

Dragana Marković-Nikolić¹,
Goran S. Nikolić^{2*}

¹Visoka tehnološko umetnička strukovna škola, Leskovac, Srbija,

²Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu, Leskovac, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:631.461.3

doi: 10.5937/ZasMat1704530M



Zastita Materijala 58 (4)

530 - 540 (2017)

Sorpcija nitrata pomoću modifikovane biomase *lagenaria vulgaris*: kinetička i ravnotežna ispitivanja

IZVOD

U cilju prevencije pojave eutrofikacije analizirana je efikasnost novog alternativnog sorbenta na bazi hemijski modifikovane kore *Lagenaria vulgaris* za uklanjanje nitrata iz vodenih rastvora. Sorpcioni eksperimenti su vršeni iz vodenih rastvora različitih početnih koncentracija nitrata ($2 - 100 \text{ mg N dm}^{-3}$), sa dozom sorbenta od 2 g dm^{-3} , pri optimalno utvrđenim uslovima. Za predviđanje mehanizma sorpcije nitrata i procenu karakterističnih sorpcionih parametara primenjena su kinetička i ravnotežna ispitivanja. Modelovanje eksperimentalno dobijenih rezultata u ravnoteži vršeno je pomoću sorpcionih izoterma, tipičnih za definisanje ravnoteže sorpcije u sistemu tečno-čvrsto (Langmuir-ova, Freundlich-ova i Temkin-ova izoterma). Najbolje slaganje podataka postignuto je pomoću Langmuir-ovog modela ($R^2 = 0,994$), koji predviđa maksimalni sorpcioni kapacitet sorbenta od $16,67 \text{ mg N g}^{-1}$. Za kinetička ispitivanja procesa sorpcije primenjeni su Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, Ho-ov model pseudo-drugog reda i Weber-Morris-ov model unutarčestične difuzije. Proces sorpcije nitrata pomoću modifikovane biomase *Lagenaria vulgaris* najbolje opisuje kinetički model pseudo-drugog reda. Multilinearan Weber-Morris-ov model sugerise da mehanizam površinske fizisorpcije, pored unutarčestične difuzije, kontroliše ukupnu brzinu procesa.

Ključne reči: *lagenaria vulgaris*, biomasa, sorpcija, nitrati, kinetika, ravnoteža

1. UVOD

Brojne aktivnosti u industrijama, poljoprivredi i domaćinstvima dovode do stvaranja velike količine otpadnih voda, sa visokim koncentracijama zagađujućih materija [1]. Generisanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda, zagađenih organskim i neorganskim polutantima, postaje sve veći problem današnjeg modernog društva. Visoke koncentracije nitrata i fosfata u otpadnim vodama utiču na prekomerni rast fitoplanktona, što dovodi do cvetanja jezera, tj. pojavu eutrofikacije [2]. Kod ljudi, povećana koncentracija nitrata u vodi za piće uzrokuje indukciju methemoglobinemije ("sindrom plavog deteta"), što je naročito izraženo kod odojčadi [3]. Takođe, kada dospeju u organizam, nitrati se redukuju do nitrita, koji u reakciji sa aminima dovode do stvaranja potencijalno kancerogenih nitrozamina [4]. S tim u vezi, preporuka Svetske Zdravstvene Organizacije za gornju granicu koncentracije nitrata u vodi za piće je 50 mg dm^{-3} , tj. 11 mg N dm^{-3} [5].

*Autor za korespondenciju: Goran S. Nikolić

E-mail: goranchem_yu@yahoo.com

Rad primljen: 11. 08. 2017.

Rad prihvaćen: 29. 08. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Radi smanjenja rizika po životnu sredinu i ljudsko zdravlje neophodno je uklanjanje štetnih anjonskih vrsta (nitrati, sulfati, fosfati, arsenati, hromati), kao i teških metala iz otpadnih voda. Za uklanjanje nitrata iz vode je razvijen i opisan širi spektar metoda, od kojih se najčešće primenjuju: jonska izmena [6, 7], reverzna osmoza [8], adsorpcija [9], elektrodijaliza i denitrifikacija [10,11]. Međutim, ove trenutno dostupne metode za uklanjanje nitrata, pored svojih individualnih prednosti, imaju izvesna tehnološko-ekonomska ograničenja. Ograničenja se odnose na zahteve predtretmana vode, visokih operativnih troškova, manje efikasnosti, stvaranja nusproizvoda i koncentrovanih tokova otpada, koji predstavljaju novi problem odlaganja zbog visokog sadržaja soli [11].

Zbog svojih prednosti, kao što su jednostavnost upotrebe i efikasnost uklanjanja raznih polutanata, adsorpcija aktivnim ugljem je postala jedan od često primenjivanih tretmana otpadnih voda. Međutim, zbog visokih troškova dobijanja i složenosti procesa regeneracije, kojim nastaju sekundarna zagađenja, primena aktivnog uglja je danas ograničena. Da bi se prevazišli nedostaci ovog tipa sorbenta, rađena su brojna istraživanja koja su pokazala da se alternativno u ove svrhe mogu iskoristiti razne agro-industrijske otpadne biomase, tzv. "low cost" materijali [12]. Osim nativne biomase, od značaj-

nog interesa za ove svrhe su sorbenti koji se mogu dobiti kroz niz jednostavnih fizičkih i hemijskih modifikacija otpadnih biomasa [13]. Novi alternativni sorbenti različitih anjonskih vrsta na bazi biomase postali su sve više predmet naučnih istraživanja, obzirom da biomase zbog svojih jedinstvenih osobina (adsorptivnost, biokompatibilnost, biodegradabilnost i hidrofilnost) predstavljaju funkcionalni ekološki materijal [14,15].

Ligno-celulozna biomasa kore tikve sudovnjače *Lagenaria vulgaris* (LV) predstavlja dragoceni agrotropad za ove svrhe. Nativna ili hemijski aktivirana kora LV je uglavnom ispitivana za direktnu sorpciju raznih katjonskih polutanata iz vodenih rastvora, kao što su toksični metali [16], boje [17], herbicidi i farmaceutske supstance [18]. Međutim, LV do sada nije istraživana kao sorbent anjonskih polutanata. Makroporozna i strukturna svojstva, kao i sadržaj različitih kiseoničnih funkcionalnih grupa, predstavljaju dobru platformu za unapređenje postojećih sorpcionih karakteristika LV sorbenta. Hemijska modifikacija biomase kore LV kvaternernim amonijum reagensom omogućila je dobijanje potencijalnog sorbenta za uklanjanje polutanata anjonskog tipa iz kontaminiranih voda. Predmet ovog rada su kinetička i ravnotežna ispitivanja procesa sorpcije nitrata pomoću sorbenta na bazi hemijski modifikovane ligno-celulozne biomase kore *Lagenaria vulgaris* (MBLV). Cilj ravnotežnih ispitivanja je definisanje stanja površine sorbenta, sorpcionog kapaciteta i prirode sorpcionog procesa. Kinetička ispitivanja su imala za cilj definisanje mehanizma i brzine sorpcije nitrata.

2. MATERIJALI I METODE

2.1 Priprema sorbenta

Svi korišćeni reagensi su analitičke čistoće (Merck, Germany). Za eksperiment je korišćen sorbent, dobijen hemijskom modifikacijom LV kore pomoću N-(3-hlor-2-hidroksipropil)trimetilamonijum hlorid reagensa (CHMAC). U tom smislu, 3 g pripremljene LV kore suspendovano je u 15 cm³ NaOH (5M), uz mešanje tokom 30 minuta, na sobnoj temperaturi. Modifikacija aktivirane biomase vršena je dodavanjem 15 cm³ CHMAC reagensa (60%) u reakcioni sud (specifičan trogri balon sa duplim zidovima). Reakcija kvaternizovanja ligno-celulozne biomase nastavljena je uz kondenzator na 80 °C, tokom narednih 14 sati uz konstantno mešanje (150 rpm). Dobijena smeša je suspendovana u 1,5 dm³ demineralizovane vode, a potom podešena pH vrednost suspenzije na 2 dodavanjem HCl (5M), radi dobijanja hloridne forme katjonskog sorbenta. Posle filtriranja, dobijeni proizvod je ispiran demineralizovanom vodom i sušen na 60 °C do konstantne mase. Tako pripremljen katjonski sorbent, okarakterisan pomoću elementne analize, FTIR i SEM-EDX metode [19], korišćen je za kinetička i ravnotežna ispitivanja procesa sorpcije nitrata. MBLV sorbent karakteriše pH_{PZC} 7,04 i visok

sadržaj dodatih kvaternernih amonijum grupa (1,39 mmol N g⁻¹), koji predstavljaju aktivne centre na površini biosorbenta za sorpciju nitratnih anjona [19].

2.2 Priprema rastvora sorbata

Početni rastvor nitrata (100 µg N cm⁻³) pripremljen je rastvaranjem 0,0722 g KNO₃ analitičke čistoće (Merck, Germany) u 100 cm³ demineralizovane vode (18 MΩ). Standardni rastvori za izradu kalibracionog dijagrama (< 10 mg N dm⁻³), kao i radni rastvori za sorpciju nitrata (2–100 mg N dm⁻³), pripremljeni su daljim razblaživanjem početnog rastvora do željene koncentracije.

2.3 Sorpcioni eksperiment

U šest polietilenskih čaša odmereno je po 0,1 g MBLV sorbenta i dodato po 50 cm³ rastvora nitrata različitih koncentracija (2 - 100 mg N dm⁻³). Sorpcioni eksperimenti su izvođeni pri optimalnim uslovima: doza sorbenta 2 gdm⁻³, temperatura 20±1 °C, pri konstantnom pH (6,5) uz mešanje (150 rpm), tokom 60 minuta, utvrđenih preliminarnim ispitivanjima [19]. Nakon određenog vremena, uzorkovani su alikvoti od 2 cm³ i filtrirani kroz 0,45 µm filter. Alikvotima je dodavan po 1 cm³ HCl (1M) pre merenja apsorpcije na UV-VIS spektrofotometru (Cary-100 Conc., Varian). Koncentracija nitrata (izražena kao N-NO₃) određivana je iz kalibracionog dijagrama na 220 nm, po standardnoj 4500-NO₃ metodi [20]. Imajući u vidu da neke rastvorne organske supstance mogu uticati na vrednost apsorpcije [21], merenja su izvođena na dve talasne dužine (220 i 275 nm) radi korigovanja sadržaja nitrata. Količina sorbovanih nitrata (mg N g⁻¹) izračunata je iz sledeće jednačine [22]:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

gde su:

C_0 – početna koncentracija nitrata (mg dm⁻³), C_t – koncentracija nitrata u vremenu t (mg dm⁻³), V – zapremina sorbata (dm³), m – masa sorbenta (g).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Ravnoteža sorpcije nitrata

Za analizu sorpcionih procesa u ravnoteži najčešće se primenjuju Langmuir-ova, Freundlich-ova, Temkin-ova, Brunauer Emmet Teller-ova (BET), Dubinin-ova izoterma i druge [23]. Prve tri izoterme su uveliko zastupljene u interpretaciji fizičke i hemijske sorpcije u sistemu čvrsto-tečno, dok se BET i Dubinin-ova izoterma uglavnom koriste pri opisivanju adsorpcije gasova i para na poroznim ugljeničnim materijalima [24]. Iz tog razloga, za analizu sorpcionih ravnotežnih podataka dobijenih za različite početne koncentracije nitrata (2 - 100 mg N dm⁻³), u ovom radu su korišćene Langmuir-ova, Freundlich-ova i Temkin-ova izoterma. Karakteris-

tični sorpcioni parametri ovih modela, razvijeni tada) pomoću OriginPro 8.0 softvera (OriginLab Corporation, USA), prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Parametri sorpcionih izoterma i detriminacioni koeficijenti za sorpciju nitrata na MBLV

Table 1. The isotherm parameters and detrimination coefficients for the nitrate sorption onto MBLV

Izoterma	Parametri			R^2
Langmuir	q_m	(mg g ⁻¹)	16,666	0,994
	K_L	(dm ³ mg ⁻¹)	0,226	
Freundlich	K_F	(mg g ⁻¹) mg dm ^{-31/n}	2,983	0,979
	$1/n$		0,445	
	n_F		2,247	
Temkin	K_T		6,945	0,963
	b_T	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	1001,78	
	$1/b_T$		9,982·10 ⁻⁴	

3.1.1 Langmuir-ova izoterma

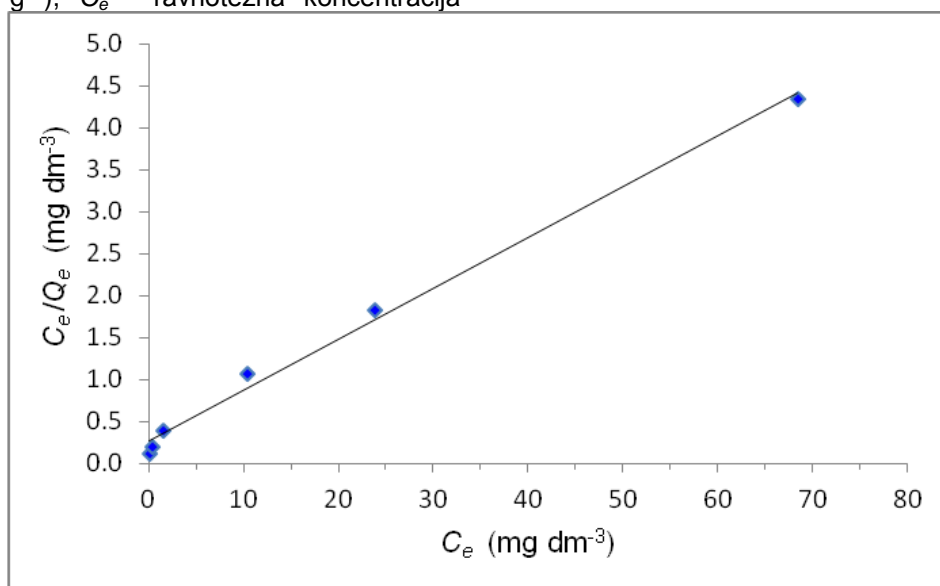
Langmuir-ova sorpciona izoterma opisuje sorpciju na ravnoj i homogenoj površini sorbenta, kada su interakcije između čestica sorbata zanemarljive [25]. Zasnovana je na pretpostavci da na površini sorbenta postoji tačno definisan broj lokalizovanih sorpcionih centara, koji su energetski identični, pri čemu svaki sorpcioni centar može vezati samo jednu česticu, tj. dolazi do formiranja monosloja. Linearni oblik Langmuir-ovog sorpcionog modela predstavljen je jednačinom:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (2)$$

gde su: q_e - kapacitet sorpcije MBLV u stanju ravnoteže (mg g⁻¹), q_{max} - maksimalni sorpcioni kapacitet MBLV sorbenta pri potpunom monosloju nitrata (mg g⁻¹), C_e - ravnotežna koncentracija

nitrata u rastvoru (mg dm⁻³), K_L – Langmuir-ova sorpciona ravnotežna konstanta (dm³ mg⁻¹) koja se odnosi na energiju sorpcije.

Grafički prikaz slaganja ravnotežnih eksperimentalnih podataka sa Langmuir-ovim modelom izoterme predstavljen je na slici 1. Visoka vrednost koeficijenta determinacije ($R^2 = 0,994$) ukazuje na dobro slaganje Langmuir-ovog modela sa eksperimentalnim rezultatima. Langmuir-ova izoterma pokazuje linearnu zavisnost, a vrednosti q_{max} i K_L izračunate su iz nagiba i odsečka (tabela 1). Maksimalni sorpcioni monoslojni kapacitet MBLV (q_{max}) iznosi 16,67 mg g⁻¹, što je u dobrom slaganju sa eksperimentalno dobijenom vrednošću (15,76 mg g⁻¹) pri ravnotežnom vremenu od 30 min. Vrednost Langmuir-ove sorpcione ravnotežne konstante (K_L) je 0,226 dm³ mg⁻¹ što sugerise visok afinitet biosorbenta za nitrata.



Slika 1. Langmuir-ova sorpciona izoterma za sorpciju nitrata
Figure 1. Langmuir's sorption isotherm for the nitrate sorption

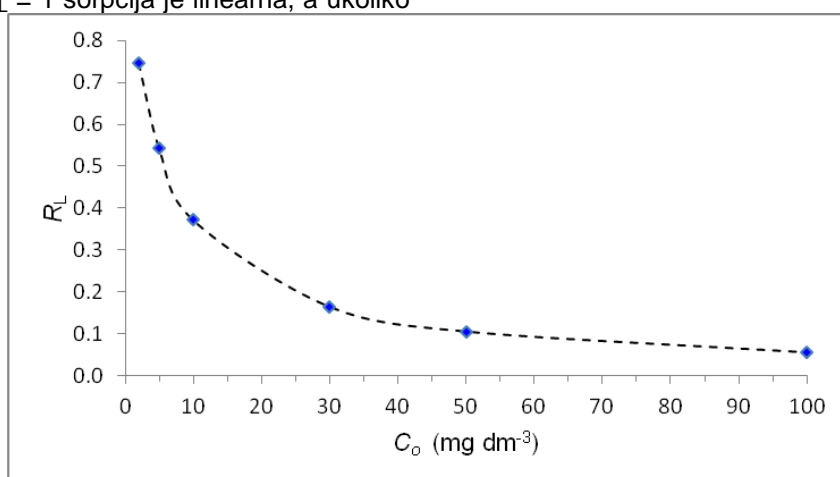
Jednu od značajnijih karakteristika Langmuir-ove izoterme predstavlja i bezdimenzioni faktor razdvajanja (R_L), tzv. separacioni faktor, koji se izražava sledećom jednačinom:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

gde je K_L – Langmuir-ova sorpciona ravnotežna konstanta ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$), a C_0 – početna koncentracija nitrata u rastvoru (mg dm^{-3}).

Vrednost konstante R_L određuje oblik izoterme. Ukoliko je vrednost $R_L > 1$ sorpcija je nefavorizovana, kada je $R_L = 1$ sorpcija je linearna, a ukoliko

se vrednost R_L nalazi između 0 i 1 radi se o favorizovanom procesu. Za slučaj $R_L = 0$ karakteristična je ireverzibilna sorpcija [26]. Kostruisanjem grafika $R_L = f(C_0)$ za ispitivani opseg početnih koncentracija nitrata ($2 - 100 \text{ mg dm}^{-3}$) dobijen je oblik izoterme koji potvrđuje povoljnost biosorpcije nitrata (slika 2). Obzirom da se vrednosti faktora separacije (0,056 - 0,747) kreću u opsegu $0 < R_L < 1$ može se zaključiti da je sorpcija nitrata pomoću MBLV favorizovan proces, pri čemu se spontanost povećava sa porastom početne koncentracije nitrata.

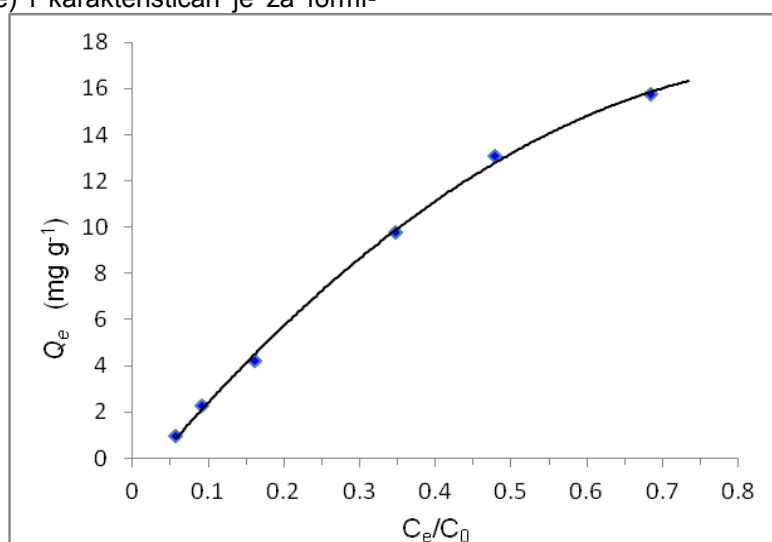


Slika 2. Langmuir-ov bezdimenzioni faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije nitrata

Figure 2. Langmuir's non-dimensional separation factor in the function of initial nitrate concentration

Ukoliko se ravnotežni podaci sorpcije nitrata na MBLV predstave grafički, slika 3, pomoću sorpcione izoterme $Q_e = f(C_e/C_0)$, može se uočiti da oblik izoterme odgovara tipu A (Langmuir-ov model monoslojne sorpcije) i karakterističan je za formi-

ranje slabih veza između sorbenta i sorbata [27]. Ovo je slučaj fizičke sorpcije koja nastaje kao posledica vezivanja sorbata disperzionim ili vodoničnim vezama.



Slika 3. Sorpciona izoterma za nitrate na MBLV

Figure 3. The sorption isotherm for nitrate onto MBLV

3.1.2 Freundlich-ova izoterma

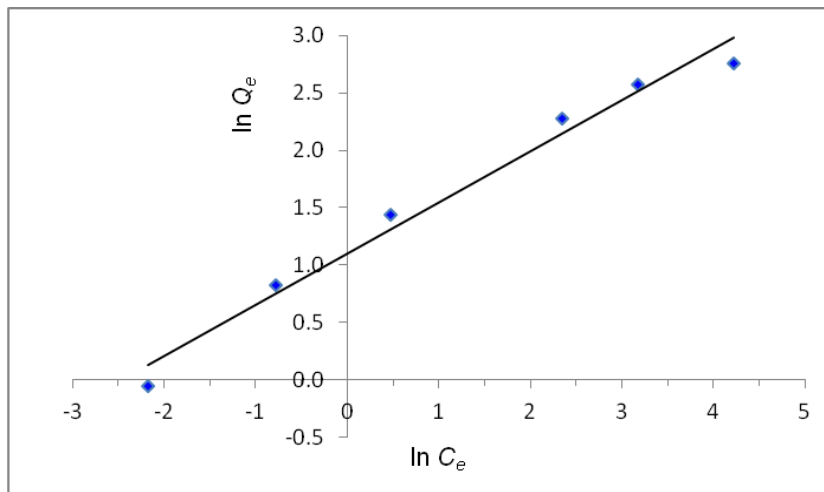
Freundlich-ova sorpciona izoterma se primenjuje za sorpciju na energetski nehomogenim čvrstim površinama sa interakcijom između sorbovanih molekula, dok toplota sorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine sorbenta sorbatom [28]. Ovaj model dobro opisuje višeslojnu sorpciju i pokazuje da se sorpciona energija smanjuje prilikom komplektiranja sorpcionih centara sorbenta. Linearni oblik Freundlich-ovog sorpcionog modela predstavljen je jednačinom:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (4)$$

gde su:

K_F ($\text{mg g}^{-1})(\text{mg dm}^{-3})^{1/n}$ i n_F - specifične Freundlich-ove konstante, koje se odnose na kapacitet sorpcije i intenzitet sorpcije, respektivno; $1/n_F$ je Freundlich-ov eksponent, koji je srazmeran intenzitetu sorpcije i varira sa heterogenošću površine [29].

Grafički prikaz slaganja ravnotežnih eksperimentalnih podataka sa Freundlich-ovim modelom izoterme predstavljen je na slici 4. Freundlich-ova izoterma pokazuje linearnu zavisnost, a vrednosti K_F i n_F izračunate su iz odsečka i nagiba (tabela 1). Na osnovu dobijene vrednosti Freundlich-ove konstante K_F ($2,983 (\text{mg g}^{-1})(\text{mg dm}^{-3})^{1/n}$), pomoću jednačine (4) izračunat je ravnotežni sorpcioni kapacitet MBLV, koji iznosi $19,57 \text{ mg g}^{-1}$. Ova vrednost značajno odstupa od eksperimentalno dobijene vrednosti ($15,76 \text{ mg g}^{-1}$) u ravnoteži tokom 30 min. Takođe, niža vrednost koeficijenta determinacije (0,979) ukazuje da nije postignuto dobro slaganje primenjene izoterme sa eksperimentalnim rezultatima. Obzirom da se vrednost parametra n_F (2,247) nalazi u opsegu od 1 do 10, može se pretpostaviti da se u ovom slučaju radi o favorizovanoj sorpciji nitrata na MBLV [30]. Ova vrednost Freundlich-ove konstante, koja se odnosi na intenzitet sorpcije i specifična je za ispitivani sistem, ukazuje na spontano odvijanja procesa sorpcije usled velikog afiniteta sorbenta za nitrata.



Slika 4. Freundlich-ova sorpciona izoterma za sorpciju nitrata

Figure 4. Freundlich's sorption isotherm for the nitrate sorption

3.1.3 Temkin-ova izoterma

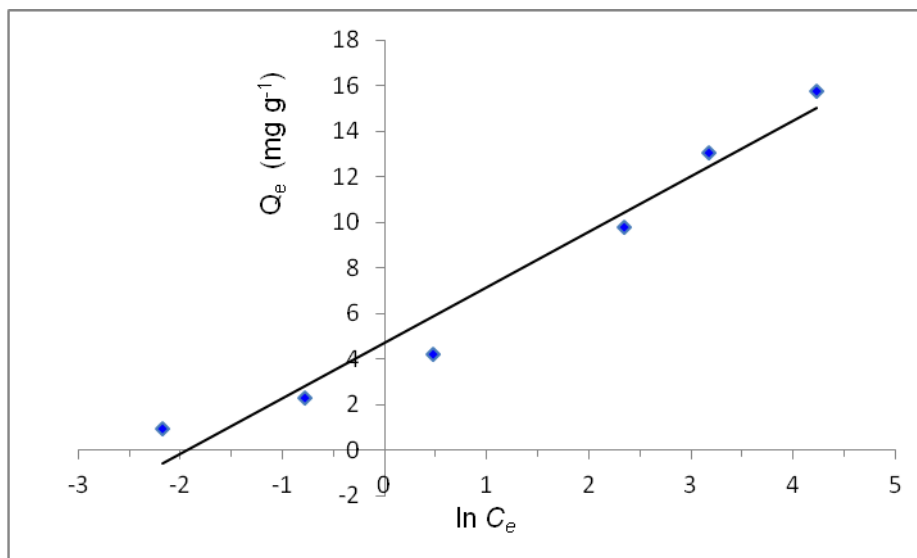
Prema Temkin-ovom sorpcionom modelu, površina sorbenta sastoji se od centara sa različitim vrednostima energije sorpcije, a toplota sorpcije svih molekula na površini sorbenta opada linearno sa pokrivenošću površine [31]. Po ovom modelu, centri sa vrlo velikim energijama sorpcije moraju se potpuno popuniti već pri vrlo niskim koncentracijama supstance u rastvoru, te su za zavisnost sorpcije od koncentracije odgovorni centri sa niskim energijama [32]. Linearni oblik Temkin-ovog sorpcionog modela predstavljen je jednačinom:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (5)$$

gde je:

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

Grafički prikaz slaganja ravnotežnih eksperimentalnih podataka sa Temkin-ovim modelom izoterme predstavljen je na slici 5. Iz odsečka i nagiba linearne zavisnosti određene su vrednosti konstanti b_T i K_T (tabela 1). Ravnotežni sorpcioni kapacitet izračunat na osnovu dobijenih vrednosti pomenutih konstanti značajno odstupa od eksperimentalno dobijene vrednosti (34,74%), što potvrđuje i vrednost koeficijenta determinacije (0,963). Vrednost parametra b_T ($1,001 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ukazuje na izraženu jonsku interakciju između nitrata i kvaternernih $-\text{NR}_3^+$ grupa sorbenta, odnosno na dominantnost jonske izmene kao mehanizma vezivanja nitrata.



Slika 5. Temkin-ova sorpciona izoterma za sorpciju nitrata

Figure 5. Temkin's sorption isotherm for the nitrate sorption

Na osnovu kriterijuma vrednosti determinacionih koeficijenata, kao i slaganja izračunatih i eksperimentalno određenih vrednosti parametara sorpcionog kapaciteta, može se zaključiti da je Langmuir-ov model najpogodniji za opisivanje sorpcije nitrata na MBLV u poređenju sa drugim primenjenim modelima. Dobijeni rezultati i konstatacije su u skladu sa rezultatima sličnih istraživanja objavljenim u [15].

3.2. Kinetika sorpcije nitrata

Sorpcioni kinetički modeli se koriste za analizu eksperimentalno dobijenih rezultata u cilju određivanja mehanizma sorpcije i koraka koji određuje brzinu procesa. U ovom radu su analizirani najčešće korišćeni kinetički modeli za opisivanje procesa sorpcije, kao što su: Lagergren-ov model pseudo-prvog reda i Ho-ov model pseudo-drugog reda. Osim toga, za predviđanje mehanizma sorpcije i procenu limitirajućih faktora brzine korišćen je Weber-Morris-ov model unutarčestične difuzije. Kinetika sorpcije nitrata na MBLV proučavana je u periodu od 60 min, pri početnim koncentracijama nitrata 2, 5, 10, 30, 50 i 100 mg N dm⁻³, sa dozom MBLV sorbenta od 2 g dm⁻³, na temperaturi od 20 ± 1 °C, uz konstantno mešanje od 150 rpm, pri pH 6,5.

3.2.1. Modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda

Model pseudo-prvog reda najbolje opisuje rane faze sorpcionih procesa, dok se kod većih opterećenja površine sorbenta pokazao neprimenljivim. Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, nakon

integraljenja i linearizacije, izražava se sledećom jednačinom [33]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

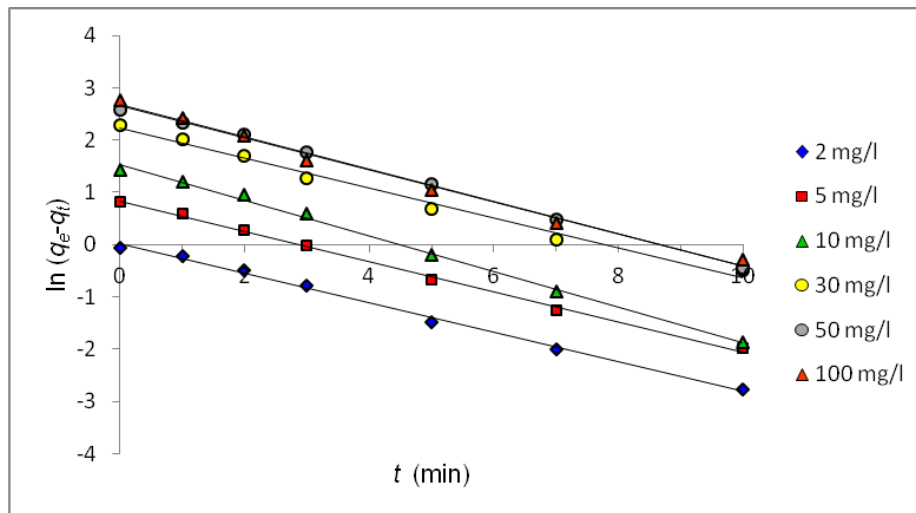
gde je: q_e - količina sorbovanih nitrata u stanju ravnoteže (mg g⁻¹), q_t - količina sorbovanih nitrata u vremenu t (mg g⁻¹), k_1 - konstanta brzine sorpcije pseudo-prvog reda (min⁻¹). Grafički prikaz slaganja eksperimentalno dobijenih podataka sa modelom pseudo-prvog reda, za ispitivani opseg početnih koncentracija nitrata (2 – 100 mg dm⁻³), predstavljen je na slici 6.

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 [34]. Linearni oblik Ho-ovog modela se može predstaviti sledećom jednačinom:

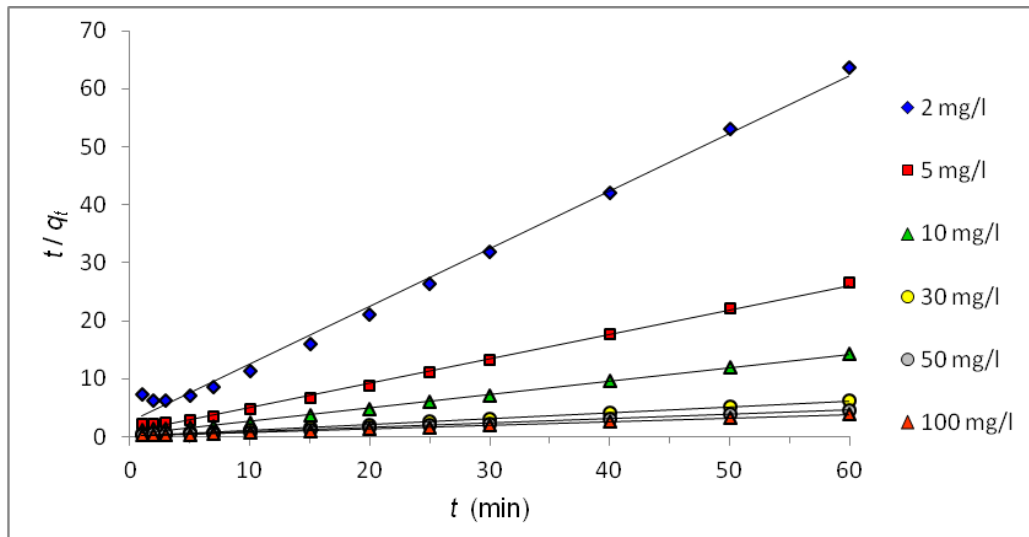
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

gde je: k_2 - konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda (g mg⁻¹ min⁻¹). Ravnotežni sorpcioni kapacitet (q_e) i konstanta k_2 određuju se iz nagiba i odsečka prave $t/q_t = f(t)$. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno dobijenih podataka sa modelom pseudo-drugog reda, za ispitivani opseg početnih koncentracija nitrata (2 – 100 mg dm⁻³), predstavljen je na slici 7.

Karakteristični parametri primenjenih kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, izračunati prema odgovarajućim funkcionalnim zavisnostima primenom softverskog paketa OriginPro 8.0, prikazani su u tabeli 2.



Slika 6. Kinetički model pseudo-prvog reda u linearnom obliku za sorpciju nitrata
Figure 6. The kinetic pseudo-first order model in a linear form for the nitrate sorption



Slika 7. Kinetički model pseudo-drugog reda u linearnom obliku za biosorpciju nitrata
Figure 7. The kinetic pseudo-second order model in a linear form for the nitrate sorption

Tabela 2. Kinetički paramteri modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za sorpciju nitrata pomoću MBLV

Table 2. Kinetic parameters of the pseudo-first and pseudo-second order models for the nitrate sorption by MBLV

Model	Parametar	Početna koncentracija rastvora nitrata (mg dm^{-3})					
		2	5	10	30	50	100
pseudo I red	q_e eksp. (mg g^{-1})	0,94	2,27	4,19	9,78	13,06	15,76
	q_e izrač. (mg g^{-1})	1,02	2,32	4,67	9,24	14,19	14,49
	k_1 (min^{-1})	0,283	0,289	0,341	0,287	0,307	0,309
	R^2	0,996	0,997	0,996	0,998	0,997	0,991
pseudo II red	q_e izrač. (mg g^{-1})	1,01	2,38	4,41	10,20	13,69	16,39
	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,369	0,209	0,116	0,058	0,035	0,044
	R^2	0,994	0,997	0,997	0,998	0,997	0,998

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 2 može se zaključiti da koeficijenti determinacije (R^2) imaju relativno visoke vrednosti za oba kinetička modela (0,991 – 0,998), u celokupnom opsegu ispitivanih početnih koncentracija nitrata (2 – 100 mg N dm⁻³). Izračunate vrednosti sorpcionog kapaciteta ($q_{izrač.}$) su relativno približne eksperimentalnim rezultatima ($q_{eksp.}$) kod oba primenjena modela. Međutim, Lagergren-ov model pseudo-prvog reda pokazuje linearnu zavisnost samo u toku prvih 10 minuta. Nakon tog perioda, odnosno pri višim početnim koncentracijama nitrata, primećeno je odstupanje linearnosti modela. Uzrok ovome je, najverovatnije, pojava da pri niskim koncentracijama nitrata odlučujuću ulogu u kinetici sorpcionog procesa igra veliki broj slobodnih centara za vezivanje na površini MBLV, kao i mala konkurencija između čestica sorbata. Pri ovim uslovima, sorpcioni proces ne zavisi od koncentracije nitrata, već samo od broja slobodnih centara, što je u skladu sa teorijskim principima modela pseudo-prvog reda.

Za razliku od Lagergren-ovog kinetičkog modela, Ho-ov kinetički model pseudo-drugog reda pokazuje linearnu zavisnost u celokupnom ispitivanim periodu od 60 min, za sve ispitivane početne koncentracije nitrata. Vrednost konstante brzine pseudo-drugog reda opada u opsegu od 0,369 do 0,044 što je posledica značajnog povećanja međusobne konkurencije molekula nitrata za konstantan broj aktivnih centara. Na osnovu Ho-ovog kinetičkog modela zaključuje se da je sorpcioni proces pretežno pod kontrolom reakcije vezivanja molekula sorbata na čvrstoj površini. Pritom se može pretpostaviti da je vezivanje nitrata uglavnom bazi-

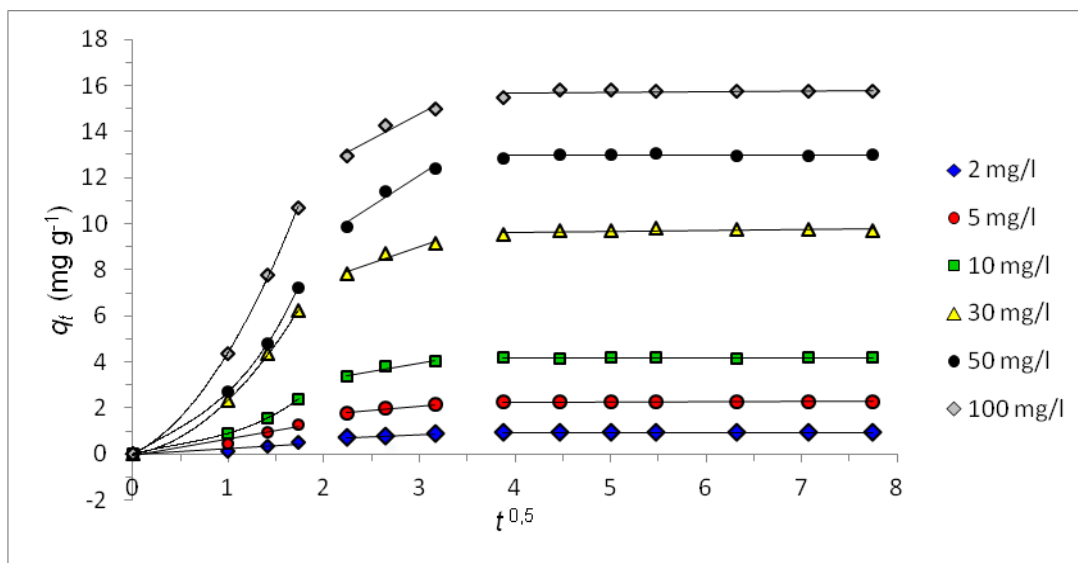
rano na fizičkoj sorpciji (međumolekulska privlačenja, vodonične veze). Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima sličnih istraživanja vezanih za sorpciju nitrata pomoću različitih modifikovanih biomasa [35,36].

3.2.3 Model unutarčestične difuzije

Weber-Morris-ov model unutarčestične difuzije predstavlja veoma uprošćen model, obzirom da se čestice sorbenta posmatraju kao amorfne i homogene sfere, a prenos mase modeluje kao difuzija sorbata kroz ove čvrste sfere [37]. Model je zasnovan na drugom Fikovom zakonu, sa pretpostavkom da je koeficijent difuzije kroz sfernu česticu u svim tačkama čestice konstantan. Jednačina koja opisuje ovaj model je:

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (8)$$

gde je k_{id} konstanta brzine difuzije unutar čestice (mg g⁻¹ min^{-1/2}), a konstanta C odsečak linearne zavisnosti $q_t = f(t^{1/2})$ koji pruža uvid u debljinu graničnog sloja. Veća vrednost konstante C ukazuje na veći efekat graničnog sloja, odnosno veći uticaj površinske sorpcije u kontrolisanju brzine procesa. Sorpcioni proces se pokorava modelu unutarčestične difuzije u slučaju kada je zavisnost $q_t = f(t^{1/2})$ linearna i kada prava prolazi kroz koordinatni početak. U svim drugim slučajevima unutarčestična difuzija nije jedini proces koji određuje brzinu, već su od značaja difuzija kroz granični sloj ili sorpcija na površini [38]. Grafički prikaz slaganja eksperimentalnih podataka sa modelom unutarčestične difuzije, za ispitivani opseg početnih koncentracija nitrata, predstavljen je na slici 8.



Slika 8. Model unutarčestične difuzije za sorpciju nitrata
Figure 8. Intra-particle diffusion model for the nitrate sorption

Karakteristični parametri modela unutarčestične difuzije, izračunati prema odgovarajućim funkcionalnim zavisnostima, primenom softverskog paketa (OriginPro 8.0), prikazani su u tabeli 3. Weber-Morris-ov model unutarčestične difuzije pokazuje karakterističnu multilinearost, obzirom da se sorpcija nitrata odvija u tri stadijuma. Svaki stadijum karakterišu zavisnosti različitih nagiba, što ukazuje na različite brzine odvijanja procesa sorpcije sa vremenom. Brzina sorpcije svakog stadijuma proporcionalno raste sa povećanjem početne koncentracije nitrata, usled veće pokretačke sile procesa.

Prvi period sorpcije nitrata (u celom opsegu ispitivanih početnih koncentracija) je veoma brz i završava se nakon 5 min. Za ovu fazu karakterističan je transport anjona kroz difuzioni sloj rastvora do spoljašnje površine sorbenta, na kojoj se odvija primarni sorpcioni proces. Ovom stadijumu se mogu pripisati početni zakrivljeni delovi funkcionalne zavisnosti $q_t = f(t^{1/2})$, sa relativno visokim vrednostima koeficijenata determinacije (R^2) u celokupnom ispitivanom opsegu početnih koncentracija nitrata. Konstante brzine k_{id} , rastu sa povećanjem početne koncentracije nitrata (od 2 do 100 mg dm⁻³) usled velike pokretačke sile procesa. Konstanta C_{id} se neznatno menja sa povećanjem početne kon-

centracije nitrata (negativne vrednosti odsečaka) ukazujući da se u prvom stadijumu reakcija vezivanja nitrata na aktivnu površinu sorbenta odigrava bez uticaja debljine graničnog sloja.

Drugi stadijum procesa (od 5 do 15 min) predstavlja difuziju unutar čestica, pri čemu odgovarajuće prave linearne zavisnosti imaju manji nagib (niže vrednosti k_{id}), sugerišući smanjenje ukupne brzine procesa. Sa porastom početne koncentracije nitrata vrednosti konstanti brzina difuzije unutar čestica rastu i kreću se u opsegu od 0,177 do 2,718 g mg⁻¹ min^{-0,5}. Koeficijenti determinacije drugog stadijuma unutarčestične difuzije su nešto povoljniji u odnosu na prvi stadijum, na osnovu čega se može pretpostaviti da je difuzija unutar čestica postala značajniji limitirajući proces koji dovodi do smanjenja brzine sorpcije. Proces sorpcije karakteriše i treći najsporiji stadijum, nakon perioda od 15 min, koji predstavlja završnu sorpciju (iscrpljivanje anjona iz rastvora) i stanje ravnoteže (zasićenje aktivnih centara na biosorbentu). Za ovaj stadijum su karakteristične veoma male konstante brzina, sa veoma širokim opsegom nepovoljnijih koeficijenata determinacije (0,039 – 0,390), uz dominantan efekat graničnog sloja (0,941 do 15,540 mg g⁻¹) u limitiranju brzine procesa.

Tabela 3. Kinetički parametri modela unutarčestične difuzije

Table 3. Kinetic parameters of the intra-particle diffusion model

Parametar		Vrednosti					
C_0 (mg dm ⁻³)		2	5	10	30	50	100
q_e eksp. (mg g ⁻¹)		0,94	2,27	4,19	9,78	13,06	15,76
q_e izrač. (mg g ⁻¹)		0,94	2,26	4,15	9,49	12,89	15,54
I stadijum do 5 min	k_{id}	0,268	0,724	1,300	3,455	3,968	6,003
	C_{id}	-0,040	-0,082	-0,137	-0,360	-0,421	-0,511
	R^2	0,896	0,939	0,941	0,948	0,942	0,964
II stadijum 5 do 15 min	k_{id}	0,177	0,400	0,715	1,443	2,718	2,201
	C_{id}	0,326	0,885	1,810	4,690	3,950	8,158
	R^2	0,982	0,962	0,955	0,947	0,963	0,955
III stadijum nakon 15 min	k_{id}	0,000	0,001	0,005	0,037	0,012	0,032
	C_{id}	0,941	2,258	4,152	9,485	12,890	15,540
	R^2	0,039	0,040	0,157	0,390	0,056	0,151

Uzimajući u obzir činjenicu da se fitovanje po modelu unutarčestične difuzije ne može predstaviti linearnom pravom koja prolazi kroz koordinatni početak, može se zaključiti da unutarčestična difuzija nije jedini mehanizam koji kontroliše sorpciju. Dakle, proces sorpcije nitrata na MBLV sorbentu je složene prirode i zasnovan je, kako na površinskoj sorpciji, tako i na difuziji anjona unutar čestica sorbenta.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivanja sorpcione ravnoteže su pokazala da je Langmuir-ov model najpogodniji ($R^2 > 0,99$) za opisivanje procesa sorpcije nitrata na katjonskom MBLV sorbentu, sugerišući monoslojnu sorpciju anjona na površini sorbenta. Pri optimalnim uslovima sorpcije (60 min, 20 ± 1 °C, pH 6,5 uz konstantno mešanje od 150 rpm), sa dozom sorbenta

od 2 g dm⁻³ određen je maksimalni sorpcioni monoslojni kapacitet (q_{max}) od 16,67 mg g⁻¹. Vrednosti separacionog R_L faktora (0,056 – 0,747) ukazuju na spontano i favorizovano odvijanje procesa sorpcije nitrata. Utvrđeni oblik sorpcione izoterme tipa A karakterističan je za formiranje slabih veza između sorbenta i sorbata, što je slučaj fizičke sorpcije disperzionim ili vodoničnim vezama. Kinetička ispitivanja u vremenskom periodu od 60 minuta, za sve ispitivane početne koncentracije nitrata, ukazuju da proces sorpcije najbolje prati Ho-ov kinetički model pseudo-drugog reda. Brzina sorpcionog procesa je pretežno pod kontrolom površinske interakcije nitratnih anjona sa aktivnim centrima vezivanja (katjonskih grupa) na čvrstoj površini. Model unutarčestične difuzije je ukazao na složen mehanizam procesa, pri čemu difuzija nije jedini limitirajući faktor brzine sorpcije nitrata pomoću MBLV sorbenta. Dobijeni rezultati ovih istraživanja su potvrdili da se hemijski modifikovana kora *L. vulgaris* može koristiti kao alternativni sorbent za efikasno uklanjanje nitrata iz vodenih rastvora, u cilju prevencije pojave eutrofikacije i očuvanja ljudskog zdravlja.

Zahvalnost

Istraživanja čiji su rezultati izloženi u ovom radu finansijski su podržana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekata TR-34008 i TR-34012.

5. LITERATURA

- [1] V.K.Gupta, J.M.Carrott, M.MCarrott, L.R.Subas (2009) Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment - a review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 783-842.
- [2] D.Majumdar, N.Gupta (2000) Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders, *Indian journal of environmental health*, 42, 28-39.
- [3] L.Fewtrell (2004) Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion, *Environmental Health Perspectives*, 112, 1371-1374.
- [4] B.Oram (2015) Nitrates and Nitrites in Drinking Water and Surface waters. *Water Research Center* (<http://www.water-research.net/index.php/nitrate>, 25.09.2015.)
- [5] WHO, Nitrate and nitrite in drinking-water (2011) In: "World Health Organization Guidelines for Drinking-water Quality", G.J.A. Speijers ed., WHO Press, Geneva.
- [6] N.Öztürk, T.E.Bektas (2004) Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials, *Journal of Hazardous Materials*, 112, 155-162.
- [7] Y.Zhan, J.Lin, Z.Zhu (2011) Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1972-1978.
- [8] J.J.Schoeman, A.Steyn (2003) Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa, *Desalination*, 155, 15-26.
- [9] A.Bhatnagar, M.Sillanpää (2011) A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *The Chemical Engineering Journal*, 168, 493-504.
- [10] A.Abou-Shady, C.Peng, J.Bi, H.Xu, O.Juan Almeria (2012) Recovery of Pb (II) and removal of NO₃- from aqueous solutions using integrated electro-dialysis, electrolysis, and adsorption process, *Desalination*, 286, 304-315.
- [11] M.I.M.Soaes (2000) Biological denitrification of ground water, *Water Air and Soil Pollution*, 123, 183-193.
- [12] X.Xu, B.Gao, W.Wang, Q.Yue, Y.Wang, S.Ni (2009) Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto modified wheat residue: characteristics, kinetic and column studies, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 70, 46-52.
- [13] P.Loganathan, S.Vigneswaran, J.Kandasamy (2013) Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents – A review, *Journal of Environmental Management*, 131, 363-374.
- [14] A.Keränen, T.Leiviskä, B.Y.Gao, O.Hormi, J.Tanskanen (2013) Preparation of novel anion exchangers from pine sawdust and bark, spruce bark, birch bark and peat for the removal of nitrate, *Chemical Engineering Science*, 98, 59-68.
- [15] A.Keränen, T.Leiviskä, O.Hormi, J.Tanskanen (2015) Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions, *Journal of Environmental Management*, 147, 46-54.
- [16] D.L.Mitic-Stojanovic, A.Zarubica, M.Purenovic, D.Bojic, T.Andjelkovic, A.Bojic (2011) Biosorptive removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions from water by *Lagenaria vulgaris* shell, *Water SA*, 37(3), 303-312.
- [17] D.Bojić, M.Ranđelović, A.Zarubica, J.Mitrović, M.Radović, M.Purenović, A.Bojić (2013) Comparison of new biosorbents based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell, *Desalination and Water Treatment*, 51(34-36), 6871-6881.
- [18] D.Bojic, M.Momcilovic, D.Milenkovic, J.Mitrovic, P.Bankovic, N.Velinov, G.Nikolic (2015) Characterization of a low cost *Lagenaria vulgaris* based carbon for ranitidine removal from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, In Press (available online 6 January 2015), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.018>.
- [19] G.Nikolić, D.Marković-Nikolić, M.Cakić, A.Bojić, D.Cvetković, D.Bojić (2017) Synthesis and characterization of quaternary anion exchanger based on natural lignocellulosic material, The 12th symposium "Novel Technologies and Economic Development", 20-21. october, Leskovac, Serbia [CD ROM].
- [20] APHA (2000) Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition, M.A.H. Franson ed., American Public Health Association, Washington.
- [21] B.Narayana, K.Sunil (2009) A spectrophotometric method for the determination of nitrite and nitrate, *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 4(2), 204-214.

- [22] M.Vanderborgh, E.V.Grieken (1977) Enrichment of trace metals in water by adsorption on activated carbon, *Analytical Chemistry*, 49(2), 311-316.
- [23] Y.Liu, Y.J.Liu (2008) Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Separation and Purification Technology*, 61, 229-242.
- [24] D. Bojić, Razvoj i primena eko-sorbenata na bazi modifikovane ligno-celulozne biomase, doktorska teza, Univerzitet u Nišu, jun 2016.
- [25] I.Langmuir (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- [26] E.Bulut, M.Ozacar, I.A.Sengil (2008) Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 234-246.
- [27] S.Đorđević, V.Dražić (1989) Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Zavod za grafičku tehniku, Beograd.
- [28] H.M.F.Freundlich (1906) Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.
- [29] C.A.Coles, R.N.Yong (2006) Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments, *Engineering Geology*, 85, 19-25.
- [30] M.R.Samarghandi, M.Hadi, S.Moayedi, F.Barjasteh Askari (2009) Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 6(4), 285-294.
- [31] M.I.Temkin, V.Pyzhev (1940) Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta physicochimica U.R.S.S.*, 12, 327-356.
- [32] A. Despić (2003) Osnove elektrohemije 2000, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.
- [33] S.Lagergren (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.
- [34] Y.S.Ho (2006) Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681-689.
- [35] A.C.A.de Lima, R.F.Nascimento, F.F.de Sousa, J.M.Filho, A.C.Oliveira (2012) Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal anions from aqueous solutions, *The Chemical Engineering Journal*, 185, 274-284.
- [36] W.Li, W.Mo, C.Kang, M.Zhang, M.Meng, M.Chen (2012) Adsorption of nitrate from aqueous solution onto modified cassava (*Manihot esculenta*) straw, *Ecological Chemistry and Engineering*, 5, 19(4), 629-638.
- [37] W.J.Weber, J.C.Morris (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- [38] S.Altanora, B.Carene, E.Emmanuel, J.Lambert, J.Ehrhardt, S.Gaspard (2009) Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1029-1039.

ABSTRACT

NITRATE SORPTION BY MODIFIED *LAGENARIA VULGARIS* BIOMASS: KINETIC AND EQUILIBRIUM STUDIES

In order to prevent the occurrence of eutrophication, the efficiency of a new alternative sorbent based on a chemically modified Lagenaria vulgaris shell for nitrates removal from aqueous solution was analyzed in batch conditions. The sorption experiments were performed from aqueous solutions of different initial nitrate concentrations (2 - 100 mg N dm⁻³), with a sorbent dose of 2 g dm⁻³ at optimal conditions. Kinetic and equilibrium studies to predict the nitrate sorption mechanism and to evaluate characteristic sorption parameters were applied. Modeling the equilibrium data was performed using the typical sorption isotherms: Langmuir, Freundlich and Temkin, by a linear regression method. The nitrate sorption followed the Langmuir isotherm model (R² 0,994) with the maximum sorption capacity of 16,67 mg N g⁻¹. For the kinetic studies, pseudo-first order and pseudo-second order equations, as well as the Weber-Morris model of intra-particle diffusion were applied. The sorption process was found to be best fitted by the pseudo-second order kinetic model. The multilinear Weber-Morris model suggests that the surface physisorption mechanism, in addition to intra-particle diffusion, controls the total process rate.

Keywords: *lagenaria vulgaris, biomass, sorption, nitrates, kinetics, equilibrium.*

Scientific paper

Paper received: 11. 08. 2017.

Paper accepted: 29. 08.2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal