

TATJANA D. ŠOŠĆARIĆ<sup>1\*</sup>, MARIJA S. PETROVIĆ<sup>1</sup>,  
JELENA T. PETROVIĆ<sup>1</sup>, JELENA V. MILOJKOVIĆ<sup>1</sup>,  
MILAN M. KRAGOVIĆ<sup>1</sup>, ČASLAV M. LAČNJEVAĆ<sup>2</sup>,  
MIRJANA D. STOJANOVIĆ<sup>1</sup>

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

Naućni rad

UDC:581.111:634.21

doi:10.5937/ZasMat1503321S



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

## Uticaĳ hemijske modifikacije na adsorpcijske karakteristike biosorbenta na bazi košćica kajsiĳa

### IZVOD

U radu je ispitana uticaja hemijske modifikacije, primenom NaOH, na strukturne promene lignoceluloznog ostatka košćica kajsiĳe (KK) i na adsorpcijski kapacitet biomaterijala prema jonima bakra. Biomaterijal pre i posle hemijskog tretmana ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i Furijeovom transformacionom infracrvenom spektroskopijom (FTIR). SEM je pokazao da nakon hemijskog tretmana struktura materijala je rapavija kao posledica uklanjanja voska, masti i ostalih nećistoća i pristupaćnija molekulima vode i jonima bakra. FTIR analiza je pokazala da pik koji se kod prirodnog materijala javlja na 1735 cm<sup>-1</sup> (ukazuje na valencionu vibraciju –C=O veze, koja potiće od karboksilnih grupa ili estra ili voskova i masti) kod modifikovanog materijala je znaćajno redukovan. Određivanjem taćke nultog potencijala utvrđeno je da je posle modifikacije došlo do promene naelektrisanja površine materijala (pH<sub>pzc</sub> kod KK je 4,9 a kod KKM je 6,0).

Kao posledica tretmana, promene koje su se dogodile uslovile su pet puta veći adsorpcijski kapacitet kod modifikovanog (10,8 mg/g) u odnosu na prirodni biomaterijal (2,5 mg/g).

**Ključne reći:** lignocelulozni materijali, košćice kajsiĳe, biosorpcija, bakar, hemijska modifikacija

### 1. UVOD

Poslednjih godina se velika pažnja posvećuje ispitivanju mogućnosti upotrebe razlićitih biomaterijala u svrhu uklanjanja teških metala biosorpcijskim procesom [1-6]. Vezivanje jona metala i njegovo uklanjanje iz otpadnih voda omogućeno je zahvaljujući hemijskom sastavu biomase, odnosno njihovim razlićitim funkcionalnim grupama [7,8]. Sa ekološkog i ekonomskog aspekta najpogodnija a samim tim i najćešće ispitivana biomasa koja se koristi u procesima biosorpcije je otpad ili nusproizvod poreklom iz razlićitih industriĳa. Eliminacija ovakvog otpada i njegova ponovna upotreba doprinosi rešavanju problema deponovanja ćime se sprećava zagaćenje ekosistemima na globalnom, regionalnom i lokalnom nivou.

Poljoprivreda je svakako jedna od grana industriĳe koja generiše veoma velike kolićine organskog otpada. Nakon ųetve ostaje velika kolićina ostataka gajenih kultura, od kojih se neki koriste za

ishranu preųivara ili njihove prostirke, ili se spaljuju u cilju dobijanja energije, dok veći deo ostaje na njivama i tamo se spaljuje [9]. Pored poljoprivrede, industriĳa za proizvodnju hrane generiše znatne kolićine organskog otpada biljnog porekla (košćice, voćne pulpe, ljuške, itd). U cilju minimizacije ove vrste otpada, moguće je izdvojiti mnoge dragocene komponente koje se mogu dalje upotrebljavati kao što su pektin, vlakna, antioskidanti i sl. Međutim, vrlo često lignocelulozni deo ćvrstog otpada ostaje u velikim kolićinama neupotrebljen. Ovakav otpad moųe da se koristi u svrhu dobijanja bioetanola ili kao stoćna hrana [10].

U poslednje vreme ovakav otpad se ispituje kao adsorbent za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda [9]. Sposobnost uklanjanja teških metala iz voda putem biosorpcije od strane lignoceluloznih biomaterijala je omogućena relativno poroznom strukturom i prisustvom razlićitih funkcionalnih grupa na njihovoj površini. Prednost lignoceluloznih materijala za tretman otpadnih voda je u tome što celuloza ima dobru hemijsku stabilnost i mehanićku ćvrstoću zbog svoje kristalne strukture (slika 1). Međutim, sa druge strane ima mali broj slobodnih hidroksilnih grupa koje bi bile na raspolaganju za adsorpciju jona metala. Hidroksilne grupe, prisutne u molekulima celuloze, su ukljućene u formiranje

Autor za korespondenciju: Tatjana Šošćarić

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

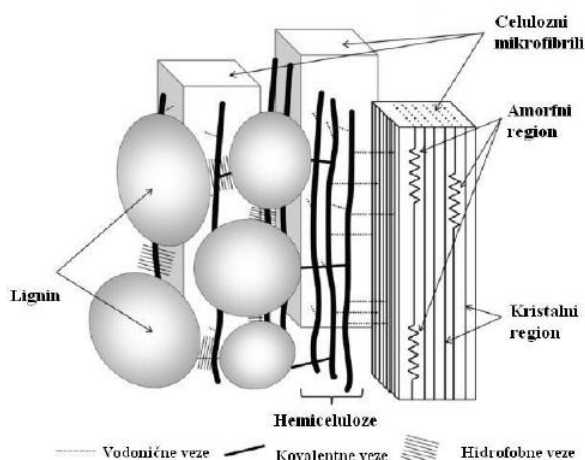
Rad primljen: 13. 04. 2015.

Rad prihvaćen: 4. 06. 2015.

Rad je dostupan na sajtu: [www.idk.org.rs/casopis](http://www.idk.org.rs/casopis)

velikog broja intermolekulskih i intramolekulskih vodoničnih veza, i dovode do različitih uređenja kristalne strukture celuloze. Neki regioni mikrofibrila imaju visoku kristalnost, dok su drugi amorfne strukture [11,12].

Velika količina hidroksilnih grupa u celulozi stvara privlačne sile, obezbeđujući dobra mehanička svojstva [13,14]. Takođe, i lignin po strukturi ima veliki potencijal za formiranje vodoničnih veza jer uključuje fenolne i alkoholne hidroksilne grupe, koje mogu da budu donori ili akceptori [15]. U molekulu lignina su prisutne i karbonilne i metoksi grupe, koje takođe mogu da daju svoj doprinos u formiranju vodoničnih veza sa polisaharidima [16].



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

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

U cilju prevazilaženja ovih nepogodnosti i poboljšanja adsorpcionih karakteristika, poželjno je pribеći nekom od predtretmana, bilo da je u pitanju fizička, hemijska ili fizičko-hemijska modifikacija. Modifikacijom biomase taj problem se rešava u vrlo zadovoljavajućoj meri, što donekle može da opravda troškove ovakvog predtretmana, zato što se izluživanje organskih materija iz lignoceluloznih materijala tokom procesa adsorpcije evidentno i značajno smanjuje [9]. Takođe, modifikacije biomase, sa ciljem hemijske, strukturne i morfološke promene materijala doprinose u isto vreme i povećanju efikasnosti sorpcije polutanata.

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

benata i povećanja biosorpcionog kapaciteta prema jonima metala različitim predtretmanima. Fizički tretmani se mogu vršiti zagrevanjem, kuvanjem, zamrzavanjem, sušenjem i ultrazvučnom i mehano-hemijskom aktivacijom, dok se hemijski tretmani mogu vršiti sa različitim mineralnim ili organskim kiselinama, bazama, organskim jedinjenjima i oksidacionim agensima (na pr. NaOH, CaO, CaCl<sub>2</sub>, limunska kiselina, formaldehid, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EDTA, metanol i td.) [18,19]. Predtretmanom se menja površina biosorbenta bilo uklanjanjem, maskiranjem funkcionalnih grupa ili povećanjem broja aktivnih mesta [20].

U ovom radu ispitivana je efikasnost hemijski modifikovane koštice kajsija, kao lignoceluloznog otpada iz industrije za preradu voća, na adsorpciju jona bakra iz vodenih sistema. Prema podacima Republičkog zavoda za statistiku ukupni prinosa koštičavog voća u 2014 godini na teritoriji Srbije iznosio je: 401452 t šljiva, 20008 t trešanja, 93905 t višanja, 29655 t kajsija i 91348 t bresaka [21]. Ako se uzme u obzir da je prosečni udeo koštica u plodu kajsija 6.3%, lako je izračunati da samo ovo voće generiše 1868 t otpada godišnje [22]. Pošto trenutno ne postoji sistematizovano prikupljanje i korišćenje ovakve vrste otpada, već se na najčešće odlaže na deponije ili se spaljuje, neophodno je primeniti racionalno i održivo upravljanje ovakvim otpadom, da bi se na taj način otpad uklonio sa deponija i dobio upotrebnu vrednost. Pregledom literaturnih podataka koštice kajsija kao adsorbent za uklanjanje različitih vrsta polutanata, korišćene su isključivo u formi aktivnog uglja [2,4].

## 2. MATERIJAL I METODE

### Priprema biosorbenta

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

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

### Karakterizacija biosorbenata

Za ispitivanje karakteristika površine biosorbenta korišćena je metoda skenirajuće elektronske

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

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

Tačka nultog naelektrisanja prirodnog i modifikovanog materijala,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  određena je po metodi koja je opisana u literaturi [23]. Eksperimenti su rađeni u tri serije sa tri jonske jaćine: 0,1, 0,01 i 0,001  $\text{mol/dm}^3$   $\text{KNO}_3$ . U deset ćaša odmereno je 50  $\text{cm}^3$  rastvora  $\text{KNO}_3$  svake od koncentracija. Početne pH vrednosti ( $\text{pH}_i$ ) su podešavane dodavanjem 0,1  $\text{mol/dm}^3$  rastvora KOH i/ili 0,1  $\text{mol/dm}^3$  rastvora  $\text{HNO}_3$ , tako da vrednosti budu u opsegu od 2 do 11. U svaku ćašu je dodata ista kolićina uzorka (0,1g) da bi potom uzorci bili stavljeni na orbitalnu mešalicu. Nakon 24 ćasa mešanja rastvori su profiltrirani i merena je krajnja pH vrednost ( $\text{pH}_f$ ). Tačka nultog naelektrisanje uzoraka je određena na osnovu položaja platoa na dijagramu zavisnosti  $\text{pH}_f=f(\text{pH}_i)$ .

#### Priprema radnog rastvora

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

#### Biosorpcijski eksperiment

Biosorpcijski eksperimenti su rađeni u šaržnom sistemu. U 50  $\text{cm}^3$  rastvora sa jonima bakra početne koncentracije 60 mg/L, dodat je biosorbent koncentracije 2 g/L, i suspenzija je mešana na orbitalnoj mešalici (Heidolph, Unimax), brzinom od 250 rpm na sobnoj temperaturi.

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

Razdvajanje biosorbenta od sorbata vršeno je filtriranjem. Koncentracija jona bakra u proćeđenom rastvoru određivana je metodom Atomske adsorpcijske spektrometrije (model AAS Analyst 300, Perkin Elmer).

Adsorbovana kolićina jona bakra na biosorbentu (biosorpcijski kapacitet),  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) izraćunata je prema jednaćini (1):

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

Gde  $V$  predstavlja zapreminu rastvora sorbata (L),  $m$  masu biosorbenta (g), a  $C_i$  i  $C_f$  koncentracije sorbata na početku i na kraju procesa biosorpcije ( $\text{mg/L}$ ).

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

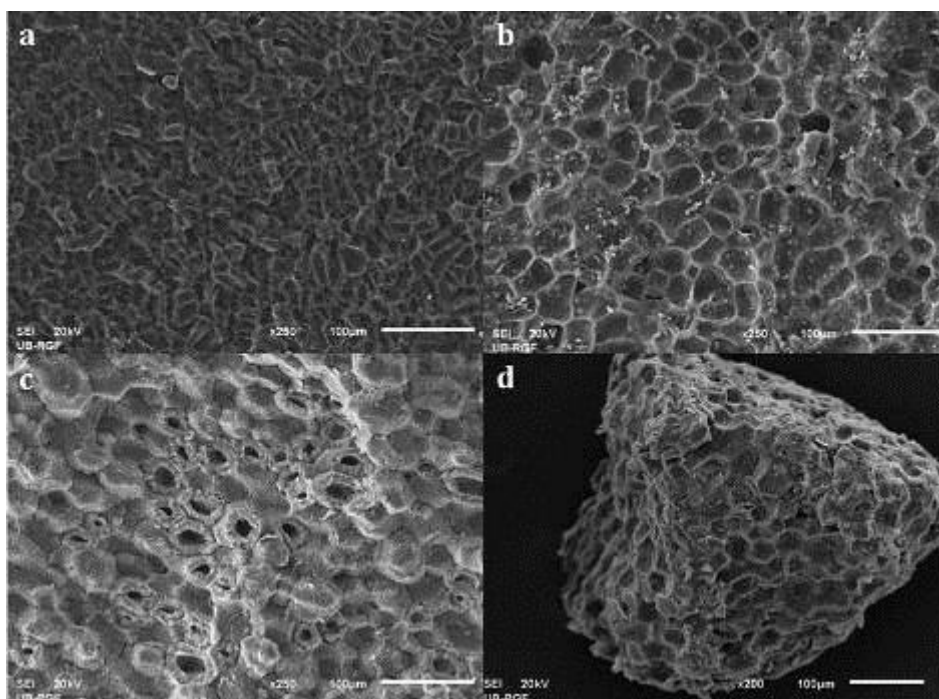
Lignocelulozni deo košćica kajsije (endokarp) je vrlo složene strukture i vrlo dobro je prilagođen funkciji koju vrši. Njegova ćvrstina koja potiće od lignocelulozne graće pruža dobru zašćitu semenu od nepovoljnih faktora spoljašnje sredine.

Uoćljive su razlike u morfologiji unutrašnjeg glatkog i sjajnog sloja koji sadrži voskove i masti (slika 2-a), spoljašnjeg rapavijeg sloja (slika 2-b) i dela izmeću ova dva sloja (slika 2-c). Endokarp u celosti karakteriše porozna struktura, sa makroporama velićine oko 1  $\mu\text{m}$ , što je potvrćeno u ranijim istraživanjima [24]. Prisustvo pora olakšava unutrašnju difuziju jona metala iz vodenih rastvora, u ovom slućaju jona bakra [25]. Mećutim, prisustvo nećistoća, kao i rigidna struktura lignoceluloznog materijala moće da ometa sorpciju maskirajući aktivna mesta na površini materijala.

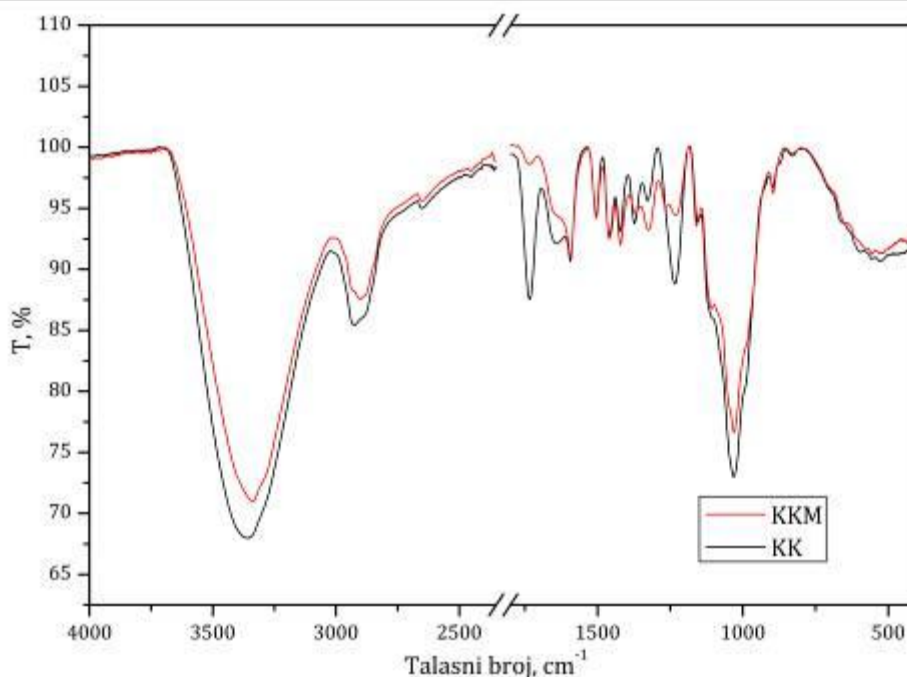
Nakon hemijskog tretmana struktura materijala je rapavija kao posledica uklanjanja voska, masti i ostalih nećistoća i samim tim postaje pristupaćnija molekulima vode i jonima bakra (slika 2-d).

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

Na slici 3 uoćava se mnoštvo adsorpcijskih traka koje pokazuju kompleksnu hemijsku strukturu ovog biološkog materijala. Široka intenzivna traka u rasponu od 3200 do 3600  $\text{cm}^{-1}$  pripada valencionoj vibraciji O-H grupe, koja potiće od alkoholnih, fenolnih i karboksilnih funkcionalnih grupa prisutnih u sastavu celuloze i lignina [26]. Pikovi na 2931 (KK) ili 2899  $\text{cm}^{-1}$  (KKM) ukazuje na simetrićnu ili asimetrićnu -C-H valencionu vibraciju alifatićnih kiselina [27]. Kod nemoćifikovane biomase (KK) pik registrovan na talasnom broju 1735  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na valencionu vibraciju -C=O veze, koja potiće od karboksilnih grupa ili estra ili voskova i masti [27]. Trake koje se javljaju na 1592, 1504 i 1456  $\text{cm}^{-1}$  se javljaju usled pojave C=C veze u aromatićnom prstenu lignina [27-29]. Pikovi na 1421 i 1372  $\text{cm}^{-1}$  mogu se pripisati -C-H asimetrićnoj i simetrićnoj valencionoj vibraciji, resepektivno [30]. Pik na 1030  $\text{cm}^{-1}$  se moće povezati sa postojanjem valencione vibracije -C-O iz alkohola ili karbonskih kiselina [27].



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



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

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

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



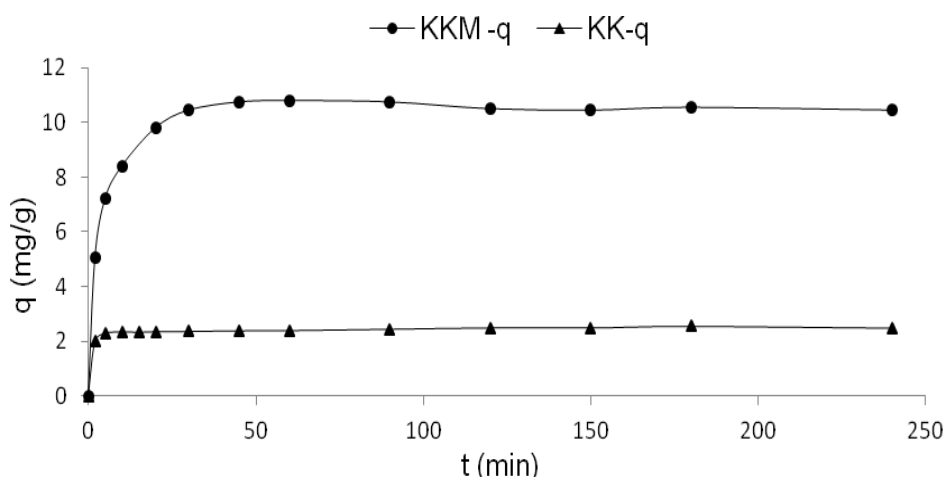
Reakcija ukazuje na to da je došlo do redukcije  $-OH$  grupa na površini biomaterijala, što je potvrđeno smanjenjem intenziteta široke traka u regionu oko  $3400\text{ cm}^{-1}$  na FTIR-ATR spektru.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

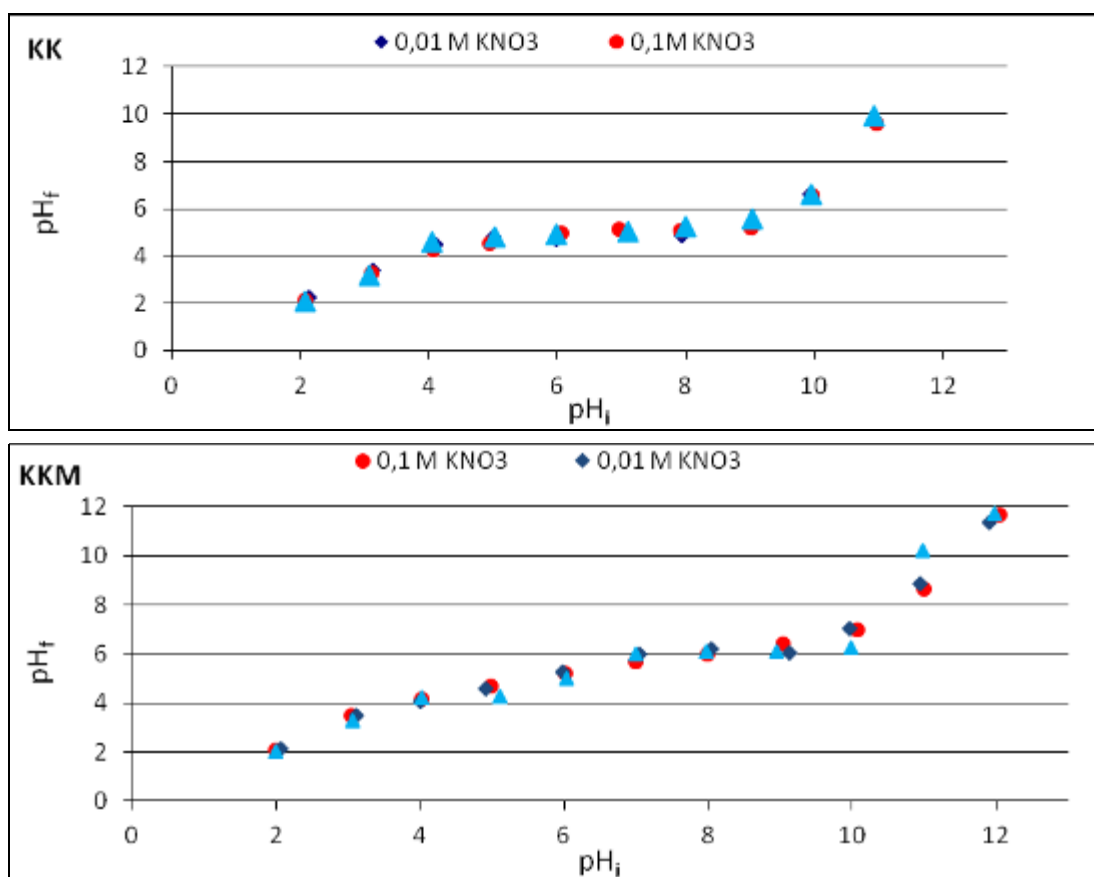
Sa slike 6 se vidi da je pH vrednost potencijala nultog naelektrisanja kod KK=4,9 i za KKM=6,0. Ispod ovih vrednosti biosorbenti će biti pozitivno

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

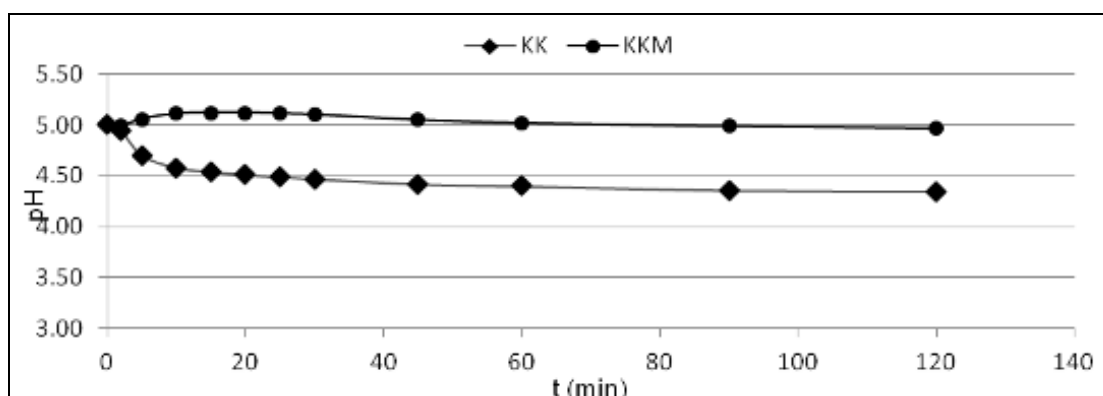
Iako je vrednost tačke nultog naelektrisanja za modifikovani materijal visoka, KKM pokazuje značajnu sorpcionu aktivnost prema bakru i na nižim vrednostima pH, gde bi se očekivao slabiji afinitet prema katjonima zbog ukupnog pozitivnog naelek-

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

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



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



Slika 6 - Promena pH vrednosti sorbata tokom procesa biosorpcije

U ranijim istraživanjima utvrđeno je da na sorpcioni kapacitet utiče početna pH vrednost rastvora i da je optimalna početna pH vrednost rastvora 5.0 [40]. Tokom procesa biosorpcije, menja se pH vrednost vodenog rastvora kao posledica kontakta različitih funkcionalnih grupa na površini biomaterijala sa sorbatom (slika 6). Kod KK pH vrednost rastvora pada u prvih 30 minuta, sa početne vrednosti na 4,36 dok u slučaju KKM pH vrednost gotovo da se ne menja. Kod KK, pH vrednost pada ispod tačke nultog naelektrisanja ( $4,9 \pm 0,1$ ), što utiče na smanjenje afiniteta prema jonima bakra a potvrđeno je veoma niskim adsorpcionim kapacitetom (2,5 mg/g).

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

#### 4. ZAKLJUČAK

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

#### Acknowledgments

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

#### 5. LITERATURA

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

- copper ions from aqueous solution. *Food Chem* 135, 2229-2234.
- [21] Republićki zavod za statistiku Republike Srbije (2014) <http://webzrzs.stat.gov.rs/>.
- [22] D.P.Milatović, D.B.Đurović, G.N.Zec (2013) Fenološke osobine, rodnost i kvalitēt ploda novih čeških sorti kajsiĳa na podrućju Beograda, *J Agr Sci* 58, 167-176
- [23] S.K.Milonjić, A.Ruvarac, M.Šušić (1975) The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solution, *Termochimica Acta* 11261-266.
- [24] M.Petrović, T.Šošćarić, L.Pezo, S.Stanković, Č.Laćnjevac, J.Milojković, M.Stojanović (2014). Usefulness of ANN-based model for copper removal from aqueous solutions using agro industrial waste materials, *CI&CEQ*, DOI:10.2298/CICEQ140510023P
- [25] Z.Lopićić, J.Milojković, T.Šošćarić, M.Petrović, M.Mihajlović, Č.Laćnjevac, M.Stojanović (2013) Uticaĳ pH vrednosti na biosorpciju jona bakra otpadnom lignoceluloznom masom košćice breskve, *Hem Ind*, 67, 1007-1015.
- [26] M.Iqbal, A.Saeed, S.I.Zafar (2009) FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> removal by mango peel waste, *J Hazard Mater*, 164, 161-171.
- [27] E.Pehlivan, T.Altun, S.Cetin, B.M.Iqbal (2009) Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell, *J Hazard Mater*, 167, 1203-1208.
- [28] O.Faix, (1991) Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy, *Holzforchung*, 45, 21-27.
- [29] M.Martinez, N.Miralles, S.Hidalgo, N.Fiol, I.Villaescusa, J.Poch (2006) Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste, *J Hazard Mater*, 133, 203-211.
- [30] M.Poletto, V.Pistor, A.J.Zattera, (2013) Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose, In: Van de Ven T., GodboutL. (Eds) *Cellulose – Fundamental Aspects*.In *Tech*. DOI:10.5772/50452
- [31] L.D.Mitić (2012) Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, Doktorska disertacija; Prirodno-matematićki fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- [32] A.K.Mohanty, M.A.Khan, G.Hinrichsen (2000) Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites, *Compos Sci Technol* 60, 1115–24.
- [33] M.S.Sreekala, S.Thomas (2003) Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres, *Compos Sci Technol*, 63, 861–9.
- [34] P.S.Shishir, D.Chundawat, B. Venkatesh, B. Dale (2007) Effect of Particle Size Based Separation of Milled Corn Stover on AFEX Pretreatment and Enzymatic Digestibility, *Biotechnol Bioeng* 96, 219–231.
- [35] J.Vadiveloo, B.Nurfariza, J.G.Fadel (2009) Nutritional improvement of rice husks. *Anim Feed Sci Tech*, 151, 299–305.
- [36] J.Siroky, R.S.Blackburn, T.Bechtold, J.Taylor, P.White (2011) Alkali treatment of cellulose II fibres and effect on dye sorption. *Carbohydr Polym*, 84, 299–307.
- [37] B.S.Ndazi, S.Karlsson, J.V.Tesha, C.W.Nyahunwa (2007) Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. *Composites Part A: Appl Sci Manuf*, 38, 925–935.
- [38] L.Yun, S.Xing, X.Qiming, C.Haidong, Z.Huixian, G.Shixiang, (2006) "Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4-methylbenzo-15-crown", *J Hazard Mater* 137, 1149–1155.
- [39] J. Milojković, M. Mihajlović, T. Šošćarić, Z. Lopićić, M. Petrović, Č. Laćnjevac, M. Stojanović (2014) Ispitivanje efikasnosti razlićitih sorpcionih materijala za uklanjanje Cu(II) jona iz vodenog rastvora, *Zastita materijala* 55(3), 281-287.
- [40] T.Šošćarić, M.Petrović, J.Milojković, Č.Laćnjevac, A.Ćosović, M.Stanojević, M.Stojanović, (2015) Application of waste apricot stones from fruit processing industry in environmental clean-up: copper biosorption study, *Fruits*, DOI:10.1051/fruits/2015028.

## ABSTRACT

### EFFECT OF CHEMICAL TREATMENT ON ADSORPTION CHARACTERISTICS OF APRICOT STONE BIOSORBENT

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

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

*Scientific paper*

*Paper received: 13. 04. 2015*

*Paper accepted: 04. 06. 2015.*

*Paper is available on the website: [www.idk.org.rs/casopis](http://www.idk.org.rs/casopis)*