

TATJANA D. ŠOŠĆARI^{1*}, MARIJA S. PETROVI¹,
JELENA T. PETROVI¹, JELENA V. MILOJKOVI¹,
MILAN M. KRAGOVI¹, ASLAV M. LA NJEVAC²,
MIRJANA D. STOJANOVI¹

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, ²Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

Nau ni rad

UDC:581.111:634.21

doi:10.5937/ZasMat1503321S



Zastita Materijala 56 (3)
321 - 328 (2015)

Uticaj hemijske modifikacije na adsorpcijske karakteristike biosorbenta na bazi košćica kajsija

IZVOD

U radu je ispitan uticaj hemijske modifikacije, primenom NaOH, na strukturne promene lignoceluloznog ostatka košćica kajsije (KK) i na adsorpcijski kapacitet biomaterijala prema jonima bakra. Biomaterijal pre i posle hemijskog tretman ispitan je skeniraju om elektronskom mikroskopijom (SEM) i Furijeovom transformacionom infracrvenom spektroskopijom (FTIR). SEM je pokazao da nakon hemijskog tretmana struktura materijala je rapavija kao posledica uklanjanja voska, masti i ostalih ne isto a i pristupa nija molekulima vode i jonima bakra. FTIR analiza je pokazala da pik koji se kod prirodnog materijala javlja na 1735 cm^{-1} (ukazuje na valencionu vibraciju $\text{C}=\text{O}$ veze, koja poti e od karboksilnih grupa ili estra ili voskova i masti) kod modifikovanog materijala je zna ajno redukovan. Odre ivanjem ta ke nultog potencijala utvr eno je da je posle modifikacije došlo do promene naelektrisanja površine materijala (pH_{pzc} kod KK je 4,9 a kod KKM je 6,0).

Kao posledica tretmana, promene koje su se dogodile uslovile su pet puta ve i adsorpcijski kapacitet kod modifikovanog ($10,8\text{ mg/g}$) u odnosu na prirodni biomaterijal ($2,5\text{ mg/g}$).

Klju ne re i: lignocelulozni materijali, košćice kajsije, biosorpcija, bakar, hemijska modifikacija

1. UVOD

Poslednjih godina se velik p žnj posve uje ispitiv nju mogu nosti upotrebe r zli itih biom terij l u svrhu ukl nj nj teških met l biosorpcionim procesom [1-6]. Veziv nje jon met l i njegovo ukl nj nje iz otp dnih vod omogu eno je z hv ljuju i hemijskom s st vu biomase, odnosno njihovim r zli itim funkcionalnim grup m [7,8]. Sa ekološkog i ekonomskog aspekta n jpogodnij s mim tim i n j eš e ispitiv n biom s koj se koristi u procesim biosorpcije je otp d ili nusproizvod poreklom iz r zli itih industrij . Eliminacij ov kvog otp d i njegov ponovn upotreba doprinosi reš v nju problem deponov nj ime se spre v z g enje ekosistemim n glob lnom, regionalnom i lokalnom nivou.

Poljoprivreda je svakako jedna od grana industrije koja generiše veoma velike koli ine organskog otpada. Nakon žetve ostaje velika koli ina ostataka gajenih kultura, od kojih se neki koriste za

ishranu preživara ili njihove prostirke, ili se spaljuju u cilju dobijanja energije, dok ve i deo ostaje na njivama i tamo se spaljuje [9]. Pored poljoprivrede, industrija za proizvodnju hrane generiše zn tne koli ine organskog otpada biljnog porekla (košćice, vo ne pulpe, ljuske, itd). U cilju minimizacije ove vrste otpada, mogu e je izdvojiti mnoge dr gocene komponente koje se mogu d lje upotreblj v ti k o što su pektin, vlakna, antioskidnti i sl. Me utim, vrlo esto lignocelulozni deo vrstog otp d ost je u velikim koli in m neupotrebljen. Ovakav otpad može da se koristi u svrhu dobij nj bioet nol ili k osto n hr n [10].

U poslednje vreme ovakav otpad se ispituje kao adsorbent za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda [9]. Sposobnost ukl nj nj teških met l iz voda putem biosorpcije od strane lignoceluloznih biom terij la je omogu ena relativno poroznom strukturom i prisustvom r zli itih funkcionalnih grupa na njihovoj površini. Prednost lignoceluloznih materijala z tretman otp dnih vod je u tome što celulozim dobru hemijsku stabilnost i mehaničku vrsto u zbog svoje kristalne strukture (slika 1). Me utim, s druge strane im m li broj slobodnih hidroksilnih grupa koje bi bile n r spol g nju z dsorpciju jon met l . Hidroksilne grupe, prisutne u molekulima celuloze, su uklju ene u formiranje

Autor za korespondenciju: Tatjana Šošćari

E-mail: t.sostaric@itnms.ac.rs

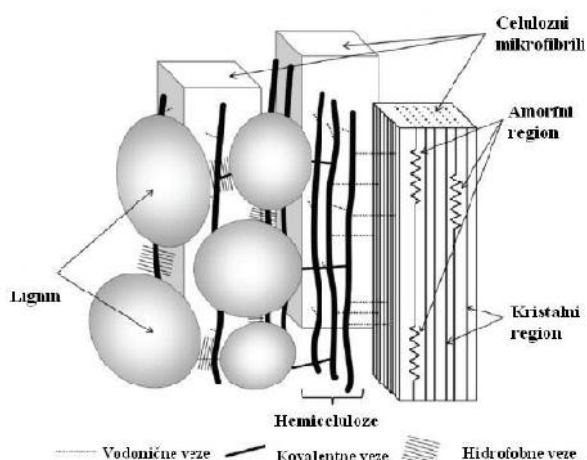
Rad primljen: 13. 04. 2015.

Rad prihva en: 4. 06. 2015.

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

velikog broja intermolekulskih i intramolekulskih vodoni nih veza, i dovode do razli itih ure enja kristalne strukture celuloze. Neki regioni mikrofibrila imaju visoku kristalnost, dok su drugi amorfne strukture [11,12].

Velika koli ina hidroksilnih grupa u celulozi stvara privla ne sile, obezbe uju i dobra mehani ka svojstva [13,14]. Tako e, i lignin po strukturi ima veliki potencijal za formiranje vodoni nih veza jer uklju uje fenolne i alkoholne hidroksilne grupe, koje mogu da budu donori ili akceptori [15]. U molekulu lignina su prisutne i karbonilne i metoksi grupe, koje tako e mogu da daju svoj doprinos u formiranju vodoni nih veza sa polisaharidima [16].



Slika 1 - Shematski prikaz lignin-polisaharidne mreže [17]

Me utim, upotreba lignoceluloznih materijala u svrhu adsorpcije ima i svojih mana, kao što su mali kapacitet biosorpcije kod netretiranih (prirodnih) biomasa i odpuštanje organskih komponenti koje uti u na pove anje hemijske i biološke potrošnje kiseonika (HPK i BPK) kao i ukupnog organskog ugljenika (TOC). Kao posledica navedenog može do i do sekundarnog zaga enja i do eutrofizacije voda [18].

U cilju prevazilaženja ovih nepogodnosti i poboljš nj dsorpcionih k r teristik , poželjno je pribe i nekom od predtretm na, bilo da je u pitanju fizi ka, hemijska ili fizi ko-hemijska modifikacija. Modifikacijom biomase taj problem se rešava u vrlo zadovoljavaju o j meri, što donekle može da opravda troškove ovakvog predtretmana, zato što se izluživanje organskih materija iz lignoceluloznih materijala tokom procesa adsorpcije evidentno i zna ajno smanjuje [9]. Tako e, modifikacije biomase, s ciljem hemijske, strukturne i morfološke promene m terij l doprinose u isto vreme i pove nju efikasnosti sorpcije polut n t .

Mnoga istraživanja su vršena u cilju poboljšanja sorpcionih karakteristika lignoceluloznih biosor-

benata i pove anja biosorpcionog kapaciteta prema jonima metala razli itim predtretmanima. Fizi ki tretmani se mogu vršiti zagrevanjem, kuvanjem, zamrzavanjem, sušenjem i ultrazvu nom i mehano-hemijskom aktivacijom, dok se hemijski tretmani mogu vršiti sa razli itim mineralnim ili organskim kiselinama, bazama, organskim jedinjenjima i oksidacionim agensima (na pr. NaOH, CaO, CaCl₂, limunska kiselina, formaldehid, Na₂CO₃, NaHCO₃, HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₂O₂, EDTA, metanol i td.) [18,19]. Predtretmanom se menja površina biosorbenta bilo uklanjanjem, maskiranjem funkcionalnih grupa ili pove anjem broja aktivnih mesta [20].

U ovom radu ispitivana je efikasnost hemijski modifikovane koštice kajsija, kao lignoceluloznog otpada iz industrije za preradu vo a, na adsorpciju jona bakra iz vodenih sistema. Prema podacima Republi kog zavoda za statistiku ukupni prinost košti avog vo a u 2014 godini na teritoriji Srbije iznosio je: 401452 t šljiva, 20008 t trešanja, 93905 t višanja, 29655 t kajsija i 91348 t bresaka [21]. Ako se uzme u obzir da je prose ni udeo koštica u plodu kajsija 6.3%, lako je izra unati da samo ovo vo e generiše 1868 t otpada godišnje [22]. Pošto trenutno ne postoji sistem tizov no prikuplj nje i koriš enje ov kve vrste otp d , ve se on n j eš e odl že n deponije ili se sp ljuje, neophodno je primeniti r cion lno i održivo upr vlj nje ov kvim otp dom, da bi se n t j n in otpad uklonio s deponij i dobio upotrebnu vrednost. Pregledom liter turnih pod t k koštice k jsij k o dsorbent z ukl nj nje r zli itih vrst polut n t , koriš ene su isklju ivo u formi ktivnog uglj [2,4].

2. MATERIJAL I METODE

Priprema biosorbenta

Polazni materijal su koštice kajsije poreklom iz fabrike za preradu sokova „Vino Župa” iz Aleksandrovca, gde su klasifikovane kao otpadni materijal. Koštice su najpre sušene na vazduhu a potom lignocelulozni deo koštice odvojen od semena. Mlevenje je vršeno u vibro mlinu (KHD Humbolt Wedag AG), a uzorci prosejani kroz sito. Krupnija frakcija (-0,63+0,3 mm) je odabrana za ispitivanje. Uzorci su oprani dejonizovanom vodom radi uklanjanja ne isto a i sušeni na temperaturi od 50°C do konstantne mase.

Lignocelulozni deo koštice kajsije je modifikovan na slede i na in: samleveni uzorak je tretiran sa 1% NaOH (1:15) uz neprekidno mešanje na magnetnoj mešalici tokom šest sati na sobnoj temperaturi. Tretirani uzorak je ispiran do ustaljenja pH vrednosti i sušen na 50 C do konstantne težine.

Karakterizacija biosorbenata

Za ispitivanje karakteristika površine biosorbentata koriš ena je metoda skeniraju e elektronske

mikroskopije (SEM), model SEM Joel JSM-6610 LV (Joel, Japan).

Infracrvena analiza uzoraka native i aktivirane biomase nakon tretmana, vršena je snimanjem spektara na ure aju Thermo Nicolet 6700 FT-IR ATR (Attenuated Total Reflection) u spektralnom opsegu 4000-400 cm^{-1} sa rezolucijom od 4 cm^{-1} .

Ta ka nultog naelektrisanja prirodnog i modifikovanog materijala, pH_{pzc} odre ena je po metodi koja je opisana u literaturi [23]. Eksperimenti su ra eni u tri serije sa tri jonske ja ine: 0,1, 0,01 i 0,001 mol/dm^3 KNO_3 . U deset aša odmereno je 50 cm^3 rastvora KNO_3 svake od koncentracija. Po etne pH vrednosti (pH_i) su podešavane dodavanjem 0,1 mol/dm^3 rastvora KOH i/ili 0,1 mol/dm^3 rastvora HNO_3 , tako da vrednosti budu u opsegu od 2 do 11. U svaku ašu je dodata ista koli ina uzorka (0,1g) da bi potom uzorci bili stavljeni na orbitalnu mešalicu. Nakon 24 asa mešanja rastvori su profiltrirani i merena je krajnja pH vrednost (pH_f). Ta ka nultog naelektrisanje uzoraka je odre ena na osnovu položaja platoa na dijagramu zavisnosti $\text{pH}_f=f(\text{pH}_i)$.

Priprema radnog rastvora

Za potrebe eksperimenata kao sorbat koriš en je vodeni rastvor bakra koncentracije 1000 mg/L napravljen rastvaranjem potrebne koli ine $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), p.a. isto e, u dejonizovanoj vodi. Radni rastvori željene koncentracije su pravljene razblaživanjem osnovnog rastvora. Podešavanje pH vrednosti rastvora bakra na željenu vrednost vršeno je dodavanjem malih zapremina 0,1 mol/dm^3 NaOH ili 0,1 mol/dm^3 KOH. Merenje pH vrednosti je vršeno na ure aju SensION MM340 (Hach).

Biosorpcioni eksperiment

Biosorpcioni eksperimenti su ra eni u šaržnom sistemu. U 50 cm^3 rastvora sa jonima bakra po etne koncentracije 60 mg/L, dodat je biosorbent koncentracije 2 g/L, i suspenzija je mešana na orbitalnoj mešalici (Heidolph, Unimax), brzinom od 250 rpm na sobnoj temperaturi.

Pra enje promene pH vrednosti sorbata je vršeno u odre enim vremenskim intervalima od momenta kada se biosorbent pomeša sa sorbatom, pa sve do kraja tretmana.

Razdvajanje biosorbenta od sorbata vršeno je filtriranjem. Koncentracija jona bakra u procesnom rastvoru odre ivana je metodom Atomske adsorpcione spektrometrije (model AAS Analyst 300, Perkin Elmer).

Adsorbovana koli ina jona bakra na biosorbentu (biosorpcioni kapacitet), q_e (mg g^{-1}) izra unata je prema jedna ini (1):

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (1)$$

Gde V predstavlja zapreminu rastvora sorbata (L), m masu biosorbenta (g), a C_i i C_f koncentracije sorbata na po etku i na kraju procesa biosorpcije (mg/L).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

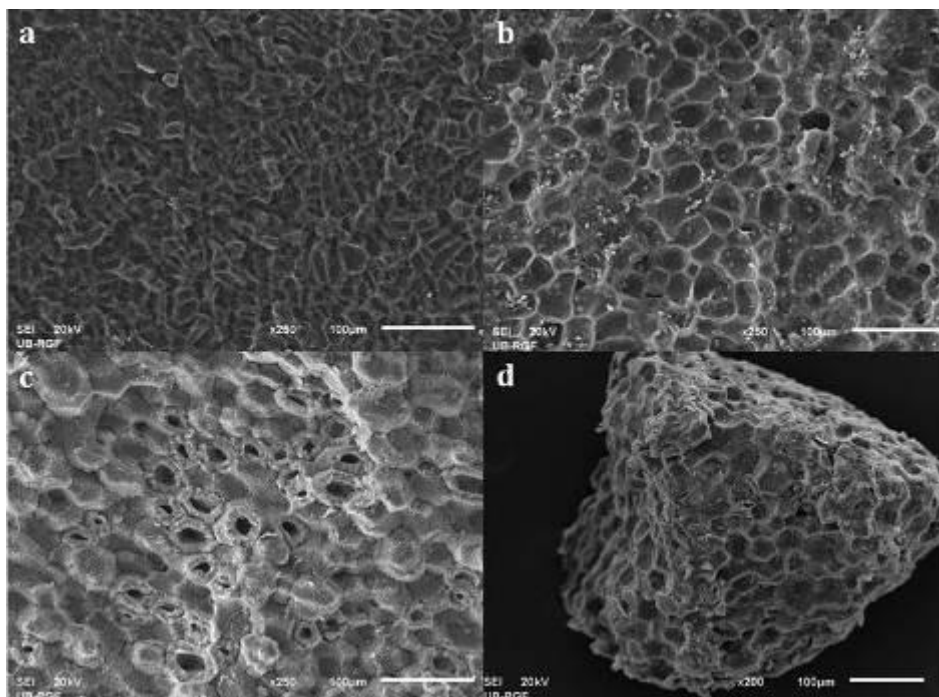
Lignocelulozni deo koštica kajsije (endokarp) je vrlo složene strukture i vrlo dobro je prilago en funkciji koju vrši. Njegova vrstina koja poti e od lignocelulozne gra e pruža dobru zaštitu semenu od nepovoljnih faktora spoljašnje sredine.

Uo ljive su razlike u morfologiji unutrašnjeg glatkog i sjajnog sloja koji sadži voskove i masti (slika 2-a), spoljašnjeg rapavijeg sloja (slika 2-b) i dela izme u ova dva sloja (slika 2-c). Endokarp u celosti karakteriše porozna struktura, sa makroporama veli ine oko 1 μm , što je potvr eno u ranijim istraživanjima [24]. Prisustvo pora olakšava unutrašnju difuziju jona metala iz vodenih rastvora, u ovom slu aju jona bakra [25]. Me utim, prisustvo ne isto a, kao i rigidna struktura lignoceluloznog materijala može da ometa sorpciju maskiraju i aktivna mesta na površini materijala.

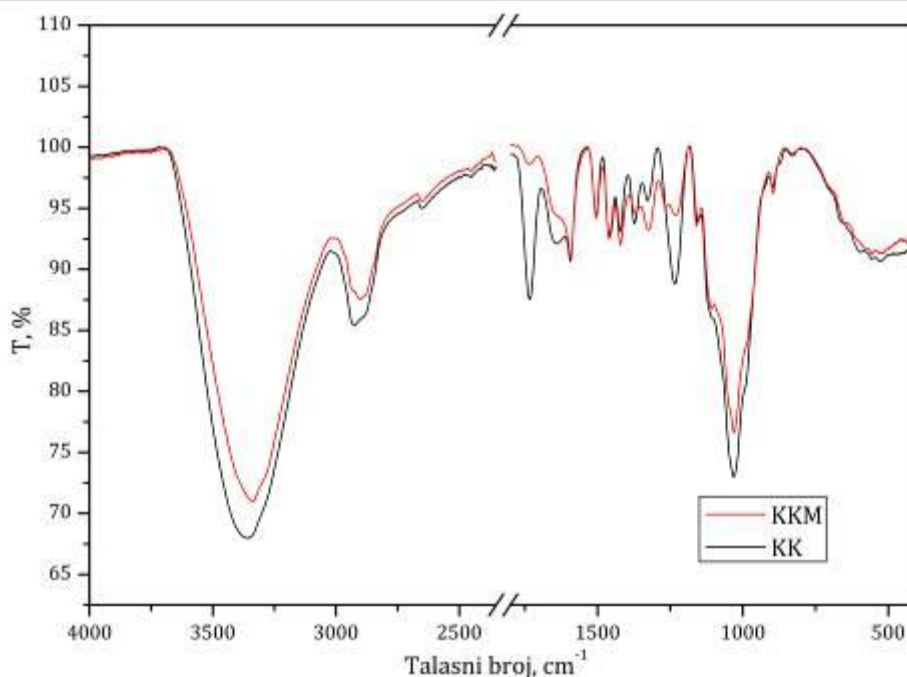
Nakon hemijskog tretmana struktura materijala je rapavija kao posledica uklanjanja voska, masti i ostalih ne isto a i samim tim postaje pristupa nija molekulima vode i jonima bakra (slika 2-d).

Zahvaljuju i infracrvenoj spektroskopiji (FT-IR) indentifikovane su promene na nivou funkcionalnih grupa, koje su nastale kao posledica hemijskog tretmana sa natrijum hidroksidom (Slika 3).

Na slici 3 uo ava se mnoštvo adsorpcionih traka koje pokazuju kompleksnu hemijsku strukturu ovog biološkog materijala. Široka intenzivna traka u rasponu od 3200 do 3600 cm^{-1} pripada valencionoj vibraciji O–H grupe, koja poti e od alkoholnih, fenolnih i karboksilnih funkcionalnih grupa prisutnih u sastavu celuloze i lignina [26]. Pikovi na 2931 (KK) ili 2899 cm^{-1} (KKM) ukazuje na simetri nu ili asimetri nu –C–H valencionu vibraciju alifati nih kiselina [27]. Kod nemodifikovane biomase (KK) pik registrovan na talasnom broju 1735 cm^{-1} ukazuje na valencionu vibraciju –C=O veze, koja poti e od karboksilnih grupa ili estra ili voskova i masti [27]. Trake koje se javljaju na 1592, 1504 i 1456 cm^{-1} se javljaju usled pojave C=C veze u aromati nom prstenu lignina [27-29]. Pikovi na 1421 i 1372 cm^{-1} mogu se pripisati –C–H asimetri noj i simetri noj valencionoj vibraciji, resepektivno [30]. Pik na 1030 cm^{-1} se može povezati sa postojanjem valencione vibracije –C–O iz alkohola ili karbonskih kiselina [27].



Slika 2 - SEM mikrografije površine prirodnog i modifikovanog biomaterijala: a-unutrašnji sloj endokarpa KK; b-spoljašnji sloj endokarpa KK; c- popre ni presek KK; d-KKM



Slika 3 - FTIR-ATR: lignocelulozni ostatak koštica kajsije prirodni (KK) i tretirani (KKM)

FTIR spektri su pokazali zna ajno prisustvo karboksilnih i hidroksilnih grupa za koje se predpostavlja da u biomasi mogu u protonovanom i deprotonovanom obliku predstavljati klju na mesta vezivanja teških metala [31].

NaOH može da reaguje sa dostupnim –OH grupama prema predloženoj hemijskoj reakciji [32,33]:



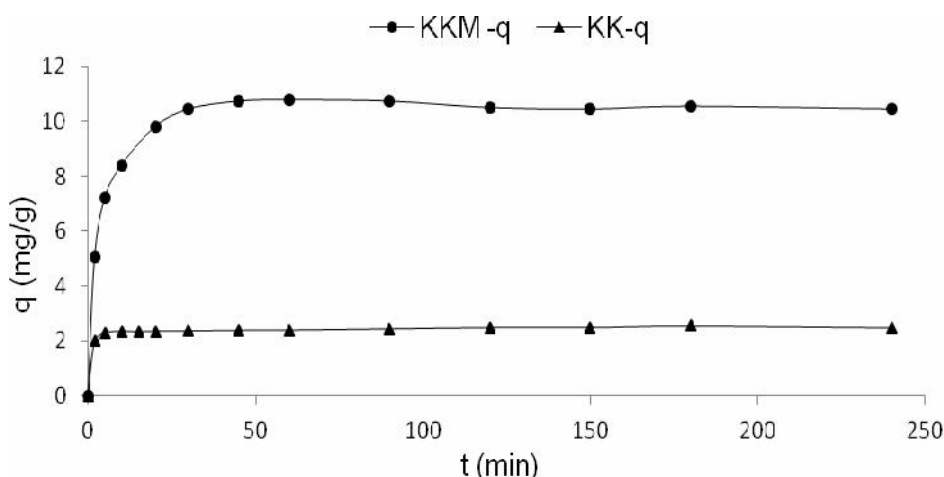
Reakcija ukazuje na to da je došlo do redukcije $-OH$ grupa na površini biomaterijala, što je potvrđeno smanjenjem intenziteta široke traka u regionu oko 3400 cm^{-1} na FTIR-ATR spektru.

Međutim, najznačajniji rezultat analize, kao što je istaknuto na slici 3, je pik koji se kod prirodnog materijala (KK) javlja na 1732 cm^{-1} a kod modificiranog materijala značajno je redukovano. Ovo je veoma važan pik koji ilustruje efekat koji baza ima na lignocelulozni deo koštice kajsije (KK), zato što ovaj tip veze je zastupljen u hemicelulozi, u kompleksu hemiceluloza-lignin, kao i kod vosku i mastima [34].

U literaturi od strane različitih autora opisani su efekti modifikacije lignoceluloznih materijala primenom natrijum hidroksida. Prema Vadiveloo et al.

[35], raskidaju se kovalentne veze između lignoceluloznih komponenti, hemiceluloz podležu hidrolizi i dolazi do depolimerizacije lignina. Siroky et al. [36] su utvrdili da dolazi do poboljšanja mehaničkih i hemijskih karakteristika celuloze (izdržljivost, reaktivnost i prirodni kapacitet jonske izmene), zatim da se menja indeks kristaliniteta, struktura pora, dostupnost i orijentacija fibrila u celuloznim vlaknima. Prema Ndazi et al. [37], dolazi i do uklonjenja prirodnih masti i voskova s površine celuloznih vlakana što dovodi do veće dostupnosti funkcionalnih grupa kao što je $-OH$.

Promene koje su se desile tokom modifikacije, kao krajnji rezultat dovele su do značajnog povećanja adsorpcionog kapaciteta kod KKM u odnosu na KK (Slika 4).



Slika 4 - Poređenje biosorpcionih kapaciteta prirodnog (KK) i modificiranog materijala (KKM)

Takođe, promene koje su usledile nakon hemijske modifikacije, odrazile su se i na površinsko naelektrisanje biomaterijala. Da bi se ispitalo kako modifikacija biomaterijala utiče na naelektrisanje površine samog materijala, određene su tačke nultog naelektrisanja prirodnog (KK) i modificiranog (KKM) materijala i dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.

Tačka nultog naelektrisanja je ona pH vrednost na kojoj je gustina površinskog naelektrisanja jednaka nuli, odnosno broj pozitivno naelektrisanih grupa je jednak broju negativno naelektrisanih grupa. Ako je pH vrednost rastvora veća od pH vrednosti tačke nultog naelektrisanja, povećava se i broj negativno naelektrisanih grupa što favorizuje vezivanje katjona, u ovom slučaju jone divalentnog bakra, što su rezultati potvrdili u daljem toku ispitivanja. Suprotno, kada je pH vrednost niska, raste broj protonizovanih funkcionalnih grupa

i smanjuje se mogućnost interakcija između površine i katjona u vodenom rastvoru [38,39,40].

Slika 5. pokazuje da se položaji platoa poklapaju za sve tri koncentracije KNO_3 , što ukazuje da je ovo indiferentan elektrolit, odnosno da ne postoji specifična sorpcija jona K^+ i NO_3^- na površini oba materijala. Plato odgovara opsegu gde površina biomaterijala pokazuje karakteristike pufera. U ovom opsegu finalna pH vrednost (pH_f) ne zavisi od početne vrednosti pH (pH_i) i jednaka je pH vrednosti tačke nultog naelektrisanja. Takođe, na slici 5 se uočava da zavisnost $pH_f = f(pH_i)$ kod KK pokazuje širi plato u odnosu na modificirani KKM materijal, što ukazuje na to da prirodni materijal ima veći puferski kapacitet u odnosu na modificirani.

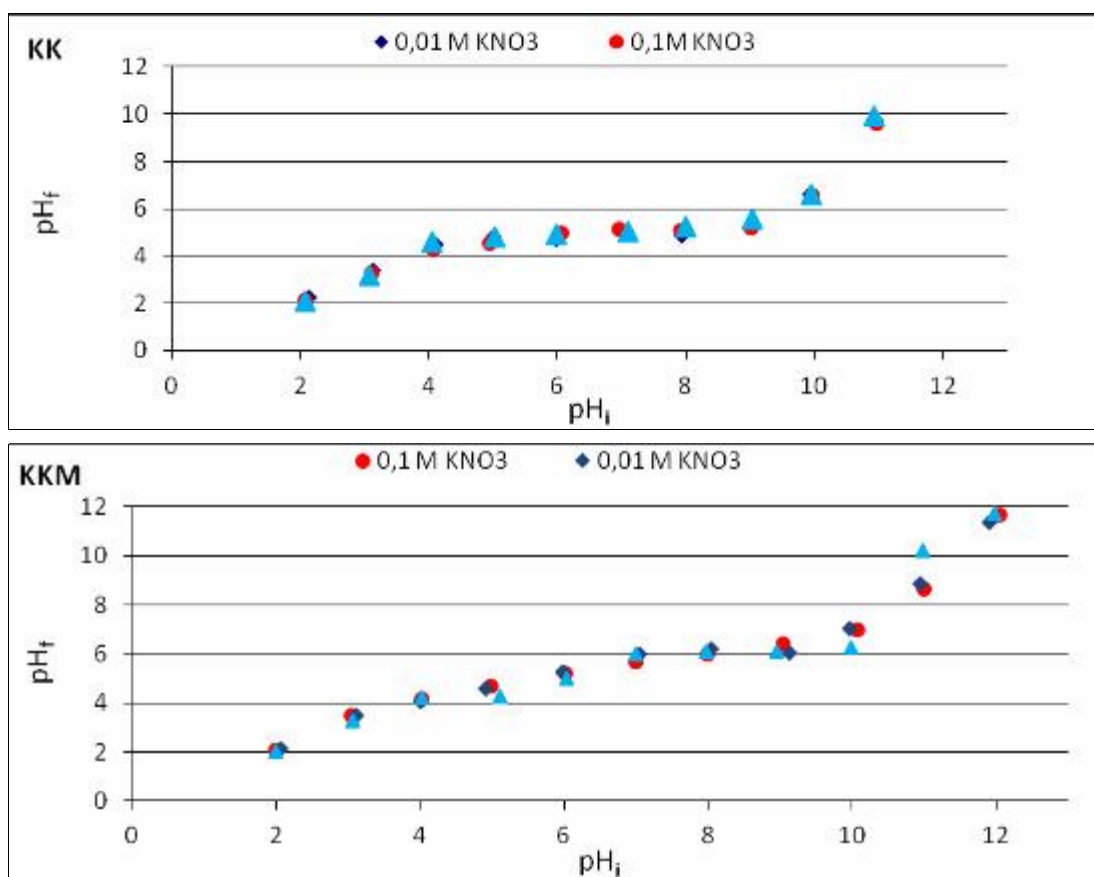
Sa slike 6 se vidi da je pH vrednost potencijala nultog naelektrisanja kod KK=4,9 i za KKM=6,0. Ispod ovih vrednosti biosorbenti će biti pozitivno

naelektrisani, dok je iznad definisanih vrednosti bitno negativno naelektrisan i ima veći afinitet prema kationima. Dobijeni rezultati pokazuju da je površina pri $pH_i < 4,0$ i $pH_i < 7,0$ pozitivno naelektrisana; neutralna pri $6,0 < pH_i < 8,0$ i $7,0 < pH_i < 10,0$; negativno naelektrisana pri $pH_i > 8,0$ i $pH_i > 10,0$ kod KK i KKM, respektivno.

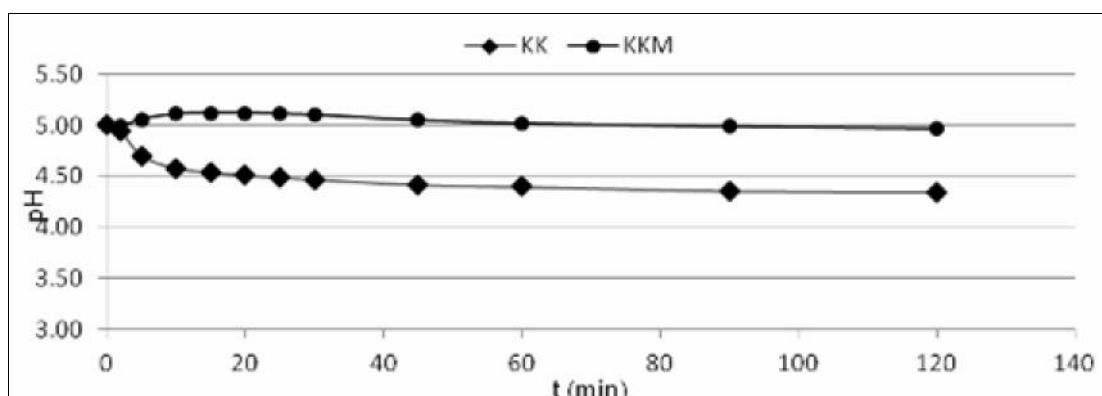
Iako je vrednost tačke nultog naelektrisanja za modifikovani materijal visoka, KKM pokazuje značajnu sorpcionu aktivnost prema bakru i na nižim vrednostima pH, gde bi se očekivao slabiji afinitet prema kationima zbog ukupnog pozitivnog naelek-

trisanja. Objašnjenje ove pojave može se pronaći u samom mehanizmu sorpcije. Kako su preliminarna istraživanja pokazala značajan udeo u mehanizmu sorpcije ima jonska izmena, pri čemu se na pH vrednostima ispod pH_{pzc} vrši deprotonizacija funkcionalnih grupa KKM.

Kao rezultat modifikacije, došlo je do porasta vrednosti tačke nultog naelektrisanja ($6,0 \pm 0,1$) u odnosu na prirodni biosorbent ($4,9 \pm 0,1$) što ukazuje na porast baznosti površine materijala, što je izmeću ostalog dovelo do povećanja adsorpcionog kapaciteta kod KKM (slika 4).



Slika 5 - Dijagram zavisnosti $pH_f = f(pH_i)$ kod KK i KKM



Slika 6 - Promena pH vrednosti sorbata tokom procesa biosorpcije

U ranijim istraživanjima utvr eno je da na sorpcioni kapacitet uti e po etna pH vrednost rastvora i da je optimalna po etna pH vrednost rastvora 5.0 [40]. Tokom procesa biosorpcije, menja se pH vrednost vodenog rastvora kao posledica kontakta razli itih funkcionalnih grupa na površini biomaterijala sa sorbatom (slika 6). Kod KK pH vrednost rastvora pada u prvih 30 minuta, sa po etne vrednosti na 4,36 dok u slu aju KKM pH vrednost gotovo da se ne menja. Kod KK, pH vrednost pada ispod ta ke nultog naelektrisanja ($4,9 \pm 0,1$), što uti e na smanjenje afiniteta prema jonima bakra a potvr eno je veoma niskim adsorpcionim kapacitetom (2,5 mg/g).

Kod KKM tokom procesa biosorpcije pH vrednost rastvora ostaje skoro konstantna (pH=5,0), što povoljno uti e na adsorpciju bakra i rezultira pet puta ve im adsorpcionim kapacitetom (10,8 mg/g) u odnosu na KK.

4. ZAKLJU AK

U ovom radu je upore ena efikasnost uklanjanja jona bakra iz rastvora biosorbentima na bazi prirodnog (KK) i hemijski modifikovanog (KKM) lignoceluloznog ostatka koštica kajsije. Utvr eno je da je pik koji se kod prirodnog materijala (KK) javlja na 1735 cm^{-1} kod modifikovanog materijala je nestao. Tip veze na ovoj talasnoj dužini zastupljen je u hemicelulozi i u kompleksu hemiceluloza-lignin a njegovo odsustvo ukazuje da je došlo do delignifikacije. Tako e, kao rezultat modifikacije, došlo je do porasta vrednosti ta ke nultog naelektrisanja ($6,0 \pm 0,1$) u odnosu na prirodni biosorbent ($4,9 \pm 0,1$) što je izme u ostalog uticalo na pove anje adsorpcionog kapaciteta sa 2,5 mg/l kod KK na 10,8 mg/l kod KKM.

Acknowledgments

Ova istraživanja su finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekata TR31003.

5. LITERATURA

- [1] A.Gala, S.Sanak-Rytlewska (2009) The use of organic waste for removing Pb^{2+} ions from aqueous solution, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 25, 47-58.
- [2] M.Kazemipour, M.Ansari, S.Tajrobehkar, M.Majdzadeh, H.R.Kermani (2008) Removal of lead, cadmium, zink and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell and apricot stone, *J Hazard Mater*, 150, 322-327.
- [3] M.Kosti, M.Radovi, J.Mitrovi, D.Boji, D.Milenkovi, A.Boji (2013) Application of new biosorbent based on chemicaly modified *Lagenaria vulgaris* shell for the removal of copper(II) from aqueous solutions: Effects of operational parameters, *Hem Ind* 67, 559-567.
- [4] S.Mansooreh, K.Tahereh (2008) Activated Hard Shell of Apricot Stones: A Promising Adsorbent in Gold Recovery, *Chin. J. Chem. Eng.* 16, 112-118.
- [5] H.Trevino-Cordero, L.G.Juárez-Aguilar, D.I.Mendoza-Castillo, V.Hernández-Montoya, A.Bonilla-Petriciolet, M.A.Montes-Morán (2013) Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water, *Ind Crops Prod* 42, 315-323.
- [6] I.Villaescusa, N.Fiol, M.Martinez, N.Miralles, J.Pocj, J.Serarols (2004) Removal of copper and nickel ions from aqueous solution by grape stalks wastes. *Water Res* 38, 992-1002.
- [7] S.E.Bailey, T.J.Olin, R.M.Bricka, D.D.Adrian (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res* 33, 2469-2479.
- [8] D.Sud, G.Mahajan, M.P.Kaur (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review, *Bioresour Technol* 99, 6017-6027.
- [9] M.Sciban (2013) Biosorpcija teških metala iz vode, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- [10] J.S.Van Dyk, R.Gama, D.Morrison, S.Swart, B.I.Pletschke (2013) Food processing waste: Problems, current management and prospects for utilization of the lignocellulose component through enzyme synergistic degradation. *Renew Sust Energ Rev* 26, 521-531.
- [11] K.Nisizawa (1973) Mode of action of cellulases. *J Ferment Technol*, 51, 267-304.
- [12] M. Šiban, D. Kuki, J. Prodanovi, M. Klačnja (2014) Tehnika celuloza kao adsorbent jona bakra i hroma, *Zastita materijala* 55(1), 49-54.
- [13] Y.Nishiyama, P.Langan, H.Chanzy (2002) Crystal structure and hydrogenbonding system in cellulose Ibeta from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *J Am Chem Soc*, 124(31), 9074-9082.
- [14] Y.Nishiyama, J.Sugiyama, H.Chanzy, P.Langan (2003) Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I(alpha) from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *J Am Chem Soc*, 125(47), 14300-14306.
- [15] D. ikanovi Golubovi (2013) Strukturna ispitivanja elisjkog zida i lignina razli itog porekla; Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizi ku hemiju, Beograd.
- [16] D.W.Fengel (1984) *Wood - Chemistry, ultrastructure, reactions*; Walter de Gruyter & Co., Berlin.
- [17] S.Tsubaki, J.I.Azuma (2011) Application of microwave technology for utilization of recalcitrant biomass. In: Grundas S ed. *Advances in induction and microwave heating of mineral and organic materials*. InTech., 697-722.
- [18] W.S.Wan Ngah, M.A.K.M.Hanafiah (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresour Technol* 99, 3935-3948.
- [19] L.H.Velazquez-Jimenez, A.Pavlick, J.R.Rangel-Mendez (2013) Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water, *Ind Crops Prod* 43, 200-206.
- [20] E.Pehlivan, T.Altun, S.Parlayici (2012) Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of

- copper ions from aqueous solution. Food Chem 135, 2229-2234.
- [21] Republi ki z vod z st tistiku Republike Srbije (2014) <http://webrzs.stat.gov.rs/>.
- [22] D.P.Milatovi , D.B. urovi , G.N.Zec (2013) Fenološke osobine, rodnost i kvalitet ploda novih eških sorti kajsija na podru ju Beograda, J Agr Sci 58, 167-176
- [23] S.K.Milonji , A.Ruvarac, M.Šuš i (1975) The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solution, Termochimica Acta 11261-266.
- [24] M.Petrovi , T.Šoštari , L.Pezo, S.Stankovi , . La njevac, J.Milojkovi , M.Stojanovi (2014). Usefulness of ANN-based model for copper removal from aqueous solutions using agro industrial waste materials, CI&CEQ, DOI:10.2298/CICEQ140510023P
- [25] Z.Lopi i , J.Milojkovi , T.Šoštari , M.Petrovi , M.Mihajlovi , .La njevac, M.Stojanovi (2013) Utica j pH vrednosti na biosorpciju jona bakra otpadnom lignoceluloznom masom koštice breskve, Hem Ind, 67, 1007-1015.
- [26] M.Iqbal, A.Saeed, S.I.Zafar (2009) FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste, J Hazard Mater, 164, 161-171.
- [27] E.Pehlivan, T.Altun, S.Cetin, B.M.Iqbal (2009) Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell, J Hazard Mater, 167, 1203-1208.
- [28] O.Faix, (1991) Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy, Holzforschung, 45, 21-27.
- [29] M.Martinez, N.Miralles, S.Hidalgo, N.Fiol, I.Villaescusa, J.Poch (2006) Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste, J Hazard Mater, 133, 203-211.
- [30] M.Poletto, V.Pistor, A.J.Zattera, (2013) Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose, In: Van de Ven T., GodboutL. (Eds) Cellulose – Fundamental Aspects.In Tech. DOI:10.5772/50452
- [31] L.D.Miti (2012) Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, Doktorska disertacija; Prirodno-matemati ki fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- [32] A.K.Mohanty, M.A.Khan, G.Hinrichsen (2000) Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites, Compos Sci Technol 60, 1115–24.
- [33] M.S.Sreekala, S.Thomas (2003) Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres, Compos Sci Technol, 63, 861–9.
- [34] P.S.Shishir, D.Chundawat, B. Venkatesh, B. Dale (2007) Effect of Particle Size Based Separation of Milled Corn Stover on AFEX Pretreatment and Enzymatic Digestibility, Biotechnol Bioeng 96, 219–231.
- [35] J.Vadiveloo, B.Nurfariza, J.G.Fadel (2009) Nutritional improvement of rice husks. Anim Feed Sci Tech, 151, 299–305.
- [36] J.Siroky, R.S.Blackburn, T.Bechtold, J.Taylor, P.White (2011) Alkali treatment of cellulose II fibres and effect on dye sorption. Carbohydr Polym, 84, 299–307.
- [37] B.S.Ndazi, S.Karlsson, J.V.Tesha, C.W.Nyahunwa (2007) Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. Composites Part A: Appl Sci Manuf, 38, 925–935.
- [38] L.Yun, S.Xing, X.Qiming, C.Haidong, Z.Huixian, G.Shixiang, (2006) "Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4-methylbenzo-15-crown", J Hazard Mater 137, 1149–1155.
- [39] J. Milojkovi , M Mihajlovi , T. Šoštari , Z. Lopi i , M. Petrovi , . La njevac, M. Stojanovi (2014) Ispitivanje efikasnosti razli itih sorpcionih materijala za uklanjanje Cu(II) jona iz vodenog rastvora, Zastita materijala 55(3), 281-287.
- [40] T.Šoštari , M.Petrovi , J.Milojkovi , .La njevac, A. osovi , M.Stanojevi , M.Stojanovi , (2015) Application of waste apricot stones from fruit processing industry in environmental clean-up: copper biosorption study, Fruits, DOI:10.1051/fruits/2015028.

ABSTRACT

EFFECT OF CHEMICAL TREATMENT ON ADSORPTION CHARACTERISTICS OF APRICOT STONE BIOSORBENT

This paper deals with investigation of alkali treatment effect on structural changes of apricot stones lingo-cellulosic residue (KK) and on adsorption capacity based on adsorption of Cu(II) ions from wastewater. Characterization of natural and alkali treated biomaterial were done by FT-IR and SEM. SEM micrographs showed that the removal of the surface impurities after treatment, improves the surface roughness of KK thus opening more hydroxyl groups and other reactive functional groups on the surface. FT-IR spectrum showed that the peak at 1735 cm⁻¹ from of untreated KK, which is assigned to aromatic carbonyl or carboxyl C=O stretching of carboxylic acids or their esters, was reduced after treatment. After treatment change of point of zero charge value of modified biomaterial was evident: from pHPzc=4.9 (KK) to pHPzc=6.0 (KKM). Overall, the changes made by alkali treatment of KK, resulted in five times higher adsorption capacity.

Keywords: lingocellulosic material, apricots, biosorption, copper, chemical modification

Scientific paper

Paper received: 13. 04. 2015

Paper accepted: 04. 06. 2015.

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