



ORIGINALNI NAUČNI ČLANAK

Imobilisana ljuska kajsije kao bisorbent teških metala

Tatjana Šošćarić | Marija Petrović | Zorica Lopićić | Jelena Petrović | Jelena Milojković | Marija Mihajlović | Mirjana Stojanović

ITNMS, Franše d'Eperea 86, 11000
Beograd, Srbija.

Odgovorni autor:

Tatjana Šošćarić, ITNMS, Franše
d'Eperea 86, 11000 Beograd, Srbija.

Email: t.sostaric@itnms.ac.rs

ključne riječi:

Bentonit, biosorpcija, imobilizacija
koštice kajsije, Na-alginat.

Izvod

U radu je ispitana mogućnosti finalne formulacije biosorbenata na bazi koštica kajsija (*Prunus armeniaca* L.) kombinovanjem sa Na-alginatom i bentonitom u obliku granula pogodnim za primenu u realnim efluentima. U eksperimentalnom radu ispitana je uticaj granulacije biomase na biosorpcioni kapacitet prema Cu(II), Zn(II) i Pb(II). Najsitnija granulacija, koja je pokazala najbolje biosorpcione osobine imobilisana je u Na-alginatu, dok je kao vezivno sredstvo dodat bentonit, što je uticalo da se stepen uklanjanja Cu(II) i Zn(II) poveća za oko 35% i Pb(II) za oko 60%. Dobijene granule su ispitane u šaržnom sistemu na realnom uzorku. Rezultati ukazuju da se kompozitni bisorbent može uspešno koristiti u tretmanu voda kontaminiranih teškim metalima.

1. UVOD

Teški metali u životnoj sredini vode poreklo iz različitih industrija. Kako imaju visoku mobilnost u životnoj sredini i jaku tendenciju ka bioakumulaciji kroz lance ishrane, a pri tom nisu biorazgradljivi, u velikoj meri ugrožavaju živi svet [1]. Industrije koje su generatori otpadnih voda opterećenih teškim metalima, koriste različite tehnologije u svrhu njihovog prečišćavanja. Konvencionalne tehnike za uklanjanje teških metala iz vodenog rastvora su: taloženje, filtracija, jonska izmena, elektrohemijski tretman, membranska filtracija, floatacija, adsorpcija na aktivnom uglju, fotokataliza itd. [2]. Međutim, svaka od pomenutih metoda ima svoja ograničenja. Većina metoda nije dovoljno efikasna u slučajevima kada je koncentracija teških metala u otpadnim vodama niska. Takođe, ekonomski su često neisplative zbog utroška skupih hemijskih reagenasa ili zbog velikog utroška energije. Dodatno, njihovom primenom generišu se velike količine otpadnog mulja koji zahteva dalji tretman [3]. Iz tog razloga sve veći broj istraživača bazira svoja istraživanja u pravcu iznalaženja ekološki i ekonomski prihvatljivih metoda za tretman otpadnih voda [2]. U fokusu istraživanja su bioremedijacione metode jer su sa ekološkog aspekta benigne prema životnoj sredini: ekonomski su isplative i ne dovode do sekundarnog zagađenja. Među zelenim remedijacionim tehnologijama, posebno se istakla biosorpcija, dok su biosorbenti prepoznati kao ekonomske i ekološke alternative jonoizmenjivačkim smolama [4]. Prednosti biosorpcije u odnosu na najčešće primenjivane metode za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda su: niska ulaganja, značajna efikasnost (posebno kada su koncentracije polutanata u otpadnim vodama niske), lako održavanje, mogućnost regeneracije biosorbenta i mogućnost izdvajanja korisnih komponenti kao što su zlato, platina i paladijum [5].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Biomasa (KKM)

Koštice kajsija (*Prunus armeniaca* L.) poreklom su iz "Vino Župa" Aleksandrovac, Srbija. Koštice kajsija su oprane, očišćene i osušene na sobnoj temperaturi. Ljuska (endokarp) je manuelno odvojena od jezgra (semena), oprana dejonizovanom vodom i osušena na 50 °C u sušnici. Materijal je samleven u vibro mlinu (KHD Humbolt Wedag AG, Germany) i nakon mlevenja tretiran rastvorom NaOH koncentracije 1,0 mol/L u odnosu 1:20 (g/mL), 180 min na magnetnoj mešalici (IKA C-MAG HS 7) brzinom od 250 obrt/min. Nakon tretmana uzorak je ispiran dejonizovanom vodom do neutralne pH vrednosti. Dobijeni materijal je obeležen kao KKM. Nakon sušenja na 50 °C tokom 24 h, uzorak je prosejan na tri frakcije: 1,25-2,5 mm, 0,8-1,25 mm i <0,8 mm.

2.2. Priprema osnovnih i radnih rastvora

Osnovni rastvori odabranih teških metala, koncentracije 1000 mg/L, su pravljene od sledećih soli: bakar-nitrata $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$; cink-sulfata $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ i od olovo-nitrata $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Osnovni rastvori su korišćeni za pripremanje radnih rastvora odgovarajućih koncentracija. Početne pH vrednosti radnih rastvora (pH=5,0) su podešavane upotrebom rastvora HNO_3 ili KOH koncentracije 0,1 mol/L, na uređaju pH-metru (SensIon 3, Hach, SAD).

2.3. Uticaj granulacije na uklanjanje jona metala

Ispitivanje uticaja veličine čestica KKM na biosorpcioni kapacitet je rađeno na sledećim operativnim parametrima: odnosu čvrsto/tečno 2 g/L, početna koncentracija jona teških metala 100 mg/L, početna pH vrednost 5,0. Suspenzije su mešane na orbitalnom šejkeru na 250 obrt/min i na temperaturi od 298 K, tokom 120 minuta. Suspenzije su profiltrirane i filtrat je analiziran na sadržaj

ispitivanja jona metala pomoću atomskog apsorpcionog spektrofotometra (Perkin Elmer Analyst 300 - AAS).

2.4. Imobilizacija KKM u alginatu (AKKM)

Postupak imobilizacije se bazira na metodi datoj od strane istraživača Mahamadi i Zambara [6]. Odmerenih 2,0 g natrijum-alginata je rastvoreno u 100 mL dejonizovane vode i mešano 24 h na orbitalnoj mešalici na sobnoj temperaturi. Da bi se utvrdio uticaj mase KKM na biosorpcioni kapacitet, ispitane su sledeće mase biosorbenta KKM: 4,0; 6,0 i 8,0 g. Suspenzije su zatim, ukapavane u rastvor 0,1 mol/L kalcijum-hlorida (CaCl_2) u vodenom kupatilu sa hladjenjem. Odbačene su sve granule koje su bile ispunjene vazduhom i koje su plutale po površini rastvora. Granule su ostavljene 24 časa u frižideru u 2% rastvoru kalcijum-hlorida. Nakon toga su ispirane dejonizovanom vodom tokom pet ciklusa. Dobijene granule su sušene u sušnici na 50°C tokom 24 časa i označene su kao AKKM.

Fotografije granula pre i posle sušenja su snimljene korišćenjem lupe Nikon SMZ 18, kamera Nikon Digital Sight DS-Fi1c.

2.5 Eksperimenti sa KKM i bentonitom

U cilju ispitivanja uticaja bentonita na uklanjanje ispitivanih jona metala, rađeni su eksperimenti u kojima je menjan odnos bentonita i KKM. Ispitani su uzorci u kojima je bila zastupljenost bentonita 100, 75, 50, 25 i 0%. Urađena je i slepa proba. Početna koncentracija rastvora jona metala je bila 1 mmol/L, početna pH vrednost $\text{pH}=5,0$. Suspenzije su mešani na orbitalnom šejkeru na 250 obrt/min u vremenskom intervalu od 120 min i na 298 K. Suspenzije su profiltrirane i filtrat je analiziran na sadržaj ispitivanih jona metala upotrebom AAS.

2.6 Imobilizacija KKM i bentonita u alginatu (ABKKM)

Postupak dobijanja granula opisan u delu 2.4 je izmenjen, te je dodavanju biomase KKM u 2% Na-alginat, predhodilo dodavanje bentonita (poreklom iz Šipova) u odnosu 1:4 bentonit/KKM. Dobijeni biosorbent je označen ABKKM.

2.7 Eksperimenti u šaržnom sistemu

Eksperimenti uklanjanja odabranih jona metala upotrebom biosorbenata su vršeni u šaržnom sistemu na sledećim operativnim uslovima: odnos čvrsto/tečno 2g/L, početna koncentracija ispitivanih metala 1 mmol/L, početna vrednost pH rastvora 5,0, vreme kontakta 120 minuta i temperatura 298K. Eksperimenti su rađeni na orbitalnoj mešalici na 250 obrt/min.

Stepen uklanjanja je računat prema sledećoj jednačini:

$$q = (C_i - C_f) \cdot V / m \quad (1)$$

gde je:

q - stepen sorpcije jona metala (mg/g), C_i i C_f su početna i krajnja koncentracija jona metala u filtratu (mg/L), V je zapremina rastvora jona metala (L) i m je masa biosorbenta (g).

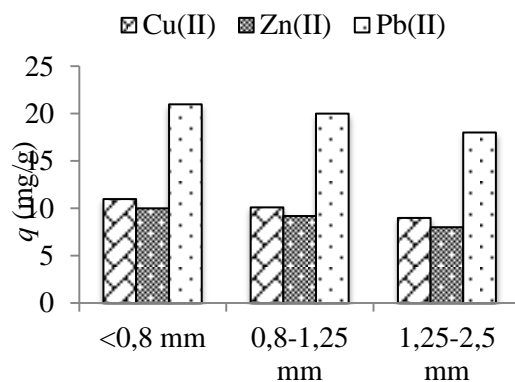
2.8 Primena biosorbenta ABKKM na realnim efluentima

Primenjivost i efikasnost biosorbenta ABKKM je ispitana na dva realna efluenta: otpadne vode iz rudarskog kombinata Trepča i otpadne vode iz pogona za uslužnu galvanizaciju. Operativni uslovi eksperimenata bili su kao i u predhodnim slučajevima: odnos čvrsto/tečno 0,5g/50 mL, vreme

kontakta 120 minuta, temperatura 298K. Suspenzije su mešane na orbitalnom šejkeru pri 250 obrt/min u vremenskom intervalu. Suspenzije su profiltrirane i filtrat je analiziran na sadržaj jona bakra i cinka, kao i na sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih jona metala (Na, K, Mg i Ca) upotrebom AAS, dok je sadržaj olova bio ispod granice detekcionog limita ove metode.

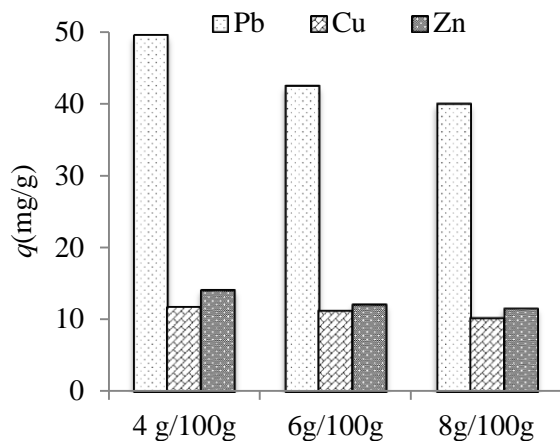
3. REZULTATI

Rezultati ispitivanja uticaja veličine čestica (1,25-2,5 mm, 0,8-1,25 mm i <0,8 mm) na biosorpcioni kapacitet biosorbenta KKM, prikazani su na slici 1.

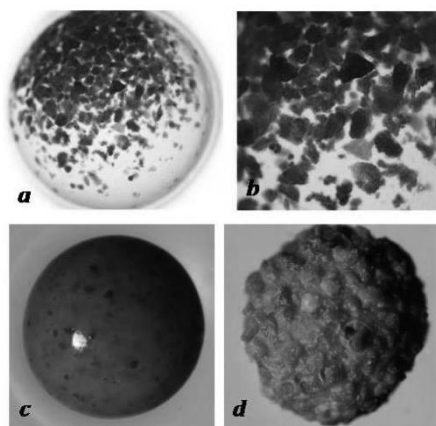


Slika 1. Uticaj granulacije na biosorpcioni kapacitet KKM

Slika 1 pokazuje da se biosorpcioni kapacitet KKM prema jonima metala povećava, kako se veličina čestica smanjuje. Kod sitnijih čestica specifična površina je veća, što povlači i veći broj aktivnih mesta odgovornih za vezivanje katjona teških metala [7,8]. Kod sitnijih čestica ne samo da je veća dostupnost aktivnim mestima na površini, već je veća dostupnost aktivnim mestima i u unutrašnjosti materijala, što dovodi do olakšane difuzije i veće efikasnosti samog procesa [8,9]. Međutim, kod primene sprasanih sorbenata u praksi, često se mogu javiti problemi koji se odnose na gubitak mase nakon regeneracije i otežanu separaciju sitnih čestica upotrebljene biomase iz tretiranog efluenta [4]. U svrhu lakše manipulacije potrebno je koristiti biosorbent veće granulacije ili imobilisati biosorbent sitnije granulacije. Pošto u slučaju biosorbenta KKM čestice veće granulacije imaju manji adsorpcioni kapacitet, imobilizacija se nameće kao bolje rešenje. Takođe, potrebno je voditi računa o tome da imobilizacija nema negativan efekat na kapacitet ispitivanog materijala prema jonima teških metala. S obzirom da je poznato da prirodni polisaharidi imaju visoki afinitet prema jonima teških metala njihova primena u svrhu imobilizacije je u poslednje vreme veoma aktuelna [6]. Iz tog razloga, ispitana je mogućnost imobilizacije biosorbenata KKM sa odabranim polimerom, Na-alginatom. Najpre je ispitano uticaj mase KKM na sorpciju ispitivanih jona i dobijeni rezultati su prikazani na slici 2. Na grafiku se uočava da alginat ima pozitivan uticaj na sorpciju ispitivanih jona teških metala, te je stoga alginat pogodan za primenu. Međutim, kada su vlažne granule proučene pod lupom (Slika 3 a,b) primećeno je da biomasa nije homogeno raspoređena unutar granula AKKM, te je prvobitni postupak imobilizacije izmenjen i u 2% Na-alginat je dodat bentonit kao vezivno sredstvo (Slika 3c,d).

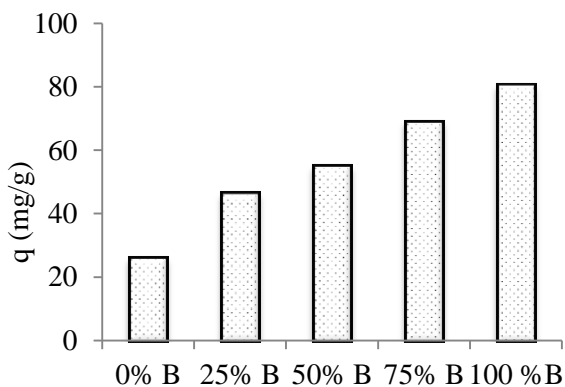


Slika 2. Uticaj mase KKM na sorpcioni kapacitet dobijenih granula AKKM

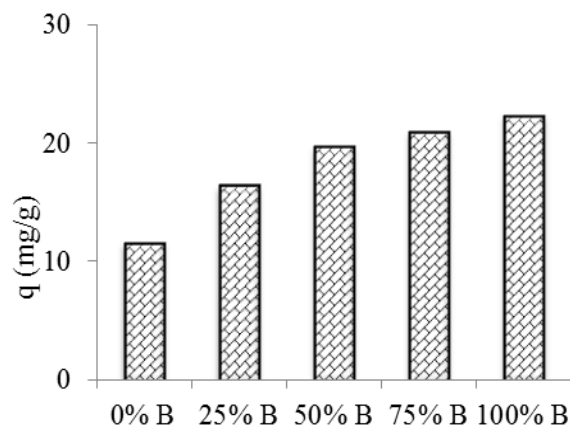


Slika 3. Dobijene granule AKKM (a i b); Granule imobilisane biomase i bentonita ABKKM pre sušenja (c) i nakon sušenja (d)

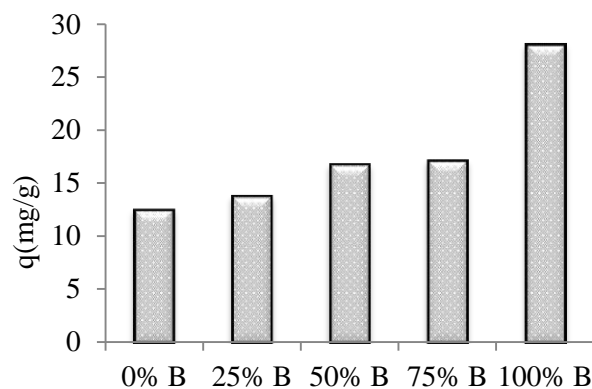
Da bi se ispitao uticaj odnosa mase bentonita i KKM na sorpciju odabranih jona teških metala, vršeni su eksperimenti gde je njihov odnos variran. Dobijeni rezultati za svaki metal ponaosob, su predstavljeni na slikama 4-6.



Slika 4. Uticaj odnosa mase bentonita i KKM na sorpcioni kapacitet prema Pb(II)



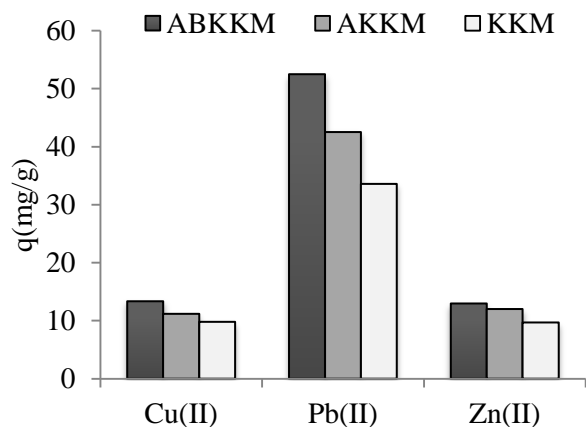
Slika 5. Uticaj odnosa mase bentonita i KKM na sorpcioni kapacitet prema Cu(II)



Slika 6. Uticaj odnosa mase bentonita i KKM na sorpcioni kapacitet prema Zn(II)

Evidentno je i da bentonit ima, kao i Na-alginat, pozitivan efekat na sorpcioni kapacitet prema ispitivanim teškim metalima.

U nastavku ispitivanja granule ABKKM su najpre, ispitane u šaržnom sistemu sa jednokomponentnim rastvorima jona teških metala. Na slici 7 su prikazane razlike u sorpcionim kapacitetima tri različita biosorbenta (KKM, AKKM i ABKKM).



Slika 7. Razlika u sorpcionom kapacitetu ABKKM, AKKM i KKM

Na Slici 7 uočava se da stepen sorpcionije ispitanih biosorbenata opadaju u sledećem nizu: ABKKM>AKKM>KKM. Stepen uklanjanja ABKKM je prema jonima cinka i bakra veći za skoro 35 %, dok je prema jonima olova veći za skoro 60 % u odnosu na KKM. U želji

da se ispituju biosorpcione osobine ABKKM i na realnim uzorcima, vršeni su eksperimenti na dva efluenta: otpadne vode iz rudarskog kombinata Trepča i otpadne vode iz pogona za uslužnu galvanizaciju. Dobijeni rezultati su predstavljeni u tabeli 1.

Tabela 1 Hemijski sastav otpadnih voda pre i posle tretmana sa ABKKM

mg/L	Zn	Mg	Ca	K	Cu	Pb
Otpadne vode iz rudarskog kombinata Trepča						
Pre	2,51	150	875	21,2	0,191	0,332
Posle	2,09	136	445	24,5	0,01	/
Otpadne vode iz pogona za uslužnu galvanizaciju						
Pre	9,0	19,2	64	21	0,251	/
Posle	3,19	13,2	50	20,6	0,03	/

Evidentan je potencijal koji upotrebljeni biosorbent ABKKM ima za prečišćavanje realnih efluenata. Očigledno je da postoji kompeticija među jonima metala što dovodi do toga da je uklanjanje metala smanjeno u odnosu na rezultate dobijene primenom u jednodimenzionalnim sistemima. Mnogo je faktora koji utiču na prvenstvo uklanjanja različitih jona iz rastvora. Vezivanje jona metala za određeni biosorbent zavisi ne samo od karakteristika biosorbenta već i od fizičko-hemijskih karakteristika samih jona metala, kao što su naelektrisanje, veličina jonskog radijusa, elektronegativnost itd. Prema Hillel-u [10] što je manji jonski radijus i veća valenca, mnogo bliže i jače se jon adsorbira. Ako se uzme u obzir da jonski radijus raste u sledećem nizu: $Mg^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > Pb^{2+}$; a da radijus hidratisanih jona opada u sledećem nizu: $Zn^{2+} > Mg^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > Pb^{2+}$ kao i da elektronegativnost raste u sledećem nizu: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$, moguće je objasniti

rezultate iz tabele 1. Iz tabele 1, uočava se najmanje uklanjanje cinka iz rastvora, pri čemu je najviše ovog metala uklonjeno iz otpadnih voda pogona za galvanizaciju, iz razloga što je koncentracija drugih jona, u ovom uzorku, bila mnogo manja. Koncentracije metala u uzorcima su određivane metodom AAS, a sadržaj olova je bio ispod granice detekcionog limita ove metode.

Slične rezultate su dobili i Vijayaraghavan i sar. [11] poredeći biosorpcioni potencijal alge *Sargassum wightii* prema jonima nikla u jednodimenzionalnom šaržnom sistemu i u realnom efluentu. Rezultati ove grupe autora su potvrdili da je kompleksna priroda realnog efluenta uticala na to da se biosorpcioni potencijal ove alge smanji, upravo zbog visoke kompeticije među jonima (Šošćarić, 2016).

ZAKLJUČAK

Predloženi modeli konverzije otpadne biomase (ljuske kajsija) u biosorbente teških metala iz vodenih sistema, doprinose zaštiti životne sredine kroz održivo upravljanje otpada. Životni ciklus nus-proizvoda je produžen (u ovom slučaju koštice kajsija) i smanjeno je korišćenje novih resursa.

LITERATURA

1. Abdolali, A., Ngo, H.H., Guo, W., Lu, S. Chen, S.S., Nguyen, N.C., Zhang, X. Wang, J., Wu, Y., (2016) A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Science of the Total Environment* 542, 603–611.
2. Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C. (2014) Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 239–259.
3. Wang, J., Chen, C. (2006) Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a Review. *Biotechnology Advances*, 24, 427–451.
4. Šošćarić, T. (2016) Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora biosorbentom na bazi koštice kajsija kao otpadne biomase. Doktorska disertacija, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu,.
5. Kratochvil D., Volesky B. (1998) Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. *Water Research*, 32, 2760–2768.
6. Mahamadi, C., Zambara, P. (2012) Adsorption of Cu(II) from Aquatic Systems using Alginate-Immobilized Water Hyacinth Beads. *European Journal of Scientific Research*, 71, 581–589.
7. Sengil I. A., Özacar, M. (2008) Biosorption of Cu(II) from aqueous solutions by mimosa tannin gel. *J. Hazard. Mater*, 157, 277–285.
8. Kostić M.M. (2014) Sintaza i karakterizacija ksantovanih biosorbenta i njihova primena za uklanjanje katjonskih polutanata iz vodenih rastvora. Doktorska disertacija, Prirodno matematički fakultet, Univerzitet u Nišu.
9. Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba T.F. (2006) Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technology* 97, 2321–2329.
10. Hillel, D. (1998) *Environmental Soil Physics*. Academic Press, San Diego, CA.
11. Vijayaraghavan K., Palanivelu, K., Velan, M. (2006) Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii*. *Process Biochemistry*, 41, 853–859.

Immobilisation of alkali treated apricot shells as a biosorbent for heavy metals removal

ABSTRACT

In this work, the design and usage of biosorbents made of apricot shells (*Prunus armeniaca* L.), Na-alginate and bentonite, for heavy metals removal from wastewaters, were investigated. The effect of particle size on the biosorption process, were investigate and the smallest fraction, was immobilized in Na-alginate. Immobilization had a positive effect on the biosorption process, but due to the inhomogeneity of the granules, bentonite was added as a binding agent. The result was increase of Cu(II) and Zn(II) removal up to 35% and Pb(II) up to 60. The composed granules were used for real effluent treatment. Obtained results indicated that this kind of composite biosorbent can be used in treatment of effluents contaminated with heavy metals pollution.

Key words: *apricot shells, bentonite, biosorption, immobilization, Na-alginate.*