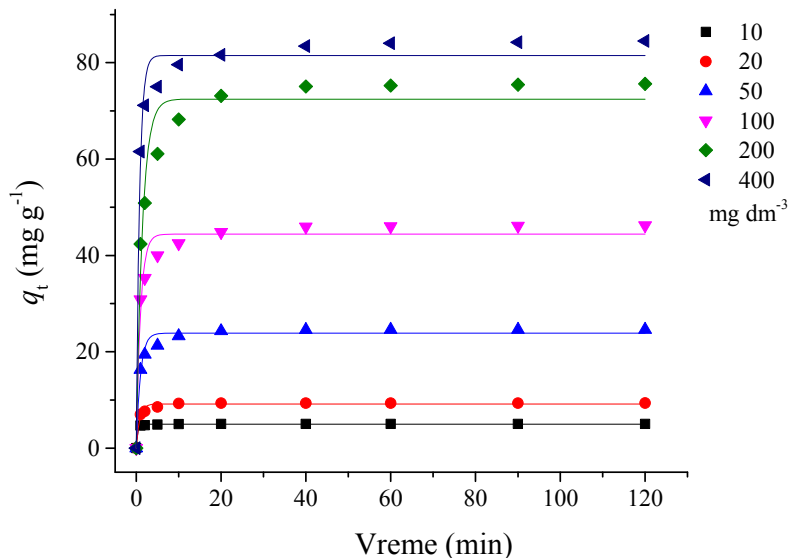
6.3.1.1 Model pseudo-prvog reda

Krive promene količine sorbovanog Ni(II) jona sa vremenom, dobijene primenom nelinearne Lagergrenove jednačine, predstavljene su na slici 6.49. Dobijene vrednosti konstante pseudo-prvog reda k_1 i ravnotežnog sorpcionog kapaciteta, q_e , predstavljene su u

tabeli 6.12. Kao što se može videti iz tabele, koeficijenti determinacije za kinetiku pseudo-prvog reda, dobijeni nelinearnom regresijom, imaju relativno visoke vrednosti za sve ispitivane početne koncentracije Ni(II), koje se kreću u opsegu od 0,959 do 0,987. Izračunate vrednosti q_e su relativno bliske eksperimentalnim rezultatima, pri čemu su karakteristično niže za sve početne koncentracije Ni(II) jona (tabela 6.12). Relativno odstupanje vrednosti $q_{e,cal}$ od $q_{e,exp}$ se kreće od 2 do oko 4 %, sa povećanjem koncentracije Ni(II) jona od 10 do 400 mg dm⁻³.

Analiza rezultata primene modela pseudo-prvog reda pokazuje da je slaganje sa eksperimentalnim rezultatima najbolje u inicijalnom periodu procesa, kao i pri nižim početnim koncentracijama Ni(II) jona. U prvih 10 min tretmana, vrednosti determinacionih koeficijenata za sve ispitivane početne koncentracije Ni(II) su veće od 0,99. Pri početnoj koncentraciji Ni(II) jona od 10 mg dm⁻³ i kontaktnom vremenu 10 min, relativno odstupanje modela pseudo-prvog reda od eksperimentalnih rezultata kreće se u opsegu od 0,35 do 0,67 %. Relativno odstupanje je značajno veće u daljem periodu do 120 min i kreće se u opsegu od 1,2 do 2 %. Takođe, sa povećanjem početne koncentracije Ni(II) jona odsupanje modela pseudo-prvog reda od eksperimentalnih rezultata značajno raste. Za početnu koncentraciju od 400 mg dm⁻³ relativno odstupanje se kreće od 1,45 do 3,6 %, u periodu od 120 min.

Iako je determinacioni koeficijent za model pseudo-prvog reda relativno veliki (tabela 6.12), može se zapaziti da se nakon 10 min procesa pojavljuje odstupanje u slučaju svih početnih koncentracija Ni(II) jona, koje raste sa vremenom (slika 6.49). Ovo odstupanje se može pripisati smanjenju brzine sorpcije zbog značajnog pada pokretačke sile procesa (Δc) sa vremenom. Stoga se model pseudo-prvog reda može pouzdano primeniti samo na početku sorpcionog procesa. U mnogim studijama koje se bave sorpcionim procesima Lagergrenov model, takođe, dobro fituje eksperimentalne rezultate samo u inicijalnom periodu tretmana (Lopez-Mesas i sar., 2011; Rathinam i sar., 2010), zbog čega je primenljivost ovog modela ograničena. Ovakav rezultat je najverovatnije posledica prirode modela pseudo-prvog reda, prema kome je kinetika sorpcije funkcija samo broja slobodnih mesta vezivanja na površini sorbenta, pri čemu se ne uzima u obzir veoma promenljiva koncentracija sorbata (Lagergren, 1989).



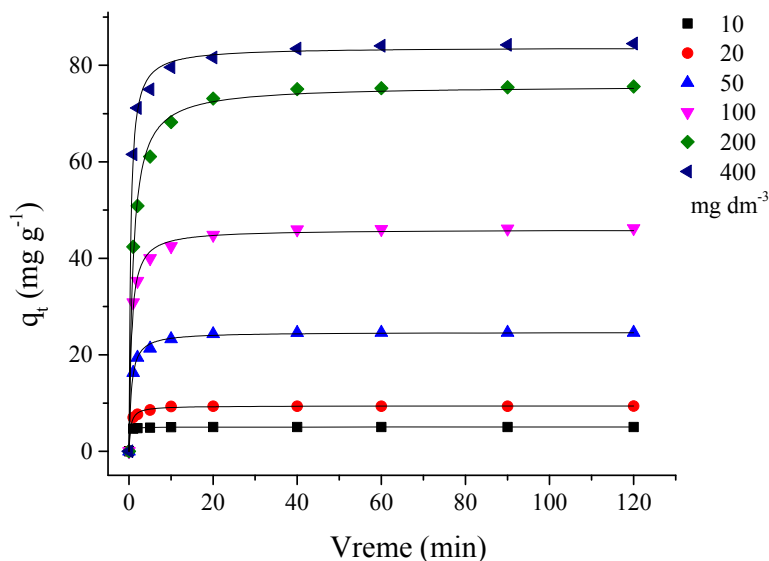
Slika 6.49 Kinetika pseudo-prvog reda za sorpciju Ni(II) jona na ccLVB: kontaktno vreme 120 min, doza sorbenta $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5,0 ± 0,1 i brzina mešanja 200 min^{-1}

6.3.1.2 Model pseudo-drugog reda

Grafički prikaz modelovanja sorpcije Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB reakcionim modelom pseudo-drugog reda, predstavljen je na slici 6.50. Vrednosti konstante Hoovog kinetičkog modela, k_2 , i količine sorbovanog Ni(II) u ravnotežnom stanju, q_e , dobijene nelinearnom regresionom analizom pri različitim početnim koncentracijama nikla, date su u tabeli 6.12. Model pseudo-drugog reda karakterišu visoke vrednosti koeficijenta determinacije (tabela 6.12), koje su bliske jedinici u čitavom opsegu početnih koncentracija Ni(II) ($R^2 > 0,99$). Izračunate vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta ($q_{e,cal}$) su, takođe, veoma bliske eksperimentalnim rezultatima ($q_{e,exp}$) (tabela 6.12), pri čemu se relativno odstupanje kreće u opsegu od 0 do 0,9 %, pri povećanju početne koncentracije Ni(II) od 10 do 400 mg dm^{-3} . Relativno odstupanje modela pseudo-drugog reda nalazi se u opsegu od 0,22 do 0,9 %, u čitavom ispitivanom periodu kontaktnog vremena (120 min), za opseg početne koncentracije Ni(II) $10 - 400 \text{ mg dm}^{-3}$. Sa povećanjem početne koncentracije metala od 10 do 400 mg dm^{-3} konstanta kinetike pseudo-drugog reda opada od $2,54$ do $0,018 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Pri nižim koncentracijama metala skoro sva mesta vezivanja na biosorbentu su slobodna, što rezultuje visokim vrednostima konstante kinetike, dok pri visokim koncentracijama metala dolazi do zasićenja sorpcionih mesta i vrednost k_2 opada. Sličan uticaj početne koncentracije sorbata na konstantu k_2 uočen je kod biosorpcije metala pomoću *Phormidium* sp. (Kumar i Gaur, 2011) i

biosorpcije Pb(II) na piljevini drveta mansonija (Ofomaja, 2010), kao i u radovima autora Ofomaja i sar. (2010) i Ho i McKay (2000). Uzrok ovako velikom padu vrednosti k_2 u slučaju sistema Ni(II)/ccLVB je veoma širok opseg ispitivane početne koncentracije sorbata, koji je veći od jednog reda veličine.

Vrednost ravnotežnog sorpcionog kapaciteta, q_e , izračunata primenom nelinearne regresije Hoovog kinetičkog modela, raste gotovo linearno od 5,01 do 75,75 mg g⁻¹ sa povećanjem početne koncentracije Ni(II) od 10 do 200 mg dm⁻³. Sa daljim povećanjem početne koncentracije na 400 mg g⁻¹, q_e beleži relativno blag porast do vrednosti 84,51 mg g⁻¹ (slika 6.26). Ova pojava može biti posledica ograničenog broja aktivnih centara na površini biosorbenta, zbog čega se javlja izražena konkurencija između čestica Ni(II) jona za sorpciona mesta. Dobijeni rezultati su u skladu sa istraživanjima uklanjanja Ni(II) jona iz vodene sredine pomoću kore grejpfruta i biljke *Moringa oleifera* (Torab i sar., 2013; Reddy i sar., 2011) i Cu(II) jona pomoću ksantovanih materijala (Jun i sar., 2015).



Slika 6.50 Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju Ni(II) jona na ccLVB: kontaktno vreme 120 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,2 °C, pH 5,0 ± 0,1 i brzina mešanja 200 min⁻¹

Konstanta kinetike pseudo-drugog reda za sorpciju Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB, ima značajno veću vrednost u poređenju sa odgovarajućom konstantom sorpcije jona teških metala na prekursoru aLVB, pod sličnim uslovima: koncentracija Me(II) 50,0 mg dm⁻³, doza aLVB 4,0 g dm⁻³, granulacija 1,00 – 1,25 mm i pH 5,0 (Mitić, 2012). Vrednost k_2 za sistem Ni(II)/ccLVB pri početnoj koncentraciji 50,0 mg dm⁻³ iznosi 0,074 g mg⁻¹ min⁻¹, dok za

sorpciju Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na aLVB ima vrednosti 0,0022, 0,0026 i 0,003 g mg⁻¹ min⁻¹, respektivno. Pretpostavlja se da je proces vezivanja Ni(II) jona za hemijski modifikovani materijal (ccLVB) značajno brži, zbog postojanja –SO₃⁻ grupa koje imaju veći afinitet prema jonima matala u odnosu na kiseonične funkcionalne grupe (karboksilne, laktonske i fenolne) sorbenta aLVB.

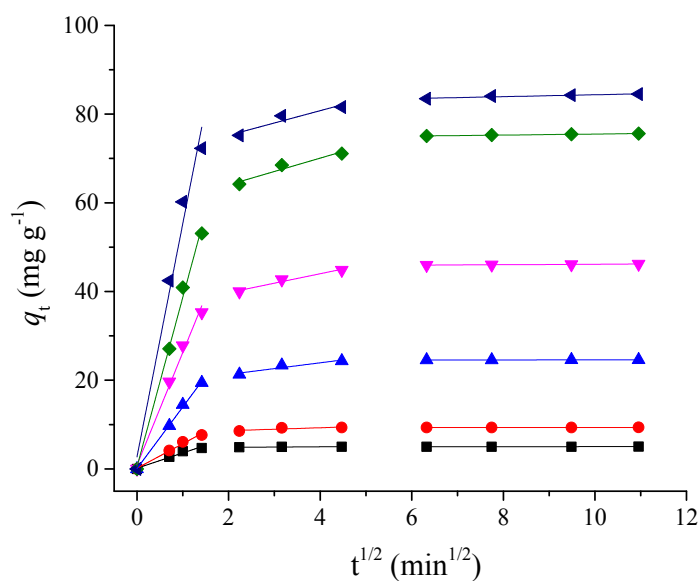
Predstavljeni rezultati pokazuju da kinetički model pseudo-drugog reda veoma dobro opisuje reakcionu kinetiku sorpcije Ni(II) jona na ccLVB u čitavom ispitivanom opsegu kontaktnog vremena i početne koncentracije Ni(II) jona. Na osnovu ovog modela se može pretpostaviti da je sorpcija Ni(II) jona na ccLVB pod kontrolom kinetičkog stadijuma koji predstavlja reakciju vezivanja jona metala za aktivne centre na površini sorbenta. Ovaj proces može biti predstavljen jonskom-izmenom, kompleksiranjem, građenjem hemijske veze razmenom elektrona između sorbata i sorbenta, fizičkom sorpcijom putem međumolekulskih sila i drugim pojavama (Areco i dos Santos, 2010; Ho i McKay, 1999).

6.3.1.3 Model difuzije unutar čestica

Sorpcioni procesi na poroznim sorbentima globalno se odvijaju kroz četiri stadijuma: (i) difuzija u rastvoru, (ii) spoljašnja difuzija (kroz granični sloj), (iii) difuzija unutar čestica i (iv) konačno vezivanje sorbata za površinu sorbenta (Kotrba i sar., 2011; Ofomaja, 2008; Šljivić-Ivanović, 2012). Opšte je prihvaćeno da su difuzija u rastvoru (zahvaljujući efikasnom mešanju), kao i vezivanje čestica na aktivnim centrima, brzi procesi i ne predstavljaju ograničavajuće stadijume (Ofomaja, 2008; Ruthven, 1984; Volesky, 2000). Stoga, difuzija kroz granični sloj i difuzija unutar čestica mogu predstavljati limitirajuće stadijume u sorpcionom procesu.

Model difuzije unutar čestica, predstavljen na slici 6.51, pokazuje multilinearnost u slučaju svih početnih koncentracija Ni(II) jona, pri čemu se sorpcija na ccLVB odvija u tri stadijuma, kojima odgovaraju prave različitih nagiba. Konstante k_i su određene na osnovu nagiba pravih na grafiku, dok odsečak Y ose predstavlja konstantu C (tabela 6.12). Prvi segment na grafiku, koji ima najveći nagib, predstavlja transport Ni(II) jona kroz granični difuzioni sloj do spoljašanje površine biosorbenta, na kojoj se odvija primarni sorpcioni proces. Ova pojava je faktor koji određuje brzinu sorpcije u početnom stadijumu procesa, dok je koncentracija sorbata visoka i dok postoji srazmerno veliki broj slobodnih aktivnih centara na spoljašnjoj površini. Izračunate konstante brzine k_{i1} , koje karakterišu ovaj stadijum, rastu od 3,62 do 52,16 mg g⁻¹ min^{-1/2} sa povećanjem početne koncentracije Ni(II) jona od 10 do 400 mg dm⁻³. Ovo je odraz povećanja efikasnosti difuzije, imajući u vidu da viša početna koncentracija Ni(II) jona rezultuje većom pokretačkom silom procesa. Sa druge strane, konstanta C_1 , koja je proporcionalna debljini graničnog sloja, raste od 0,217 do 2,71 mg g⁻¹ sa povećanjem koncentracije Ni(II) jona. Determinacioni koeficijenti difuzije kroz granični sloj imaju vrednosti veće od 0,99, u čitavom ispitivanom opsegu početne koncentracije Ni(II) jona. Takođe, relativno odstupanje modela u ovoj oblasti ima relativno male vrednosti, koje se kreću u opsegu od 0,21 od 0,48%.

Drugi segment grafika predstavlja difuziju unutar čestica, pri čemu odgovarajuće prave imaju relativno mali nagib. Niske vrednosti konstante brzine difuzije unutar čestica (k_{i2}), koje se kreću u opsegu od 0,051 do 3,01 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$, za početne koncentracije Ni(II) 10 – 400 mg dm^{-3} (tabela 6.12), najverovatnije su posledica male poroznosti biosorbenta ccLVB. Determinacioni koeficijent modelovanja difuzije unutar čestica ima vrednosti od 0,951 do 0,971, za ispitivani opseg početnih koncentracija sorbata, dok se relativno odstupanje nalazi u opsegu od 0,45 do 2,1 %, što je nešto nepovoljnije u odnosu na odstupanje regresije za difuziju kroz granični sloj. Na ovaj proces se direktno nadovezuje treća faza koja predstavlja finalnu sorpciju i završava se iscrpljenjem jona u rastvoru, odnosno zasićenjem aktivnih centara na biosorbentu. Imajući u vidu da funkcija linearne regresije drugog stadijuma ne prolazi kroz koordinatni početak, očigledno je da difuzija unutar čestica nije jedini stadijum koji limitira sorpcioni proces, već je od značaja i difuzija kroz granični sloj (Amin, 2008; Ding i sar., 2014; Hameed i sar, 2008; Ofomaja, 2007 i 2008).



Slika 6.51 Kinetika difuzije unutar čestica za sorpciju Ni(II) jona na ccLVB: kontaktno vreme 120 min, doza sorbenta 2,0 g dm^{-3} , temperatura $25,0 \pm 0,2$ °C, pH $5,0 \pm 0,1$ i brzina mešanja 200 min^{-1}

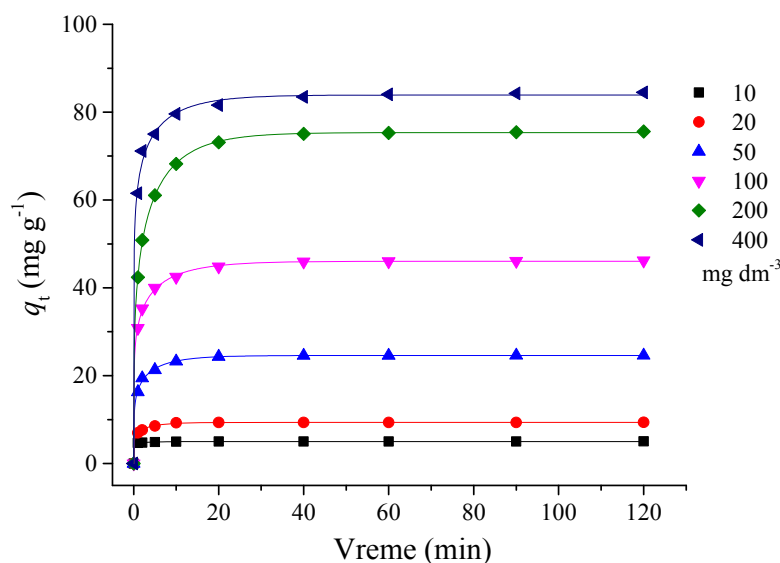
6.3.1.4 Krastilov difuzioni model

Krive q_t u funkciji od t Krastilovog difuzionog modela za sorpciju Ni(II) jona na ccLVB, za početne koncentracije jona metala od 10 do 400 mg dm^{-3} , predstavljene su na slici 6.52.

Karakteristični parametri modela q_e , kc i n , određeni primenom nelinearne regresione analize eksperimentalnih rezultata dati su u tabeli 6.12. Visoke vrednosti koeficijenta determinacije ($> 0,99$) (tabela 6.12) i veoma bliske vrednosti izračunatog ravnotežnog sorpcionog kapaciteta ccLVB za Ni(II) sa eksperimentalnim, ukazuju na dobro slaganje Krastilovog modela sa eksperimentalnim rezultatima. Takođe, male vrednosti relativnog odstupanja $q_{e,cal}$ od $q_{e,exp}$, u opsegu 0,22 – 0,72 %, kao i relativnog odstupanja same regresione funkcije (0,08 – 0,72 %) u čitavom opsegu početne koncentracije Ni(II) (10 – 400 mg dm⁻³) i kontaktnog vremena (0 – 120 min), pokazuju da se Krastilov model može primeniti za predviđanje difuzionih karakteristika sistema Ni(II)/ccLVB u bilo kom vremenskom trenutku sorpcionog procesa.

Prema Krastilovom modelu, u sistemima sa malim difuzionim otporom (mala debljina difuzionog sloja) konstanta n iznosi približno 1, što takođe podrazumeva da se proces odvija prema kinetici prvog reda. Kada su difuziona ograničenja značajnija, n ima male vrednosti ($< 0,5$) (Chrastil, 1990; Chrastil i Wilson, 1982). Izračunate konstante difuzionog otpora za sorpciju Ni(II) na ccLVB imaju niske vrednosti ($\ll 0,5$) (tabela 6.12), odakle se može pretpostaviti da je proces pod značajnim uticajem difuzionih ograničenja, što je u skladu i sa rezultatima modela difuzije unutar čestica. Sa povećanjem početne koncentracije Ni(II) jona od 10 do 400 mg dm⁻³ konstanta difuzionog otpora beleži porast u opsegu od 0,032 do 0,254. Ovakva promena konstante n ukazuje na smanjenje difuzionih ograničenja i povećanje efikasnosti difuzije Ni(II) jona sa povećanjem pokretačke sile procesa, Δc , kao jednog od najvažnijih faktora brzine. Rezultati u tabeli 6.12 pokazuju da konstanta kc ima relativno niske vrednosti, koje se neznatno menjaju sa početnom koncentracijom Ni(II) jona. Sličan trend promene parametara Krastilovog modela zapažen je u radu autora Lopez-Mesas i sar. (2011), gde se sa smanjenjem dimenzija čestica sorbenta javljalo smanjenje konstante difuzionog otpora n , zbog povećanja dodirne površine faza.

Dobijene vrednosti konstante difuzionog otpora, n , za sorpciju Ni(II) na ccLVB su značajno manje u odnosu na odgovarajuće konstante sorpcije teških metala na biosorbentu aLVB, koji predstavlja prekursor sinteze ccLVB (Mitić-Stojanović, 2012). Konstanta n za sorpciju Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na aLVB je iznosila 0,513, 0,776 i 0,720, respektivno, što su značajno veće vrednosti u odnosu na rezultate za ccLVB (tabela 6.12), pod sličnim uslovima. Ovaj rezultat se može smatrati još jednom potvrdom povećanja afiniteta biosorbenta ccLVB hemijskom modifikacijom, zbog čega dolazi do promene prirode kinetike sorpcije i prelaza iz reakcione kontrole (aLVB) u pretežno mešovitu kontrolu procesa (ccLVB).



Slika 6.52 Krastilov difuzioni model za sorpciju Ni(II) jona na ccLVB: kontaktno vreme 120 min, doza sorbenta $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, pH $5,0 \pm 0,1$, brzina mešanja 200 min^{-1}

Tabela 6.12 Vrednosti kinetičkih parametara sorpcije Ni(II) na ccLVB za modele pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, difuzije unutar čestica i Krastilovog modela (kontaktno vreme 120 min, doza sorbenta $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, pH $5,0 \pm 0,1$ i brzina mešanja 200 min^{-1})

Kinetički model	Parametar	Početna koncentracija Ni(II) (mg dm^{-3})					
		10	20	50	100	200	400
	$q_e, \text{ exp (mg g}^{-1}\text{)}$	5,01	9,33	24,57	45,97	75,06	84,51
Model pseudo-prvog reda	$q_e, \text{ cal (mg g}^{-1}\text{)}$	4,91	9,16	23,86	44,41	72,44	81,50
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	2,78	1,24	1,01	0,95	0,78	0,52
	R^2	0,987	0,980	0,976	0,969	0,959	0,982
Model pseudo-drugog reda	$q_e, \text{ cal (mg g}^{-1}\text{)}$	5,01	9,33	24,67	45,96	75,75	83,71
	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	2,54	0,28	0,074	0,039	0,024	0,018
	R^2	0,999	0,998	0,998	0,997	0,996	0,997
Model difuzije unutar čestica	$k_{i1} \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}\text{)}$	3,62	5,73	14,26	26,02	38,45	52,16
	$C_1 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,217	0,243	0,394	0,589	1,13	2,71
	R^2	0,998	0,989	0,992	0,998	0,993	0,999

	k_{i2} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,051	0,328	1,32	2,14	2,87	3,01
	C_2 (mg g ⁻¹)	4,78	7,97	18,65	35,37	57,66	69,33
	R^2	0,968	0,971	0,969	0,960	0,968	0,951
	q_e , cal (mg g ⁻¹)	5,02	9,36	24,58	46,05	75,35	83,90
Krastilov model	k_c (dm ³ g ⁻¹ min ⁻¹)	0,065	0,078	0,071	0,053	0,057	0,055
	n	0,032	0,078	0,114	0,152	0,195	0,254
	R^2	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998

Međusobno poređenje primenjenih reakcionih kinetičkih modela pokazuje da model pseudo-drugog reda, generalno, ima bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima u odnosu na model pseudo-prvog reda. Razlike između ovih modela su najupadljivije nakon završetka inicijalnog perioda sorpcionog procesa, kada odsupanje modela pseudo-prvog reda postaje značajnije. Očigledno je model pseudo-drugog reda prihvatljiviji, što pokazuje da reakcija vezivanja Ni(II) jona za aktivne centre biosorbenta ccLVB određuje brzinu sorpcije u kinetičkom smislu. Oba primenjena difuziona kinetička modela, model difuzije unutar čestica i Krastilov model, pokazuju dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima. Analiza pojedinih stadijuma modela difuzije unutar čestica je pokazala da značajniji limitirajući uticaj ima difuzija kroz granični sloj, verovatno zbog male poroznosti biosorbenta ccLVB.

Kinetička ispitivanja pokazuju da se sorpcija Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB odvija u mešovitom reakciono-difuzionom režimu, gde su značajni limitirajući faktori istovremeno reakcija na površini (proces vezivanja sorbata) i transport mase kroz granični sloj (difuzija).

6.3.2 Kinetika sorpcije ranitidina na LVC

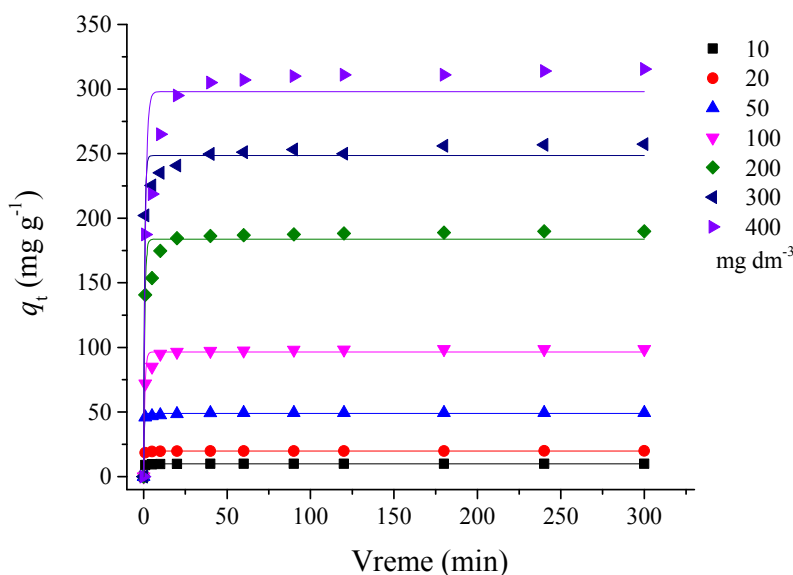
Kinetika sorpcije ranitidina na aktivnom uglju LVC ispitivana je u periodu od 300 min, pri početnim koncentracijama sorbata: 10, 20, 50, 100, 200, 300 i 400 mg dm⁻³. Svi ostali parametri procesa su imali optimalne vrednosti: doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,2 °C, pH 7,0 ± 0,1 i brzina mešanja 300 min⁻¹.

6.3.2.1 Model pseudo-prvog reda

Kinetičke krive modelovanja sorpcije ranitidina na LVC primenom Lagergrenove nelinearne jednačine pseudo-prvog reda, predstavljene su na slici 6.53. Dobijene vrednosti konstante pseudo-prvog reda k_1 , ravnotežnog sorpcionog kapaciteta q_e i koeficijenta determinacije predstavljene su u tabeli 6.13. Koeficijent determinacije za kinetiku pseudo-prvog reda kreće se u opsegu od 0,904 do 0,989, pri čemu se vrednosti R^2 smanjuju sa

povećanjem početne koncentracije ranitidina. Izračunate vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta su nešto niže od eksperimentalno dobijenih i pokazuju bolje slaganje pri manjim početnim koncentracijama ranitidina (tabela 6.13). Relativno odstupanje Lagergrenovog modela od eksperimentalnih rezultata, kao i odstupanje $q_{e,cal}$ od $q_{e,exp}$ kreće u osegu od 0,9 do 6,3 %, za početne koncentracije ranitidina $10 - 400 \text{ mg dm}^{-3}$, u čitavom periodu od 300 min.

Analiza primenjene regresije pokazuje da Lagergrenov kinetički model relativno dobro fituje eksperimentalne rezultate sorpcije ranitidina na aktivnom uglju LVC. Krive na slici 6.53 pokazuju da je slaganje modela pseudo-prvog reda sa eksperimentalnim rezultatima bolje u početnom periodu sorpcionog procesa od 5 – 10 min i pri nižim početnim koncentracijama ranitidina (do $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$) (visoke vrednosti R^2 , niske vrednosti relativnog odsupanja). Nakon inicijalnog perioda, odnosno pri višim početnim koncentracijama ranitidina, javlja se odstupanje modela koje se povećava sa vremenom i početnom koncentracijom sorbata. Uzrok ovakvom fitovanju modela pseudo-prvog reda je, najverovatnije, pojava da pri niskim koncentracijama ranitidina odlučujuću ulogu u kinetici sorpcionog procesa igra veliki broj slobodnih centara vezivanja na površini LVC, kao i mala konkurencija između čestica sorbata. U ovim uslovima sorpcioni proces ne zavisi od koncentracije ranitidina, već samo od broja slobodnih mesta vezivanja na površini LVC, što je u skladu sa teorijskim principima Lagergrenovog kinetičkog modela. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima istraživanja mnogih sličnih studija vezanih za sorpciju organskih molekula na aktivnim ugljevima (Baccar i sar., 2012; Kaouah i sar., 2013; Pouretedal i sar., 2014).

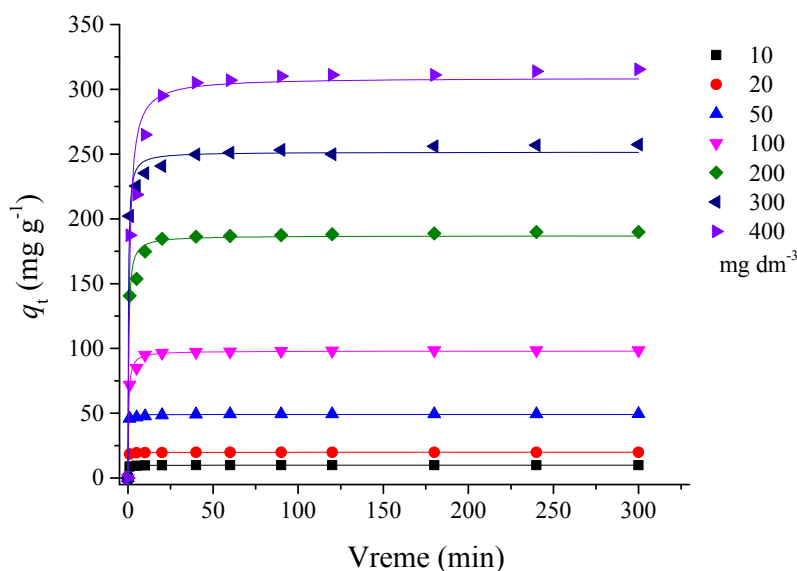


Slika 6.53 Kinetika pseudo-prvog reda za sorpciju ranitidina na LVC: kontaktno vreme 300 min, doza sorbenta $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, pH $7,0 \pm 0,1$ i brzina mešanja 300 min^{-1}

6.3.2.2 Model pseudo-drugog reda

Parametri fitovanja kinetičkih rezultata sorpcije ranitidina na LVC dobijeni primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda, dati su u tabeli 6.13. Odgovarajuće krive nelinearne regresije su predstavljene na slici 6.54. Vrednosti koeficijenta determinacije za sve početne koncentracije ranitidina su veoma visoke ($R^2 > 0,99$). Relativno odstupanje Hoovog modela se kreće u osegu 0,12 do 2,09 %, za čitav opseg ispitivanog kontaktnog vremena i početne koncentracije ranitidina (300 min, 10 – 400 mg dm⁻³). Takođe, relativno odstupanje izračunatih vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta od $q_{e,exp}$ iznosi 0,20 – 2,09 %. Na osnovu predstavljenih rezultata i statističke analize očigledno je da se Hoov model dobro slaže sa eksperimentalnim rezultatima.

Vrednost konstante kinetike pseudo-drugog reda opada u opsegu od 0,830 do 0,0094 sa povećanjem koncentracije ranitidina od 10 do 400 mg dm⁻³ (tabela 6.13). Slično kao u slučaju sorpcije Ni(II) na ccLVB i ovde je pad brzine procesa posledica značajnog povećanja međusobne konkurencije molekula ranitidina za konstantan broj aktivnih centara. Međutim, ukupni pad konstante pseudo-drugog reda za čitav opseg ispitivane koncentracije ranitidina je manji u odnosu na promenu k_2 za sorpciju Ni(II). Takođe, vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta dobijene primenom kinetike pseudo-drugog reda, rastu gotovo linearno u čitavom opsegu početne koncentracije ranitidina.



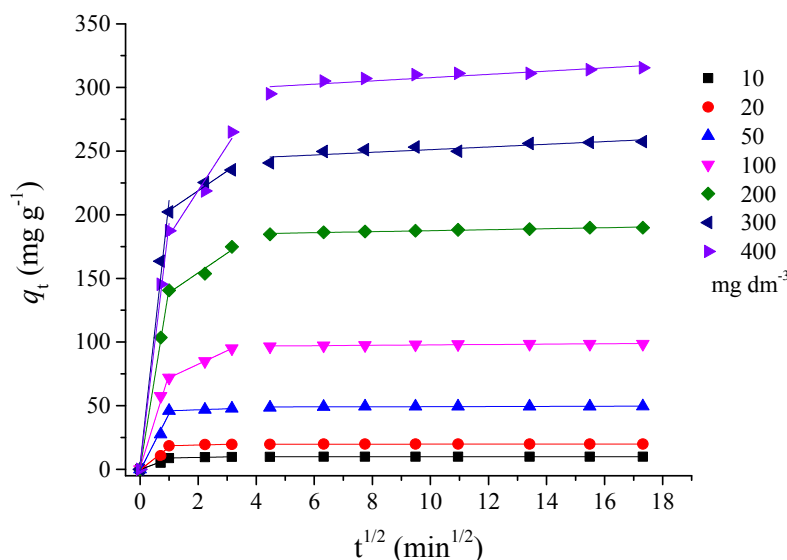
Slika 6.54 Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju ranitidina na LVC: kontaktno vreme 300 min, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,2 °C, pH 7,0 ± 0,1 i brzina mešanja 300 min⁻¹

Neznatni pad trenda povećanja q_e u opsegu početne koncentracije od 200 do 400 mg dm⁻³ (slika 6.41), je značajno manji nego kod sistema Ni(II)/ccLVB. Ova pojava je posledica zasićenja aktivnih centara na površini sorbenta pri visokim koncentracijama sorbata, pri čemu je kod aktivnog uglja manje izražena nego kod biosorbenta ccLVB, zbog značajno veće specifične površine LVC i velikog broja aktivnih centara.

Primena Hoovog kinetičkog modela ukazuje da je sorpcioni proces pretežno pod kontrolom reakcije vezivanja molekula sorbata na površini, pri čemu se može pretpostaviti da je vezivanje ranitidina uglavnom bazirano na fizičkoj sorpciji (međumolekulska privlačenja, vodonična veza). Dobijene rezultate potvrđuju mnoge studije koje se bave sorpcijom organskih supstrata na aktivnim ugljevima (Cardoso i sar., 2011; Delgado i sar., 2012; Lladó i sar., 2015; Pouretedal i sar., 2014).

6.3.2.3 Model difuzije unutar čestica

Imajući u vidu pomenute karakteristične limitirajuće difuzione stadijume u sorpcionom procesu, može se očekivati da će njihov značaj biti još veći kada je u pitanju aktivni ugalj LVC, materijal visokorazvijene površine i značajne poroznosti, u odnosu na biosorbent ccLVB. Ovo se prvenstveno odnosi na jedan od najkritičnijih stadijuma – difuziju unutar čestica.



Slika 6.55 Kinetika difuzije unutar čestica za sorpciju ranitidina na LVC: kontaktno vreme 300 min, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,2 °C, pH 7,0 ± 0,1 i brzina mešanja 300 min⁻¹

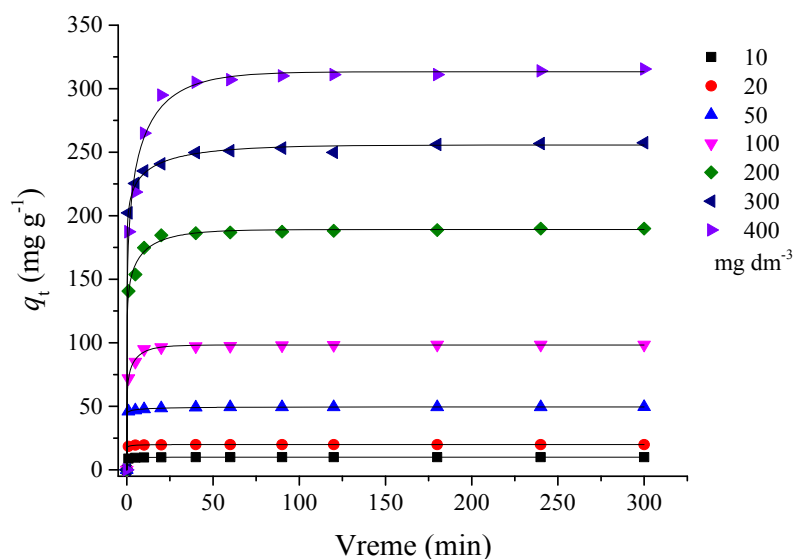
Primena modela difuzije unutar čestica na sorpciju ranitidina na aktivnom uglju LVC pokazuje izraženu multilinearnost regresione funkcije (slika 6.55). Postojanje više faza sorpcionog procesa znači da je brzina sorpcije u početku veoma velika i da je karakterišu nagle promene sa vremenom (Lladó i sar., 2015; Ofomaja, 2007; Ruiz i sar., 2010). Prva prava na grafiku, najoštrijeg nagiba, predstavlja difuziju ranitidina kroz granični sloj, odnosno spoljašnji prenos mase, koji prati sorpcija na površini LVC. Druga oblast grafika, manjeg nagiba, ukazuje na postepeno smanjivanje brzine sorpcije i odgovara difuziji molekula ranitidina u poroznoj strukturi aktivnog uglja – difuzija unutar čestica. Treća oblast, koja je predstavljena platoom na grafiku (slika 6.55), uvodi sorpcioni proces u stanje ravnoteže. U ovom stadijumu difuzija unutar čestica počinje značajno da se usporava, zbog velikog otpora kretanju molekula ranitidina u mikroporama sorbenta, kao i niske koncentracije sorbata u rastvoru (Cardoso i sar., 2011; Lladó i sar., 2015; Ruiz i sar., 2010). Poređenje rezultata na slikama 6.51 i 6.55 pokazuje da je u slučaju sorpcije ranitidina na LVC razlika između drugog i trećeg stadijuma izraženija nego kod sistema Ni(II)/ccLVB, što je najverovatnije posledica sporog transporta mase unutar čestica aktivnog uglja, materijala značajno veće specifične površine i poroznosti u odnosu na ccLVB.

Prvi stadijum procesa sorpcije ranitidina na LVC je veoma brz i završava se u okviru prvih 5 min kontaktnog vremena, u slučaju svih ispitivanih početnih koncentracija sorbata. Izračunate konstante difuzije kroz granični sloj, k_{i1} , povećavaju se od 8,59 do 207,58 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ sa porastom koncentracije ranitidina od 10 do 400 mg dm^{-3} (tabela 6.13). Ovo je posledica povećanja pokretačke sile procesa sa koncentracijom, što rezultuje većom brzinom difuzije i većom efikasnošću vezivanja ranitidina za aktivne centre LVC. Konstanta C_1 , koja je proporcionalna debljini graničnog sloja, raste od 0,21 do 3,81 mg g^{-1} sa povećanjem koncentracije ranitidina. Relativno odstupanje linearne regresije u ovom stadijumu iznosi od 0,98 do 4,6 %, dok se vrednost R^2 kreće od 0,872 do 0,947, za čitav opseg početne koncentracije sorbata (10 – 400 mg dm^{-3}). Druga faza sorpcije, čija je brzina pod kontrolom difuzije unutar čestica, traje približno 20 min. Vrednosti konstante brzine difuzije unutar čestica, k_{i2} , kreću se u opsegu 0,41 – 35,32 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$, za početne koncentracije ranitidina 10 – 400 mg dm^{-3} . Koeficijent determinacije linearnog modelovanja difuzije unutar čestica ima vrednosti 0,985 – 0,997, dok se vrednosti relativnog odstupanja nalaze u opsegu 0,32 – 1,12 %. Treća faza, koja se odvija najsporije, završava se postizanjem sorpcione ravnoteže (Ofomaja, 2007; Ruiz i sar., 2010).

Rezultati na slici 6.55 pokazuju da se Veber-Morisov model ne može predstaviti jednom pravom koja prolazi kroz koordinatni početak, zbog čega difuzija unutar čestica nije jedini limitirajući stadijum procesa sorpcije ranitidina na LVC (Mohanty i sar, 2005; Ofomaja, 2007; Weber i Morris, 1963). Očigledno je da su i prvi i drugi stadijum, difuzija kroz granični sloj i difuzija unutar čestica, značajni ograničavajući faktori difuzione kinetike sorpcije ranitidina. Međutim, imajući u vidu da su vrednosti koeficijenta determinacije drugog stadijuma veće u odnosu na R^2 prvog stadijuma, a vrednosti relativnog odstupanja manje, može se zaključiti da je difuzija unutar čestica značajniji limitirajući proces, verovatno zbog velike specifične površine i izražene mikroporoznosti aktivnog uglja.

6.3.2.4 Krastilov difuzioni model

Parametri Krastilovog difuzionog modela, q_e , kc i n , primenjenog na kinetičke rezultate sorpcije ranitidina na aktivnom uglju LVC (slika 6.56), predstavljeni su u tabeli 6.13. Dobijene visoke vrednosti koeficijenta determinacije ($> 0,99$), kao i vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta koje su skoro identične sa eksperimentalnim, ukazuju na veoma dobro slaganje Krastilovog modela sa eksperimentalnim rezultatima, u čitavom opsegu početne koncentracije ranitidina ($10 - 400 \text{ mg dm}^{-3}$) i kontaktnog vremena (300 min). Ovu činjenicu potvrđuju i male vrednosti relativnog odstupanja nelinearne regresije u opsegu $0,04 - 0,69 \%$, kao i vrednosti relativnog odstupanja ravnotežnih sorpcionih kapaciteta LVC, za početne koncentracije ranitidina $10 - 400 \text{ mg dm}^{-3}$, koje se nalaze u opsegu $0,1 - 0,69 \%$.



Slika 6.56 Krastilov difuzioni model za sorpciju ranitidina na LVC: kontaktno vreme 300 min, doza sorbenta $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, pH $7,0 \pm 0,1$ i brzina mešanja 300 min^{-1}

Vrednosti konstante difuzionog otpora n kreću se u opsegu od $0,021$ do $0,177$, za ispitivane početne koncentracije ranitidina ($10 - 400 \text{ mg dm}^{-3}$). Porast vrednosti konstante n sa povećanjem početne koncentracije sorbata, ukazuje na povećanje efikasnosti transporta mase sa porastom pokretačke sile procesa. Dobijene vrednosti parametra n se mogu smatrati prilično niskim prema postulatima studija autora Chrastil (1990) i Lopez-Mesas i sar. (2011), što ukazuje na veoma značajan uticaj difuzije u sorpcionom procesu ranitidina na LVC.

Karakteristično je da konstanta n zavisi od prirode površine sorbenta, i da opada sa povećanjem poroznosti i smanjenjem dimenzija čestica, odnosno sa povećanjem specifične površine, što je upravo slučaj kod LVC. Rezultati Krastilovog difuzionog modela su u skladu sa modelom difuzije unutar čestica, koji takođe pokazuje da je sorpcioni proces pod snažnim uticajem difuzije.

Tabela 6.13 Vrednosti kinetičkih parametara sorpcije ranitidina na LVC za modele pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, difuzije unutar čestica i Krastilovog modela (kontaktno vreme 300 min, doza sorbenta $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, pH $7,0 \pm 0,1$ i brzina mešanja 300 min^{-1})

Kinetički model	Parametar	Početna koncentracija ranitidina (mg dm^{-3})						
		10	20	50	100	200	300	400
	$q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	9,95	19,89	49,48	98,53	189,88	257,42	315,51
Model pseudo-prvog reda	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	9,88	19,80	48,96	96,53	183,72	248,45	298,01
	k_1 (min^{-1})	2,29	2,72	2,80	1,35	1,44	1,67	0,91
	R^2	0,989	0,988	0,986	0,981	0,961	0,969	0,904
Model pseudo-drugog reda	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	9,93	19,86	49,15	98,09	187,05	251,58	309,02
	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,830	0,546	0,264	0,085	0,0363	0,0132	0,0094
	R^2	0,999	0,999	0,998	0,995	0,993	0,991	0,989
Model difuzije unutar čestica	k_{i1} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)	8,59	17,89	44,72	73,72	141,73	190,77	207,58
	C_1 (mg g^{-1})	0,21	0,43	0,74	0,91	1,22	2,38	3,81
	R^2	0,907	0,872	0,938	0,929	0,947	0,926	0,925
	k_{i2} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)	0,41	0,54	0,81	10,63	15,49	26,42	35,32
	C_2 (mg g^{-1})	8,51	18,04	45,15	61,32	93,36	127,96	148,38
	R^2	0,997	0,991	0,991	0,988	0,994	0,985	0,989
Krastilov model	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	9,94	19,87	49,51	98,21	189,12	255,65	313,34
	k_C ($\text{dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,131	0,121	0,11	0,051	0,044	0,026	0,024
	n	0,021	0,033	0,051	0,062	0,105	0,140	0,177
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,998	0,996	0,999	0,994

Analiza rezultata reakcionih kinetičkih modela je pokazala da model pseudo-drugog reda ima izvesnu prednost u odnosu na model pseudo-prvog reda, pa reakcija vezivanja ranitidina za aktivne centre LVC predstavlja važniji ograničavajući faktor sorpcionog procesa. Sa druge strane, oba primenjena difuziona modela (difuzija unutar čestica i Krastilov model) pokazuju dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima. Odavde se proces sorpcije ranitidina na aktivnom uglju LVC najverovatnije odvija u heterogenom sistemu, koji je pod mešovitom

reakciono-difuzionom kontrolom. Difuzioni stadijum koji limitira sorpcioni proces je difuzija unutar čestica, imajući u vidu da je u pitanju sorbent velike specifične površine sa izraženom mikroporoznošću.

6.4 RAVNOTEŽA SORPCIJE

Sorpcione izoterme govore o raspodeli sorbata između sorbenta i vodenog rastvora, kada je sorpcioni sistem u ravnotežnom stanju. Izoterme daju informacije o stanju površine sorbenta, sorpcionom kapacitetu, prirodi sorpcionog procesa, vezi između sorbata i sorbenta i druge podatke značajne za optimalnu primenu sorbenata. U ovoj disertaciji ravnotežni eksperimentalni rezultati su modelovani sledećim sorpcionim izotermama: Lengmirovom, Frojndlihovom, Temkinovom, Dubinin-Raduškevičevom i Sipsovom. Primenjeni izotermski modeli su tipični za definisanje ravnoteže sorpcije u sistemu tečno-čvrsto i korišćeni su u većini studija koje se bave ovom problematikom (Ahmeda i Theydan, 2012; Akbari i sar., 2015; Cicek i sar., 2007; Chung i sar., 2015; Liu i Liu, 2008). U slučaju biosorbenta ccLVB ispitana je samo ravnoteža sorpcije Ni(II) jona, imajući u vidu da sorpcija MP pokazuje slične ravnotežne pravilnosti. U slučaju aktivnog uglja LVC, iz istog razloga, ispitana je samo ravnoteža sorpcije ranitidina.

Svi izotermski parametri navedenih modela su dobijeni primenom nelinearne regresije (Ho, 2006; Kumar, 2006; Kumar i Sivanesan, 2007) pomoću softvera Origin Pro 9,0 (OriginLab Corporation, SAD). Na osnovu koeficijenta determinacije (R^2) i relativnog odstupanja izračunatih vrednosti (cal) promene ravnotežnog sorpcionog kapaciteta (q_e) u funkciji ravnotežne koncentracije sorbata, od eksperimentalnih vrednosti (exp), definisani su modeli koji najbolje opisuju ravnotežu sorpcije.

6.4.1 Izoterme sorpcije Ni(II) jona na ccLVB

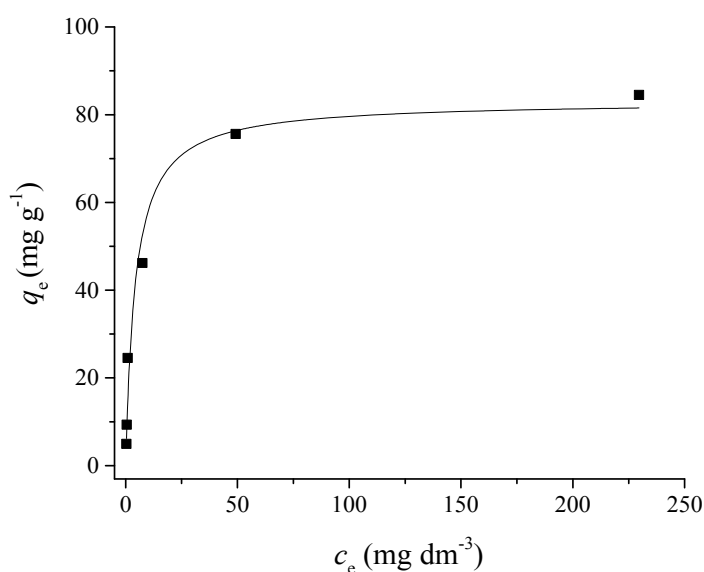
6.4.1.1 Lengmirova izoterma

Lengmirov model izoterme se zasniva na pretpostavci da na površini sorbenta postoji konačan broj mesta vezivanja, koja su energetske homogeno distribuirana, pri čemu svi aktivni centri imaju jednak sorpcioni afinitet. Sorpcija se vrši u monomolekulsom sloju i ne postoji međusobna interakcija između sorbovanih molekula (Cicek i sar., 2007; Ho i McKay, 2000; Langmuir, 1918).

Rezultati maksimalnog sorpcionog kapaciteta, q_m , i Lengmirove konstante, K_L , za sorpciju Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB, dobijeni nelinearnom regresijom ravnotežnih rezultata (slika 6.57), predstavljeni su u tabeli 6.14. Koeficijent determinacije Lengmirovog modela, čija vrednost iznosi 0,964, ukazuje na dobro slaganje primenjene izoterme sa eksperimentalnim rezultatima, kao i vrednost relativnog odstupanja 0,68 – 1,7 %. Maksimalni sorpcioni monoslojni kapacitet LVC, q_m , izračunat pomoću Lengmirovog modela iznosi 83,05

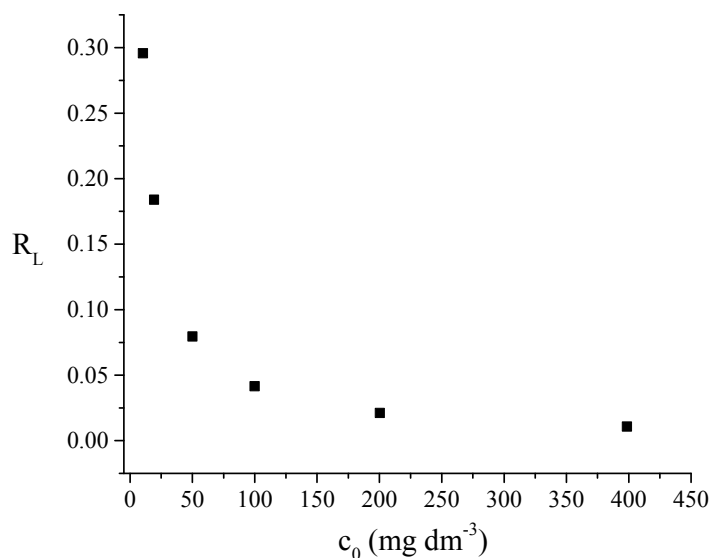
mg g^{-1} , što je veoma blisko eksperimentalnoj vrednosti od $84,51 \text{ mg g}^{-1}$ (relativno odstupanje 1,7 %).

Izračunate vrednosti Lengmirovog bezdimenzionog faktora razdvajanja, R_L , za početne koncentracije Ni(II) jona od 10 do 400 mg dm^{-3} , nalaze se u opsegu od 0,295 do 0,011. Ovako male vrednosti R_L ($\ll 1$) ukazuju na sponatano odvijanje sorpcionog procesa, pri čemu se spontanost povećava sa porastom početne koncentracije Ni(II). Iako se sorpcioni proces efikasno odvija u čitavom ispitivanom opsegu koncentracije Ni(II) jona, rezultati pokazuju da je proces ipak povoljniji pri višim koncentracijama nego pri nižim (slika 6.58).



Slika 6.57 Lengmirova izoterma sorpcije Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB: kontaktno vreme 120 min, doza sorbenta $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, pH $5,0 \pm 0,1$ i brzina mešanja 200 min^{-1}

Građenje monosloja sorbovanih Ni(II) jona na površini ccLVB i nepostojanje međusobne interakcije između jona metala, ukazuju da postoji hemijska interakcija između sorbenta i sorbata. Ovo je posledica prvenstveno prisustva jako kisele sulfonske grupe, kao i kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje imaju visoke afinitete za vezivanje ispitivanih jona Ni(II), mehanizmima jonske izmene, kompleksiranja građenja helata itd. (Farooq i sar., 2010).

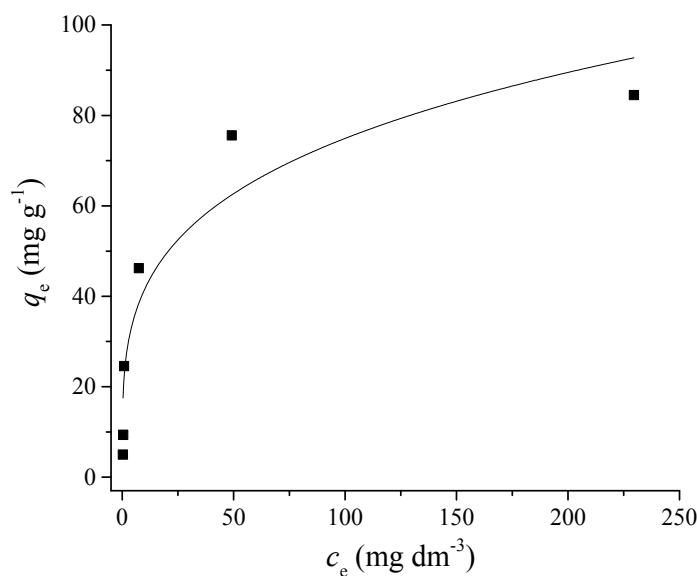


Slika 6.58 Lengmirov bezdimenziini faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije Ni(II) jona

6.4.1.2 Frojndliхова izoterma

Frojndliхова izoterma je pogodna za opisivanje procesa sorpcije na energetski veoma heterogenoj površina sorbenta. Ovaj model pretpostavlja da se u procesu sorpcije prvo zasićuju mesta vezivanja većeg afiniteta, a da energija vezivanja opada sa povećanjem stepena pokrivenosti površine.

Rezultati primene Frojndliхove izoterme predstavljeni su na slici 6.59 i u tabeli 6.14. Vrednosti Frojndliхove konstante i parametra n , koje iznose 22,96 i 3,89, respektivno, ukazuju na spontano odvijanja sorpcije Ni(II) na ccLVB i visok sorpcioni kapacitet biosorbenta. Vrednost koeficijenta determinacije ovog modela je relativno mala i iznosi 0,877, pri čemu se relativno odstupanje nalazi u opsegu 3,54 – 8,60 %. Takođe, na slici 6.59 se može videti da ovaj model pokazuje značajnije odstupanje od eksperimentalnih rezultata pri višim vrednostima ravnotežne koncentracije Ni(II) jona.

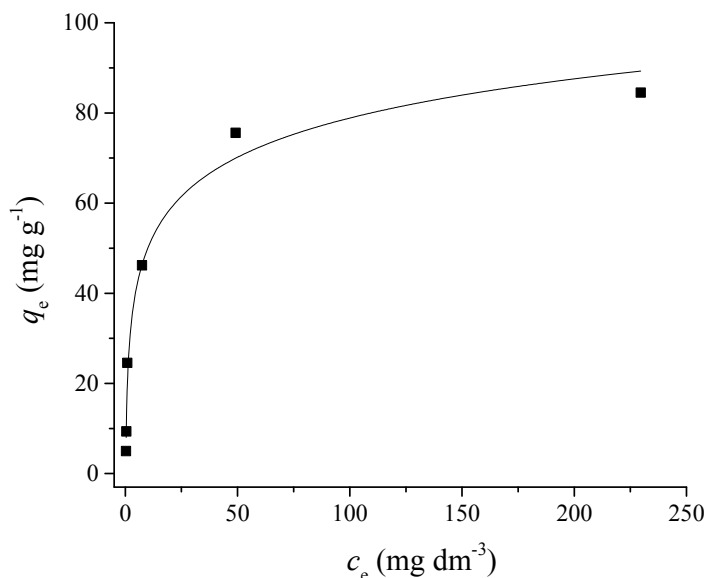


Slika 6.59 Frojndliхова izoterma sorpcije Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB: kontaktno vreme 120 min, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, temperatura 25,0 ± 0,2 °C, pH 5,0 ± 0,1 i brzina mešanja 200 min⁻¹

6.4.1.3 Temkinova izoterma

Temkinov model izoterme podrazumeva da promena toplote sorpcije prati linearnu funkciju (Temkin, 1940), za razliku od Frojndlihovog modela kod koga je zavisnost logaritamska. U slučaju ovog modela nema interakcije između sorbovanih čestica, ali slobodna energija aktivnih centara varira sa pokrivenošću površine.

Temkinova izoterma podrazumeva da toplota sorpcije svih čestica u sloju opada linearno sa interakcijom sorbent-sorbat i da je sorpcija karakterisana uniformnom raspodelom energija vezivanja, do neke maksimalne energije sorpcije. Vrednosti parametara Temkinovog modela dobijeni nelinearnom regresijom ravnotežnih rezultata grafika q_e u funkciji c_e (slika 6.60) dati su u tabeli 6.14. Relativno visoka vrednost R^2 (0,979) i niske vrednosti relativnog odstupanja (0,84 do 2,46 %) pokazuju da pored Lengmirovog modela izoterme, sorpcioni proces može biti dobro opisan i Temkinovom izotermom. Relativno visoka vrednost parametra B ukazuje na izraženu jonsku interakciju između Ni(II) jona biosorbenta ccLVB, odnosno dominantnost jonske izmene kao mehanizma vezivanja.

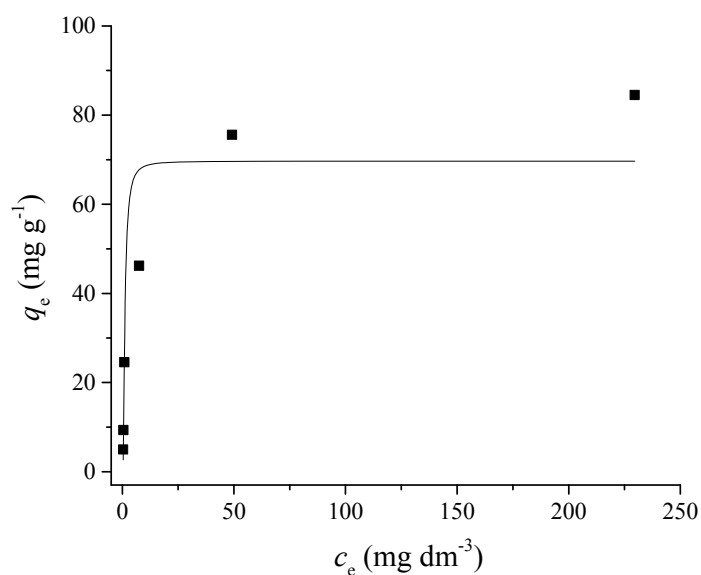


Slika 6.60 Temkinova izoterma sorpcije Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB: kontaktno vreme 120 min, doza sorbenta $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5,0 \pm 0,1 i brzina mešanja 200 min^{-1}

6.4.1.4 Dubinin-Raduškevičeva izoterma (D-R)

Dubinin-Raduškevičeva izoterma je empirijski model koji opisuje sorpciju u mikroporama čvrstih materija-sorbenata, gde se proces sorpcije odvija mehanizmom ispunjavanja pora, na energetski heterogenoj površini (Dubinin i Radushkevich, 1947).

Vrednosti q_{DR} , K_{DR} i E Dubinin-Raduškevičevog modela izoterme određene su pomoću nelinearne regresije funkcionalne zavisnosti q_e / c_e (slika 6.61). Prema ovom modelu, srednja energija sorpcije, E , pokazuje da li je mehanizam vezivanja Ni(II) za aktivne centre ccLVB hemijske ili fizičke prirode. Vrednost srednje energije sorpcije u opsegu od 1 do 8 kJ mol^{-1} odgovara fizičkoj sorpciji, a opseg $9 - 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ukazuje na hemisorpciju. Izračunata vrednost energije sorpcije od $1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ukazuje da bi fizisorpcija mogla predstavljati značajan udeo u mehanizmu vezivanja Ni(II) jona na ccLVB. Međutim, srazmerno niska vrednost koeficijenta determinacije ($R^2 = 0,839$), kao i vrednosti relativnog odstupanja (8,65 – 19,8 %), pokazuju da Dubinin-Raduškevičev model nije najpogodniji za tumačenje ravnoteže sorpcije Ni(II) na biosorbentu ccLVB, što očigledno pokazuje i slika 6.61.



Slika 6.61 Dubinin-Raduškevičeva izoterma sorpcije Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB: kontaktno vreme 120 min, doza sorbenta $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura $25,0 \pm 0,2$ °C, pH $5,0 \pm 0,1$ i brzina mešanja 200 min^{-1}

Tabela 6.14 Parametri sorpcionih izotermi za sorpciju Ni(II) jona na ccLVB

Adsorpciona izoterma	Parametri	Vrednosti
Lengmirova	K_L ($\text{dm}^3 \text{ mg}$)	0,231
	q_m (mg g^{-1})	83,05
	R^2	0,964
Frojndlihova	$K_F, (\text{mg g}^{-1})$ $(\text{mg dm}^{-3})^{1/n}$	22,96
	n	3,89
	R^2	0,877
Temkinova	K_T	12,53
	B ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	12,53
	R^2	0,979
Dubinin-Raduškevičeva	q_{DR}	69,66
	K_{DR}	$2,9 \cdot 10^{-7}$
	E (J mol^{-1})	1313
	R^2	0,839

Međusobno poređenje primenjenih izotermkih modela pokazuje da Lengmirova i Temkinova izoterma predstavljaju modele koji najbolje opisuju ravnotežne pojave pri sorpciji Ni(II) na ccLVB, imajući u vidu visoke vrednosti R^2 , malo relativno odstupanje modela i dobro slaganje eksperimentalno dobijenih i izračunatih vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta. Prema Lengmirovom modelu, q_m biosorbenta ccLVB za jone Ni(II) iznosi 83,05 mg g⁻¹. Ovako visoka vrednost sorpcionog kapaciteta može se objasniti činjenicom da biosorbent ccLVB u okviru površinskih centara vezivanja poseduje brojne kiseonične funkcionalne grupe koje potiču iz ligno-celulozne strukture biomase *L. vulgaris* (karboksilne, fenolne, laktanske, alkoholne). Pored toga, ovaj biosorbent, dobijen hemijskom modifikacijom, ima na svojoj površini i jako kiselu funkcionalnu grupu $-\text{SO}_3^-$, koja nastaje u tretmanu sulfatnom kiselinom.

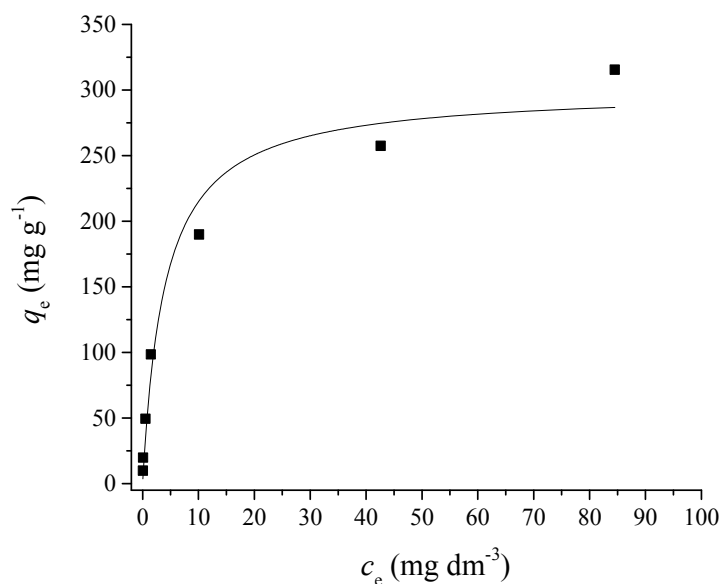
U procesu sorpcije Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB, može se očekivati da nakon zasićenja dostupnih mesta na spoljašnjoj površini započinje odvijanje sorpcionog procesa na teže dostupnim mestima unutrašnje površine i u porama, što zahteva veću energiju. Sa druge strane, funkcionalne grupe na površini ccLVB imaju različite afinitete za vezivanje Ni(II) jona, pa se može pretpostaviti da sorpcija započinje na sulfonskim grupama, koje predstavljaju snažne jonoizmenjivačke centre i da se nakon njihovog zasićenja nastavlja na grupama manjeg afiniteta (R-OH, Ar-OH, -COOH, laktanske). U oba slučaja postoji značajna energetska razlika, zbog čega se interakcija Ni(II) jona sa ccLVB odvija u mešovitom izotermkom režimu: u početnom periodu u skladu sa Lengmirovim modelom, a nakon toga prema pravilnostima Temkinove izoterme, koja predviđa postojanje aktivnih centara različite energije (Asnin i sar., 2001).

6.4.2 Izoterme sorpcije ranitidina na LVC

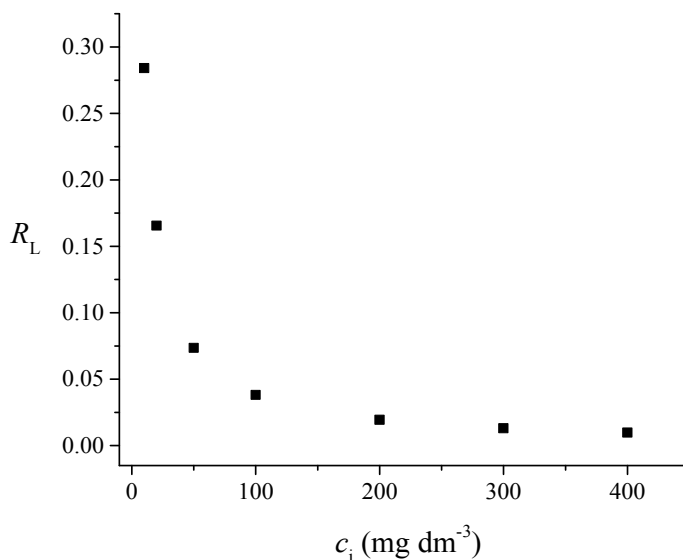
6.4.2.1 Lengmirova izoterma

Parametri Lengmirovog modela izoterme za sorpciju ranitidina na aktivnom uglju LVC: maksimalni sorpcioni kapacitet, q_m , i Lengmirova konstanta, K_L , dobijeni nelinearnom regresijom ravnotežnih rezultata, predstavljeni su u tabeli 6.15. Vrednosti Lengmirovog bezdimenzionog faktora razdvajanja, R_L , izračunate pomoću grafika na slici 6.63, opadaju od 0,284 do 0,009 sa povećanjem početne koncentracije ranitidina od 10 do 400 mg dm⁻³. Imajući u vidu da su vrednosti R_L značajno manje od 1, može se pretpostaviti da se sorpcija ranitidina aktivnom uglju LVC spontano odvija, pri čemu sa povećanjem početne koncentracije sorbata raste spontanost procesa. Maksimalni sorpcioni monoslojni kapacitet q_m , izračunat pomoću Lengmirovog modela iznosi 300,2 mg g⁻¹. Ova veličina pokazuje srazmerno nižu vrednost od eksperimentalno dobijene vrednosti 315,5 mg g⁻¹ (relativno odstupanje 5,4 %).

Koeficijent determinacije Lengmirove izoterme, predstavljene na slici 6.62, čija vrednost iznosi 0,966, ukazuje na dobro slaganje primenjenog modela sa eksperimentalnim rezultatima, međutim relativno odstupanje pojedinih tačaka ovog modela od eksperimentalnih rezultata kreće se u opsegu 5,4 – 22,4 %, pa se ovaj model može samo ograničeno primeniti.



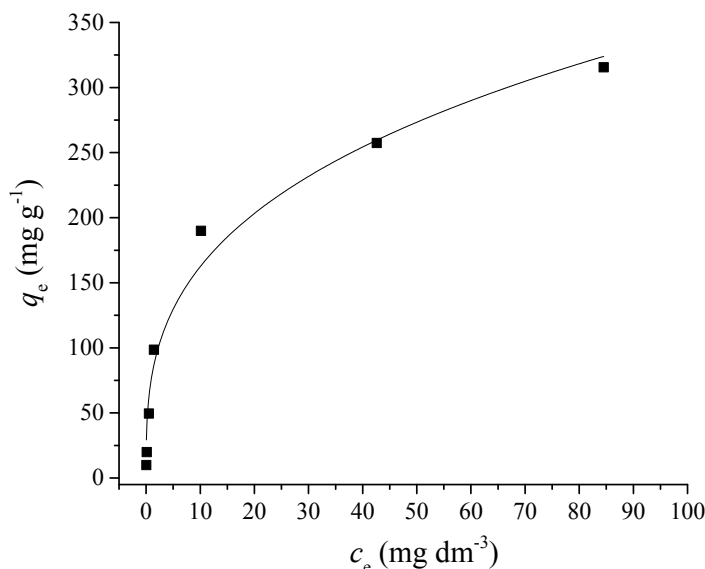
Slika 6.62 Lengmirova izoterma sorpcije ranitidina na aktivnom uglju LVC: kontaktno vreme 300 min, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹



Slika 6.63 Lengmirov bezdimenzioni faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije ranitidina

6.4.2.2 Frojndliхова izoterma

Na slici 6.64 predstavljena je Frojndliхова izoterma za sorpciju ranitidina na aktivnom uglju LVC. Vrednosti parametara Frojndliховe izoterme: Frojndliхова konstanta, K_F , i mera odsupanja od linearnosti, n , kao i koeficijenta determinacije, predstavljene su u tabeli 6.15. Vrednosti R^2 (0,985) i relativnog odstupanja modela (0,42 – 2,1 %) pokazuju da Frojndliхов model ima dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima (Radhika i Palanivelu, 2006). Frojndliхов model odgovara sorpciji na energetski heterogenoj površini, na kojoj su sorbovani molekuli u međusobnoj interakciji, što ukazuje na fizičku sorpciju (Chung i sar., 2015; Kaouah i sar., 2013). Kada je vrednost parametra $n = 1$ sorpcija prati linearnu funkciju, za $n < 1$ sorpcija je nepovoljna, a ako je $n > 1$ sorpcija je favorizovana (Reed i Matsumoto, 1993). Dobijena vrednost za n , veća od jedinice (3,09), govori o favorizovanoj sorpciji i velikom afinitetu aktivnog uglja LVC za vezivanje ranitidina (Sari i Tuzen, 2008b).

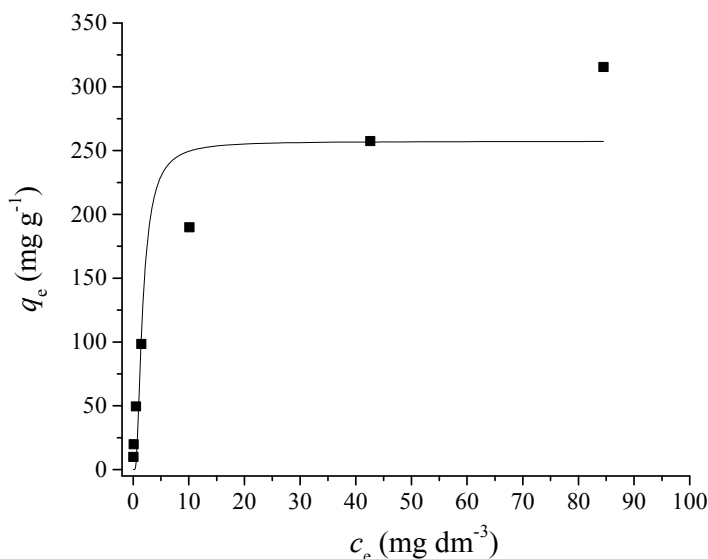


Slika 6.64 Frojndliхова izoterma sorpcije ranitidina na aktivnom uglju LVC: kontaktno vreme 300 min, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹

6.4.2.3 Dubinin-Raduškevičeva izoterma (D-R)

Vrednosti parametara Dubinin-Raduškevičevog izoternskog modela (q_{DR} , K_{DR} , E) i R^2 izračunate su na osnovu nelinearne regresije funkcionalne zavisnosti q_e / c_e (slika 6.65). Ovaj model prvenstveno pokazuje da li je mehanizam sorpcionog procesa hemijske ili fizičke prirode, što se može zaključiti na osnovu vrednosti srednje energija sorpcije (E). Prema D-R modelu, kada je vrednost srednje energije sorpcije u opsegu od 1 do 8 kJ mol⁻¹ sorpcija je fizičke prirode, dok opseg 9 – 16 kJ mol⁻¹ odgovara hemisorpciji. Izračunata vrednost energije sorpcije ranitidina na LVC iznosi 0,85 kJ mol⁻¹, što ukazuje na fisisorpciju.

Vrednost koeficijenta determinacije izoterme D-R je srazmerno niska ($R^2 = 0,871$), relativno odstupanje modela se nalazi u oblasti 0,3 – 28 %, dok je relativno odstupanje q_m 18,6 %. Takođe, slika 6.65 pokazuje značajno odstupanje vrednosti q_e od nelinearne regresije, zbog čega se postulati ovog izoternskog modela ne mogu najpouzdanije prihvatiti (Kong i sar., 2013).



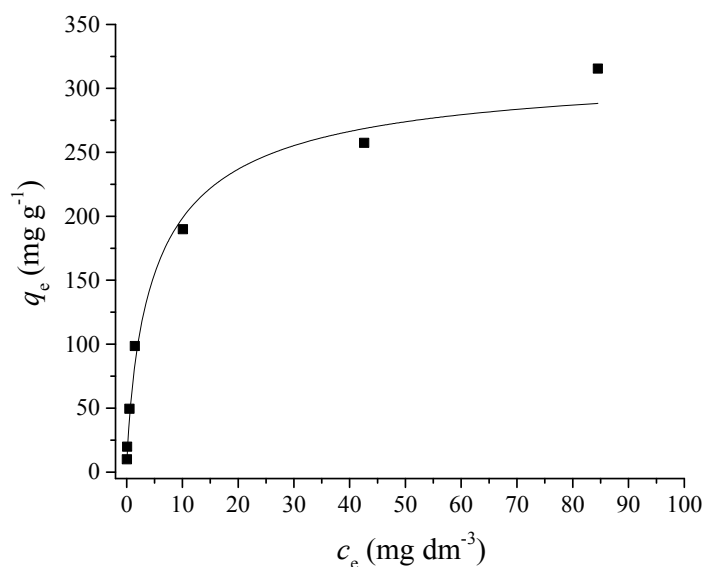
Slika 6.65 Dubinin-Raduškevičeva izoterma sorpcije ranitidina na aktivnom uglju LVC: kontaktno vreme 300 min, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹

6.4.2.4 Sipsova izoterma

Vrednosti parametara tripameterske Sipsove izoterme K_s , a_s , β_s i R^2 , za sorpciju ranitidina na LVC, dobijene na osnovu grafika na slici 6.66, date su tabeli 6.15. Vrednost koeficijenta determinacije (0,992) je prilično visoka, dok je relativno odstupanje modela nešto manje povoljno i nalazi u oblasti od 0,56 do 4,9 %. Maksimalni sorpcioni kapacitet LVC za ranitidin, izračunat na osnovu Sipsove izoterme ($q_m = K_s/a_s$) od 320,46 mg g⁻¹, blizak je eksperimentalno dobijenoj vrednosti (315,5 mg g⁻¹, relativno odstupanje 1,5 %), što dodatno potvrđuje dobro slaganje ovog modela.

Sipsova izoterma, koja predstavlja kombinaciju Lengmirove i Frojndlihove izoterme, pravazilazi njihova ograničenja vezana za promenljivo energetska stanje aktivnih centara na površini sorbenta. Pri nižim koncentracijama sorbata ova izoterma ima karakteristike Frojndlihovog modela, u skladu sa enegetskom nehomogenošću površine sorbenta, koja je posledica postojanja funkcionalnih grupa različite prirode (tabela 6.2). LVC ima tri vrste funkcionalnih grupa, sa različitim udelima. Sa porastom koncentracije sorbata zasićuju se grupe većeg afiniteta (energije), a nakon toga kao aktivni centri vezivanja preostaju grupe niže energije. Verovatno zbog toga, u slučaju visokih koncentracija ranitidina, nakon zasićenja grupa većeg afiniteta, sorpcioni proces počinje da se odvija na preostalim grupama niže energije, kao na energetska homogenoj površini. Najverovatnije se, zbog velikog sorpcionog kapaciteta aktivnog uglja LVC (visoka poroznost i velika specifična površina,

tabela 6.7) i prirode veze ranitidin-LVC (fizisorpcija), dobija nešto bolje slaganje sa Frojndlihovim modelom.



Slika 6.66 Sipsova izoterma sorpcije ranitidina na aktivnom uglju LVC: kontaktno vreme 300 min, doza sorbenta 1,0 g dm⁻³, pH 7,0 ± 0,1, temperatura 25,0 ± 0,2 °C i brzina mešanja 300 min⁻¹

Tabela 6.15 Parametri sorpcionih izoterma za sorpciju ranitidina na LVC

Adsorpciona izoterma	Parametri	Vrednosti
Lengmirova	K_L (dm ³ mg)	0,252
	q_m (mg g ⁻¹)	300,2
	R^2	0,966
Frojndlihova	K_F (mg g ⁻¹) ^{1/n}	77,13
	n	3,09
	R^2	0,985
Dubinin-Raduškevičeva	q_{DR} (mg g ⁻¹)	257,21
	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²)	5,5 · 10 ⁻⁷
	E (J mol ⁻¹)	953,46
	R^2	0,871

Sipsova	K_s (dm ³ g ⁻¹)	82,95
	a_s (dm ³ mg ⁻¹)	0,259
	β_s	0,798
	R^2	0,992

Međusobno poređenje izotermkih modela primenjenih na sorpciju ranitidina na aktivnom uglju LVC, pokazuje da stepen slaganja modela sa eksperimentalnim rezultatima prati sledeći redosled: Sips = Frojndlih > Lengmir >> Dubinin-Raduškevič. U slučaju sorpcije ranitidina na LVC, Sipsova i Frojndlihovala izoterma predstavljaju modele koji najbolje opisuju ravnotežne pojave, imajući u vidu vrednosti R^2 , relativnog odstupanja modela i slaganje eksperimentalno dobijenih i izračunatih vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta.

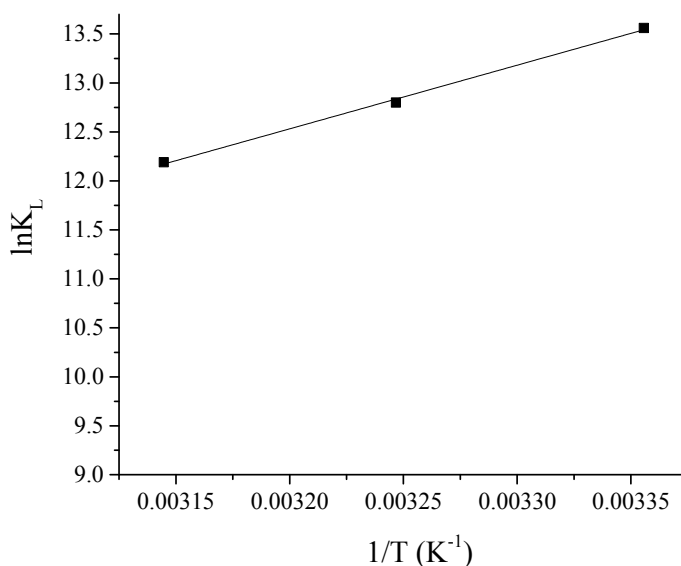
Činjenica da je Sipsov sorpcioni model kombinacija Lengmirovog i Frojndlihovog modela, kao i dobro slaganje Frojndlihovog modela sa eksperimentalnim rezultatima, ukazuje da je sorpcija ranitidina na aktivnom uglju LVC složen, kombinovani proces. Najverovatnije je da se sorpcija u većoj meri odvija fizičkim vezivanjem molekula ranitidina za aktivne centre LVC međumolekulskim privlačnim silama, uz izvesni udeo jonske izmene kao pratećeg mehanizma. Potencijalni mehanizam jonske izmene može biti baziran na mogućnosti vezivanja protonizovanih molekula ranitidina za negativno naelektrisane kiseonične funkcionalne grupe aktivnog uglja, što je u skladu sa izvesnim slaganjem eksperimentalnih rezultata sa Lengmirovim modelom.

6.5 TERMODINAMIKA SORPCIJE

Termodinamička ispitivanja daju detaljne informacije o energetskim promenama koje se dešavaju tokom sorpcionog procesa, kao i informacije o prirodi sorpcije. Termodinamički parametri: promena Gibsove slobodne energije (ΔG), promena entalpije (ΔH) i promena entropije (ΔS), određeni su na osnovu Lengmirove adsorpcione ravnotežne konstante (K_e) i funkcionalne zavisnosti $\ln K_e$ od $1/T$. Iz sličnih razloga kao i u slučaju kinetike i ravnoteže, termodinamička ispitivanja su izvršena samo na primerima sorpcije Ni(II) na ccLVB i ranitidina na LVC.

6.5.1 Termodinamika sorpcije Ni(II) na ccLVB

Eksperimenti termodinamičkih ispitivanja sorpcije Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB su vršeni na sledećim temperaturama: 25, 35 i 45 °C, pri početnoj koncentraciji Ni(II) jona 50,0 mg dm⁻³, dozi sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 5,0 ± 0,1, kontaktno vreme 30 min i brzini mešanja 200 min⁻¹. Dijagram zavisnosti $\ln K_e$ od $1/T$ je predstavljen na slici 6.67. Koeficijent determinacije (R^2) linearnog fitovanja zavisnosti $\ln K_e$ od $1/T$ iznosi 0,996, a relativno odstupanje 0,04 – 0,11 %, što ukazuje da su izračunate vrednosti promene entalpije i entropije za sorpciju Ni(II) na ccLVB visoke pouzdanosti.

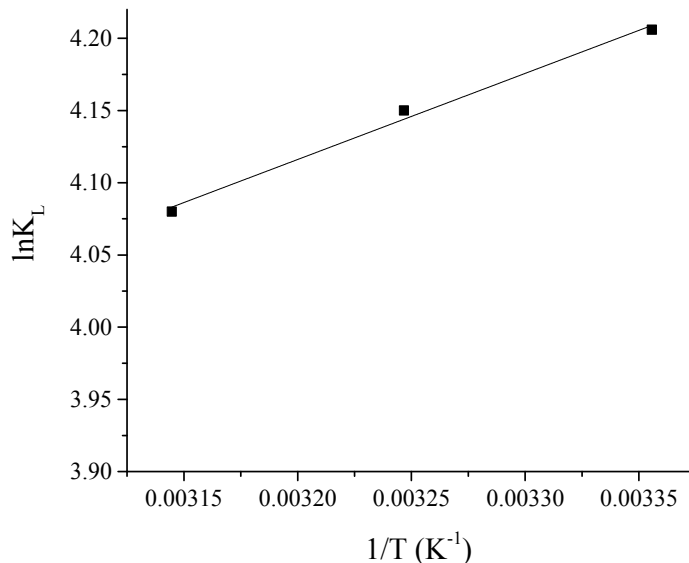


Slika 6.67 Zavisnost $\ln K_e$ od $1/T$ za sorpciju Ni(II) jona na biosorbentu ccLVB

Promene slobodne entalpije za sorpciju Ni(II) na ccLVB iznose: $-33,60$, $-32,61$ i $-32,21$, na: 25 , 35 i 45 °C, respektivno. Negativne vrednosti ΔG na svim ispitivanim temperaturama ukazuju da se biosorpcioni proces odvija spontano. Povećanje vrednosti promene slobodne entalpije sa temperaturom, ukazuje na zanemarljiv pad verovatnoće odvijanja biosorpcije na višim temperaturama. Sa grafika 6.67 se može videti da vrednost sorpcione ravnotežne konstante opada sa povećanjem temperature, što potvrđuje negativan uticaj temperature na sorpcioni proces. Vrednost promene entalpije za sorpciju Ni(II) na ccLVB iznosi $-54,01$ kJ mol⁻¹, što ukazuje na egzoterman karakter biosorpcionog procesa u ispitivanom opsegu temperature ($25 - 45$ °C). Vrednost ΔH , koja se kreće između $2,1$ i $20,9$ kJ mol⁻¹, ukazuje na fizičku sorpciju, dok ΔH u opsegu od 80 do 400 kJ mol⁻¹ odgovara hemisorpciji (Guedidi i sar., 2014; Sag i Kutsal, 2000). Izračunata vrednost promene entalpije sorpcije Ni(II) na ccLVB se nalazi između ova dva opsega, odakle se može pretpostaviti da je jonska izmena najverovatniji mehanizam sorpcije jona matala (Liu i Liu, 2008; Sud i sar., 2008). Vrednost promene entropije ($-68,65$ J mol⁻¹ K⁻¹) ukazuje na smanjenje neuređenosti, odnosno stepena slobode sistema na granici sorbent/rastvor tokom sorpcionog procesa, što je u skladu sa jonskom izmenom kao mehanizmom sorpcije. Dobijene vrednosti termodinamičkih parametara definišu sorpciju Ni(II) jona iz vodenog rastvora na biosorbentu ccLVB kao spontan i egzoterman proces, koji se efikasno odvija u širokom opsegu temperature.

6.5.2 Termodinamika sorpcije ranitidina na LVC

Eksperimenti termodinamičkih ispitivanja sorpcije ranitidina aktivnim ugljem LVC su vršeni na temperaturama: 25 , 35 i 45 °C. Početna koncentracija ranitidina je bila 100 mg dm⁻³, doza aktivnog uglja $1,0$ g dm⁻³, pH $7,0 \pm 0,1$, kontaktno vreme 90 min i brzina mešanja 300 min⁻¹. Dijagram zavisnosti $\ln K_e$ od $1/T$ je predstavljen na slici 6.68. R^2 linearnog fitovanja rezultata iznosi $0,986$, a relativno odstupanje $0,05 - 0,94$ %, što i u ovom slučaju ukazuje na visoku pouzdanost izračunatih vrednosti ΔH i ΔS . Negativna vrednost promene entalpije sorpcije ranitidina na LVC ($-4,96$ kJ mol⁻¹) pokazuje da je proces blago egzotermne prirode, u ispitivanom opsegu temperature. Vrednost ΔH je relativno niska i ukazuje na fizičku interakciju između sorbata i sorbenta (Guedidi i sar., 2014; Sag i Kutsal, 2000).



Slika 6.68 Zavisnost $\ln K_e$ od $1/T$ za sorpciju ranitidina na aktivnom uglju LVC

Pozitivna vrednost promene entropije ($18,36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) posledica je povećanja neuređenosti na granici dodira čvrsto/tečno, odnosno povećanja stepena slobode, kao i izvesnih strukturnih promena u molekulima sorbenta i sorbata. Vrednost ΔS takođe ukazuje na postojanja afiniteta aktivnih centara na površini aktivnog uglja LVC za molekul ranitidina. Iako obe ove veličine ukazuju na fizičku sorpciju kao glavni mehanizam, ipak nije isključeno da između ranitidina i LVC postoje i druge interakcije (elektrostatičke, jonske i dipolne), zbog prisustva karboksilnih, karbonilnih, laktonskih i fenolnih grupa (Bojić i sar., 2015).

Promene slobodne entalpije za sorpciju ranitidina na LVC iznose: $-10,42$, $-10,61$ i $-10,79$, na 25, 35 i 45 °C, respektivno, odakle se može zaključiti da je proces spontane prirode. Sa povećanjem temperature sistema vrednost ΔG se smanjuje u maloj meri, što upućuje na izvesno povećanje spontanosti i verovatnoće odvijanja procesa. Niska vrednost entalpije, kao i Gibsove slobodne energije, može biti uzrok relativno brzom postizanju sorpcione ravnoteže fizisorpcionog procesa, zbog čega se sa povećanjem temperature može očekivati i suprotan proces – desorpcija.

7 Zaključak

U ovoj doktorskoj disertaciji su razvijena dva nova eko-sorbenta modifikacijom ligno-celuloznog prekursora na bazi kore *L. vulgaris*. Biosorbent ccLVB, dobijen hemijskom modifikacijom, pogodan je za uklanjanje katjonskih polutanata iz vode, dok je aktivni ugalj LVC, dobijen termičkom karbonizacijom i aktivacijom vodenom parom, dobar sorbent organskih i drugih nepolarnih i slabo polarnih polutanata. U radu je ostvarena postavljena hipoteza da se iz jednog jeftinog i lako dostupnog materijala dobiju sorbenti sposobni da uklanjaju iz vode najširi spektar polutanata. Na osnovu dobijenih rezultata i njihove detaljne analize izvedeni su sledeći zaključci:

Uspešno su razvijeni postupci i izvršena je sinteza modifikovanih sorbenata na bazi kore *L. vulgaris*: biosorbenta ccLVB hemijskom modifikacijom biomase koncentrovanom sulfatnom kiselinom i aktivnog uglja LVC karbonizacijom na visokoj temperaturi i aktivacijom vodenom parom, koji su u velikoj meri ostvarili očekivane sorpcione karakteristike i mogućnost uklanjanja katjonskih, nepolarnih i slabo polarnih polutanata iz vode;

Prema fizičko-hemijskim karakteristikama materijal ccLVB pripada tipičnim hemijski modifikovanim biosorbentima, pri čemu ima manji sadržaj isparljivih materija od sličnih sorbenata i visok sadržaj vezanog sumpora;

Sorbent LVC, koji pripada grupi aktivnih ugljeva, ima manji sadržaj mineralnih materija, vlage i isparljivih materija od sličnih materijala, a sa druge strane poseduje relativno visok sadržaj ugljenika;

Bemova analiza je pokazala da biosorbent ccLVB ima visoku površinsku koncentraciju kiseoničnih kiselih funkcionalnih grupa, značajno veću od prekursora aLVB, što zajedno sa sulfonskim grupama obezbeđuje visok sorpcioni kapacitet;

Prema rezultatima Bemove analize aktivni ugalj LVC ima srazmerno mali udeo kiseoničnih funkcionalnih grupa, što povećava hidrofobnost njegove površine i afinitet prema nepolarnim i slabo polarnim polutantima;

FTIR analizom ccLVB je dokazano prisustvo sulfonskih grupa u strukturi biosorbenta i potvrđen je povećani sadržaj kiseoničnih funkcionalnih grupa u odnosu na prekursor, a posebno karboksilnih, koje zajedno čine osnovu jono-izmenjivačke prirode materijala;

FTIR analiza LVC ukazuje da su promene koje se dešavaju u strukturi tokom karbonizacije i aktivacije građenje kondenzovanih aromatičnih sistema i povećanje udela ugljenika u sastavu aktivnog uglja, na račun smanjenja udela kiseoničnih i vodoničnih funkcionalnih grupa;

Porozimetrijska i BET analiza LVC pokazuju da se radi o materijalu velike specifične površine i izražene mikroporoznosti sa relativno malim udelom mezopora i uskom distribucijom njihovih dimenzija, zahvaljujući prirodi prekursora i postupku sinteze;

Poređenje SEM rezultata ccLVB i prekursora pokazuje da su morfološki elementi: makropore, kanali i šupljine, dobro očuvani nakon hemijske modifikacije, što je značajno za dobar kontakt sa vodenom fazom i difundovanje tečnosti kroz strukturu materijala;

SEM mikrofotografije LVC i intermedijernog karbonizovanog materijala pokazuju da su promene na površini do kojih dolazi u dvostepenom procesu sinteze aktivnog uglja relativno male, što rezultuje očuvanjem makrostrukturnih elemenata površine, uz razvoj značajne mikroporoznosti;

EDS elementarna analiza površine ccLVB potvrđuje visok sadržaj ugljenika, odnosno pojavu dehidracije biomase tokom sinteze, i visoku koncentraciju sumpora, što je jedan od dokaza postojanja sulfonskih grupa;

EDS analiza LVC i intermedijera, ukazuje na visok sadržaj ugljenika i relativno mali sadržaj kiseonika, kao i na oscilacije sadržaja kiseonika, što omogućava praćenje promena do kojih dolazi tokom dvostepene sinteze aktivnog uglja;

Uticaj kontaktnog vremena pokazuje da se sorpcija na biosorbentu ccLVB odvija veoma brzo, u dve faze, pri čemu se u prvoj fazi uklanja preko 90 % sorbata, nakon čega sledi sporija faza uspostavljanja ravnoteže;

Uticaj pH na efikasnost sorpcije ispitivanih polutanata na ccLVB je zanemarljiv, zbog čega se ovaj biosorbent može preporučiti za uklanjanje katjonskih polutanata iz vode u širokom opsegu pH sredine;

Zanemarljiv uticaj temperature na efikasnost uklanjanja katjona iz vode pomoću ccLVB, ukazuje na pretpostavku da je sorpcioni proces pretežno baziran na jonskoj izmeni;

Proces uklanjanja ranitidina i 2,4-D pomoću aktivnog uglja LVC ima sličnu vremensku zavisnost kao i u slučaju biosorbenta ccLVB, pri čemu su vremena uspostavljanja ravnoteže srazmerno duža zbog prirode sorpcije;

Uticaj pH na sorpciju pomoću LVC manifestuje se kroz promene na aktivnom uglju, kao i na sorbatima; sorpcija ranitidina je najniža u kiselj sredini kada je pozitivno naelektrisan kao i sorbent, dok se 2,4-D najefikasnije sorbuje na pH 2 u neutralnom obliku;

Sorpcija na LVC je pod značajnijim uticajem temperature, verovatno zbog prirode fizesorpcije da sa povećanjem energije sorbata slabe međumolekulske sile i favorizuje se suprotan proces – desorpcija;

U kinetičkom smislu sorpcija na ccLVB je pod mešovitom kontrolom reakcije vezivanja na površini i difuzije kroz granični sloj, pri čemu se pretpostavlja da je difuzija značajniji ograničavajući faktor;

Kinetika sorpcije na LVC podleže zakonitostima modela pseudo-drugog reda i difuzije unutar čestica, pa se proces odvija u mešovitom reakciono-difuzionom

režimu, gde se značajnijim limitirajućim faktorom smatra transport mase u porama aktivnog uglja;

Ravnoteža sorpcije na ccLVB podleže zakonitostima Lengmirove i Temkinove izoterme, što ukazuje na energetska nehomogenost površine koja ima dvostruku prirodu: fizičku – sorpcija na površini i u porama i hemijsku – sorpcija na $-\text{SO}_3^-$ grupi i kiseoničnim funkcionalnim grupama;

Ispitivanje ravnoteže sorpcije na LVC pokazuje da najbolje slaganje imaju Sipsov i Frojndlihov model, pa se može pretpostaviti da je sorpcija na aktivnom uglju mešovite prirode, pretežno fizička sorpcija – bazirana na međumolekulskim privlačnim silama, uz izvesni udeo elektrostatičkog privlačenja – jonske izmene;

Termodinamička ispitivanja sorpcije na ccLVB pokazuju relativno velike negativne vrednosti promene Gibsove energije i entalpije, uz blago smanjenje neuređenosti sistema na granici sorbent/rastvor, što govori o spontanom, egzotermnom procesu, koji se efikasno odvija u širokom opsegu temperature, potvrđujući da je jonska izmena najverovatniji sorpcioni mehanizam;

Vrednosti promene termodinamičkih parametara sorpcije na LVC, Gibsove slobodne energije i entalpije, imaju negativan predznak, odakle se može zaključiti da je proces spontane prirode, što potvrđuje i pozitivna promena vrednosti entropije – povećanje neuređenosti sistema na granici faza; sa druge strane dosta niske vrednosti ΔH i ΔG mogu biti uzrok relativno lakom odvijanju suprotnog procesa – desorpcije, sa povećanjem temperature.

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji su pokazala da se jednostavnim i pristupačnim postupcima hemijske, odnosno termičke modifikacije, jeftinog i dostupnog agro-otpadnog materijala mogu dobiti sorbenti značajno unapređenih sorpcionih karakteristika. Dobijeni materijali imaju veliki potencijal za uklanjanje toksičnih metala i drugih katjonskih polutanata iz vode, kao i organskih nepolarnih i slabo polarnih jedinjenja, u širokom rasponu početne koncentracije, pH sredine i temperature. Visoki sorpcioni kapaciteti dobijenih eko-sorbenata, brzo postizanje sorpcione ravnoteže i jednostavni i jeftini postupci sinteze, ukazuju da biosorbent ccLVB i aktivni ugalj LVC mogu biti konkurentni na tržištu materijala za primenu u postupcima prečišćavanja vode.

8 Literatura

- Addamo M., Augugliaro V., Di Paola A., Garcia-Lopez E., Loddo V., Marci G., Palmisano L., Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation, *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 765 – 774.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Nickel, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 2005.
- Ahmaruzzaman M., Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 143 (2008) 48 – 67.
- Ahmed M.J., Theydan S.K., Adsorption of cephalexin onto activated carbons from *Albizia lebbek* seed pods by microwave-induced KOH and K₂CO₃ activations, *Chemical Engineering Journal* 211-212 (2012) 200 – 207.
- Ahmeda M.J., Theydan S.K., Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 84 (2012) 39 – 45.
- Akar S.T., Gorgulu A., Anilan B., Kaynak Z., Akar T., Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpos albus*: Batch and dynamic flow studie, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 126 – 133.
- Akbari M., Hallajisani A., Keshtkar A.R., Shahbeig H., Ghorbanian S.A., Equilibrium and kinetic study and modeling of Cu(II) and Co(II) synergistic biosorption from Cu(II)-Co(II) single and binary mixtures on brown algae *C. indica*, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 140 – 149.
- Aksu Z., Acikel, U., Kutsal T., Investigation of simultaneous biosorption of copper (II) and chromium (VI) on dried *Chlorella vulgaris* from binary metal mixtures: application of multicomponent adsorption isotherms, *Separation Science and Technology* 34 (1999) 501 – 524.
- Aksu Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry* 40 (2005a) 997 – 1026.
- Aksu Z., Isoglu I.A., Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of *Gemazol turquoise* blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 418 – 430.
- Aksu Z., Kabasakal E., Adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solution on powdered activated carbon, *Journal of Environmental Science and Health* 40(4) (2005b) 545 – 70.
- Amin N.K., Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith, *Desalination* 223 (2008) 152 – 161.
- Antunes W.A., Luna A.S., Henriques C.A., da Costa A.C., An evaluation of copper biosorption by brown seaweed under optimized conditions, *Electronic Journal of Biotechnology* 6(3) (2003) 174 – 184.

- Anwar J., Shafique U., Waheed Z., Salman M., Dar A., Anwar S., Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana, *Bioresource Technology* 101(6) (2010) 1752 – 1755.
- Areco M.M., Afonso M.S, Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 81 (2010) 620 – 628.
- Argun M.E., Dursun S., Karatas M., Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from water using modified pine bark, *Desalination* 249 (2009) 519 – 527.
- Argun M.E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M., Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 77 – 85.
- Asnin L.D., Fedorov A.A., Chekryshkin X.S., Thermodynamics parameters of adsorption described by the logarithmic temkin isotherm, *Russian Chemical Bulletin* 50(2) (2001) 217 – 219.
- Awwad N.S., El-Zahhar A.A., Fouda A.M., Ibrahim H.A., Removal of heavy metal ions from ground and surface water samples using carbons derived from date pits, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 416 – 423.
- Aziz A., Oualia M.S., Elandaloussi H., De Menorval L.C., Lindheimer M., Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 441 – 447.
- Babic S., Horvat A.J.M., Mutavdzic-Pavlovic D., Kastelan-Macan M., Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients, *Trends in Analytical Chemistry* 26(11) (2007) 1043 – 1061.
- Baccar R., Sarra M., Bouzid J., Feki M., Blanquez P., Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chemical Engineering Journal* 211-212 (2012) 310 – 317.
- Banchero P., Giachetto G., Agranulocitosis inducida por medicamentos, *Archivos de Pediatría del Uruguay* 73(2) (2002) 76 – 79.
- Bandosz T.J., *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Elsevier, 2006.
- Bansal R.C., Goyal M., *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press Taylor and Farnsis, Boca Raton, 2005.
- Barka N., Abdennouri M., Makhfouk E.L.M., Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42(2) (2011) 320 – 326.
- Baruth E.E., *Water Treatment Plant Design*, McGraw-Hill, New York, 2005.

- Basci N., Kocadagistan E., Kocadagistan B.. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by wheat shell, *Desalination* 164 (2004) 135 – 140.
- Baseri R., Palanisamy P.N., Sivakumar P., Preparation and characterization of activated carbon from *Thevetia peruviana* for the removal of dyes from textile waste water, *Journal of Advances in Applied Science Research* 3(1) (2012) 377 – 383.
- Bekbölet M., Yenigün O., Yücel I., Sorption studies of 2,4-D on selected soils, *Water, Air, and Soil Pollution* 111 (1999) 75 – 88.
- Belhachemi M., Addoun F., Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons, *Applied Water Science* 1 (2011) 111 – 117.
- Besse J.P., Garric J., Human pharmaceuticals in surface waters. Implementation of a prioritization methodology and application to the French situation, *Toxicology Letters* 176 (2008) 104 – 123.
- Bezerra R.D.S., Silva M.M.F., Morais A.I.S., Santos M.R.M.C., Airoidi C., Filho E.C.S., Natural cellulose for ranitidine drug removal from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 605 – 611.
- Bhatti H.N., Nasir A.W., Hanif M.A., Efficacy of *Daucus carota* L. waste biomass for the removal of chromium from aqueous solutions, *Desalination* 253(1-3) (2010) 78 – 87.
- Bojic D., Momcilovic M., Milenkovic D., Mitrovic J., Bankovic P., Velinov N., Nikolic G., Characterization of a low cost *Lagenaria vulgaris* based carbon for ranitidine removal from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry* (2015) DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.018>.
- Bojić D., Randelović M., Zarubica A., Mitrović J., Radović M., Purenović M., Bojić A., Comparison of new biosorbents based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell, *Desalination and Water Treatment* 51(34-36) (2013) 6871 – 6881.
- Bojić D.V., Nikolić G.S., Mitrović J.Z., Radović M.D., Petrović M.M., Marković D.Z., Bojić A.L., Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of Ni(II) ions sorption on sulfuric acid treated *Lagenaria vulgaris* shell, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* (2015) DOI:10.2298/CICEQ150318037B.
- Brady J.M, Tobin J.M., Binding of hard and soft metals to *Rhizopus arrhizus*, *Enzyme and Microbial Technology* 17 (1995) 791 – 796.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* 60(2) (1938) 309 – 319.
- Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbohm, E., Minkova, V., Goranova, M., Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 899 – 905.
- Buehler S.S., Basu I., Hites R.A., Causes of variability in pesticide and PCB concentrations in air near the Great Lakes, *Environmental Science & Technology* 38 (2004) 414–422.

- Caparkaya D., Cavas L., Biosorption of methylene blue by a brown alga *Cystoseira barbatula* Kutzing, *Acta Chimica Slovenica* 55 (2008) 547 – 553.
- Cardoso N.F., Pinto R.B., Lima E.C., Calvete T., Amavisca C.V., Royer B., Cunha M.L., Fernandes T.H.M., Pinto I.S., Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption, *Desalination* 269 (2011) 92 – 103.
- Castela-Papin N., Cai S., Vatier J., Keller F., Souleau C.H., Farinotti R., Drug interactions with diosmectite: a study using the artificial stomach–duodenum model, *International Journal of Pharmacology* 182 (1999) 111 – 119.
- Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R., Pomati F., Calamari D., Zuccato E., Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy, *Environmental Science & Technology* 40 (2006) 357 – 363.
- CEFIC, Test methods for activated carbon, 1986.
- Celis R., Hermosín M.C., Cox L., Cornejo J., Sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulating naturally occurring soil colloids, *Environmental Science and Technology* 33 (1999) 1200 – 1206.
- Chang P.-H., Li Z., Yu T.-L., Munkhbayer S., Kou T.-H., Hung Y.-C., Jean J.-S., Lin K.H., Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 148 – 155.
- Chergui A., Bakhti M.Z., Chahboub A., Haddoum S., Selatnia A., Junter G.A., Simultaneous biosorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} from aqueous solution by *Streptomyces rimosus* biomass, *Desalination* 206 (2007) 179 – 184.
- Cheung W.H., Szeto Y.S., McKay G., Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2897 – 2904.
- Chingombe P., Removal of organic micropollutants and trace metal from water using modified activated carbons, PhD thesis, Loughborough University, Leicestershire, 2006.
- Chrastil J., Adsorption of direct dyes on cotton: kinetics of dyeing from finite baths based on new information, *Textile Research Journal* 60(7) (1990) 413 – 416.
- Chrastil J., Wilson J.T., The effect of chemical and physiological factors on the kinetics for product formation as it relates to enzyme activity and concentration, reaction time and to substrate adsorption and affinity, *International Journal Biochemistry* 14 (1982) 1 – 17.
- Chung H.-K., Kim W.-H., Park J., Cho J., Jeong T.-Y., Park P.-K., Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 28 (2015) 241 – 246.
- Cicek F., D. Ozer, A. Ozer, A. Ozer, Low cost removal of reactive dyes using wheat bran, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 408 – 416.
- Cimino G., Cappello R.M., Caristi C., Toscano Dipart G., Characterization of carbons from olive cake by sorption of wastewater pollutants, *Chemosphere* 61 (2005) 947 – 955.

- Clifton J., Leiken J.B., Methylene blue, *American Journal of Therapeutics* 10 (2003) 289 – 291.
- Condon J.B., *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption (Measurements and Theory)*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- Conley J.M., Symes S.J., Schorr M.S., Richards S.M., Spatial and temporal analysis of pharmaceutical concentrations in the upper Tennessee River basin, *Chemosphere* 73 (2008) 1178 – 1187.
- Cotton A.F., Wilkinson G., *Basic inorganic chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1972.
- Dabrowski A., Adsorption from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science* 93 (2001) 135 – 224.
- Dalmacija B., Agbaba J., Klačnja M., *Dezinfekcija vode*, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2005.
- Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A., Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, *Bioresource Technology* 100(1) (2009) 211 – 219.
- de Ridder D.J., *Adsorption of organic micropollutants onto activated carbon and zeolites*, Water Management Academic Press, Delft, 2012.
- Dean J.A., *Lange's Handbook of Chemistry (15th Edition)*, McGRAW-HILL, New York, 1999.
- Delgado L.F., Charles P., Glucina K., Morlay C., The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-A review, *Science of the Total Environment* 435-436 (2012) 509 – 525.
- Di Corcia A., Nazzari M., Rao R., Samperi R. Sebastiani E., Simultaneous determination of acidic and non-acidic pesticides in natural waters by liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*. 878 (2000) 87 – 98.
- Diaz-Flores P.E., Leyva-Ramos R., Rangel-Mendez J.R., Ortiz M.M., Guerrero-Coronado R.M., Mendoza-Barron J., Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on activated carbon cloth, *Journal of Environmental Engineering and Management* 16(4) (2006) 249 – 257.
- Ding W., Dong X., Ime I.M., Gao B., Mad L.Q., Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars, *Chemosphere* 105 (2014) 68 – 74.
- Dogan M., Alkan M., Tukyilmaz A., Ozdemir Y., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *Journal of Hazardous Materials B* 109 (2004) 141 – 148.

- Dollimore D., Spooner, Turner A., The bet method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas, *Surface Technology* 4(2) (1976) 121 – 160.
- Dubinin M.M., Radushkevich L.V., The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, *Proceedings of the USSR Academy of Sciences* 55 (1947) 331 – 337.
- Dorđević Đ.S., Dražić J.V. *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1987.
- Đurović R., Procesi koji određuju subinu pesticida u zemljištu, *Pesticidi i fitomedicina* 26(1) (2011) 9 – 22.
- Ekpete O.A., Horsfall M., Preparation and characterization of activated carbon derived from fluted pumpkin stem waste (*Telfairia occidentalis Hook F*), *Research Journal of Chemical Sciences* 1(3) (2011) 10 – 17.
- El Sikaily A., Khaled A., El Nemr A., Abdelwahab O., Removal of methylene blue from aqueous solution by marine green alga *Ulva lactuca*, *Chemistry and Ecology* 22 (2) (2006) 149 – 157.
- Ergun H., Fratarelli D.A.C., Aranda J.V., Characterization of the role of physicochemical factors on the hydrolysis of dipyron, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 35 (2004) 479 – 487.
- Ewecharoen A., Thiravetyan P., Nakbanpote W., Comparison of nickel adsorption from electroplating rinse water by coir pith and modified coir pith, *Chemical Engineering Journal* 137 (2008) 181 – 188.
- Farooq U., Kozinski J. A., Khan M.A., Athar M., Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents-A review, *Bioresource Technology* 101 (2010) 5043 – 5053.
- Faust S.D., Aly O.M., *Chemistry of water treatment*, Taylor and Francis Group LCC, London, 1998.
- Feldmann D.F., Zuehlke S., Heberer T., Occurrence, fate and assessment of polar metamizole (dipyron) residues in hospital and municipal wastewater, *Chemosphere* 71 (2007) 1754 – 1764.
- Fernandez M.E., Nunell G.V., Bonelli P.R., Cukierman A.L., Batch and dynamic biosorption of basic dyes from binary solutions by alkaline-treated cypress cone chips, *Bioresource Technology* 106 (2012) 55 – 62.
- Fierz-David H.E., Blangey L., *Fundamental processes of dye chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1949.
- Filipović I., Lipanović S., *Opća i anorganska kemija I i II deo*, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
- Fomina M., Gadd G.M., Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresource Technology* 160 (2014) 3 – 14.
- Food and Agricultural Organisation (FAO), *Water Resources Development*, 2007.
- Freundlich H.M.F., Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry* 57 (1906) 385 – 471.

- Gaćeša S., Klašnja M., Tehnologija vode i otpadnih voda, Jugoslovensko udruženje pivara, Beograd, 1994.
- Gad H.M.H., Omar H.A., Khalil M.H., Hassan M.R., Factors Affecting Sorption of Pb(II) from Aqueous Solutions Using Sawdust Based Activated Carbon, *Journal of American Science* 9(10) (2013) 95 – 106.
- Gadd G.M., Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 (2009) 13 – 28.
- Geisslinger G., Bocker R., Levy M., High-performance liquid chromatographic analysis of dipyrone metabolites to study their formation in human liver microsomes, *Pharmaceutical Research* 13(8) (1996) 1272 – 1275.
- Ghosh K., Chandra K., Roy S.K., Mondal S., Maiti D., Das D., Ojha A.K., Islam S.S., Structural studies of a methyl galacturonosyl-methoxyxylan isolated from the stem of *Lagenaria siceraria* (Lau), *Carbohydrate Research* 343 (2008) 341 – 349.
- Ghule B.V., Ghante M.H., Saoji A.N., Yeole P.G., Antihyperlipidemic effect of the methanolic extract from *Lagenaria siceraria* Stand. fruit in hyperlipidemic rats, *Journal of Ethnopharmacology* 124 (2009) 333 – 337.
- Gnanasambandam R., Protor A., Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, *Food Chemistry* 68 (2000) 327 – 332.
- Goel A., McConnell L. L.; Torrents A., Wet deposition of current use pesticides at a rural location on the Delmarva Peninsula: impact of rainfall patterns and agricultural activity, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005) 7915 – 7924.
- Goertzen S.L., Theriault K.D., Oickle A.M., Tarasuk A.C., Andreas H.A., Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination, *Carbon* 48 (2010) 1252 – 1261.
- Gomez M.J., Martinez B.M.J., Lacorte S., Fernandez-Alba A.R., Aguera A., Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast, *Chemosphere* 66 (2007) 993 – 1002.
- González P.G., Pliego-Cuervo Y.B., Physicochemical and microtextural characterization of activated carbons produced from water steam activation of three bamboo species, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 99 (2013) 32 – 39.
- Gros M., Petrovic M., Barcelo D., Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain), *Environmental Toxicology and Chemistry* 26 (2007) 1553 – 1562.
- Guedidi H., Reinert L., Soneda Y., Bellakhal. N., Duclaux, L., Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths, *Arabian Journal of Chemistry* (2014) DOI: [http:// dx.doi.org/10,1016/j.arabjc.2014.03.007](http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.007).

- Guibaud G., Tixier N., Bouju A., Baudu M., Relation between extracellular polymers composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb, *Chemosphere* 52 (2003) 1701–1710.
- Guler U.A., Sarioglu M., Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 369 – 377.
- Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T., Pore- and solid-diffusion kinetics in fixedbed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 5(2) (1966) 212 – 223.
- Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A., Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 143 – 149.
- Hameed B.H., Tan I.A.W., Ahmad A.L., Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 235 – 244.
- Han R., Zou W., Yu W., Cheng S., Wang Y., Shi J., Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 156 – 162.
- Harman-Fetcho J.A., Hapeman C.J., McConnell L. L., Potter T. L., Rice C.P., Sadeghi A.M., Smith R.D., Bialek K., Sefton K.A., Schaffer B.A., Pesticide occurrence in selected South Florida canals and Biscayne Bay during high agricultural activity, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005) 6040 – 6048.
- Hildebrandt A., Lacorte S., Barceló D. Occurrence and fate of organochlorinated pesticides and PAH in agricultural soils from the Ebro river basin, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 57(2) (2009) 247 – 255.
- Hills P., *Membrane technology in water and wastewater treatment*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- Ho Y.S, Huang C.T., Haung H.W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochemistry* 37 (2002) 1421 – 1430.
- Ho Y.S., G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry* 34 (1999) 451 – 465.
- Ho Y.S., Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods, *Polish Journal of Environmental Studies* 15(1) (2006) 81 – 86.
- Ho Y.S., McKay G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 76(4) (1998) 822 – 827.
- Ho Y.S., McKay G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research* 34 (2000) 735 – 742.

- Ho Y.S., Ofomaja A.E., Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fiber from aqueous solution. *Process Biochemistry* 40 (2005) 3455 – 3461.
- Ho Y.S., Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials* 136(3) (2006) 681 – 689.
- Ho Y.S., Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods, *Water Research* 40 (2006) 119 – 125.
- Ho Y.S., McKay G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research* 34(3) (2000) 735 – 742.
- Hodgson E., *A Textbook of Modern Toxicology*, John Wiley & Sons, INC., New Jersey, 2004.
- Holmes R.J., *Chemical Modification of Activated Carbon Adsorbents*, PhD thesis, Brunel University, London, 1991.
- Horvath G., Kawazoe K., Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16(6) (1983) 470 – 475.
- Hossain A., *Development of novel biosorbents in removing heavy metals from aqueous solution*, PhD thesis, University of Technology, Sydney, 2013.
- Housecroft C., Sharpe A.G., *Inorganic Chemistry (4th Edition)*, New Jersey, 2012.
- Howard P.H., *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals*. Lewis Publishers, Chelsea, 1993.
- Hunsom M., Pruksathorn K., Damronglerd S., Vergnes H., Duverneuil P., Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction, *Water Research* 39 (2005) 610 – 616.
- Iftikhar A.R., Bhatti H.N., Hanif M.A., Nadeem R., Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 941 – 947.
- Iqbal M., Saeed A., Zafar S.I., FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} by mango peel waste, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 161–171.
- Isidori M., Parrella A., Pistillo P., Temussi F., Effects of ranitidine and its photoderivatives in the aquatic environment, *Environment International* 35 (2009) 821 – 825.
- Ismail T., Ammonium removal from aqueous solutions by clinoptilolite: determination of isotherm and thermodynamic parameters and comparison of kinetics by the double exponential model and conventional kinetic models, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 9 (2012) 970 – 984.
- Jiang Y.F., Wang X.T., Jia Y., Wang F., Wu M.H., Sheng G.Y., Fu, J.M., Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China, *Journal of Hazardous Materials* 170(2-3) (2009) 989 – 997.

- Johnson P.D., Watson M.A., Brown J., Jefcoat I.A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater, *Waste Management* 22 (2002) 471 – 480.
- Jordi L., Lao-Luque C., Ruiz B., Fuente E., Solé-Sardans M., Dorado A.D., Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics, *Process Safety and Environmental Protection* 95 (2015) 51 – 59.
- Jun T., W. Xiaoyan, O. Yuxia, L. Rui, S. Ping, F. Juhong, Evaluation of insoluble xanthate and crosslinked starch-graft-polyacrylamide -co-sodium xanthate for the adsorption of Cu(II) in aqueous solutions, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 21 (2015) DOI:10.2298/CICEQ141102002T.
- Kallenborn R., Fick R., Lindberg R., Moe M., Nielsen K.M., Tysklind K., Vasskoog T., Pharmaceutical residues in Northern European environments: consequences and perspectives. In: Kummerer K. (Ed.), *Pharmaceuticals in the environment. Sources fate effects and risks* (3rd ed.), Springer, Berlin, 2008.
- Kalyani S., Priya J.A., Rao P.S., Krishnaiah A., Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent, *Separation Science and Technology* 40 (2005) 1483 – 1495.
- Kaouah F., Boumaza S., Berrama T., Trari M., Bendjama Z., Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46, *Journal of Cleaner Production* 54 (2013) 296 – 306.
- Keane D., Evaluation of the performance of activated carbon and titanium dioxide composites for pharmaceutical adsorption and photocatalysis in water, PhD thesis, Dublin City University, Dublin, 2013.
- Khaled A., El Nemr A., El-Sikaily A., Abdelwahab O., Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials* 165(1-3) (2009) 100 – 110.
- Kim S.J., Kim T.Y., Kim S.J., Cho S.Y., Adsorption equilibrium characteristics of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4 dinitrophenol on granular activated carbons, *Korean Journal of Chemical Engineering* 19(6) (2002) 967 – 977.
- Kolpi D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 1202 – 1211.
- Kong J., Yue Q., Huang L., Gao Y., Sun Y., Gao B, Li Q., Wang Y., Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation, *Chemical Engineering Journal* 221 (2013) 62 – 71.
- Kotrba P., Mackova M., Macek T., *Microbial Biosorption of Metals*, Springer, Heidelberg, 2011.

- Kula I., Ugurlu M., Karaoglu H., Celik A., Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, *Bioresource Technology* 99 (2008) 492 – 501.
- Kumar D., Gaur J.P., Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat, *Bioresource technology* 102(2) (2011) 633 – 640.
- Kumar K.V., Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1538 – 1544.
- Kumar K.V., Ramamurthi V., Sivanesan S., Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 (2005) 14 – 21.
- Kumar M., Gupta S.K., Garg S. K., Kumar A., Biodegradation of hexachlorocyclohexane-isomers in contaminated soils, *Soil Biology & Biochemistry* 38 (2006) 2318 – 2327.
- Kumar P.S., Kirthika K., Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder, *Journal of Engineering Science and Technology* 4 (2009) 351 – 363.
- Kumar V.K., Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials B136* (2006) 197 – 202.
- Kumar V.K., Sivanesan S., Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods, *Dyes and Pigments* 72 (2007) 130 – 133.
- Kuster M., Lopez de Alda M.J., Barata C., Raldua D., Barcelo D., Analysis of 17 polar to semi-polar pesticides in the Ebro river delta during the main growing season of rice by automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta* 75 (2008) 390 – 401.
- Lagergren S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24(4) (1898) 1 – 39.
- Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361 – 1403.
- Li X., Pan J., Dai J., Xu L., Wei X., Hang H., Li C., Li Y., Surface molecular imprinting onto magnetic yeast composites via atom transfer polymerization for selective recognition of cephalaxin, *Chemical Engineering Journal* 198-199 (2012) 503 – 511.
- Liu Y., Liu Y.-J., Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Separation and Purification Technology* 61 (2008) 229 – 242.
- Loague K., Soutter L.A., Desperately seeking a cause for hotspots in regional-scale groundwater plumes resulting from non-point source pesticide applications, *Vadose Zone Journal* 5 (2006) 204 – 221.

- Lopez-Mesas M., Navarrete E.R., Carrillo F., Palet C., Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step, *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 9 – 17.
- López-Serna R., Petrović M., Barceló D., Development of a fast instrumental method for the analysis of pharmaceuticals in environmental and wastewaters based on ultra high performance liquid chromatography (UHPLC)-tandem mass spectrometry (MS/MS), *Chemosphere* 85 (2011) 1390 – 1399.
- Low K.S., Lee C.K., Heng L.L., Sorption of basic dyes by *Hydrilla verticillata*, *Environmental Technology* 14 (1993) 115 – 124.
- Low K.S., Lee C.K., Tan K.K., Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots, *Bioresource Technology* 52 (1995) 79 – 83.
- Ljubisavljević D., Prečišćavanje otpadnih voda, Građevinski fakultet, Beograd, 2004.
- Mali V.R., Bodhankar S.L., Cardioprotective effect of *Lagenaria siceraria* (LS) fruit powder in isoprenaline-induced cardiotoxicity in rats, *European Journal of Integrative Medicine* 2 (2010) 143 – 149.
- Mar Areco M., M. dos Santos Afonso, Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 81 (2010) 620 – 628.
- Margni M., Rossier D., Crettaz P., Jolliet O., Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems, *Agriculture, Ecosystems & Environment* 93 (2002) 379 – 392.
- Marques A., Rangel A., Castro L., Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: Phytoremediation as a Potentially Promising Clean-Up Technology, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39 (2009) 622 – 654.
- Martin L.E., Oxford J., Tanner R.J.N., The use of on-line high-performance liquid chromatography–Mass spectrometry for the identification of ranitidine and its metabolites in urine, *Xenobiotica* 11 (1981) 831 – 840.
- Martinez Bueno M.J., Aguera A., Gomez M.J., Hernando M.D., Garcia-Reyes J.F., Fernandez-Alba A., Application of liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater, *Analytical Chemistry* 79 (2007) 9372 – 9384.
- Masters G.M., Introduction to environmental engineering and science, Engelwood Cliffs, Prentice Hall, 1991.
- Memon J.R., Memon S.Q., Bhangar M.I., Memon G.Z., El-Turki A., Allen G.C., Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT- IR spectroscopy and its use for cadmium removal. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 66(2) (2008) 260 – 265.

- Miao X.S., Yang J.J., Metcalfe C.D., Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 7469 – 7475.
- Mitic-Stojanovic D.-L., Zarubica A., Purenovic M., Bojic D., Andjelkovic T., Bojic A., Biosorption removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions from water by *Lagenaria vulgaris* shell, *Water SA* 37(3) (2011) 303 – 312.
- Mitić D.-L., Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, doktorska disertacija, Univerzitet u Nišu, 2012.
- Mitić-Stojanović D.-L., Bojić D., Mitrović J., Andjelković T., Radović M., Bojić A., Equilibrium and kinetic studies of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) sorption by *Lagenaria vulgaris* shell, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 18(4) (2012) 563 – 576.
- Mohan R., Birari R., Karmase A., Jagtap S., Kamlesh Kumar Bhutani, Antioxidant activity of a new phenolic glycoside from *Lagenaria siceraria* Stand. fruits, *Food Chemistry* 132 (2012) 244 – 251.
- Mohanty K., D. Das, M.N. Biswas, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by $ZnCl_2$ activation, *Chemical Engineering Journal* 115 (2005) 121 – 131.
- Moldovan Z., Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania, *Chemosphere* 64 (2006) 1808 – 1817.
- Momčilović M., Purenović M., A. Bojić A., Zarubica A., Randelović M., Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, *Desalination* 276 (2011) 53 – 59.
- Momčilović M.Z., Randelović M.S., Zarubica A.R., Onjia A.E., Kokunešoski M., Matović B.Z., SBA-15 templated mesoporous carbons for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal, *Chemical Engineering Journal* 220 (2013) 276–283.
- Mondal S., Sinha K., Aikat K., Halder G., Adsorption thermodynamics and kinetics of ranitidine hydrochloride onto superheated steam activated carbon derived from mung bean husk, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 187 – 195.
- Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 42 (2004) 83 – 94.
- Nacera Y., Aicha B., Equilibrium and kinetic modelling of methylene blue biosorption by pretreated dead *Streptomyces rimosus*: effect of temperature, *Chemical Engineering Journal* 119 (2006) 121 – 125.
- Naja G.M., Murphy V., Volesky B., Biosorption, Metals, *Encyclopedia of Industrial Biotechnology* (2010) 1 – 29.
- Nalecz-Jawecki G., Evaluation of the in vitro biotransformation of fluoxetine with HPLC, mass spectrometry and ecotoxicological tests, *Chemosphere* 70 (2007) 29 – 35.

- Namane A., Mekarzia A., Benrachedi K., Belhaneche-Bensemra N., Hellal A., Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *Journal of Hazardous Materials B119* (2005) 189 – 194.
- Neagu V., Bunia I., Plesca I., Popa M., Synthesis of new chelating ion exchange resin with hydroxamic and amidoxime groups and study of its metal binding property, *Journal of Applied Polymer Science* 88(13) (2003) 2956 – 2962.
- Ngah W.S.W., Hanafiah M.A.K.M., Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochemical Engineering Journal* 39 (2008) 521 – 530.
- Njoku V.O., Islam Md.A., Asif M., Hameed B.H., Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H_3PO_4 -activated langsat empty fruit bunch, *Journal of Environmental Management* 154 (2015) 138 – 144.
- Ofomaja A.E., Hob Y-S., Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal, *Journal of Hazardous Materials B139* (2007) 356 – 362.
- Ofomaja A.E., Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust, *Bioresource Technology* 101 (2010) 5868 – 5876.
- Ofomaja A.E., Naidoo E.B., Modise S.J., Dynamic studies and pseudo-second order modeling of copper(II) biosorption onto pine cone powder, *Desalination* 251 (2010) 112 – 122.
- Ofomaja A.E., Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre, *Chemical Engineering Journal* 126 (2007) 35 – 43.
- Ofomaja A.E., Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose, *Biochemical Engineering Journal* 40 (2008) 8–18.
- Ofomaja A.E., Ukpebor E.E., Uzoekwe S.A., Biosorption of Methyl violet onto palm kernel fiber: Diffusion studies and multistage process design to minimize biosorbent mass and contact time, *Biomass and bioenergy* 35 (2011) 4112 – 4123.
- Pastor-Villegas J., Pastor-Valle J.F., Meneses Rodriguez J.M., Garcia M., Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 76 (2006) 103 – 108.
- Patterson J.W., *Wastewater Treatment Technology*, Ann Arbor Science, Michigan, 1975.
- Pavan F.A., E.C. Lima, S.L.P. Dias, A.C. Mazzocato, Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste, *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 703 – 712.
- Perekh B.K., Miller J.D., *Advances in flotation technology*, Society for Mining, Metallurgy and Explorating, Littleton, 1999.
- Pesticides in Surface and Groundwater of the United States: summary of results of the national water quality assessment program (NAWQA)*, U.S. Geological Survey, Reston, 1998.

- Pfafflin J.R., Ziegler E.N., Encyclopedia Of Environmental Science and Engineering, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.
- Pine S.H., Hendrikson J.B., Cram D.J., Hammond G.S., Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
- Pouretedal H.R., Sadegh N., Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, Journal of Water Process Engineering 1 (2014) 64 – 73.
- Prahas D., Kartika Y., Indraswati N., Ismadji S., Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ activation: Pore structure and surface chemistry characterization, Chemical Engineering Journal 140 (2008) 32 – 42.
- Putra E.K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., Ismadji, S., Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics, Water Research 43(9) (2009) 2419-2430.
- Qiang Z., Adams C., Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics, Water Research 38 (2004) 2874 – 2890.
- Radhika M., Palanivelu K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis, Journal of Hazardous Materials B 138 (2006) 116 – 124.
- Radović T., Grujić S., Dujaković N., Radišić M., Vasiljević T., Petković A., Boreli-Zdravković Đ., Dimkić M., Laušević M., Pharmaceutical residues in the Danube River Basin in Serbia – a two-year survey, Water Science & Technology 66(3) (2012) 659 – 665.
- Rashed M.N., Organic pollutants - monitoring, risk and treatment, InTech, 2013.
- Rathinam A., Maharshi B., Janardhanan S.K., Jonnalagadda R.R., Nair B.U., Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypnea valentiae* biomass: a kinetic and thermodynamic study, Bioresource Technology 101 (5) (2010) 1466 – 1470.
- Reddy D.H.K., Ramana D.K.V., Sessaiah K., Reddy A.V.R., Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent, Desalination 268 (2011) 150 – 157.
- Reed B.E., Matsumoto M.R., Modelling cadmium adsorption by activated carbon using Langmuir and Freundlich expressions, Separation Science and Technology 28 (1993) 2179 – 2195.
- Rivas J., Gimeno O., Encinas A., Beltrán F., Ozonation of the pharmaceutical compound ranitidine: reactivity and kinetic aspects, Chemosphere 76 (2009) 651 – 656.
- Rodrigues M.S., Ferreira L.S., de Carvalho J.C.M., Lodi A., Finocchio E., Converti A., Metal biosorption onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*: multi-metal systems, Journal of Hazardous Materials 217–218 (2012) 246 – 255.

- Romero-Gonzalez M.E., Williams C.J., Gardiner P.H.E. Study of the mechanisms of cadmium biosorption by dealginated seaweed waste, *Environmental Science & Technology* 35 (2001) 3025 – 3030.
- Rorrer G.L., Heavy metal ions, removal from wastewater, In: *Encyclopedia of environmental analysis and remediation*, Wiley & Sons, New York, 1998.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G., *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications* (2nd ed.), Academic Press, Oxford, 2014.
- Ruiz B., Cabrita I., Mestre A.S., Parra J.B., Pires J., Carvalho A.P., Ania C.O., Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution, *Applied Surface Science* 256 (2010) 5171 – 5175.
- Rutherford D.W., Wershaw R.L., Cox L.G., Changes in composition and porosity occurring during the thermal degradation of wood and wood components, U.S. Geological Survey, Reston, 2005.
- Ruthven D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- Sag Y., Kutsal T., Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, *Biochemical Engineering Journal* 6 (2000) 145 – 151.
- Saha P., Chowdhury S., Insight Into Adsorption Thermodynamics. In *Thermodynamics* (Mizutani Tadashi Ed.), InTech, DOI: 10.5772/13474, 2011.
- Saka C., BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 95 (2012) 21 – 24.
- Salem N.M., Awwad A.M., Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark, *Journal of Saudi Chemical Society* 18(5) (2014) 379 – 386.
- Salman J.M., Al-Saad K.A., Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto date seeds activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *International Journal of Chemical Sciences* 10(2) (2012) 677 – 690.
- Salvador F., Sanchez-Montero J.M., Izquierdo C., C/H₂O Reaction under Supercritical Conditions and Their Repercussions in the Preparation of Activated Carbon, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 14011 – 14020.
- Sari A., Tuzen M., Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008a) 448 – 454.
- Sari A., Tuzen M., Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*), *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008b) 302 – 308.

- Sawalha M.F., Peralta-Videa J.R., Romero-Gonzalez J., Duarte-Gardea M., Gardea-Torresdey J.L. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *Journal of Chemical Thermodynamics* 39 (2007) 488 – 492.
- Schiewer S., Volesky B., Modeling of the proton–metal ion exchange in biosorption, *Environmental Science & Technology* 29 (1995) 3049 – 3058.
- Schulz R., Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review, *Journal of Environmental Quality* 33 (2004) 419 – 448.
- Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., *Environmental organic chemistry*, John Wiley and Sons, 2003.
- Sekirifa M.L., Pallier S., Hadj-Mahammed M., Richard D., Baameur L., Al-Dujaili A.H., Measurement of the performance of an agricultural residue-based activated carbon Aiming at the removal of 4-chlophenol from aqueous solutions, *Energy Procedia* 36 (2013) 94 – 103.
- Selatnia A., Boukazoula A., Kechid N., Bakhti M.Z., Chergui A., Kerchich Y., Biosorption of lead(II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Biochemical Engineering Journal* 19 (2) (2004) 127 – 135.
- Shamsizadeh A., Ghaedi M., Ansari A., Azizian S., Purkait M.K., Tin oxide nanoparticle loaded on activated carbon as new adsorbent for efficient removal of malachite green-oxalate: Non-linear kinetics and isotherm study, *Journal of Molecular Liquids* 195 (2014) 212 – 218.
- Sharma P., Saikia B.K., Das M.R., Removal of methyl green dye molecule from aqueous system using reduced graphene oxide as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherm and thermodynamic parameters, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 457 (2014) 125 – 133.
- Shek T.-H., Ma A., Lee V.K.C., McKay G., Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin, *Chemical Engineering Journal* 146 (2009) 63 – 70.
- Sips R., On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics* 16 (1948) 490 – 495.
- Smišek V.M., Cerný S., *Active carbon, manufacture, properties and applications*, Elsevier, Amsterdam, 1970.
- Snoeyink V., Jenkins D., *Water chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- Snowdon M.R., Mohanty A.K., Misra M., A study of carbonized lignin as an alternative to carbon black, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2 (2014) 1257 – 1263.
- Songlin Z., Gao S., Yuan X., Xu B., Carbonization mechanism of bamboo (*phyllostachys*) by means of Fourier Transform Infrared and elemental analysis, *Journal of Forestry Research* 14(1) (2003) 75 – 79.

- Sparks D.L., Environmental Soil Chemistry, Academic Press, San Diego, 2002.
- Spellman F.R., Handbook of water and wastewater treatment plant operations, Lewis Publishers, CRC Press Company, Boca Raton, 2003.
- Sud D., Mahajan G., Kaur M.P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, *Bioresource Technology* 99 (2008) 6017 – 6027.
- Suffet I.H., Malaiyandi M., Organic pollutants in water, American Chemical Society, 1987.
- Sutherland C., Venkobachar C., A diffusion-chemisorption kinetic model for simulating biosorption using forest macro-fungus, *fomes fasciatus*, *International Research Journal of Plant Science* 1(4) (2010) 107 – 117.
- Šljivić-Ivanović M.Z., Istraživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II)-jona neorganskim sorbentima, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2012.
- Tabaraki R., Nateghi A., Multimetal biosorption modeling of Zn²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ by *Sargassum ilicifolium*, *Ecological Engineering* 71 (2014) 197 – 205.
- Temkin M.I., Pyzhev V., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Physica et Chimia USSR* 12 (1940) 327 – 356.
- Thevannan A., Mungroo R., Niu, C.H., Biosorption of nickel with barley straw, *Bioresource Technology* 101 (2010) 1180 – 1776.
- Thommes M., Physical adsorption characterization of nanoporous materials, *Chemie Ingenieur Technik* 82(7) (2010) 1059 – 1073.
- Torab-Mostaedi M., Asadollahzadeh M., Hemmati A., Khosravi A., Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 295 – 302.
- Torstensson N.T.L., Lundgren L.N., Stenstrom J., Influence of climatic and edaphic factors on persistence of glyphosate and 2,4-D in forest soils, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 18 (1989) 230 – 239.
- United Nations World Water Development Report (UNWWDR), 2006.
- Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F., Metal complexation by chitosan and its derivatives: A Review, *Carbohydrate Polymers* 55 (2004) 77 – 93.
- Venkata S.M., Yuvaraja G., Vijaya Y., Krishnaiah A., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by chitosanabrus *precatorius* blended beads, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 3(2) (2011) 365 – 378.
- Vijayaraghavan K., Won S.W., Mao J., Yun Y.-S., Chemical modification of *Corynebacterium glutamicum* to improve methylene blue biosorption, *Chemical Engineering Journal* 145(1) (2008) 1 – 6.

- Vilar V.J.P., Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R., Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste, *Process Biochemistry* 40(10) (2005) 3267 – 3275.
- Vilar V.J.P., Botelho C.M.S., Pinheiro J.P.S., Domingos R.F., Boaventura R.A.R., Copper removal by algal biomass: Biosorbents characterization and equilibrium modelling, *Journal of Hazardous Materials* 163(2-3) (2009) 1113 – 1122.
- Vogue P.A., Kerle E.A., Jenkins J.J., Extension Pesticide Properties Database, Oregon State University, Corvallis, 2004.
- Volesky B., Biosorption of heavy metals, CRC Press, Boca Raton, 2000.
- Volesky B., Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy* 71 (2003) 179 – 190.
- Volesky B., Holan Z.R., Biosorption of heavy metals, *Biotechnology progress* 11 (1995) 235 – 250.
- Wang L., Zhang J., Zhao R., Li C., Li Y., Zhang C., Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination* 254 (2010) 68 – 74.
- Wang X.S., Li Z.Z., Tao S.R., Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 721 – 729.
- Waranusantigul P., Pokethitiyook P., Kruatrachue M., Upatham E.S., Kinetics of basic dye (Methylene Blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environmental Pollution* 125 (2003) 385 – 392.
- Water Environment Federation (WEF), Industrial wastewater management treatment, and disposal (3rd Ed.), McGraw-Hill, Alexandria, 2008.
- Weber W.J., Morris J.C., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89(2) (1963) 31 – 60.
- Wiegel S., Aulinger A., Brockmeyer R., Harms H., Löffler J., Reincke H., Schmidt R., Stachel B., von Tumpling W., Wanke A., Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries, *Chemosphere* 57 (2004) 107 – 126.
- Williams P.L., James R.C., Roberts S.M., Environmental and industrial applications (second edition), John Wiley & Sons, Inc., NewYork, 2000.
- Witek-Krowiak A., Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu²⁺ ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process, *Chemical Engineering Journal* 192 (2012) 13 – 20.
- World Health Organization (WHO), Nickel in Drinking-water, 2007.
- Wu F.C., R.L. Tseng, R.S. Juang, Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH, *Journal of Colloid and Interface Science* 283 (2005) 49 – 56.

- Wu L., Melton L.D., Sanguansri L., Augustin M.A., The batch adsorption of the epigallocatechin gallate onto apple pomace, *Food Chemistry* 160 (2014) 260 – 265.
- Xie X., Goodell B., Zhang D., Nagle D.C., Qian Y., Peterson M.L., Jellison J., Characterization of carbons derived from cellulose and lignin and their oxidative behavior, *Bioresource Technology* 100 (2009) 1797 – 1802.
- Yang Y., Chun Y., Sheng G., Huang M., pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon, *Langmuir* 20 (2004) 6736 – 6741.
- Yu J.X., Li B.H., Sun X.M., Yuan J., Chi R.A., Polymer modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue, rhodamine B and basic magenta, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1147 – 1154.
- Zhang X., Zhang P., Wu Z., Zhang L., Zeng G., Zhou C., Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 435(20) (2013) 85 – 90.
- Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R., Presence of therapeutic drugs in the environment, *Lancet* 355 (2000) 1789 – 1790.
- Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R., Reitano G., Bagnati R., Chiabrando C., Pomati F., Rossetti C., Calamari D., Pharmaceuticals in the environment in Italy: causes, occurrence, effects and control, *Environmental Science and Pollution Research* 13 (2006) 15 – 21.
- Zuehlke S., Duennbier U., Heberer T., Determination of polar drugs residues in sewage and surface water applying liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 76 (22) (2004) 6548 – 6554.

9 Biografija

Mr Danijela Bojić je rođena 15. jula 1966. godine u Nišu. Osnovnu i srednju školu je završila u Nišu. Studijsku grupu za hemiju Filozofskog fakulteta Univerziteta u Nišu, upisala je školske 1986/1987. godine. Diplomirala je aprila 1992. godine, sa radom pod nazivom „Sinteza dvokomponentnih stakala na bazi V_2O_5 za tehnologiju staklo-metal spojeva“. Tokom 1998/1999. godine radila je kao pripravnik-volonter na projektima Instituta za hemiju Filozofskog fakulteta u Nišu. Školske 1999/2000. godine upisala je poslediplomske studije na smeru Industrijska hemija, Odseka za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu. Magistarsku tezu pod nazivom „Ispitivanje redukcije nitrata egzogenog porekla u usnoj duplji čoveka“ odbranila je 2005. godine i stekla zvanje magistra hemijskih nauka. Radni odnos na Odseku za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu zasnovala je jula 2001. godine na neodređeno vreme, na radnom mestu stručni saradnik. U periodu 1998-2005. godine bila je angažovana kao istraživač u izradi sledećih projekata, koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije: I3-1791 (*Novi postupak izdvajanja bakra, razlaganja amonijaka i drugih štetnih materijala iz otpadnih elektrolita baznog amonijačnog kompleksa bakra i kiselog bakra(I) i (II) hlorida EI Štampana kola*), 1721 (*Metabolizam nukleinskih kiselina i purinskih nukleotida-značaj u regulaciji ćelijskog ciklusa genskoj terapiji i imunom odgovoru*), 0279 (*Inovacija, monitoring i rekonstrukcija tehničko-tehnološkog sistema za prečišćavanje alkalnih, cijanidnih i kiselih otpadnih voda koje sadrže: Cr, Ni, Cu, Zn, Sn i Cd*), MHT 6725 (*Unapređenje hemijsko-tehnoloških procesa i rekonstrukcija postojećih sistema u proizvodnji audio elektronskih cevi*). Trenutno je angažovana kao istraživač na projekatu TR 34008 (*Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda*, 2011-2015). Mr Danijela Bojić je bila realizator programa popularizacije nauke *Čovekova okolina pod lupom hemije* Centra za promociju nauke Republike Srbije (2011-2012). Član je Srpskog hemijskog društva. Naučne oblasti kandidata su: sorpcioni procesi u prečišćavanju prirodnih i otpadnih voda; unapređeni oksidacioni procesi u prečišćavanju prirodnih i otpadnih voda; prečišćavanje i dezinfekcija prirodnih i otpadnih voda primenom kompozita na bazi mikrolegiranog aluminijuma; metabolizam neorganskih jedinjenja u usnoj duplji čoveka; sinteza i karakterizacija intermedijarnih stakala za vakuumski tesne spojeve: staklo-metal i keramika-metal.

Mr Danijela Bojić je do sada objavila 25 radova u međunarodnim časopisima na SCI listi (5 radova kategorije M21, 4 rada kategorije M22 i 16 radova M23), 3 rada u međunarodnim časopisima van SCI liste, 2 rada u vodećim časopisima nacionalnog značaja (M51), 3 rada u časopisima nacionalnog značaja (M52) i jedan rad u naučnom časopisu, 17 saopštenja štampanih u celini, 16 saopštenja štampanih u izvodu i jedno tehničko rešenje kategorije M83.

10 Bibliografija

Naučni rezultati koji su proistekli iz doktorske disertacije obeleženi su zvezdicoim (*)

1 Odbranjena magistarska teza (M₇₂)

- 1.1 Bojić D. (2005) Ispitivanje redukcije nitrata egzogenog porekla u usnoj duplji čoveka. Magistarska teza, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš, 113.

2 Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M₂₁)

- 2.1 Bojić A., **Bojić D.**, Andjelković T. (2009) Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ from model wastewaters by spontaneous reduction-coagulation process in flow conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 813-819.
- 2.2 Petrović M., Slipper I., Antonijević M., Nikolić G., Mitrović J., **Bojić D.**, Bojić A. (2014) Characterization of the Bi₂O₃ coat based anode prepared by galvanostatic electrodeposition and its use for the electrochemical degradation of Reactive Orange 4, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, DOI: 10.1016/j.jtice.2014.12.010.
- 2.3 Petrović M., Mitrović J., Antonijević M., Matović B., **Bojić D.**, Bojić A. (2015) Synthesis and characterization of new Ti-Bi₂O₃ anode and its use for reactive dye degradation, *Materials Chemistry and Physics*, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.03.030.
- 2.4 Stanković M.N., Krstić N.S., Mitrović J.Z., Najdanović S.M., Petrovića M.M., **Bojić D.V.**, Dimitrijević V.D., Bojić A.L., Biosorption of copper(II) ions by methyl-sulfonated *Lagenaria vulgaris* shell: Kinetic, thermodynamic and desorption studies, *New Journal of Chemistry* (2015) DOI: 10.1039/x0xx00000x.
- 2.5 Kostić M., Mitrović J., Radović M., Đorđević M., Petrović M., **Bojić D.**, Bojić A., Effects of power of ultrasound on removal of Cu(II) ions by xanthated *Lagenaria vulgaris* shell, *Ecological Engineering* 90 (2016) 82 – 86.

3 Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M₂₂)

- 3.1 Bojić A., Purenović M., **Bojić D.**, Anđelković T. (2007) Dehalogenation of trihalomethanes by a microalloyed aluminium composite under flow conditions. *Water SA* 33(2), 297-304.
- 3.2 Kostić M., Radović M., J. Mitrović, Antonijević M., **Bojić D.**, Petrović M., Bojić A. (2013) Using xanthated *Lagenaria vulgaris* shell biosorbent for removal of Pb(II) ions from wastewater, *Journal of the Iranian Chemical Society*, DOI: 10.1007/s13738-013-0326-1.
- 3.3 Stanković M., Krstić N., Slipper I., Mitrović J., Radović M., **Bojić D.**, Bojić A. (2013) Chemically modified *Lagenaria vulgaris* as an biosorbent for the removal of Cu(II) from water, *Australian Journal of Chemistry*, 66(2), 227-236, DOI: 10.1071/CH12422.

- 3.4 ***Bojić D.**, Momčilović M., Milenković D., Mitrović J., Banković P., Velinov N., Nikolić G. (2014) Characterisation of a low cost *Lagenaria vulgaris* based carbon for Ranitidine removal from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 10.1016/j.arabjc.2014.12.018.

4 Rad u međunarodnom časopisu (M₂₃)

- 4.1 Bojić A., Purenović M., **Bojić D.** (2004) Removal of chromium(VI) from water by microalloyed aluminium based composite in flow conditions. *Water SA* 30(3), 353-359.
- 4.2 Veselinović A., Bojić A., Purenović M., Nikolić G., Anđelković T., Dačić S., **Bojić D.** (2010) Investigation of the parametar influences of UV/H₂O₂ process on humic acid degradation, *Hemijska industrija*, 64(4) 265-273.
- 4.3 Mitic-Stojanovic D-L., Zarubica A., Purenovic M., **Bojic D.**, Andjelkovic T., Bojic A. (2011) Biosorption removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions from water by *Lagenaria vulgaris* shell, *Water SA*, 37(3), 303-312.
- 4.4 Mitrović J., Radović M., **Bojić D.**, Anđelković T., Purenović M., Bojić A. (2012) Decolorization of textile azo dye Reactive Orange 16 with UV/H₂O₂ process, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77(4), 465-481, DOI: 10.2298/JSC110216187M.
- 4.5 Radović M., Mitrović J., **Bojić D.**, Kostić M., Ljupković R., Anđelković T., Bojić A. (2012) Effects of operational parameters of process UV radiation/hydrogen peroxide on decolorization of anthraquinone textile dye, *Hemijska industrija*, 66(4), 479-486, DOI:10.2298/HEMIND111108112R.
- 4.6 Mitić-Stojanović D-L., **Bojić D.**, Mitrović J., Anđelković T., Radović M., Bojić A. (2012) Equilibrium and kinetic studies of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) sorption by *Lagenaria vulgaris* shell, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 18(4), 563-576, DOI:10.2298/CICEQ111117032M.
- 4.7 Kostić M., Radović M., Mitrović J., **Bojić D.**, Milenković D., Bojić A. (2012) Application of new biosorbent based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell for the removal of copper(II) from aqueous solutions: effects of operational parameters, *Hemijska industrija*, DOI:10.2298/HEMIND120703097K.
- 4.8 ***Bojić D.**, Randelović M., Zarubica A., Mitrović J., Radović M., Purenović M., Bojić A. (2013) Comparison of new biosorbents based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell, *Desalination and Water Treatment*, 51(34-36), 6871-6881, DOI: 10.1080/19443994.2013.771287.
- 4.9 Mitrović J., Radović M., Anđelković T., **Bojić D.**, Bojić A. (2014) Identification of intermediates and ecotoxicity assessment during the UV/H₂O₂ oxidation of azo dye Reactive Orange 16, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49, 491-502, DOI: 10.1080/10934529.2014.859022.
- 4.10 Petrović M., Mitrović J., Radović M., **Bojić D.**, Kostić M., Ljupković R., Bojić A. (2013) Synthesis of bismuth (III) oxide films based anodes for electrochemical

- degradation of reactive blue 19 and crystal violet, *Hemijska industrija*, 68(5), 585-595, DOI: 10.2298/HEMIND121001084P.
- 4.11 Petrović M., Radović M., Kostić M., Mitrović J., **Bojić D.**, Zarubica A., Bojić A. (2014) A novel biosorbent *Lagenaria vulgaris* shell - ZrO₂ for the removal of textile dye from water, *Water Environment Research*, DOI:10.2175/WERD1400068.1.
- 4.12 Radović M., Mitrović J., **Bojić D.**, Antonijević M., Kostić M., Baošić R., Bojić A. (2014) Effects of system parameters and inorganic salts on the photodecolourisation of textile dye Reactive Blue 19 by UV/H₂O₂ process, *Water SA*, 40(3), 571-577.
- 4.13 Radović M., Mitrović J., Kostić M., **Bojić D.**, Petrović M., Najdanović S., Bojić A. (2014) Comparison of ultraviolet radiation/hydrogen peroxide, fenton and photo-fenton processes for the decolorization of reactive dyes, *Hemijska industrija*, 69(3), DOI:10.2298/HEMIND140905088R.
- 4.14 Marković D., **Bojić D.**, Bojić A.Lj., Nikolić G.S. (2015) The biosorption potential of waste biomass young fruit walnuts for lead ions: Kinetic and equilibrium study, *Hemijska industrija*, 69(3), DOI:10.2298/HEMIND150225030M.
- 4.15 ***Bojić D.**, Goran S. Nikolić, Jelena Z. Mitrović, Miljana D. Radović, Milica M. Petrović, Dragana Z. Marković, Aleksandar Lj. Bojić (2015) Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of Ni(II) ions sorption on sulfuric acid treated *Lagenaria vulgaris* shell, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, DOI:10.2298/CICEQ150318037B.
- 4.16 Kostić M., Slipper I., Antonijević M., Mitrović J., Radović M., **Bojić D.**, Bojić A. (2015) Preparation and characterization of xanthated *Lagenaria vulgaris* shell biosorbent, *Oxidation Communications*, 4(4).

5 Rad u međunarodnom časopisu van SCI liste (M₅₁)

- 5.1 Bojić A, Purenović M, Kocić B, Mihailović D, **Bojić D** (2002) The comparison of aluminium effects and uptake by *Escherichia coli* in different media. *Central European Journal of Public Health* 10(1-2), 66-71.
- 5.2 Bojić A, Purenović M, Kocić B, Perović J, Ursić-Janković J, **Bojić D** (2003) The disinfection of water by microalloyed aluminium based composite. *Central European Journal of Public Health* 11(1), 31-37.
- 5.3 Purenović M, Perović J, Bojić A, Anđelković T, **Bojić D** (2004) Cu and Cd removal from wastewater by microalloyed aluminium based composite. *Environmental Chemistry Letters* 2(2), 59-63.

6 Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M₅₁)

- 6.1 Bojić A, Purenović M, Kocić B, Perović J, Ursić-Janković J, **Bojić D** (2001) The inactivation of *Escherichia coli* by microalloyed aluminium based composite. *Facta Universitatis (Series: physics, chemistry and technology)* 2(3), 115-124.

- 6.2 **Bojić D.**, Bojić A., Perović J. (2004) The effects of dietary nitrate, pH and temperature on nitrate reduction in the human oral cavity. *Facta Universitatis (Series: physics, chemistry and technology)* 3(1), 53-60.

7 Rad u časopisu nacionalnog značaja (M₅₂)

- 7.1 Veselinović A., Bojić A., **Bojić D.**, Anđelković T. (2009) Uticaj huminskih kiselina na fotolizu vodonik-peroksida UV zračenjem, *Kvalitet voda*, 7, 66-69.
- 7.2 Bojić A., Mitić-Stojanović D.-L., Zarubica A., **Bojić D.** (2009) Primena biosorbenta na bazi *Lagenaria vulgaris* u tretmanu vode, *Kvalitet voda*, 7, 72-75.
- 7.3 Veselinović A., Bojić A., Purenović M., **Bojić D.**, Anđelković T. (2009) Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide, *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu*, 19, 220-226.

8 Rad u naučnom časopisu (M₅₃)

- 8.1 *Ljupković R., Mitrović J., Radović M., Kostić M., **Bojić D.**, Mitić-Stojanović D.-L., Bojić A. (2011) Removal Cu(II) ions from water using sulphuric acid treated *Lagenaria vulgaris* shell (Cucurbitaceae), *Biologica Nyssana*, 2(2), 1-5.

9 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M₃₃)

- 9.1 Bojić A., Purenović M., Novaković M., **Bojić D.** (1999) Treatment of waste water from textile industry by a new solid catalytic procedure, *3rd European Meeting on Chemical Industry and Environment*, Krakow-Poland, 1-3. September, Book of Papers, 2:505-512.
- 9.2 Purenović M., Bojić A., **Bojić D.** (2000) The investigation of corrosion characteristic of microalloyed aluminium in aqueous solutions of electrolyte, *5th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Belgrade-Yu, 27-29. September, Proceedings, 255-257.
- 9.3 Purenović M., Perović J., Bojić A., Anđelković T., **Bojić D.** (2003) Copper and cadmium removal from waste water by microalloyed aluminium based composite, *II Regional Symposium Chemistry and The Environment*, Kruševac, Yugoslavia, 18-22. June, Proceedings, 251-252.
- 9.4 Miljana D. Radović, Jelena Z. Mitrović, Ivana S. Kostić, **Danijela V. Bojić**, Branislava D. Kocić, Aleksandar Lj. Bojić (2011) Decolorization of textile dye Reactive Blue 19 with UV/H₂O₂ process, *49th Serbian Chemical Society Meeting*, Kragujevac, Serbia, 13-14 May, Proceedings, 115-117.
- 9.5 **D. Bojić**, D.-L. Mitić-Stojanović, T. Anđelković, B. Kocić, A. Bojić (2011) Biosorptive removal of zinc from aqueous solution, *12th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2011)*, 8 - 10 September, Rhodes island, Greece, Proceedings, 214-221

- 9.6 M. Radović, J. Mitrović, T. Anđelković, **D. Bojić**, A. Lj. Bojić (2011) Decolorization of textile dye reactive blue 19 in water by UV/H₂O₂ process, *12th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2011)*, 8 - 10 September, Rhodes island, Greece, Proceedings, 1547-1553.
- 9.7 M.M. Petrović, J.Z. Mitrović, M.D. Radović, **D.V. Bojić**, R.B. Ljupković, A.Lj. Bojić (2012) Electrochemical degradation of Crystal Violet on Bi₂O₃ anodes, *11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Belgrade, Serbia, 24–28 September, Proceedings, 315–317.
- 9.8 M. M. Kostić, M. D. Radović, J. Z. Mitrović, **D. V. Bojić**, D. Milenković, T. D. Anđelković, A. Lj. Bojić (2012) Biosorption of Cu(II) on xanthated *Lagenaria vulgaris* shell, *11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Belgrade, Serbia, 24–28 September, Proceedings, 624–626.
- 9.9 M. N. Stanković, N. S. Krstić, R. S. Nikolić, **D. V. Bojić**, J. Z. Mitrović, M. D. Radović, A. Lj. Bojić (2012) Removal of Cu(II) from water using methyl-sulfonated *Lagenaria vulgaris* shell, *11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Belgrade, Serbia, 24–28 September, Proceedings, 627–629.
- 9.10 Miloš Kostić, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Radomir Ljupković, Nenad Krstić, **Danijela Bojić**, Aleksandar Bojić (2013) Biosorption of Pb(II) ions using xanthated *Lagenaria vulgaris* shell, *International science conference "Reporting for sustainability"*, Bečići, Montenegro, 07–10. May, Proceedings, 355-358, ISBN: 978-86-7550-070-4
- 9.11 Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Milica Petrović, Maja Stanković, **Danijela Bojić**, Aleksandar Bojić (2013) Decolorization of reactive orange 4 using UV/H₂O₂ oxidation technology, *International science conference "Reporting for sustainability"*, Bečići, Montenegro, 07–10. May, Proceedings, 365-368, ISBN: 978-86-7550-070-4

10 Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M₆₃)

- 10.1 Bojić A., Mitić-Stojanović D.-L., **Bojić D.**, Anđelković T. (2009) Uklanjanje Cu²⁺ jona iz vodenih rastvora biosorbentom na bazi kore *Lagenaria Vulgaris*, "VODA 2009", 38. godišnja konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Zlatibor, 8-10. jun, Zbornik radova, 449-456.
- 10.2 M. Radovic, J. Mitrovic, M. Purenovic, T. Andjelkovic, **D. Bojic**, A. Lj. Bojic (2011) Effect of acetates on degradation of textile dye Reactive blue 19 by ultraviolet light/hydrogen peroxide process, *9th Symposium "Novel technologies and economic development"* (with international participation), 21–22 October, Leskovac, Serbia, Book of Papers, 20, 31–35.
- 10.3 M. Kostic, M. Radovic, D-L. Mitic-Stojanovic, M. Purenovic, **D. Bojic**, A. Bojic, (2011) The application of *Lagenaria vulgaris* biomass xanthate for the adsorption of copper(II) from aqueous solutions, *9th Symposium "Novel technologies and economic*

- development*” (with international participation), 21–22 October, Leskovac, Serbia, Book of Papers, 20, 95–100.
- 10.4 *R. Ljupković, M. Purenovic, **D. Bojić**, T. Anđelković, A. Bojić (2011) Effect of pH on biosorption of Cu(II) ions on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell, *9th symposium “Novel technologies and economic development”* (with international participation), 21–22 October, Leskovac, Serbia, Book of Papers, 20, 101–106.
- 10.5 Nena Velinov, Slobodan Najdanović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, **Danijela Bojić** i Aleksandar Bojić (2012) Uticaj nižih karboksilnih kiselina na degradaciju tekstilne boje UV/H₂O₂ procesom, “VODA 2012”, 41. godišnja konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Divčibare, Srbija, 5. - 7. jun, 327-332.

11 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M₃₄)

- 11.1 Bojić A., Purenović M., Novaković M., Anđelković T., **Bojić D.** (1999) Road traffic as a factor of environmental pollution with heavy metals, *5th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry*, Corfu-Greece, 13-17. April, Book of Abstracts, 215.
- 11.2 Purenović M., Novaković M., Bojić A., **Bojić D.** (2000) Degradation and removal of nitro aromatic compounds from water by composite based on microalloyed aluminium, *2nd International Conference on Chemical Sciences & Industry of the South-East European Countries*, Halkidike-Greece, June 6-9., Book of Abstracts, PO 057.
- 11.3 **Bojić D.**, Bojić A., Purenović M., Kocić B. (2003) Reduction of nitrate to nitrite by microorganisms of the human oral cavity: influence of nitrate concentration and pH. *37th International Conference: Days of Preventive Medicine*, Niš, 24-26. September, Book of Abstracts, 111.
- 11.4 Bojić A., Purenović M., Perović J., Anđelković T., **Bojić D.**, Veselinović A. and Vodičarski M. (2005) Photocatalytic degradation of humic acids in water by UV light. *The Sixth European Meeting on Environmental Chemistry*, Belgrade, Serbia and Montenegro, 6-10 December, Book of Abstracts, 209.
- 11.5 J. Mitrović, M. Radović, T. Anđelković, **D. Bojić**, B. Kocić, A. Bojić (2011) Identification of early step UV/H₂O₂ degradation intermediates of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by direct introduction electrospray ionisation mass spectrometry, *European Conference on Analytical Chemistry (EUROanalysis2011)*, 11.-15. September, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, MS13.
- 11.6 J. Mitrović, M. Radović, **D. Bojić**, D. Milenković, B. Kocić, A. Bojić (2011) Degradation of herbicide clomazone by UV/H₂O₂ process, *European Conference on Analytical Chemistry (EUROanalysis2011)*, 11.-15. September, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, MS14.
- 11.7 Jelena Mitrović Miljana Radović, **Danijela Bojić**, Milica Petrović, Dragan Milenković, Tatjana Anđelković, Aleksandar Bojić (2012) Metamizole degradation in aqueous solution by UV/H₂O₂ process, *50th Serbian Chemical Society Meeting*, Belgrade, Serbia, 14–15 June, Book of Abstracts, 93.

- 11.8 Milica Petrović, Branko Matović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Miloš Kostić, **Danijela Bojić**, Aleksandar Bojić (2013) Electrochemical decolorization of reactive orange 16 dye at Ti/Bi₂O₃ anode, 4th Regional symposium on electrochemistry: South east Europe, Ljubljana, Slovenia, 26 - 30. May, Book of Abstracts, 37, ISBN: 978-961-6104-23-4
- 11.9 M. Stanković, N. Krstić, J. Mitrović, R. Nikolić, M. Radović, **D. Bojić**, A. Bojić (2013) Ultrasound effect on adsorption of Cu(II) on methyl-sulfonated *Lagenaria vulgaris* shell, 15th JCF Fruhjahrssymposium, Berlin, Germany, 6-9. March, Book of Abstracts, 103

12 Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M₆₄)

- 12.1 **Bojić D**, Bojić A, Purenović M, Kocić G (2004) Inhibition of nitrate reduction to nitrite in the human oral cavity by mouthwash solution containing hexetidine. XIV Kongres medicinske biohemije i laboratorijske medicine, Sokobanja, Jun 7-12. 2004., *Yugoslav Medical Biochemistry*, 23(Suppl 3), 168.
- 12.2 Veselinović A., Bojić A., Purenović M., **Bojić D.**, Anđelković T. (2009) Fotodegradacija huminskih kiselina u prisustvu vodonik-peroksida. 8th symposium "Novel technologies and economic development", Leskovac, Serbia, 23-24 October, Book of Abstracts, 110.
- 12.3 M. Petrović, J. Mitrović, M. Radović, M. Kostić, **D. Bojić**, A. Bojić (2013) Effect of current density and H₂O₂ concentration on electrochemical decolorization of dye crystalviolet at Ti/Bi₂O₃ anode, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection "EnviroChem", Vršac, Srbija, Book of Abstracts, 356-357, ISBN: 978-86-7132-052-8
- 12.4 Miloš Kostić, Jelena Mitrović, Radomir Ljupković, Maja Stanković, **Danijela Bojić**, Aleksandar Bojić (2013) Biosorption of Cr(III) ions by xanthated *Lagenaria vulgaris* shell, 10th symposium "Novel technologies and economic development", Leskovac, Serbia, 22–23 October, Book of Abstracts, 152
- 12.5 Nena Velinov, Slobodan Najdanović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Miloš Kostić, **Danijela Bojić**, Aleksandar Bojić (2015) Effect of initial pH on the removal of DBS from water by *Lagenaria vulgaris* shell-Al₂O₃ biosorbent, 7th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2015, Palić, Serbia, 09-12. June 2015., 381-382. ISBN: 978-86-7132-058-0
- 12.6 Nikolić S.Goran, Marković Dragana, **Bojić Danijela**, Bojić Aleksandar, A new biosorbent based on quaternary ammonium modified *Lagenaria vulgaris* shells, XI Symposium „Novel technologies and economic development“, Faculty of Technology, Book of Abstracts, Leskovac, 23-24. october 2015., CHE-18, p. 140. ISBN 978-86-89429-12-1.
- 12.7 Slobodan Najdanović, Nena Velinov, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Milica Petrović, **Danijela Bojić**, Aleksandar Bojić (2015) Synthesis of photocatalyst bismuth-citrate with sol-gel process for photocatalytic decolorization of textile dye RB19, 7th

Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2015, Palić, Serbia, 09-12. June 2015., 389-390. ISBN: 978-86-7132-058-0.

13 Tehničko rešenje - Novi tehnološki postupak (M₈₃)

- 13.1 ***Danijela Bojić**, Aleksandar Bojić, Dragana Marković, Goran Nikolić (2016) Postupak uklanjanja ranitidina i njegovih metabolita iz komunalnih i otpadnih voda farmaceutske industrije aktivnim ugljem na bazi kore *Lagenaria vulgaris*, Ev. br. 04-249/1 od 17.02.2016. Tehnološki fakultet, Leskovac (Rešenje usvojeno na NNV 22.02.2016.)

11 Izjave autora



Универзитет у Нишу

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом:

Развој и примена еко-сорбента на бази модификоване мгно-целулозне биомасе

која је одбрањена на Технолошком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивала на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредила ауторска права, нити злоупотребила интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 09.03.2016.

Аутор дисертације: мр Данијела В. Бојић

Потпис аутора дисертације:

Данијела Војић



Универзитет у Нишу

ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Име и презиме аутора: мр Данијела В. БојићНаслов дисертације: Развој и примена еко-сорбента на бази модификоване лигно-целулозне биомасеМентор: Проф. др Јоран Николит

Изјављујем да је штампани облик моје докторске дисертације истоветан електронском облику, који сам предала за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**.

У Нишу, 09.03.2016.

Потпис аутора дисертације:

Danijela Bojić



Универзитет у Нишу

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да, у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

Развој и примена еко-сорбента на бази модификоване мичо-целулозне биомасе

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да подвучете само једну од шест понуђених лиценци; опис лиценци дат је у Упутству).

У Нишу, 09.03.2016.

Аутор дисертације:

мр Данјела В. Бојић

Потпис аутора дисертације:

Данјела Бојић