

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Zorica R. Lopičić

**Proučavanje sorpcionog i energetskog  
potencijala otpadne biomase *Prunus persica* L.**

- Doktorska disertacija -

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Zorica R. Lopičić

**Sorption properties and thermal behaviour of  
*Prunus persica* L. waste biomass**

- Doctoral Dissertation -

Belgrade, 2017.

**Mentor:**

---

Dr **Mirjana Kiječčanin**, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu,  
Tehnološko-metalurški fakultet

**Članovi komisije:**

---

Dr **Tatjana Kaluderović-Radojičić**, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu,  
Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr **Ivona Radović**, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu,  
Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr **Mirjana Stojanović**, naučni savetnik  
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih  
sirovina, Beograd

---

Dr **Jelena Milojković**, naučni saradnik  
Institut za tehnologiju nuklearanih i drugih mineralnih  
sirovina, Beograd

Datum odbrane:

## **Zahvalnica**

*Ova doktorska disertacija proistekla je iz naučno-istraživačkog rada na Projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, TR 31003, pod nazivom "Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane". Ovom prilikom posebno se zahvaljujem rukovodiocu ovog projekta, dr Mirjani Stojanović, na svestranoj pomoći, angažovanju, sugestijama i velikoj podršci tokom istraživanja i izrade ove disertacije.*

*Zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr Mirjani Kijevčanin kao i prof. dr Tatjani Kaluđerović Radojičić na nesebičnoj pomoći, korisnim sugestijama i čvrstom osloncu tokom različitih faza izrade ove teze. Zahvaljujem se i prof. Ivoni Radović na srdačnoj saradnji.*

*Zahvaljujem se članu komisije, dr Jeleni Milojkovićna nesebičnim savetima, pomoći i sugestijama tokom istraživanja u oblasti biosorpcije.*

*Zahvaljujem se i svim članovima projektnog tima iz ITNMS na saradnji i podršci tokom izrade ove disertacije. Takođe bih se zahvalila i ostalim saradnicima iz ITNMS koji su na različit način doprineli mom radu: dr Milanu Kragoviću i Mariji Marković na urađenim FTIR i TG analizama; dr Jovici Stojanoviću na urađenim XRD analizama kao i pomoći oko tumačenja istih; kolegamicama iz Centralne laboratorije za hemijska ispitivanja, na čelu sa Snežanom Zildžović, koje su mi izlazile u susret analizama, korisnim savetima i sugestijama vezanim za pripremu i hemijsku analizu uzoraka; kolegama iz Sektora za pripremu mineralnih sirovina na angažovanju i pomoći oko pripreme uzoraka kao i dr Sonji Milićević na obezbeđivanju realnih efluenata; dr Mariji Došić na uvođenju u svet Origin-a kao i na strpljivom učestvovanju u mojim dilemama; dr Tatjani Šošarić, Vladimiru Adamoviću i dr Aleksandru Čosoviću na podršci i savetima tehničke prirode.*

*Zahvaljujem se i dr Jeleni Avdalović iz IHTM koja mi je nesebično izlazila u susret i otvarala put različitim hemijskim analizama. Takođe se zahvaljujem i dr Smilji Marković iz Instituta SANU na analizama veličine čestica kao i na nesebičnoj pomoći oko pisanja zajedničkog rada proisteklog iz ove teze.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici na strpljenju, podršci, veri i neizmernoj ljubavi.*

*Ovu tezu posvećujem njima, kao i onima koji više nisu sa nama, a verovali su u mene sve vreme!*

## **Proučavanje sorpcionog i energetskeg potencijala otpadne biomase *Prunus persica* L.**

### **Rezime**

Rastuća industrijalizacija i smanjivanje energetske rezervi uslovalo je istraživanja u pravcu razvoja novih tehnologija koje bi primenile obnovljive, lako dostupne i ekonomski isplative otpadne materijale. Poslednjih nekoliko decenija otpadna agroindustrijska lignocelulozna (LC) biomasa predstavlja predmet brojnih istraživanja širom sveta usled velike rasprostranjenosti, niske cene, obnovljivosti i strukturnih karakteristika.

Ova teza sumira istraživanja vezana za osobine otpadne LC biomase koje se reflektuju na njene sorpcione i energetske karakteristike. U ovu svrhu korišćena je otpadna LC biomasa koštice breskve (KB), poreklom iz lokalne fabrike za preradu voća. U cilju poboljšanja sorpcionih i energetske karakteristike KB, nativni uzorak jomodifikovan, najpre mehaničkim, a potom i hemijskim putem. Naročita pažnja usmerena je na strukturne promene uslovljene mehaničkim tretmanom KB. U tu svrhu je korišćen vibratorni mlin sa diskom (KB-V) i ultracentrifugalni mlin (KB-C). Nakon prosejavanja, dobijeni uzorci karakterisani su hemijskim analizama kao i XRD, BET, SEM i FTIR tehnikom. Pokazano je da vibratorni mlin proizvodi sitnije i reaktivnije čestice, sa manjim indeksom kristaliničnosti ( $CrI$ ) i intenzitetom vodoničnih veza (HBI). Suprotno, specifična površina KB-C je veća od KB-V, dok je ukupna zapremina pora bila trostruko veća, a zapremina mikropora 9,29 puta veća u korist KB-C. Eksperimenti ispitivanja sorpcije bakra, Cu(II), rađeni su u šaržnom sistemu sa mešanjem, pri čemu je naročit akcenat stavljen na optimizaciju operativnih parametara: veličina čestica, pH, vreme, inicijalna koncentracija sorbata, odnos čvrste i tečne faze i temperatura. Kinetika sorpcije bakra modelovana je kinetičkim modelima: pseudo-prvog, pseudo-drugog reda, Elovich-evim, Boyd-ovim, Weber-Morris-ovim i modelom Urano-Tachikawa. Pokazano je da se sorpcija Cu(II) odvija

kroz kombinaciju unutarčestične i difuzije kroz film. Ekperimentalni ravnotežni podaci modelovani su izotermama tipa: Langmuir, Freundlich, Sips, Toth i Dubinin–Radushkevich. Aktivacioni parametri izračunati su korišćenjem Arrhenius-ove i Eyring-ove jednačine. Korišćenjem ravnotežnih podataka na različitim temperaturama, izračunati su termodinamički parametri:  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  i  $\Delta S^0$ . Oni su pokazali da je sorpcija Cu(II) mehanički tretiranim KB spontan i endoterman process koji se odvija uz povećanje neuređenosti sistema tokom sorpcije. Izosterična toplota sorpcije,  $\Delta_{iso}H$ , ukazala je na neuniformnost površine KB i moguće bočne interakcije među sorbovanim vrstama. Desorpcioni eksperimenti potvrdili su mogućnost primene KB u više uzastopnih sorpciono-desorpcionih ciklusa, uz istovremeno povećanje stepena uklanjanja nakon desorpcione faze. Termalna degradacija KB urađena je u oksidativnoj atmosferi, korišćenjem TG analiza. Određivanje energije aktivacije termalne degradacije urađeno je korišćenjem *model free* metoda: Kissinger, KAS i FWO. Vrednosti energije aktivacije dobijene izokonverzionim metodama nisu bile konstantne sa promenom stepena konverzije, ukazujući da je termalna dekompozicija KB složen proces koji ne može biti opisan jednostepenom reakcijom u širem opsegu konverzija. Prikazani rezultati u ovoj tezi mogu poslužiti kao osnov praktične primene ovog tipa lignocelulozne biomase, kako u sorpciji polutata tako i u iskorišćenju njenog energetskog potencijala.

**Ključne reči:** lignocelulozna biomasa, valorizacija otpada, *Prunus persica* L., sorpcija, bakar, kinetika sorpcije, izoterme, termodinamika sorpcije, termalna degradacija

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Inženjerstvo zaštite životne sredine

**UDK:531.64 : 634.25**

## **Sorption properties and thermal behavior of *Prunus persica* L. waste biomass**

### **Abstract**

Growing industrialization and resource depletion induced the research of new clean up technologies that provide implementation of renewable, low cost waste materials. In the last few decades, agro industrial lignocellulosic waste biomass (LCW) appeared as an attractive feedstock worldwide. LCW's abundance, multi functionality and low cost have influenced many investigations in the field of its renewable potential.

This thesis summarizes the investigation of the main LCW characteristics that affects its sorption properties and thermal behavior. For these purposes, peach (*Prunus persica* L.) stones (PS) originating from local food industry were chosen. PS composition and high caloric value enable its usage as sorbent as well as fuel, but high water and mineral content make combustion process challenging. These difficulties might be overcome by its implementation as a sorbent, and after regeneration and exhausting, as a fuel. The special attention was paid on structural changes induced by PS mechanical treatment. PSs were processed in vibratory disc mill (PS-V) and ultra-centrifugal mill (PS-C) and characterized by XRD, BET, SEM and FTIR spectroscopy. It was shown that vibrational mill produced smaller and more reactive particles with the less  $CrI$  and HBI. In opposite, specific surface area of the PS-C was bigger than that of the PS-V. The total pore volume was about threefold, while the volume of micro pores was 9,29 times higher in PS-Cs than in PS-Vs. Sorption of Cu(II) was studied in a batch sorption system, with special attention on following operational parameters: particle size, pH, time, initial sorbent concentration, sorbent/sorbate ( $M/V$ ) ratio and temperature. The kinetic of Cu (II) sorption was tested through various kinetic models: pseudo-first, pseudo-second order, Elovich equation,

Boyd, Weber Morris and Urano Tachikawa intraparticle diffusion model. It was shown that Cu(II) sorption occurs through combination of intraparticle and film diffusion mechanism. Equilibrium experimental results were fitted to Langmuir, Freundlich, Sips, Toth and Dubinin–Radushkevich adsorption isotherms. The activation parameters were calculated using Arrhenius and Eyring equations. Using equilibrium data at different temperatures, thermodynamic parameters  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  were calculated, suggesting that the sorption of Cu(II) on PS is spontaneous and endothermic process with increased randomness during the sorption. The isosteric heat of sorption ( $\Delta_{iso}H$ ) has suggested the non-uniformity of PS surface and lateral interactions among the Cu(II) ions sorbed. Desorption experiments have confirmed the reusability of PS for five cycles, without losing and even improving its sorption capacity. The thermal behavior of PS has been investigated in oxygen atmosphere by TG analyses. The determination of activation energies ( $E_a$ ) was performed by *model free* methods: Kissinger method and isoconversional methods: FWO and KAS.  $E_a$  values determined by FWO and KAS were not constant in function of conversion indicating the complexity of thermal decomposition and the reaction mechanism, which cannot be described by a single reaction type for the entire process of degradation. Results presented here might serve as a base for practical application of this lignocellulosic material type both in sorption processes as well as in its thermal reusability.

**Keywords:** Lignocellulosic biomass, waste valorization, *Prunus persica* L., sorption, copper, sorption kinetic, equilibrium, sorption thermodynamic, thermal degradation

**Scientific area:** Technological engineering

**Scientific discipline:** Environmental engineering

**UDC:** 531.64 : 634.25



# Sadržaj

<b>1. Uvod .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Teorijski deo.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Lignocelulozna biomasa .....</b>	<b>5</b>
2.1.1 Celuloza, hemiceluloza i lignin .....	6
2.1.2 Osnovne karakteristike LC biomase.....	10
2.1.3 Otpadna LC biomasa <i>Prunus persica</i> L.....	13
<b>2.2 Upotreba lignocelulozne biomase u sorpcione svrhe .....</b>	<b>18</b>
2.2.1 Uklanjanje teških metala.....	18
2.2.1.1 Bakar .....	19
2.2.1.2 (Bio)sorpcija jona bakra.....	22
<b>2.3 Sorpcija-pojam i definicija.....</b>	<b>25</b>
2.3.1 Kinetika sorpcionih procesa .....	27
2.3.1.1 Modeli zasnovani na brzini hemijske reakcije.....	29
2.3.1.2 Modeli zasnovani na difuziji.....	33
2.3.2 Ravnotežne sorpcione izoterme.....	35
2.3.2.1 Dvo-parametarski sorpcioni modeli.....	36
2.3.2.2 Tro-parametarski sorpcioni modeli.....	38
2.3.3 Termodinamika sorpcionih procesa.....	39
2.3.4 Izosterična toplota sorpcije.....	42
<b>2.4 Desorpcija .....</b>	<b>42</b>
<b>2.5 Fizičko-hemijski tretmani otpadne biomase u cilju njene modifikacije .....</b>	<b>44</b>
<b>2.6 Upotreba otpadne biomase u energetske svrhe - termalna degradacija otpadne biomase.....</b>	<b>47</b>
2.6.1 Termička analiza.....	48
2.6.2 Kinetika reakcija u čvrstom stanju-modelovanje kinetike termalne degradacije .....	51

2.6.2.1	Metoda Kissinger-a.....	56
2.6.2.2	Izokonverzione metode.....	57
2.6.2.3	Određivanje reakcionog modela primenom Coats – Redfern-ove (CR) metode. .	58
<b>3</b>	<b><u>Eksperimentalni deo .....</u></b>	<b>60</b>
<b>3.1</b>	<b>Priprema uzoraka-mehanička aktivacija otpadne biomase <i>Prunus persica</i> L....</b>	<b>60</b>
<b>3.2</b>	<b>Karakterizacija otpadne biomase <i>Prunus Persica</i> L.....</b>	<b>62</b>
3.2.1	Određivanje hemijskog sastava .....	62
3.2.2	Određivanje gustine.....	64
3.2.3	Određivanje pH suspenzije.....	65
3.2.4	Određivanje tačke nultog naelektrisanja.....	65
3.2.5	Izračunavanje gornje toplotne moći.....	66
3.2.6	Merenje raspodele veličine čestica .....	66
3.2.7	Određivanje specifične površine i poroznosti materijala.....	66
3.2.8	Furijeova transformaciona infracrvena (FT-IR) spektroskopija.....	67
3.2.9	Rendgenska difrakciona analiza (XRD) uzoraka.....	67
3.2.10	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energijsko-disperzivna rendgenska analiza (EDS).....	68
3.2.11	Termičke analize TG-DTA.....	69
<b>3.3</b>	<b>Sorpcija jona Cu(II).....</b>	<b>69</b>
3.3.1	Ispitivanje uticaja operativnih parametara na proces sorpcije Cu <sup>2+</sup> .....	70
3.3.1.1	Uticaj veličine čestica .....	70
3.3.1.2	Uticaj polazne koncentracije rastvora i vremena kontakta .....	70
3.3.1.3	Uticaj pH vrednosti.....	70
3.3.1.4	Uticaj odnosa čvrste i tečne faze.....	71
3.3.1.5	Uticaj temperature.....	71
3.3.2	Ispitivanje kinetike sorpcije Cu(II) reakcionim i difuzionim modelima .....	71
3.3.3	Ravnotežne sorpcione izoterme.....	72
3.3.4	Termodinamika procesa sorpcije.....	72
3.3.5	Desorpcioni eksperimenti .....	72
3.3.6	Hemijska modifikacija otpadne biomase.....	73
3.3.7	Primena sorbenta KB za prečišćavanje realnih efluenata u kojima je bakar dominantan jon .....	75
<b>3.4</b>	<b>Ispitivanje kinetike termalne degradacija biomase .....</b>	<b>75</b>

<b>4</b>	<b><u>Rezultati</u></b> .....	<b>76</b>
<b>4.1</b>	<b>Opšte fizičko-hemijske osobine otpadne biomase <i>Prunus Persica</i> L.</b> .....	<b>76</b>
4.1.1	Određivanje tačke nultog naelektrisanja.....	79
4.1.2	Termička analiza.....	81
<b>4.2</b>	<b>Mehanički tretman KB</b> .....	<b>83</b>
4.2.1	Određivanje raspodele veličine čestica.....	83
4.2.2	Određivanje specifične površine i poroznosti materijala.....	84
4.2.3	Furijeova transformaciona infracrvena (FT-IR) spektroskopija.....	86
4.2.4	Rendgenska difrakciona analiza (XRD) uzoraka.....	89
4.2.5	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa EDX.....	91
<b>4.3</b>	<b>Ispitivanje uticaja operativnih parametara na proces sorpcije Cu<sup>2+</sup></b> .....	<b>94</b>
4.3.1	Uticaj veličine čestica.....	94
4.3.2	Uticaj polazne koncentracije rastvora i vremena kontakta.....	95
4.3.3	Uticaj pH vrednosti.....	98
4.3.4	Uticaj odnosa čvrste i tečne faze.....	102
4.3.5	Uticaj temperature.....	103
<b>4.4</b>	<b>Kinetika sorpcije</b> .....	<b>104</b>
4.4.1	Uticaj inicijalne koncentracije na kinetiku sorpcije Cu(II).....	104
4.4.2	Uticaj temperature na kinetiku sorpcije Cu(II).....	112
4.4.2.1	Aktivacioni parametri.....	115
<b>4.5</b>	<b>Sorpcione izoterme</b> .....	<b>118</b>
<b>4.6</b>	<b>Termodinamika procesa sorpcije bakra otpadnom biomasom KB</b> .....	<b>120</b>
4.6.1	Izosterična toplota sorpcije.....	123
<b>4.7</b>	<b>Desorpcioni eksperimenti</b> .....	<b>125</b>
<b>4.8</b>	<b>Hemijska modifikacija otpadne biomase</b> .....	<b>127</b>
4.8.1	FT-IR analiza KB-S+N.....	130
4.8.2	Kinetika uklanjanja Cu(II) hemijski modifikovanim KB.....	132

<b>4.9</b>	<b>Primena sorbenta KB za prečišćavanje realnih efluenata u kojima je bakar dominantan jon .....</b>	<b>134</b>
<b>4.10</b>	<b>Ispitivanje kinetike termalne degradacije .....</b>	<b>136</b>
4.10.1	Analiza termičke stabilnosti uzorka KB .....	136
4.10.2	Određivanje energije aktivacije termalne degradacije KB .....	139
4.10.3	Određivanje reakcionog mehanizma primenom Coats-Redfern (CR) metode .....	139
<b>5</b>	<b><u>Zaključak .....</u></b>	<b><u>1477</u></b>
	<b><u>Literatura .....</u></b>	<b><u>151</u></b>
	<b><u>Biografija autora .....</u></b>	<b><u>177</u></b>
	<b><u>Prilozi.....</u></b>	<b><u>Error! Bookmark not defined.</u></b>

## **1. Uvod**

Porast industrijske proizvodnje sa jedne strane, i sve prisutnije smanjenje energetske resursa sa druge, doveli su do razvoja novih tehnologija koje bi obezbedile primenu obnovljivog, lako dostupnog, otpadnog materijala sa višestrukim namenom: najpre u smanjenju zagađenja prouzrokovanog industrijskim aktivnostima, a potom i u energetske svrhe. Poslednjih decenija, sve više se pažnje obraća na lignoceluloznu (LC) otpadnu biomasu iz različitih tipova industrija, usled velikih količina koje konstantno nastaju, a koje je potrebno pravilno i bezbedno deponovati. Široka rasprostranjenost, dostupnost, niska cena kao i fizičko-hemijske osobine lignoceluloznog otpadnog materijala, dovele su do intenzivnog ispitivanja mogućnosti njegove revalorizacije.

Poslednjih godina objavljen je veliki broj radova koji se bave ispitivanjem upotrebe različite otpadne biomase u svrhu uklanjanja polutanata sorpcijom, uglavnom iz vodenih rastvora. Među ispitivanim polutantima najčešće se ispituju teški metali, obzirom na njihovu toksičnost, postojanost i tendenciju bioakumulacije. Svetska zdravstvena organizacija (WHO) označila je hrom, kadmijum, olovo, živu, bakar, kobalt, cink, nikl, magnezijum i gvožđe kao najtoksičnije metale, među kojima bakar zauzima značajno mesto (Djeribi i Hamdaoui, 2008). Bakar je, takođe, najčešći polutant koji se može naći u industrijskim otpadnim vodama poreklom iz metalo-prerađivačkih industrija (Bilal i sar., 2013).

Rasprostranjenija upotreba LC biomase kao izvora obnovljive energije predstavlja jedan od ciljeva Evropske unije, koji bi trebalo da doprinese istovremenom povećanju sigurnosti pri snabdevanju energijom, manju zavisnost od uvoznih izvora, kao i smanjenje emisije gasova

sa efektom staklene bašte. Na svom putu ka Evropskoj uniji, Srbija je preuzela obavezu da do 2020. godine poveća udeo energije iz obnovljivih izvora u ukupnoj potrošnji sa sadašnjih 21,2 na 27% (Kosanić, 2015). Prema podacima iznetim u predlogu Strategije razvoja energetike Republike Srbije do 2025. godine, ukupni tehnički potencijal biomase se procenjuje na 3,448 miliona ten, od čega najveći deo čine potencijal drvene biomase - 1,53 miliona ten i potencijal poljoprivredne biomase - 1,67 miliona ten. Na žalost, u energetske svrhe, za sada se koristi samo 1 Mtoe drvene biomase, dok ostaci u voćarstvu, vinogradarstvu i preradi voća predstavljaju u potpunosti neiskorišćeni energetski potencijal koji iznosi 0,605 miliona ten godišnje (Narodna Skupština, 2014).

Prema podacima Organizacije za hranu i poljoprivredu UN – *Food and Agriculture Organisation* (FAO), svetska potražnja, a samim tim i proizvodnja svežeg voća neprestano se povećava. U 2014. godini u svetu je proizvedeno 22,8 miliona tona breskvi (Food and agriculture organization, 2017). Obzirom na činjenicu da lignocelulozni endokarp koštunjavog voća predstavlja približno 1/5 ukupne mase voća, može se zaključiti da prerada svežeg koštunjavog voća predstavlja industriju koja poseduje veliki energetski potencijal upravo zahvaljujući otpadnom lignoceluloznom materijalu koji se iz nje generiše (Lopičić i sar., 2017).

Podaci Zavoda za statistiku Republike Srbije, ukazuju da breskva trenutno zauzima peto mesto u nacionalnoj proizvodnji voća, sa rastućim trendom godišnje proizvodnje koji je 2015. godine iznosio 96000 t (Republički zavod za statistiku, 2017). Ovo ukazuje na činjenicu da se minimum 18000 t ovog korisnog materijala svake godine generiše kao otpad (Lopičić i sar., 2016). Ovaj otpad se najčešće odlaže na otvorene deponije u okviru industrijskog objekta što predstavlja potencijalni rizik za životnu sredinu i zdravlje ljudi. Prema dostavljenim podacima o količini otpada iz 2011. godine, samo u Fabrici za preradu voća „Vino Župa“ iz Aleksandrovca, generisano je oko 14500 t otpadnog biljnog materijala, od čega ~2500 t otpada koji uključuje koštice breskve, višnje, kajsije i šljive. Ovaj materijal do skora je predstavljao balast kompaniji jer je deponovan kao otpad, što je dovodilo do ekonomskog i ekološkog opterećenja i kompanije i životne sredine. Poslednjih

godina, teži se pronalaženju novih rešenja upotrebe ovog materijala, najčešće putem direktnog sagorevanja, što je energetska zahtevno, obzirom da se procenat vlage kreće od 49 do 60%. Osim toga, ova biomasa sadrži i izvesne količine metala, naročito kalijuma, što u znatnoj meri otežava proces sagorevanja (Jenkins i sar., 1998). Zbog toga je vrlo značajno razviti nove mogućnosti upotrebe otpadne biomase i na taj način poboljšati ekološki i ekonomski bilans njenog životnog ciklusa, pri čemu se rasterećuju već formirane deponije i sprečava formiranje novih.

Dosadašnjim pregledom literature utvrđeno je da se lignocelulozna biomasa koštica poreklom iz prehrambene industrije, uglavnom koristi kao prekursor za dobijanje aktivnog uglja. Ovako dobijen sorbent nalazi široku primenu u sorpcionim procesima različitih polutanata. Međutim, kako je sam proces konverzije energetska zahtevan, potrebno je ispitati mogućnost direktne primene lignocelulozne biomase uz minimalna ulaganja.

Imajući u vidu sve prethodno navedeno, cilj ove disertacije je da se najpre ispituju sorpciona, a potom i energetska svojstva otpadne lignocelulozne biomase *Prunus persica* L. poreklom iz prehrambene industrije. Ova otpadna biomasa je detaljno okarakterisana različitim fizičko-hemijskim i instrumentalnim tehnikama; potom je mehanički i hemijski tretirana u cilju poboljšanja njenih sorpcionih svojstava prema divalentnom jonu bakra ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Kako bi se joni bakra reciklirali, a u isto vreme i sam sorbent regenerisao, urađena je serija sorpciono/desorpcionih eksperimenata sa ciljem ispitivanja stabilnosti ovog sorbenta u više uzastopnih ciklusa. Takođe, ovim eksperimentima je pokazano da u prvih pet sorpciono-desorpcionih ciklusa dolazi do povećanja stepena uklanjanja bakra ispitivanim sorbentom KB.

Zahvaljujući svojim fizičko-hemijskim karakteristikama, sagorevanje lignocelulozne biomase rezultuje niskom emisijom gasova sa efektom staklene bašte, niskim sadržajem pepela i teških metala u emisiji kao i u čvrstom ostatku, uz istovremeno oslobađanje toplotne energije. U cilju ispitivanja energetske potencijala otpadne lignocelulozne biomase KB urađena je termalna degradacija istrošenog sorbenta. Na ovaj način je u

neizotermkim uslovima i pri različitim brzinama zagrevanja ispitan i opisan proces termalne degradacije KB.

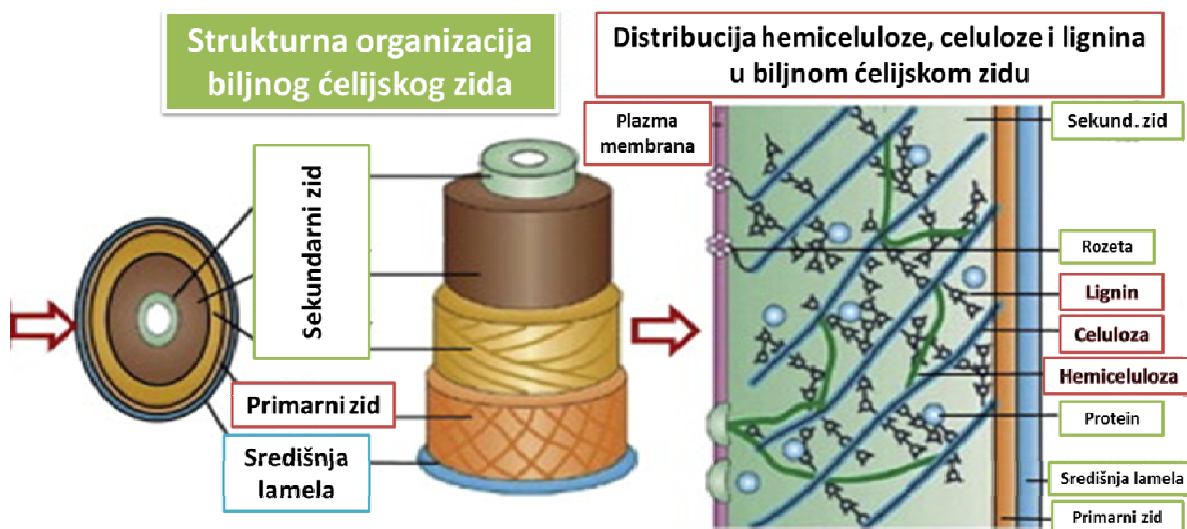
Cilj istraživanja sprovedinih i opisanih u ovoj tezi usmeren je na ispitivanje mogućnosti upotrebe jeftinih i lako dostupnih sirovina, koje se nakon odgovarajućeg tretmana mogu prevesti u ekonomski atraktivne materijale, sličnih karakteristika koje imaju komercijalni sorbenti. Imajući u vidu da je lignocelulozna biomasa obnovljivi resurs koji se kao otpad svakodnevno generiše, njena efikasna upotreba kao energenta predstavljala bi dobit za celokupno društvo. Ovakvim pristupom neiskorišćena otpadna biomasa dobila bi novu upotrebnu vrednost u ekonomskom, ekološkom i energetsom smislu.



## 2. Teorijski deo

### 2.1 Lignocelulozna biomasa

Najrasprostranjeniji obnovljivi izvor ugljenika na svetu predstavlja biljna biomasa, za koju se još i koristi generički naziv - lignocelulozna (LC) biomasa (Ravindran i Jaiswal, 2015). Osnovne strukturne komponente LC biomase čine prirodni polimeri: celuloza, hemiceluloza i lignin (**Slika 1**). Pored nabrojanih komponenti, LC biomasa može da sadrži i različite ekstraktivne materije, kao što su terpeni, lipidi i fenoli, koje takođe mogu značajno da utiču na karakteristike materijala. Udeo pojedinih komponenti, a samim tim i karakteristike lignocelulozne biomase variraju u zavisnosti od njenog porekla (Abdolali et al., 2014), pa je pre bilo koje primene nativnih materijala neophodno uraditi njihovu detaljnu karakterizaciju.



Slika 1. Šematski prikaz LC biomase (Menon i Rao, 2012)

Morfološki gledano, ćelija biljnog zida je kompleksna laminarna struktura, u kojoj se uočavaju primarni (PW), sekundarni ćelijski zid (SW) i središnja lamela (ML), pri čemu je SW podeljen na tri podstrukture, SW1, SW2 i SW3 (Menon i Rao, 2012). Distribucija svake od LC komponenti značajno varira među pomenutim gradivnim strukturama.

Lanci celuloznih mikrofibrila stabilizovani vodoničnim vezama, međusobno su povezani hemicelulozama (ili drugim polimerima, npr. pektinom), i prekriveni ligninom (**Slika 2**). Celulozne mikrofibrile najčešće su organizovane u snopove makrofibrila, i najvećim delom smeštene u SW2. Središnja lamella (ML), koja povezuje dve susedne ćelije, sastavljena je uglavnom od lignina.

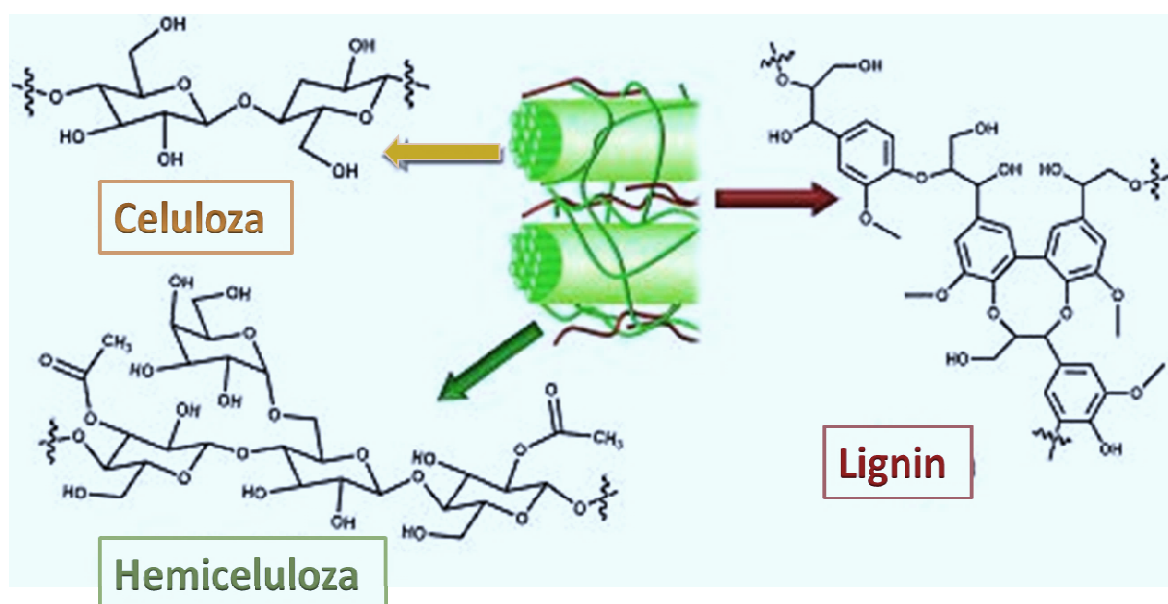
### 2.1.1 Celuloza, hemiceluloza i lignin

**Celuloza** ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> je prirodni polimer (n-stepen polimerizovanja), čije su osnovne jedinice 1,5-anhidroglukopiranozni prstenovi povezani 1,4-β-D-glikozidnom vezom (Silva i sar., 2011). Makromolekul celuloze (**Slika 2**) je linearan polisaharid koji ne obrazuje spiralne oblike, već hidrofobne fibrile i kristale, sastavljene od amorfne i kristalne strukture (Hokkanen i sar., 2016). Ovaj linearni polimer sadrži dva tipa hidrofilnih hidroksilnih grupa, primarnu u metilol grupi (-CH<sub>2</sub>-OH) na C-6 atomu, i dve sekundarne -OH grupe na C-2 i C-3 atomima. Iako su hidroksilne grupe hidrofilne, celuloza se ne rastvara u vodi niti većini organskih rastvarača zahvaljujući jakim intra- i intermolekulskim vodoničnim vezama koje se formiraju između celuloznih lanaca. Ove vodonične veze, kao i Van der Waals-ove sile među glukozidnim jedinicama, utiču na formiranje područja manje i veće uredenosti, tj. amorfne i kristalne strukture unutar celuloze (Kondo, 2005).

Razlikuju se četiri glavna kristalna polimorfa celuloze: celuloza tipa I, II, III i IV, čije se prisustvo dokazuje rengenografskim metodama. U prirodi se celuloza nalazi u obliku celuloze tipa I, koja je veoma kompleksna i još uvek strukturno nerazjašnjena u potpunosti,

usled istovremenog postojanja dve zasebne kristalne forme celuloze,  $I_{\alpha}$  i  $I_{\beta}$ , koje zavise od porekla celuloze. Elastičnost, jačina i reaktivnost celuloznih vlakana zavise od procentnog udela amorfne i kristalne faze. Moguće interakcije između čvrstih celuloznih materijala i vode, enzima ili drugih reaktivnih ili adsorptivnih supstanci pojavljuju se najpre u amornim područjima, a zatim po površini celuloznih kristala.

Od svih komponenti LC biomase, celuloza predstavlja najmanje reaktivnu komponentu, pa je i veliki broj radova usmeren na istraživanje mogućnosti povećanja njene reaktivnosti (Adel i sar., 2011; Calero i sar., 2013; Hokkanen i sar., 2016; Khan i sar., 2016). Reaktivnost celuloze zavisi najpre od konfiguracije i konformacije strukturnih monomernih jedinica, kao i rasporeda i jačine unutar- i međumolekulskih vodoničnih veza. Prisutne funkcionalne grupe – primarne i sekundarne hidroksilne grupe, predstavljaju glavna reaktivna mesta u celuloznoj strukturi, međutim, njihova reaktivnost je ograničena usled prisustva mikrokristalne strukture.



**Slika 2.** Osnovne gradivne komponente LC biomase: celuloza, hemiceluloza i lignin (izvor: <http://www.usc.es/equifase/ligno.htm> posećeno 25.09.2016)

**Hemiceluloza** obuhvata kompleksne polimere čiji osnovni lanac čine ksilani, glukomanani i galaktani, a bočni lanci su galaktoza, arabinoza i razne uronske kiseline (Yang i sar., 2006). Ksilani su linearni polimeri koji se sastoje od D-ksiloze, odnosno pentoze, dok su glukomanani linearni polimeri koji se sastoje od dve heksoze i to D-glukoze i D-manoze. Galaktani su linearni polimeri koji se sastoje od heksoze, odnosno D-galaktoze (Menon i Rao, 2012). U odnosu na celulozu, hemiceluloza čini manji udeo lignocelulozne biomase. U osnovnim molekulskim lancima šećeri su, kao i kod celuloze, vezani 1,4-β-D-glikozidnim vezama. Polimerni lanci hemiceluloza su razgranati i amorfni, pa se zbog toga delimično rastvaraju u vodi.

Hemicelulozne jedinice su čvrsto vezane nekovalentnim vezama za površinu celuloznih mikrovlakana, služeći kao potpora celulozi u ćelijskom zidu i obezbeđujući kontakt između celuloznih mikrovlakana i ostalih matričnih polimera (Anwar i sar., 2014). Najčešće se nalaze u interfibrilarnim i fibrilarnim oblastima.

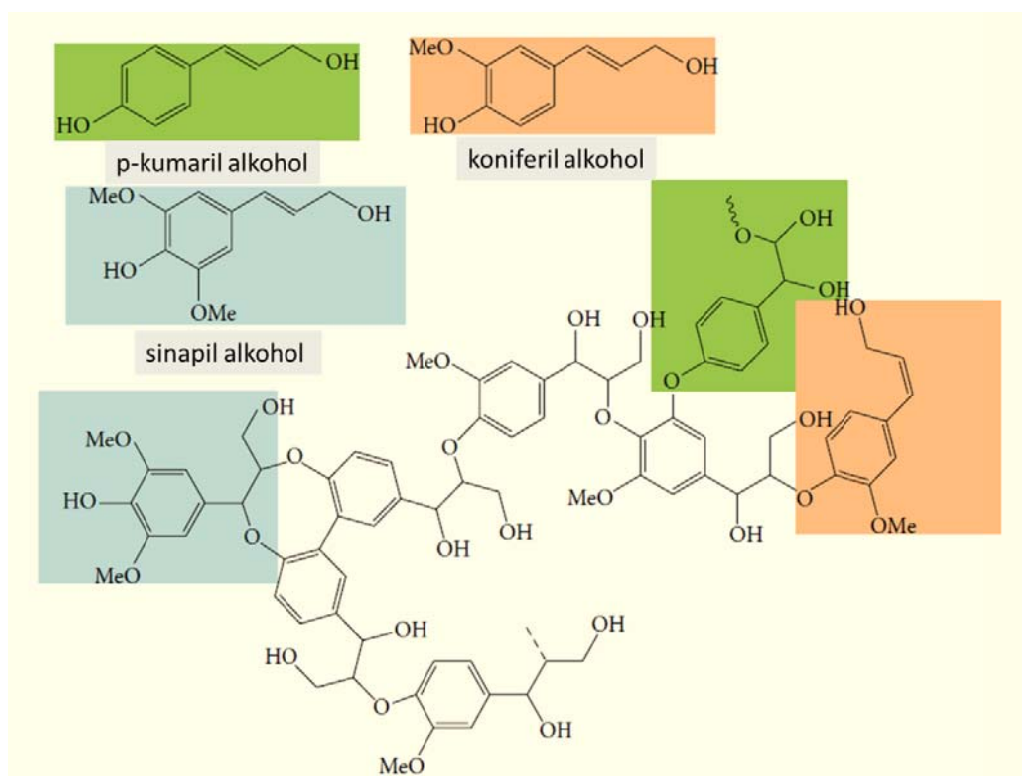
Smatra se da je hemijska formula hemiceluloze  $(C_5H_{10}O_5)_n$ . Većina hemiceluloza ima stepen polimerizacije oko 200 i uglavnom se rastvaraju u alkalijama, tako da se mogu lakše hidrolizovati, što se često koristi za izolovanje ove komponente iz LC biomase. Hemiceluloza je manje hemijski i termički stabilna od celuloze, usled odsustva kristaliničnosti i manjeg stepena polimerizacije. Sa stanovišta termalne degradacije, znatno se ranije razlaže u odnosu na lignin i celulozu (Yang i sar., 2007).

**Lignin** predstavlja najkompleksniju i najmanju frakciju LC biomase, čiji se maseni udeo kreće od 10-25 % (Anwar i sar., 2014). Heterogeni polimer lignina izveden je iz koniferil, sinapil i *p*-kumaril alkohola kao monomera i sadrži aromatične i alifatične konstituente, što doprinosi kompleksnosti ovog jedinjenja (**Slika 3.**) (Lee i sar., 2015).

Ovaj trodimenzionalni, aromatični polimer uglavnom je sastavljen od monomernih jedinica koje su međusobno povezane etarskim vezama. Lignin obiluje hidroksilnim, metoksilnim i karboksilnim funkcionalnim grupama, koje značajno doprinose njegovoj reaktivnosti.

Lignin praktično predstavlja drvenastu komponentu koja drži na okupu vlaknaste ćelije i vlakno čini dosta čvrstim i grubim. Njegova osnovna funkcija je da obezbedi mehaničku čvrstoću LC matrice, ali i da pruži otpornost biljci na dejstvo mikroorganizama kao i na oksidativni stres.

Lignin je bogat ugljenikom i vodonikom, koji predstavljaju osnovne elemente za proizvodnju toplote, pa je zato i toplotna moć lignina je veća u odnosu na toplotnu moć celuloze i hemiceluloze.



**Slika 3.** Hemijska struktura lignina (Lee i sar., 2015)

Među nabrojanim komponentama LC biomase, uočavaju se četiri osnovna tipa inter- i intra-polimernih veza: etarske, estarske, C-C i vodonične veze (Harmsen i sar., 2010). Ove hemijske veze se javljaju unutar svake od LC komponenti (intrapolimerne veze) ali i među njima (interpolimerne veze).

### 2.1.2 Osnovne karakteristike LC biomase

Osnovne karakteristike LC biomase koje se najčešće uzimaju u razmatranje prilikom ispitivanja njenih sorpcionih i energetskih svojstava su sledeće:

- **Elementarni sastav** biomase odnosi se na procentualni sadržaj sledećih elemenata: C, H, O, N, S i Cl. Kod većine LC biomase odnos C – H – O elemenata je sličan, i kreće se od 30 – 60 % za ugljenik, 5 – 6 % za vodonik, i 30 – 45 % za kiseonik. Prisustvo ovih elemenata određeno je sastavom biomase, koju čine kompleksni biopolimeri. U odnosu na ugalj, biomasa sadrži manje ugljenika, a više kiseonika, hlora i kalijuma. Udeo S i N takođe je znatno manji, što se pozitivno odražava na smanjenu emisiju SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> prilikom sagorevanja LC biomase. Prisustvo hlora (Cl) u elementarnom sastavu LC biomase znatno otežava primenu biomase, jer dovodi do korozije na uređajima za sagorevanje. Hlor takođe olakšava mobilnost pojedinim alkalnim metalima, naročito kalijuma, pri čemu se na visokim temperaturama formira kalijum-hlorid, koji se emituje u produktima sagorevanja. Takođe, posledica prisustva Cl u biomasi može biti emisija gasovite HCl, dioksina i furana.
- Prisustvo **vlage** u LC biomasi značajno je sa aspekta čuvanja i rukovanja materijalom, ali i energetske zahtevnosti u smislu sušenja i sagorevanja. Ukoliko sorbent ne vezuje znatnu količinu vlage, moguće ga je čuvati u manje zahtevnim uslovima, pri čemu se izbegava slepljivanje čestica, promena njihove morfologije, kao i promene granulacije. Ova karakteristika je od posebnog značaja za jednostavno rukovanje biosorbentom kod primene u velikim sistemima za prečišćavanje voda (Mitić, 2012). Prisustvo vlage negativno utiče na proces sagorevanja LC biomase, tako što utiče na proces paljenja i smanjuje temperaturu sagorevanja, što značajno utiče na kvalitet produkata sagorevanja kao i sastav pirolitičkih gasova (Demirbas, 2004a).
- **Pepeo** predstavlja neorganski, nesagorivi deo LC biomase, zaostao nakon kompletnog sagorevanja. Sadržaj pepela u LC biomasi značajno varira, u zavisnosti od porekla i sastava biomase. Povećan sadržaj pepela znatno utiče i na izbor opreme za efikasno prečišćavanje otpadnih gasova iz procesa sagorevanja. U pepelu se nalazi većina

**mineralnih materija**, koje predstavljaju alkalne i zemnoalkalne metale koje biljka akumulira tokom svog rasta. Sadržaj mineralnih materija značajno utiče na sorpcione karakteristike preko kapaciteta katjonske izmene (KKI): veća vrednost KKI uslovljava povećanje uklanjanja određenih katjona iz rastvora, uz njihovu izmenu sa postojećim katjonima iz matrice sorbenta (Šoštarić, 2016). Međutim, povećano prisustvo mineralnih materija uglavnom negativno utiče na karakteristike LC biomase kao goriva. Visok sadržaj silicijuma i kalijuma u sprezi sa hlorom, utiče na formiranje taloga po gorivnim jedinicama, što se negativno odražava na prenos toplote. Prisustvo K i Si smanjuje temperaturu topljenja pepela, i na taj način dovode do aglomerizacije, sinterovanja i oštećenja unutrašnjega zida reakcionih peći (Demirbas, 2005).

- Sadržaj **isparljivih materija** odnosi se nalakše ugljovodonike, ugljen-monoksid, ugljen-dioksid, vodu i katran. Njihov sadržaj raste sa porastom H/C odnosa, i tipično se za LC biomasu kreće oko 75%. Visok udeo isparljivih materija uslovljava i visoku reaktivnost LC biomase, i relativno brzo sagorevanje (Vamvuka i Sfakiotakis, 2011), ali je zbog potpunog sagorevanja pirolitičkih gasova i izbegavanja formiranja CO i poliaromatičnih ugljovodonika (PAH), neophodno duže voditi proces na povišenim temperaturama (Ogada i Werther, 1996).
- **Morfologija** uzoraka odnosi se na izgled površine uzoraka - prisustvo šupljina, neravnina, mikro i makro pora koje svojim prisustvom doprinose mehanizmu transporta mase i toplote. U isto vreme, jedan od parametara koji opisuju mikrostrukturu uzoraka predstavlja **stepen kristaliničnosti** i veličina kristaliniteta, koji su naročito bitni u slučaju LC biomase, obzirom da celuloza predstavlja njenu većinsku komponentu, a da se kristalni deo celuloze smatra teško reaktivnom fazom.
- **Specifična površina i poroznost** predstavljaju krucijalne veličine koje se direktno pozitivno reflektuju na sorpcioni potencijal (Martín-Lara i sar., 2013), obzirom da je sorpcija površinska pojava koja se odvija po unutrašnjoj i spoljašnjoj granici faza. Takođe, prisustvo razvijene površine, pored prenosa mase olakšava i prenos toplote, omogućavajući bržu i intenzivniju reakciju. Jedna od površinskih karakteristika bitna za sorpciju jonskih vrsta, predstavlja **tačka nultog naelektrisanja** (pHpzc), s obzirom da

ova veličina određuje stanje površinskog naelektrisanja čvrstog sorbenta u nekom rastvoru, i na taj način doprinosi elektrostatičkom privlačenju sorbenta i sorbata (Fiol i Villaescusa, 2009). Prisustvo **funkcionalnih grupa** prisutnih po površini uzorka direktno utiče na sorpcione karakteristike materijala i određuje afinitet sorbenta prema pojedinom sorbatu (Özçimen i Ersoy-Merçboyu, 2010).

- **Toplotna moć** goriva je jedan od osnovnih parametara koji se koristi za opisivanje energetskih svojstava nekog materijala. Ona predstavlja količinu toplote koja se oslobodi pri potpunom sagorevanju jedinice mase goriva, pri čemu se vodena para nastala od sagorevanja vodonika nalazi u tečnom (gornja toplotna moć – *Higher Heating Value* (HHV)) ili gasovitom stanju (donja toplotna moć – *Lower Heating Value* (LHV)).
- Veza između gornje i donje toplotne moći kod čvrstih goriva može se predstaviti relacijom:  $LHV=HHV-25\cdot(9\cdot H+W)$ , gde H i W predstavljaju maseni procenat vodonika odnosno vlage u biomasi.

HHV predstavlja teorijsku vrednost koja odgovara onoj količini toplote koja bi se oslobodila pri potpunom sagorevanju jedinice mase goriva u idealnim uslovima i bez prisustva vlage u gorivu. Ova vrednost se može odrediti eksperimentalno, ili se može izračunati korišćenjem podataka dobijenih analizom uzoraka preko različitih jednačina. Do sada je u literaturi poznato više desetina korelacija koje se koriste za izračunavanje toplotne moći različitih goriva (Kieseler i sar., 2013). Ove korelacije mogu biti izvedene na osnovu elementarne ili tehničke analize, ili pak analize strukturnih komponenti (npr. lignin), kao što je i prikazano u **Tabeli 1**.

U poređenju sa ugljem, LC biomasa ima nižu toplotnu moć, usled većeg sadržaja kiseonika. Prisustvo lignina pozitivno se odražava na toplotnu moć, dok visok stepen oksidacije celuloze utiče na njen manji doprinos vrednosti HHV (Demirbas, 2005).



**Tabela 1.** Jednačine korišćene za izračunavanje vrednosti HHV (MJ/kg)

Jednačina	Referenca
$0,314 \cdot C + 1,322 \cdot H - 0,12 \cdot O - 0,12 \cdot N + 0,0686 \cdot S - 0,0153 \cdot SP^*$	(Milne i sar., 1990)
$0,3491 \cdot C + 1,178 \cdot H + 0,1005 \cdot S - 0,1034 \cdot O - 0,0151 \cdot N - 0,0211 \cdot SP^*$	(Channiwala i Parikh, 2002)
$0,2601 \cdot FC^{**} + 0,2218 \cdot VM^{***} - 3,0368$	(Sheng i Azevedo, 2005)
$0,3536 \cdot FC^{**} + 0,1559 \cdot VM^{***} - 0,0078 \cdot SP^*$	(Parikh i sar., 2005)
$0,0893 \cdot \text{Lignin} + 16,9742$	(Demirbaş i Demirbaş, 2004b)
SP* - sadržaj pepela; FC** - vezani ugljenik ( <i>fixed carbon</i> ); VM*** - isparljive materije ( <i>volatile matter</i> )	

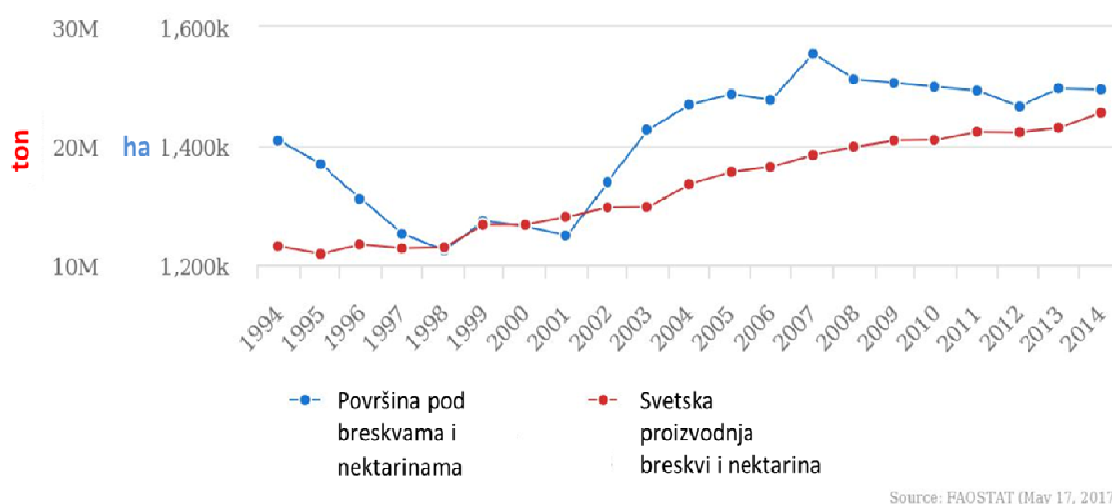
- **Gustina** LC biomase je veličina koja makroskopski opisuje njenu poroznost. Sa stanovišta sorpcije, manja gustina materijala odnosi se na povećanu poroznost, što se smatra pogodnom karakteristikom za primenu sorbenata u protočnim sistemima (Mitić, 2012). Sa druge strane, autori koji izučavaju sagorevanje navode nisku gustinu LC biomase kaonegativnu karakteristiku materijala sa stanovišta tehno-ekonomske analize, jer ona otežava transport, skladištenje i rukovanje materijalom, ali i smanjuje zapreminsku gustinu energije. Povećanje gustine energije postiže se procesima briketiranja ili peletizacije, pri čemu se gustina materijala, a samim tim i termičke energije višestruko povećava (Mani i sar., 2006).

### 2.1.3 Otpadna LC biomasa *Prunus persica* L.

Industrija proizvodnje hrane u EU beleži značajantrend rastaposlednje dve decenije. Prema izveštaju koje je publikovala organizacija FoodDrinkEurope, evropska industrija hrane i pića je najveći proizvodni sektor u Evropi, sa zaradom od 1048 biliona evra u 2012.godini, što je za 3,1% više u odnosu na 2011. godinu (Jaiswal, 2015). Kao posledica porasta u proizvodnjijhrane i pića, javlja se i veća količina otpada koji potiče iz ove industrije.

Najjeftinija i, na žalost, najčešća opcija predstavlja odlaganje nastalog otpada na otvorene deponije, što ima za posledicu negativan uticaj na zdravlje ljudi i životnu sredinu (Ronda i sar., 2015a). Većina ovog otpada je lignocelulozne prirode i predstavlja potencijalno vredan i obnovljiv resurs za dobijanje različitih proizvoda.

Organizacija za hranu i poljoprivredu UN – *Food and Agriculture Organisation* (FAO) beleži značajan rast svetske potražnje, a samim tim i proizvodnje svežeg voća. Proizvodnja breskve uklapa se u ovaj rastući trend, što se može uočiti na **Slici 4**. U 2014. godini u svetu je proizvedeno 22,8 miliona tona breskvi (Food and agriculture organization, 2017).



**Slika 4.** Trend svetske proizvodnje breskve u periodu 1994-2014 (Izvor: FAOSTAT)

Breskva (*Prunus persica* L.) je vrsta voća iz roda *Prunus*, koji pored breskve uključuje bademe, kajsije, višnje i šljive. Prema osnovnim karakteristikama koje podrazumevaju oblik, boju, vrstu pokožice, teksturu, tip koštice i slično, breskve se dele na različite sorte (Bianchi i sar., 2017). Svoje poreklo breskva vodi iz Kine, a najviše se proizvodi u Aziji (Kina), Evropi (Italija, Grčka, Španija, Francuska) i Severnoj Americi (Kalifornija). Pored upotrebe u svežem stanju, breskva se koristi u proizvodnji sokova, džemova, kompota itd. Prerada breskve nesumnjivo vodi ka stvaranju otpada, koji se uglavnom sastoji iz koštice i pokožice.

Dosadašnjim pregledom literature utvrđeno je da koštica breskve poseduje karakteristike koje mogu biti iskorišćene u sorpcione i energetske svrhe.

Ispitujući fizičko-hemijske i nutritivne karakteristike pulpe, semena i koštunjavog endokarpa *Prunus persica* vrste *Chinensis*, Ashraf i saradnici (2011) su zaključili da je u semenu najviši sadržaj mineralnih materija (3,36 %), masti (37,7 %), proteina (2,7 %) i ugljovodonika (47,4 %), dok je sadržaj vlakana najviši u omotaču, 74,2% (Ashraf i sar., 2011). Koštica breskve sadrži približno 30 mg/100g K, 16 mg/100 g Na, kao i mikroelementa Cu (1,0 mg/100 g), dok je količina gvožđa zanemarljiva, 0,04 mg/100 g. Sastav nezasićenih masnih kiselina utvrđen je gasno-tečnom hromatografijom i pokazao prisustvo palmitinske, oleinske i linolinske kiseline kao glavnih komponenti. Takođe, brojna istraživanja su pokazala da se semenke breskvi (mekani deo unutar koštunjavog dela) mogu upotrebiti kao izvor peptida koji se koriste kao medikamenti u terapiji visokog pritiska (Vásquez-Villanueva i sar., 2015). Pelentir i saradnici (2011) su ispitivali sastav dehidriranog brašna napravljenog od prerađenog semena breskve i zaključili da je ono značajan izvor amino kiselina koje bi trebalo da posluže kao dodatak ishrani ljudi i životinja (Pelentir i sar., 2011).

U literaturi koja se bavi sorpcijom, koštice breskve korišćene su kao polazna sirovina za dobijanje aktivnog uglja. Poredeći različite LC materijale iz roda *Prunus*, Savova i saradnici su (2001), došli do zaključka da veći sadržaj celuloze dovodi do stvaranja mikroporozne strukture, dok lignin doprinosi stvaranju makropora. Takođe, autori su pokazali da hidrofilna površina ugljeva obiluje kiseoničnim funkcionalnim grupama koje pogoduju sorpciji polutanata iz vodenih rastvora (Savova i sar., 2001). Duranoglu i saradnici (2010) su izučavali i poredili efikasnost uklanjanja Cr(VI) na aktivnim ugljevima koštica breskve i akrilonitril-divinilbenzenskog kopolimera. Rezultati su pokazali da aktivni uglj KB ima veću specifičnu površinu i zapreminu mikropora, dok mu je adsorpcioni kapacitet iznosio 143 mg/g na optimalnoj pH 2 (Duranoglu i sar., 2010). U sorpciji  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  na aktivnom uglju KB, ispitivan je uticaj pH vrednosti i prisustva jona  $Cl^-$ ,  $CN^-$  i  $SCN^-$  kao i EDTA (Ferro-García i sar., 1988). Zaključeno je da afinitet sorbenta opada u nizu sorbata

$\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , što su autori opisali hidratisanim radijusom pojedinih katjona. Interesantno je još da su pod istim operativnim uslovima sorpcija  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  egzoterman proces, dok je sorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  endoterman proces. Prisustvo anjona povećava sorpciju ispitivanih metala, dok EDTA negativno utiče na sorpcioni afinitet. Rashed (2006) su koštice breskve (KB) i kajsije (KK) termički tretirali na 800 °C. Dobijene materijale koristili su za uklanjanje olova. Rezultati su pokazali da je nakon 3 h sorpcija jona  $\text{Pb}^{2+}$  jača na KB nego na KK za 3,36%, pri čemu je potrebno vreme uravnoteženja 3-5 h. Desorpcija vezanih jona olova različitim agensima je pokazala da je veza između sorbenta i sorbata stabilna u neutralnoj i baznoj sredini, dok u kiseljoj dolazi do pojave desorpcije (Rashed, 2006).

Memon i saradnici (2009) su ispitivali sorpciju endosulfana, toksičnog pesticida, na termički tretiranim KB. Pre termičkog tretmana, KB su 1 h hemijski tretirane u 0,1 M  $\text{HNO}_3$ , a potom 1 h i u metanolu, kako bi se uklonile sve neorganske i organske nečistoće i površina aktivirala za termički tretman na 300 °C. Dobijeni sorbent korišćen je za sorpciju endosulfana, pri čemu je njegov sorpcioni kapacitet iznosio 0,27 mmol/g. Regeneracija sorbenta upotrebljenog u realnim vodama, vršena je metanolom, pri čemu je stepen regeneracije bio veći od 88 % u svim ispitivanim slučajevima (Memon i sar., 2009).

U svom radu iz 2010. godine, Hansen i saradnici su ispitivali adsorpciju bakra na različitim otpadnim poljoprivrednim materijalima, među kojima je bila i koštica breskve. Svi sorbenti su korišćeni bez ikakve mehaničke ili hemijske modifikacije. Autori su zaključili da od svih ispitivanih sorbenata cela koštica breskve poseduje najviši sorpcioni kapacitet (10-15 mg/g), dok je brzina uklanjanja piljevinom bora bila najviša. Optimalna pH dobijena u ovim ispitivanjima bila je 1,5, dok se vreme postizanja ravnoteže nalazilo u opsegu od 8-30 h. Takođe, pokazano je da i Lengmirova i Frojndlihova izoterma opisuju dobro sorpcioni proces, sa koeficijentima  $R^2$  većim od 0,99 u oba slučaja (Hansen i sar., 2010).

Uklanjanje metilen-plavog (engl. *methilen blue* - MB) mehanički tretiranim KB ispitivali su Marković i saradnici (2015). Ispitivan je uticaj sledećih operativnih parametara: količina

sorbenta (50–1000 mg/100 mL), kontaktno vreme (10–180 min), pH rastvora (2–12) i inicijalna koncentracija MB (10–100 ppm). Zaključeno je da pri pH 5,5 nakon 180 min dolazi do uspostavljanja ravnoteže, pri čemu je ona najbolje opisana BET modelom, što ukazuje na heterogenu površinu sorbenta. Autori su zaključili da efikasnost uklanjanja MB zavisi od morfoloških i strukturnih komponenti, koje se reflektuju na dostupnost i sastav funkcionalnih grupa, pri čemu je dominantan mehanizam uklanjanja MB građenje vodoničnih veza između MB i –OH grupa lanaca celuloze.

Uklanjanje šest vrsti mikotoksina *in vitro* isprobano je na mehanički i hemijski tretiranim KB (Lopičić i sar., 2013a). Utvrđeno je da hemijska modifikacija sorbenta 1 M rastvorom HCl povećava adsorpcijski indeks za 5 od 6 ispitivanih mikotoksina, dok za slučaj aflatoksina B1 dolazi do smanjenja adsorpcijskog indeksa sa 58,82 % na 41,18 % na obe ispitivane pH vrednosti (3 i 7).

Vamvuka i Sfakiotakis (2011) su ispitivali karakteristike otpadne LC biomase Mediteranskog regiona, među kojom se nalazila i otpadna biomasa koštica breskvi. Dobijene rezultate poredili su sa lignitom, i uzorcima lignit/biomasa koje su sami pravili. Prikazani rezultati ukazuju da je HHV koštica breskvi (21,9 MJ/kg) viša u odnosu na Kardina lignit (15,9 MJ/kg), kao i da je temperatura paljenja KB niža u odnosu na lignit, 251,3 i 273,4 °C, redom. Kao zaključak autori navode da je poželjno mešati lignit sa LC biomasom, jer se na taj način poboljšava njegova termička reaktivnost. Karakteristike sagorevanja KB u reaktoru sa fluidizovanim slojem, *bubbling fluidized bed combustor* (BFBC), poredene su sa košticama kajsije i lignitom dominantim za područje Turske (Kaynak i sar., 2005). Rezultati su pokazali da je efikasnost sagorevanja KB od 97,5 % nešto niža nego efikasnost sagorevanja lignita, koja iznosi 99,1 %. Prilikom sagorevanja biomase emituju se znatne količine CO što zahteva dodatno uvođenje kiseonika, dok je emisija sumpornih oksida zanemarljiva u odnosu na količinu emitovanu pri sagorevanja lignita. Na osnovu prikazanih rezultata autori su zaključili da bi ovaj otpadni materijal poreklom iz prerade voća bilo poželjno koristiti kao gorivo za proizvodnju procesne toplotne energije.

Iz svega navedenog, a obzirom na činjenicu da lignocelulozni endokarp koštice predstavlja približno 20 % ukupne mase voća, može se zaključiti da je prerada svežeg koštunjavog voća industrija koja generiše veliku količinu ovog otpadnog LC materijala, koji zahvaljujući svojoj kompleksnoj strukturi, poseduje veliki potencijal čiju je primenu potrebno ispitati.

## 2.2 Upotreba lignoceluloznebiomase u sorpcione svrhe

U svetu su, naročito tokom poslednje tri decenije, vršena intenzivna istraživanja na temu mogućnosti uklanjanja polutanata, naročito teških metala, upotrebom otpadne biomase različitog porekla, tehnikom koja se popularno naziva *biosorpcija*. Biosorpcija je u literaturi definisana kao sposobnost izvesnih biomolekula da svojom strukturom vezuju ili iz vodenih rastvora koncentrišu određene jone (Yang i Volesky 1996; Volesky, 2007).

Biosorpcija se koristi kao alternativna tehnologija koja podrazumeva upotrebu biomase kao sorbenta za uklanjanje različitih polutanata, najčešće jona metala i organskih zagađivača iz vodenih rastvora. Analizom publikovanih radova iz oblasti biosorpcije prema *ISI Web of Science* bazi podataka, Milojković je (2015) uočila intenzivan trend rasta broja publikovanih radova u ovoj oblasti za period od 1996 do 2014. godine, pri čemu se najveći broj objavljenih radova (3846) odnosio na teške metale, najmanji na biosorpciju mikotoksina, 4, dok je uklanjanje boja primenom biosorpcije bilo opisano u 1313 radova.

### 2.2.1 Uklanjanje teških metala

Uobičajene, konvencionalne metode za uklanjanje teških metala najčešće su energetske zahtevne ili ekonomski neisplative (Djeribi i Hamdaoui, 2008). Osim toga, primena ovih metoda najčešće ne dovodi do krajnjeg rešavanja problema, već se uklonjeni polutant samo koncentriše ili vezuje i prevodi u oblik koji je najčešće dalje potrebno tretirati. Ukoliko se

pritom radi o niskim koncentracijama polutanata koje su ipak iznad maksimalno dozvoljenih vrednosti, a koje je ekonomski neisplativo tretirati primenom neke od ustaljenih tehnika, neophodno je pronaći ekonomski isplativo, tehnički lako izvodljivo rešenje kojim bi se polutanti efikasno uklonili uz istovremeno smanjenje troškova ovog uklanjanja (Cojocar u sar., 2009).

Opis nekih od konvencionalnih metoda za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora, zajedno sa njihovim prednostima i nedostacima dat je u **Tabeli 2**.

Prilikom poređenja (bio)sorpcije metala sa drugim tehnikama uklanjanja polutanata iz vodenih rastvora, najveća paralela se može povući između (bio)sorpcije i jonske izmene (Volesky, 2007), i tu se zapravo najbolje može uočiti prednost (bio)sorpcije: moguće je koristiti istu opremu za obe tehnike (kolone, cevi itd.), cena (bio)sorbenta iznosi oko 1/10 cene jonskih smola, s' tim što je životni vek (bio)sorbenta neznatno kraći. Međutim, cena jono-izmenjivačkih smola je nesumljivo povezana sa cenom neobnovljivog izvora - sirove nafte koja je umnogome zavisna od stabilnosti svetskog tržišta, što znatno opravdava upotrebu biomase.

#### **2.2.1.1 Bakar**

Bakar, Cu, je pored hroma (Cr), žive (Hg), kadmijuma (Cd), nikla (Ni), olova (Pb) i cinka (Zn), jedan od metala koji su svrstani u kategoriju "teških metala" u prvom redu zbog svoje atomske gustine (veće od  $6 \text{ g/cm}^3$ ), ali i zbog negativnog uticaja na životnu sredinu i toksičnosti koje poseduju (O'Connell u sar., 2008). To je relativno mek metal karakteristične, svetlo crvenkaste boje koji se rastvara u kiselinama sa oksidacionim dejstvom. U prirodi se retko nalazi u elementarnom stanju, a najzastupljeniji je u sulfidnim (halkopirit, kovelin, halkozin, enargit i bornit), oksidnim (kuprit) i karbonatnim rudama (malahit i azurit).

**Tabela 2.** Prikaz najčešće korišćenih konvencionalnih tehnika za uklanjanje teških metala (Kurniawan i sar., 2006)

Konvencionalne tehnike	Opis	Prednosti	Nedostaci
<b>Hemijsko taloženje</b>	Formiranje nerastvornih jedinjenja u vidu taloga nakon reakcije metala i određenih hemijskih agenasa	Niski kapitalni troškovi, jednostavno vođenje procesa, visoka efikasnost pri koncentracijama metala većim od 1000 mg/l	Generisanje taloga; dodatni operativni troškovi za njegov dalji tretman; dugo vreme taloženja; regeneracija metala praktično neizvodljiva
<b>Jonska izmena</b>	Metoda zasnovana na izmeni metalnih jona jonima iz punjenja kolone (jonoizmenjivačke smole); nakon zasićenja smola, sledi regeneracija smola i koncentrisanje metala	Nema generisanja nusproizvoda; kratko vreme vođenja procesa; relativno jednostavna oprema; laka regeneracija metala	Visoka cena jonoizmenjivačkih smola; ekonomski neisplativo za velike količine kontaminiranih voda
<b>Reverzna osmoza</b>	Proces zasnovan na visokim pritiscima i različitim membranama koje propuštaju metale sa jedne, a prečišćenu vodu sa druge strane	Dobija se visoko prečišćena voda; mogućnost vođenja procesa na visokim temperaturama	Membrane obično skupe i lako se zaprljaju; visoki operativni troškovi dostizanja definisanog pritiska; neprimenljiva za prečišćavanje otpadnih voda
<b>Ektohemijsko razdvajanje metala</b>	Izvodi se provođenjem struje kroz specijalne elektrode postavljene u rastvor, pri čemu se na njima koncentrišu metali	Moguća regeneracija željenih metala na metalnim oplatama	Visoki operativni troškovi; primena opravdana samo u slučaju prečišćavanja koncentrovanih rastvora



Bakar je na vazduhu stabilan, ali se pod uticajem vlage, CO<sub>2</sub> ili drugih nečistoća u atmosferi prevlači zelenom patinom koja može da potiče od hidroksibakar(II)-karbonata ili sulfata (Vučurović i sar., 1994).

U rastvoru se može naći u dva oksidaciona stanja: Cu(I) i Cu(II). Soli u kojima je oksidaciono stanje bakra +1 su nerastvorne u vodi, pri čemu su i nestabilne jer dolazi do disproporcionisanja:  $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ . U vodenim rastvorima se najčešće nalazi u obliku katjona Cu<sup>2+</sup> ili kompleksnih jona u kojima ima oksidaciono stanje +2. U zavisnosti od koncentracije, Cu<sup>2+</sup> je glavna vrsta u vodi do pH 6, dok je na višim pH vrednostima prisutan u obliku karbonata (CuCO<sub>3</sub>) i [Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> jona. Od soli koje gradi bakar(II), u vodi su rastvorni hloridi, nitrati i sulfati. Divalentni bakar lako gradi kompleksna jedinjenja sa neutralnim (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) i jonskim (Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>) ligandima (Vučurović i sar., 1994). Veličina Cu(II) jona iznosi 0,081 nm, međutim, u vodenom rastvoru dolazi do njegove hidratacije i na taj način joni bakra stvaraju oko sebe hidratisan omotač znatno većeg radijusa, 0,419 nm.

Zbog svojih pozitivnih provodnih karakteristika, bakar ima veliku primenu: koristi se kao električni i toplotni provodnik, u proizvodnji cevi, legura, galvanskih prevlaka itd. Jedinjenja bakra se takođe koriste i kao fungicidi, algicidi, insekticidi, konzervansi za drvo, u elektrogalvanizaciji, u proizvodnji azo boja, graviranju, litografiji, u rafinerijama nafte i pirotehnici (Milojković, 2015).

S obzirom na to da je bakar esencijalni metal u brojnim enzimskim procesima živih organizama, višak bakra dovodi do ozbiljnih poremećaja u njihovom funkcionisanju. Njegova toksičnost potvrđena je brojnim epidemiološkim ispitivanjima, među kojima je istaknut primarni karcinogeni i ko-kancerogeni efekat raka pluća među direktno izloženim rudarima (Demirbaş i sar., 2008). Osim ovoga, povećana izloženost bakru dovodi do iritacije centralnog nervnog sistema i mekih tkiva, kao i mogućih nekrotičnih promena u jetri i bubrezima (Larous i sar., 2005).

Najveći zagađivači površinskih voda bakrom su industrijske vode koje se iz fabrika direktno izlivaju u prirodne vodotokove, pri čemu bakar pokazuje tendenciju adsorpcije na površini sedimenata. Ukoliko pH vrednost vodene sredine iznosi 4,5, počinje oslobađanje  $\text{Cu}^{2+}$  iz kontaminiranih sedimenata, što nepovoljno utiče na život akvatičnih organizama oštećujući njihov osmotski mehanizam (Bilal i sar., 2013).

Emisioni standardi za bakar regulisani su posebnim propisima, obzirom da se bakar navodi kao supstanca koja ima štetan uticaj na životnu sredinu, te njegovo ispuštanje treba da bude predmet prethodnog odobrenja u skladu sa kvalitetom životne sredine (Izquierdo i sar., 2010).

Američka Agencija za zaštitu životne sredine (United State Environmental Protection Agency (US EPA)) je kao dozvoljenu granicu za  $\text{Cu}^{2+}$  u industrijskim efluentima postavila koncentraciju od 1,3 mg/L u industrijskim efluentima, dok je Svetska zdravstvena organizacija (World Health Organization (WHO)) označila koncentraciju Cu(II) jona od 1,5 mg/L kao maksimalno dozvoljenu koncentraciju u pijaćoj vodi. U Republici Srbiji, Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. List SRJ, 42/98) propisuje graničnu vrednost za bakar od 2,0 mg/L.

Analizom izveštaja dostavljenih kroz informacioni sistem Nacionalnog registra izvora zagađivanja, Šoštarić (2016) je uočila da se na osnovu bilansa emisija teških metala u otpadnim vodama u poslednje četiri godina dominantim polutantom može smatrati bakar, pri čemu su glavni izvori emisije Rudarsko topioničarski basen (RTB) Bor i PD Termoelektrane i kopovi Kostolac, koji u ukupnoj registrovanoj emisiji bakra učestvuju sa oko 85%. O prisustvu bakra i negativnom uticaju na vodotokove u okolini RTB Bor pisali su i Šerbula i saradnici (2016).

#### **2.2.1.2 (Bio)sorpcija jona bakra**

Direktiva EU 2003/30/EC, definiše biomasu kao biorazgradivu komponentu proizvoda, otpada i ostataka iz poljoprivrede (biljnog i životinjskog porekla), šumarstva i drvne

industrije, kao i biorazgradive frakcije iz komunalnog i industrijskog otpada. Iako se biomasa najčešće pominje u kontekstu obnovljivih izvora energije, sve više se istražuje potencijalna primena lignoceluloznog industrijskog ili poljoprivrednog otpada u procesima prečišćavanja kontaminiranih voda. U literaturi su kao sorbenti izučavani različiti delovi biljnih vrsta, u svom nativnom ili modifikovanom obliku.

Mogućnost uklanjanja bakra biosorbentom na bazi suvog lišća suncokreta ispitivali su Benaïssa i Elouchdi (Benaïssa i Elouchdi, 2007) i zaključili da je optimalna pH za izvođenje procesa sorpcije u opsegu od 5–6, pri čemu proces sledi kinetiku pseudo drugog reda, a ravnoteža je najbolje opisana Langmuir-ovom izotermom koja daje vrednost  $q_m$  od 89,37 mg/g.

Lišće kamforovog drveta, *Cinnamomum camphora*, se pokazalo kao efikasan sorbent  $\text{Cu}^{2+}$  jona (Chen i sar., 2010). Proces sorpcije je endoterman i spontan u temperaturnom opsegu od 293–333 K, dok vrednosti promene slobodne Gibbs-ove energije ukazuju da je jonska izmena dominantan mehanizam. I u ovom slučaju Langmuir-ova izoterma najbolje opisuje ravnotežu sorbent-sorbat, pri čemu se maksimalni sorpcioni kapacitet kreće u opsegu od 16,76 do 17,87 mg/g za 293 i 333 K..

Uticaj koncentracije sorbenta, sorbata i pH vrednost rastvora na efikasnost sorpcije u ravnotežnim uslovima je ispitana za slučaj sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  jona na piljevini javorovog drveta (Rahman i Islam, 2009). Autori su pokazali da se ovaj sorbent može upotrebiti umesto konvencionalnih sorbenata, pri čemu su ravnotežne izoterme podjednako dobro opisane Langmuir-ovom i Freundlich-ovom jednačinom.

Šćiban i saradnici su (2007) ispitivali upotrebu piljevine topole u uklanjanju različitih teških metala realnog efluenta poreklom iz postrojenja za galvanizaciju. Utvrđeno je da monoslojna sorpcija Cu znatno inenzivnija od Cd i Zn pri čemu je sorpcioni kapacitet za bakar iznosio 6,88 mg/L.

Potencijalna primena piljevine mahagonije u procesu prečišćavanja voda je data u komparativnom radu u kom je opisano uklanjanje Cu(II) i Pb(II) jona (Ahmad i sar., 2009). Afinitet sorbenta prema bakru veći je nego prema olovu, a na osnovu izračunatih energija sorpcije zaključeno je da je u pitanju fizička sorpcija.

Demirbaş i saradnici (2008) su ispitivali mogućnost upotrebe ljuske lešnika za sorpciju bakra, i zaključili da veličina čestica sorbenta utiče na efikasnost uklanjanja. Najsitnije čestice, prečnika ispod 75 μm, najbolje uklanjaju bakar, posedujući sorpcioni kapacitet od 6,60 mg/L.

Basci i saradnici (2004) su ispitivali uticaj različitih operativnih parametara na sorpciju bakra opnom pšenice, i zaključili da pored ostalih parametara, brzina mešanja u šaržnom sistemu takođe utiče na sorpciju, ali u znatno manjoj meri od pH vrednosti rastvora. Oni su varirali brzinu mešanja od 50 do 240 rpm i dobili da procenat uklanjanja raste sa 81 na 85 %. Za pH vrednost 2 efikasnost uklanjanja iznosi 33 %, dok je za pH 5 efikasnost 95 %.

Isprana, osušena i samlevena ječmena slama je ispitana kao sorbent Cu<sup>2+</sup> jona pri različitim operativnim uslovima (Pehlivan i sar., 2009). Pored bakra, u ovom radu ispitivano je i uklanjanje olova. Pokazano je da porast jonske jačine rastvora utiče negativno ali ne i značajno na sorpcioni kapacitet ispitivanog sorbenta. Istaknuto je da je za sorpciju Cu<sup>2+</sup> jona optimalna inicijalna pH vrednost rastvora 6, odnosno 6,6 za sorpciju Pb<sup>2+</sup> jona. Desorpcioni eksperimenti pokazali su jaču vezi između sorbenta i sorbata, jer je samo 20 do 25 % sorbovanog bakra izluženo u 0,1 M rastvoru hlorovodonične kiseline.

Netretirani ostaci prerade pomorandže (SOR) (Khormaei i sar., 2007) pokazali su značajan afinitet prema jonima bakra, uklanjajući 21,7 mg/g Cu(II), dok uzorci SOR hemijski tretirani NaOH povećavaju sorpcioni kapacitet za više od 100 %. U cilju ispitivanja mogućnosti regeneracije i ponovne upotrebe SOR, kao desorpcioni agens korišćena je 0,1M HCl. Dobijeni rezultati pokazali su da se nakon prvog desorpcionog ciklusa efikasnost smanjuje za 14 %, i ostaje konstantna u svim narednim ciklusima.

Uzorci kore narandže prevedeni u  $K^+$  i  $Mg^{2+}$  oblik, takođe mogu sorbovati jone bakra (Liang i sar., 2010). Pokazano je da je sorpcija loša pri pH vrednostima rastvora nižim od 3,5 dok efikasnost u rastvorima viših pH vrednosti dostiže čak 95 %. Analazirana je kinetika i ravnoteža procesa sorpcije pomoću kinetičkih modela (model pseudo-prvog i pseudo-drugog reda reakcije, Elovich-ev i Weber-Morris-ov model) i modela sorpcionih izoterma (Langmuir, Freundlich, Temkin i DR). Najbolje fitovanje eksperimentalnih rezultata je postignuto primenom Langmuir-ove izoterme i kinetičke jednačine pseudo-drugog reda. Selektivnost ispitanih sorbenata opada u nizu: netretirani biosorbent  $> Mg^{2+}$  oblik  $> K^+$  oblik.

### 2.3 Sorpcija-pojam i definicija

Sorpcija se koristi kao separaciona metoda koja se zasniva na različitoj raspodeli komponenata između dve faze heterogenog sistema (Đorđević i Dražić, 1987). Princip sorpcije se zasniva na kontaktu rastvora ili gasa, odnosno sorbata, sa nekom čvrstom poroznom površinom koja predstavlja sorbent, pri čemu dolazi do vezivanja komponenti sorbata (jona ili molekula) po aktivnoj (spoljašnjoj i unutrašnjoj) površini sorbenta (Barrow, 2008).

Veze između sorbata i sorbenta mogu biti fizičke (fizisorpcija) ili se mogu uspostaviti hemijskim reakcijama (hemisorpcija), pri čemu je u velikom broju slučajeva nemoguće uspostaviti oštru granicu između ova dva tipa procesa. Osnovne razlike između hemisorpcije i fizisorpcije prikazane su u **Tabeli 3**.

Usled jednostavnosti same tehnologije kao i potrebne opreme, mogućnosti upotrebe efikasnog i selektivnog sorbenta, sorpcija se smatra pogodnom metodom za prečišćavanje kontaminiranih voda.

**Tabela 3.** Osnovne karakteristike hemi- i fizisorpcije (Aksu, 2002; Tran i sar., 2016)

	<b>Fizisorpcija</b>	<b>Hemisorpcija</b>
<b>Interakcija sorbent-sorbat</b>	Slabe veze tipa Van der Waals-ovih interakcija koje obuhvataju tri tipa međumolekulskih veza: dipol – dipol idipol – indukovani dipol kao idisperzione veze.	Ova interakcija podrazumeva prenos elektrona izmenu sorbenta i sorbata i građenje hemijskih veza putem jonske izmene, heliranja, kompleksacije, koordinacije i sl.
<b>Zasićenje površine</b>	Površina sorbenta može biti prekrivena i sa više slojeva sorbata.	Hemisorpcija je ograničena na monoslojnu sorpciju.
<b>Reverzibilnost procesa</b>	Sorpcija je u potpunosti reverzibilna što omogućava višestruku primenu sorpciono-desorpcionog ciklusa.	Jake hemijske veze između sorbenta i sorbata onemogućavaju reverzibilnost procesa, što onemogućava dobijanje polaznih struktura nakon desorpcije.
<b>Sorpciona kinetika</b>	Kinetika je izuzetno brza, usled niske vrednosti aktivacione energije, $E_a < 4,2$ kJ/mol	Kinetika zavisi od aktivacione energije i temperature. $E_a$ je najčešće u opsegu od 8,4 do 83,7 kJ/mol
<b>Sorpciona termodinamika</b>	Fizisorpcija je uglavnom egzoterman proces.  Entalpija fizisorpcije je niska, često niža od 40 kJ/mol, dok se vrednost Gibsove energije kreće u opsegu od -20 do 0 kJ/mol.	Hemisorpcija je u većini slučajeva egzoterman proces. Može biti i endoterman ukoliko dolazi do disocijacije molekula tokom sorpcije. Entalpija se kreće od 40 do 400 kJ/mol, a Gibsova energija od -400 do -40 kJ/mol.
<b>Sorpciona E iz D-R j-ne</b>	< 8 kJ/mol.	8-16 kJ/mol – jonska izmena, hemisorpcija > 16 kJ/mol.

Na proces sorpcije utiče niz faktora kao što su: koncentracija i priroda rastvorene supstance, priroda rastvarača, karakteristike površine sorbenta, njena poroznost, kao i operativni uslovi pod kojima se sorpcija vrši. Za detaljno opisivanje sorpcionih procesa neophodno je poznavanje kinetičkih i ravnotežnih parametara na različitim operativnim uslovima kao i mehanizma prenosa mase u sistemu sorbent-sorbat. Pored transportnih i

ravnotežnih fenomena, potrebno je definisati i mehanizam vezivanja polutanta koji može da obuhvata: površinsku adsorpciju, jonsku izmenu, građenje površinskih kompleksnih jedinjenja, rastvaranje i precipitaciju novih čvrstih faza i drugo (Šljivić-Ivanović, 2012).

Količina sorbata uklonjena iz rastvora sorpcijom na sorbentu nakon vremena kontakta  $t$ ,  $q_t$  (mg/g), određuje se na osnovu formule:

$$q_t = (C_i - C_e) \times V/M \quad (1)$$

gde  $q_t$  predstavlja uklanjanje Cu(II) u vremenu  $t$  u mg/g,  $C_i$  i  $C_e$  su inicijalna odnosno ravnotežna koncentracija Cu(II) izražene u mg/L,  $M$  (g) je masa suvog sorbenta, a  $V$  (L) zapremina rastvora sorbata.

Procenat uklanjanja Cu(II) izračunat je kao:

$$R(\%) = (C_i - C_e)/C_i \times 100 \quad (2)$$

### 2.3.1 Kinetika sorpcionih procesa

Sorpcija je složeni ravnotežni proces koji zavisi od čitavog niza pojedinačnih mikro-procesa, od kojih svaki ima svoju kinetiku kojom utiče na ukupnu brzinu sorpcije i konačno uspostavljanje ravnoteže. Uspostavljanje ravnoteže između sorbenta i sorbata može trajati od nekoliko sekundi do nekoliko časova, pri čemu će ovo vreme biti duže ukoliko se radi o sorpciji na poroznim sorbentima. Ukupna brzina procesa sorpcije određena je brzinom najsporijeg stupnja. Kinetika sorpcije se izražava kao promena količine sorbata u jedinici vremena i u velikoj meri zavisi od fizičkih i/ili hemijskih karakteristika primenjenog sorbenta, kao i od operativnih uslova pod kojima se sorpcija izvodi.

Podaci dobijeni ispitivanjem kinetike sorpcije jako su značajni jer se na osnovu njih dobijaju podaci o reakcionom vremenu, koji se koriste u različitim inženjerskim proračunima (Febrianto i sar., 2009).

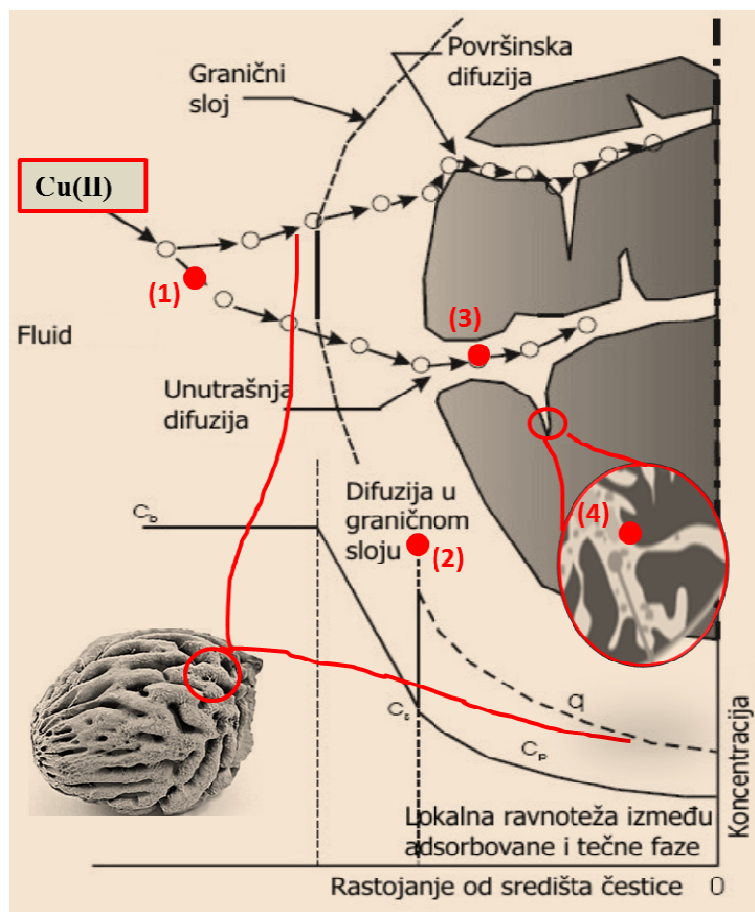
Prema literaturi (Djeribi i Hamdaoui, 2008), postoje četiri glavna fenomena koji mogu da kontrolišu sorpcionu kinetiku (**Slika 5**):

- Prenos mase sorbenta iz rastvora do graničnog filma na površini sorbenta (tzv. zapreminska difuzija); ova faza zavisi od mešanja i homogenosti rastvora sorbata (1);
- Eksterni prenos mase difuzijom sorbata kroz granični sloj formiran oko čestice do same površine čestice (difuzija kroz film) (2);
- Unutrašnji prenos mase difuzijom rastvora sorbata kroz unutrašnju mrežu mikro i mezo pora sorbenta (unutar-čestična difuzija) (3);
- Sorpcija jona na aktivnim mestima na površini sorbenta preko različitih mehanizama fizi ili hemisorpcije (4). Generalno, smatra se da je ovaj korak prilično brz i da ne može biti ključan u određivanju brzine sorpcije.

Kinetički modeli koji se koriste za opisivanje promena koncentracije jona sorbata sa vremenom mogu se podeliti u dve grupe modela: reakcione modele i difuzione modele (Ho i sar., 2000). Reakcioni modeli zasnovani su na osnovnim fizičko-hemijskim principima reakcione kinetike. Kod reakciono kontrolisanih sorpcionih procesa ravnoteža se uspostavlja u kraćem vremenskom periodu, pri čemu pH rastvora sorbata značajno utiče na sam proces sorpcije, dok je kod difuziono kontrolisanih procesa obrnut slučaj.

Kako bi se ispitala kinetika sorpcije jona Cu(II) na površini koštice breskve primenjena su tri reakciona modela: model pseudo-prvog reda (Lagergren, 1898), model pseudo-drugog reda (Ho i McKay, 1999) i Elovich-ev model (Low, 1960). Takođe, u cilju opisivanja fenomena prenosa mase i određivanja sorpcionog mehanizma, primenjena su tri difuziona modela: Boyd-ov model (Boyd i sar., 1947), Weber-Morris-ov model (Weber i Morris, 1963) i model Urano-Tachikawa (Urano i Tachikawa, 1991).





Slika 5. Faze transporta sorbata tokom sorpcije (Jovanović i sar., 2011)

### 2.3.1.1 Modeli zasnovani na brzini hemijske reakcije

Lagergren-ova jednačina pseudo-prvog reda jedna je od prvih jednačina korišćenih za opisivanje kinetike sorpcionih procesa. Ovaj model baziran je na kapacitivnosti čvrste faze i koristi se za sisteme u kojima se sorpcija odigrava po sledećem mehanizmu:



gde S predstavlja jedno aktivno mesto na površini sorbenta, a  $M^{2+}$  dvovalentni jon sorbata.

Izraz za brzinu reakcije opisane jednačinom (3) može se prikazati jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

gde  $q_t$  i  $q_e$  (mg/g) predstavljaju količinu sorbata vezanog u vremenu  $t$  (min) odnosno u ravnoteži, a  $k_1$  (1/min) je konstanta brzine pseudo-prvog reda. Integraljenjem izraza (6) za granične uslove  $t = 0, q_t=0$  i  $t=t, q_t=q_e$ , dobija se oblik:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (5)$$

Linearizovan oblik jednačine (5) dat je sledećim izrazom:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1/2,303 \cdot t \quad (6)$$

Vrednosti  $q_e$  i  $k_1$  mogu se odrediti iz nagiba i odsečka krive koja predstavlja zavisnost  $\log(q_e - q_t)$  od  $t$ . Literaturni podaci ukazuju da je ovaj model moguće primeniti najčešće u ranim fazama sorpcionih procesa, u kratkom vremenskom intervalu na početku procesa biosorpcije (u prvih 20 do 30 min), jer kasnije postaje dominantan neki od otpora prenosu mase (Vijayaraghavan i sar., 2006).

Kinetički model pseudo-drugog reda razvijen je od strane Ho-a i McKay-a za sorpciju dvovalentnih metala na čvrstim biosorbentima, a bazira se na ravnotežnom kapacitetu sorbenta (Ho i McKay, 1999). Ovaj model zasniva se na pretpostavci da limitirajući stupanj može biti hemisorpcija koja uključuje deobu ili razmenu elektrona između sorbenta i sorbata (Perez Marin i sar., 2009).

Reakcije između aktivnih centara sorbenta ( $S^-$  i  $SH$ ) i jona dvovalentnih metala mogu se predstaviti jednačinama:



Izrazi za brzinu sorpcije opisane jednačinama (7) i (8) glase:

$$\frac{d(S)_t}{dt} = k[(S)_o - (S)_t]^2 \quad (9)$$

$$\frac{d(SH)_t}{dt} = k[(SH)_o - (SH)_t]^2 \quad (10)$$

gde  $(S)_o$  i  $(SH)_o$  predstavljaju broj aktivnih centara na površini sorbenta u stanju ravnoteže, a  $(S)_t$  i  $(SH)_t$  predstavljaju broj aktivnih centara zauzetih u vremenu  $t$ . Polazeći od pretpostavke da je sorpcioni kapacitet proporcionalan broju zauzetih aktivnih centara na površini sorbenta, izraz za brzinu sorpcije može se prikazati jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

gde  $k_2$  (g/mg/min) predstavlja konstantu brzine pseudo-drugog reda reakcije.

Jednačina (11) može se linearizovati na više različitih načina (Ofomaja i Ho, 2008) od kojih je najčešće primenjivan sledeći oblik:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

Vrednosti  $q_e$  i  $k_2$  mogu se odrediti iz nagiba i odsečka krive koja predstavlja zavisnost  $t/q_t$  od  $t$ .

Inicijalna brzina sorpcije  $h_2$  (mg/g/min) u vremenu  $t \rightarrow 0$  izračunava se na sledeći način:

$$h_2 = k_2 q_e^2 \quad (13)$$

Prema literaturi, član  $k_2 q_e$  (1/min) naziva se index proporcionalnosti ili indeks brzine drugog reda, (Wu i sar., 2009), i koristi se u izračunavanju poluvremena procesa sorpcije, kao  $t_{1/2} = 1/(k_2 q_e)$  (Ofomaja i Naidoo, 2011).

Elovich-eva jednačina se generalno koristi za opisivanje sorpcione kinetike u sistemima sa energetski heterogenom površinom sorbenta i, iako neki autori smatraju da se ona koristi za opisivanje hemisorpcije, na osnovu nje se ne može zaključiti koji je mehanizam sorpcije zastupljen (Ho and McKey, 2002; Ozacar i sar., 2008; Vaghetti i sar., 2009). Ovaj model zasniva se na pretpostavci da ni desorpcija ni interakcije između sorbovanih vrsta ne mogu bitno uticati na sorpcionu kinetiku pri maloj pokrivenosti površine, pri čemu se još pretpostavlja da brzina sorpcije eksponencijalno opada sa povećanjem količine sorbovanog gasa (Gupta i Bhattacharyya, 2011). Jednačina glasi:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \quad (14)$$

gde  $a$  predstavlja inicijalnu brzinu sorpcije (mg/g/min), a  $b$  (g/mg) ukazuje na stepen pokrivenosti površine sorbenta i energiju aktivacije hemisorpcije. Uz pretpostavku da je  $abt \gg 1$ , i da je  $q_t = 0$  u trenutku  $t = 0$ , a  $q_t = q_t$  u trenutku  $t = t$ , linearni oblik Elovich-eve jednačine glasi:

$$q_t = b \ln(ab) + blnt \quad (15)$$

Faktor uravnoteženja (engl. *approaching equilibrium factor*)  $R_E$  definisan je kao (Wu i sar., 2009):

$$R_E = \frac{1}{q_{ref}b} \quad (16)$$

gde  $q_{ref}$  (mg/g) predstavlja koncentraciju sorbata na površini sorbenta u vremenu  $t_{ref}$  (min), koje je najduže vreme tokom sorpcionog procesa. Prema klasifikaciji karakterističnih kriva zasnovanih na  $R_E$ , postoje 4 tipa ovih krivih: ako je  $R_E > 0,3$  kriva sporo raste i sam process sorpcije je spor; ako je  $R_E$  između 0,1 i 0,3, uspostavljanje sorpcione ravnoteže je srednje brzo; vrednosti  $R_E$  između 0,02 i 0,1 nalaze se u oblasti brze sorpcije, dok je za slučaj  $R_E < 0,02$ , uspostavljanje ravnoteže gotovo trenutno.

### 2.3.1.2 Modeli zasnovani na difuziji

Difuzioni kinetički modeli određeni su brzinom odvijanja difuzionih procesa unutar sistema sorbat-sorbent, u kome se odvija sorpcioni proces, pri čemu je ukupna brzina sorpcije uslovljena brzinom kojom se odvija difuzija sorbata u odnosu na čestice sorbenta.

U cilju određivanja sorpcionog mehanizma i najsporijeg stupnja u prenosu mase (difuzija kroz film ili unutar-čestična difuzija), kinetički podaci analizirani su primenom tri prethodno pomenuta difuzionih modela.

Boyd i sar. (1947) su predložili model prikazan sledećom jednačinom:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp[-m^2 Bt] \quad (17)$$

gde  $F$  predstavlja frakciono dostizanje ravnoteže u vremenu  $t$  dato izrazom  $F=q/q_e$ ,  $B$  je vremenska konstanta (1/min), a  $m$  je ceo broj koji definiše beskonačnu seriju rastvora. Vremenska konstanta  $B$  se računa na osnovu izraza:

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (18)$$

gde je  $D_i$  efektivni difuzioni koeficijent u čvrstoj fazi ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ), a  $r$  predstavlja poluprečnik čestice (cm).

Iz jednačine (17) nije moguće direktno izračunati vrednosti koeficijenta  $B$  (El-Khaiary i Malash, 2011), ali nakon uvođenja određenih aproksimacija (Reichenberg, 1953) za  $F > 0,85$ ,  $Bt$  vrednosti se mogu izračunati putem sledeće jednačine:

$$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (19)$$

Na osnovu izračunatih  $Bt$  vrednosti crta se grafik zavisnosti  $Bt$  od  $t$ , sa koga je moguće odrediti da li difuzija kroz film ili unutarčestična difuzija upravljaju brzinom sorpcije. Ako je zavisnost  $Bt$  vs  $t$  linearna i prolazi kroz koordinatni početak, unutar-čestična difuzija je

limitirajući korak u brzini sorpcije. U suprotnom, procesom sorpcije upravlja eksterni transport mase, odnosno, difuzija kroz film. Ukoliko je grafik  $Bt$  vs.  $t$  multilinearan, svaki linearni deo treba pojedinačno analizirati kako bi se dobili odgovarajući difuzioni koeficijenti pojedinačnih stupnjeva.

Ukoliko je difuzija sorbata kroz unutrašnjost sorbenta ograničavajući faktor brzine sorpcije, kinetički podaci bi trebalo da budu dobro opisani Weber-Morris-ovom jednačinom (Weber i Morris, 1963):

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (20)$$

gde  $k_i$  ( $\text{mg/g/min}^{1/2}$ ) predstavlja konstantu brzine unutarčestine difuzije, a  $C$  je konstanta koja se odnosi na debljinu graničnog sloja. Ukoliko je unutarčestična difuzija jedini limitirajući faktor, zavisnost  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$  trebalo bi da bude linearna i da prolazi kroz koordinatni početak ( $C=0$ ). U većini slučajeva ova kriva je multilinearana, pri čemu svaki pojedinačni linearni segment odgovara pojedinom stupnju sorpcije: difuziji kroz film, unutarčestičnoj difuziji ili samoj sorpciji na aktivnim mestima na površini sorbenta.

Urano i Tachikawa (1991) su predložili model unutarčestične difuzije koji je uspešno primenjen u sorpciji dvovalentnog kadmijuma biomasom *Streptomyces rimosus* (Selatnia i sar., 2004). U ovom modelu, brzina sorpcije smatra se veoma malom i nezavisnom od brzine mešanja, pa je, u skladu sa tim, eksterna difuzija zanemarljiva u poređenju sa ukupnom brzinom sorpcije. Sorpciona kinetika izračunava se preko sledeće jednačine:

$$f\left(\frac{q_t}{q_e}\right) = -\left[\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_m}\right)^2\right)\right] = \frac{4\pi^2 D_i}{2.3d^2} t \quad (21)$$

gde je  $d$  prečnik čestice (cm), a  $D_i$  difuzioni koeficijent kroz čvrstu fazu ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ).

### 2.3.2 Ravnotežne sorpcione izoterme

Prilikom kontakta sorbenta sa fluidom u kome se nalazi rastvoren sorbat, dolazi do vezivanja sorbata za površinu sorbenta, dok se istovremeno odvija i suprotan proces-desorpcija. Ovaj dinamički proces se odvija sve dok se sorbent ne zasiti, tj. dok se ne uspostavi ravnoteža između koncentracije rastvorene supstance u rastvoru i adsorbovane na površini čvrste faze-sorbenta. Nakon izvesnog vremena, brzine sorpcije i desorpcije se izjednačavaju i dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja.

Sorpciona izoterma predstavlja zavisnost između količine sorbovane supstance na sorbentu,  $q_e$  (mmol/g ili mg/g) i njene ravnotežne koncentracije u rastvoru,  $C_e$  (mmol/L ili mg/L), na konstantnoj temperaturi. Poznavanje ove funkcionalne zavisnosti omogućava određivanje maksimalnog sorpcionog kapaciteta sorbenta prema određenom sorbatu pri datim eksperimentalnim uslovima. U zavisnosti od tipa interakcija između sorbenta i sorbata, Giles i saradnici (1960) su sorpcione izoterme podelili u četiri osnovne kategorije: izoterme tipa C (*constant partition*), S (s oblik), L (Langmuir) i H (*high affinity*).

Tokom dugog niza godina, razvijen je veliki broj modela koji se zasnivaju na tri fundamentalna principa (Foo i Hameed, 2010): kinetičkoj ravnoteži, termodinamičkom ravnotežnom stanju i potencijalnoj teoriji. U opisivanju ovih modela moguće je koristiti više parametara ali su najčešće korišćeni modeli sorpcije jona iz vodenih rastvora sa dva ili tri parametra. Najčešće korišćeni dvoparametarski modeli su Langmuir-ov i Freundlich-ov model. Pored njih, često su korišćeni i modeli: Temkin, Dubinin-Radushkevich, Flory-Huggins, Redlich-Peterson, Toth, Sips, Koble-Corrigan, Khan ili Radke-Prausnitz.

U ovoj doktorskoj disertaciji je za korelisanje eksperimentalnih ravnotežnih podataka sistema Cu(II) – KB korišćeno pet različitih modela: Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D-R), Sips i Toth.

### 2.3.2.1 Dvo-parametarski sorpcioni modeli

**Langmuir**-ova jednačina (Langmuir, 1918) predstavlja dvo-parametarski model, validan za monoslojnu sorpciju na površini sa konačnim brojem energetski jednakih mesta. Ovaj model dat je sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (22)$$

gde je  $q_m$  maksimalna količina sorbata po jedinici mase sorbenta (mg/g) koja se može vezati u monosloju na površini;  $C_e$  je ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru (mg/L), a  $K_L$  je Langmuir-ova ravnotežna konstanta, koja zavisi od energije sorpcije i odnosi se na afinitet aktivnih mesta (L/mg)

U jednačini (22)  $q_m$  predstavlja ograničavajući sorpcioni kapacitet za slučaj da je površina potpuno prekrivena jonima/molekulima sorbata, i koristi se pri poređenju sorpcionih karakteristika, naročito u slučaju kada sorbent ne dostiže svoje potpuno zasićenje (Aksu, 2002).

Na osnovu poznate vrednosti parametra  $K_L$ , može se odrediti separacioni faktor (ili ravnotežni parametar)  $R_L$ , kao:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (23)$$

gde je  $C_o$  početna koncentracija metala (mg/L). Vrednost bezdimenzione konstante  $R_L$  ukazuje na tip sorpcije i oblik izoterme: nefavorizovana ( $R_L > 1$ ), linearna ( $R_L = 1$ ), favorizovana ( $0 < R_L < 1$ ) ili ireverzibilna ( $R_L = 0$ ) (Foo i Hameed, 2010). Oblik zavisnosti  $C_o - R_L$ , dodatno ukazuje na uticaj koncentracije sorbata na sorpcioni proces (Hameed i sar., 2008) i selektivnost sorbenta u multimetalmom rastvoru (Farooq i sar., 2010).

Empirijska **Freundlich**-ova izoterma (Freundlich, 1906) bazirana na sorpciji na heterogenoj površini, data je jednačinom (24) :



$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (24)$$

gde su  $K_f$  (mg/L)<sup>1/n</sup> i  $n$  Freundlich-ove konstante koje su karakteristične za ispitivani sistem, i koje ukazuju na stepen i intenzitet sorpcije, redom. Ovaj tip izoterme široko je promenjivan za višeslojnu sorpciju na energetski heterogenoj površini, međutim, za razliku od Langmuir-a, on ne daje vrednost sorpcionog kapaciteta.

Vrednost parametra  $1/n$  ukazuje na energetsku heterogenost površine, pri čemu se razlikuju tri slučaja (Lazarević, 2012; Milojković, 2015):

1.  $1/n = 1$ , izoterma je linearna pri čemu je slobodna energija sorpcije ista pri svim koncentracijama sorbata, a sorpciona mesta su homogena bez interakcija među sorbovanim vrstama;
2.  $0 < 1/n < 1$ , izoterma je konveksna i sa porastom koncentracije sorbata raste slobodna energija sorpcije. Ova izoterma je karakteristična za sisteme kod kojih je sorpcija intenzivnija pri višim koncentracijama sorbata. Ako je vrednost  $1/n$  bliža nuli, tada je energetska heterogenost površine veća.
3.  $1/n > 1$ , izoterma je konkavna, sa porastom koncentracije sorbata, opada slobodna energija za dalju sorpciju, a karakteristična je za sisteme kod kojih sorbovane vrste sorbata pospešuju dalju sorpciju, što se naziva još i kooperativom adsorpcijom (Foo i Hameed, 2010).

**Dubinina-Radushkevich (D-R)** izoterma predstavlja dvoparametarski, temperaturno zavistan model, koji se često koristi u ispitivanju energije sorpcije i mehanizma koji upravlja sorpcijom. D-R model objašnjava sorpciju kao pojavu koja se odigrava u prostoru u blizini površine sorbenta, pri čemu je ovaj prostor okarakterisan postojanjem serija površina istog sorpcionog potencijala (Zhu i sar., 2009). D-R izoterma izvedena je na osnovu potencijalne teorije Polanyl-a i Dubinina-a, koja fizičku sorpciju definiše kao sorpcioni potencijal termodinamički jednak negativnoj promeni slobodne energije. Opšti oblik ove jednačine dat je sledećim izrazom (Dubinin i Radushkevich, 1947):

$$q_e = q_{DR} \exp\{-\beta \varepsilon^2\} \quad (25)$$

gde je  $q_{DR}$  teorijski kapacitet sorbenta (mmol/g),  $\beta$  konstanta koja se odnosi na sorpcionu energiju ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ), a  $\varepsilon$  je Polanyl potencijal koji je dat sledećom jednačinom:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (26)$$

Polazeći od pretpostavke da je površina sorbenta heterogena, i ukoliko se usvoji aproksimacija Langmuir-ovog modela kao lokalne izoteme za sva mesta koja su energetske ekvivalentna, moguće je izvesti izraz za srednju vrednost slobodne energije  $E$  prenosa 1 mola sorbata iz beskonačnosti do površine sorbenta na sledeći način:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (27)$$

Na osnovu izračunate srednje vrednosti energije sorpcije,  $E$  (kJ/mol), može se pretpostaviti o kom tipu sorpcije je reč: ukoliko su vrednosti  $E$  između 8 i 16 kJ/mol, može se pretpostaviti da se sorpcioni proces odvija preko mehanizma hemisorpcije, dok se za vrednosti  $E < 8$  kJ/mol sorpcija odvija fenomenom fizičke sorpcije (Zhu i sar., 2009).

### 2.3.2.2 Tro-parametarski sorpcioni modeli

Troparametarska forma kombinacije Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela predstavlja **Sipsov** izraz (Sips, 1948), koji se pri niskim koncentracijama približava Freundlich-ovom modelu, dok pri višim koncentracijama predviđa monoslojnu sorpciju karakterističnu za Langmuir-ov model (Foo i Hameed, 2010). Matematička formulacija ovog izraza data je sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^S}{1 + C_e K_S^S} \quad (28)$$

gde su  $q_m$ ,  $K_S$  i  $s$  Sips-ovi parametri koji se odnose na sorpcioni kapacitet (mg/g), afinitet sorpcije (mg/L) i heterogenost sorbenta – što je veći poslednji parametar, sistem je heterogeniji.

**Toth**-ov model izoterme (Toth, 1971), takođe predstavlja empirijsku evaluaciju sa ciljem poboljšanja Langmuir-og modela (Foo i Hameed, 2010). Ovaj model opisan je sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{q_{Th}C_e}{(K_T + C_e^{Th})^{1/Th}} \quad (29)$$

gde je  $q_{Th}$  maksimalni monoslojni sorpcioni kapacitet predviđen ovim modelom (mg/g),  $K_T$  Toth-ova izotermna konstanta (mg/L)<sup>Th</sup>, a  $Th$  je bezdimenziona konstanta čija je vrednost obično manja od jedinice.

### 2.3.3 Termodinamika sorpcionih procesa

Termodinamička razmatranja procesa sorpcije neophodna su kako bi se odredila priroda samog procesa, sagledao uticaj fizičkih operativnih parametara i utvrdili optimalni uslovi odigravanja sorpcionog procesa.

Određivanje termodinamičkih veličina stanja, standardne promene entalpije ( $\Delta H^0$ ), standardne promena entropije ( $\Delta S^0$ ) i standardna promene Gibsove energije ( $\Delta G^0$ ), u izabranom temperaturnom opsegu, vrši se na osnovu serije sorpcionih eksperimenata izvršenih na različitim inicijalnim koncentracijama sorbata. Ovi eksperimenti izvode se na različitim temperaturama, dok su svi ostali parametri (pH,  $M/V$  odnos, brzina mešanja itd.) konstantni.

Sorpcija dvovalnetnih katjona na površini čvrstog sorbenta može se opisati kao heterogeni ravnotežni proces. Parametar koji opisuje ovu ravnotežu, standardna termodinamička

ravnotežna konstanta,  $c$ , koristi se za određivanje promene slobodne Gibbs-ove energije prema sledećoj jednačini:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (30)$$

Odnos između  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  i  $\Delta S^0$  dat je sledećim izrazom:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (31)$$

Vrednost standardne promene Gibsove energije ( $\Delta G^0$ ) daje uvid u spontanost procesa i intenzitet pogonske sile koji je direktan pokazatelj kapaciteta adsorpcije. Negativan znak vrednosti  $\Delta G^0$  ukazuje da je proces adsorpcije spontan i favorizovan u sistemu, a veličina apsolutne vrednosti ove promene oslikava intenzitet pogonske sile (Aksu, 2002).

Vrednost standardne promene entropije ( $\Delta S^0$ ) daje podatke o stabilnosti procesa i postojanju strukturnih promena na granici faza (S-L), dok vrednost standardne promene entalpije ( $\Delta H^0$ ) ukazuje na prirodu procesa u izabranom temperaturnom opsegu i njegovu zavisnost od temperature sistema.

Promena Gibsove energije direktno se izračunava iz jednačine (30), dok se promena entalpije ( $\Delta H^0$ ) i entropije ( $\Delta S^0$ ) sorpcije izračunavaju iz nagiba i odsečka poznate Van't Hoff-ove jednačine:

$$\ln K_c^0 = -\Delta H^0/R + \Delta S^0/RT \quad (32)$$

Pravilan način određivanja vrednosti bezdimenzione konstante  $K_c^0$  izuzetno je važan. U literaturi je moguće pronaći različite izraze za određivanje  $K_c^0$  što se direktno odražava na termodinamičke parametre i zaključke koji iz njih proizilaze (Salvestrini i sar., 2014; Anastopoulos i Kyzas, 2016; Tran i sar., 2016).

$K_c^0$  je moguće odrediti upotrebom sledećih konstanti: Langmuir-ove konstante ( $K_L$ ), particione konstante ( $K_p$ ) originalno predloženom od strane Cheung i Biggar (1973) i distribucionog koeficijenta ( $K_d$ ) koji je predložio Singh (1987).

Kinetička i termodinamička studija koja opisuje upotrebu Langmuir-ove konstante ( $K_L$ ) kao ravnotežne  $K_c^0$  u izrazu (32), detaljno je ispitana od strane Tran i saradnika (2016). Izračunavanje termodinamičkih parametara sorpcije jona, upotrebom  $K_L$  moguće je samo ukoliko se radi o razblaženim rastvorima, gde je jonska jačina zanemarljiva što rezultuje vrednostima koeficijenta aktivnosti kojisu približno jednaki jedinici (Lazarević, 2012). Jedinice  $K_L$  su L/mmol ili g/mg, pa direktna upotreba ove konstante vodi do netačnih proračuna termodinamičkih veličina stanja. Upotreba konstante  $K_L$ , uz određene aproksimacije, moguća je nakon njenog prevođenja u bezdimenzioni oblik kako je to predloženo od strane Milonjića (2007). Na ovaj način, jednačina (32) transformiše se u jednačinu (35), gde je  $K_L$  Langmuir-ova konstanta izražena u L/mmol.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_L \cdot 1000 \cdot 55) \quad (33)$$

Za izračunavanje particione konstante,  $K_p$ , Biggar i Cheung (1973) su predložili sledeći izraz:

$$K_p = \frac{C_s}{C_e} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_e} \quad (34)$$

gde  $C_s$  i  $C_e$  predstavljaju ravnotežne koncentracije (mg/L), a  $\gamma_s$  i  $\gamma_e$  koeficijente aktivnosti sorbata na površini sorbenta i u rastvoru. Kako koncentracija rastvora teži nuli, koeficijenti  $\gamma_s$  i  $\gamma_e$  teže jedinici, pa je  $K_p$  moguće dobiti iz grafika zavisnosti  $\ln(C_s/C_e)$  vs  $C_e$  (Singh i sar., 1987).

Efekat temperature na sorpciju može se razmatrati i preko koeficijenta raspodele sorbata između sorbenta i tečne faze, koji se još naziva i distribicioni koeficijent,  $K_d$ , koji se izražava jednačinom:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (35)$$

Koeficijent  $K_d$  ima jedinicu L/g sorbenta ili L/mol, pa ovaj koeficijent takođe treba prevesti u bezdimenzionu veličinu pre izračunavanja termodinamičkih veličina stanja, što je takođe diskutovano od strane nekoliko autora (Milonjić, 2007; Dawood i Sen, 2012).

### 2.3.4 Izosterična toplota sorpcije

Izosterična toplota sorpcije ( $\Delta_{iso}H$ ) predstavlja toplotu pri konstantnoj pokrivenosti sloja (Chowdhury i sar., 2011a). Ona je jedan od osnovnih parametara koji je potrebno razmatrati prilikom karakterizacije i optimizacije sorpcionih procesa (Srivastava i sar., 2007).

Vrednosti izosterične toplote sorpcije,  $\Delta_{iso}H$ , ukazuju na prirodu interakcije sorbat-sorbent, kao i na heterogenost sorpcione površine. Izosterična toplota računata je primenom Clausius-Clapeyron-ove jednačine:

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = -\frac{\Delta_{iso}H}{RT^2} \quad (36)$$

$\Delta_{iso}H$  određuje se na osnovu nagiba grafika zavisnosti  $\ln C_e$  vs.  $1/T$ , dok se ravnotežna koncentracija sorbata ( $C_e$ ) pri konstantnoj pokrivenosti dobija iz sorpcionih izoterma na različitim temperaturama.

## 2.4 Desorpcija

Prirodni polimeri su najčešće biorazgradivi, što može predstavljati ozbiljan nedostatak u pogledu njihove dugotrajne, ekonomski i ekološki opravdane primene kao sorbenata (O'Connell i sar., 2008). Jedna od fundamentalnih karakteristika svakog sorbenta je mogućnost njegove regeneracije, tj. primene u više sorpciono-desorpcionih ciklusa.

Desorpcija predstavlja proces uklanjanja vezanog sorbata sa površine sorbenta, čiji je cilj regenerisanje sorbenta uz istovremeno dobijanje koncentrisanog rastvora sorbata. U svakom sorpciono-desorpcionom ciklusu, sorbent se najpre zasiti sorbatom, nakon čega se tretira određenim desorpcionim agensom, čiji tip zavisi od tipa sorbata: anjoni se načešće desorbuju alkalijama, katjoni kiselinama, a boje organskim rastvaračima (metanolom, etanolom i slično) (Aksu, 2005). Kao desorpciono sredstvo može se upotrebiti i destilovana voda, a njena efikasnost ukazuje na slabu prirodu veza između sorbata i sorbenta.

Izbor desorpcionog sredstva zavisi od tipa sorbenta i mehanizma same sorpcije (Wang i Chen, 2009), pri čemu se u radovima kao desorpcioni agensi najčešće koriste razblažene kiseline (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH), baze (NaOH, KOH), soli (NaCl, CaCl<sub>2</sub>), kao i helatni agens, EDTA (Gupta i sar., 2006).

Desorpcijom metala, kiselim tretmanom, oslobađaju se sa aktivnih centara metalni joni i protonizuju kiseonične funkcionalne grupe, što omogućava građenje vodoničnih mostova i regenerisanje uređene strukture.

Na osnovu desorpcionih eksperimenata može se govoriti i o jačini veze između sorbata i sorbenta (Pehlivan i sar., 2009).

Eksperimenti desorpcije jona Cu(II) i Pb(II) sa zelene alge *Cladophora fascicularis* (Deng i sar., 2006) pokazali su da je najefikasnije desorpciono sredstvo za oba sorbata Na<sub>2</sub>EDTA, dok je destilovana voda rezultovala zanemarljivim stepenom desorpcije. 0,01 mol/L Na<sub>2</sub>EDTA regenerisala je 94,7 % jona Cu<sup>2+</sup> i 82,5 % jona Pb<sup>2+</sup> što su autori objasnili visokim vrednostima konstanti formiranja kompleksa Cu(II)-EDTA i Pb(II)-EDTA pri pH vrednosti 5. Bakar i olovo su regenerisani iz rastvora u formi CuS i PbS dodatkom 0,1 mol/L Na<sub>2</sub>S desorpcionim rastvorima koji su sadržali pomenute komplekse. Na taj način, ponovo je regenerisan i rastvor Na<sub>2</sub>EDTA koji je vraćen nazad u novi desorpcioni ciklus.

Liu i saradnici (2002) su ispitivali sorpciono-desorpcioni proces uklanjanja Cu(II) koristeći novi sferoidni celulozni sorbent. Kao desorpciono sredstvo koristili su HCl ili NaOH u

koncentracijama od 0,5 do 2 mol/L. Upotrebom 2M HCl efikasnost desorpcije bila je 100 %, a sorpcioni kapacitet je tek nakon tridesetog ciklusa smanjen za 7,2%.

Zhao i saradnici (2006) su regenerisali celulozni sorbent nakon sorpcije Cu(II) koristeći 8% (v/v) rastvor amonijuma, i zaključili da ovakav tip regeneracije vodi do značajnog gubitka sorpcionih karakteristika tek nakon sedam uzastopnih sorpciono-desorpcionih ciklusa.

U svom radu Srivastava i saradnici (2006a) su za desorpciju jona kadmijuma i nikla sa letećeg pepela šećerne trske koristili različite agense, među kojima i vodu, i pokazali da je mogućnost regeneracije ovog sorbenta niska, jer je maksimalni stepen desorpcije nakon prvog ciklusa iznosio 65,5 % za Cd(II) i 42,5 % za Ni(II).

## **2.5 Fizičko-hemijski tretmani otpadne biomase u cilju njene modifikacije**

Lignocelulozna otpadna biomasa uglavnom se sastoji od celuloze, hemiceluloze i lignina. Ovi kompleksni prirodni polimeri trodimenzionalno organizovani u biljnoj strukturi, poseduju veliki broj aktivnih grupa, naročito karboksilnih i hidroksilnih, koje lako stupaju u interakciju sa jonima prisutnim u rastvoru (Torab-Mostaedi i sar., 2013). Upotreba nemodifikovane otpadne biomase kao sorbenta može biti neefikasna u pogledu uklanjanja zbog različitih faktora, pri čemu su najčešći: nizak sorpcioni kapacitet, visoka hemijska i biološka potrošnja kiseonika (HPK i BPK), kao i visok nivo ukupnog organskog ugljenika (TOC) do koga dolazi usled oslobađanja rastvorljivih organskih jedinjenja koja se nalaze u biljnom materijalu, što može negativno uticati na vodeni svet.

Međutim, kompaktna mikrovlnasta molekulska struktura većinom se nalazi u obliku koji je teško dostupan za dalju reakciju, pa ju je načešće potrebno modifikovati. Ova modifikacija izvodi se različitim jednostepenim ili višestepenim, pojedinačnim ili kombinovanim, fizičkim i/ili hemijskim tretmanima (Lopičić i sar., 2016). Modifikacijom ili pre-tretmanom najčešće se izdvajaju, koncentrišu ili uodređenoj meri uklanjaju pojedine



komponente, hemiceluloza, celuloza i lignin, i povećavaju poroznost i koncentracija amorfnе celuloze (Jaiswal, 2015).

Otpadna biomasa nastala u prehrambenoj industriji sadrži visok procenat vlage što povećava stepen emisije zagađujućih materija (CO, NH<sub>3</sub>, PM<sub>2.5</sub>), smanjuje efikasnost sagorevanja, dok sadrži i komponente koje znatno otežavaju njeno direktno sagorevanje (npr. K). Modifikacijom biomase povećava se njena specifična površina, ali i smanjuje sadržaj metala koji negativno utiču na process sagorevanja što smanjuje količinu pepela i poboljšava njegov kvalitet. Takođe, u većini slučajeva dolazi i do povećanja kalorijske moći goriva što pozitivno utiče na energetsку efikasnost termalne konverzije.

Zbog svih navedenih razloga najčešće je neophodno da se otpadni lignocelulozni materijal modifikuje pre nego što se upotrebi kao sorbent. U tu svrhu mogu se koristiti raziličiti mehanički, hemijski, termički ili kombinovani procesi. Poslednjih godina, moguće je pronaći sve više radova koji primenjuju termalnu degradaciju biomase u cilju poboljšanja njenih energetskih ali i sorpcionih karakteristika. Pod termalnom degradacijom podrazmevaju se sledeći procesi: spora piroliza, torifikacija ili hidrotermalna karbonizacija (Ibrahim i sar., 2013; Petrović i sar., 2016; Martín-Lara i sar., 2017).

Mehanički tretman lignocelulozne biomase predstavlja prvi korak u gotovo svakoj pripremi uzorka. Ovaj tretman prvenstveno uključuje usitnjavanje i mlevenje materijala čija je osnovna namena promena veličine i oblika materijala, ali i homogenizacija dobijenog uzorka.

Uporedo sa usitnjavanjem, dolazi do izvesnih promena u strukturi materijala, koje se tiču njegove specifične površine, poroznosti ali i kristaliničnosti (Butyagin, 2007). U ovu svrhu moguće je koristiti različite tipove mlinova, u kojima sile poput pritiska, frikcije, kolizije, smicanja ili sečenja dovode do modifikacije strukture biomase (Lopičić, 2016). U isto vreme, hemijska reaktivnost mehanički aktiviranih uzoraka se povećava, obzirom da se deo mehaničke energije konvertuje u unutrašnju energiju tretiranih substanci (Boldyrev, 1993). Uopšteno govoreći, mehanička aktivacija se može smatrati kao relativno jednostavan,

ekološki predtretman biomase, koji ne dovodi do stvaranja sekundarnog zagađenja, a poboljšava fizičko-hemijske osobine tretiranog materijala, bez obzira na njegovu dalju primenu.

Hemijska modifikacija biomase najčešće se izvodi sa ciljem poboljšanja njenih mehaničkih osobina kao i sorpcionih karakteristika. Putem hemijskog tretmana dolazi do promene sastava, strukturei odnosa pojedinih komponenti LC biomase, ciljane promene hidrofilnog/hidrofobnog karaktera, elastičnosti, zadržavanja vode, otpornosti na temperaturu ili dejstvo mikroorganizama. S obzirom na to da su hidroksilne grupe glavne funkcionalne grupe prisutne u većini LC sorbenata, one mogu poslužiti za uvođenje novih grupa putem esterifikacije, eterifikacije, halogenacije ili oksidacije.

Low i saradnici (2004) su koristili toplotu kako bi konvertovali limunsku kiselinu (CA) u anhidrid limunske kiseline koji je dalje reagovao sa celuloznim hidroksilnim grupama u pulpi drveta. Na taj način estarskim vezama su uvođene karboksilne grupe u modifikovani sorbent, što je direktno uticalo na povećanje sorpcionog kapaciteta, koji je za bakar iznosio 24 mg/g(Low i sar., 2004).

Khan i Wahab (2007) su koristili sumpornu kiselinu za modifikaciju oklaska kukuruza. Uočili su da opisani postupak snižava  $pH_{pzc}$  sorbenta sa 5,2 na 2,7, pri čemu je dobijen maksimalni sorpcioni kapacitet monoslojne sorpcije prema bakru od 26 mg/g.

Modifikacija celuloze sumpornom kiselinom dovodi do uvođenja sulfo grupa i povećanja polarnosti, što kao rezultat daje poboljšanje mehaničkih svojstava mikroceluloze, kao što su pokazali Adel i saradnici (2011).

Hemijskom modifikacijom se pospešuju sorpciona svojstva sorbenata, ali i smanjuje sadržaj TOCa, kako su to pokazali Calero i sar. (2013), pri čemu je sadržaj TOCa nakon hemijske modifikacije sumpornom kiselinom smanjen sa 407 mg/L na 27,5 mg/L.

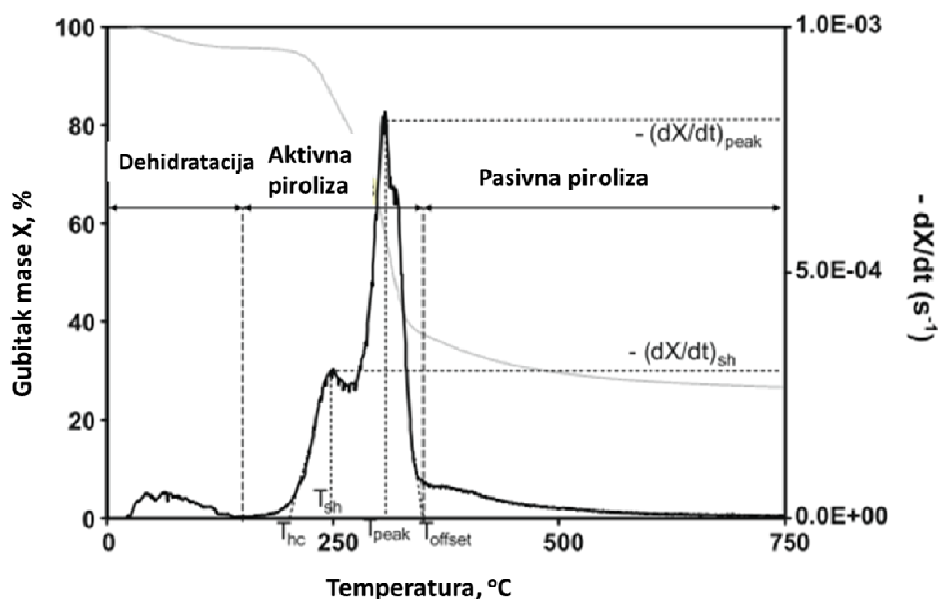
Iako hemijska modifikacija može dovesti do znatnog poboljšanja sorpcionih karakteristika LC biomase, ovaj postupak znatno povećava troškove sorpcije, i dovodi u pitanje niz ekoloških i zdravstveno bezbednosnih pitanja (Fomina i Gadd, 2014).

## **2.6 Upotreba otpadne biomase u energetske svrhe-termalna degradacija otpadne biomase**

Ograničenost prirodnih resursa fosilnih goriva i istovremeno povećanje lignocelulozne otpadne biomase, usloveli su intenzivno interesovanje za pretvaranje ovog otpada u energetske proizvode. Poslednjih nekoliko godina, u ovu svrhu se najčešće koriste termohemijski procesi kao jedan od najperspektivnijih načina konverzije organskog otpada. Studija kinetike termalne degradacije od fundamentalnog je značaja za optimizaciju procesa pomenute konverzije.

Termalna degradacija čvrstih goriva, predstavlja kombinaciju više kompleksnih fenomena, koji se, praktično istovremeno dešavaju (**Slika 6**). U ovom složenom procesu uočavaju se tri koraka: gubitak vlage (sušenje), oksidacija isparljivih komponenti (aktivna faza) i oksidacija čvrstog ostatka (pasivna faza). Aktivna faza je korak u kome se gubi najveći deo polazne mase uzorka, pa su i sva ispitivanja primenom termičkih analiza uglavnom usmerena na ovaj stupanj termičke degradacije.

Prilikom zagrevanja dolazi do degradacije polimera prisutnih u lignoceluloznoj biomasi, pri čemu se najpre razaraju slabije veze i strukture unutar molekula, koje služe kao polazne tačke za dalju degradaciju. Nakon toga se termalna degradacija odvija kroz različite radikalne načine čije su aktivacione energije manje od energije C-C veze. Iz ovog razloga efektivna aktivaciona energija termalne degradacije često varira tokom procesa, kao što je pokazao Peterson sa saradnicima (2001) primenjujući izokonverzionu metodu na TGA podatke termalne degradacije polistirena, polietilena i polipropanola.



Slika 6. Karakteristične krive pirolize *A. donax* (Jeguirim i Trouvé, 2009)

### 2.6.1 Termička analiza

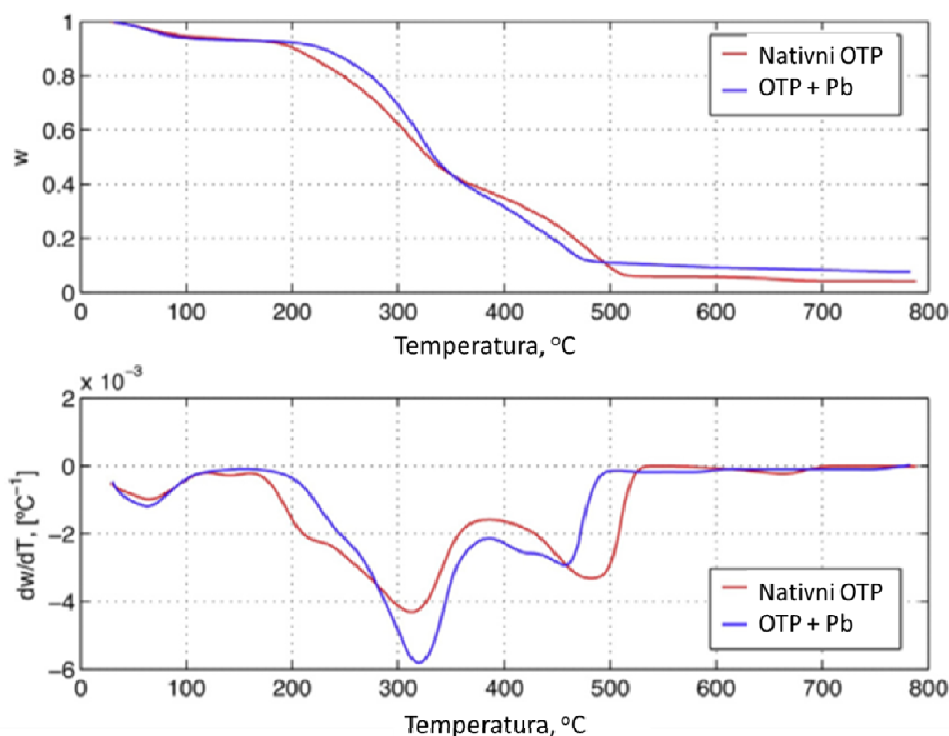
Pojam termičke analize podrazumeva grupu tehnika kojima se u zavisnosti od vremena ili temperature prate osobine uzoraka. Osobine uzoraka koja se mogu pratiti su: masa, zapremina, temperature i toplotni fluks. Uopšteno, termička analiza se izvodi tako što se ispitivani uzorak postavlja u atmosferu kontrolisanog sastava i podvrgava zagrevanju ili hlađenju, pri čemu se uočene promene u uzorku pretvaraju u električni signal koji je srazmeran nastaloj promeni, i koji se može predstaviti kao funkcija vremena ili temperature. Najbitniji faktori koji utiču na dobijene rezultate su: brzina zagrevanja, radna atmosfera, konfiguracija reakcionog sistema, kao i količina, usitnjenost i osobine samog uzorka koji se termički obrađuje.

Najčešće korišćene eksperimentalne tehnike termičke analize su: termogravimetrija (TG), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC).

Termogravimetrija (TG) je tehnika koja prati promenu mase uzorka u funkciji temperature ili vremena, a koja se izvodi u definisanoj atmosferi gasa. Može se izvoditi pri izotermnim uslovima ( $T = \text{const.}$ ) ili kada se temperatura linearno menja sa vremenom, pri čemu je brzina zagrevanja  $\beta = \Delta T/t$ . Na osnovu termogravimetrijskih analiza mogu se dobiti podaci o termičkoj stabilnosti i promeni mase uzorka, odakle se određuju kinetički parametri hemijskih reakcija u uzorku.

Diferencijalna termogravimetrija (DTG), predstavljaju prvi izvod promene mase u zavisnosti od temperature/vremena TG krivih dobijenih termogravimetrijom. Izvodi se sa ciljem preciznijeg određivanja temperature/vremena pri kojima dolazi do određenih reakcija (Martín-Lara i sar., 2017).

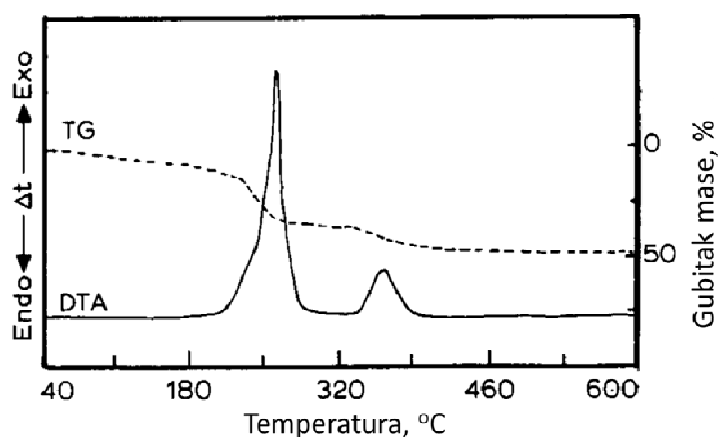
Karakterističan izgled uporednih TG i DTG krivih dat je na **Slici 7**.



**Slika 7.** Izgled TG i DTG krivih za biomasu maslinovih grana (OTP)(Ronda i sar., 2016)

Diferencijalna termička analiza (DTA) je tehnika kod koje se analizira razlika u temperaturi između uzorka i nekog termički inertnog etalona, prilikom njihovog zagrevanja pod identičnim uslovima. Ove temperaturske razlike se javljaju usled odvijanja različitih procesa u uzorku, koji su praćeni promenom entalpije. Dobijeni izlazni signal odgovara razlici temperatura uzorka i referentnog materijala:  $\Delta T = T_{\text{uzorka}} - T_{\text{ref}}$ . Kod endotermnih procesa, kao što su dehidracija ili disocijacija,  $\Delta T$  je negativno, dok egzotermni procesi (npr. oksidacija) daju pozitivne  $\Delta T$  vrednosti. Uporedni izgled TG i DTA krivih dobijenih za isti uzorak dat je na **Slici 8**.

DTA metodom mogu se pouzdano pratiti fazni prelazi, toplotni kapacitet, temperatura i kao i entalpija prelaza. Prednosti DTA metode su što može da se koristi na vrlo visokim temperaturama, uz veliku osetljivost instrumenata.



**Slika 8.** Izgled TG i DTA krivih Na-Alginata (Said i Hassan, 1993)

Uporedo sa značajnim karakteristikama termalne konverzije goriva, termogravimetrijske analize mogu da daju podatke o sastavu smeše ili semi-kvantitativnoj analizi strukturnih komponenti uzoraka (Heikkinen i sar., 2004).

Primenom termogravimetrijskih analiza moguće je, koristeći podatke o gubitku mase iz eksperimenata izvedenih pod različitim uslovima, primeniti različite kinetičke modele, i na taj način dobiti parametre neophodne za industrijsku primenu ispitivanog goriva.

## 2.6.2 Kinetika reakcija u čvrstom stanju-modelovanje kinetike termalne degradacije

Generalno, hemijska kinetika se bavi merenjem i određivanjem parametara brzine odigravanja nekog procesa, koji može biti aktiviran na različite načine (hemijski, termički i sl.). Prema Vyazovkinu i saradnicima (2011), Kinetička analiza termalne degradacije može imati praktičnu i teorijsku svrhu: glavna praktična svrha je predviđanje brzine procesa kao i ponašanja odnosno trajanja (lifetime) materijala pod određenim temperaturnim uslovima; teorijska svrha kinetičke analize odnosi se na interpretaciju eksperimentalno određenog kinetičkog tripleta. U svakom slučaju, izučavanje brzine reakcije omogućava dobijanje parametara neophodnih za predviđanje odigravanja nekog procesa kao i rasvetljavanje reakcionog mehanizma.

Brzina termički aktiviranih procesa opisuje se sa tri glavne promenljive: temperaturom ( $T$ ), stepenom konverzije ( $\alpha$ ) i pritiskom ( $p$ ), od čega je pritisak značajan jedino ukoliko se radi o procesima čiji su reaktanti i/ili proizvodi gasoviti (Vyazovkin i sar., 2011). Uticaj pritiska se ne uzima u obzir u većini kinetičkih metoda korišćenih u oblasti termičke analize, pa je u tom slučaju brzina funkcija samo dve promenljive: temperature ( $T$ ) i stepena konverzije ( $\alpha$ ). Stepen konverzije se izračunava po sledećoj jednačini (Martín-Lara i sar., 2017):

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (37)$$

gde su  $m_0$ ,  $m$  i  $m_\infty$  masa uzorka na početku, u bilo kom trenutku i na kraju procesa degradacije, redom. Stepen konverzije raste od 0 do 1 tokom odvijanja procesa i odražava ukupan napredak prelaska reaktanata u proizvode (Vyazovkin i Lesnikovich, 1990).

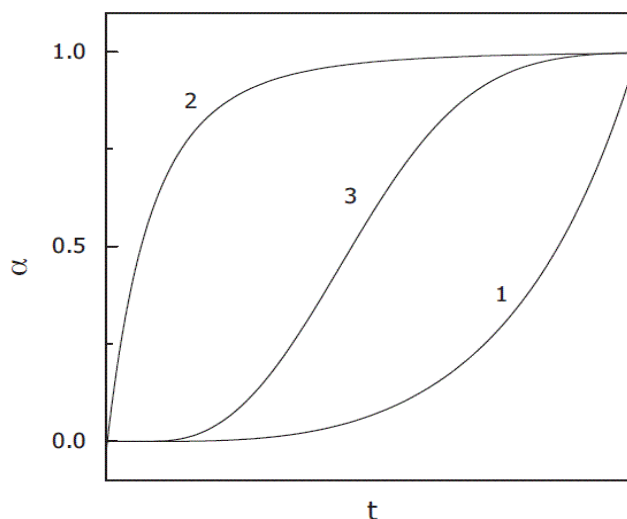
Većina kinetičkih metoda korišćenih u oblasti termalne analize posmatra brzinu kao funkciju dve promenljive, temperature ( $T$ ) i stepena konverzije ( $\alpha$ ), na sledeći način:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (38)$$

gde  $k(T)$  predstavlja konstantu brzine opisane Arenijusovom jednačinom i određuje zavisnost brzine reakcije od temperature, a funkcija  $f(\alpha)$ , reakcioni model reakcija u čvrstom stanju, koji zavisi od kontrolišućeg mehanizma i stepena konverzije.

U literaturi je moguće pronaći veliki broj reakcionih modela, međutim, svi oni se prema obliku zavisnosti stepena konverzije,  $\alpha$ , od vremena  $t$  ili temperature  $T$  mogu generalno svesti na tri osnovna tipa: ubrzavajući, usporavajući i sigmoidni (autokatalitički) (Vyazovkin i sar., 2011). Svaki od pomenutih tipova ima karakteristični profil kinetičke krive koji je prikazan na **Slici 9**.

Neki od reakcionih modela  $f(\alpha)$  kao i njihovi integralni oblici  $g(\alpha)$  koji se često koriste u kinetici reakcija u čvrstom stanju, a klasifikovani su prema **Slici 9**, dati su u **Tabeli 4**.



**Slika 9.** Karakteristični oblici  $\alpha - t$  „reakcionog profila“ za ubrzavajući (1), usporavajući(2) i sigmoidni model (3) (Vyazovkin i sar., 2011)



**Tabela 4.** Neki od kinetičkih modela  $f(\alpha)$  i njihovi integralni oblici  $g(\alpha)$  (Vyazovkin et al., 2011)

Reakcioni model	Oznaka	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<b>Ubrzavajući</b>			
Stepena funkcija	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
<b>Sigmoidni</b>			
Avrami-Erofeev	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Prout-Tompkins	B1	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha(1-\alpha)^{-1}]$
<b>Usporavajući</b>			
Reakcija nultog reda	R1	1	$\alpha$
Reakcija kontrolisana na granici faza	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Reakcija kontrolisana na granici zapremina	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Jednodimenzionalna difuzija	D1	$1/2\alpha$	$\alpha^2$
Dvodimenzionalna difuzija	D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$-(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Trodimenzionalna difuzija	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)]^{1/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$
Reakcija prvog reda (Mampel)	F1	$1-\alpha$	$\ln(1-\alpha)$
Reakcija drugog reda	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$

Zavisnost brzine procesa u čvrstom stanju od temperature predstavlja se Arenijusovom (*Arrhenius*) jednačinom:

$$k = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (39)$$

gde je  $k_o$  predeksponencijalni temperaturno nezavisni faktor,  $E_a$  prividna energija aktivacije (kJ/mol), a  $R$  univerzalna gasna konstanta (8,314 J/mol/K). Prividna energija aktivacije predstavlja eksperimentalno dobijenu vrednost koja odgovara zbiru energija aktivacije pojedinačnih stupnjeva i po svojoj vrednosti bliska je energiji aktivacije najsporijeg stupnja (Šumar-Ristović, 2012). Predeksponencijalni faktor je bezdimenziona veličina, koji, u statističkom smislu, predstavlja najveći mogući broj aktivnih sudara molekula koji učestvuju u reakciji, po jedinici vremena i zapremine.

Kombinacijom jednačina (38) i (39) dolazi se do jednačine koja predstavlja osnovu za diferencijalne kinetičke metode:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (40)$$

Jednačina (40) je primenljiva u izotermalnim, ali i u neizotermalnim uslovima, pri čemu se uvođenjem smene za brzinu zagrevanja  $\beta = dT/dt$ , jednačina (40) može preurediti:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (41)$$

Integraljenjem jednačine (41), pri uslovima konstantne brzine zagrevanja, dobija se integralni oblik jednačine kinetike termalne degradacije:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_o}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{k_o}{\beta} p(E_a, T) \quad (42)$$

Prethodna jednačina uspostavlja matematičku vezu između brzine procesa, stepena konverzije i temperature. Svaka od komponenti kinetičkog modela,  $k_o$ ,  $E_a$  i  $f(\alpha)$  povezana je sa nekim od osnovnih teorijskih koncepata:  $E_a$  je povezana sa energetsom barijerom,  $k_o$  je povezana sa frekvencijom vibracija aktiviranog kompleksa, dok funkcija  $f(\alpha)$ , odnosno  $g(\alpha)$  opisuje reakcioni model tj. mehanizam (Šumar-Ristović 2012). Temperaturni integral

označen sa  $p(E_a, T)$ , rešava se primenom određenih aproksimacija ili numeričkih metoda (Brachi i sar., 2015).

Metode kojima se analiziraju kinetički podaci bazirani na rezultatima termičkih analiza mogu se podeliti u dve osnovne grupe: metode zasnovane na poređenju sa modelom, tzv. „*model-fitting*“ metode i „*model free*“ ili izokonverzione metode.

Prva grupa metoda sastoji se od fitovanja eksperimentalnih podataka određenim modelom, nakon čega se na osnovu najboljih statističkih poklapanja vrši odabir odgovarajućeg kinetičkog modela. Ovi modeli bili su dugo primenjivani zbog svoje jednostavnosti i mogućnosti izračunavanja kinetičkih parametara na osnovu samo jedne serije eksperimentalnih merenja. Međutim, ovi modeli generalno rezultuju visokom nesigurnošću izračunatih Arenijusovih parametara, obzirom da je temperaturna zavisnost  $k(T)$  unapred pretpostavljena reakcionim modelom,  $f(\alpha)$ . U isto vreme, dobijena vrednost aktivacione energije,  $E_a$ , predstavlja prosečnu vrednost, koja može značajno da se razlikuje od stvarne vrednosti, obzirom da sam proces dekompozicije uključuje nekoliko koraka sa različitim reakcionim mehanizmom, pa samim tim i energijom aktivacije, u zavisnosti od temperature i stepena konverzije (Vyazovkin i Wight, 1999).

Ovi nedostaci mogu biti izbegnuti upotrebom druge grupe metoda, takozvanih izokonverzionih metoda. Ove metode omogućavaju određivanja energije aktivacije u funkciji stepena konverzije i/ili temperature, pri čemu ova zavisnost nije zasnovana na pretpostavkama reakcionog modela. Ova grupa metoda najčešće podrazumeva izvođenje eksperimenata na različitim brzinama zagrevanja, pri čemu se kinetički parametri računaju za svaki odabrani stepen konverzije pojedinačno, uz pretpostavku da je brzina reakcije pri konstantnom stepenu konverzije samo funkcija reakcione temperature. Najčešće primenjeni izokonverzioni modeli predstavljaju: Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) model, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) i Friedmann-ov (FR) model.

Pored pomenutih modela, reakciju termalne dekompozicije moguće je posmatrati preko pseudo-mehanističkog modela baziranog na paralelnoj reakcionoj šemi, pri čemu se

degradacija biomase posmatra kao zbir dekompozicija njenih glavnih konstituenata: hemiceluloze, celuloze i lignin (Blázquez i sar., 2014a)

### 2.6.2.1 Metoda Kissinger-a

Jedan od često korišćenih metoda zasnovanih na variranju brzine zagrevanja je i Kisindžerova metoda (Kissinger, 1956), koja je bazirana je na funkcionalnoj zavisnosti brzine zagrevanja ( $\beta$ ) i pomeranja temperature maksimuma DSC, DTA ili DTG pika ( $T_m$ ). Ovaj model praktično daje mogućnost izračunavanja energije aktivacije bez poznavanja reakcionog mehanizma i može se primeniti na reakciju bilo kog reda tipa:  $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$ , uz pretpostavke da je maksimalna tačka DTG pika proporcionalna maksimalnoj brzini reakcije, kao i da mehanizam reakcije odgovara reakciji prvog reda. Polazeći od ovih pretpostavki, Kissinger-ov model glasi:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{m,i}^2}\right) = \ln\frac{k_0 R}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{m,i}} \quad (43)$$

gde je  $\beta$  brzina zagrevanja, indeks  $i$  se odnosi na određenu vrednost ove brzine, a  $T_m$  je temperatura odgovarajućeg pika.

Grafik zavisnosti  $\ln(\beta_i/T_m^2)$  vs.  $1/T_m$  je linearan i iz nagiba krive se može odrediti prividna energija aktivacije, a iz odsečka prave na ordinati može da se odredi vrednost predeksponencijalnog faktora. Za određivanje ovih parametara potrebno je snimiti nekoliko krivih istog uzorka pri različitim brzinama zagrevanja i za svaku krivu očitati  $T_m$ .

Zbog izraza koji je sličan jednačini izokonverzije kinetike, ovaj model često se svrstava u izokonverzije metode. Međutim, Kisindžerov model ne uzima u obzir temperaturnu zavisnost konstante brzine, već pretpostavlja kinetiku prvog reda, na osnovu čega se predeksponencijalni faktor i konstanta brzine u neizotermnim uslovima računaju na osnovu sledećih jednačina (Vyazovkin i Wight, 1999):

$$k_0 = \frac{\beta E_a}{RT_m^2} \exp\left(\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (44)$$

$$k = k_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m}\right) \quad (45)$$

Ovaj model takođe pretpostavlja uniformnu vrednost energije aktivacije koja se ne menja tokom degradacije, što Vyazovkin i Sbirrazzuoli (2006) smatraju jednim od njenih glavnih nedostataka. Zato bi vrednost energije aktivacije dobijenu primenom Kisindžerove metode trebalo uzeti sa rezervom, osim ukoliko izokonverzionim metodama nije potvrđeno da je ona nezavisna od stepena konverzije (Vyazovkin i Sbirrazzuoli, 2006).

### 2.6.2.2 Izokonverziona metode

Izokonverziona metode bazirane su na pretpostavci da je brzina reakcije pri konstantnom stepenu konverzije samo funkcija reakcione temperature, pri čemu je moguće izračunati energiju aktivacije za određeni stepen konverzije,  $E_a$ , bez pretpostavljanja posebnog reakcionog modela (Martín-Lara i sar., 2017).

Usled nedostataka koji su pripisani modelima zasnovanim na određenoj metodi (Vyazovkin i Wight 1999; Slopiecka i sar. 2012), poslednjih godina je moguće pronaći sve više radova u kojima su opisani parametri termičke degradacije različitih tipova biomase baziranih na izokonverzionim modelima (Kumar i sar., 2008; Gasparovic i sar., 2010; Slopiecka i sar., 2012; Ceylan i sar., 2014a; Ronda i sar., 2016). Prilikom primene izokonverzionih metoda neophodno je obratiti pažnju na operativne uslove izvođenja termogravimetrijskih merenja (protok gasa, masa uzorka i sl.), jer njihove fluktuacije mogu dovesti do grešaka u interpretaciji rezultata.

#### *Flynn-Wall-Ozawa (FWO) metod*

Jedna od najčešće primenjivanih izokonverzionih metoda predstavlja Flynn –Wall –Ozava (FWO) metod, koji linearizuje temperaturni integral u jednačini (42) koristeći Doyle-ovu empirijsku aproksimaciju (Doyle, 1961):

$$\ln p(x) \cong -5,3305 - 1,052 x \quad (46)$$

Matematički izraz FWO metode dat je sledećom jednačinom (Brachi i sar., 2015):

$$\ln \beta_i = \ln \left( \frac{k_0 E_\alpha}{g(\alpha) R} \right) - 5,3303 - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (47)$$

gde  $T_{\alpha,i}$  predstavlja temperaturu na kojoj je eksperimentalno postignut stepen konverzije  $\alpha$  pri brzini zagrevanja  $\beta_i$ , a oznaka  $i$  odnosi se na broj eksperimenata izvedenih pri različitim brzinama zagrevanja. Koristeći jednačinu (47) moguće je izračunati prividnu vrednost aktivacione energije  $E_\alpha$  pri određenom stepenu konverzije  $\alpha$ , iz nagiba grafika  $\ln(\beta_i)$  vs.  $1/T_\alpha$ .

### ***Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metod***

Doyle-ova aproksimacija temperaturnog integrala može uvesti izvesna neslaganja u proračunu  $E_\alpha$ , naročito ukoliko ona varira sa stepenom konverzije (Martín-Lara i sar., 2017). Druga empirijska korelacija predložena od strane Murray i White (1955) primenjena je od strane nekoliko autora i poznata je kao Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metoda (Kissinger, 1956; Akahira i Sunose, 1971):

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_\alpha^2} \right) = \ln \frac{k_0 R}{E_\alpha g(\alpha)} - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (48)$$

Aktivaciona energija određuje se iz nagiba prave linije grafika  $\ln (\beta/T^2)$  vs.  $1/T$  za fiksni stepen konverzije  $\alpha$ .

### **2.6.2.3 Određivanje reakcionog modela primenom Coats – Redfern-ove (CR) metode.**

Nakon određivanja energije aktivacije procesa degradacije, sledeći korak je određivanje reakcionog mehanizma odnosno funkcije  $f(\alpha)$ . U ovu svrhu moguće je primeniti različite metode, od kojih je često primenjivana metoda Coats – Redfern (CR). Ova metoda primenjuje se u onom konverzionom opsegu za koji se aktivaciona energija može smatrati približno konstantnom. Iako mnogi autori kritikuju ovu metodu, ona i dalje nalazi svoju

široku primenu u praksi (Damartzis i sar., 2011; Ceylan i Topçu, 2014b; Martin-Lara i sar., 2017)

CR metoda aproksimira temperaturni integral  $p(x)$  koristeći Tejlorovu ekspanzionu seriju, pri čemu se dobija sledeći pojednostavljeni izraz:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\frac{k_0R}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (49)$$

Crtanjem zavisnosti  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  vs.  $1/T$ , dobija se vrednost aktivacione energije procesa. Iz ovih rezultata može se, na osnovu najboljeg poklapanja dobijene energije aktivacije sa vrednostima dobijenim na osnovu npr. FWO ili KAS metode, može odrediti reakcioni mehanizam koji upravlja procesom dekompozicije. Neki od reakcionih mehanizama koji se najčešće koriste u kinetici reakcija u čvrstom stanju dati su u **Tabeli 9**.

### 3 Eksperimentalni deo

Karakterizacija otpadne biomase većim delom je urađena u Centralnoj laboratoriji za ispitivanja Instituta za tehnologiju nuklearnih i mineralnih sirovina (ITNMS) i to u: Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina, Laboratoriji za fizičko-hemijska ispitivanja, Laboratoriji za hemijska ispitivanja, Laboratoriji za mineraloška istraživanja kao i Laboratoriji za zaštitu životne sredine. Raspodela veličine čestica urađena je na Odseku za materijale Instituta za tehničke nauke Srpske akademije nauke i umetnosti (SANU), dok su specifična površina kao i poroznost uzoraka urađeni na Tehnološko metalurškom fakultetu (TMF).

Svi eksperimenti sorpcije bakra urađeni u ovom radu izvođeni su u Laboratoriji za zaštitu životne sredine, dok je termalna degradacija biomase u atmosferi vazduha urađena u Laboratoriji za fizičko-hemijska ispitivanja ITNMS.

#### 3.1 Priprema uzoraka-mehanička aktivacija otpadne biomase *Prunus persica* L.

Biomasa korišćena u prikazanim eksperimentima biosorpcije predstavlja otpadni lignocelulozni materijal (koštice breskve) poreklom iz Fabrike za preradu sokova „Vino Župa” iz Aleksandrovca, gde je klasifikovan kao otpadna biomasa. Poslednjih godina se ispituju nove mogućnosti upotrebe ovog otpada, ili putem sagorevanja biomase (što je sa jedne strane energetski zahtevno obzirom da se procenat vlage u otpadu kreće od 49 do 60 %), ili pronalaženjem njihove upotrebne vrednosti kroz biosorpciju, pri čemu se rasterećuju već formirane deponije i sprečava formiranje novih.



Prikupljeni materijal - koštice breskve, odvajane su od eventualnog zaostatka pulpe, oprane u česmenskoj vodi i sušene na sobnoj temperaturi. Potom su višestepenim usitnjavanjem i klasiranjem uzoraka otpadne biomase *Prunus persica* L., odnosno koštica breskve (KB) dobijene različite frakcije koje su korišćene u daljim eksperimentima.

Celokupan put pripreme sorbenta KB prikazan je na **Slici 10**.



**Slika 10.** Priprema sorbenta KB

Mlevenje-mehanički tretman tj. mehanička aktivacija uzoraka KB izvedena je korišćenjem dva tipa mlina: vibratorni mlin sa diskom „Siebtechnik – TS250” (Siebtechnik GmbH, Germany) i ultra centrifugalni mlin sa perifernom putanjom usitnjavanja „Retsch ZM-1” (Retsch, Gemini BV, Netherland). Kako bi se izbegao porast temperature tokom mlevenja i na taj način ošteti uzorak, ukupno vreme mlevenja uzoraka podešeno je na 5 min, pri čemu su uzorci mleveni po 1 min sa intervalima pauze od približno 10 s između dva uzastopna ciklusa mlevenja. Vibratorni mlin radi diskontinualno u šaržnim uslovima, primenjujući pritisak, frikciju i udarno dejstvo, dok centrifugalni mlin kontinualno redukuje veličinu čestica izbalansiranom dinamikom između rotora i prstenastog mrežastog sita sa otvorima od 120  $\mu\text{m}$ , primenjujući sile udara, kontaktnog smicanja i sečenja na fluidizovani materijal.

Nakon mlevenja, uzorci iz oba mlina prosejani su kroz sita različitih veličina otvora i klasifikovani na osnovu prečnika u pet frakcija kao KB-1 ( $d_p < 0,1$  mm), KB-2 ( $0,1 \text{ mm} < d_p < 0,5$  mm), KB-3 ( $0,5 \text{ mm} < d_p < 1$  mm), KB-4 ( $1 \text{ mm} < d_p < 2$  mm), dok je peta frakcija, KB-5, predstavljala celu košticu breskve, približnog prečnika 3cm.

Uzorci mleveni u vibratornom mlinu označeni su kao KB-V, dok su uzorci mleveni u centrifugalnom mlinu označeni kao KB-C.

Pre eksperimenata sve frakcije KB oprane su nekoliko puta u 0,001M HCl kako bi se uklonile zaostale površinske nečistoće, a potom u destilovanoj vodi sve do negativne reakcije na Cl<sup>-</sup> jone. Nakon toga uzorci KB sušeni su na temperaturi od 60°C do konstantne mase, i uskladišteni u hermetički zatvorenim sudovima do početka eksperimenata.

### **3.2 Karakterizacija otpadne biomase *Prunus Persica* L.**

#### **3.2.1 Određivanje hemijskog sastava**

Utvrđivanje hemijskog sastava otpadne biomase *Prunus Persica* L. obuhvatilo je različite metode i instrumentalne tehike koje su sumirane u **Tabeli 5**.

Metoda 6 objavljena u Pravilniku o metodama uzimanja uzoraka i metodama fizičkih, hemijskih i mikrobioloških analiza stočne hrane, Sl. list SFRJ 15/87, korišćena je za određivanje sadržaja suve materije i vlage, dok je po metodi 18 istog Pravilnika urađen sadržaj pepela.

Sadržaj sirovih vlakana, NDF (neutralna deteredžentska vlakna) i ADF (kisela deterdžentska vlakna) određen je na uređaju ANKOM 2000 Fiber Analyzer, standardnim metodama objavljenim u Pravilniku, Sl. list SFRJ 15/87, i VDI metodama: VDI-111, VDI-118 i VDI-119. Sve navedene analize rađene su u sirovom biomaterijalu sa prirodnim sadržajem vlage (PSV) i na suvoj materiji (SM).

**Tabela 5.** Metode i instrumentalne tehnike primenjene za ispitivanje hemijskog sastava *Prunus persica* L

Parametar	Metoda / Uređaj
Vlaga	Gravimetrija/ Električna sušnica, 105 °C
Suva materija (SM)	Računski preko izraza: % SM = 100 - % vlage
Pepeo	Gravimetrija / Peć za žarenje (750 °C)
Isparljive materije	Gravimetrija / Peć za žarenje (950 °C)
Vezani ugljenik (VU)	Računski preko izraza: $VU = 100\% - (SV + SP + IM)$
Sirovi protein	Titracija po Kjeldahl-u
Sirova mast	Gravimetrija uz prethodnu ekstrakciju / Soxhlet
Sirova celuloza	Gravimetrija / ANKOM 2000 Fiber Analyzer
Bezazotne ekstraktivne materije (BEM)	Računski preko izraza: % BEM = 100 – (% vlage +% masti + % proteina + % pepela + % celuloze)
Neutralna deterdžentska vlakna (NDF- <i>Neutral Detergent Fibre</i> )	Ekstrakcija, Gravimetrija / ANKOM 2000 Fiber Analyzer
ADF ( <i>Acid Detergent Fibre</i> )	Ekstrakcija, Gravimetrija / ANKOM 2000 Fiber Analyzer
Lignin ADL( <i>Acid detergent lignin</i> )	Gravimetrija / ANKOM 2000 Fiber Analyzer
Sadržaj metala: Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Ni, Cr, Mg, Na, K, Ca	Atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS) / AAnalyst 300
Sadržaj elemenata: C, H, N, S	Elementarna organska analiza / Vario EL III

Tehnička analiza, koja pored sadržaja vlage i pepela podrazumeva i određivanje sadržaja isparljivih materija i vezanog ugljenika, rađena je gravimetrijski, prema upustvima navedenim u standardu ASTM D1762-84 (2007).

Sadržaj metala u uzorcima KB određivan je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer AAnalyst 300. Uzorci su najpre podvrgnuti kiselinskom rastvaranju u koncentrovanoj azotnoj kiselini (24 h), nakon čega su termički tretirani 2h. Posle ovog perioda uzorku je dodata koncentrovana HClO<sub>4</sub> i nastavljeno je sa kuvanjem naredna 2 h na 180-200 °C sve do pojave bistrog rastvora. Nakon ovoga, otklopljeni sud sa suspenzijom kuvan je na temperaturi od 80 °C sve do izlaska belih para, pa je u ohlađenu suspenziju dodato 10 mL 5 mol/L HCl i termički tretiran do ključanja. Nakon hlađenja i ceđenja, uzorak je dopunjen destilovanom vodom do 50 mL i analiziran na AAS.

Procentni sadržaj C, H, N i S, u uzorku KB određen je po uputstvu proizvođača na elementarnom analizatoru „VARIO-EL III CHNS-O Analyzer“, Elemental (Hanau, Germany) koji je opremljen termoprovodljivim detektorom (TCD). Ispitivani uzorci su spaljivani na temperaturi od 1150 °C u struji helijuma, sa ubrizgavanjem kiseonika i uz prisustvo katalizatora, nakon čega su elementi prisutni u uzorcima konvertovani u gasove (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) i detektovana njihova koncentracija. Radni opsezi variraju u zavisnosti od elementa: 0,03-20 mg za C, 0,03-3 mg za H, 0,03-2 mg za N i 0,03-6 mg za S. Oduzimanjem dobijenih vrednosti svih elemenata i sadržaja pepela od 100 % izračunat je procentualni sadržaj kiseonika.

Sva merenja mase izvedena su na analitičkoj vagi SCALTEC tipa SBC 32, sa tačnošću od 0,0001 g.

### 3.2.2 Određivanje gustine

Za određivanje gustine KB korišćena je standardna laboratorijska tehnika sa staklenim Gay-Lussacovim piknometrom zapremine 100 cm<sup>3</sup>. Kao analitički fluid za određivanje je korišćena destilovana voda. Postupak je se svodi na merenje masa praznog piknometra ( $m_0$ ) piknometra sa usutim uzorkom ( $m_1$ ) i piknometra sa uzorkom i destilovanom vodom ( $m_2$ ) i proračuna koji je detaljno opisan u standardu SRPS B.D8.302:1984. Određivanje gustine

čestica KB je vršeno na temperaturi od 20 °C čemu odgovara vrednost gustine vode od 0,9882 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.2.3 Određivanje pH suspenzije

Određivanje pH rastvora suspenzije KB urađeno je korišćenjem metodologije opisane u standardu ASTM D6851-02, a odnosi se na određivanje efekta koji aktivni ugljevi mogu imati na inicijalnu pH vrednost vodenog rastvora sa kojim su u direktnom kontaktu. Ova vrednost se može smatrati pokazateljem ukupne dominacije sadržanih kiselih, odnosno, baznih funkcionalnih grupa prisutnih na površini čvrste faze. Određivanje pH rastvora suspenzije vršeno je na masi od 0,2 g biomase KB koja je suspendovana u 30 cm<sup>3</sup> destilovane vode i ostavljena u zatvorenoj posudi, kako bi se izbegao kontakt sa vazduhom i u njemu prisutnim komponentama. Suspenzija je povremeno mešana tokom 72 h nakon čega je izmerena pH vrednost korišćenjem pH metra SensION3 (Hach, SAD). Izmerena vrednost označena je kao pH<sub>sus</sub>.

### 3.2.4 Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja, pH<sub>pzc</sub>, nemodifikovanih koštica breskve određena je po metodi preuzetoj iz literature (Milonjić i sar 1975; Fiol i Villaescusa 2009). Eksperimenti su rađeni za tri različite jonske jačine rastvora elektrolita, i to za 0,1 M, 0,01 M i 0,001 M KNO<sub>3</sub>. U seriju erlenmajera od 100 cm<sup>3</sup> odmereno je po 50 cm<sup>3</sup> rastvora KNO<sub>3</sub> određene koncentracije, kome su podešene početne pH vrednosti rastvora, pH<sub>i</sub>, u intervalu od 2 do 10 dodavanjem 0,1 mol/L rastvora KOH ili 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub>. Rastvorima sa podešenim pH vrednostima dodato je po 0,1 g uzorka KB, nakon čega su erlenmajeri sa suspenzijom postavljeni na šejker i uravnotežavani 24 h na sobnoj temperaturi. Posle ovog vremena, suspenzije su profiltrirane i izmerena je pH vrednost svakog filtrata (pH<sub>f</sub>). Tačka nultog naelektrisanja uzoraka, pH<sub>pzc</sub>, određena je na osnovu dijagrama zavisnosti konačne (pH<sub>f</sub>) od početne (pH<sub>i</sub>) vrednosti, kao pH vrednost platoa na ovoj zavisnosti, odnosno kao tačka

preseka krive  $\text{pH}_f$  i krive  $\text{pH}_f = \text{pH}_i$  (Martín-Lara i sar. 2009). Sva merenja pH vrednosti urađena su na pH metru SensION3 (Hach, SAD).

### 3.2.5 Izračunavanje gornje toplotne moći

Izračunavanje gornje toplotne moći (HHV) uzoraka KB urađeno je na osnovu elementarnog sastava i jednačina prikazanih u **Tabeli 1.** tačke 2.1.2

### 3.2.6 Merenje raspodele veličine čestica

Merenje raspodele veličina čestica urađeno je metodom difrakcije laserske svetlosti instrumenta za merenje raspodele veličina čestica na uređaju Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK, koji radi na principu analize difraktovane svetlosti (Stojanović i sar 2010). Pre merenja, uzorci su 10 min dispergovani u destilovanoj vodi (22 °C), u ultrazvučnom kupatilu niske frekvencije (40 kHz, 50 W).

### 3.2.7 Određivanje specifične površine i poroznosti materijala

Specifična površina ( $S_{\text{BET}}$ ), zapremina pora kao i raspodela veličina pora uzoraka KB-V i KB-C određena je na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na temperaturi tečnog azota (-198,5 °C), na uređaju ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA). Ispitivanje pomenutih parametara urađeno je za dve frakcije materijala, KB-1 i KB-2.

Uzorci su najpre degazirani u vakumu, na temperaturi od 110 °C tokom 10 sati, nakon čega je na oslobođenu površinu izvršena sorpcija azota visoke čistoće (99,9 %).

Specifična površina izračunata je iz linearnog dela adsorpcione izoterme po Brunauer–Emmett–Teller (BET) metodi (Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, 1999). Ukupna zapremina pora ( $V_{tot}$ ) određena je pri  $p/p_0 = 0,998$ . Zapremina mesopora ( $V_{meso}$ ) i raspodela njihove veličine određena je na osnovu desorpcione izoterme po BJH metodi (Barrett i sar., 1951), a zapremina mikropora ( $V_{micro}$ ) određena primenom je Dubinin–Radushkevich metode (Dubinin, 1975).

### 3.2.8 Furijeova transformaciona infracrvena (FT-IR) spektroskopija

Infracrvena spektroskopska analiza uzoraka modifikovanih KB izvršena je na uređaju Thermo Fisher Scientific Nicolet IS-50 u ATR modu (Attenuated Total Reflectance - ometena totalna refleksija) modu, u oblasti talasnih brojeva od  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ .

Odnos absorbansi na  $3345$  i  $1320\text{ cm}^{-1}$  korišćen je za izračunavanje intenziteta vodoničnih veza (HBI) prema sledećoj jednačini (Poletto i sar. 2012):

$$HBI = A_{3345}/A_{1320} \quad (50)$$

### 3.2.9 Rendgenska difrakciona analiza (XRD) uzoraka

Rendgenska difrakciona analiza korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava uzoraka. Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru marke “PHILIPS”, model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Inteziteti difraktovanog  $\text{CuK}\alpha$  rendgenskog zračenja ( $\lambda=1.54178\text{Å}$ ) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima  $0,02^\circ 2\theta$  i vremenu od  $0,5\text{ s}$ , a u opsegu od  $4^\circ$  do  $65^\circ 2\theta$ . Rendgenska cev je bila opterećena sanaponom od  $40\text{ kV}$  i struji  $30\text{ mA}$ , dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili  $1^\circ$  i  $0,1\text{ mm}$ .

Indeks kristaliničnosti ( $CrI$ ) izračunat je prema sledećoj jednačini (Kim i Holtzaple, 2006):

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (51)$$

gde je  $I_{002}$  intenzitet kristalnog dela biomase koji odgovara celulozi (002 refleksija na oko  $22,5^\circ 2\theta$ -JCPDS kartica broj 03-0289), a  $I_{am}$  intenzitet amornog dela biomase koji odgovara hemicelulozi i ligninu (oko  $18,7^\circ 2\theta$ ).

Procena debljine kristalita u uzorcima izvršena je na osnovu izračunavanja prosečne širine kristala (0 0 2) ravni,  $D_{002}$ , prema Scherrer-ovoj jednačini:

$$D_{002} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (52)$$

gde je  $k$  Scherrer-ova konstanta (0.94),  $\lambda$  talasna dužina katodne cevi ( $\lambda = 0,154$  nm),  $\beta$  širina pika polumaksimuma (0 0 2) ravni, a  $\theta$  ugao difrakcije (0 0 2) ravni.

### **3.2.10 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energijsko-disperzivna rendgenska analiza (EDS)**

Morfologija površine uzoraka koštice breskve posmatrana je skenirajućim elektronskim mikroskopom JSM - 6610LV (Jeol, Japan). Pre analize, uzorci su sušeni 24 h na  $60^\circ\text{C}$ , a zatim je površina uzorka naparena tankim slojem zlata. Pripremljeni uzorci potom su posmatrani pri naponu od 20 kV.

EDS analiza urađena je kako bi se dobili spektri distribucije raspodele pojedinih elemenata na površini uzorka. U cilju detektovanja potencijalne heterogene raspodele elemenata na izabranoj površini, EDS analiza je rađena snimanjem minimum dve različite površine



ispitivanih uzoraka Za analiziranje su korišćeni unutrašnji standardi: Na K-serije Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ); Mg K-serije MgO; Al K-serije  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Si K-serije  $\text{SiO}_2$ ; K K-serije MAD-10 Feldspata ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); Ca K-serije Volastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ); Ti K-serije Ti; Fe K-serije Fe; Pb M-serije  $\text{PbF}_2$ .

### 3.2.11 Termičke analize TG-DTA

Termičke analize uzorka KB urađene su na aparatu „NETZSCH 409 EP“. Uzorci su najpre sušeni 24 h na  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , a zatim držani u eksikatoru 24 h pri vlažnosti vazduha od 23 %. Nakon toga uzorci su termički tretirani u opsegu od 20 do  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pri brzini zagrevanja od  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Eksperimenti su rađeni u atmosferi vazduha, a mase analiziranih uzoraka bile su po 30 mg.

### 3.3 Sorpcija jona Cu(II)

Sve hemikalije korišćene u ovom doktoratu bile su p.a. čistoće. Rastvori bakarnih jona, pravljani su rastvaranjem određene količine  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma–Aldrich) u destilovanoj vodi. Svi eksperimenti sorpcije jona Cu(II) izvođeni su u šaržnom reaktoru sa mešanjem, uravnotežavanjem određene zapremine rastvora ( $V$ ) jona Cu(II), sa definisanom masom ( $m$ ) uzorka KB, na mešalici sa termostatom u cilju održavanja konstantne temperature. U ove svrhe korišćeni su orbitalni šejker proizvođača Heidolph, model Unimax 1010 ili magnetna mešalica sa integrisanim grejačem IKA C-MAG HS 7. Brzina mešanja podešena je na 250 rpm. pH vrednost rastvora podešena je na željenu vrednost i održavana konstantnom tokom sorpcije dodatkom male količine 0.1 M HCl ili 0.1 M NaOH mikropipetom. Merenje pH izvršeno je na uređaju SensION+, model MM340 (Hach Lange). Po isteku definisanog vremena potrebnog za uspostavljanje ravnoteže, suspenzije su profiltrirane kroz odgovarajući filter papir, nakon čega su filtrati analizirani.

Koncentracija jona bakra, Cu(II), određena je upotrebom atomske adsorpcione spektrometrije na uređaju Perkyn Elmer AAS Analyst 300.

Svi sorpcioni eksperimenti rađeni su u više ponavljanja, a prikazani rezultati predstavljaju srednju vrednost dobijenih merenja. Takođe je sprovedena statistička analiza dobijenih rezultata, a nelinearni korelacioni koeficijent ( $R^2$ ) i redukovani “chi square” test ( $\chi^2$ ) su primenjeni kako bi se procenila podobnost odgovarajućih kinetičkih i izotermkih modela.

### **3.3.1 Ispitivanje uticaja operativnih parametara na proces sorpcije Cu<sup>2+</sup>**

#### **3.3.1.1 Uticaj veličine čestica**

Ispitivanje uticaja veličine čestica urađeno je u šaržnim uslovima, pri inicijalnoj koncentraciji Cu(II) od 50 mg/L, odnosu čvrste i tečne faze  $M/V=10\text{g/L}$  i konstantnoj pH vrednosti 5. Eksperiment je izvođen tokom 3 h kontakta u sudu sa mešanjem pri brzini mešanja od 250 rpm i na konstantnoj temperaturi od 25 °C.

#### **3.3.1.2 Uticaj polazne koncentracije rastvora i vremena kontakta**

Ispitivanje uticaja polazne koncentracije Cu(II) i određivanje vremena kontakta optimalnog za sorpciju bakra izvedeno je u šaržnom reaktoru sa mešanjem pod sledećim eksperimentalnim uslovima:  $M/V=10\text{g/L}$ ,  $T=25\text{ °C}$ ,  $\text{pH} = 5$ , brzina mešanja 250rpm, za inicijalnu koncentraciju Cu(II) od 10 do 250 mg/L. Tokom ovih sorpcionih eksperimenata u određenim vremenskim intervalima (2, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 min) određivana je koncentracija Cu(II) jona AASom.

#### **3.3.1.3 Uticaj pH vrednosti**

Ispitivanje uticaja pH vrednosti rastvora na sorpciju Cu(II) česticama KB izvedeno je pod sledećim eksperimentalnim uslovima:  $M/V=10\text{ g/L}$ ,  $T=25\text{ °C}$ , brzina mešanja 250 rpm, i inicijalnu koncentraciju Cu(II) od 50 mg/L. U cilju određivanja maksimalne pH vrednosti

do koje je moguće voditi proces, a da se uklanjanje Cu(II) jona može pripisati samo biosorpciji, a ne i taloženju, korišćen je grafički Medusa/Hydra program. Efekat pH ispitivan je u opsegu pH od 2,0 do 6,0. Održavanje pH vrednosti konstantnom, vršeno je podešavanjem pH na željenu vrednost pre početka izvođenja eksperimenta, a potom, tokom eksperimenta, dodatkom malih zapremina ( $\mu\text{l}$ ) 0,1 M NaOH ili 0,1 M HCl mikropipetom.

#### 3.3.1.4 Uticaj odnosa čvrste i tečne faze

Uticaj odnosa čvrste i tečne faze ispitivan je pri sledećim odnosima mase KB i rastvora jona Cu(II): 0,5, 1, 2, 5, 10, 20 i 40 g/L. Eksperimenti su izvođeni u šaržnom reaktoru sa mešanjem pri sledećim operativnim uslovima:  $C_i=50$  mg/L, pH=5,  $T=25$  °C, kontaktno vreme 120 min i brzina mešanja 250rpm.

#### 3.3.1.5 Uticaj temperature

Ispitivanje uticaja temperature rastvora na sorpciju Cu(II) česticama KB izvedeno je pod sledećim eksperimentalnim uslovima u šaržnom reaktoru sa mešanjem:  $C_i=100$  mg/L,  $M/V=10$  g/L, kontaktno vreme 120 min, brzina mešanja 250 rpm. Eksperimenti su izvođeni na tri različite temperature: 25, 30 i 50 °C.

### 3.3.2 Ispitivanje kinetike sorpcije Cu(II) reakcionim i difuzionim modelima

Kinetika sorpcije jona Cu(II) česticama KB ispitivana je na osnovu rezultata dobijenih u eksperimentima opisanim u tački 3.3.1.2. kao i 3.3.1.5 Količina jona Cu(II) koja je uklonjena iz rastvora nakon određenog vremenskog perioda  $t$ ,  $q_t$  (mg Cu(II)/g KB), određena je na osnovu jednačine (1), a na osnovu dobijenih rezultata, urađene su zavisnosti  $q_t$  od  $t$ , koje su korišćene za kinetičku analizu reakcionim i difuzionim modelima.

### 3.3.3 Ravnotežne sorpcione izoterme

Određivanje ravnotežnih parametara neophodnih za crtanje sorpcionih izotermi urađeno je na osnovu rezultata eksperimentata prikazanih u tački 3.3.1.2. Ravnotežna količina jona Cu(II) koja je uklonjena iz rastvora nakon uspostavljanja ravnoteže,  $q_e$  (mg Cu(II)/g KB), određena je na osnovu jednačine (1). Na osnovu dobijenih rezultata, urađene su zavisnosti  $q_e$  od ravnotežne koncentracije bakra u rastvoru,  $C_e$ , a koje su korišćene za izotermnu sorpcionu analizu modelima opisanim u poglavlju 2.3.2.

### 3.3.4 Termodinamika procesa sorpcije

Ispitivanje termodinamike procesa sorpcije Cu(II) otpadnom biomasom KB, kao i odgovarajućih veličina stanja, urađeno je na osnovu rezultata dobijenih iz eksperimenata prikazanih u tački 3.3.1.5.

### 3.3.5 Desorpcioni eksperimenti

Eksperimenti desorpcije urađeni su u tri koraka: prvi se odnosio na izbor desorpcionog sredstva, drugi na optimalnu koncentraciju izabranog agensa, a treći na broj adsorpciono-desorpcionih ciklusa koje je moguće primeniti pre promene sorpcionih svojstava sorbenta KB.

Šaržni eksperimenti započeti su sorpcijom rastvora Cu(II) polazne koncentracije 100 mg/L tokom 120 min na 25 °C na sorbentu KB-C, pri odnosu  $M/V=10$ g/L. Nakon završenog procesa sorpcije, suspenzija je profiltrirana, a filtrat je analiziran upotrebom AAS. Zasićeni sorbent ispran je destilovanom vodom kako bi se uklonio višak neadsorbovanih jona Cu(II), sušen na 60 °C tokom 24 h.

Potom je ovako zasićen sorbent mešan, pod istim eksperimentalnim uslovima kao i tokom sorpcije, sa destilovanom vodom i 0,1 M vodenim rastvorima sledećih desorpcionih agenasa: (CH<sub>3</sub>COOH, HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH i NaCl).

Efikasnost desorpcije računata je prema sledećoj jednačini:

$$\text{Desorpcija (\%)} = C_d \times V_d / (m \times q_t \times 1000) \times 100 \quad (53)$$

gde je  $C_d$  desorbovana koncentracija Cu(II) jona (mg/L),  $V_d$  je zapremina desorpcionog rastvora (mL),  $m$  je masa sorbenta zasićenog Cu(II) jonima (g).

Nakon odabira najboljeg desorpcionog sredstva, izvedeni su eksperimenti sa ciljem izbora njegove kocentracije. Ispitivana koncentracija izabranog desorpcionog sredstva kretala se u opsegu od 0,01 do 0,5 M, a eksperimenti su izvođeni pod prethodno opisanim operativnim uslovima.

Izabrani desorpcioni agens upotrebljen je u nekoliko sorpciono/desorpcionih ciklusa kako bi se ispitao uticaj desorpcije na osobine sorbenta KB, i utvrdila mogućnost njegove regeneracije.

Filtrati su nakon svakog sorpciono/desorpcionog ciklusa odvajani i analizirani primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS), a tretirani sorbent je ispiran destilovanom vodom do pH const, sušen na 60 °C (24h) i na ovaj način bio spreman za sledeći ciklus.

### 3.3.6 Hemijska modifikacija otpadne biomase

Hemijska modifikacija otpadne biomase izvršena je na sledeći način:

- Limunskom kiselinom: 10 g limunske kiseline rastvoreno je u 50 mL destilovane vode nakon čega je dodato 10 g uzorka KB, Suspenzija je ostavljena 24 h na 60 °C, a potom 2 h na 120°C (Parlasyici-Karatas i Pehlivan, 2012).

- Fe (III) hloridom: 50 g KB pomešano je sa 25 cm<sup>3</sup> of 10% rastvora FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O i 700 cm<sup>3</sup> 0,1 mol/L KOH (pH 10). Smeša je ostavljena u čaši od 2 L na sobnoj temperaturi, a uzorci su uzeti nakon 48h (Kragović, 2014).
- Kalijum-permanganatom: 10 g KB suspendovano je u 100 ml 0,01 M KMnO<sub>4</sub>. Smeša je mešana na magnetnoj mešalici 30 min pri temperaturi od 30 °C (Luo i sar., 2006)
- Natrijum-hidroksidom: 10g KB suspendovano je u 1 L 2M NaOH. Suspenzija je ostavljena 24 h na 50 °C uz povremeno mešanje (Gabriel Blázquez et al., 2014a)
- Azotnom kiselinom: 10g KB suspendovano je u 1 L 2M HNO<sub>3</sub>. Suspenzija je ostavljena 24 h na 50°C uz povremeno mešanje (Gabriel Blázquez et al., 2014a)
- Sumpornom kiselinom: 10g KB suspendovano je u 1 L 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Suspenzija je ostavljena 24 h na 50°C uz povremeno mešanje (Gabriel Blázquez et al., 2014a)
- Smešom sumporne i azotne kiseline: 10g KB suspendovano je u 200 mL smeše 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 2M HNO<sub>3</sub> kiseline, koje su pomešane u odnosu 3:1 (150mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 50 mL HNO<sub>3</sub>). Suspenzija je mešana 2h na 50 °C.

Nakon završenog procesa modifikacije, svi dobijeni sorbenti ispirani su obilnom količinom destilovane vode sve dok se pH suspenzije nije izjednačila sa početnom vrednošću pH destilovane vode.

Važan parametar na koji treba obratiti pažnju prilikom hemijske modifikacije je gubitak mase do koga dolazi tokom tretmana različitim agensima usled rastvaranja pojedinih komponenti, gubitka tokom ispiranja, filtracije i slično. On može predstavljati ključan parametar za odabir tipa modifikacije, tako da ga svakako treba uzeti u razmatranje (Martín-Lara i sar., 2013). Gubitak mase (GM, %) određuje se kao razlika inicijalne mase ( $m_i$ ) i finalne mase ( $m_f$ ) iz sledećeg izraza:

$$GM, \% = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (54)$$

### **3.3.7 Primena sorbenta KB za prečišćavanje realnih efluenata ukojima je bakar dominantan jon**

Ispitivanje mogućnosti primene sorbenta KB za prečišćavanje realnih efluenata ukojima je bakar dominantan jon vršeno je na uzorku plavih voda iz RTB Bor, čiji kvalitativni sastav znatno varira u zavisnosti od delaležišta koje se eksploatiše i atmosferskih uslova na površini. Uzorak plave vode uzet je sa preлива sabirnika ekološke brane, koje sakuplja vode sa raskrivke i površinskog kopaležišta Cerovo.

Eksperimenti sorpcije izvedeni su u šaržnom sistemu samešanjem, na sobnoj temperaturi, pri vremenu kontakta od 3h i odnosu čvrste i tečne faze ( $M/V$ ) od 10 g/L.

### **3.4 Ispitivanje kinetike termalne degradacija biomase**

Ispitivanje kinetike termalne degradacija biomase vršeno je na osnovu termičkih analiza uzorka sprovedenih pri neizotermnim uslovima na aparatu „NETZSCH 409 EP“. Uzorci su najpre sušeni 24 h na 60 °C, a zatim držani u eksikatoru 24 h pri vlažnosti vazduha od 23 %. Nakon toga uzorci su termički tretirani u opsegu od 20 do 900 °C pri različitim brzinama zagrevanja: 5, 10, 15 i 20°C/min. Eksperimenti su rađeni u atmosferi vazduha, a mase analiziranih uzoraka bile su po 20 mg.

## 4 Rezultati

### 4.1 Opšte fizičko-hemijske osobine otpadne biomase *Prunus Persica L.*

Karakterizacija nekog materijala predstavlja osnov mogućnosti njegove dalje primene. U ovom radu akcenat je stavljen na sorpciona i energetska svojstva otpadne biomase KB, pa je i sva karakterizacija usmerena u ovom pravcu.

Poznavanje sastava biomase definiše potrebne uslove za određivanje materijalnog i toplotnog bilansa procesa termalne degradacije, i može predstavljati polaznu osnovu u fazi projektovanja i dimenzionisanja npr. pirolitičkih reaktora (Kosanić, 2015).

Opšte fizičko-hemijske osobine lignocelulozne otpadne biomase KB, koje su dobijene opisanim analizama, prikazane su u **Tabeli 6**. Vrednosti strukturnih komponenti iskazane su u odnosu na prirodni sadržaj vlage.

Rezultati elementarne organske analize uzorka KB pokazali su dominantan udeo ugljenika (47,42%) i kiseonika (45,58%) koji je saglasan sa tipičnim rasponom ovih elemenata u većini biomase (40–60% za C i oko 45% za O) (Velazquez-Jimenez i sar. 2013; Ronda i sar. 2016). Takođe, udeo azota i sumpora (**Tabela 6**) je prilično nizak (0,27 i 0,21%), što je naročito bitno ukoliko se razmatra sagorevanje KB, a sa njom i emisija štetnih gasova azotovih i sumpornih oksida.

Rezultati tehničke analize (**Tabela 6**) ukazuju na visok sadržaj isparljivih komponenti (76,2%) koje kao posledica mogu dati veliku količinu gasovitih produkata sagorevanja. Sa druge strane, sadržaj vezanog ugljenika od 16,3% ukazuje da je KB moguće koristiti u cilju dobijanja koksnog ostatka (engl. *solid biochar*). Slični rezultati dobijeni su tehničkom



analizom netretirane i kiselinski aktivirane koštice masline (Martín-Lara i sar., 2013), koja se kasnije pokazala kao materijal dobrih energetskih karakteristika (Ronda i sar., 2015b).

**Tabela 6.** Opšte fizičko-hemijske osobine lignocelulozne otpadne biomase KB

	Parametar	KB
<b>Elementarna organska analiza</b>	C, %	47,42
	H, %	6,06
	N, %	0,27
	S, %	0,21
	O, %	45,58
<b>Tehnička analiza</b>	Vlaga, %	6,07
	Isparljive materije, %	82,69
	Vezani ugljenik, %	16,33
	Pepeo, %	0,98
<b>Strukturne komponente</b>	Sirovi protein	1,26
	Sirova mast	0,05
	Sirova celuloza	58,05
	Bezazotne ekstrativne materije (BEM)	32,45
	Neutralna deterdžentska vlakna (NDF)	71,12
	Kisela deterdžentska vlakna (ADF)	66,02
	Hemiceluloza	5,10
	Lignin	16,54
<b>HHV (MJ/kg)</b>	(Milne i sar., 1990)	17,39
	(Channiwala i Parikh, 2002)	18,97
	(Sheng i Azevedo, 2005)	18,99
	(Jigisha Parikh i sar., 2005)	18,44
	(Demirbaş i Demirbaş, 2004b)	18,58
<b>Nasipna gustina (g/cm<sup>3</sup>)</b>		0,675
<b>Kontaktna pH (pH<sub>sus</sub>)</b>		4,10
<b>Tačka nultog naelektrisanja (pH<sub>pzc</sub>)</b>		4,25

Sadržaj strukturnih komponenti ukazuje na to da u sastavu KB dominira sirova celuloza sa 58,05%, dok je lignin zastupljen sa 16,54%. Ovakva strukturna raspodela ukazuje na veliki broj funkcionalnih grupa, karboksilnih i hidroksilnih, koje mogu učestvovati u sorpcionim procesima (Torab-Mostaedi i sar., 2013). Takođe, nizak sadržaj proteina (1,26%) moguće je povezati sa niskim sadržajem azota dobijenog elementarnom analizom

Sadržaj metala u uzorku KB i u njegovom pepelu (PB) određivan je AAS. Kako je moguće uočiti iz **Tabele 7**, u uzorku KB primećen je povišen sadržaj esencijalnih elemenata: kalcijuma, magnezijuma i kalijuma, kao i fosfora, dok se toksični metali: olovo, bakar, kadmijum, nikel i cink javljaju gotovo u tragovima. Sadržaj kalijuma i fosfora u uzorku PB pokazao je da se pepeo koštica breskvi, nakon sagorevanja, može koristiti kao suplement u poljoprivrednoj praksi.

**Tabela 7.** Analiza sadržaja mineralnih materija u uzorcima KB i PB

Parametar, %	KB	PB
K	0,089	25,4
Na	0,042	0,18
Ca	0,014	4,2
Mg	0,031	6,99
Fe	0,016	2,24
Mn	<0,01	0,07
Al	0,005	0,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,54	26,88
Pb	0,008	0,03
Ni	0,001	0,095
Cd	<0,01	<0,01
Cu	0,003	0,081
Zn	0,002	0,056

Rezultati proračuna gornje toplotne moći pokazali su da su sve dobijene vrednosti u okvirima ostalih čvrstih goriva lignoceluloznog porekla, koje se kreću u granicama od 16

do 20 MJ/kg (G. Blázquez et al., 2014a). Dobijena srednja vrednost HHV za ispitivani uzorak KB koja je izračunata na osnovu prikazanih korelacionih jednačina iznosi 18,47 MJ/kg, što ukazuje na to da je ovu otpadnu biomasu moguće koristiti kao gorivo.

Nasipna gustina je važna osobina praškastih materijala jer pruža informacije o njegovoj poroznosti. Naročito je bitna kada je u pitanju upotreba sorbenta kao ispune u protočnim sistemima jer materijali manje gustine mogu pri nižim pritiscima da obezbede odgovarajući protok fluida kroz kolonu (Momčilović, 2012). Takođe, potrebno ju je uzeti u razmatranje kada je reč o logistici materijala kao gorivu jer pruža uvid u logističku manipulaciju gorivom (skladištenje, transport i slično). Negativna osobina biomase odnosi se uglavnom na nisku nasipnu gustinu materijala kao i na zapreminsku gustinu energije, ali se ovo svakako može korigovati različitim procesima modifikacije. Ovo najčešće uključuje torifikaciju, postupak termičke degradacije biomase koji se izvodi utemperaturnom opsegu od 200-300 °C.

Eksperimentalno određena nasipna gustina KB slična je vrednostima gustine drugih lignoceluloznih otpadnih materijala, koji za košticu masline iznosi 0,584 g/cm<sup>3</sup> (Ronda i sar., 2015), za ljusku kikirikija 0,730 g/cm<sup>3</sup> (Tasar i sar., 2014), a za košticu kajsijske 1,10 g/cm<sup>3</sup> (Šoštarić, 2016).

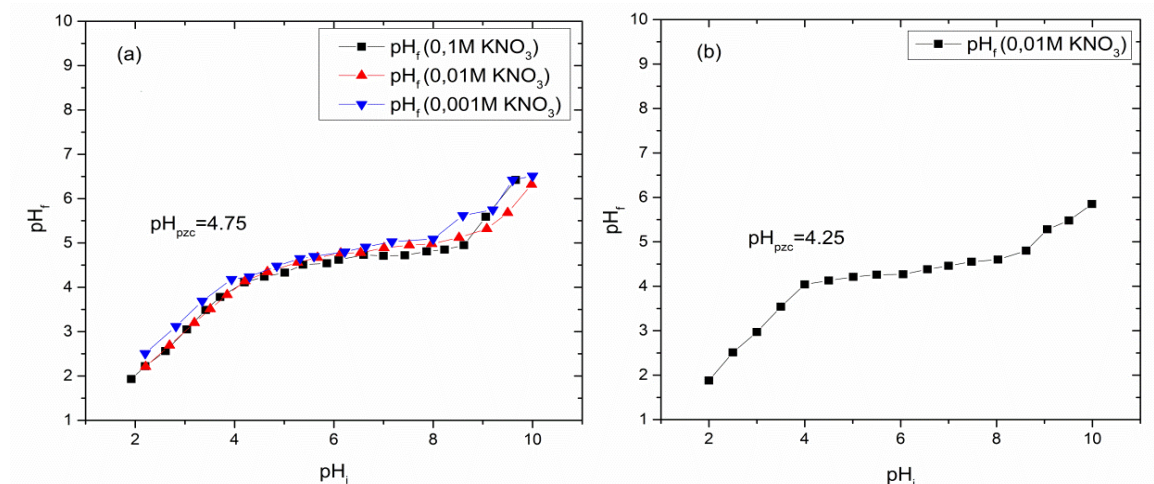
Određivanjem pH suspenzije otpadne biomase KB u destilovanoj vodi, koja iznosi 4,10, pokazana je dominacija kiselih funkcionalnih grupa na površini sorbenta.

#### 4.1.1 Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja (pH<sub>pzc</sub>) predstavlja karakteristiku čvrste faze koja je funkcija ukupnog broja pozitivno i negativno naelektrisanih površinskih grupa. To je ona pH vrednost rastvora pri kojoj je zbir površinskog naelektrisanja čvrste faze jednaka nuli; ovo znači da je pri izvesnoj pH vrednosti koja je jednaka tački nultog naelektrisanja broj

pozitivno naelektrisanih centara jednak broju negativno naelektrisanih centara. Određivanje ove karakteristike od naročito je značaja u razmatranju njenog ponašanja u vodenom rastvoru. Naime, ako je radna vrednost pH suspenzije veća od  $pH_{pzc}$ , to znači da je površina čvrste faze negativno naelektrisana, i u slučaju sorpcije, uklanjanje katjona će biti favorizovano. U slučaju da je pH suspenzije manja od  $pH_{pzc}$ , površina čvrste faze je naelektrisana pozitivno, što pospešuje vezivanje negativno naelektrisanih vrsta, tj. anjona.

Određivanje tačke nultog naelektrisanja urađeno je za dve frakcije čestica KB: čestica srednjeg prečnika od 0,1 do 0,5 mm i čestice prečnika manjeg od 0,1 mm. Eksperimenti sa krupnijim česticama rađeni su za tri različite jonske jačine elektrolita, dok su eksperimenti sa sitnijim česticama rađeni u jednom rastvoru elektrolita, 0,01M  $KNO_3$ . Dobijeni rezultati prikazani su na **Slici 11**.



**Slika 11.** Zavisnost krajnje ( $pH_f$ ) od inicijalne pH vrednosti ( $pH_i$ ) za čestice KB:

(a)  $0,1 < d_p < 0,5$  mm (b)  $d_p < 0,1$  mm

Kao što se na **Slici 11**. može uočiti, tačka nultog naelektrisanja za čestice srednjeg prečnika prečnika od 0,1 do 0,5 mm iznosi 4,75 i poklapa se za sve tri jonske jačine elektrolita. Ovo potvrđuje da je  $KNO_3$  inertan elektrolit za ispitivani biosorbent jer se joni ovog elektrolita

( $K^+$  i  $NO_3^-$ ) ne sorbuju specifično na površini KB, što može da ukase i na to da u ovom slučaju ne dolazi do hemijske već samo do fizičke sorpcije (Kragović i sar., 2009). Iz ovog razloga je eksperiment sa česticama manje veličine vršen samo za jednu jonsku jačinu elektrolita, i to 0,01M  $KNO_3$ .

Takođe, vrednost  $pH_{pzc}$  frakcije čiji je srednji prečnik manji od 0,1mm niža je od  $pH_{pzc}$  vrednosti čestica krupnije frakcije (**Slika11.** (b)). Ovo se može objasniti većom specifičnom površinom manjih čestica, pa samim tim i većim brojem prisutnih funkcionalnih grupa koje doprinose ukupnom površinskom naelektrisanju.

Vrednosti nultog naelektrisanja različitih biosorbenta, opisane u literaturi, znatno variraju u zavisnosti od sastava aktivnih grupa na površini biosorbenta, od 3,32 za piljevinu (Zou i sar., 2013) do 6,91 za strugotinu Mansoni drveta (Ofomaja i Ho, 2008).

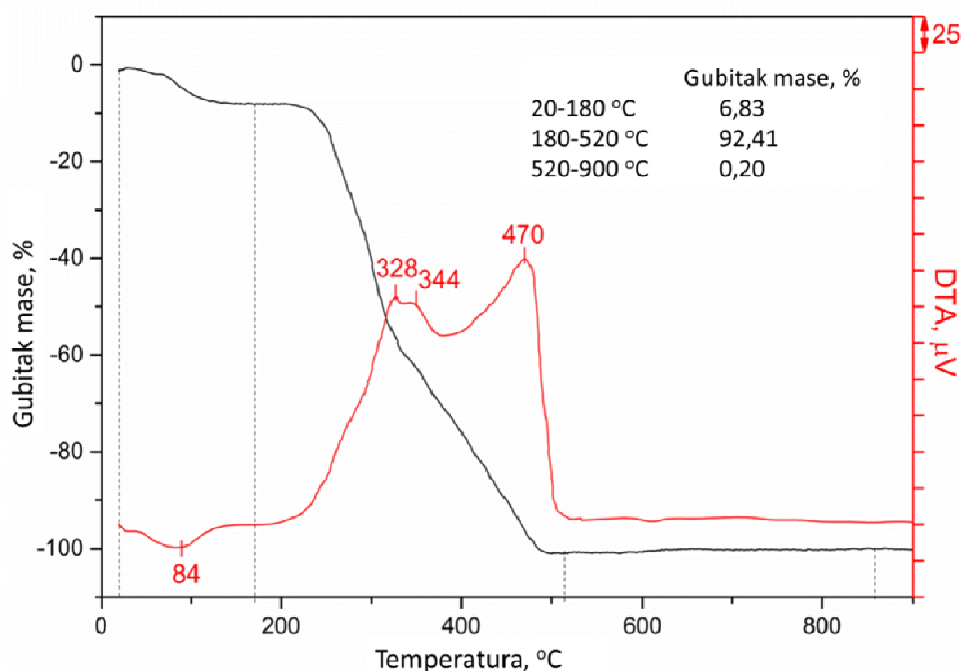
#### 4.1.2 Termička analiza

Termogravimetrijska analiza predstavlja značajnu analitičku tehniku koja se koristi za izučavanje termičkog ponašanja i karakteristika materijala koji su izloženi temperaturnim promenama. Ovom analizom dobijaju se rezultati koji pružaju informacije o termičkoj stabilnosti i procesu degradacije koji se dešava na različitim temperaturama.

Termalna dekompozicija lignoceluloznih materijala može biti superpozicija termalne degradacije njenih strukturnih komponenti (Milojković i sar., 2016). Kako je prethodno pokazano u ovoj tezi, osnovne strukturne komponente lignocelulozne biomase *Prunus Persica* L predstavljaju celuloza, hemiceluloza i lignin (Lopičić i sar., 2013b). Samim tim, process degradacije je moguće podeliti u tri faze: prva se odnosi na gubitak vlage i lakše isparljivih komponenti, druga na degradaciju strukturnih polimera, uglavnom hemicelulozu i celulozu, dok treća faza odgovara sporij degradaciji aromatičnog polimera (lignina) koji sagoreva u najširem temperaturnom opsegu (Yang i sar., 2007). Gasparovic i sar. (2010) su

ispitali pirolizu drveta i njegovih glavnih komponenti i zaključili da se termalna dekompozicija odvija u tri stupnja koji čine: isparavanje vlage i lakših ugljovodonika, aktivna i pasivna piroliza. Takođe, dekompozicija hemiceluloze i celuloze odvija se kroz aktivnu pirolizu u temperaturnom opsegu od 200-280 °C i od 250-380 °C, redom, dok se lignin razlaže u oba stupnja, i u aktivnoj i u pasivnoj pirolizi, u opsegu od 180-900 °C bez jasno izraženog karakterističnog pika.

TG i DTA krive koje prate termalnu degradaciju uzorka KB prikazane su na **Slici 12**.



**Slika 12.** TG i DTA kriva uzorka KB-C

Kao što je moguće uočiti sa ove slike, termalna degradacija pokazuje da se gubitak mase odvija kroz tri faze, koje su karakteristične za većinu lignoceluloznih materijala (Yang i sar., 2006; Slopiecka i sar., 2012; Brachi i sar., 2015). Prvi gubitak mase od 6,83% primećen je u opsegu od 20 do 180 °C, što se može pripisati gubitku vode kao i lakše isparljivim ugljovodonicima. DTA grafik (**Slika 12.**) prikazuje endotermni pik na 84 °C.

Daljim povećanjem temperature, u opsegu od 180 do 220 °C, ne dolazi do značajnog gubitka mase. U drugoj fazi, u opsegu od 220 do 400 °C, dolazi do najvećeg gubitka mase i moguće je, na DTA grafiku uočiti dva egzotermna fenomena, što se može pripisati termalnoj razgradnji hemiceluloze odnosno celuloze. Treći egzotermni pik moguće je uočiti na 470 °C, i on odgovara sagorevanju kompleksne, aromatične strukture lignina. Daljim povećanjem temperature, do 900 °C, ne dolazi do značajnijeg gubitka mase.

## 4.2 Mehanički tretman KB

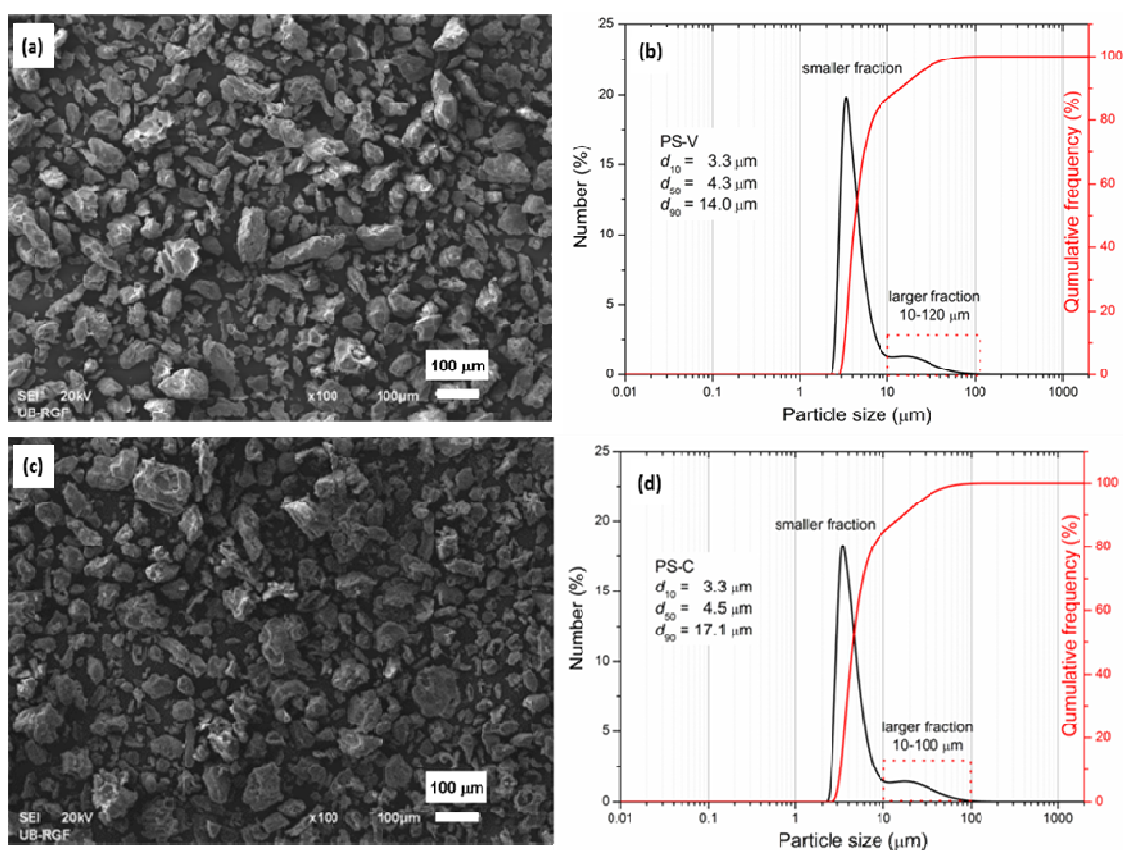
Mehanički tretman tj. mehanička aktivacija uzoraka KB izvedena je korišćenjem dverazličite vrste mlinova koji prilikom usitnjavanja materijala primenjuju različit tip sila. Kako je pregledom literature zaključeno da mehanički tretman utiče uglavnom na morfološke i strukturne karakteristike materijala, u narednom poglavlju je to ispitano i opisano.

### 4.2.1 Određivanje raspodele veličine čestica

Raspodela veličina čestica urađena je za uzorke mlevene na vibratomnom i centrifugalnom mlinu, označenih sa KB-V i KB-C, a čiji je prečnik manji od 0,1 mm. Ove raspodele prikazane su na **Slici 13**.

Sa SEM fotografija snimljenim pri malim uvećanjima, se može uočiti da uzorak KB-V sadrži čestice nejednakog oblika i veličine (**Slika 13** (a)). Distribucija veličine čestica je neuniformna (stepen uniformnosti je 0,81), široka (širina raspodele,  $span = 2,41$ ) i bimodalna, (**Slika 13** (b)). Srednji prečnik čestica,  $d_{50}$ , uzorka KB-V iznosi 4,3  $\mu\text{m}$ , 10% čestica su manje od 3,3  $\mu\text{m}$ , dok je samo 10% čestica prečnika većeg od 14  $\mu\text{m}$ . Pored toga, u ovom uzorku uočena je i krupnija frakcija čestica, čija se veličina kreće od 10 do 120  $\mu\text{m}$ .

Sa **Slika13** (c) može se uočiti da je uzorak KB-C sličnog oblika i veličine kao uzorak KB-V. Distribucija veličine čestica je takođe neuniformna, sa stepenom uniformnosti od 0,95, široka (širina raspodele,  $span = 3,06$ ) i bimodalna (**Slika13** (b)). Srednji prečnik čestica uzorka KB-C iznosi  $4,5 \mu\text{m}$ , 10% čestica su manje od  $3,3 \mu\text{m}$ , dok je samo 10% čestica prečnika većeg od  $17 \mu\text{m}$ . Veća frakcija čestica uočena je u opsegu od 10 do  $100 \mu\text{m}$ .



**Slika13.** SEM fotografije (a) i (c) i raspodela veličine čestica (b) i (d) za KB-V i KB-C

#### 4.2.2 Određivanje specifične površine i poroznosti materijala

Rezultati ispitivanja specifične površine i poroznosti materijala urađeni za frakcije KB-1 i KB-2 mlevenih u vibratomnom (KB-V) i ultra-centrifugalnom mlinu (KB-C), prikazani su u



**Tabeli8.** Kao što je i očekivano, čestice prečnika manjeg od 0,1 mm (KB-1) imaju veću specifičnu površinu od čestica prečnika od 0,1 do 0,5 mm (KB-2) bez obzira na primenjeni tip mlevenja (V ili C).

**Tabela 8.** Teksturalne karakteristike ispitivanih uzoraka KB

Uzorak	$S_{BET}, m^2/g$	$V_{ukupno}, cm^3/g$	$V_{mikro-pora}, cm^3/g$	$V_{mezo-pora}, cm^3/g$	Dsr, nm
KB-V-1	0,985	0,00288	0,000519±0,000141	0,00287	28,51
KB-V-2	0,545	0,00141	0,000367±0,000076	0,00133	26,07
KB-C-1	1,837	0,00871	0,002695±0,000328	0,00830	22,21
KB-C-2	0,762	0,00205	0,000888±000109	0,00181	20,51

Specifična površina određena BET analizama za sitnije frakcije iznosila je 0,985 m<sup>2</sup>/g i 1,837 m<sup>2</sup>/g, za KB-V-1 i KB-C-1. Ukupna zapremina pora uzorka KB-V-1 je 0,00288 cm<sup>3</sup>/g ( $V_{micro} = 0,000029$  cm<sup>3</sup>/g i  $V_{meso} = 0,002878$  cm<sup>3</sup>/g) sa prosečnim prečnikom pora od 28,51 nm. Uzorak koji je mehanički aktiviran u ultra-centrifugalnom mlinu, KB-C-1 ima gotovo tri puta veću ukupnu zapreminu pora, 0,00871 cm<sup>3</sup>/g ( $V_{micro} = 0,0002695$  cm<sup>3</sup>/g i  $V_{meso} = 0,00835$  cm<sup>3</sup>/g) i nešto niži srednji prečnik pora od 22,21 nm. Ova veličina pora odgovara mezoporama, koje se smatraju poželjnim za sorpcije metalnih jona (Srivastava i sar., 2006). Mala poroznost uzoraka KB karakteristična je za većinu prirodnih lignoceluloznih biomaterijala (Martín-Lara i sar., 2013). Rezultati prikazani u **Tabeli 8.** potvrđuju opšte pravilo da je specifična površina sorbenta veća što su čestice manje, odnosno što je poroznost, tj.ukupna zapremina pora veća.

### 4.2.3 Furijeova transformaciona infracrvena (FT-IR) spektroskopija

Furijeova transformaciona infracrvena (FT-IR) spektroskopija je korisna tehnika za izučavanje hemije materijala, kao i njegovih komponenti. Infracrveni spektar dobijen ovom tehnikom predstavlja “fingerprint” uzorka, sa adsorpcionim pikovima koji odgovaraju frekvenciji veza unutar samog uzorka. Obzirom da je dobijeni spektar jedinstven za svaku kombinaciju atoma, ova tehnika može se primeniti za kvantitativnu i za kvalitativnu analizu, pri čemu visina pika odgovara količini zastupljene supstance.

Furijeova transformaciona infracrvena (FT-IR) spektroskopija je primenjena u cilju određivanja prisustva i sastava funkcionalnih grupana aktivnoj površini čestica KB, kako bi se detektovale eventualne hemijske i strukturne promene do kojih dolazi usled mehaničkog (ili kasnije opisanog hemijskog tretmana biomase) i interakcije biomase KB sa jonima bakra.

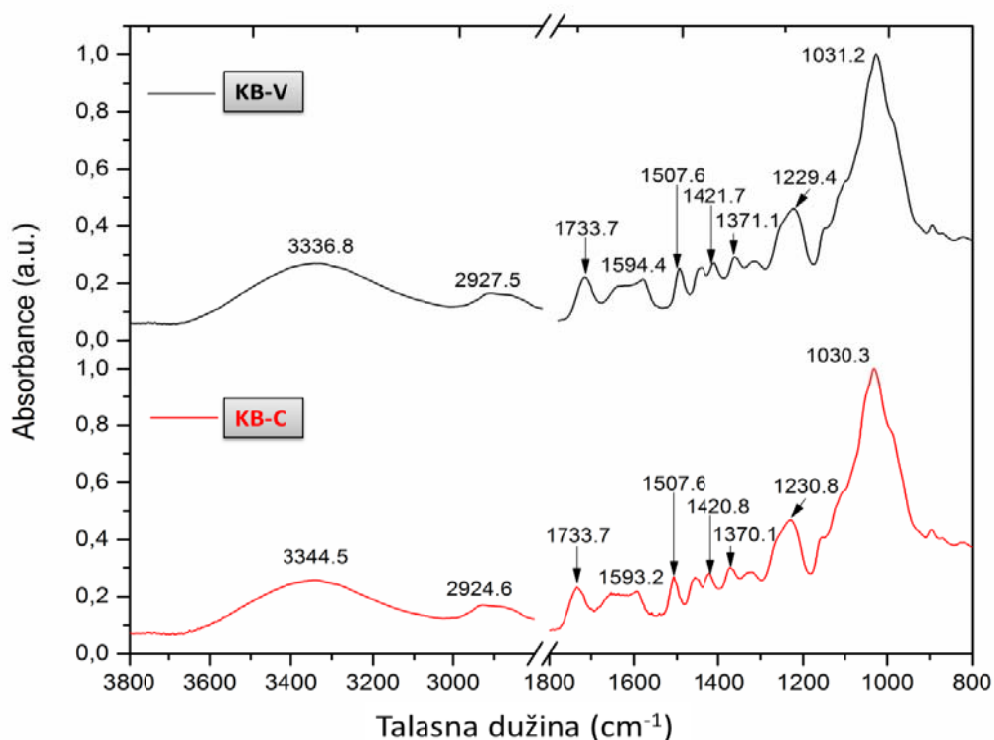
FT-IR spektri mehanički aktiviranih uzoraka KB pre i nakon sorpcije Cu(II) prikazani su na **Slikama 14. i 15.**

Generalno, FT-IR spektri većine lignoceluloznih materijala mogu se podeliti u dva regiona: prvi se odnosi na -OH i -CH vibracije istezanja ( $4000\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ ) region, i tzv. “Fingerprint” region koji se odnosi na istezanje različitih funkcionalnih grupa prisutnih u uzorku ( $1800\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ). Najuočljiviji pikovi u prvom regionu su oni koje se odnose na - unutar molekulske i međumolekulske OH vibracije istezanja ( $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) i na simetrične i asimetrične metil i metilen grupe ( $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ) (Adel i sar., 2011). Jasno izraženi pik u oblasti od  $3600$  do  $3100\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisustvo izmenjivih protona, tipično od prisustva -OH ili -CH grupa polimernih jedinjenja prisutnih u uzorcima KB (Blázquez i sar., 2011).

Jasno uočljiv i izražen pik tipičan za intramolekulske vodonične veze celuloze tipa I uočen je u oba uzorka: za KB-V na  $3337\text{ cm}^{-1}$ , KB-C na  $3345\text{ cm}^{-1}$ .

Takođe, pik na  $1235\text{ cm}^{-1}$  koristi se za indicaciju prisustva strukturnih ugljovodonika kao što je celuloza, dok adsorpcija na  $1510$  i  $1600\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibracijama aromatične strukture lignina; adsorpcija na  $1730\text{ cm}^{-1}$  potiče od holoceluloze-kombinacije celuloze i hemiceluloze (Bodirlau i Teacas, 2009).

Sa **Slike 14**. se jasno može uočiti da je hemijski sastav KB samlevenih u dva različita tipa mlina ostao praktično identičan. Ovo se dešava iz razloga što kratkotrajno dejstvo mehaničkih sila nije dovelo do formiranja novih funkcionalnih grupa.



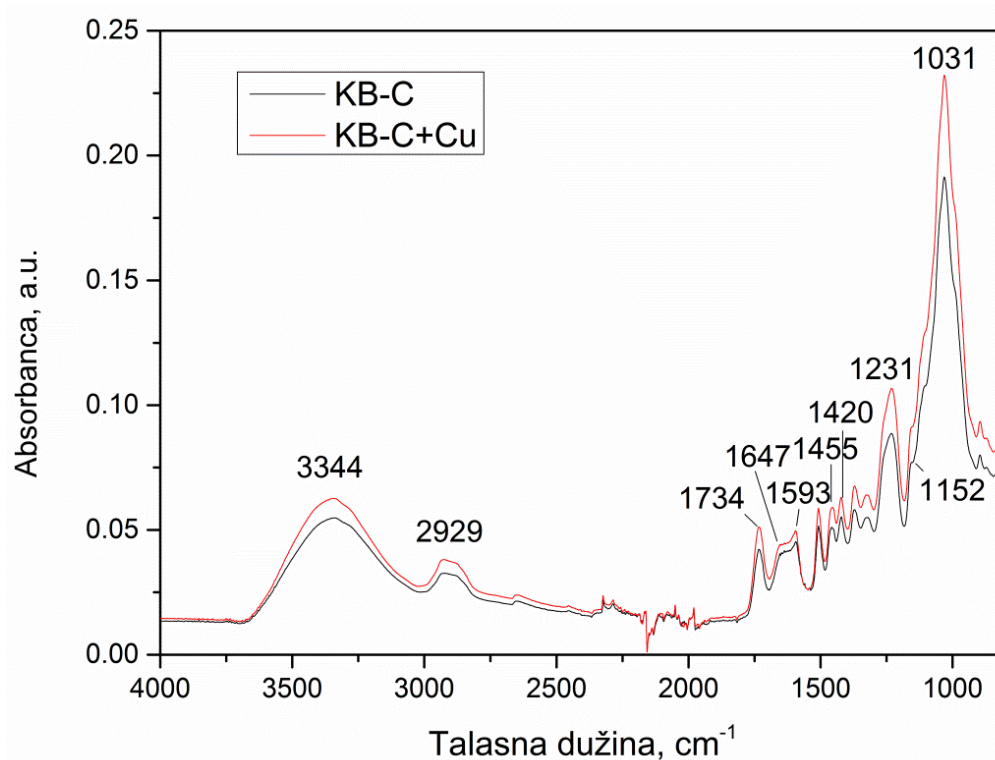
**Slika 14.** FT-IR spektri KB-V i KB-C uzoraka

U isto vreme, mogu se primetiti blage promene u adsorpcionim pikovima unutarmolekulskih  $\text{-OH}$  vibracija istezanja: intenzitet pika na oko  $3345\text{ cm}^{-1}$  je uočljiviji za KB-C nego za KB-V, ukazujući na prisustvo većeg broj hidroksilnih grupa u KB-C uzorku. Ovo se može povezati sa višim indeksom kristaliničnosti kao i većim brojem vodoničnih

veza kako unutar molekula, tako i među molekulima prisutnih u uzorku (Popescu i sar., 2009). Ovi rezultati slažu se sa rezultatima grupe autora (Poletto i sar., 2012) koji su pokazali da postoji pozitivna korelacija između indeksa kristaliničnosti ( $CrI$ ) i količine vodoničnih veza prisutnih u materijalu.

Pre izračunavanja HBI vrednosti, FTIR spektri uzoraka KB-V i KB-C su, u cilju poređenja, normalizovani na 1. Izračunata vrednost HBI za KB-C viša je u odnosu na KB-V, 0.982 (KB-C) i 0.907 (KB-V). Ovo ukazuje na to da čestice KB-C poseduju jaču interakciju među susednim celuloznim lancima, rezultujući kompaktnijom strukturom veće kristaliničnosti, što je i potvrđeno rezultatima XRD analiza.

Pik uočen na  $3344,5\text{ cm}^{-1}$  u mehanički tretiranom KB-C uzorku pomerio se na  $3340\text{ cm}^{-1}$  nakon sorpcije bakra (Slika 15).



Slika 15. FT-IR spektri KB-C i KB-C+Cu uzoraka

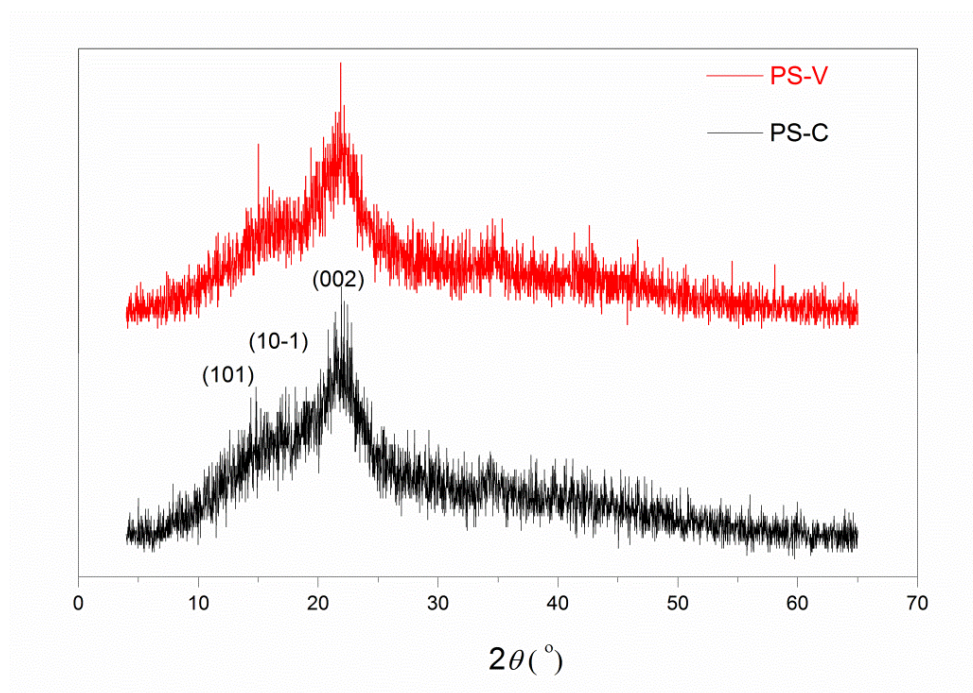
Pik uočen na  $2929\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na asimetrične i simetrične vibracije istezanja  $-\text{CH}_2$  i  $-\text{CH}_3$  celuloznih grupa (Ozacar i Sengil, 2005), dok se pikovi na  $1734\text{ cm}^{-1}$  i  $1647\text{ cm}^{-1}$  odnose na vibracije C=O istezanja i C=O helatnog istezanja karboksilnih grupa (Blázquez i sar., 2011). Pik uočen na  $1647\text{ cm}^{-1}$  batohromno se pomerio na  $1654\text{ cm}^{-1}$ . Pikovi na  $1615\text{ cm}^{-1}$  odnose se na C=C istezanje aromatičnih prstenova. Slab i simetričan pik na  $1455\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati vibracijama uvijanja/uvrtanja O–H veza, tipičnih za celulozu, a takođe mogu ukazati i na prisustvo karboksilnih kiselina (Martín-Lara i sar., 2009). Vibracije istezanja fenolnih grupa kao i C=O istezanje karboksilata ogledaju se u pojavi pika na  $1420\text{ cm}^{-1}$ , dok se pik na  $1231\text{ cm}^{-1}$  može pripisati C-O vibracijama istezanja povezanih sa karboksilnom grupom (Zou i sar., 2013). Izražen C-O pik na  $1031\text{ cm}^{-1}$  indikativan je za lignin (Zou i sar., 2013).

Pomeraj pikova u sorbentu nakon sorpcije određene vrste može ukazati i na tip interakcije između sorbenta i sorbata, odnosno čestica KB-C i jona Cu(II) iz rastvora. Kod FT-IR spekaar čestica KB-C nakon sorpcije jona Cu(II) uočava se smanjen intenzitet određenih pikova uporedo sa malim pomerajima talasnih dužina nekih od karakterističnih pikova. Ove promene su u većini slučajeva manje od  $10\text{ cm}^{-1}$  što, prema nekim autorima može ukazati na to da se proces sorpcije odvija preko jonske izmene ili fizičke sorpcije, a ne preko kompleksiranja odnosno hemisorpcije (Blázquez i sar., 2011; Kiran i sar., 2005).

#### 4.2.4 Rendgenska difrakciona analiza (XRD) uzoraka

XRD difraktogrami uzoraka KB-V i KB-C prikazani su na **Slici 16**. Sa ovih difraktograma mogu se uočiti, kod oba uzorka, pikovi karakteristični za lignocelulozne materijale: dominantni pik na oko  $22,5^\circ 2\theta$  koji se uglavnom opisuje kao “visoko kristalni” region ravni (0 0 2) celuloze tipa I, i široki pik koji je proporcionalan manje organizovanoj polisaharidnoj strukturi, a potiče od preklapanja ravni (101) i (10-1) celuloze tipa I, na  $14,8^\circ$  i  $17^\circ 2\theta$ . Difraktogrami oba uzorka imaju iste pozicije i lokacije difrakcionih pikova, što znači da različit mehanički tretman nije promenio kristalnu formu prirodne celuloze.

Međutim, na **Slici 16.** takođe se može uočiti mehanički tretman u vibratomnom mlinu (KB-V) dovodi do širenja difrakcionog pika, u odnosu na uzorak KB-C, u (0 0 2) ravni, što može biti posledica smanjenja procenta kistaliničnosti koji se javlja pod dejstvom mehaničkih sila.



**Slika 16.** Difraktogrami uzoraka KB-V i KB-C

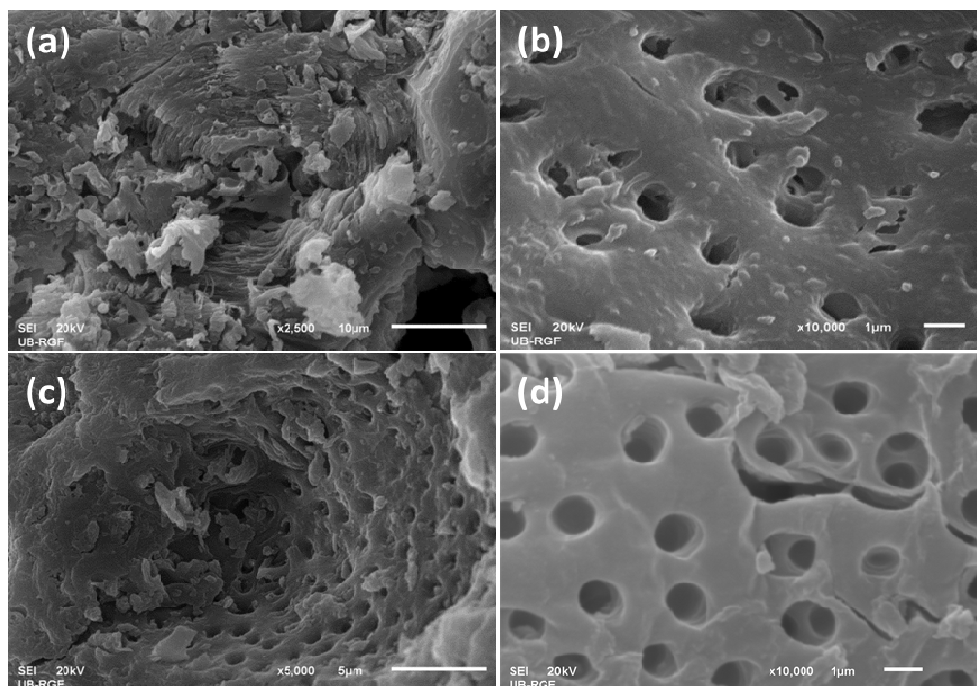
Poletto i sar. (2012), su naveli da je stepen kristaliničnosti celuloze jedan od najznačajnijih strukturnih parametara, jer porast kristalne u odnosu na amorfnu fazu, dovodi do povećanja rigidnosti uzorka i smanjuje njegovu fleksibilnost. Indeks kristaliničnosti (*CrI*) uzorka KB-C viši je u odnosu na uzorak KB-V, 39,16 % i 35,38%, redom. Ove vrednosti *CrI* kreću se u opsegu drugih lignoceluloznih materijala koji iznose 38% za isitnjenu pulpu šećerne trske (Da Silva i sar., 2010) ili drvo jablana koje ima nešto višu kristaliničnost od 50.3 % (Barakat i sar., 2013).

U isto vreme, prividna veličina kristalita ( $D_{002}$ ) viša je za KB-C nego za KB-V, 3,66 nm i 2,78 nm. Ovi rezultati ukazuju na to da uzorak KB-C poseduje uređeniju kristalnu strukturu od KB-V uzorka, što dovodi do zaključka da iako kratkotrajno, primenjeno dejstvo vibratornog mlina smanjuje kristaliničnost i povećava reaktivnost tretiranog uzorka. Do sličnog zaključka došli su i Liao i sar. (2011) koji su potvrdili da dejstvo vibratornog mlina od 30 min smanjuje indeks kristaliničnosti i veličinu kristalita sa 44,2% na 38,4% odnosno sa 2,378 nm na 2,333 nm.

#### 4.2.5 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa EDX

U cilju sagledavanja morfoloških promena do kojih dolazi pod dejstvom različitih mehaničkih sila, kao i promena koje nastaju kao rezultat interakcije sa jonima Cu(II), uzorci KB-V i KB-C snimljeni su pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije sa energodisperzivnim detektorom X-zraka. Rezultati ovih analiza su predstavljeni na **Slici 17**.

Kao što se može uočiti sa **Slike 17. (a)**, presečna ravan KB-V uzorka prikazuje višeslojnu strukturu sa velikim brojem ravni i nepravilnom raspodelom pora u njima, čija je veličina oko 1  $\mu\text{m}$ , što se bolje može uočiti sa **Slike 17. (b)**. Prisustvo ovih pora olakšava difuziju rastvora u unutrašnjost čestica, što može biti od značaja pri razmatranju unutarčestične difuzije (Allouche i sar., 2011). Međutim, kako se može videti sa **Slike 17 (b)**, većina pora na spoljašnjoj površini su nepravilnog oblika, delimično prekrivene ili ispunjene unutrašnjom strukturom materijala. Ispitivanjem strukture uzorka KB-V na FE-SEM uređaju visoke rezolucije, utvrđeno je da se debljina slojeva kreće od 80 do 200 nm, dok su pore između njih veličine od 50–150 nm (Marković i sar., 2015).

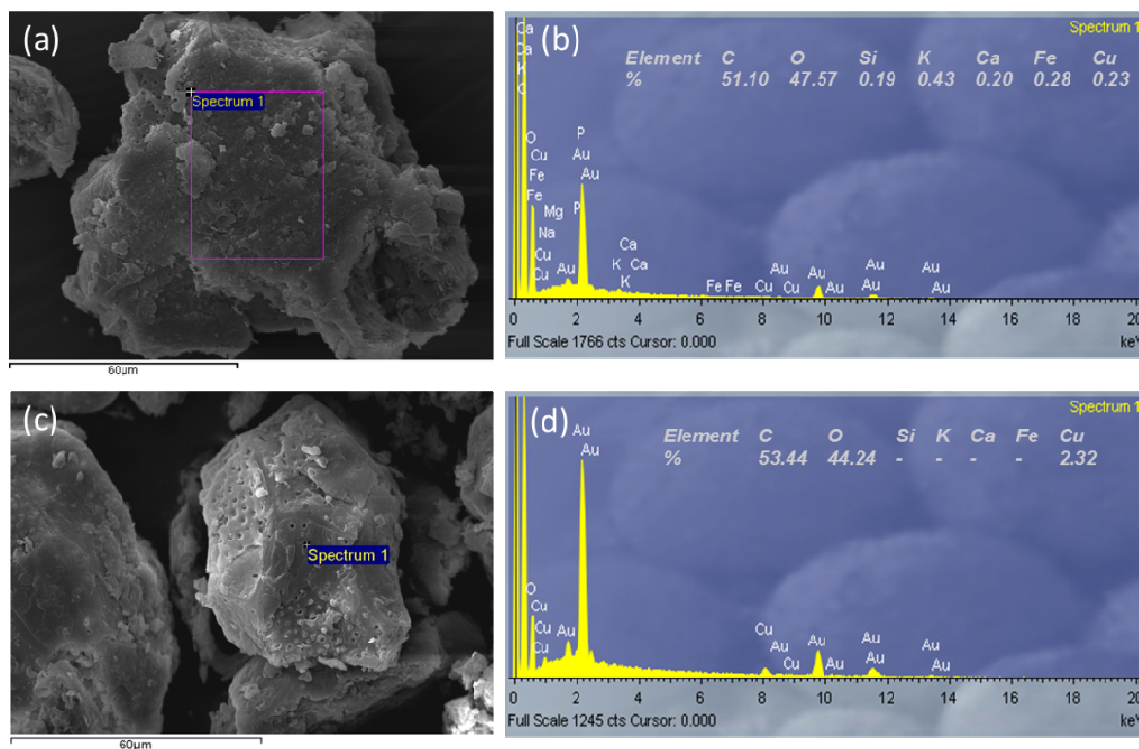


**Slika 17.** SEM mikrografije bočnog preseka (a) i (c) i spoljne površine (b) i (d) uzoraka KB-V i KB-C

SEM mikrografije uzorka KB-C (**Slika 17. (c)**) prikazuje sličnu višeslojnu strukturu, sa neravnomernom raspodelom pora i mezoporama od  $1\mu\text{m}$  (**Slika 17. (d)**). Međutim, za razliku od uzorka KB-V, pore u uzorku KB-C su pravilnije, frekventnije i uglavnom otvorene, čime je omogućena difuzija u unutrašnjost materijala. Uočena razlika u morfologiji uzoraka KB-V i KB-C može poticati od različite primarne prirode sila koje su primenjene tokom mehaničkog tretmana.

Kako bi se ispitalo da li dolazi do morfoloških promena u uzorcima nakon sorpcije bakra, a u isto vreme i potvrdilo njegovo vezivanje za aktivne centre KB, urađene su EDX analize snimljenih mikrografa pre i nakon sorpcije jona  $\text{Cu(II)}$ . Dobijeni rezultati prikazani su na **Slici 18.**





**Slika 18.** SEM mikrografija uzorka KB-C pre (a) i nakon sorpcije Cu(II) (c) i njihovi EDX spektri (b) i (d)

Kao što se sa **Slike 18.** može uočiti, nakon sorpcije Cu(II) ivice čestica nisu više oštre i jasno izražene, dolazi do delimičnog bubrenja materijala i težeg uočavanja lisnate strukture. EDX spektri ukazuju na to da je u nativnom uzorku KB pored ugljenika i kiseonika prisutna i određena količina mineralnih materija, na prvom mestu kalijuma, što je i potvrđeno elementarnom analizom. Takođe, uočeno je prisustvo gvožđa i silicijuma, što se može pripisati kontaminaciji uzorka tokom mlevenja. Nakon ispiranja uzorka blagim rastvorom kiseline (0,001 M HCl) dolazi do luženja ovih metala i otvaranja strukture za sorpciju jona bakra, što je i potvrđeno na EDX spektru (**Slika 18.(d)**).

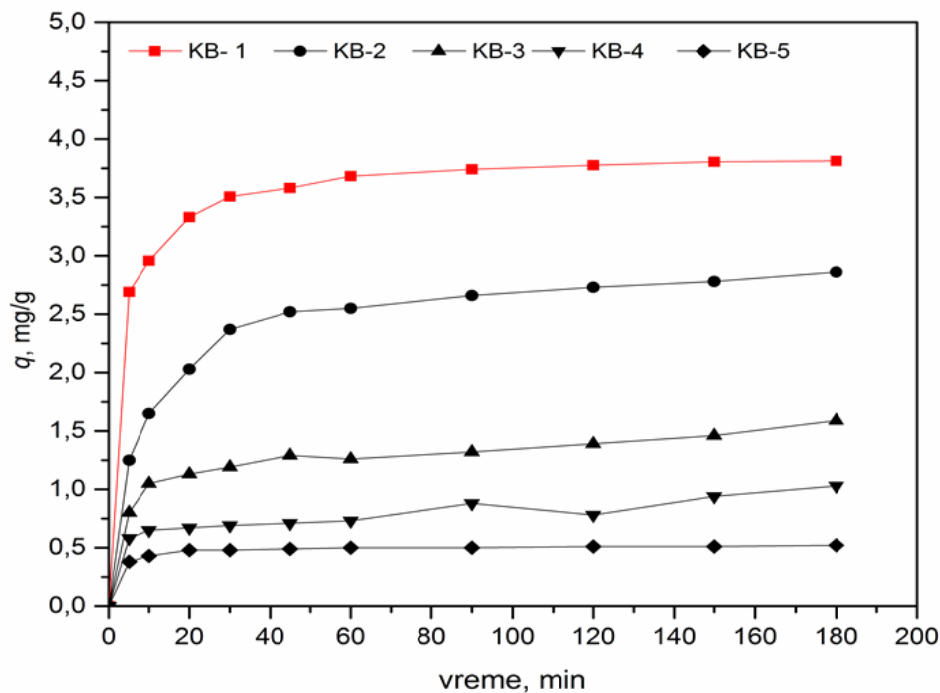
### 4.3 Ispitivanje uticaja operativnih parametara na process sorpcije Cu<sup>2+</sup>

#### 4.3.1 Uticaj veličine čestica

Rezultati ispitivanja kinetike uklanjanja Cu(II) jona česticama KB-V različite veličine prečnika dobijenih prosejavanjem samlevenog uzorka kroz sita različitih otvora, a klasifikovanih kao KB-1 ( $d_p < 0,1$  mm), KB-2 ( $0,1$  mm  $< d_p < 0,5$  mm), KB-3 ( $0,5$  mm  $< d_p < 1$  mm), KB-4 ( $1$  mm  $< d_p < 2$  mm) i KB-5 ( $d_p \sim 3$  cm), prikazane su na **Slici 19**. Rezultati su ukazali na to da brzina kao i stepen uklanjanja opadaju sa porastom veličine čestica. Smanjenje veličine čestica dovodi do porasta stepena uklanjanja od 0,55 mg/g za celu košticau breskve, do 3,82 mg/g kod čestica čija je veličina manja od 0,1 mm. Ovo, na prvom mestu, može biti pripisano činjenici da manje čestice imaju kraće difuzione puteve kao i veću specifičnu površinu sa više aktivnih mesta koja su lako dostupna difuziji prisutnih jona bakra.

Takođe, veće čestice imaju znatno veći difuzioni otpor prenosu mase koji vodi do neefikasnog korišćenja aktivnih mesta u unutrašnjoj površini čestica (Gupta i sar., 2010), što kao rezultat daje smanjenu količinu adsorbovanog bakra.

Sa **Slike 19**. uočava se da porast veličine čestica rezultuje dužim vremenom potrebnim za uravnotežavanje sorbenta i sorbata, počev od 90 min za KB-1 do 180 min za KB-5. Takođe, za najsitniju frakciju, KB-1, tokom prvih 10 min sorpcionog procesa uklonjeno je više od 80% polazne koncentracije bakra. Brza inicijalna kinetika uklanjanja ima značajan praktičan smisao, obzirom da istovremeno omogućava efikasnost i ekonomičnost procesa, obezbeđujući na taj način manje dimenzije reakcionog suda. Zbog svega pomenutog, sva dalja ispitivanja sorpcije bakra vršena su na uzorku KB-1 odnosno na česticama prečnika manjeg od 0,1 mm, a uzorci su označeni kao KB-V ili KB-C u zavisnosti od primenjenog tipa mlevenja.



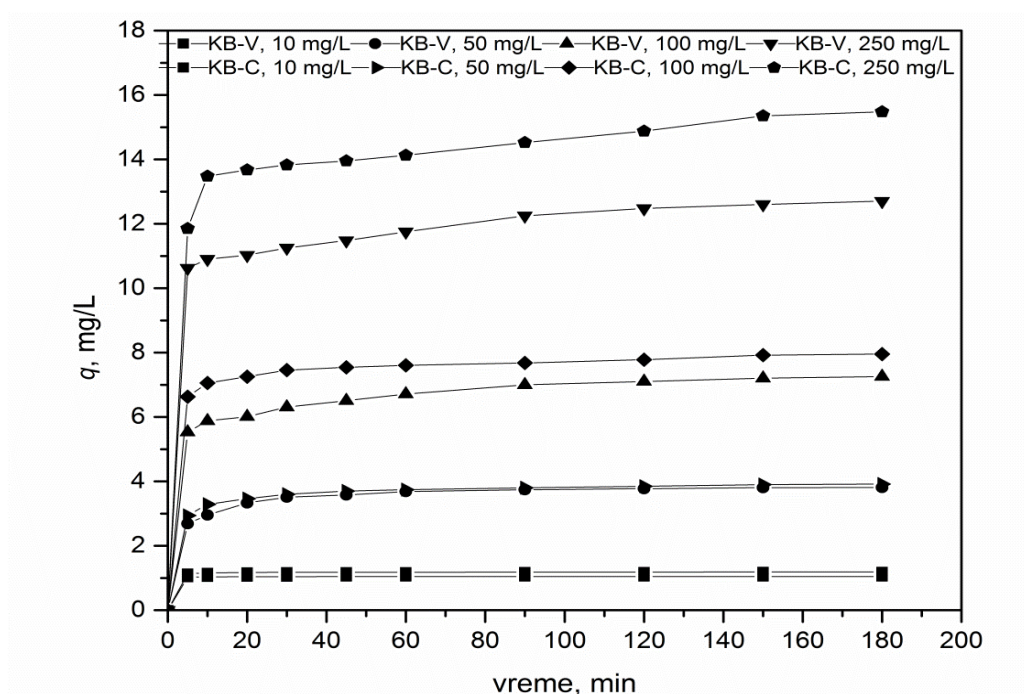
**Slika 19.** Uticaj veličine čestica na sorpciju Cu(II) ( $C_o=50$  mg/L,  $M/V=10$  g/L,  $T=25^\circ\text{C}$ , pH = 5, brzina mešanja 250 rpm)

#### 4.3.2 Uticaj polazne koncentracije rastvora i vremena kontakta

Efekat kontaktnog vremena na sorpciju jona bakra ispitivan je u cilju određivanja vremena neophodnog za dostizanje ravnoteže sorbata i sorbenta. Kako bi se ispitaio uticaj tipa mlevenja na kinetiku sorpcije bakra, eksperimenti su vršeni na uzorcima KB-V i KB-C, prečnika manjeg od 0,1 mm. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na **Slici 20**.

Promena u stepenu uklanjanja bakra česticama KB-V i KB-C ukazuju na to da za oba uzorka postoji jako brzo inicijalno uklanjanje, koje je naročito uočljivo kod inicijalne koncentracije bakra od 10 mg/L, gde je ravnoteža dostignuta za manje od 10 min. Pri ovoj inicijalanoj koncentraciji, količina sorbovanih jona bakra za 13,4 % je niža za uzorak KB-C u odnosu na KB-V.

Povećanje pogonske sile u smislu inicijalne koncentracije jona Cu(II) dovodi do povećanja uklanjanja za oba uzorka, ali takođe menja i njihov relativni odnos: pri inicijalnoj koncentraciji Cu(II) od 50 mg/L sorpcioni kapaciteti oba uzorka su gotovo identični: 3,81 i 3,91 mg/g za KB-C i KB-V, dok je inicijalna koncentracija Cu(II) od 100 mg/L rezultovala sorpcionim kapacitetima od 7,26 i 7,96 mg/g za KB-V i KB-C. Za inicijalnu koncentraciju Cu(II) jona od 250 mg/L, ova razlika je najveća: za čestice KB-V stepen uklanjanja iznosio je 12,70 mg/g, dok je za KB-C ova vrednost bila 15,48 mg/g, što je oko 18 % više u korist KB-C.

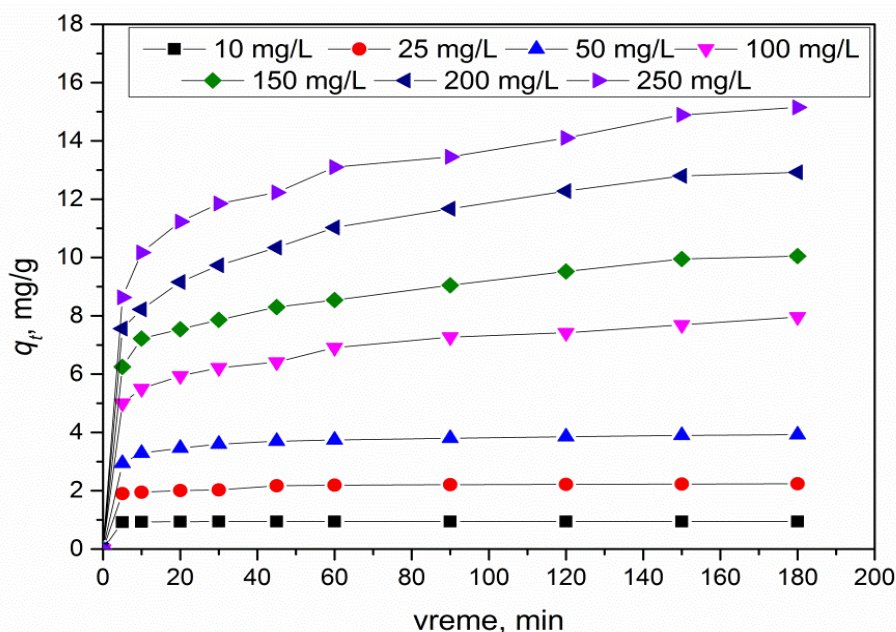


**Slika 20.** Uticaj kontaktnog vremena na sorpciju Cu(II) česticama KB1-V i KB1-C ( $C_0=10-250$  mg/L,  $M/V=10$  g/L,  $T=25^\circ\text{C}$ , pH = 5, brzina mešanja 250 rpm)

Ovi rezultati ukazuju na značaj izbora tipa mlevenja biomase, pogotovo ukoliko se radi o poroznoj strukturi kakva je lignocelulozna biomasa *Prunus Persica* L. (Lopičić i sar., 2016).

Zbog svega pomenutog, dalji eksperimenti ispitivanja sorpcionih uslova vršeni su na česticama mlevenim u ultra-centrifugalnom mlinu, KB-C. Detaljno ispitivanje uticaja inicijalne koncentracije na stepen uklanjanja bakra prikazan je na **Slici 21**.

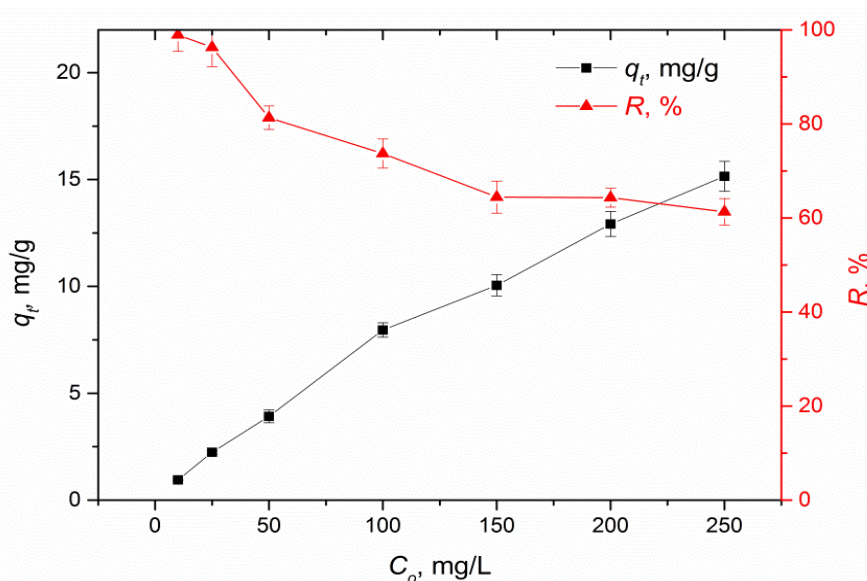
Sorpcija jona bakra iz vodenog rastvora raste sa porastom vremena kontakta do 120 min. Dalje uravnotežavanje uzorka nije značajno uticalo na stepen uklanjanja bakra. Takođe, primećeno je da stepen uklanjanja jona bakra ( $q_t$ ) skoro linearno raste sa porastom inicijalne koncentracije bakra ( $C_0$ ) u gotovo celom posmatranom opsegu koncentracija.



**Slika 21.** Uticaj kontaktnog vremena na sorpciju Cu(II) česticama KB1-C ( $C_0=10-250$  mg/L,  $M/V=10$  g/L,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ , brzina mešanja 250 rpm)

Uticaj inicijalne koncentracije sorbenta na stepen uklanjanja i efikasnost procesa sorpcije izraženog preko procenta uklanjanja,  $R$  (%), moguće je bolje sagledati sa **Slike 22**. Može se zaključiti da stepen uklanjanja  $q_t$  raste dokle god postoje slobodna aktivna mesta na površini sorbenta KB, ali sa porastom inicijalne koncentracije nagib ove zavisnosti počinje da opada. U isto vreme, stepen uklanjanja bakra iz rastvora opada, do vrednosti koja se značajno ne menja sa porastom inicijalne koncentracije. Ovo ukazuje na to da čestice KB

imaju ograničen broj sorpcionih mesta, koji zavisi od količine sorbata i primenjenih eksperimentalnih uslova. U početku, visoke brzine sorpcije prouzrokovane su velikim brojem aktivnih mesta na spoljašnjoj površini sorbenta KB, ali difuzija jona bakra u unutrašnjost porozne strukture snižava brzinu sorpcije, što je očiglednije na višim koncentracijama.



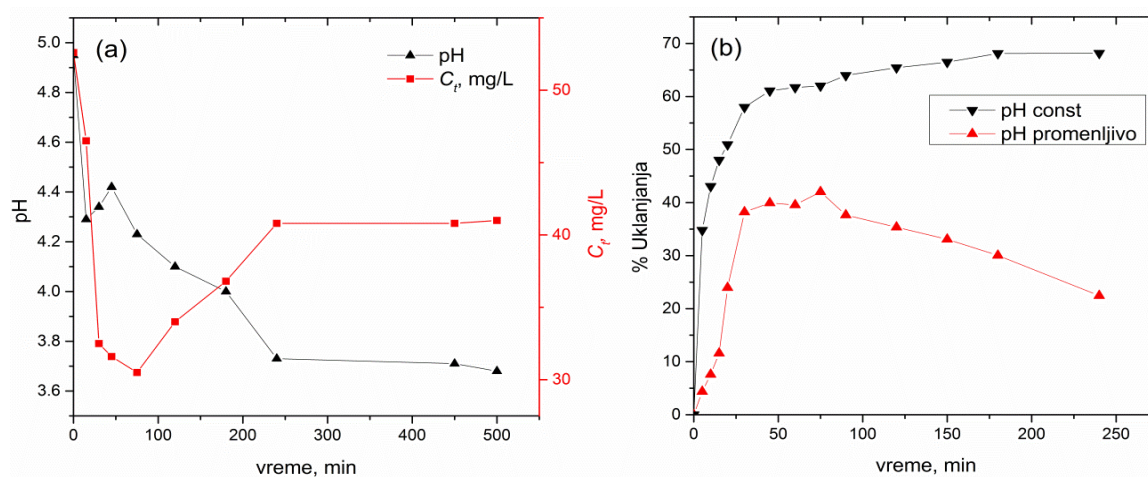
**Slika 22.** Uticaj inicijalne koncentracije Cu(II) na sorpciju KB1-C ( $C_o=10-250$  mg/L,  $M/V=10$  g/L,  $T=25$  °C, pH = 5, vreme kontakta 2h, brzina mešanja 250 rpm)

### 4.3.3 Uticaj pH vrednosti

Vrednost pH rastvora prepoznata je od mnogih autora kao jedan najznačajnijih faktora koji utiču na neki sorpcioni process (Martín-Lara i sar., 2009; Chowdhury i sar., 2011a; Ronda i sar., 2015a). Ova vrednost utiče na disocijaciju funkcionalnih grupa na aktivnoj površini sorbenta rezultujući promenom površinskog naelektrisanja, ali istovremeno i na hemiju rastvora i stepen jonizacije materijala prisutnog u rastvoru (Bulut i sar., 2008).

Kako je površina KB sastavljena od mnoštva molekula koji u sebi sadrže različite aktivne grupe, pH vrednost rastvora sorbata se značajno menja tokom procesa biosorpcije što je ilustrovano na **Slici 23**. Grafik promene pH vrednosti dobijen je merenjem ove veličine tokom posmatranog vremena kontakta, a uporedo sa ovim merenjima, praćena je i koncentracija rastvora sorbata, što je takođe prikazano.

Na **Slici 23**. (a) se može uočiti, da se tokom posmatranog vremena kontakta od 500 min, pH vrednost rastvora bakra promeni od inicijalne vrednosti rastvora sorbata (koja je iznosila 4,95) do krajnje vrednosti 3,68, zahvaljujući disocijaciji karboksilnih grupa koje su značajno prisutne u lignoceluloznom materijalu KB.



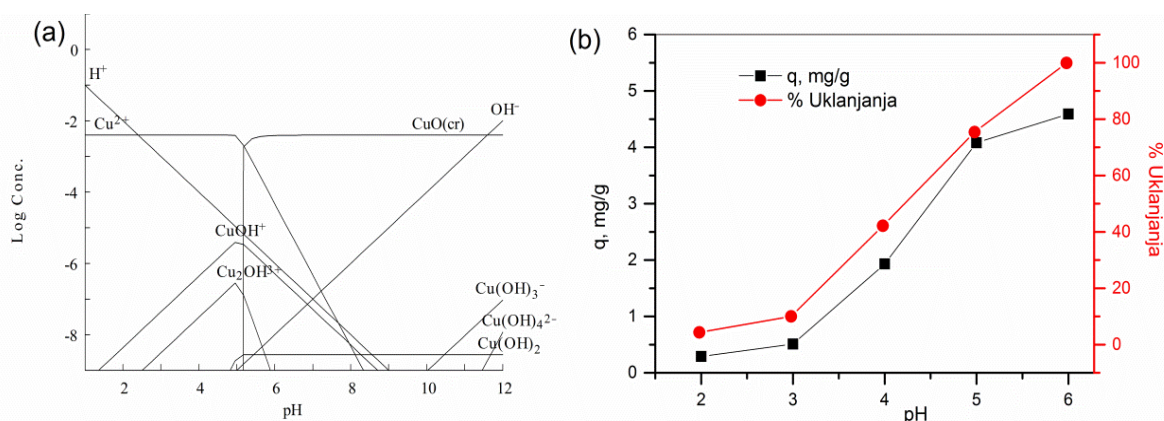
**Slika 23.** (a) Promena pH vrednosti i polazne koncentracije Cu(II) jona tokom kontakta; (b) Uticaj pH vrednosti na procenat uklanjanja Cu(II) jona ( $C_i=50$  mg/L,  $M/V=10$  g/L,  $T=25$  °C, brzina mešanja 250 rpm,  $pH_i=5$ ).

Sa **Slike 23**. jasno se može uočiti brzo inicijalno uklanjanje jona bakra tokom prvih 30 min, sa početnih 52,6 na 30,5 mg/L, nakon čega sledi desorpcija jona bakra praćena snižavanjem pH vrednosti i porast koncentracije bakra do finalne vrednosti od 41,0 mg/L. Porast koncentracije jona bakra u rastvoru predstavlja posledicu porasta koncentracije  $H^+$  jona usled disocijacije karboksilnih grupa (što je praćeno snižavanjem pH vrednosti), koji se pritom ponašaju kao joni konkurentni jonima metala, i doprinose njihovoj desorpciji sa

površine biosorbenta. Takođe, sa **Slike 23** (b), može se uočiti da pod istim operativnim uslovima, procenat uklanjanja bakra iznosi 68,16%, pri održavanju pH vrednosti konstantnom, dok je isti operativni uslovi bez održavanja pH, rezultuju uklanjanjem od 22,43% na kraju vremena kontakta. U isto vreme, biosorpcioni kapacitet koštica breskve više je nego dvostruko veći u uslovima kada je pH vrednost tokom biosorpcije održavana konstantnom i iznosio je 3,29 mg/g KB, u odnosu na 1,18 mg/g KB kada pH vrednost nije održavana konstantnom tokom procesa sorpcije.

Ovakav trend zavisnosti promene pH vrednosti i koncentracije bakarnih jona, istovremeno je potvrdio značaj održavanja pH vrednosti konstantom tokom procesa, na šta su ukazali i drugi autori (Leyva-Ramos i sar., 2012).

Koncentracije hidrolizovanih formi bakra zavise od koncentracije Cu(II) jona u rastvoru, kao i od pH vrednosti samog rastvora (Srivastava i sar. 2006b). Kako bi se ispitalo prisustvo različitih hemijskih formi bakra u vodenom rastvoru na različitim pH vrednostima, korišćen je Medusa/Hydra program. Ravnotežni grafik urađen je za najvišu ispitivanu koncentraciju bakra od 250 mg/L i prikazan na **Slici 24** (a).



**Slika 24.** (a) Frakcioni dijagram hemijskih formi bakra u funkciji od pH vrednosti; (b) Uticaj pH na sorpciju Cu(II) česticama KB-C ( $C_i=50$  mg/L,  $M/V=10$  g/L,  $T=25$  °C, brzina mešanja 250 rpm)



Kako se uočava sa **Slike 24.**,  $\text{Cu}^{2+}$  je glavna jonska vrsta prisutna na pH vrednostima nižim od 5, dok na višim pH vrednostima, druge hemijske forme bakra, kao što je  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  ili  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , postaju dominantne, što ograničava sorpcione studije. Dakle, ispitivanje sorpcije bakra pri ovoj koncentraciji nije moguće vršiti na pH vrednostima višim od 5 jer taloženje bakra može maskirati sorpcione studije i prividno povećati stepen uklanjanja, pa se smanjenje koncentracije bakarnih jona u rastvoru ne može pripisati samo procesu sorpcije (Elliott i Huan, 1981).

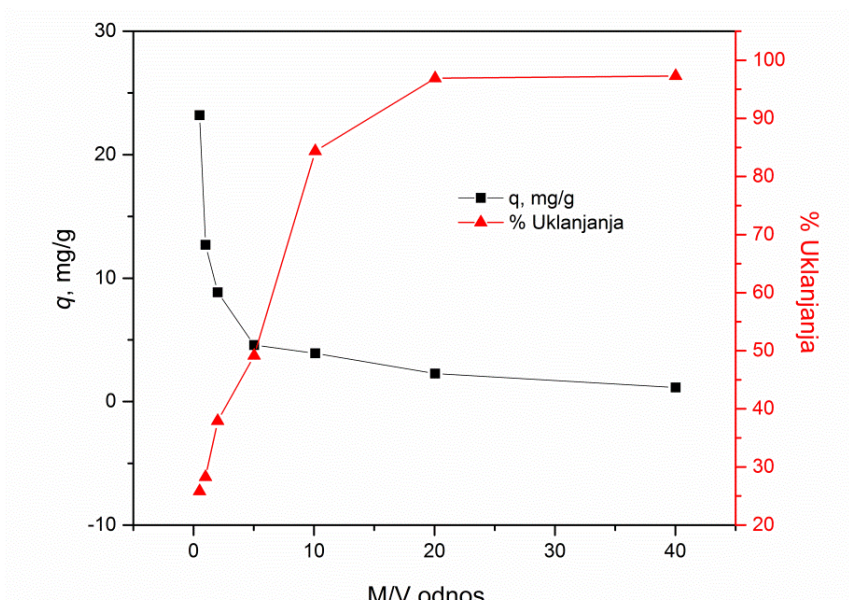
Rezultati sorpcije Cu(II) česticama KB-C na različitim pH vrednostima prikazani su na **Slici 24 (b)**. Kao što je moguće uočiti, sorpcija jona bakra na mehanički tretiranim uzorcima KB-C česticama prečnika manjeg od 0,1 mm vrlo zavisi od pH vrednosti rastvora, što je takođe potvrđeno i na česticama krupnije frakcije (Lopičić i sar., 2013b). Procenat uklanjanja porastao je od 4,32% na pH vrednosti 2 do 99,92% na pH vrednosti 6. Nizak stepen sorpcije na niskim pH vrednostima objašnjava se protonacijom funkcionalnih grupa prisutnih na površini čestica, kao i činjenicom da su ligandi sorbenta okruženi hidronijum jonima tako da aktivna površina postaje pozitivna što izaziva elektrostatičko odbijanje katjona metala sa površine biosorbenta. Sa porastom pH vrednosti dolazi do deprotonacije površine biosorbenta pri čemu gustina negativnog naelektrisanja raste, povećavajući pri tome uklanjanje metala iz rastvora. Karboksilne grupe u biološkim polimerima imaju  $\text{pK}_a$  vrednosti u opsegu od 3 do 5, pa su za pH vrednosti veće od  $\text{pK}_a$ , ove grupe deprotonizovane i sposobne da vežu pozitivno naelektrisane jone metala, u ovom slučaju  $\text{Cu}^{2+}$  (Selatnia i sar., 2004). Ovo je u skladu sa teorijskim objašnjenjem da je biosorpcija katjona optimalna na pH vrednostima većim od tačke nultog naelektrisanja. Sličan trend sorpcije bakra na prirodnim materijalima uočen je i kod drugih autora (Djeribi i Hamdaoui, 2008).

Na osnovu svega pomenutog, pH vrednost 5 izabrana je kao optimalna vrednost i održavana konstantnom sve vreme kontakta u svim daljim sorpcionim eksperimentima.

#### 4.3.4 Uticaj odnosa čvrste i tečne faze

Uticaj mase sorbenta na količinu uklonjenog bakra česticama KB kao i odgovarajući procenat uklanjanja prikazani su na **Slici 25**.

Uočeno je da procenat uklanjanja bakra raste od 25,8 do 84,4% sa porastom doze sorbenta od 0,5 do 10 g/L. Povećanje mase KB dovodi do povećanja slobodne površine sorbenta i broja aktivnih mesta sposobnih za sorbent-sorbat interakciju. Dalje povećanje mase KB od 10 do 20 g/L povećava procenat uklanjanja od 84,4 do 96,9 %, ali značajno smanjuje stepen uklanjanja Cu(II): sa 3,91 na 2,26 mg/g.



**Slika 25.** Uticaj količine sorbenta na sorpciju Cu(II) ( $C_i=50$  mg/L, pH = 5,  $M/V=10$  g/L,  $T=25$  °C, brzina mešanja 250 rpm)

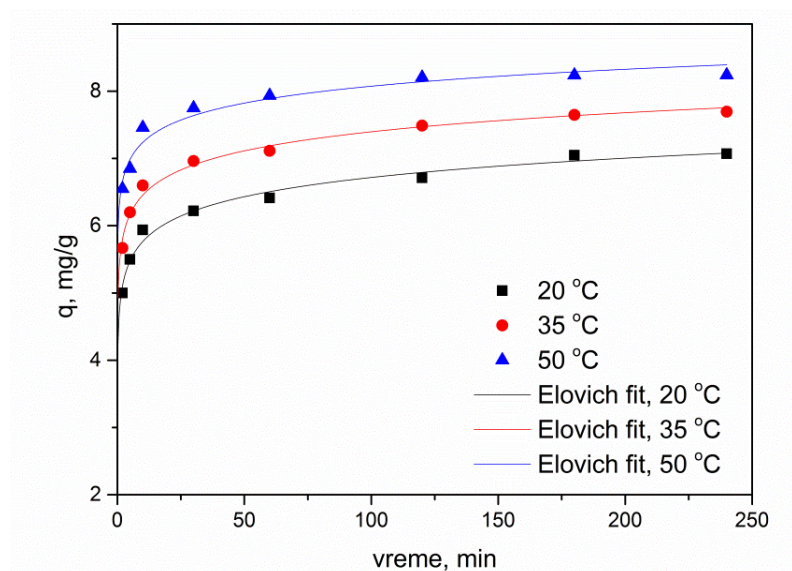
Daljim povećanjem mase sorbenta sa 20 na 40 g/L, procenat uklanjanja Cu(II) varira od između 96,9% i 97,3%, dok se stepen uklanjanja i dalje smanjuje. Ovo se može pripisati preklapanju ili agregaciji čestica, što značajno umanjuje površinu dostupnu za interakciju, i u isto vreme povećava dužinu difuzionog puta jona Cu(II) (Yargıç i sar., 2015). Smanjenje

stepena uklanjanja može se pripisati i koncentracionom gradijentu između koncentracije jona Cu(II) u rastvoru i na površini sorbenta (Zou i sar., 2013).

Imajući u vidu ekonomski uticaj doze sorbenta, odlučeno je da se daljim sorpcionim eksperimentima koristi odnos  $M/V=10$  g/L, odnosno 10 g biomase KB po 1 L rastvora Cu(II) određene koncentracije.

#### 4.3.5 Uticaj temperature

Rezultati ispitivanja uticaja temperature na uklanjanje jona Cu(II) mehanički aktiviranim česticama KB, pokazali su da ovaj parameter ima značajan uticaj na process sorpcije. Ravnotežno uklanjanje Cu(II) na česticama KB raste sa porastom temperature od 20 do 50 °C (Slika 26.) pri kojima je sorbovano 7,07 i 8,24 mg/g Cu(II). Slika 26. pokazuje da je najveća količina Cu(II) jona uklonjena u prvih 10 min kontakta (80,99, 85,76 i 88,20% za 20, 35 i 50 °C, redom).



Slika 26. Uticaj temperature na kinetiku sorpcije Cu(II) česticama KB ( $C_i=100$  mg/L, pH=5,  $M/V=10$  g/L, kontaktno vreme 120 min, brzina mešanja 250 rpm)

Ovakav trend ukazuje na to da je process sorpcije Cu(II) endoterman i da se pored fizičke, može javiti i jonska izmena (Srivastava i sar., 2007). Obzirom na to da je sorpcija u većini slučajeva egzoterman proces, očekivano je da će porast temperature dovesti do smanjenja uklanjanja. Međutim, ukoliko se radi o poroznim materijalima kod kojih je mehanizam sorpcije kontrolisan difuzijom, sorpcioni kapacitet će biti povećan sa porastom temperature usled endoternosti difuzionog procesa (Srivastava i sar., 2007). Porast temperature povećava mobilnost jona Cu(II), a istovremeno smanjuje i otpor difuziji kroz spoljašnji sloj kao i unutar pora smanjenjem viskoziteta rastvora (Hameed i Ahmad, 2009). U isto vreme, porast temperature dovodi do ruptur veza unutar molekula aktivnih mesta koje se nalaze u površinskoj strukturi čestica sorbenta (Aksu, 2002). Takođe, porast temperature može uticati na promene lignoceluloznog matriksa KB, smanjujući njegovu gustinu i krutost polimernih lanaca, kao i veze unutar njih (Ten Hulscher i Cornelissen, 1996). Na taj način jonima Cu(II) omogućeno je dublje i brže ulaze u samu strukturu KB i tako povećavaju sorpcioni kapacitet.

#### **4.4 Kinetika sorpcije**

Ispitivanje kinetike sorpcionih procesa predstavlja jako bitan korak u ispitivanju celokupnog sorpcionog procesa, jer se na osnovu dobijenih rezultata može preciznije opisati mehanizam sorpcionog procesa i dobiti podaci kao što su reakciono vreme i dimenzije reaktora. Obično su kinetička ispitivanja bazirana na uticaju inicijalne koncentracije i/ili temperature, kao značajnih pogonskih sila za process sorpcije (Blázquez i sar., 2011).

##### **4.4.1 Uticaj inicijalne koncentracije na kinetiku sorpcije Cu(II)**

U cilju ispitivanja uticaja mehaničkog tretmana na kinetiku sorpcionih procesa, eksperimentalno dobijeni kinetički profili sorpcije jona Cu(II) košticama KB-V i KB-C,

modelovani su primenom tri reakciona modela: pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich tipa, dok su fenomeni prenosa mase u ovim sistemima ispitivani primenom Weber-Morris-ovog, Boyd-ovog i modela Urano-Tachikava. Odabir odgovarajućeg modela izvršen je na osnovu najviše vrednosti linearnog korelacionog koeficijenta ( $R^2$ ) i najmanje razlike između eksperimentalno dobijene vrednosti ( $q_{exp}$ ) i modelom izračunate vrednosti ( $q_m$ ) sorpcionog uklanjanja.

Dobijeni rezultati ukazuju da se pseudo-prvi red reakcije ne može koristiti za predviđanje sorpcione kinetike Cu(II) česticama KB usled jako niskih vrednosti linearnog korelacionog koeficijenta  $R^2$  i lošeg slaganja vrednosti dobijenih modelom  $q_m$  sa eksperimentalno dobijenim vrednostima  $q_{exp}$ . Vrednosti  $R^2$  kreću se od 0,9094–0,9962 (KB-V), dok se za KB-C nalaze u opsegu od 0,8708-0,9756. Takođe je uočeno da se modelovanjem dobijena kriva poklapa sa eksperimentalno samo u inicijalnom periodu sorpcije, gde dolazi do brze sorpcije, što ukazuje na to da je proces sorpcije Cu(II) česticama KB složen i da ga nije moguće opisati ovim jednostavnim modelom.

**Tabela 9.** daje prikaz eksperimentalno dobijenih stepena uklanjanja u ravnoteži ( $q_{exp}$ ) i vrednosti kinetičkih parametara, zajedno sa odgovarajućim linearnim koeficijentima determinacije ( $R^2$ ) za ispitivane reakcione modele.

Rezultati prikazani u **Tabeli 9.** pokazuju veoma dobro slaganje sa Elovich-evim modelom, rezultujući visokim korelacionim koeficijentom, i malim odstupanjem dobijenih vrednosti od eksperimentalnih podataka, ukazujući na heterogenu prirodu KB i učešće različiih mehanizma sorpcije Cu(II) na KB. Takođe se uočava (**Tabela 9.**) da porast inicijalne koncentracije Cu(II) dovodi do porasta vrednosti konstanti  $a$  i opadanja vrednosti konstante  $b$ , što je u saglasnosti sa pretpostavkom da  $a$  predstavlja brzinu sorpcije, a  $b$  konstantu koja se odnosi na prekrivenost površine. U isto vreme, ovi koeficijenti viši su za uzorak KB-C nego za KB-V, što znači da uzorak KB-C ima više dostupnih aktivnih mesta za brzu sorpciju Cu(II) jona. Vrednosti  $R_E$ , nalaze se u oblasti brze sorpcije, za sve

ispitivane inicijalne koncentracije osim za koncentraciju od 10 mg/L, gde se uspostavlja trenutna ravnoteža.

**Tabela 9.** Kinetički parametri sorpcije Cu(II) česticama KB-V i KB-C

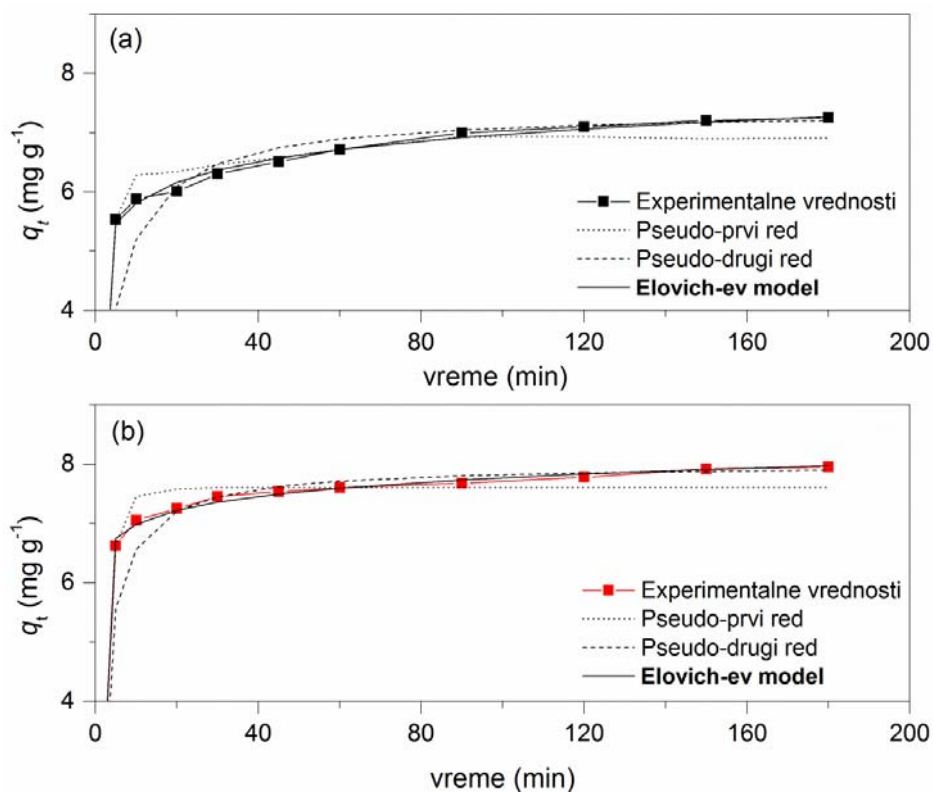
	Kinetički model	Inicijalna koncentracija Cu (II), mg/L			
		10	50	100	250
KB-V	$q_{exp}$ (mg/g)	1,090	3,820	7,30	12,71
	<b>Pseudo-prvi red</b>				
	$q_m$ (mg/g)	0,0636	0,9144	1,904	3,360
	$k_1$ (1/min)	0,0556	0,0269	0,0202	0,0263
	$R^2$	0,9094	0,9839	0,9962	0,9102
	<b>Pseudo-drugi red</b>				
	$q_m$ (mg/g)	1,085	3,8760	7,375	12,85
	$k_2$ (g/mg/min)	3,573	0,0838	0,0324	0,0221
	$h$ (mg/g/min)	4,213	1,259	1,746	3,655
	$R^2$	1,000	1,000	0,9995	1,000
	$k_2q_e$ (1/min)	7,926	0,3637	0,4588	0,2727
	$t_{1/2}$ (min)	0,126	2,750	2,180	3,668
	<b>Elovich-ev model</b>				
	$q_m$ (mg/g)	1,096	3,935	7,268	12,57
	$a$ (mg/g/min)	7,08E+18	4,76E+2	5,10E+3	2,45E+6
	$b$ (g/mg)	41,84	3,181	1,983	1,622
$R_E$	0,0222	0,0823	0,0695	0,0486	
$R^2$	0,9677	0,9385	0,9854	0,9321	
KB-C	$q_{exp}$ (mg/g)	0,944	3,915	7,955	15,48
	<b>Pseudo-prvi red</b>				
	$q_m$ (mg/g)	0,0291	0,7742	1,1865	3,999
	$k_1$ (1/min)	0,0456	0,0212	0,0182	0,022
	$R^2$	0,8970	0,9756	0,9710	0,8708

Pseudo-drugi red				
$q_m$ (mg/g)	0,9457	3,9572	7,993	15,58
$k_2$ (g/mg/min)	8,381	0,0919	0,0574	0,0175
$h$ (mg/g/min)	7,496	1,439	3,670	4,254
$R^2$	1,000	0,9999	0,9997	0,9989
$k_2q_e$ (1/min)	7,926	0,3637	0,4588	0,2727
$t_{1/2}$ (min)	0,126	2,750	2,180	3,668
Elovich-ev model				
$q_m$ (mg/g)	0,9432	3,982	7,972	15,32
$a$ (mg/g/min)	6,84E+34	8,562E+3	2,696E+7	3,463E+5
$b$ (g/mg)	96,46	3,921	2,9326	1,1829
$R_E$	0,010	0,0640	0,0428	0,0546
$R^2$	0,9221	0,9549	0,9759	0,9177

Linearna forma modela pseudo-drugog reda pokazala je najbolja slaganja sa eksperimentalnim podacima, obzirom na najvišu vrednost linearnog korelacionog koeficijenta (između 0,9989 i 1,000) i najbolje poklapanje vrednosti  $q_{exp}$  i  $q_m$ . Dobijeni rezultati u saglasnosti su sa literaturnim podacima koji se odnose na sorpciju Cu(II) sorbentima lignoceluloznog porekla, kao što je piljevina (Djeribi i Hamdaoui, 2008) ili otpadna biomasa manga (Nadeem i sar., 2015). Porast inicijalne koncentracije Cu(II) dovodi do porasta ravnotežnog stepena uklanjanja ( $q_e$ ), inicijalne brzine uklanjanja ( $h$ ) i vremena neophodnog za dostizanje ravnoteže, ali vodi ka opadanju konstante brzine  $k_2$ . Ovo može da ukaže da sorpciona kinetika jako zavisi od fenomena prenosa mase (Tewari i sar., 2005).

Iz **Tabele 9.** moguće je uočiti da je inicijalna brzina uklanjanja kao i vrednost konstante brzine  $k_2$  niža za čestice KB-V u odnosu na KB-C u čitavom koncentracionom opsegu.

Grafički prikaz modelovanja eksperimentalnih rezultata dat je na **Slici 27.**



**Slika 27.** Regresiona analiza kinetike sorpcije Cu(II) sorbentom (a) KB-V i (b) KB-C ( $C_i(\text{Cu})=100 \text{ mg/L}$ ,  $M/V=10 \text{ g/L}$ , brzina mešanja=250 rpm,  $\text{pH}=5$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ )

Sorpcione karakteristike ispitivanih uzoraka moguće je bliže opisati korišćenjem indeksa proporcionalnosti  $k_2q_e$  (Wu i sar., 2009) koji je dalje korišćen za izračunavanje poluvremena sorpcionog procesa  $t_{1/2} = 1/(k_2q_e)$  (Ofomaja i Naidoo, 2011). Ove vrednosti prikazane su u **Tabeli 10.**

Iz Tabele 10. moguće je uočiti da je uzorcima KB-C potrebno kraće vreme za smanjenje inicijalne koncentracije na polovinu početne vrednosti u odnosu na uzorak KB-V, što nesumljivo vodi i bržem uspostavljanju ravnoteže primenom uzorka KB-C, i opravdava preporuku za upotrebu centrifugalnog mlina u pripremi lignoceluloznih uzoraka ovog tipa.



**Tabela 10.** Parametri kinetike pseudo-drugog reda

		10 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	250 mg/L
<b>KB-V</b>	$k_2q_e$ (1/min)	3,378	0,3248	0,2390	0,2840
	$t_{1/2}$ (min)	0,296	3,079	4,184	3,520
<b>KB-C</b>	$k_2q_e$ (1/min)	10,64	0,3637	0,4588	0,2727
	$t_{1/2}$ (min)	0,094	2,750	2,180	3,668

U cilju opisivanja fenomena prenosa mase u sistemu Cu(II) – KB, kao i radi određivanja limitirajućeg faktora brzine sorpcije, kinetički podaci analizirani su primenom modela Boyd-a, Weber Morris-a i Urano-Tachikawa. Dobijeni rezultati prikazani su u **Tabeli 11**.

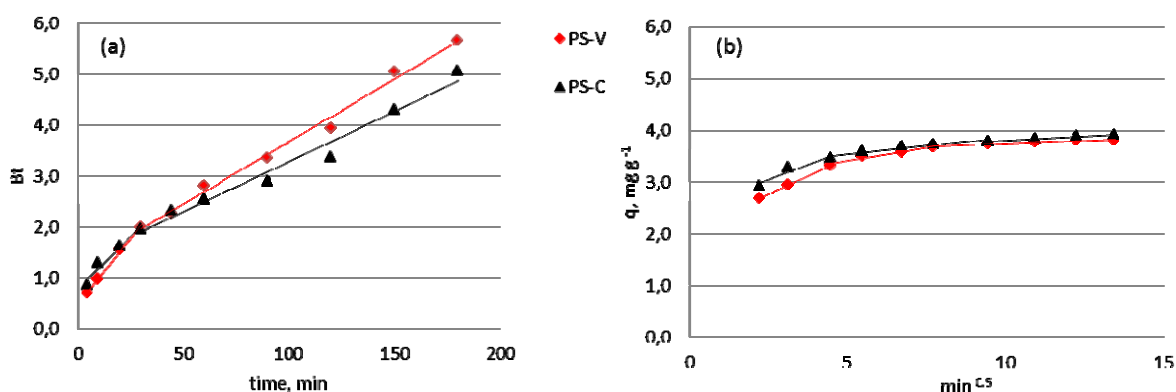
Koristeći Boyd-ovu jednačinu, nacrtan je grafik zavisnosti vrednosti  $Bt$  računate za svako  $F$  u vremenu  $t$ , od vremena. Iz ovog grafika moguće je odrediti da li transport kroz film fluida ili unutar-čestična difuzija kontroliše brzinu sorpcije. Ukoliko je ova zavisnost linearna i prolazi kroz koordinativni početak, unutar-čestična difuzija je limitirajući korak; u suprotnom, difuzija kroz film određuje ukupnu brzinu sorpcije. Međutim, u praksi se često dešava da je zavisnost  $Bt$  vs.  $t$  multilinearne: u ovom slučaju neophodno je analizirati svaki linearni segment pojedinačno, pri čemu se koeficijent difuzije označava kao koeficijent difuzije kroz film tečnosti ( $D_f$ ) ili kroz pore ( $D_p$ ) (Ofomaja, 2010).

Podaci iz **Tabele 11**. pokazuju da difuzija kroz film opada sa porastom inicijalne koncentracije Cu(II), što se može objasniti smanjenjem difuzije kroz granični sloj i povećanjem difuzije u čvrstoj fazi. Rezultati prikazuju da je  $D_p > D_f$ , u celom koncentraciono opsegu, što ukazuje da difuzija kroz film značajno kontroliše brzinu sorpcije Cu(II). Singh i saradnici (2005) su pokazali da ukoliko su vrednosti  $D_p$  u opsegu  $10^{-10}$  do  $10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , unutar-čestična difuzija predstavlja ograničavajući korak u sorpcionoj kinetici.

**Tabela 11.** Kinetički parametri različitih difuzionih modela primenjenih na sorpciju Cu(II) uzorcima KB-V i KB-C

	$C_i$ (mg/L)	Weber Morris			Boyd		Urano
		$k_1$	$k_2$	$k_3$	$D_f$	$D_p$	$D_i$
		(mg/g/min <sup>0,5</sup> )			(cm <sup>2</sup> /min)	(cm <sup>2</sup> /min)	(cm <sup>2</sup> /min)
KB-V	10	0,0172	0,0014	0,0012	3,715E-12	1,580E-10	5,899E-11
	50	0,2887	0,1009	0,0234	1,009E-10	4,608E-10	1,345E-10
	100	0,2192	0,1744	0,0671	1,590E-11	4,190E-10	1,003E-10
	250	0,1810	0,2506	0,0915	3,563E-12	4,863E-10	1,321E-10
KB-C	10	0,0108	0,0016	0,0002	7,906E-13	3,372E-11	2,801E-11
	50	0,2288	0,0649	0,0304	5,463E-11	3,691E-10	1,174E-10
	100	0,2389	0,0729	0,0717	1,442E-11	3,733E-10	8,295E-11
	250	0,5398	0,2247	0,1069	1,041E-11	5,414E-10	1,034E-10

Boyd-ov model primenjen na sorpciju Cu(II) sorbentima KB-V i KB-C nije rezultovao pravom linijom koja prolazi kroz koordinatni početak (**Slika 28. (a)**). Multi linearost krive  $Bt$  vs.  $t$  znači da su istovremeno mogu biti zastupljena oba difuziona procesa zadužena za transfer mase; ovakva pojava primećena je i kod drugih autora (Ofomaja i Naidoo, 2011).



**Slika 28.** (a) Boyd-ov i (b) Weber-Morris-ov grafik sorpcije Cu(II) na KB-V i KB-C ( $C_i(\text{Cu})=50$  mg/L,  $M/V=10$  g/L, brzina mešanja 250 rpm, pH=5,  $T=25^\circ\text{C}$ )

U teoriji, Weber-Morris-ova zavisnost  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$  opisana je kao skup različitih režima koji se odnose na eksterni prenos mase (difuzija kroz film) nakon koje sledi unutar-čestična difuzija kroz različite veličine pora sorbenta. Ako je unutar-čestična difuzija jedini limitirajući faktor, zavisnost prolazi kroz koordinatni početak; u suprotnom, difuzija kroz granični film tečnosti kontroliše proces sorpcije u izvesnom stepenu (Cheung i sar., 2007). Kao što se može uočiti sa **Slike 28. (b)**, zavisnost  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$  nije linearna i ne prolazi kroz koordinatni početak, što ukazuje da je sorpcija jona Cu(II) složen proces kombinacije više difuzionih mehanizama. Ovakvu multilinearost uočio je i Ofomaja (2010) u procesu sorpcije Pb(II) na piljevini drveta mansonije.

Oblici Weber-Morrisovih krivih isti su za oba ispitivana uzorka u celom koncentracionom opsegu. Na osnovu njih se može reći, da procesom sorpcije Cu(II) upravljaju tri različita mehanizma od kojih se svaki javlja u određenom vremenskom periodu. Na samom početku procesa sorpcije dolazi do difuzije kroz film tečnosti formiran po spoljnoj površini sorbenta koja uključuje i makropore, što rezultuje višom brzinom sorpcije; nakon toga dolazi do difuzije unutar mezopora (drugi linearni segment grafika) dok se na kraju javlja difuzija kroz mikropore-deo grafika sa najmanjim nagibom. Ovo ukazuje na to da je unutar-čestična difuzija jona Cu(II) kroz mikropore limitirajući faktor sorpcije uzorcima KB, naročito u dužem kontaktnom vremenu i pri višim koncentracijama sorbata. Korelacioni koeficijenti ( $R^2$ ) za ovaj model kreću se u opsegu od 0,9093 do 0,9856 za KB-V i između 0,9629 i 0,9856 za KB-C u celom koncentracionom opsegu.

Ukoliko se tranziciono vreme definiše kao vreme prelaska sa jednog na drugi difuzini režim (Ofomaja i Naidoo, 2011). i ovo primeni na podatke na **Slici 28**, može se zaključiti do ove promene dolazi u bliskim vremenima dobijenim iz oba modela. Prema Boyd-ovom modelu, pri inicijalnoj koncentraciji Cu(II) od 50 mg/L, uočava se da je difuzija kroz film odgovorna za prenos mase u prvih 27,4 min za KB-V i 25 min za PS-C, nakon čega postaje dominantna unutar-čestična difuzija. Prema Weber-Morrisovom modelu, prelazak sa eksterne na internu difuziju javlja se na 27,5 min za KB-V i 27,1 min za KB-C.

Može se zaključiti da se sorpcija Cu(II) ispitivanim sorbentima odvija kombinacijom difuzije kroz film tečnosti i unutarčestičnog difuzionog mehanizma.

Urano-Tachikawa model pretpostavlja da je brzina sorpcije jako mala i nezavisna od brzine mešanja, pa da je difuziju kroz film moguće zanemariti. Unutar-čestični difuzioni koeficijenti  $D_i$  računati iz ovog modela nalaze se u opsegu od  $2,801E-11$  cm<sup>2</sup>/min do  $1,345E-10$  cm<sup>2</sup>/min, što je u saglasnosti sa koeficijentima unutar-čestične difuzije ( $D_p$ ) dobijenih Boyd-ovim modelom. Međutim, korelacioni koeficijenti ovog modela kreću se u opsegu od 0,5333 do 0,9581 za KB-C, odnosno od 0,7977 do 0,9952 za KB-V, što ukazuje na neadekvatnu primenu ovog modela, odnosno prisustvo eksterne difuzije.

#### 4.4.2 Uticaj temperature na kinetiku sorpcije Cu(II)

Kao što je već pomenuto, jedan od parametara koji utiče na kinetiku sorpcije je i temperatura. Zato su urađena dodatna ispitivanja uticaja ovog parametra na kinetiku sorpcije Cu(II) na česticama KB-C koje su u prethodnoj tački pokazale bolje kinetičke osobine.

Eksperimentalni podaci prikazani u tački 4.3.5 modelovani su primenom tri prethodno pomenuta reakciona modela, dok je mehanizam sorpcije ispitivan primenom Weber-Morrisov-og unutar-čestičnog difuzionog modela. Korelisanje eksperimetalnih podataka urađeno je nelinearnom regresijom, pri čemu je za odabir odgovarajućeg modela, osim najviše vrednosti koeficijenta  $R^2$  korišćena i najniža vrednost i “*chi square*” factora,  $\chi^2$ .

Odgovarajući kinetički parametri primenjenih modela kao i vrednosti njihovih  $R^2$  i  $\chi^2$  dati su u **Tabeli 12.**

Iz prikazanih podataka (**Tabela 12.**), može se uočiti da se korelacioni koeficijent ( $R^2$ ) i vrednost  $\chi^2$  dobijeni primenom pseudo-prvog modela kreću u opsegu od 0,949 do 0,971 i od

0,200 do 0,242. Ovo ukazuje na nedovoljno slaganje eksperimentalno dobijenih vrednosti sa modelom.

**Tabela 12.** Parametri sorpcione kinetike na različitim temperaturama

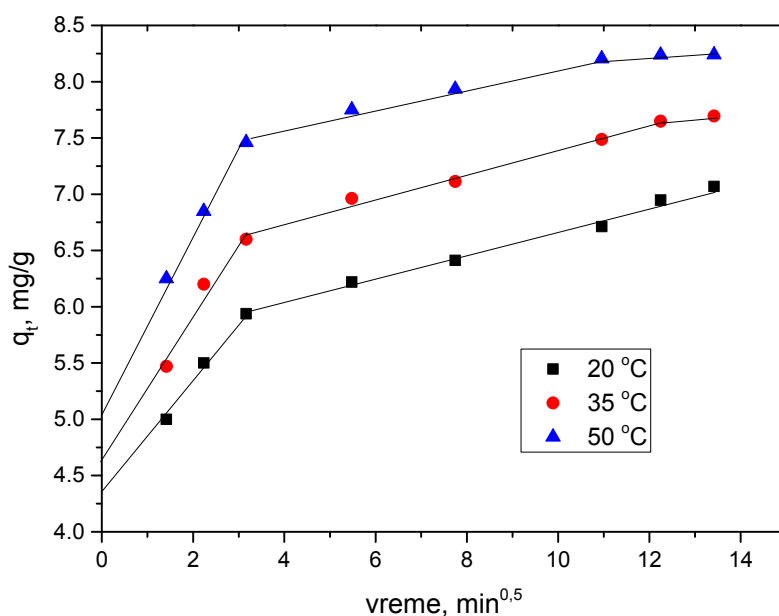
Model	Parametar	Temperatura, K		
		293	303	323
Pseudo-prvi red	$q_m$ (mg/g)	6,484	7,156	7,852
	$k_1$ (1/min)	0,653	0,713	0,832
	$R^2$	0,949	0,960	0,971
	$\chi^2$	0,242	0,229	0,200
Pseudo-drugi red	$q_m$ (mg/g)	6,712	7,396	8,074
	$k_2$ (g/mg/min)	0,176	0,184	0,216
	$h$ (mg/g/min)	7,967	10,05	14,09
	$R^2$	0,982	0,987	0,992
	$\chi^2$	0,089	0,074	0,056
Elovich	$q_m$ (mg/g)	6,961	7,637	8,288
	$a$ (mg/g/min)	4,66E4	2,92E5	1,66E7
	$b$ (g/mg)	2,417	2,445	2,755
	$R^2$	0,998	0,998	0,997
	$\chi^2$	0,009	0,007	0,018

Sa druge strane, primena modela pseudo-drugog reda bolje koreliše eksperimentalne podatke, dajući vrednosti  $R^2$  od 0,982 do 0,992. Pozitivan uticaj temperature ogleda se u porastu konstante brzine sa porastom temperature, od 0,176 g/mg/min za 293 K do 0,216 g/mg/min za 323K. Isti trend uočen je i za inicijalnu brzinu sorpcije, koja se kreće od 7,97 do 14,09mg/g/min za ispitivani temperaturni opseg.

Obzirom na najvišu vrednost koeficijenta  $R^2$  i najnižu vrednost  $\chi^2$  faktora, podaci prikazani u **Tabeli 12.** ukazuju na to da Elovich-ev model najbolje opisuje eksperimentalne podatke, što ukazuje na sorpciju na heterogenim površinama, kao što je sorpcija Cu(II) na tresetu

(Ho i McKay, 2002). Elovich-eve konstante  $a$  i  $b$ , kreću se u opsegu od  $4,66E4$  do  $1,66E7$  mg/g/min i  $2,417-2,755$  g/mg. Ovi rezultati ukazuju da se sorpciona brzina,  $a$ , povećava sa porastom temperature, dok stepen pokrivenosti, poznat još i kao desorpciona konstanta,  $b$ , takođe raste, ali u manjem stepenu. Ovo potvrđuje pozitivan efekat temperature na sorpcioni proces uklanjanja Cu(II) česticama, kao što je i pokazano u poglavlju 4.3.5.

Ispitivanje uticaja temperature na difuzioni mehanizam urađeno je primenom Weber-Morrisovog modela. Dobijeni rezultati prikazani su na **Slici 29**.



**Slika 29.** Weber-Morrisova kriva sorpcije Cu(II) česticama KB na različitim temperaturama ( $C_i = 100$  mg/L, pH = 5, M/V=10 g/L, brzina mešanja 250 rpm)

Na **Slici 29**, moguće je uočiti da postoji više linearnih delova krive i da kriva ne prolazi kroz koordinatni početak, što ukazuje na to da unutar-čestična difuzija nije jedini ograničavajući korak, i da je sorpcija složen mehanizam na koji utiče više od jednog procesa. Ovakva priroda krive samo potvrđuje prethodne konstatacije da se pri sorpciji Cu(II) mehanički tretiranim košticama KB dolazi do smenjivanja dva difuziona

mehanizma-difuzije kroz film i unutar-čestične difuzije. Kao što se može uočiti, sa porastom temperature od 20 do 50 °C, opada viskozitet fluida i raste pokretljivost jona Cu(II), što dovodi do smanjenja otpora eksternoj difuziji i porasta inicijalne brzine sorpcije po spoljašnjoj površini sorbenta. Uporedo sa zasićenjem ove površine, započinje unutar-čestična difuzija kroz pore Cu(II), sa nešto većim otporom difuziji, pa su i odgovarajuće kinetičke konstante, odnosno nagibi drugog linearnog segmenta Weber-Morrisovih krivih niži. U isto vreme, porast temperature utiče na lignocelulozni matriks sorbenta KB, smanjujući njegovu gustinu i slabeći veze unutar polimernih lanaca, kao i njihovu krutost (Ten Hulscher i Cornelissen, 1996). Ovo omogućava jonima Cu(II) dublju i bržu difuziju, što kao rezultat daje veći stepen sorpcije.

Sa **Slike 29.** takođe se može uočiti da porast temperature dovodi do bržeg uspostavljanja ravnoteže jer se na krivama koje odgovaraju višim temperaturama javlja i treći segment koji odgovara difuziji kroz mikropore i konačnom uravnoteženju sistema.

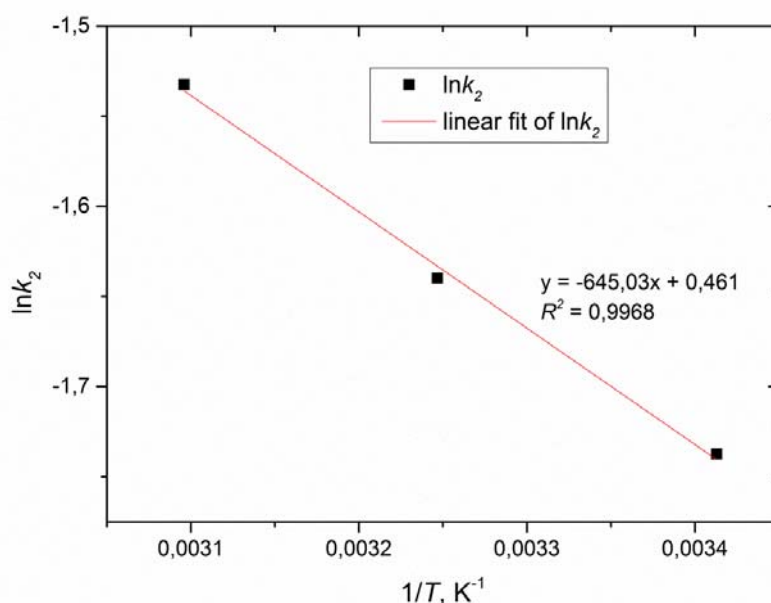
#### 4.4.2.1 Aktivacioni parametri

Aktivaciona energija ( $E_a$ ) sorpcionih procesa predstavlja značajan parameter koji opisuje temperaturnu zavisnost brzine sorpcije od temperature. Ona predstavlja energetska barijeru koju je potrebno prevazići kako bi došlo do reakcije sorbata s funkcionalnim grupama sorbenta.  $E_a$  je moguće eksperimentalno odrediti na osnovu konstante brzine sorpcije ( $k_2$ ) primenom Arrhenius-ove jednačine:

$$k_2 = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (54)$$

gde  $k_o$  predstavlja faktor frekvencije nezavistan od temperature (g/mg/min),  $E_a$  je aktivaciona energija sorpcije (kJ/mol),  $R$  univerzalna gasna konstanta (8,314 kJ/mol/K) a  $T$  je temperatura rastvora (K).

Aktivaciona energija dobijena je iz zavisnosti  $\ln k_2$  vs.  $1/T$ , kao nagib prave linije (Slika 30). Na osnovu vrednosti  $E_a$  može se zaključiti o kom je tipu sorpcije reč (Aksu, 2002). Slabe sile odgovorne za fizisoprciju uzrokuju brzo dostizanje reverzibilnog stanja ravnoteže, dajući niske vrednosti  $E_a$  koje su u opsegu od 5 do 40,0 kJ/mol (Nollet i sar., 2003), dok jače sile uključene u hemisorpciju rezultuju višim vrednostima aktivacione energije.



**Slika 30.** Arrhenius-ova kriva sorpcije Cu(II) česticama KB

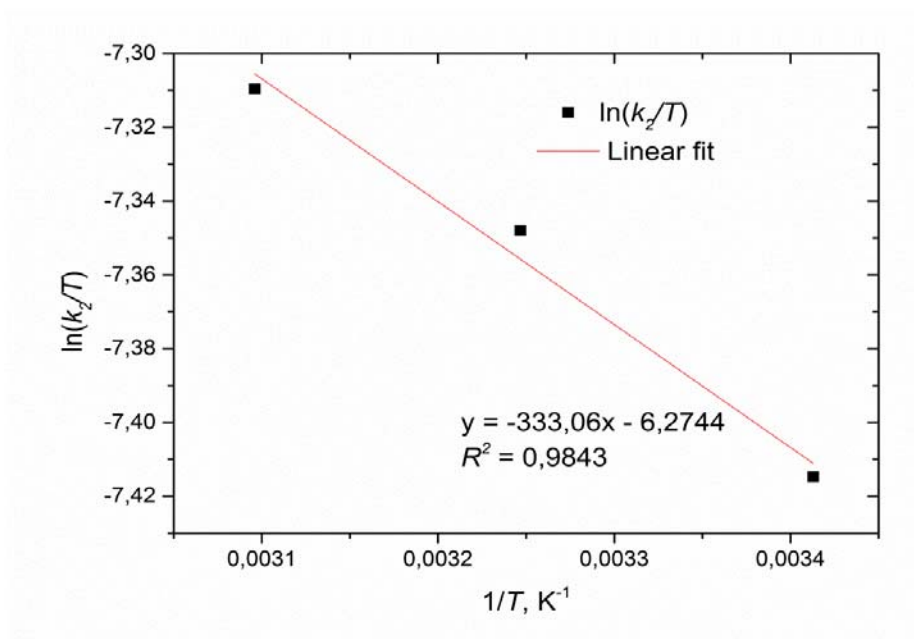
Izračunata vrednost aktivacione energije za sorpciju Cu(II) česticama KB iznosi 5,4 kJ/mol. Ova vrednost bliska je opsegu od 6-22 kJ/mol, koji je Ofomaja (2010) označio kao difuziono kontrolisane sorpcione procese.

Proračun standardne entalpije aktivacije ( $\Delta H^\ddagger$ ), standardne entropije aktivacije ( $\Delta S^\ddagger$ ) i slobodne energije aktivacije ( $\Delta G^\ddagger$ ), urađen je na osnovu linearne forme Eyring-ove jednačine (Eyring, 1935):

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (55)$$



gde  $k_b$  i  $h$  predstavljaju Boltzmann-ovu i Planck-ovu konstantu. Promena entropije ( $\Delta S^\ddagger$ ) i entalpije aktivacije ( $\Delta H^\ddagger$ ) izračunate suna osnovu odsečka i nagiba krive  $\ln(k_2/T)$  vs.  $1/T$  (Slika 31.).  $\Delta G^\ddagger$  je računato na osnovu jednačine:  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ .



Slika 31. Grafik zavisnosti  $\ln(k_2/T)$  vs.  $1/T$

Izračunate vrednosti  $\Delta G^\ddagger$  iznosile su 75,93, 79,67 i 83,42 kJ/mol za 293, 308 i 323 K, redom. Visoke pozitivne vrednosti  $\Delta G^\ddagger$  ukazuju da je potrebno uložiti energiju kako bi došlo do aktivacije procesa sorpcije (Chowdhury i sar., 2011a), dok pozitivne vrednosti  $\Delta H^\ddagger$  (65,53 kJ/mol) ukazuju na endoterman aktivacioni proces. Negativna vrednost  $\Delta S^\ddagger$  (-249,71 J/mol/K) ukazuje da se tokom sorpcije Cu(II) smanjuje neuređenost aktiviranog sistema što doprinosi interakciji sorbovanih jona i funkcionalnih grupa prisutnih na površini sorbenta. Ovakav trend uočio je Zhu sa saradnicima pri sorpciji Cu(II) na ljusci kikirikija (2009).

#### 4.5 Sorpcione izoterme

U cilju korelisanja eksperimentalno dobijenih podataka, primenjeno je pet modela, koji su detaljno opisani u Tački 2.3.2. Primenom nelinearne regresione analize dobijeni su parametri  $R^2$  i  $\chi^2$  koji su potom korišćeni u izboru najpodesnijeg modela sorpcione izoterme. Dobijeni rezultati prikazni su u **Tabeli 13**.

**Tabela 13.** Parametri modela sorpcije Cu(II) na KB pri različitim temperaturama

Model	Parametar	Temperatura, K		
		273	308	323
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	17,04	18,12	19,53
	$K_L$ (L/mg)	0,027	0,032	0,037
	$R^2$	0,994	0,987	0,986
	$\chi^2$	0,131	0,346	0,426
Freundlich	$K_f$ (mg/g) (L/g) <sup>n</sup>	1,287	1,589	1,899
	$1/n$	0,496	0,475	0,463
	$R^2$	0,989	0,986	0,988
	$\chi^2$	0,254	0,367	0,348
Sips	$q_m$ (mg/g)	22,78	26,55	29,99
	$K_s$ (L/g)	0,035	0,042	0,047
	$s$	1,297	1,406	1,461
	$R^2$	0,999	0,996	0,997
	$\chi^2$	0,028	0,126	0,091
Toth	$q_m$ (mg/g)	31,22	45,84	55,18
	$K_{Th}$ ((mg/L) <sup>Th</sup> )	5,474	3,168	2,658
	$Th$	0,491	0,375	0,345
	$R^2$	0,998	0,994	0,996
	$\chi^2$	0,041	0,146	0,134
Dubinin-Radushkevich	$q_{DR}$ (mg/g)	12,81	14,00	15,39
	$\beta$ (mmol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> )	5,316E-8	4,725E-8	4,229E-8
	$E$ (kJ/mol)	3,015	3,362	3,727
	$R^2$	0,960	0,945	0,946
	$\chi^2$	2,437E-4	3,667E-4	4,191E-4

Na osnovu vrednosti  $R^2$  koje su najbliže 1 i najniže vrednosti parametra  $\chi^2$  (Tabela 13.), može se uspostaviti sledeći niz ravnotežnih modela za opisivanje eksperimentalnih podataka: Sips > Toth > Langmuir > Freundlich > Dubinin-Radushkevich. Sips-ov model najbolje opisuje sorpcioni process, pri čemu maksimalna vrednost sorpcionog kapaciteta od 22,78 mg/g na 20 °C raste do 29,99 mg/g na 50 °C. Ovo ukazuje da prilikom sorpcije Cu(II) mehanički aktiviranim KB najpre dolazi do popunjavanja monosloja na površini sorbenta, ali da se usled postojanja heterogene distribucije površinske energije javljaju i složeniji mehanizmi (Chowdhury i Saha, 2011b).

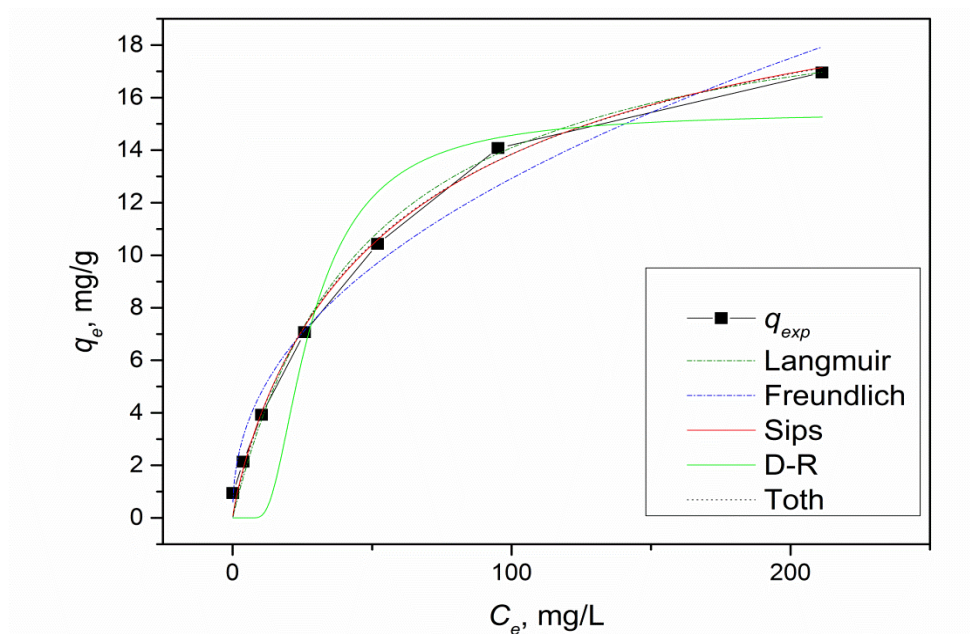
**Tabela 14.** sadrži poredbeni prikaz podataka sorpcionih kapaciteta za bakar različitih sorbenata pronađenih u literaturi. Kao što se može uočiti, mehanički tretirane KB poseduju relativno visok sorpcioni kapacitet u poređenju sa ostalim sorbentima.

**Tabela 14.** Poređenje sorpcionog kapaciteta mehanički tretirane KB sa različitim sorbentima

Sorbent	Kapacitet,	pH	T, K	Reference
Ljuska lešnika	6,60	7	298	(Demirbaş i sar., 2008)
Piljevina	6,88	7,89	296	(Šćiban i sar., 2007)
Ljuska pšenice	10,84	5	298	(Basci i sar., 2004)
<i>Neurospora crassa</i>	12,28	5	298	(Kiran i sar., 2005)
Ljuska kikirikija	21,25	5,5	303	(Zhu i sar., 2009)
Ostaci prerade narandže	21,70	4,5	301	(Khormaei i sar., 2007)
Hemijski tretiran otpad paradajza	34,48	8	n.d.	(Yargıç i sar., 2015)
Mehanički tretirane KB	22,78	5	273	Ova teza
	26,55		308	
	29,99		323	

Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da Langmuir-ova konstanta  $K_L$  raste sa porastom temperature, ukazujući da temperatura ima pozitivan uticaj na sorpciju Cu(II) česticama KB. Takođe, vrednost Toth-ovog parametra  $Th$  je daleko od jedinice, što ukazuje na heterogenost KB čestica (Vaghetti i sar., 2009). Energija sorpcije dobijena primenom Dubinin-Radushkevich-evog modela,  $E$ , nalazi se u opsegu od 3,02 do 3,73 kJ/mol, što ukazuje na fizičku prirodu ovog sorpcionog procesa, na šta su ukazali i manji pomeraji talasnih dužina prikazani FTIR analizama nakon sorpcije bakra.

Grafički prikaz primenjenih izoterma dat je na **Slici 32**.

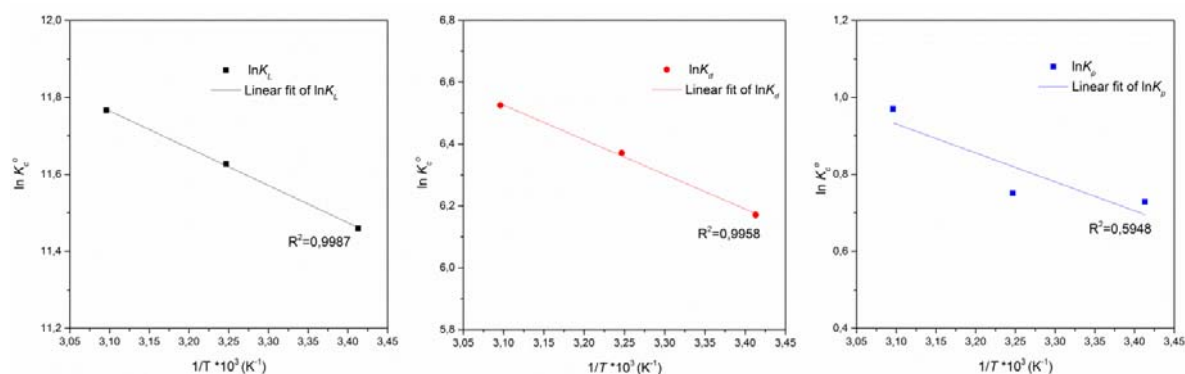


**Slika 32.** Fitovanje eksperimentalnih podataka različitim izotermama

#### 4.6 Termodinamika procesa sorpcije bakra otpadnom biomasom KB

Efekat temperature na sorpciju Cu(II) jona mehanički tretiranim KB opisan je u poglavlju 4.3.5. Na osnovu dobijenih rezultata urađena je termodinamička studija sorpcionog procesa.

Kao što je ranije prikazano, standardnu ravnotežnu konstantu,  $K_c^0$ , moguće je izračunati na nekoliko različitih načina. Primenom Van't Hoff-ove jednačine na ravnotežne podatke, dobijene su zavisnosti  $\ln K_c^0$  vs.  $1/T$ , koje su grafički prikazane na **Slici 33**.



**Slika 33.** Linearna regresija Van't Hoff-ove j-ne izvedena za različite ravnotežne konstante

Kao što se može uočiti, različit način proračuna standardne ravnotežne konstante rezultuje različitim vrednostima korelacionog koeficijenta,  $R^2$ , Van't Hoff-ove jednačine. Najviša vrednost korelacionog koeficijenta dobijena je primenom  $K_L$  i  $K_d$  pa se može zaključiti da se jedna od ove dve konstante može koristiti u termodinamičkim proračunima.

Zbirni podaci svih termodinamičkih parametara izračunati primenom konstanti  $K_L$ ,  $K_p$  i  $K_d$  kao standardne ravnotežne konstante,  $K_c^0$ , prikazani su u **Tabeli 15**.

Vrednosti standardne entalpije,  $\Delta H^0$ , izračunate iz različitih ravnotežnih konstanti kreću se u opsegu od 6,25 do 9,31 kJ/mol, što potvrđuje endotermnu prirodu sorpcionog procesa. Generalno, promene entalpije manje od 84 kJ/mol ukazuju na fizičku sorpciju (Hameed i Ahmad, 2009). Takođe, toplota koja se razmeni tokom fizisorpcije istog je reda veličine kao toplota kondenzacije, 2,1–20,9 kJ/mol (Anastopoulos i Kyzas, 2016), dok su vrednosti entalpija manje od 16 kJ/mol karakteristične za interakcije metalnih jona sa izmenjivim vodonikovim jonom prisutnim u karboksilnim grupama sorbenta (Romero-González i sar., 2005). Imajući ovo u vidu, a na osnovu poređenja sa literaturnim podacima, može se

zaključiti da se sorpcija jona Cu(II) na mehanički tretiranim KB većim delom može pripisati procesu fizisorpcije.

**Tabela 15.** Termodinamički parametri sorpcije Cu(II) mehanički tretiranim KB

Temperatura,	Konstanta	$K_c^0$	$\Delta G^0$	$\Delta H^0$	$\Delta S^0$
293	$K_L$	9,48 E4	-27,92	8,05	122,76
	$K_p$	2,07	-1,77	6,25	27,12
	$K_d$	478,64	-15,29	9,31	83,13
308	$K_L$	1,12 E5	-28,32	8,05	122,76
	$K_p$	2,12	-1,92	6,25	27,12
	$K_d$	584,67	-15,79	9,31	83,13
323	$K_L$	1,29 E5	-28,66	8,05	122,76
	$K_p$	2,64	-2,61	6,25	27,12
	$K_d$	682,36	-16,17	9,31	83,13

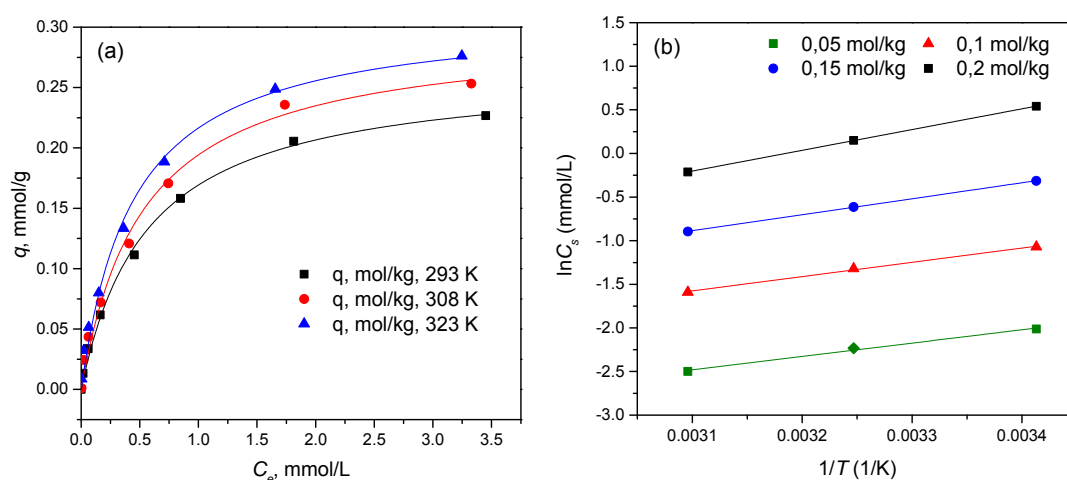
Joni Cu(II) su u vodenom rastvoru okruženi molekulima vode. Uklanjanje hidratacionog omotača u cilju interakcije između Cu(II) i aktivnih grupa na površini KB zahteva ulaganje izvesne energije. Kako je potrebna energija veća od energije koja se oslobađa pri interakciji Cu(II) i KB, proces sorpcije je endoterman. Takođe, sorpcija dvovalentnih jona bakra na površini KB izaziva povećanje neuređenosti na granici faza, jer jedan jon Cu(II) izmenjuje dva molekula vode prethodno sorbovanih na aktivnoj površini (Anirudhan i Radhakrishnan, 2008). Pozitivan efekat povećanja entropije dovodi do prevazilaženja endoternog entalpijskog člana, što kao rezultat daje spontan proces sorpcije.

Na osnovu prikazanih podataka, može se zaključiti da je sorpcija jona Cu(II) na mehanički tretiranim KB spontan proces jer je vrednost  $\Delta G^0$  negativna u svim ispitivanim slučajevima. Može se dalje zaključiti da promena neuređenosti u sorpcionom sistemu Cu(II)-KB znatno doprinosi spontanosti ovog procesa. Takođe,  $\Delta G^0$  opada sa porastom temperature, potvrđujući da je sorpcija favorizovana na višim temperaturama.

#### 4.6.1 Izosterična toplota sorpcije

Izosterična toplota sorpcije ( $\Delta_{iso}H$ ), izračunata primenom Clausius–Clapeyron-ove jednačine, definisana je kao toplota određena pri konstantnoj pokrivenosti sloja sorbata.  $\Delta_{iso}H$  predstavlja jedan od osnovnih parametara karakterizacije i optimizacije sorpcionih procesa (Chowdhury i sar., 2011a), i na osnovu nje je moguće odrediti energetska heterogenost površine.

U ovu svrhu, najpre je iz izotermskih podataka određena ravnotežna koncentracija  $C_e$  pri konstantnoj količini sorbovanih jona Cu(II) na različitim temperaturama (**Slika 34. (a)**), nakon čega su vrednosti  $\Delta_{iso}H$  dobijene iz nagiba grafika  $\ln C_e$  vs.  $1/T$  za različite količine sorbata na površini KB (**Slika 34.(b)**).



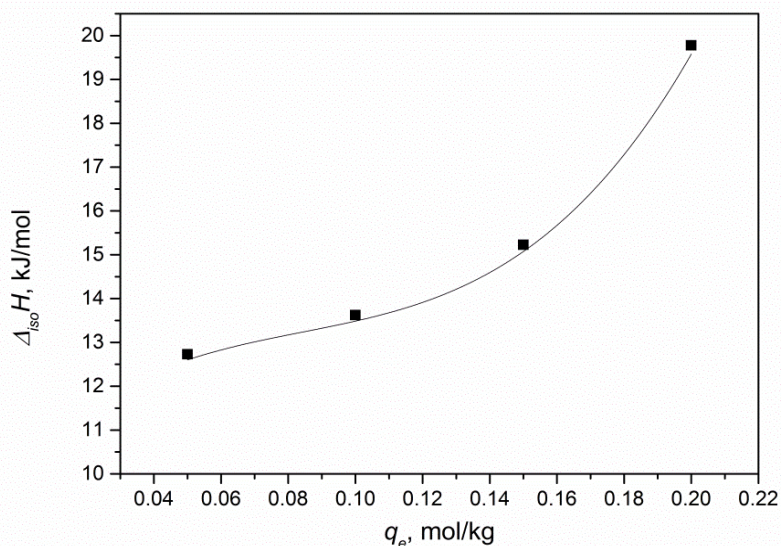
**Slika 34.** (a) Ravnotežne izoterme sorpcije Cu(II) na različitim temperaturama  
(b) Zavisnost  $\ln C_e$  vs.  $1/T$

Izostere, odnosno linearne zavisnosti,  $\ln C_e$  vs.  $1/T$  predstavljene su na **Slici 34 (b)**), pri čemu su dobijene visoke korelacione vrednosti  $R^2$  u svim slučajevima. Dobijene vrednosti  $\Delta_{iso}H$  su u opsegu od 10,89 do 20,29 kJ/mol što ukazuje na fizičku prirodu ispitivanog sorpcionog procesa (Doğan i Alkan, 2003). Ova tvrdnja potkrepljena je i rezultatima FTIR

analiza, niskom vrednošću energije sorpcije izračunate iz D-R jednačine kao i entalpije sorpcije.

Zavisnost  $\Delta_{iso}H$  od pokrivenosti sloja KB sorbovanim jonima Cu(II) prikazana je na **Slici 35**. Izosterična toplota izračunata je za svaku izosteru ponaosob. Prema Salvestrini i sar. (2014), njena vrednost bi, pri nultoj pokrivenosti, trebalo da bude približno jednaka vrednosti entalpije sorpcije,  $\Delta H^0$ . Nelinearnim fitovanjem podataka prikazanim na **Slici 35**., dobijeno je da izosterična toplota pri nultoj pokrivenosti iznosi 10,21 kJ/mol. Ova vrednost je bliska vrednosti standardne entalpije dobijene primenom distribucione konstante,  $K_d$  kao  $K_c^0$  u proračunima termodinamičkih veličina stanja.

Tran i sar. (2016) su predložili da se  $K_c^0$  može izabrati na osnovu naboljeg korelacionog koeficijenta  $R^2$  Van't Hoff-ove jednačine primenjene na  $K_L$ ,  $K_p$  i  $K_d$ . Rezultati prikazani u ovoj tezi, ukazuju da još jedan od parametara izbora proračuna  $K_c^0$  može biti slaganje  $\Delta_{iso}H$  pri nultoj pokrivenosti sa entalpijom procesa sorpcije koji iz  $K_c^0$  proizilazi.



**Slika 35.** Izosterična toplota sorpcije Cu(II) na mehanički tretiranim KB

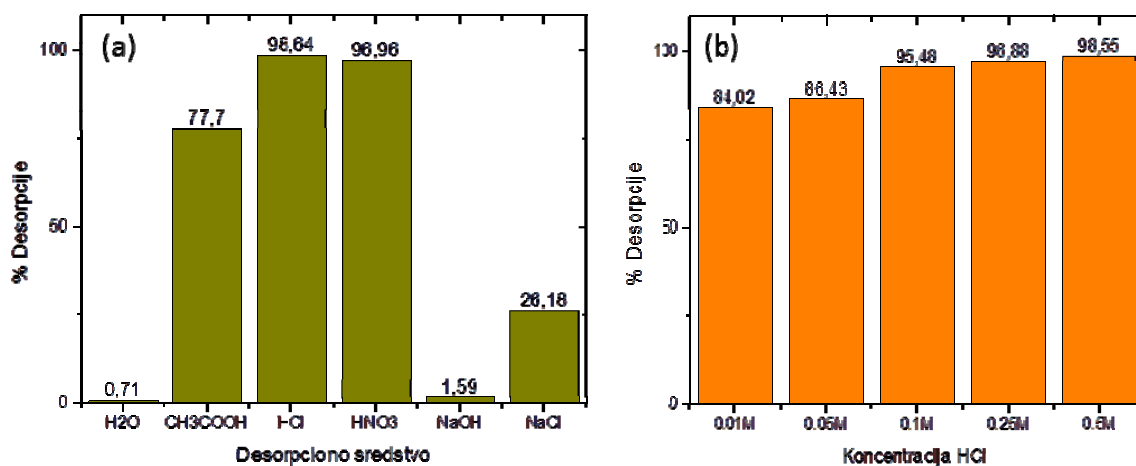


Sa **Slike 35.** takođe se može uočiti da vrednost  $\Delta_{iso}H$  raste sa porastom ravnotežnog kapaciteta, što ukazuje na heterogenu površinu mehanički aktiviranih KB. Ovakva zavisnost može biti posledica primarnih interakcija među sorbovanim vrstama pri manjem stepenu prekrivenosti, nakon kojih dolazi do jačih sorbat-sorbent interakcija. Kako raste prekrivenost površine KB, dolazi do lateralnih interakcija između sorbovanih vrsta, što za posledicu daje višu vrednost toplote sorpcije. Slično ponašanje uočili su Chowdhury i Saha (2011b) za sorpciju Cu(II) na prahu semena *Tamarindus indica*.

#### 4.7 Desorpcioni eksperimenti

Izučavanje procesa desorpcije je jako značajno jer pruža informacije o mogućnosti regeneracije kako samog sorbenta tako i vezanog sorbata. Takođe, na osnovu dobijenih rezultata, moguće je izvesti zaključak o potencijalnom mehanizmu sorbat-sorbent interakcija.

Rezultati izbora desorpcionog sredstva prikazani su na **Slici 36. (a)**. Može se uočiti da je veoma mala količina sorbovanog bakra (0,71%) desorbovana destilovanom vodom, što ukazuje na jače interakcije između sorbenta KB i jona Cu(II) i mogući mehanizam jonske izmene (Meitei i Prasad, 2014). Procenat desorpcije bakra 0,1 M rastvorom NaCl znatno je viši u odnosu na NaOH, 26,18% (NaCl) i 1,59% (NaOH), što ukazuje da je slabo elektrostatičko privlačenje jedan od prisutnih ali ne i primarni mehanizam sorpcije jona Cu(II) kao što smo i pokazali u svom radu (Lopičić i sar., 2013b). Najbolji rezultati postignuti su primenom 0,1 M rastvora kiselina, HCl (98,64%) i HNO<sub>3</sub> (96,96%). Ovo ukazuje da joni Cu(II) mogu da interaguju sa karboksilnim i fenolnim grupama prisutnih na površini sorbenta KB-C, slično kao kod sorpcije Cu(II) vlaknima PNS (Vaghetti i sar., 2009). Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je HCl najbolji desorpcioni agens, pa je on izabran za sledeći ciklus ispitivanja.

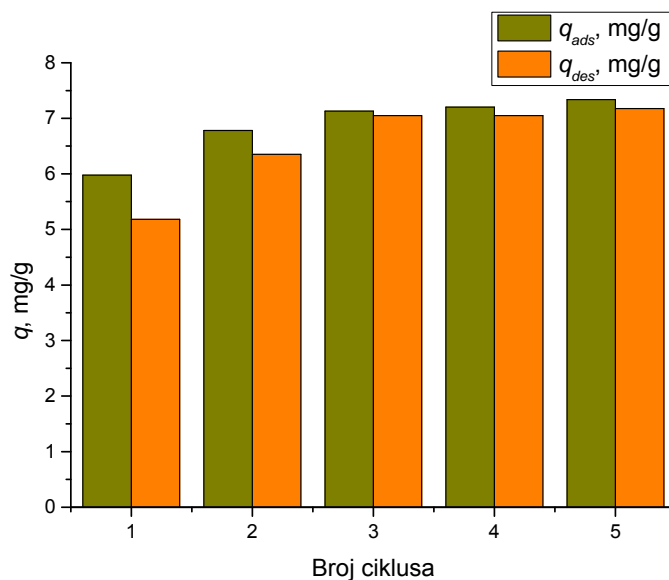


Slika 36. Izbor (a) vrste i (b) koncentracije desorpcionog sredstva

Nakon odabira HCl kao agensa za desorpciju, sprovedeni su eksperimenti sa različitom koncentracijom HCl (Slika 36. (b)). Ovi rezultati su ukazali da porast koncentracije HCl dovodi do porasta stepena desorpcije, od 82,2% za 0,01 M HCl do 98,55% za 0,5 M HCl. Obzirom da je desorpcijom 0,1 M HCl procenat uklanjannja (95,48%) blizak vrednostima dobijenim maksimalnom primenjenom koncentracijom, a imajući u vidu ekološki i ekonomski aspekt primene hemikalija, izabrana je koncentracija od 0,1 mol/L za sledeći ciklus ispitivanja.

Kako bi se ispitala mogućnost ponovne upotrebe KB i nakon završenog ciklusa desorpcije, regenerisani sorbent KB upotrebljen je u narednom sorpciono-desorpcionom ciklusu. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na Slici 37. Zaključeno je da je u drugom ciklusu sorpcije stepen uklanjannja za 12% veći nego u prvom, potvrđujući tvrdnju Fomine i Gadd (2014), da tokom desorpcije kiselim agensima može doći do istovremene aktivacije sorbenta. U svakom narednom ciklusu, ovaj porast bio je sve manji, da bi nakon petog sorpciono-desorpcionog ciklusa on iznosio 1,77%. Liu i saradnici (2002) su ispitivali sorpciono-desorpcioni proces uklanjannja Cu(II) koristeći novi sferoidni celulozni sorbent. Kao desorpciono sredstvo koristili su HCl ili NaOH u koncentracijama od 0,5 do 2 mol/L.

Upotrebom 2M HCl efikasnost desorpcije bila je 100 %, a sorpcioni kapacitet je tek nakon tridesetog ciklusa smanjen za 7,2%.



**Slika 37.** Regeneracija sorbenta kroz sorpciono-desorpcione cikluse

Ovom prilikom potrebno je naglasiti da je nakon prvog sorpciono-desorpcionog ciklusa ispitan sadržaj metala u uzorku regenerisanog sorbenta KB. Rezultati hemijskih analiza su pokazali da je sadržaj metala, na prvom mestu kalijuma smanjen za 81,3%, kalcijuma za 78,1 %, dok je sadržaj magnezijuma i gvožđa smanjen za 66,7 % odnosno 73,3%.

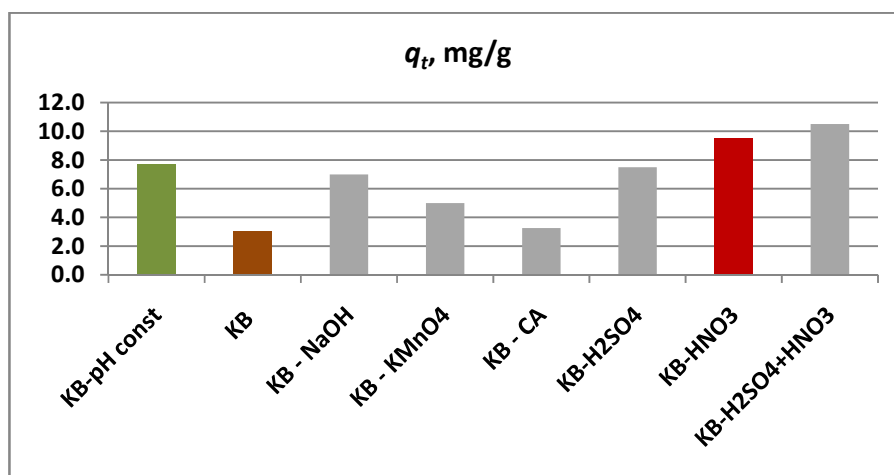
Ovi rezultati ukazuju na poboljšanje opštih karakteristika sorbenta KB nakon desorpcije, te na olakšanu primenu istrošenog sorbenta u eventualnom ciklusu termalne degradacije.

#### 4.8 Hemijska modifikacija otpadne biomase

Modifikacija otpadne biomase izvršena je u cilju ispitivanja uticaja određenih agenasa na sorpciona svojstva najsitnije frakcije mehanički tretirane KB. Hemijska modifikacija vršena

je sledećim hemijskim agensima: limunskom kiselinom,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kao i smešom sumporne kiseline i azotne kiseline u odnosu 3:1, na načine detaljno opisane u poglavlju 3.3.6 ove teze. Modifikacija mehanički tretiranog sorbenta KB vršena je pre procesa sorpcije bakra, a svi hemijski modifikovani sorbenti detaljno su ispirani destilovanom vodom do konstantne vrednosti pH.

Ispitivanje uticaja modifikacionog sredstva vršeno je u šaržnom sistemu sa mešanjem, pri čemu su primenjeni sledeći operativni uslovi:  $C_i(\text{Cu(II)})=100$  mg/L, vreme kontakta 2 h,  $T=25$  °C,  $M/V = 10$  g/L, brzina mešanja 250 rpm, dok je inicijalna pH vrednost rastvora sorbata podešena na 5 i nije održavana konstantnom tokom sorpcionog procesa. Dobijeni rezultati prikazani su na **Slici 38**.



**Slika 38.** Uticaj modifikacije na sorpciona svojstva KB

Kao što se sa **Slike 38**. može uočiti, hemijska modifikacija dovodi do porasta sorpcionog kapaciteta u svim ispitivanim slučajevima, pri čemu je najveći stepen sorpcije postignut sorbentom modifikovanim smešom sumporne i azotne kiseline. Ovaj sorbent, označen kao KB-S+N. Dobijeni stepen uklanjanja jona  $\text{Cu(II)}$  hemijski modifikovanim sorbentom KB-S+N iznosio je 10,5 mg/g, u sistemu bez održavanja pH vrednosti, što znatno olakšava

njegovu primenu. Prilikom hemijskog tretmana biomase *Posidonia oceanica* 1 M rastvorom HCl, Allouche i sar. (2013) su zaključili da kiselinski tretman znatno stabilizuje pH vrednost tokom sorpcije. Takođe, hemijski tretman kiselinama dovodi do hidrolize hemiceluloze (Rahman i sar., 2006), ali i delimičnog rastvaranja amorfnе faze celuloze i povećanja relativnog udela lignina, što vodi ka poboljšanju sorpcionih karakteristika materijala (Calero i sar., 2013).

Dobijena vrednost stepena uklanjanja Cu(II) od 3,0 mg/g mehanički tretiranim KB, pri ispitivanim operativnim uslovima, daleko je niža od vrednosti koja je dobijena pri istim operativnim uslovima, ali uz održavanje pH, gde je iznosio 7,7 mg/g. Ovo samo potvrđuje značajan uticaj pH vrednosti na ovaj sorpcioni proces.

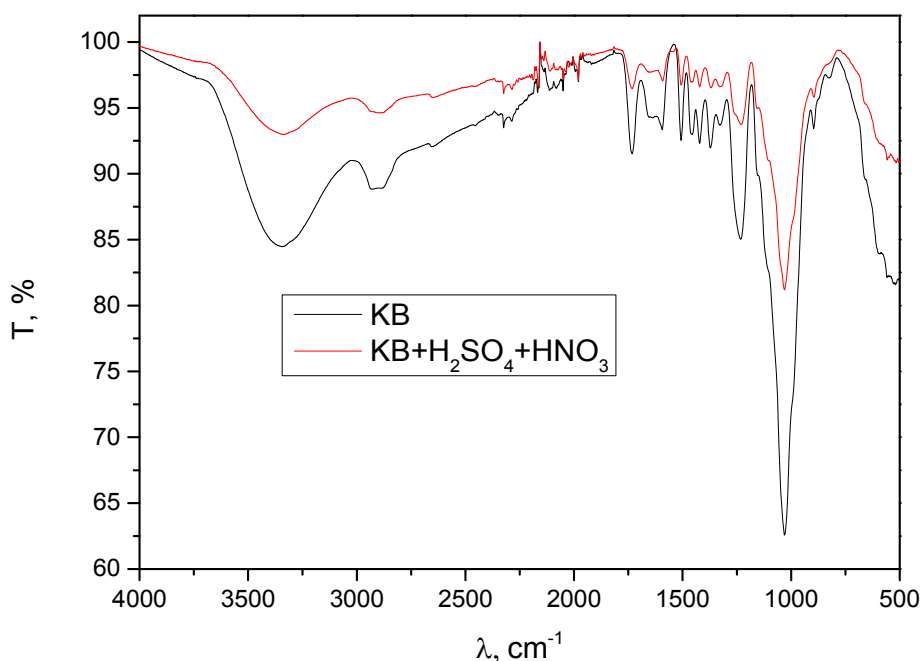
Hemijski tretman uklanjanja sa površine sorbenta različite nečistoće, izlučuje prisutne metale i delimično ili potpuno rastvara određene ligno-celulozne komponente. Na taj način, dovodi do promene sorpcionog kapaciteta, ali i do obaveznog gubitka mase. Zato prilikom izbora hemijskog agensa treba uzeti u obzir i gubitak mase do koga tokom modifikacije dolazi.

Gubitak mase KB tokom hemijske modifikacije različitim hemijskim agensima modifikacijom kretao se od 17,4% do 42,8%. Najveći gubitak mase uočen je hemijskim tretmanom 2M NaOH, i iznosio je 42,8%, usled hidrolize funkcionalnih grupa (Calero i sar., 2013) i rastvaranja organskih komponenti, uglavnom lipida i proteina (Ofomaja i Naidoo, 2011). Najmanji gubitak mase uočen je hemijskim tretmanom FeCl<sub>3</sub> i iznosio je 15,1 %, a potom slede KMnO<sub>4</sub> (17,4 %), Limunska kiselina (22,4%), sumporna kiselina (27,5 %), smeša sumporne i azotne kiseline (28,5%), dok je hemijska modifikacija azotnom kiselinom prouzrokovala gubitak mase od 35,33%.

#### 4.8.1 FT-IR analiza KB-S+N

FT-IR spektri mehanički tretiranih i hemijski modifikovanih KB najboljih sorpcionih karakteristika prikazani su na **Slici 39.**, dok **Tabela 16.** sadrži najznačajnije pomeraje uočene u ovim spektrima.

Kao što se sa **Slike 39.** može primetiti, najuočljivije promene nastale hemijskim tretmanom biomase odnose se na pik na  $3344,5\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara inter- i intramolekularnom građenju vodoničnih veza u polimernim supstancama, između alkohola, fenola i karbokslnih kiselina u pektinu, celulozi i ligninu (Iqbal i sar., 2009; Wahab i sar., 2010). Intenzitet ovog pika je smanjen, a položaj pomeren na  $3334,3\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na značajne promene u strukturi pomenutih komponenti.



**Slika 39.** FT-IR analiza mehanički tretirane i hemijski modifikovane KB

Pik na talasnom broju oko  $2925\text{ cm}^{-1}$  značajno se pomerio na  $2897\text{ cm}^{-1}$ , što pokazuje promene u simetričnim i asimetričnim vibracijama istezanja C – H veze ugljovodoničnih lanaca (Iqbal i sar., 2009; Wahab i sar., 2010). Ostali pikovi nisu imali značajnije promene u pomerajima, međutim, došlo je do nestanka izvesnih pikova i pojave novih.

Pik na oko  $1640\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara vezanoj vodi u celulozi i karbonilnim vibracijama istezanja u karboksilnim grupama hemiceluloze (Ozacar i Sengil, 2005), nastaje nakon hemijske modifikacije smešom kiselina, što ukazuje na smanjenje udela odnosno strukturnu promenu ovih komponenti nakon hemijskog tretmana. Pik na oko  $1380\text{ cm}^{-1}$  koji se javlja na spektru mehanički tretirane KB, a koji se vezuje za vibracije savijanja C – H veza, takođe nestaje u hemijski tretiranom uzorku. Takođe, u opsegu talasnih dužina od oko  $800\text{ cm}^{-1}$ , uočava se odsustvo pika koji odgovara  $\beta$  glikozidnim vezama prisutnim u celulozi i hemicelulozi. Sve ovo ukazuje na promene u hemijskom sastavu modifikovane KB-S+N koje se najviše odnose na celulozu i hemicelulozu.

**Tabela 16.** Pregled značajnih promena u intenzitetu i položaju pikova na FT-IR spektrima pre i nakon hemijskog tretmana KB

Mehanički tretiran	Hemijski modifikovan	Funkcionalna grupa
3344,5	3334,3	– O – H
2924,4	2897,0	– C – H
1636,8	-	– C = O
-	1544,2	– C – O
1370,1	-	– C – H
-	1261,2	– C – O
-	1152,0	– C – OC
822,5	-	$\beta$ glikozidne veze

Pojava novih pikova u hemijski modifikovanoj biomasi označava relativno povećanje udela lignina: pikovi koji se javljaju na oko  $1544\text{ cm}^{-1}$  i  $1250\text{ cm}^{-1}$  odnosi se na vibracije istezanja

fenolnih grupa u ligninu (Kiran i sar., 2005; Marković i sar., 2015), dok novonastali pik na  $1152\text{ cm}^{-1}$  predstavlja asimetrično istežanje mosta C-OC.

Porast relativne koncentracije pikova u opsegu od  $1250\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na povećanje broja kiseoničnih funkcionalnih grupa sadržanih u fenolima ili etrima sa jedne, dok sa druge strane nestanak pikova na oko  $1600$  i  $1370\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na razaranje mnogih veza unutar alifatičnih i aromatičnih jedinjenja prisutnih u mehanički tretiranim KB. Slično dejstvo kiselina na lignoceluloznu strukturu materijala uočili su i Martin-Lara i sar. (2013) kao i Calero i sar. (2013) pri ispitivanju dejstva sumporne i azotne kiseline na lignoceluloznu biomasu masline.

#### 4.8.2 Kinetika uklanjanja Cu(II) hemijski modifikovanim KB

Ispitivanje uticaja hemijske modifikacije na sorpciju Cu(II) izvršeno je u šaržnom sistemu sa mešanjem, pri sledećim operativnim uslovima:  $C_i$  (Cu(II)) =  $100\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $M/V=10\text{ g/L}$ , brzini mešanja od  $250\text{ rpm}$  i na sobnoj temperaturi od  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ . Eksperimentalni rezultati kao i odgovarajuće krive modela prikazane su na **Slici 40.**, dok su kinetički parametri dati u **Tabeli 17.** koja prikazuje poređenje kinetičkih parametara mehanički tretirane (KB) i hemijski modifikovane koštice breskve (KB-S+N).

Kao što se iz **Tabele 17.** može uočiti, reakcioni model koji najbolje opisuje kinetiku uklanjanja je model pseudo-drugog reda, jer su ovim modelom dobijene najviše vrednosti koeficijenta  $R^2$ , kao i najbolje slaganje eksperimentalne vrednosti sorpcionog kapaciteta  $q_{exp}$  ( $9,88\text{ mg/g}$ ) sa vrednošću dobijene modelom,  $q_m$  ( $9,81\text{ mg/g}$ ). Ovo ukazuje na mogućnost vezivanja jona Cu(II) hemisorpcijom, kroz građenje veza preko valentnih elektrona odnosno razmenu elektrona između sorbenta i sorbata, kompleksiranje ili heliranje (Blázquez i sar., 2011).

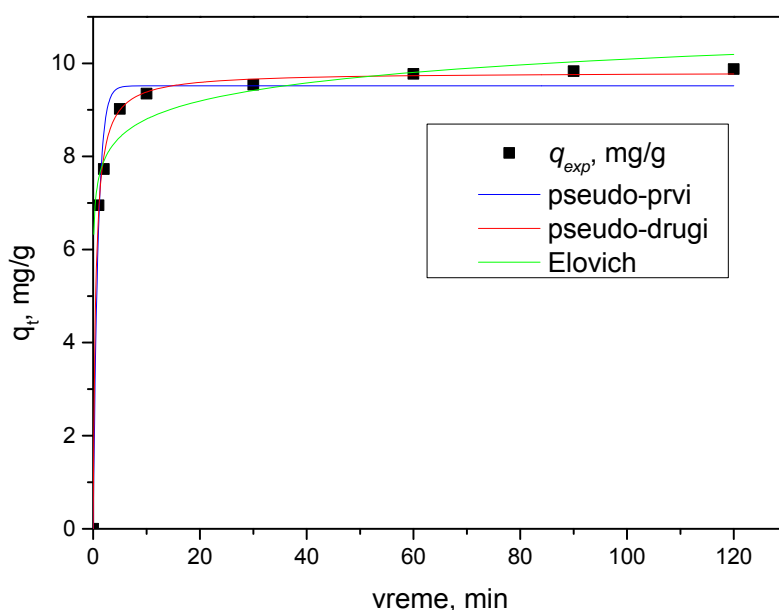


**Tabela 17.** Poređenje parametara kinetičkih modela sorpcije Cu(II) mehanički tretiranom i hemijski modifikovanom KB

	Parametar	Vrednost parametra	
<b>Uzorak</b>		<b>KB</b>	<b>KB-S+N</b>
<b>Model</b>	$q_{exp}$	7,07	9,88
<b>Pseudo-first order</b>	$q_m$ (mg/g)	6,484	9,51
	$k_1$ (1/min)	0,653	1,122
	$R^2$	0,949	0,979
	$\chi^2$	0,242	0,203
<b>Pseudo-second order</b>	$q_m$ (mg/g)	6,712	9,81
	$k_2$ (g/mg/min)	0,176	0,226
	$h$ (mg/g/min)	7,967	21,74
	$R^2$	0,982	0,998
	$\chi^2$	0,089	0,021
<b>Elovich</b>	$q_m$ (mg/g)	6,961	10,19
	$a$ (mg/g/min)	4,66E4	3,74E5
	$b$ (g/mg)	2,417	1,785
	$R^2$	0,998	0,984
	$\chi^2$	0,009	0,167

Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da bez obzira koji je model primenjen, svi kinetički parametri idu u korist hemijski tretiranoj biomasi: brzina uklanjanja koja je direktno proporcionalna konstanti brzine,  $k$ , viša je za KB-S+N nego za KB; konstanta brzine  $k_2$  za hemijski modifikovanu KB iznosi 0,226 g/mg/min, dok za mehanički tertian uzorak KB iznosi 0,176 g/mg/min; inicijalna brzina uklanjanja,  $h$ , iznosi 21,74 mg/g/min za KB-S+N, dok za KB iznosi 7,967 mg/g/min. Takođe, vrednost Elovichev-og parametra  $a$  koji se odnosi na inicijalni broj slobodnih aktivnih mesta veći je u slučaju KB-S+N u

odnosu na KB, i to  $3,74E5$  mg/g/min u odnosu na  $4,66E4$  mg/g/min, respektivno, dok je koeficijent  $b$ , koji se odnosi na brzinu desorpcije veći u slučaju mehanički tretirane KB od hemijski tretirane KB i iznosi 2,417 i 1,785 g/mg, respektivno.



**Slika 40.** Kinetika uklanjanja Cu(II) hemijski modifikovanim KB ( $C_i = 100$  mg/L, pH = 5,  $M/V=10$  g/L, brzina mešanja 250 rpm,  $T=25$  °C)

#### 4.9 Primena sorbenta KB za prečišćavanje realnih efluenata uk kojima je bakar dominantan jon

Mehanički tretirane koštice breskve prečnika ispod 0,1 mm primenjene su na realnom efluentu koji je poreklom iz RTB Bor. Otpadne vode koje nastaju tokom tehnološkog procesa prerade rude bakra u RTB Bor, razlikuju se prema strukturi, karakteristikama i toksičnosti u zavisnosti od faze prerade u kojoj su nastale (Milićević, 2015). Za potrebe ispitivanja sprovedenih u ovoj tezi, uzorak otpadnih voda uzet je sa preliva sabirnika

ekološke brane koja predstavlja veštački napravljeno jezero, nastalo podizanjem brane na mestu akumulacije “plavih voda”, koje sakuplja vode sa raskrivke i površinskog kopa ležišta Cerovo.

Eksperimenti sorpcije izvedeni su u šaržnom sistemu sa mešanjem, na sobnoj temperaturi, pri vremenu kontakta od 3 h i odnosu čvrste i tečne faze (M/V) od 10 g/L.

U prvoj seriji eksperimenata, pH vrednost inicijalnog rastvora otpadnih voda nije podešavana, kako bi se što više zadržale karakteristike realnog sistema. Međutim, niska inicijalna pH vrednost rastvora od 2,80, dovela je do male promene koncentracije bakra nakon sorpcionih eksperimenata: inicijalna koncentracija bakra od 198,4 mg/L smanjena je na 184,2 mg/L. Inicijalna koncentracija gvožđa u rastvoru pre sorpcije bila je relativno visoka, i iznosila je 14,33 mg/L. Može se dakle konstatovati da direktna primena sorbenta KB nije dovoljno efikasna jer niska inicijalna pH vrednost rastvora plavih voda predstavlja ograničavajući faktor jer dovodi smanjenog stepena sorpcije jona prisutnih metala, a na prvom mestu bakra. Milićević je, u svom doktoratu ispitivala mogućnost primene zeolita za prečišćavanje ovih otpadnih voda, i pokazala da podešavanje pH vrednosti predstavlja višestruku benefit za primenu u ovom realnom sistemu: porast pH dovodi do taloženja prisutnog Fe, što umanjuje kompleksnost sistema (Milićević, 2015), a sa druge strane smanjuje se prisustvo vodonikovih jona koji se, u vodenom rastvoru, ponašaju kao konkurentni joni jonima bakra.

Zato je u drugoj seriji eksperimenata inicijalna pH vrednost postepeno podešena na 4 dodavanjem malih zapremina KOH mikropipetom. Uzorak sa podešenom vrednošću pH pre početka sorpcije označen je kao BO, a nakon sorpcije BO-1. Osnovne karakteristike uzorka vode sa pogona Cerovo pre primene sorbenta KB kao i karakteristike nakon sorpcije dati su u **Tabeli 18**.

**Tabela 18.** Hemijski sastav uzorka plave vode pre i nakon sorpcije na mehanički tretiranim KB

Oznaka uzorka	Cu	Zn	Mn	Fe	pH
BO	169,5	29,6	39,5	3,52	3,98
BO-1	106,4	21,5	28,0	0,18	3,92

Kao što se može uočiti, nakon 3 h sorpcije, primena mehanički tretiranog sorbenta KB dovodi do snižavanja inicijalne koncentracije svih prisutnih metala, i to: bakra za 37,3%, cinka za 27,4%, mangana za 29,1 % i gvožđa za gotovo 95 %.

#### 4.10 Ispitivanje kinetike termalne degradacije

Cilj analize kinetike termalne degradacije je uspostavljanje odnosa između brzine degradacije, stepena konverzije i temperature. U tom smislu, ispitivanje kinetike termalne degradacije urađeno je u neizotermnim uslovima, pri čemu se brzina zagrevanja menjala od 5 do 20 °/min. Sagorevanje je izvedeno u struji kiseonika, a rezultati dobijeni TG analizama modelovani su primenom tri *model free* metoda: Kissinger, FWO i KAS.

##### 4.10.1 Analiza termičke stabilnosti uzorka KB

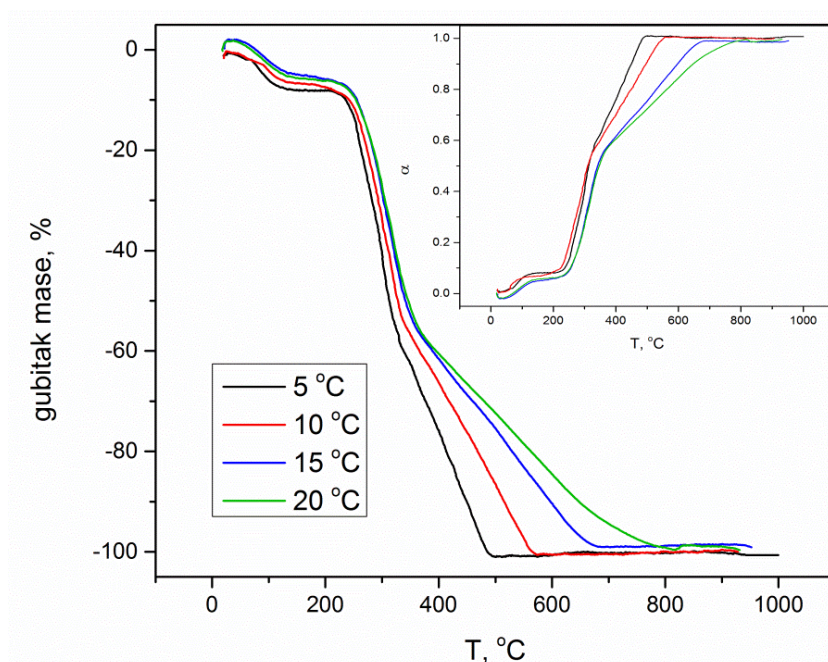
Termička stabilnost uzorka KB analizirana je u temperaturnoj oblasti 25 – 1000°C u kojoj je moguće uočiti tri definisana stupnja razgradnjeovih uzoraka. TG analize uzorka KB pokazale su da postoje minimum tri različite faze u promeni mase uzorka KB. Masa uzorka konstantno opada, ukazujući najpre na proces dehidratacije, a potom na termalnu degradaciju strukturnih komponenti KB.

TG analiza je pokazala da prvi gubitak mase KB počinje već na oko 50 °C gubitkom vlage, **Slika 41.** Intenzivan, asimetričan, endoterman DTA pik u oblasti 50 – 125°C, pik 1 **Slika**

**42**, sa maksimumom na 86 °C odgovara dehidraciji KB. U narednim stupnjevima dolazi do gubitka lakše isparljivih komponenti, a prvi egzotermni DTA pik razlaganja najnestabilnije strukturne komponente, hemiceluloze, uočava se u oblasti od 220-315 °C. Dekompozicija hemiceluloze odigrava se veoma brzo, sa pikom na DTG dijagramu koji se uočava na 265 °C i odgovara gubitku mase od približno 25 %. Celulozna komponenta razlaže se u širem temperaturnom opsegu, od 285 do 390 °C, sa maksimalnom brzinom konverzije na 305 °C koja odgovara gubitku mase od oko 45-50 %. Lignin se, zahvaljujući svojoj strukturi, najsporije razlaže, u širokom temperaturnom opsegu od 160 do 900 °C (Yang i sar., 2007). TG analizom je pokazano da ukupan gubitak mase iznosi oko 99 %, što je u saglasnosti sa tehničkom analizom koja je pokazala da je sadržaj pepela u uzorku KB 0,98%.

Sa **Slike 41**. moguće je takođe uočiti da porast brzine zagrevanja dovodi do pomeranja krivih ka višim temperaturama. Ovakvo ponašanje moguće je pripisati veoma brzom prenosu toplote (Martín-Lara i sar., 2017). Moguće je uočiti da sa porastom brzine zagrevanja dolazi do odlaganja procesa degradacije: pri višim brzinama zagrevanja uzorci su izloženi određenoj temperaturi kraće vremena, što pomera dekompozicione temperature ka višim vrednostima (Ceylan i sar., 2014a). Sporije zagrevanje uzorka dovodi do boljeg i efikasnijeg prenosa mase unutar čestica uzorka (Gabriel Blázquez et al., 2014a) pa je i stepen konverzije na određenoj temperaturi veći pri nižim brzinama zagrevanja.

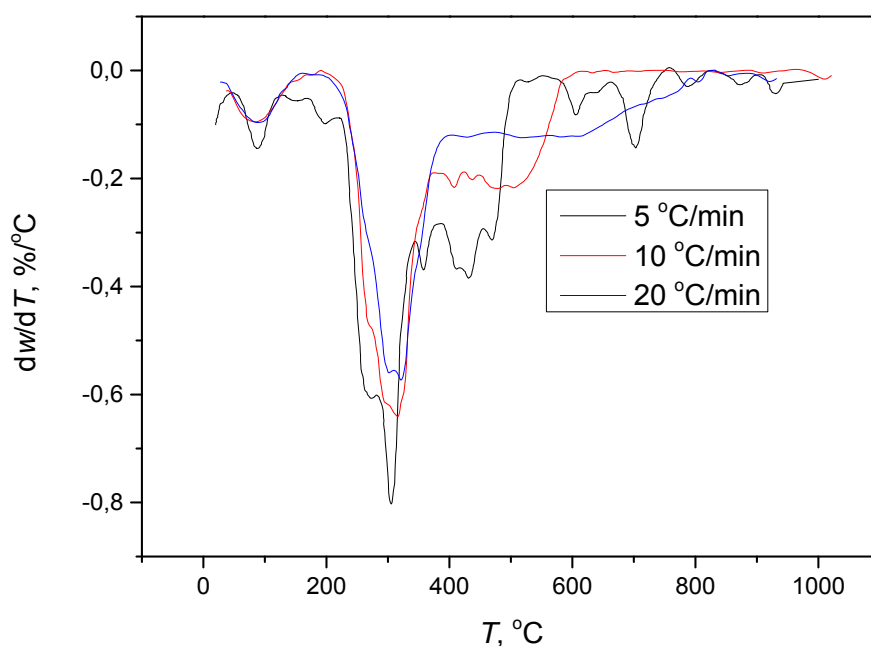
Sigmoidalni oblik TG krive koji odgovara autokatalitičkom modelu, ukazuje na ubrzavajuću reakciju u inicijalnoj, odnosno usporavajuću reakciju u finalnoj fazi, dok se maksimalna brzina degradacije javlja u intermedijarnoj fazi procesa degradacije. Tipičan primer modela koji odgovara ovakvom obliku krive je Avrami-Erofeev-jev model (Vyazovkin i sar., 2011).



**Slika 41.** Uticaj brzine zagrevanja na eksperimentalnu termalnu degradaciju KB

Diferenciranjem TG krivih dobijaju se DTG krive koje prižaju korisne informacije u smislu jasnijeg uočavanja manjih promena koje je teško opisati sa TG krivih (Martín-Lara i sar., 2017). Na **Slici 42.** moguće je uočiti da pri svakoj brzini zagrevanja postoje tri karakteristična gubitka mase, koji se u ovom slučaju diferenciraju kao pikovi u određenom temperaturnom intervalu.

Prvi, endotermni pik koji odgovara isparavanju vode i lakše isparljivih komponenti uočava se u opsegu od 84 do 108 °C. Drugi pik koji se javlja uz glavni pik odgovara degradaciji hemiceluloze i uočava se u opsegu od 255 do 280 °C, dok se treći, dominantni pik koji odgovara celulozi, javlja u opsegu od 280 do 340 °C. Četvrti gubitak mase odnosi se na termalnu degradaciju lignina i javlja se u širokom temperaturnom opsegu. Ove faze u TG i DTG analizama slični su rezultatima drugih autora koji su ispitali termičko ponašanje lignoceluloznih materijala (Gasparovic i sar., 2010; Ronda i sar., 2015b; Slopiecka i sar., 2012).



Slika 42. DTG krive KB za različite brzine zagrevanja

#### 4.10.2 Određivanje energije aktivacijetermalne degradacije KB

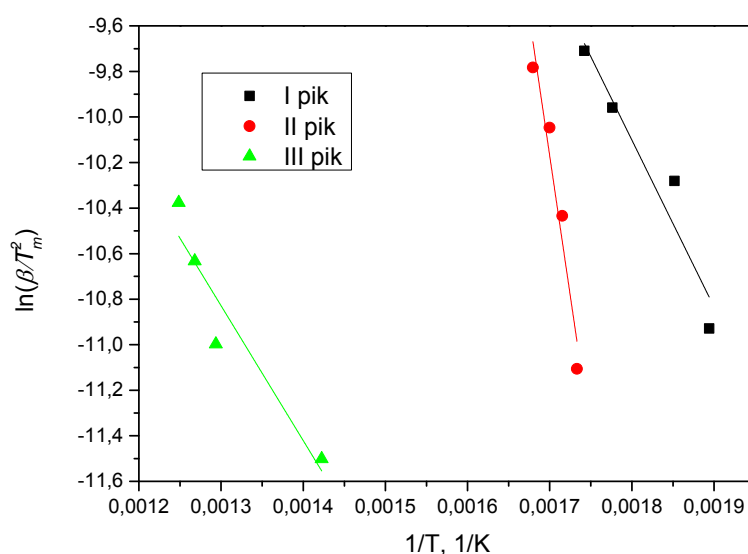
Rezultati dobijeni termogravimetrijskom analizom korišćeni su za proračun kinetičkih parametara primenom tri *model free* metoda: Kissinger, KAS i FWO.

Na Slici 43. prikazana je primena Kissinger-ovog modela na termalnu degradaciju KB, za svaku od tri strukturne komponente, hemicelulozu, celulozu i lignin, čiji su pikovi uočeni na DTG dijagramu.

Na osnovu vrednosti nagiba, izračunate su vrednosti  $E_a$  i predeksponencijalnog faktora korišćenjem jednačine (45). Vrednost predeksponencijalnog faktora izračunatog za hemicelulozu iznosi 161,1 1/min, dok energija aktivacije termalne degradacije ove

komponente iznosi 60,94 kJ/mol, što je nešto niže u odnosu na prosečnu vrednost datu u literaturi, koja se kreće od 100-150 kJ/mol (Blázquez et al., 2014a; Ronda i sar., 2015b).

Maksimalna brzina degradacije uočena pri termalnoj degradaciji celuloze prisutne u KB, javlja se na nešto višoj temperaturi, oko 300 °C, i rezultuje višom energijom aktivacije, koje se u literaturi kreću od 150 do 250 kJ/mol. Izračunata vrednost  $E_a$  za celulozu iznosi od 204,15 kJ/mol, dok je izračunati predeksponencijalni faktor 1,26 E+15 1/min.



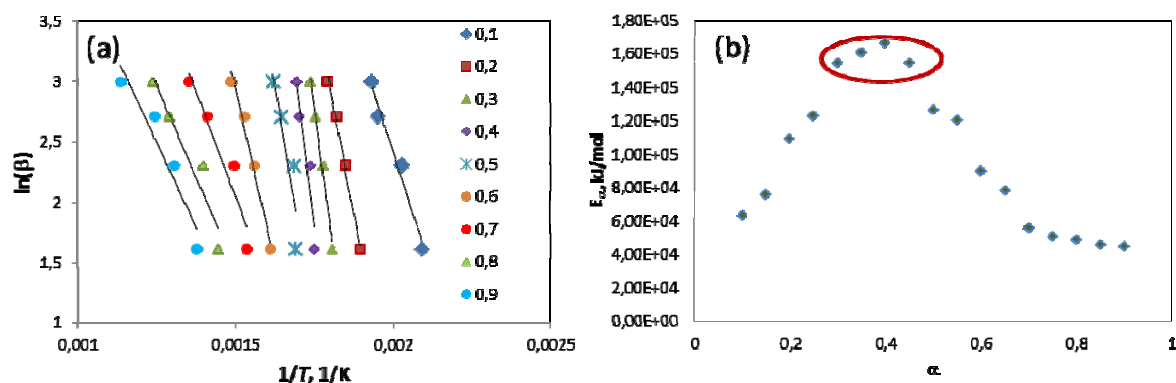
**Slika 43.** Kissinger-ov grafik termalne degradacije KB

Poslednja strukturna komponenta, lignin, razlaže se u širokom opsegu temperatura, višem od 400 °C, a rezultuje najnižom  $E_a$  koja se kreće u opsegu od 18-65 kJ/mol (Haykiri-Acma i sar., 2010). Izračunata vrednost  $E_a$  za lignin KB iznosi 49,24 kJ/mol, dok je predeksponencijalni faktor 135,31 1/min.

Izokonverzione metode, FWO i KAS primenjene su za stepen konverzije od 0,1 do 0,9 sa korakom od 0,1. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka pokazali su da su u svim ispitivanim slučajevima korelacioni koeficijenti bili iznad 0,90. Na **Slici 44.**

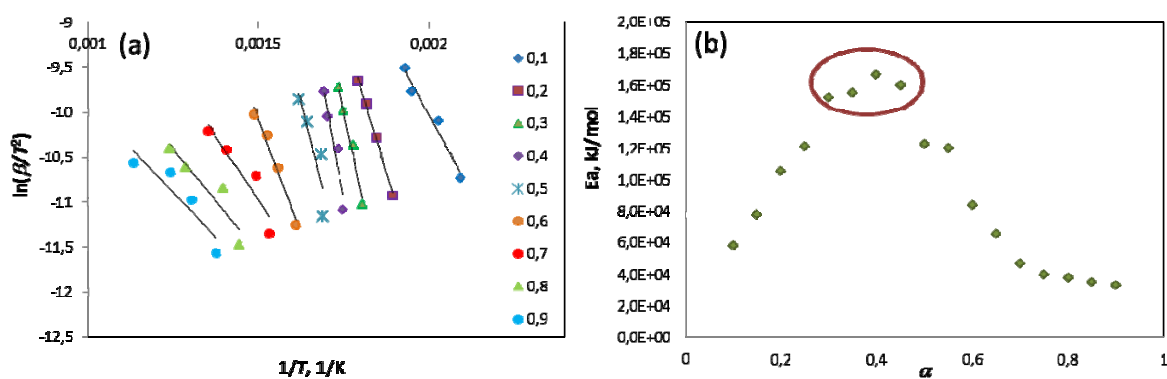


prikazana je primena FWO metode na proračun  $E_a$ , dok **Slika 45.** prikazuje primenu KAS metode.



**Slika 44.**(a) FWO metoda primenjena na termalnu degradaciju KB (b) Zavisnost  $\alpha - E_a$  dobijena primenom FWO modela

Svaka od pomenutih slika prikazuje i promenu izračunate  $E_a$  sa porastom stepena konverzije za ispitivani model.



**Slika 45.**(a) KAS metoda primenjena na termalnu degradaciju KB (b) Zavisnost  $\alpha - E_a$  dobijena primenom KAS modela

Zavisnost  $\alpha - E_a$  od izuzetnog je značaja za izučavanje kinetike termalne degradacije i složenosti samog procesa, jer varijacije  $E_a$  ukazuju na postojanje kinetički složenog procesa

koji se odvija u više uzastopnih stupnjeva. Vyazovkin i Lesnikovich su pokazali da se analizom zavisnosti  $\alpha - E_a$  ne otkriva samo kompleksnost procesa, već i njegov mogući mehanizam (Vyazovkin i Lesnikovich, 1990). Ovakav oblik zavisnosti ukazuje na višestepeni mehanizam termalne degradacije, i može se, na osnovu oblika krive, pripisati mehanizmu u kome dominira složenost procesa usled difuzije (Vyazovkin i Lesnikovich, 1990).

U **Tabeli 19.** dati su parametri linearnog fitovanja ekperimentalnih podataka dobijenih pomenutim izokonverzionim metodama.

**Tabela 19.** Vrednosti energije aktivacije ( $E_a$ ) i korelacionih koeficijenata ( $R^2$ ) određenih FWO i KAS metodama za termalnu degradaciju KB u oksidativnoj atmosferi

Stepen konverzije, $\alpha$	Metoda			
	FWO		KAS	
	$E_a$ , kJ/mol	$R^2$	$E_a$ , kJ/mol	$R^2$
0,1	62,81	0,872	57,81	0,853
0,2	108,41	0,996	105,02	0,995
0,3	154,08	0,981	152,69	0,978
0,4	166,26	0,910	166,17	0,952
0,5	126,04	0,982	122,55	0,976
0,6	89,73	0,984	83,66	0,975
0,7	55,46	0,912	46,82	0,869
0,8	47,94	0,919	38,03	0,863
0,9	44,24	0,912	33,19	0,833

Kao što se iz **Tabele 19.** može uočiti, najniži koeficijent korelacije uočen je za ekstremne niveoe konverzije, što se može pripisati gubitku vlage u uzorcima koji se dešava na nižim temperaturama, odnosno kompleksnom procesu degradacije čvrstog ostatka (visoki stepeni konverzije). Takođe, ova tabela pokazuje da aktivaciona energija određena izokonverzionim metodama nije konstantna u funkciji konverzije, te da se termalna

dekompozicija KB u struji kiseonika ne može predstaviti jednostavnim kinetičkim modelom u celokupnom procesu termalne degradacije. Kao što je moguće uočiti, primenom oba modela prividna energija aktivacije varira sa povećanjem stepena konverzije, u opsegu od 33 do 166 kJ/mol, što ukazuje na različite reakcione mehanizme u pojedinim fazama procesa.

Međutim, kako je pokazano termičkim analizama, u dekompoziciji KB moguće je uočiti tri stupnja razgradnje od kojih se svaki odnosi na dekompoziciju pojedinačnih komponenti, hemiceluloze, celuloze i lignina. Prvi stupanj razgradnje odnosi se na dekompoziciju hemiceluloze i javlja se u procentu konverzija od 20-30%. Energija aktivacije u ovom opsegu konverzija niža je u odnosu na celuloznu frakciju usled sastava i niže termičke stabilnosti hemiceluloze. Drugi stupanj razgradnje odnosi se na dekompoziciju celuloze i javlja se u opsegu konverzija oko 0,3 do 0,5 sa višim energijama aktivacije koje nastaju zahvaljujući kristaliničnosti celulozne frakcije ali i visoko polimerizovanoj strukturi celuloze. Opadanje energije aktivacije u finalnim stepenima konverzije javlja se usled termalne dekompozicije lignina i ukazuje na lakši proces degradacije ove komponente.

Parametri fitovanja eksperimentalnih podataka određenim modelom prikazanih na **Slikama 44 i 45.** kao i u **Tabeli 19.**, pokazali su da je najniža vrednost korelacionih koeficijenata dobijena za ekstremne stepene konverzije (0,1 i 0,9). Slične anomalije uočene su i kod Martin-Lara i saradnika (2017) i pripisane mogućoj razlici u stepenu vlažnosti uzorka (za  $\alpha=0,1$ ) odnosno kompleksnom fenomenu degradacije čvrstog ostatka pri visokim temperaturama (za  $\alpha=0,9$ ).

Kako bi se primenom izokonverzionih modela izračunao predeksponencijalni faktor potrebno je odrediti model mehanizma termalne degradacije. Jedna od najčešće korišćenih i najjednostavnijih metoda je primena Coats-Redfern-ove aproksimacije (CR), koja se primenjuje u onom konverzionom opsegu za koji se aktivaciona energija može smatrati približno konstantnom (Martin Lara i sar., 2017). Međutim, kako se može uočiti sa **Slika 44 (b)** i **45 (b)**, prividna energija aktivacija menja se sve vreme sa napredovanjem stepena

konverzije, te bi u ovom složenom slučaju trebalo primeniti neku od procedura koja sledi kriterijume za nalaženje pravih kinetičkih parametara primenom kompenzacionog efekta (*real isokinetic relationship*) (Shao i sar., 2012; Vyazovkin i sar., 2011).

#### 4.10.3 Određivanje reakcionog mehanizma primenom Coats-Redfern (CR) metode

Nakon određivanja aktivacione energije izokonverzionim metodama, potrebno je odrediti koji reakcioni mehanizam upravlja procesom degradacije, odnosno odrediti funkciju  $f(\alpha)$ . U ovu svrhu primenjiva je Coats-Redfernova metoda u onom konverzionom opsegu za koji se vrednost  $E_a$  može smatrati približno konstantnom (Vyazovkin i sar., 2011; Martin-Lara i sar., 2017).

Sa **Slika 44 (b)** i **45 (b)** moguće je usvojiti da se energija aktivacije može posmatrati približno konstantnom u opsegu konverzija od 0,30 do 0,45 gde vrednosti  $E_a$  variraju približno od 154 do 146 kJ/mol (za primenjen FWO model) odnosno između 152 i 144 kJ/mol (KAS model). Zato je u cilju određivanja reakcionog mehanizma degradacije primenjena Coats-Redfern-ova metoda u ovom konverzionom opsegu.

Najčešće se u termalnoj degradaciji biomase pretpostavlja da mehanizam reakcije odgovara reakciji prvog ili  $n$ -tog reda (Ceylan and Topçu, 2014; Damartzis et al., 2011). Međutim, u termalnoj degradaciji lignoceluloznih polimernih materijala to ne mora uvek biti slučaj. Zato je potrebno ispitati sve moguće mehanizme termalne degradacije (**Tabela 4.**) i na osnovu najboljeg poklapanja izračunate energije aktivacije sa onom koja je određena izokonverzionim metodama odrediti približan mehanizam.

U slučaju termalne degradacije KB posmatran je opseg konverzija od 0,30 do 0,45 koji odgovara termalnoj degradaciji celuloze sa najvišom uočenom brzinom termalne degradacije (na šta ukazuje i DTG pik u ovoj oblasti) i u kome se vrednost energije aktivacije može smatrati približno konstantnom.

Numerički rezultati dobijenih vrednosti aktivacionih energija primenom C-R metode prikazani su u **Tabeli 20**. Ovi podaci su računati za brzinu zagrevanja od 5 °C/min, mada su slične vrednosti dobijene i primenom ostalih brzina zagrevanja.

**Tabela 20.** Vrednosti  $E_a$  (kJ/mol) i Arenijusovih parametara dobijeni korišćenjem C-R metode celulozne frakcije za brzinu zagrevanja od 5 °C/min

Model	Metoda	
	FWO	
	$E_a$ , kJ/mol	$R^2$
A3/2	23,63	0,990
A2	15,36	0,990
A3	7,10	0,982
A4	2,95	0,980
D2	22,88	0,996
D3	2,981	0,983
F1	40,18	0,990
F5	106,37	0,994
F6	127,04	0,993
R1	28,75	0,998
R2	34,19	0,990
R3	36,12	0,990
P2	19,65	0,997
P2/3	47,85	0,992
FWO	142,8	
KAS	140,4	

Na osnovu rezultata prikazanih u **Tabeli 20**. može se zaključiti da funkcija  $f(\alpha)$  koja najbolje fituje eksperimentalne podatke predstavlja reakciju n-tog reda, pri čemu je

određeni red reakcije blizak šest. Vrednosti aktivacionih energija ostalih modela značajno odstupaju od vrednosti dobijenih FWO ili KAS modelima, iako su za njih dobijene visoke vrednosti linearnih korelacionih parametara. Izračunati predeksponencijalni faktor,  $k_0$  za ovaj model iznosi  $2,66 \text{ E}+11 \text{ 1/min}$ . Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima koje su dobili Martin-Lara i saradnici (2017) kada su ispitivali termalnu degradaciju torifikovane biomase maslina, i dobili mehanizam petog reda. U svom ispitivanju termalne degradacije čička, Damartzis i saradnici (2011) su takođe pretpostavili reakciju n-tog reda i dobili odgovarajuća poklapanja sa vrednostima energije aktivacije izokonverzionih metoda.

## 5 Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije ispitane su sorpcione i energetske osobine otpadne lignocelulozne biomase koštica breskvi (KB), *Prunus Persica L.* Ova otpadna biomasa generisana je u prehrambenoj industriji koja se bavi preradom svežeg voća. U ovoj tezi korišćene su različite instrumentalne tehnike kako bi se biomasa okarakterisala i analizirala: SEM,EDS, XRD, BET, FTIR, TG/DTA. Na osnovu urađenih eksperimenata dobijeni su rezultati koji su modelovani različitim kinetičkim i izotermnim modelima, ali i modelima termalne degradacije. Na osnovu urađenih analiza, eksperimentalnih rezultata i primenjenih modela zaključeno je sledeće:

- Mehanički tretman znatno utiče na strukturne i morfološke karakteristike materijala, koje se dalje reflektuju na ponašanje materijala u sorpcionim procesima. Ovo je potvrđeno ispitivanjem uticaja mlevenja u vibratornom (KB-V) i ultra-centrifugalnom mlinu (KB-C) na fizičko-hemijske karakteristike KB. Dobijeni rezultati ukazuju da su prosečna veličina dobijenih čestica kao i distribucija njihove veličine slične za oba uzorka. Međutim, indeks kristaliničnosti (*CrI*) niži je za KB-V nego za KB-C, što ukazuje na delimičnu razgradnju kristalne strukture celuloze u vibratornom mlinu. Ova mehanička aktivacija potvrđena je nižom debljinom kristaliniteta (D002) kao i intenzitetom prisutnih vodoničnih veza (HBI). Iako smanjenje kristaliničnosti utiče na povećanje reaktivnosti celuloze, pa samim tim i samog uzorka, sorpcioni kapacitet KB-V bio je niži u odnosu na KB-C. Razlog ovome može se naći u smanjenju specifične površine koja iznosi 0,985 i 1,837 m<sup>2</sup>/g, za KB-V i KB-C, redom, kao i trostrukom smanjenju zapremina pora dejstvom vibratornog mlina. Ove razlike potvrđene su SEM analizama, koje jasno ukazuju na veći broj makro pora prisutnih na površini KB-C. Kao

što je i bilo očekivano, FTIR analize nisu pokazale promene hemijskog sastava uzorka, ali su pokazale dominantno prisustvo karboksilnih i hidroksilnih grupa koje učestvuju u vezivanju jona Cu(II), što je i potvrđeno FTIR analizama urađenim nakon sorpcionih eksperimenata.

- Ispitivanje uticaja mehaničkog tretmana na kinetiku uklanjanja Cu(II) izvršeno je primenom tri reakciona i tri difuzionog modela. Primenom nelinearne regresione analize pokazano je da Elovich-evreakcioni model najbolje opisuje kinetiku ispitivanog procesa za oba uzorka, ali da uzorak KB-C ima određene prednosti: inicijalna brzina uklanjanja, kao i konstanta brzine,  $k_2$ , znatno su više u odnosu na KB-V u celom koncentracionom opsegu, što ukazuje na znatno brže uspostavljanje ravnoteže. Parametri Elovich-evejednačine,  $a$  i  $b$ , takođe su potvrdili prisustvo više sorpcionih mesta u uzorku KB-C.
- Sorpcija Cu(II) odvija se kombinacijom difuzije kroz granični sloj i unutar-čestične difuzije, sa sličnim tranzicionim vremenima za oba uzorka. Kako je ukupna brzina sorpcije kontrolisana unutar-čestičnom difuzijom, zaključeno je da tip mlevenja značajno utiče na površinske karakteristike uzorka menjajući difuzione puteve, a samim tim u sorpcione karakteristike uzoraka.
- Ispitivanje uticaja operativnih parametara na sorpciju bakra urađeno je u šaržnom reaktoru sa mešanjem. Ispitivani operativni parametri bili su: veličina čestica, vreme, inicijalna koncentracija sorbenta i sorbata, pH vrednost rastvora sorbata i temperatura. Zaključeno je da sorpcioni kapacitet KB znatno zavisi od promene operativnih parametara, od kojih je uticaj pH naročito izražen. Takođe, uočen je pozitivan efekat porasta temperature na proces sorpcije Cu(II), što je i potvrđeno ispitivanjem termodinamike procesa.
- Ravnotežni podaci modelovani su primenom pet različitih modela: Langmuir-ovim, Freundlich-ovim, Sips-ovim, Toth-ovim i Dubini-Radushkevich-evim modelom, pri čemu je Sips-ov model pokazao najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima.
- Termodinamička studija pokazala je da je sorpcija Cu(II) mehanički tretiranim KB spontan i endoterman proces, koji dovodi do porasta neuređenosti sistema tokom sorpcije. U ovoj tezi naglašen je značaj pravilnog izbora načina proračuna ravnotežne



konstante. Pokazano je da za sorpcioni sistem KB-Cu(II) treba koristiti distribucionu konstantu.

- Izosterična toplota sorpcije raste sa porastom prekrivenosti površine sorbenta, što ukazuje na energetski nehomogenu površinu KB, kao i moguće bočne interakcije među sorbovanim vrstama Cu(II).
- Desorpcioni eksperimenti potvrdili su da je moguće regenerisati više od 95 % vezanog bakra, pri čemu desorpcioni agens (0,1 M HCl) u isto vreme hemijski aktivira ispitivani sorbent, dovodeći do povećanja sorpcionog kapaciteta od 11% u narednom sorpciono-desorpcionom ciklusu. Ovaj trend rasta potvrđen je u 5 uzastopnih sorpciono-desorpcionih ciklusa. Hemijskom analizom regenerisanog sorbenta pokazano je da je sadržaj teških metala nakon procesa desorpcije znatno smanjen, što olakšava njegovu dalju primenu kao goriva.
- Na osnovu prikazanih rezultata, može se zaključiti da se mehanizam uklanjanja jona Cu(II) sorbentom KB odvija dominantno preko fizisorpcije, na šta su ukazale veličina standardne promene entalpije, izosterične toplote, energije aktivacije sorpcije, kao i niske vrednosti energije sorpcije dobijene primenom Dubinin-Radushkevich-evog modela. Takođe, pokazano je da se sorbent KB ponaša kao slabo kiseli katjonski jonoizmenjivač čiji je kapacitet uslovljen uglavnom prisustvom karboksilnih kiselina, te da se dvovalnetni joni bakra uklanjanju izmenom vodonikovih ( $H^+$ ) jona iz karboksilnih i hidroksilnih funkcionalnih grupa.
- Poboljšanje sorpcionih karakteristika dejstvom hemijskih agenasa pokazalo je da modifikacija smešom azotne i sumporne kiseline dovodi do najboljih rezultata. Međutim, hemijska modifikacija nesumljivo vodi ka gubitku određene mase sorbenta, što dovodi u pitanje ekonomsku i ekološku opravdanost njene primene.
- Elementarna organska analiza pokazala je očekivano prisustvo C, O i H, ali i potvrdila malu količinu N i S prisutnih u KB koji utiču na smanjenu emisiju oksida azota i sumpora. Ovo se, pored izuzetno niskog sadržaja pepela, pozitivno odražava na primenu KB kao goriva.

- Rezultati tehničke analize, kao i teorijska toplotna moć nalaze se u opsegu većine lignoceluloznog otpada sličnih karakteristika, i ukazuju na to da KB imaju sadržaj energije koji je dovoljan da bi se na osnovu njega mogla predložiti njegova upotreba kao goriva. Takođe, sadržaj vezanog ugljenika potvrđuje mogućnost termičkog tretmana KB koji bi doveo do povećanja gustine energije i poboljšanja energetske karakteristike ovog materijala.
- Vrednost energije aktivacije termalne degradacije dobijena Kissinger-ovom metodom nalazi se u opsegu materijala sličnog strukturnog sastava. Međutim, zavisnost  $\alpha - E_{\alpha}$  ukazuje na složeni mehanizam koji se menja sa promenom stepena konverzije, što je i razumljivo obzirom na dobijene TG analize i identifikovane strukturne komponente, hemicelulozu, celulozu i lignin.

Rezultati prikazani u ovoj tezi predstavljaju samo prvi korak u komercijalno – tehničkoj primeni sorbenta u sistemima za prečišćavanje zagađenih voda, te bi u tom smislu trebalo uraditi detaljnije analize mehaničkih osobina sorbenta, kao i uspostaviti pilot postrojenje u protočnom sistemu. Takođe, neophodno je uraditi veći broj desorpcionih eksperimenata kako bi se ispitalo ponašanje sorbenta u što većem broju ciklusa, koji bi doveli do njegovog konačnog zasićenja. Pored ovoga potrebno je uraditi kompleksiju analizu termalne degradacije KB, jer je pokazano da je primenjeni sorbent moguće termički degradirati, čime bi se iskoristio uskladišteni energetske potencijal, i zatvorio životni ciklus ovog otpadnog lignoceluloznog materijala.

Moglo bi se, dakle, zaključiti, da korišćenje otpadnih lignoceluloznih materijala na ovaj način, najpre kao sorbenta, a potom i kao goriva, predstavlja svojevrsan vid reciklaže čime se eliminišu troškovi odlaganja otpada, smanjuje negativan uticaj na životnu sredinu i dobija proizvod koji je moguće koristiti u ekološke i energetske svrhe.

## Literatura

- Abdolali, A., Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C., Tung, K.L., 2014. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresour. Technol.* 160, 57–66. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.037
- Adel, A.M., Abd El-Wahab, Z.H., Ibrahim, A.A., Al-Shemy, M.T., 2011. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. *Carbohydr. Polym.* 83, 676–687.
- Ahmad, A., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ibrahim, M.H., Chii, Y.Y., Siddique, B.M., 2009. Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood. *Desalination* 247, 636–646. doi:10.1016/j.desal.2009.01.007
- Akahira, T., Sunose, T., 1971. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Res. Rep. Chiba Inst. Technol.* 16, 22–31.
- Aksu, Z., 2002. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochem.* 38, 89–99.
- Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40, 997–1026.
- Allouche, F.N., Mameri, N., Guibal, E., 2011. Pb(II) biosorption on *Posidonia oceanica* biomass. *Chem. Eng. J.* 168, 1174–1184. doi:10.1016/j.cej.2011.02.005

- Anastopoulos, I., Kyzas, G.Z., 2016. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *J. Mol. Liq.* 218, 174–185. doi:10.1016/j.molliq.2016.02.059
- Anirudhan, T.S., Radhakrishnan, P.G., 2008. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. *J. Chem. Thermodyn.* 40, 702–709. doi:10.1016/j.jct.2007.10.005
- Anwar, Z., Gulfranz, M., Irshad, M., 2014. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 7, 163–173. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003
- Ashraf, C.M., Iqbal, S., Ahmed, D., 2011. Nutritional and physicochemical studies on fruit pulp, seed and shell of indigenous *Prunus persica*. *J. Med. Plants Res.* 5, 3917–3921.
- Barakat, A., De Vries, H., Rouau, X., 2013. Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. *Bioresour. Technol.* 134, 362–373.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373–380.
- Barrow, N.J., 2008. The description of sorption curves. *Eur. J. Soil Sci.* 59, 900–910. doi:10.1111/j.1365-2389.2008.01041.x
- Basci, N., Kocadagistan, E., Kocadagistan, B., 2004. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. *Desalination* 164, 135–140. doi:10.1016/S0011-9164(04)00172-9
- Benaïssa, H., Elouchdi, M.A., 2007. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 46, 614–622.

doi:10.1016/j.cep.2006.08.006

- Bianchi, T., Weesepeol, Y., Koot, A., Iglesias, I., Eduardo, I., Gratacós-Cubarsí, M., Guerrero, L., Hortós, M., van Ruth, S., 2017. Investigation of the aroma of commercial peach (*Prunus persica* L. Batsch) types by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) and sensory analysis. *Food Res. Int.* doi:10.1016/j.foodres.2017.05.007
- Biggar, J.W., Cheung, M.W., 1973. Adsorption of picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) on Panoche, Ephrata, and Palouse soils—thermodynamic approach to adsorption mechanism. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 37, 863–838.
- Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M.H., Tahir, A.A., Pervez, A., Haroon, H., Mahmood, Q., 2013. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater — A review. *J. Hazard. Mater.* 263, 322–333. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.07.071
- Blázquez, G., Tenorio, G., Calero, M., 2011. Batch biosorption of lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.* 168, 170–177. doi:10.1016/j.cej.2010.12.059
- Blázquez, G., Calero, M., Martínez, C., Cotes, M.T., Ronda, A., Martín-Lara, M.Á., 2014a. Characterization and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste. *Fuel Process. Technol.* 126, 104–111. doi:10.1016/j.fuproc.2014.04.020
- Blázquez, G., Calero, M., Ronda, A., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2014b. Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2754–2760. doi:10.1016/j.jiec.2013.11.003
- Bodirlau, R., Teacas, C.A., 2009. Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydride. *Rom. J. Phys.* 54, 93–104.

- Boldyrev, V. V., 1993. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Solid State Ionics* 63-65, 537–543. doi:10.1016/0167-2738(93)90157-X
- Boyd, G.E., Myers, L.S., Adamson, A.W., 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. III. Performance of Deep Adsorbent Beds under Non-equilibrium Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2849–2859. doi:10.1021/ja01203a067
- Brachi, P., Miccio, F., Miccio, M., Ruoppolo, G., 2015. Isoconversional kinetic analysis of olive pomace decomposition under torrefaction operating conditions. *Fuel Process. Technol.* 130, 147–154. doi:10.1016/j.fuproc.2014.09.043
- Bulut, E., Özacar, M., Şengil, I.A., 2008. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous Mesoporous Mater.* 115, 234–246. doi:10.1016/j.micromeso.2008.01.039
- Butyagin, P.Y., 2007. Kinetics and Nature of Mechanochemical Reactions. *Russ. Chem. Rev.* 40, 901–915. doi:10.1070/RC1971v040n11ABEH001982
- Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M.A., 2013. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecol. Eng.* 58, 344–354. doi:10.1016/j.ecoleng.2013.07.012
- Ceylan, S., Topcu, Y., Ceylan, Z., 2014a. Bioresource Technology Thermal behaviour and kinetics of alga *Polysiphonia elongata* biomass during pyrolysis. *Bioresour. Technol.* 171, 193–198. doi:10.1016/j.biortech.2014.08.064
- Ceylan, S., Topçu, Y., 2014b. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* 156, 182–188. doi: 10.1016/j.biortech.2014.01.040
- Channiwala, S.A., Parikh, P.P., 2002. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 81, 1051–1063. doi:10.1016/S0016-2361(01)00131-4

- Chen, H., Dai, G., Zhao, J., Zhong, A., Wu, J., Yan, H., 2010. Removal of copper(II) ions by a biosorbent-Cinnamomum camphora leaves powder. *J. Hazard. Mater.* 177, 228–236. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.022
- Cheung, W.H., Szeto, Y.S., McKay, G., 2007. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresour. Technol.* 98, 2897–2904. doi:10.1016/j.biortech.2006.09.045
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., Kushwaha, P., 2011a. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination* 265, 159–168. doi:10.1016/j.desal.2010.07.047
- Chowdhury, S., Saha, P.D., 2011b. Biosorption kinetics, thermodynamics and isosteric heat of sorption of Cu(II) onto *Tamarindus indica* seed powder. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 88, 697–705. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.08.003
- Cojocar, C., Diaconu, M., Cretescu, I., Savić, J., Vasić, V., 2009. Biosorption of copper(II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 335, 181–188. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.11.003
- Da Silva, A.S.A., Inoue, H., Endo, T., Yano, S., Bon, E.P.S., 2010. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresour. Technol.* 101, 7402–7409. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.008
- Damartzis, T., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., Zabaniotou, A., 2011. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresour. Technol.* 102, 6230–6238. doi:10.1016/j.biortech.2011.02.060
- Dawood, S., Sen, T.K., 2012. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Res.* 46, 1933–1946.

doi:10.1016/j.watres.2012.01.009

Demirbas, A., 2004a. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, 803–815. doi:10.1016/j.jaap.2003.10.008

Demirbaş, A., Demirbaş, H., 2004b. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. *Energy Explor. Exploit.* 22, 135–143.

Demirbas, A., 2005. Fuel and combustion properties of bio-wastes. *Energy Sources* 27, 451–462.

Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Alkan, M., Doğan, M., 2008. Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell. *J. Hazard. Mater.* 153, 677–684. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.012

Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X., Zhu, X., 2006. Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora fascicularis*: Equilibrium, kinetics and environmental effects. *Adsorption* 12, 267–277. doi:10.1007/s10450-006-0503-y

Djeribi, R., Hamdaoui, O., 2008. Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination* 225, 95–112. doi:10.1016/j.desal.2007.04.091

Doğan, M., Alkan, M., 2003. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. *J. Colloid Interface Sci.* 267, 32–41. doi:10.1016/S0021-9797(03)00579-4

Doyle, C.D., 1961. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Appl. Polym. Sci.* 5, 285–292.

Dubinina, M.M., Radushkevich, L.V., 1947. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.* 55, 331–337.



- Dubinina, M.M., 1975. Progress in Surface and Membrane Science. Academic Press, New York.
- Duranoglu, D., Trochimczuk, A.W., Beker, Ü., 2010. A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium(VI) sorbents. Chem. Eng. J. 165, 56–63. doi:10.1016/j.cej.2010.08.054
- Đorđević, Đ.S., Dražić, J.V., 1987. Fizička hemija. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- El-Khaiary, M.I., Malash, G.F., 2011. Common data analysis errors in batch adsorption studies. Hydrometallurgy 105, 314–320. doi:10.1016/j.hydromet.2010.11.005
- Elliott, H.A., Huan, C.P., 1981. Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates. Water Res. 15, 849–855.
- Eyring, H., 1935. The activated complex in chemical reactions. J. Chem. Phys. 3, 107.
- Farooq, U., Kozinski, J. a, Khan, M.A., Athar, M., 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents--a review of the recent literature. Bioresour. Technol. 101, 5043–53. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.030
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. J. Hazard. Mater. 162, 616–645. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.042
- Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Rodríguez-Gordillo, J., Bautista-Toledo, I., 1988. Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. Carbon N. Y. 26, 363–373. doi:10.1016/0008-6223(88)90228-X

- Fiol, N., Villaescusa, I., 2009. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environ. Chem. Lett.* 7, 79–84.
- Fomina, M., Gadd, G.M., 2014. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. *Bioresour. Technol.* 160, 3–14. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.102
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* doi:10.1016/j.cej.2009.09.013
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57, 385–470.
- Gasparovic, L., Korenova, Z., Jelemensky, L., 2010. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. *Chem. Pap.* 64, 174–181.
- Giles, C.H., Macewans, T.H., Nakhwa, N., Smith, D., 1960. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 111, 3973–3993.
- Gupta, V.K., Rastogi, A., Saini, V.K., Jain, N., 2006. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species. *J. Colloid Interface Sci.* 296, 59–63. doi:10.1016/j.jcis.2005.08.033
- Gupta, V.K., Mittal, A., Malviya, A., Mittal, J., 2010. Adsorption of Carmoisine o from Wastewater Using Waste Materials-Bottom Ash and Deoiled Soya. *J. Colloid Interface Sci.* 335, 24–33.
- Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G., 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 162, 39–58.
- Hameed, B.H., Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., 2008. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon.

- Chem. Eng. J. 144, 235–244. doi:10.1016/j.cej.2008.01.028
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater.* 164, 870–875. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.084
- Hansen, H.K., Arancibia, F., Gutiérrez, C., 2010. Adsorption of copper onto agriculture waste materials. *J. Hazard. Mater.* 180, 442–448. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.050
- Harmsen, P.F.H., Huijgen, W.J.J., Bermúdez López, L.M., Bakker, R.R.C., 2010. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass, Food & biobased research.
- Haykiri-Acma, H., Yaman, S., Kucukbayrak, S., 2010. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* 91, 759–764. doi:10.1016/j.fuproc.2010.02.009
- Heikkinen, J.M., Hordijk, J.C., de Jong, W., Spliethoff, H., 2004. Thermo-gravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, 883–900.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochem.* 34, 451–465.
- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep. Purif. Methods* 29, 189–232. doi:10.1081/SPM-100100009
- Ho, Y.S., McKay, G., 2002. Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper(II) on to Peat. *Adsorpt. Sci. Technol.* 20, 797–815. doi:10.1260/026361702321104282
- Hokkanen, S., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2016. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Res.*

doi:10.1016/j.watres.2016.01.008

Food and agriculture organization, 2017, <http://www.fao.org/faostat> (accessed 1.16.17).

Ibrahim, R.H.H., Darvell, L.I., Jones, J.M., Williams, A., 2013. Physicochemical characterisation of torrefied biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103, 21–30. doi:10.1016/j.jaap.2012.10.004

Iqbal, M., Saeed, A., Zafar, S.I., 2009. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> removal by mango peel waste. *J. Hazard. Mater.* 164, 161–171. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.141

Izquierdo, M. Gabaldón, C. Marzal, P. Álvarez-Hornos, F.J., 2010. Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanica*. *Bioresour. Technol.* 101, 510–517. doi:10.1016/j.biortech.2009.08.018

Ravindran, R., Jaiswal, A.K., 2015. A Comprehensive Review on Pre-treatment Strategy for Lignocellulosic Food Industry Waste: Challenges and Opportunities, *Bioresour. Technol.* 199, 92–102. doi:10.1016/j.biortech.2015.07.106

Jeguirim, M., Trouvé, G., 2009. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* 100, 4026–4031. doi:10.1016/j.biortech.2009.03.033

Jenkins, B., Baxter, L., Miles, T., Miles Jr, T., 1998. Combustion properties of biomass. *Fuel Process. Technol.* 54, 17–46. doi:10.1016/S0378-3820(97)00059-3

Jovanović, B., Ljubisavljević, D., Rajaković, L., 2011. Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na nekonvencionalnim materijalima. *Vodoprivreda* 43, 127–150.

Kaynak, B., Topal, H., Atımtay, A.T., 2005. Peach and apricot stone combustion in a

- bubbling fluidized bed 86, 1175–1193. doi:10.1016/j.fuproc.2004.12.007
- Khan, A.S., Man, Z., Bustam, M.A., Kait, C.F., Khan, M.I., Muhammad, N., Nasrullah, A., Ullah, Z., Ahmad, P., 2016. Impact of Ball-Milling Pretreatment on Pyrolysis Behavior and Kinetics of Crystalline Cellulose. *Waste and Biomass Valorization* 7, 571–581. doi:10.1007/s12649-015-9460-6
- Khormaei, M., Nasernejad, B., Edrisi, M., Eslamzadeh, T., 2007. Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. *J. Hazard. Mater.* 149, 269–274. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.03.074
- Kieseler, S., Neubauer, Y., Zobel, N., 2013. Ultimate and proximate correlations for estimating the higher heating value of hydrothermal solids. *Energy and Fuels* 27, 908–918. doi:10.1021/ef301752d
- Kim, S., Holtzaple, M.T., 2006. Effect of structural features on enzyme digestibility of corn stover. *Bioresour. Technol.* 97, 583–591.
- Kiran, I., Akar, T., Tunali, S., 2005. Biosorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions by pretreated biomass of *Neurospora crassa*. *Process Biochem.* 40, 3550–3558. doi:10.1016/j.procbio.2005.03.051
- Kissinger, H.E., 1956. Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal Analysis 57, 217–221.
- Kondo, T., 2005. Hydrogen Bonds in Cellulose and Cellulose Derivatives, in: *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. New York, pp. 69–99.
- Kosanić, T., 2015. Uticaj procesnih parametara na pirolizu drvne biomase. Doktorska disertacija. Fakultet tehničkih nauka. Univerzitet u Novom Sadu.

- Kragović, M., Daković, A., Milićević, S., Sekulić, Ž., Milonjić, S., 2009. Uticaj sorpcije organskog katjona na tačku nultog naelektrisanja prirodnog zeolita. *Hem.Ind.* 63, 325–330.
- Kragović, M., 2014. Uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)- modifikovanog zeolita. Doktorska disertacija. Fakultet za fizičku hemiju. Univerzitet u Beogradu.
- Kumar, A., Wang, L., Dzenis, Y.A., Jones, D.D., Hanna, M.A., 2008. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass and Bioenergy* 32, 460–467. doi:10.1016/j.biombioe.2007.11.004
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W. hung, Babel, S., 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Sci. Total Environ.* 366, 409–426. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.10.001
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc* 40, 1361–1403.
- Larous, S., Meniai, A.H., Bencheikh Lehocine, M., 2005. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination* 185, 483–490. doi:10.1016/j.desal.2005.03.090
- Lazarević, S., 2012. Proučavanje uticaja različitih postupaka modifikacije na fizičko-hemijske karakteristike i sorpciona svojstva sepiolita. Doktorska disertacija. Tehnološko metalurški fakultet. Univerzitet u Beogradu.
- Lee, H.V., Hamid, S.B.A., Zain, S.K., 2015. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose□: Structure and Chemical Process Conversion of Lignocellulosic

- Biomass to Nanocellulose 2014, 1–20. doi:10.1155/2014/631013
- Leyva-Ramos, R., Landin-Rodriguez, L.E., Leyva-Ramos, S., Medellin-Castillo, N.A., 2012. Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing cadmium(II) from water solution. *Chem. Eng. J.* 180, 113–120. doi:10.1016/j.cej.2011.11.021
- Liang, S., Guo, X., Feng, N., Tian, Q., 2010. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions by Mg<sup>2+</sup>/K<sup>+</sup> type orange peel adsorbents. *J. Hazard. Mater.* 174, 756–762. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.116
- Liao, Z., Huang, Z., Hu, H., Zhang, Y., Tan, Y., 2011. Microscopic structure and properties changes of cassava stillage residue pretreated by mechanical activation. *Bioresour. Technol.* 102, 7953–7958. doi:10.1016/j.biortech.2011.05.067
- Liu, M., Deng, Y., Zhan, H., Zhang, X., 2002. Adsorption and desorption of copper(II) from solutions on new spherical cellulose adsorbent. *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 478–485.
- Lopičić, Z., Bočarov-Stančić, A., Stojanović, M., Milojković, J., Pantić, V., Adamović, M., 2013a. In vitro evaluation of the efficacy of peach stones as mycotoxin binders. *Zb. Matice Srp. za Prir. Nauk.* 287–296. doi:10.2298/ZMSPN1324287L
- Lopičić, Z., Milojković, J., Šoštarić, T., Petrović, M., Mihajlović, M., Lačnjevac, Č., Stojanović, M., 2013b. Influence of pH value on Cu(II) biosorption by lignocellulose peach shell waste material. *Hem. Ind.* 67, 1007–1015.
- Lopičić, Z.R., Stojanović, M.D., Marković, S.B., Milojković, J. V., Mihajlović, M.L., Kaluderović Radoičić, T.S., Kijevčanin, M.L.J., 2016. Effects of different mechanical treatments on structural changes of lignocellulosic waste biomass and subsequent Cu(II) removal kinetics. *Arab. J. Chem.* doi:10.1016/j.arabjc.2016.04.005
- Lopičić, Z.R., Stojanović, M.D., Kaluderović Radoičić, T.S., Milojković, J. V., Petrović,

- M.S., Mihajlović, M.L., Kijevčanin, M.L.J., 2017. Optimization of the process of Cu(II) sorption by mechanically treated *Prunus persica* L. - Contribution to sustainability in food processing industry. *J. Clean. Prod.* 156, 95–105. doi:10.1016/j.jclepro.2017.04.041
- Low, M.J.D., 1960. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chem. Rev.* 60, 267–312.
- Low, K.S., Lee, C.K., Mak, S.M., 2004. Sorption of copper and lead by citric acid modified wood. *Wood Sci. Technol.* 38, 629–640. doi:10.1007/s00226-003-0201-9
- Luo, F., Liu, Y., Li, X., Xuan, Z., Ma, J., 2006. Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae *Laminaria japonica*. *Chemosphere* 64, 1122–1127. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.11.076
- Mani, S., Sokhansanj, S., Bi, X., Turhollow, A., 2006. Economics of producing fuel pellets from biomass. *Appl. Eng. Agric.* 22, 421–426. doi:10.13031/2013.20447
- Marković, S., Stanković, A., Lopičić, Z., Lazarević, S., Stojanović, M., Uskoković, D., 2015. Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 716–724. doi:10.1016/j.jece.2015.04.002
- Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Pérez, A., Calero, M., 2013. Development and Characterization of Biosorbents To Remove Heavy Metals from Aqueous Solutions by Chemical Treatment of Olive Stone. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 10809–10819.
- Martín-Lara, M.A., Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Tenorio, G., 2009. Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochem. Eng. J.* 44, 151–159. doi:10.1016/j.bej.2008.11.012



- Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Zamora, M.C., Calero, M., 2017. Kinetic modelling of torrefaction of olive tree pruning 113, *App. Therm. Eng.* 1410–1418. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.11.147
- Meitei, M.D., Prasad, M.N.V., 2014. Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Ecol. Eng.* 71, 308–317. doi:10.1016/j.ecoleng.2014.07.036
- Memon, G.Z., Bhangar, M.I., Akhtar, M., 2009. Peach-nut Shells-An Effective and Low Cost Adsorbent for the Removal of Endosulfan from Aqueous Solutions. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* 10, 14–18.
- Menon, V., Rao, M., 2012. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Prog. Energy Combust. Sci.* 38, 522–550. doi:10.1016/j.pecs.2012.02.002
- Milićević, S., 2015. Adsorpcija jona bakra iz rudničkih otpadnih voda na različitim mineralnim adsorbentima. Doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet. Univerzitet u Beogradu.
- Milne, T.A., Brennan, A.H., Glenn, B.H., 1990. Sourcebook of methods of analysis for biomass and biomass conversion processes. Elsevier Applied Science.
- Milojković, J., 2015. Biosorpcija odabranih teških metala kompostom *myriophyllum spicatum*. Doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet. Univerzitet u Beogradu.
- Milojković, J., Pezo, L., Stojanović, M., Mihajlović, M., Lopičić, Z., Petrović, J., Stanojević, M., Kragović, M., 2016. Selected heavy metal biosorption by compost of *Myriophyllum spicatum*—A chemometric approach. *Ecol. Eng.* 93, 112–119. doi:10.1016/j.ecoleng.2016.05.012

- Milonjić, S.K., Ruvarac, A.L., Sušić, M.V., 1975. The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. *Termochimica Acta* 11, 261–266.
- Milonjić, S.K., 2007. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J. Serbian Chem. Soc.* 72, 1363–1367. doi:10.2298/JSC0712363M
- Mitić, D.L.D., 2012. Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*. Doktorska disertacija. Prirodno-matematički fakultet. Univerzitet u Nišu
- Momčilović, M., 2012. Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih procesa pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljevima dobijenih hemijsko-termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora. Doktorska disertacija. Prirodno-matematički fakultet. Univerzitet u Nišu.
- Murray, P., White, J., 1955. Kinetics of clay dehydration. Part IV. Interpretation of the differential thermal analysis of the clay minerals. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 54, 204–237.
- Nadeem, R., Ali, M., Hussain, M., Saeed, R., Iqbal, T., Ashraf, M., Mehmood, T., 2015. Efficacy of physically pretreated *Mangifera indica* biomass for Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> sequestration. *J. Saudi Chem. Soc.* 19, 23–35. doi:10.1016/j.jscs.2011.12.013
- Narodna Skupština, 2014.  
[http://www.parlament.gov.rs/upload/archive/files/lat/pdf/akta\\_procedura/2014/113-14Lat.pdf](http://www.parlament.gov.rs/upload/archive/files/lat/pdf/akta_procedura/2014/113-14Lat.pdf) (posećeno 1.1.16).
- Nasiruddin Khan, M., Farooq Wahab, M., 2007. Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 141, 237–244. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.119
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van Der Meeren, P., Verstraete, W., 2003. Removal of

- PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere* 53, 655–665. doi:10.1016/S0045-6535(03)00517-4
- O’Connell, D.W., Birkinshaw, C., O’Dwyer, T.F., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 6709–6724. doi:10.1016/j.biortech.2008.01.036
- Ofomaja, A.E., Ho, Y.S., 2008. Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresour. Technol.* 99, 5411–5417.
- Ofomaja, A.E., 2010. Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto *mansonia* wood sawdust. *Bioresour. Technol.* 101, 5868–5876. doi:10.1016/j.biortech.2010.03.033
- Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., 2011. Biosorption of copper from aqueous solution by chemically activated pine cone: A kinetic study. *Chem. Eng. J.* 175, 260–270. doi:10.1016/j.cej.2011.09.103
- Ogada, T., Werther, J., 1996. Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed: Release and combustion of the volatiles. *Fuel* 75, 617–626.
- Ozacar, M., Sengil, I.A., 2005. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresour. Technol.* 96, 791–795. doi:10.1016/j.biortech.2004.07.011
- Ozacar, M., Ayhan Sengil I., Turkmenler. H. 2008. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto *valonia* tannin resin. *Chem. Eng. J.* 143, 32–42. doi:10.1016/j.cej.2007.12.005
- Özçimen, D., Ersoy-Merçboyu, A., 2010. Adsorption of Copper (II) Ions onto Hazelnut Shell and Apricot Stone Activated Carbons Adsorption Science & Technology. *Adsorpt. Sci. Technol.* 28, 327–340. doi:10.1260/0263-6174.28.4.327

- Parikh, J., Channiwala, S.A., Ghosal, G.K., 2005. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*. doi:10.1016/j.fuel.2004.10.010
- Parlayici-Karatas, S., Pehlivan, E., 2012. Removal of hexavalent chromium using modified pistachio shell. *Adv. Environ. Res.* 1, 167–179. doi: 10.12989/aer.2012.1.2.167
- Pehlivan, E., Altun, T., Parlayici, S., 2009. Utilization of barley straws as biosorbents for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions. *J. Hazard. Mater.* 164, 982–986. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.115
- Pelentir, N., Block, J.M., Monteiro Fritz, A.R., Reginatto, V., Amante, E.R., 2011. Production and chemical characterization of peach (*Prunus persica*) kernel flour. *J. Food Process Eng.* 34, 1253–1265. doi:10.1111/j.1745-4530.2009.00519.x
- Perez Marin, A.B., Aguilar, M.I., Meseguer, V.F., Ortuno, J.F., Saez, J., Lorens, M., 2009. Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies. *Chem. Eng. J.* 155, 199–206.
- Peterson, J.D., Vyazovkin, S., Wight, C.A., 2001. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). *Macromol. Chem. Phys.* 202, 775–784. doi:10.1002/1521-3935(20010301)202
- Petrović, J.T., Stojanović, M.D., Milojković, J. V., Petrović, M.S., Šoštarić, T.D., Laušević, M.D., Mihajlović, M.L., 2016. Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solution. *J. Environ. Manage.* 182, 292–300. doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.081
- Poletto, M., Dettenborn, J., Pistor, V., Zeni, M., Zattera, A.J., 2010. Materials Produced from Plant Biomass . Part I□: Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood. *Mater. Res.* 13, 375–379. doi:10.1590/S1516-14392010000300016
- Poletto, M., Zattera, A.J., Santana, M.C.R., 2012. Structural differences between wood

- species: evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 126, 336–343.
- Popescu, M.C., Lisa, G., Sakata, Y., 2009. Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *J. Mol. Struct.* 988, 65–72.
- Rahman, M.S., Islam, M.R., 2009. Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust. *Chem. Eng. J.* 149, 273–280. doi:10.1016/j.cej.2008.11.029
- Rahman, S.H.A., Choudhury, J.P., Ahmad, A.L., 2006. Production of xylose from oil palm empty fruit bunch fiber using sulfuric acid. *Biochem. Eng. J.* 30, 97–103. doi:10.1016/j.bej.2006.02.009
- Rashed, M.N., 2006. Fruit stones from industrial waste for the removal of lead ions from polluted water. *Environ. Monit. Assess.* 119, 31–41. doi:10.1007/s10661-005-9002-y
- Reichenberg, D., 1953. Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 589–598.
- Republički zavod za statistiku, 2017. <http://webrzs.stat.gov.rs/> (accessed 1.17.17).
- Romero-González, J., Peralta-Videa, J.R., Rodríguez, E., Ramirez, S.L., Gardea-Torresdey, J.L., 2005. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto Agave lechuguilla biomass. *J. Chem. Thermodyn.* 37, 343–347. doi:10.1016/j.jct.2004.09.013
- Ronda, A., Calero, M., Blázquez, G., Pérez, A., Martín-Lara, M.A., 2015a. Optimization of the use of a biosorbent to remove heavy metals: Regeneration and reuse of exhausted biosorbent. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 51, 109–118. doi:10.1016/j.jtice.2015.01.016

- Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Calero, M., Blázquez, G., 2015b. Complete use of an agricultural waste: application of untreated and chemically treated olive stone as biosorbent of lead ions and reuse as fuel. *Chem. Eng. Res. Des.* 104, 740–751. doi:10.1016/j.cherd.2015.10.021
- Ronda, A., Della Zassa, M., Martín-Lara, M.A., Calero, M., Canu, P., 2016. Combustion of a Pb ( II ) -loaded olive tree pruning used as biosorbent. *J. Hazard. Mater.* 308, 285–293. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.01.045
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., 1999. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications.* Academic press, London.
- Said, A.A., Hassan, R.M., 1993. Thermal decomposition of some divalent metal alginate gel compounds. *Polym. Deg. Stab.*,39, 393–397.
- Salvestrini, S., Leone, V., Iovino, P., Canzano, S., Capasso, S., 2014. Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. *J. Chem. Thermodyn.* 68, 310–316. doi:10.1016/j.jct.2013.09.013
- Savova, D., Apak, E., Ekinci, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V., 2001. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy* 21, 133–142. doi:10.1016/S0961-9534(01)00027-7
- Selatnia, A., Bakhti, M.Z., Madani, A., Kertous, L., Mansouri, Y., 2004. Biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Hydrometallurgy* 75, 11–24. doi:10.1016/j.hydromet.2004.06.005
- Shao, X., Wang, L., Li, M., Jia, D., 2012. Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of aluminum diisobutylphosphinate. *Thermochim. Acta* 547, 70–75. doi:10.1016/j.tca.2012.08.012
- Sheng, C., Azevedo, J.L.T., 2005. Estimating the higher heating value of biomass fuels

- from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy* 28, 499–507. doi:10.1016/j.biombioe.2004.11.008
- Silva, G.G.D., Guilbert, S., Rouau, X., 2011. Successive centrifugal grinding and sieving of wheat straw. *Powder Technol.* 208, 266–270. doi:10.1016/j.powtec.2010.08.015
- Singh, K.K., Rastogi, R., Hasan, S.H., 2005. Removal of Cr ( VI ) from wastewater using rice bran. *J. Colloid Interface Sci.* 290, 61–68. doi:10.1016/j.jcis.2005.04.011
- Singh, R.P., Kumari, K., Saxena, S.K., 1987. Adsorption thermodynamics of carbofuran on acid and base saturated soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 13, 253–260. doi:10.1016/0147-6513(87)90013-3
- Sips, R., 1948. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16, 490 – 495.
- Slopiecka, K., Bartocci, P., Fantozzi, F., 2012. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Appl. Energy* 97, 491–497. doi:10.1016/j.apenergy.2011.12.056
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., 2006. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *J. Hazard. Mater.* 134, 257–267.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., 2007. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chem. Eng. J.* 132, 267–278. doi:10.1016/j.cej.2007.01.007
- Stojanović, Z., Marković, S., Uskoković, D., 2010. Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti. *Novi Mater.* 19, 1–15.
- Šćiban, M., Radetić, B., Kevrešan, Ž., Klačnja, M., 2007. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresour. Technol.* 98, 402–409.

doi:10.1016/j.biortech.2005.12.014

Šerbula, S., Stanković, V., Živković, D., Kamberović, Ž., Gorgievski, M., Kalinović, T., 2016. Characteristics of Wastewater Streams Within the Bor Copper Mine and Their Influence on Pollution of the Timok River, Serbia. *Mine Water Environ.* 35, 480-485  
doi:10.1007/s10230-016-0392-6

Šljivić-Ivanović, M., 2012. Istraživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II)-jona neorganskim sorbentima. Doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet. Univerzitet u Beogradu.

Šoštarić, T.D., 2016. Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora biosorbentom na bazi koštica kajsija kao otpadne biomase. Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet. Univerzitet u Beogradu.

Šumar-Ristović, M., 2012. Termička stabilnost, mehanizam i kinetika razgradnje kompleksa kobalta(II), cinka(II) i kadmijuma(II) sa n-benziloksikarbonilglicinom. Doktorska disertacija. Hemijski fakultet. Univerzitet u Beogradu.

Tasar, S., Kaya, F., Ozer, A., 2014. Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1018–1026. doi:10.1016/j.jece.2014.03.015

Ten Hulscher, T.E.M., Cornelissen, G., 1996. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants - A review. *Chemosphere* 32, 609–626. doi:10.1016/0045-6535(95)00345-2

Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B.K., 2005. Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*. *Biochem. Eng. J.* 23, 185–192. doi:10.1016/j.bej.2005.01.011

Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., Khosravi, A., 2013. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on



- grapefruit peel. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44, 294–302. doi:10.1016/j.jtice.2012.11.001
- Toth, J., 1971. State equations of the solid gas interface layer. *Acta. Chem. Acad. Hung.* 69, 311–317.
- Tran, H.N., You, S.-J., Chao, H.-P., 2016. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 2671–2682. doi:10.1016/j.jece.2016.05.009
- Urano, K., Tachikawa, H., 1991. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. II. Adsorption rates and breakthrough curves. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1897–1899. doi:10.1021/ie00056a033
- Vaghetti, J.C.P., Lima, E.C., Royer, B., da Cunha, B.M., Cardoso, N.F., Brasil, J.L., Dias, S.L.P., 2009. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 162, 270–280. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.039
- Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., 2011. Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite. *Thermochim. Acta* 526, 192–199. doi:10.1016/j.tca.2011.09.021
- Vásquez-Villanueva, R., Marina, M.L., García, M.C., 2015. Revalorization of a peach (*Prunus persica* (L.) Batsch) byproduct: Extraction and characterization of ACE-inhibitory peptides from peach stones. *J. Funct. Foods* 18, 137–146. doi:10.1016/j.jff.2015.06.056
- Velazquez-Jimenez, L.H., Pavlick, A., Rangel-Mendez, J.R., 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. doi:10.1016/j.indcrop.2012.06.049

- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M., 2006. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresour. Technol.* 97, 1411–1419. doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.001
- Volesky, B., 2007. Biosorption and me. *Water Res.* 41, 4017–4029. doi:10.1016/j.watres.2007.05.062
- Vučurović, B., Rajaković, Lj. Rajković, M., 1994. *Analitička hemija kvalitativna hemijska analiza*. Grifon, Beograd.
- Vyazovkin, S.V., Lesnikovich, A.I., 1990. An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes. Part 1. Methods employing a series of thermoanalytical curves. *Thermochim. Acta* 165, 273–280. doi:10.1016/0040-6031(90)80227-P
- Vyazovkin, S., Wight, C.A., 1999. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochim. Acta* 340, 53–68. doi:10.1016/S0040-6031(99)00253-1
- Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N., 2006. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 27, 1515–1532. doi:10.1002/marc.200600404
- Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Perez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N., 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta* 520, 1–19. doi:10.1016/j.tca.2011.03.034
- Wahab, M.A., Jellali, S., Jedidi, N., 2010. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresour. Technol.* 101, 5070–5075. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.121

- Wang, J., Chen, C., 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv.* 27, 195–226. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.11.002
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civ. Eng.* 89, 31–59.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2009. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem. Eng. J.* 150, 366–373. doi:10.1016/j.cej.2009.01.014
- Yang, J., Volesky, B., 1996. Intraparticle diffusivity of Cd ions in a new biosorbent material. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 66, 355–364. doi:10.1002/(SICI)1097-4660(199608)66:4<355::AID-JCTB519>3.0.CO;2-F
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D.H., Liang, D.T., 2006. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. *Energy and Fuels* 20, 388–393. doi:10.1021/ie1025453
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788. doi:10.1016/j.fuel.2006.12.013
- Yargıç, A.S., Yarbay Şahin, R.Z., Özbay, N., Önal, E., 2015. Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. *J. Clean. Prod.* 88, 152–159. doi:10.1016/j.jclepro.2014.05.087
- Zhao, B.X., Wang, P., Zheng, T., Chen, C.Y., Shu, J., 2006. Preparation and adsorption performance of a cellulosic-adsorbent resin for copper(II). *J. Appl. Polym. Sci.* 99, 2951–2956. doi:10.1002/app.22986
- Zhu, C.S., Wang, L.P., Chen, W. bin, 2009. Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull. *J. Hazard. Mater.* 168, 739–746.

doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.085

Zou, W., Bai, H., Gao, S., Li, K., 2013. Characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode. Korean J. Chem. Eng. 30, 111–122. doi:10.1007/s11814-012-0096-y

## **Biografija autora**

Zorica Lopičić, dipl. ing. tehn., rođena je 10. januara 1977. godine u Požarevcu, gde je i završila Osnovnu školu i Gimnaziju. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 1995, naodseku za hemijsko inženjerstvo. Diplomirala je sa ocenom 10 (deset) i prosečnom ocenom u toku studija 8,73.

Kao stipendista Vlade Republike Francuske 2004. godine upisala je francuske master studije na Univerzitetu u Parizu, *École Centrale de Paris*, i 2006. godine stekla zvanje Master inženjerstva industrijskih sistema.

Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, studijski program Inženjerstvo za zaštitu životne sredine, upisala je školske 2007/2008. godine.

Od 18.01.2002. godine zaposlena je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Centru za hemijsko inženjerstvo i zaštitu životne sredine.

Od septembra 2002. godine angažovana je na više projekata Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj. U projektnom ciklusu započetom 2011. godine, Zorica Lopičić je angažovana na projektu TR 31003 „Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane“ u okviru teme 2 „Razvoj biosorbenata na bazi otpadne biomase i mineralnih sirovina“, odakle je i proizašla ova doktorska disertacija.

Zorica Lopičić je autor/koautor 20 naučnih radova objavljenih u časopisima međunarodnog značaja, 17 radova u časopisima nacionalnog značaja kao i više desetina radova prezentovanih na međunarodnim i nacionalnim konferencijama.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Зорица Лопичић

број индекса 4029/2007

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Проучавање сорпционог и енергетског потенцијала отпадне биомасе *Prunus*

*persica* L.

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 03.07. 2017.

Zorica

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Зорица Лопичић

Број индекса 4029/2007

Студијски програм Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада Проучавање сорпционог и енергетског потенцијала  
отпадне биомасе *Prunus persica* L.

Ментор Др Мирјана Кијевчанин, редовни професор Технолошко-металуршког  
факултета, Универзитета у Београду

Потписани/а 

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, 03.07.2017.



## Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Проучавање сорпционог и енергетског потенцијала отпадне биомасе *Prunus persica* L.

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

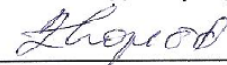
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 03. 07. 2017.

Потпис докторанда





1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.