

JELENA MILOJKOVIĆ<sup>1</sup>, MARIJA MIHAJLOVIĆ<sup>1</sup>, TANJA  
ŠOŠTARIĆ<sup>1</sup>, ZORICA LOPIČIĆ<sup>1</sup>, MARIJA PETROVIĆ<sup>1</sup>  
ASLAVLAVIĆ<sup>2</sup>, MIRJANA STOJANOVIĆ<sup>1</sup>

Originalni naučni rad  
UDC:628.316.12:546.562

## Ispitivanje efikasnosti različitih sorpcionih materijala za uklanjanje Cu(II) jona iz vodenog rastvora

U ovom radu je ispitivana efikasnost (bio)sorpcije više materijala u uklanjanju bakarnih jona iz vodenog rastvora. Koncentracija bakarnih jona u rastvoru je bila 2 mmol/l, M/V odnos 10 g/l, a pH rastvora je bio podešen na 5. Karakterizacija korišćenih materijala je izvršena uz pomoć skeniranja elektronske mikroskopije. SEM-EDX analize materijala ukazuju na to da se vezivanje bakra dešava uglavnom preko jonske izmene. Uklanjanje jona bakra je ispitivano na sledećim materijalima: *M. spicatum*, koštica breskve, koštica kajsije, oklasak kukuruza, bentonit, zeolit, apatit, apatit i modifikovani NH<sub>4</sub> zeolit i modifikovani NH<sub>4</sub> zeolit. Najbolji rezultati dobijeni su sa bentonitom i biomasom *M. spicatum*. Stoga, bi trebalo ispitati mogućnost primene kombinovanih adsorbenata. Takođe, ovaj rad ima za cilj da promoviše biosorpciju i adsorpciju kao alternativne tehnologije za prečišćavanje otpadnih voda zasnovanih na upotrebi ekonomski prihvatljivih bioloških otpadnih materijala i mineralnih sirovina koje karakterišu niske cene i visoka efikasnost.

**Ključne reči:** sorpcija, otpadna biomasa, neorganski materijali, bakar, prečišćavanje vode.

### 1. UVOD

Pored fizičkih i hemijskih metoda, veoma dugi niz godina biološke metode se primenjuju kao standardne metode za prečišćavanje otpadnih voda, kao i pomoćne metode za prečišćavanje površinskih kontaminiranih zemljišta. Poznata su izuzetna svojstva mikroorganizama da transformišu i detoksikuju organske i neorganske zagađujuće materije tako da su mnogi procesi dobili značaj u oblastima zaštite životne sredine, biotehnologije i mikrobiologije [1].

Uklanjanje teških metala iz otpadnih industrijskih voda se može postići različitim fizičko-hemijskim metodama: taloženjem, jonskom izmenom, adsorpcijom, elektrohemijom, membranama i membranskim procesima [2]. Mahom, ove tehnologije su skupe i energetski zahtevne, što dovodi do traženja ekonomski povoljnijih, alternativnih rešenja, kako u razvijenim, tako i u manje razvijenim zemljama [3].

Intenzivna istraživanja u svetu, od devedesetih godina prošlog veka, se vode u oblasti biosorpcije. Ova, relativno nova, biotehnologija koristi biosorbente za uklanjanje određenih polutanata iz kontaminiranih efluenta i voda. Biosorpcija se može definisati kao sposobnost određenih biomolekula (ili tipova biomase) da vežu ili koncentrišu određene jone ili druge molekule iz vodenih rastvora [1,4]. Osim uklanjanja organskih jedinjenja, toksini metala i radionuklida, biosorpcija se može primeniti i za izdvajanje plemenitih metala poput zlata. Prefiks

za izdvajanje plemenitih metala poput zlata. Prefiks „bio“ označava prisustvo biološkog entiteta, npr. Živog organizma, komponente ili produkta stvorenog ili ekstrahovanog iz živog organizma poput termina korišćenog u biotehnologiji, bioinženjerstvu i bioprocima. Pristup biosorpciji je multidisciplinarni sa tačkom hemijskog, mikrobiološkog i procesnog inženjerstva [4]. Proces adsorpcije metala u vodenim rastvorima je jedan od najefikasnijih i ekonomski najisplativijih tehnika za uklanjanje polutanata, naročito ako se koristi adsorbens niske cene.

Ubrzana industrijalizacija u galvanizaciji, proizvodnji, rudarstvu i automobilskoj industriji intenzivirala je zagađivanje životne sredine teškim metalima [5]. Za razliku od polutanata organskog porekla, teški metali nisu razgradivi tako da se akumuliraju u živim organizmima preko lanca ishrane. Neki metali poput: Cd, Hg, Ag i Pb mogu biti ekstremno toksični dok drugi poput: Cu, Zn, Mn, Fe, Ni i Co su neophodni u malim količinama za biljke i životinje ali kada su prisutni u koncentracijama iznad određene granice mogu biti izuzetno štetni po žive organizme [6]. Bakar je jedan od toksinih metala koji se najčešće nalaze u industrijskim efluentima procesa galvanizacije [5]. Odlaganje industrijskih otpadnih voda koje sadrže jone bakra izvan granica u prirodne vodotokove može da naškodi živim organizmima, uključujući i ljude [5,7]. Iako u niskim koncentracijama bakar je od suštinskog značaja za život, prekomerni nivo može biti štetan. Eksploatacija tehnologije biosorpcije za tretman otpadnih voda zagađenih teškim metalima je postala alternativna metoda u odnosu na konvencionalne tretmane [8]. Zahvaljujući širokoj dostupnosti, niskoj ceni i velikoj efikasnosti, biomaterijali se sve intenzivnije ispituju kao mogući materijali za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda [9]. Takođe, alumino-

Adrese autora: <sup>1</sup>Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina ITNMS, <sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd

Primljeno za publikovanje: 20. 09. 2013.

Prihvatio za publikovanje: 17. 12. 2013.

silikatne mineralne sirovine (zeolit, bentonit, apatit) zbog svojih fizičko-hemijskih i mineraloških karakteristika pokazuju izrazita sorpciona svojstva prema teškim metalima i drugim polutantima, a zbog prihvatljive cene, rasprostranjenosti i ekološke prihvatljivosti nalaze široku primenu u prečišćavanju otpadnih voda i remedijaciji kontaminiranih zemljišta [10,11]. Prirodni zeoliti (klinoptiloliti) su kristalni hidratizirani alumosilikati, koji poseduju beskonačnu trodimenzionu strukturu sa kanalima i šuplinama. Karakterišu se sposobnošću da gube i primaju vodu, i izmenjuju neke od svojih konstitucionih kationa bez promene strukture. Bentonit (montmorilonit) pripada grupi slojevitih alumosilikata i ima sposobnost jonske izmene, s tim da su izmenljivi kationi smešteni u mešoviti prostor [12]. Široka rasprostranjenost prirodnih fosfata, niska cena i ekološka podobnost su prednosti za njihovu primenu za indukovanu fosfomobilizaciju teških metala i radionuklida [13].

Cilj ovog rada je da se ispita efikasnost adsorpcije Cu(II) jona i struktura određenih biosorbenata i adsorbenata kao što su: *M.spicatum*, koštica breskve, koštica kajsije, oklasak kukuruza, bentonit, zeolit, modifikovani zeolit sa NH<sub>4</sub> jonima apatit, kompozit na bazi apatita i zeolita modifikovanog NH<sub>4</sub> jonima, kao i da se selektuju najefikasniji materijali organskog i neorganskog porekla radi ispitivanja sinergističkog dejstva.

## 2. MATERIJALI I METODE

### 2.1 Karakterizacija materijala

Materijali koji su ispitivani u ovom redu su sledeći: *M.spicatum*, koštica breskve, koštica kajsije, oklasak kukuruza, bentonit, zeolit, apatit, modifikovani zeolit NH<sub>4</sub> jonima (amonijum sulfatom), kompozit na bazi apatita i modifikovanog NH<sub>4</sub> zeolit (1:5). *M.spicatum* potiče iz Savskog jezera, koštica breskve i koštica kajsije iz fabrike za preradu voća - Vino Župa, Aleksandrovac, apatit je poreklom iz nalazišta Lisina - Bosilegrad, zeolit iz Baia Mare - Rumunija i bentonit Šipovo - Republika Srpska.

U ovom radu primenjen je skenirajući elektronski mikroskop model SEM JEOL JSM-6610LV (Joel, Japan). Uzorci su pre SEM analize sušeni 6 h na temperaturi od 60°C, a zatim su pripremljeni naparivanjem provodnim slojem zlata debljine 15 nm: u atmosferi argona pri pritisku od 5 Pa, pri čemu struja od 40 mA, na rastojanju od 50 mm tokom 90 s. Radni napon ubrzanja elektrona je bio 20 keV. Upotrebljeni napon obezbeđuje snop primarnih elektrona na radnom rastojanju od 10 mm, koji se fokusiraju prema površini uzoraka elektromagnetnim sočivima i pomeraju se od tačke do tačke. Pretnična akcija se kreće od 10 do 10.000 nm zavisno od stepena uvećanja. Pri snimanju su korišćene brzine snimanja: 40s po snimku rezolucije 1280x960. Ispitivani uzorci su snimani pri različitim uvećanjima koja su navedena na samim fotografijama. Ispitana

je morfologija površine, kao i dimenzije pora i zidova (filamentarna) u uzorcima native biomase i adsorbenata i nakon adsorpcije jona bakra. Takođe, energetskom disperznom spektroskopskom metodom su ispitivani kvalitativni i semi-kvantitativni elementarni sastavi površine uzoraka.

### 2.2 (Bio)sorpcioni eksperimenti

(Bio)sorpcioni eksperimenti su obavljani u erlenmajerima od 100 ml u kojima je konstantna količina (bio)sorbenta od 0.5 g mešana sa konstantnom količinom rastvora Cu(II) od 2 mmol/l. Sadržaj u erlenmajerima je mešan na konstantnoj sobnoj temperaturi od 25°C na Heidolph unimax 1010 orbitalnom šejkeru brzinom od 250 o/min i pH vrednosti tokom 2 h. Korišćenjem preciznog pH metra (Sension MM340), pH vrednost je održavana na oko 5 uz pomoć rastvora 0.1 M HNO<sub>3</sub> ili 0.1 M NaOH. Filtrati su dalje analizirani na Perkin Elmer AAnalyst 300.

Količina adsorbovanog Cu(II) odabranim sorbentima je određena pomoću sorpcionog kapaciteta koristeći jednačinu 1:

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \quad (1)$$

Gde je  $q$  sorpcioni kapacitet, odnosno količina Cu(II) adsorbovana od strane različitih sorbenata u toku vremena (mg/g),  $C_i$  i  $C_e$  su početna i ravnotežna koncentracija metala (mmol/l),  $V$  je zapremina Cu(II) rastvora (l), a  $M$  je masa sorbenta (g).

Efikasnost uklanjanja metala ( $R$ ) je određena jednačinom 2:

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu rezultata SEM analiza, na kojima je vizuelno sagledana struktura površine ispitivanih uzoraka, uočene su izvesne razlike (slika 1).

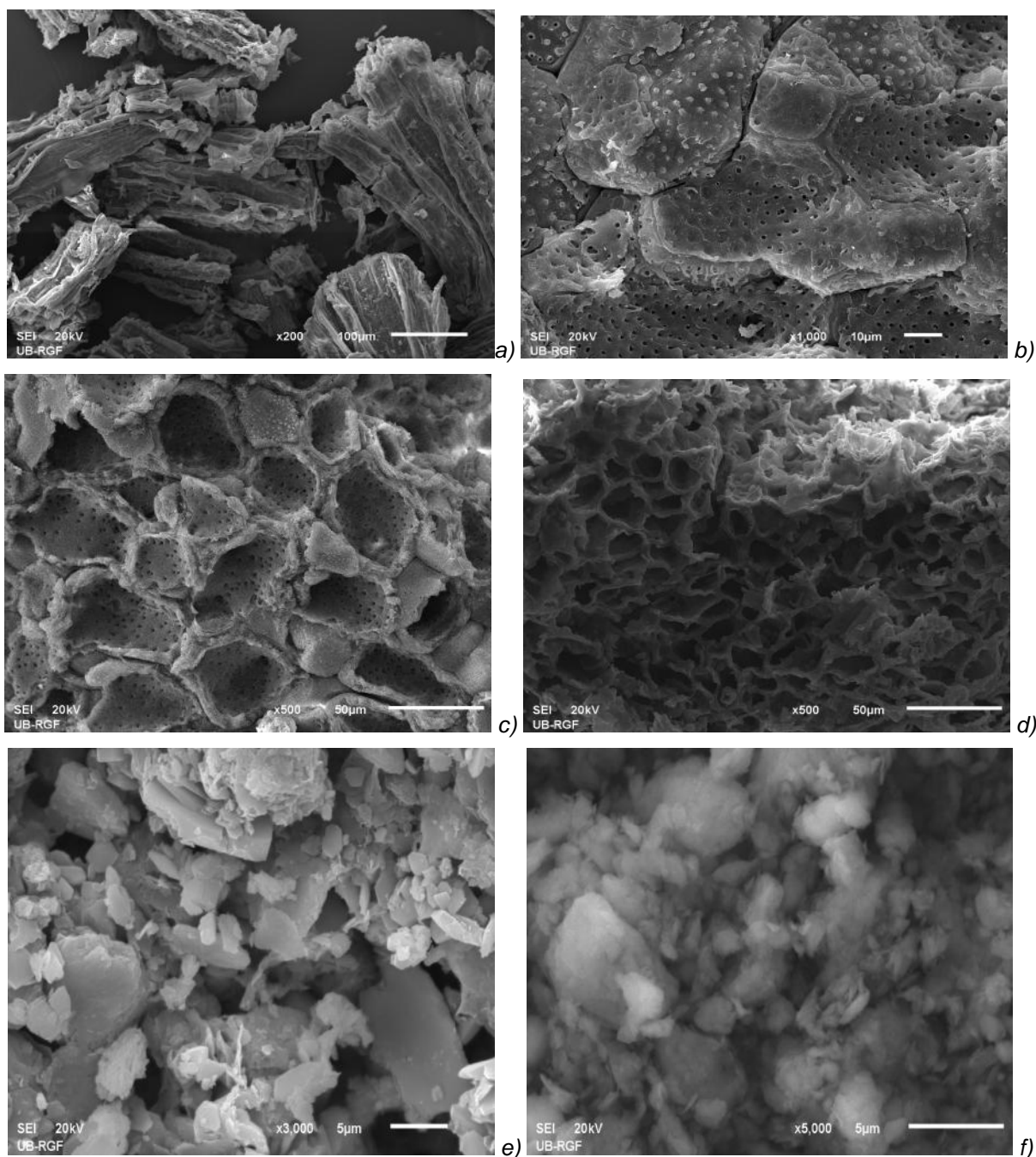
Površina *M. spicatum* je talasasta sa velikim brojem pravougaonih otvora veličine 5-10 mikrometara, (slika 1a). Ti otvori su pravilno postavljeni u redovima duž uzdužne ose svake estice. Ispitivanje biosorbenta ukazuje na to da njegovi spoljni slojevi i kanali na njima obezbeđuju pristup rastvoru ka centru estice. Shodno tome, joni metala mogu lako prodrati i biti dalje adsorbovani u unutrašnjost [14].

Površina koštice kajsije je neravna sa brojnim mikro porama veličine oko 1µm

Koštica breskve sadrži višeslojnu poroznu površinu, nepravilne laminarne strukture i sa različitim veličinama pora. Unutrašnja difuzija jona me-

tala iz vodenih otopina olakšana je prisustvom makropora koje su dostupnije za prolaz vodene faze, pri čemu je u ovim porama olakšano mešanje i prenos mase konvekcijom [15]. Također je moguće

postojati veliki broj pora prečnika oko  $1\mu\text{m}$ , koje su pogodnije za difuziju metalnih jona i njihovu adsorpciju na aktivnim grupama na površini biosorbenta [15,16].



Slika 1 - a) *M. spicatum*, b) kajsija, c) breskva, d) kukuruz, e)  $\text{NH}_4$  zeolit i apatit, f) bentonit

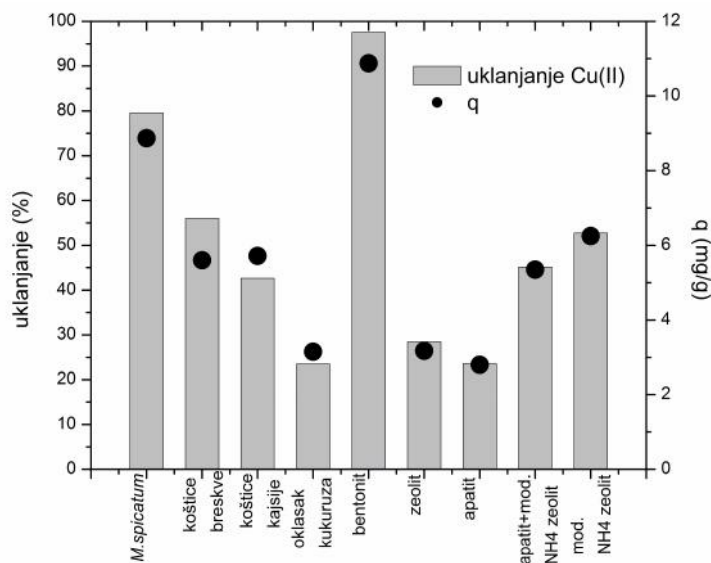
Brojni kanali horizontalne orijentacije  $20\text{--}30\mu\text{m}$  koji na površini kukuruza omogućavaju veliku dodirnu površinu biosorbenta sa rastvorom metala kao i lako prodiranje rastvora ka unutrašnjosti.

Slojevita struktura estica se ističe i na  $\text{NH}_4$  zeolit i apatit.

Pod elektronskim mikroskopom (SEM), estice bentonita gotovo se ne razlikuju od gline i kaolina,

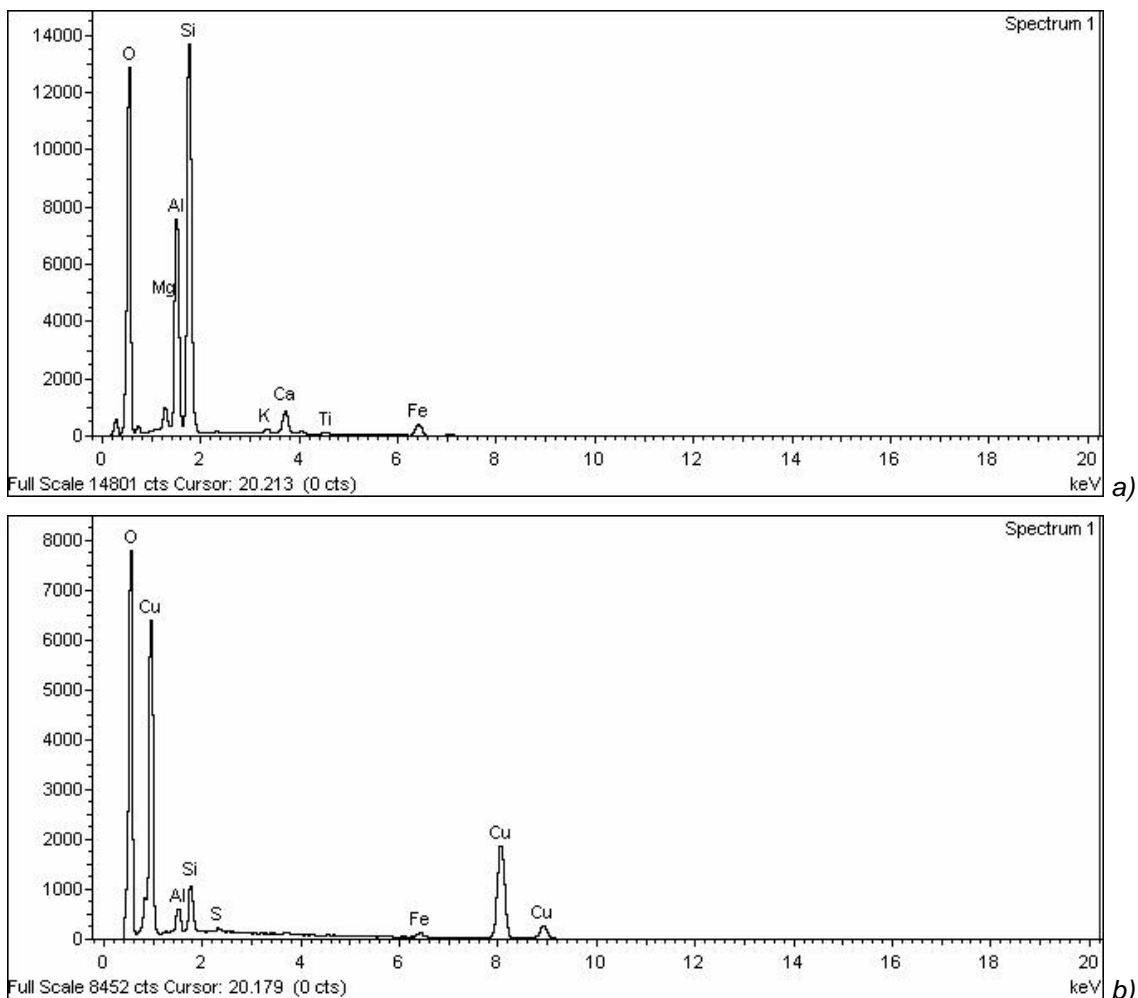
jedino po debljini. Natrijumove ili soli kalijuma bentonita se mogu ljuštiti u izuzetno tanke ploče. U teoriji ova ploča može da bude samo oko  $1\text{ nm}$  debljine, stvaraju i ogromnu površinu po jedinici mase.

Na osnovu prikaza na slici 2 adsorbovanog jona  $\text{Cu(II)}$  iz rastvora najbolje sorpcione kapacitete i % uklanjanja su pokazali bentonit i *M. spicatum*.

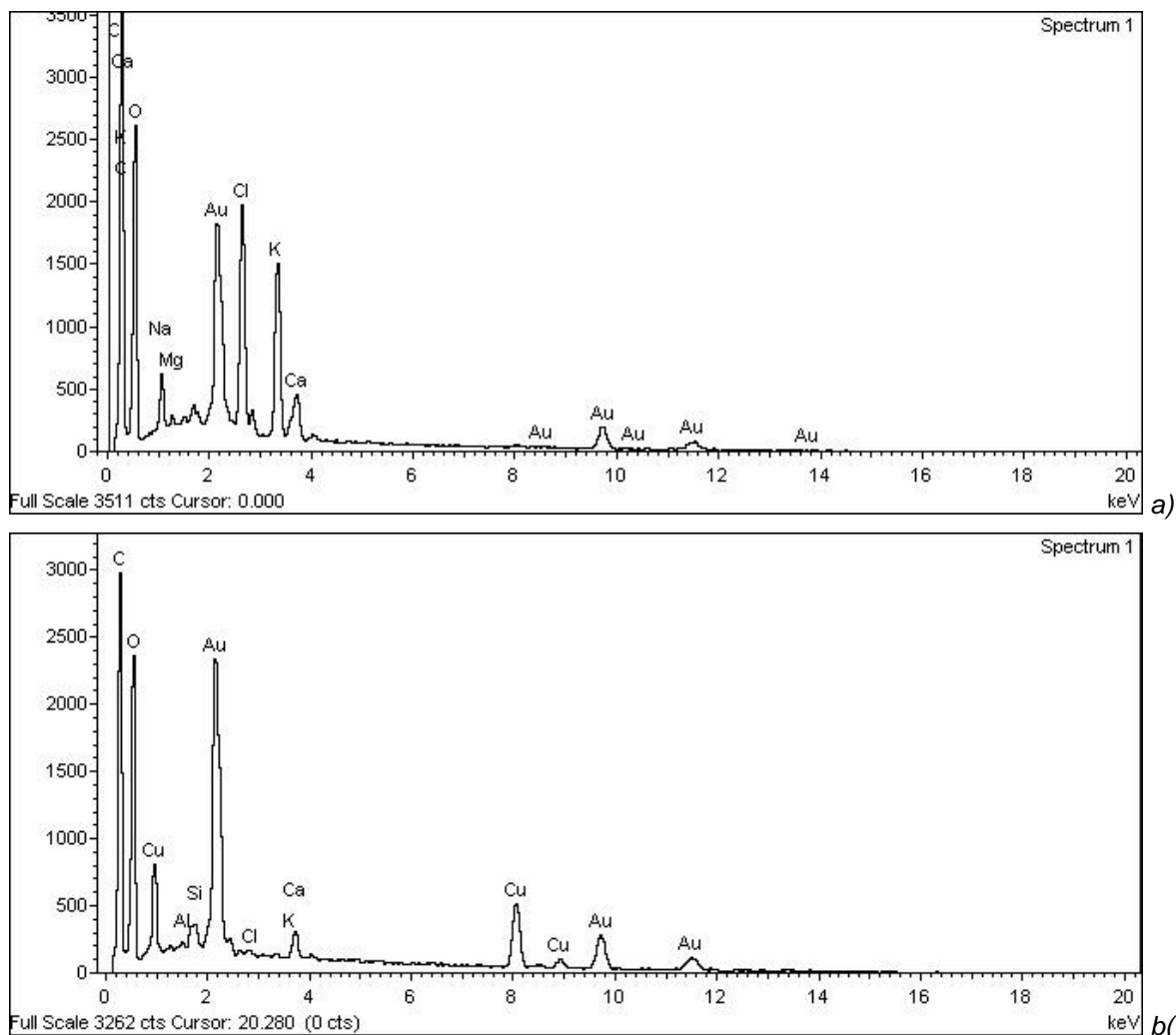


Slika 2 - Uklanjanje Cu(II) i sorpcioni kapacitet q (po etna koncentracija Cu(II) 120mg/l, masa adsorbenta 0.5g, vreme kontakta 2h)

EDX analiza je prikazana na slici 3 i 4 za odabrane sorbente sa najvećim kapacitetom uklanjanja jona bakra.



Slika 3 - SEM EDX analiza bentonita a) pre i b) nakon sorpcije Cu(II)



Slika 4 - SEM EDX analiza *M.spicatum* a) pre i b) nakon sorpcije Cu(II)

EDX analiza (slike 3 i 4) pokazuje da su kiseonik i silicijum kod bentonita, odnosno ugljenik i kiseonik dva glavna elementa u sastavu površine *M.spicatum*. EDX spektar rovnog bentonita karakterišu pikovi O, Si, Al, Mg, Ca, Fe i Ti, slika 3a. Registrovani pikovi alkalnih (K), (Na) i zemnoalkalnih (Ca) metala potječu od sirovog biosorbenta, koji prirodno sadrži ove metale, slika 4a. Tako je, pretpostavlja se da se prisustvo Cl atoma može pripisati prirodno prisutnim hloridnim solima metala u sastavu biljke. Spektri EDS analiza uzoraka iz tretmana rastvorom Cu(II) jona pokazuju tipične promjene koje se dešavaju nakon sorpcije metalnih jona, slike 3b i 4b. Na spektru netretiranih (bio)sorbenata nema pikova ispitivanog metala, dok se karakteristični pikovi za Cu(II) pojavljuju u spektrima uzoraka nakon tretmana, slike 3b i 4b. EDX spektar na slici 3b pokazuje totalni izostanak pikova za Si, Mg i Al, a tako i EDX spektar tretiranog *M.spicatum* pokazuje izostanak Ca, K, Mg i Na. Očigledno je tokom tretmana došlo do potpunog istiskivanja ovih jona u procesu vezivanja Cu(II). Ovi rezultati potvrđuju pretpostavku da je jonska

izmjena jedan od najvažnijih procesa sorpcije teških metala [17].

#### 4. ZAKLJUČAK

Određeni komercijalni biosorbenti su prijavljeni: AlgaSORB (alga *Chlorella* u silika gelu,) B. V. SORBEX (alge: *S. natans*, *A. nodosum*, *Halimeda opuntia*, *Palmyra pamata*, *Chondrus crispus* i *C. Vulgaris*), BIO-FIX (*Sphagnum* treset, alge, kvasci, bakterije imobilisane na velike gustine polisulfonu), Biosorb-A (kombinacija alumosilikata, prirodnih mikroorganizama i nutritijenta) koji uspješno uklanjaju različite teške metale iz rastvora.

U ovom radu je ispitivana efikasnost uklanjanja jona bakra iz rastvora različitim (bio)sorbentima. Cilj rada je uporedno ispitivanje efikasnosti adsorpcije Cu(II) jona sa neorganskim materijalima i biomasom sa promoviranjem nove upotrebne vrijednosti biomase. Pošto određeni (bio)sorbenti imaju dobar kapacitet uklanjanja bakra trebalo bi u daljnjim istraživanjima ispitati delovanje kombinovanih sorbenata: alumosilikatnih i biosorbenata. Na taj način bi se dobio efikasan, dostupan i jeftin proizvod.

## Zahvalnica

Ova istraživanja su finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekata: TR31003 i TR34013

## LITERATURA

- [1] Gadd G.M (2009): Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13–28.
- [2] Kurniawan T.A., Chan G.Y.S, Lo W.H., Babel S., (2006): Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, 118, 83–98.
- [3] Kivaisi A., (2001): The potential of constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review, *Ecological Engineering*, 16, 545–560.
- [4] Volesky B. (2007): Biosorption and me, *Water Research*, 41, 4017–4029.
- [5] Mashitah M.D., Zulfadhly Z., Bhatia S., (1999): Ability of *Pycnoporus sanguineus* to remove copper ions from aqueous solution, *J. Artif. Cells, Blood Subst. Immobil. Biotechnol*, 27(5/6), 429–433.
- [6] Malkoc E. (2006): Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 899–908.
- [7] Dursun A.Y. (2006): A comparative study on determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*, *Biochemical Engineering Journal*, 28, 187–195.
- [8] Uslu G., Dursun A.Y., Ekiz H.I., Aksu Z. (2003): The effect of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions on the growth and bioaccumulation properties of *Rhizopus arrhizus*, *Process Biochemistry*, 39, 105–110.
- [9] Šoštari T., Petrovi M., Lopi i Z., Milojkovi J., Mihajlovi M., La njevac ., Stojanovi M. (2013): Agro-industrijski otpad kao adsorbent jona bakra iz rastvora, *Ecologija*, broj 71, Beograd, 469–474.
- [10] Bhattacharyya K.G., Sen Gupta S. (2006): Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 50 388–397.
- [11] Stojanovi M., Adamovi M., Grubiši M., Milojkovi J., Mihajlovi M., Lopi i Z. (2011): Protection of resources in producing safe food application aluminosilicate raw materials, XIX International scientific and professional meeting, „Ecological truth“, Bor, 317–324.
- [12] Khan S.A., Rehman R.U., Khan M.A. (1995): Adsorption of chromium(III), chromium(IV) and silver(I) on bentonite, *Waste Management*, 15, 271–282.
- [13] Aklil A., Mouflih M., Sebti S. (2004): Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), 183–190.
- [14] Milojkovi J.V., Mihajlovi M.L., Stojanovi M.D., Lopi i Z.R., Petrovi M.S., Šoštari T.D., Risti M. . (2013): Pb(II) removal from aqueous solution by *Myriophyllum spicatum* and its compost: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, DOI 10.1002/jctb.4184
- [15] Lopi i Z.R., Milojkovi J.V., Šoštari T.D., Petrovi M.S., Mihajlovi M.L., La njevac .M., Stojanovi M.D. (2013): Influence of pH value on Cu (II) biosorption by ligno cellulose peach shell waste material, *Hemijska industrija*, DOI:10.2298/HEMIND121225018L
- [16] Tan G., Yuan H., Liu Y., Xiao D. (2010): Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 740–745.
- [17] Chen G.Q., Zeng G.M., Tu X., Huang G.H., Chen Y.N. (2005): A novel biosorbent: characterization of the spent mushroom compost and its application for removal of heavy metals, *Journal of Environmental Sciences*, 17, 756–760.

## ABSTRACT

INVESTIGATION OF EFFICIENCY OF DIFFERENT SORPTION MATERIALS FOR Cu (II) REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

In the present study the (bio)sorption efficiency of different materials for the removal of copper ions from aqueous solution has been investigated. Concentration of copper ions in solutions was 2 mmol/l, M/V ration 10 g/l and pH of the solutions were adjusted at 5. Used materials were characterized by scanning electron microscopy. SEM-EDX analyses of some materials indicate that copper binding occurs mainly through ion exchange mechanism, between Cu(II) and exchangeable cations. Removal of copper ions was investigated in the following materials: *M.spicatum*, peach pits, apricot pits, corn cobs, bentonite, zeolite, apatite, apatite and  $\text{NH}_4$  modified zeolite and modified zeolite  $\text{NH}_4$ . Best results in copper ions removal showed bentonite and *M.spicatum*. Therefore, it should examine the possibility of using combined adsorbents. The work is aimed to promote biosorption and adsorption as alternative technologies for wastewater treatment based on the use of economically acceptable biological waste materials and mineral raw materials which are characterized by low cost and high efficiency.

**Keywords:** sorption, waste biomass, inorganic materials, copper, water purification.

Scientific paper

Received for Publication: 20. 09. 2013.

Accepted for Publication: 17. 12. 2013.