

Marija Petrović^{1*}, Tatjana Šošćarić¹, Mirjana Stojanović¹,
Jelena Petrović¹, Časlav Lačnjevac², Katarina Trivunac³,
Slavka Stanković³

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina
ITNMS, Beograd, Srbija, ²Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni
fakultet, Beograd, Srbija, ³Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-
metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:628.161.2

doi: 10.5937/ZasMat1603480P

Zastita Materijala 57 (3)
480 – 487 (2016)

Karakterizacija i primena oklaska kukuruza za biosorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenog rastvora

IZVOD

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti upotrebe oklaska kukuruza za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora. Svi biosorpcioni eksperimenti izvođeni su u šaržnom sistemu. Karakterizacija biosorbenta izvršena je termijskom analizom (DTA/TGA), metodom skenirajuće elektronske mikroskopije i energijsko-disperzivne rendgenske analize (SEM-EDX) i infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Na osnovu FTIR analize oklaska kukuruza pre i nakon uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona, ustanovljeno je da jonska izmena i hemisorpcija učestvuju u procesu biosorpcije jona metala na oklasku kukuruza. Eksperimentalni rezultati obrađeni su Lengmirovim i Frojndlihovim modelom izoterma. Maksimalni adsorpcioni kapacitet oklaska kukuruza za Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} iznosi 5,59; 2,62 i 1,23 mg/g, respektivno. Nakon ispitivanja procesa desorpcije zaključeno je da se adsorbovani joni metala na oklasku kukuruza efikasno i lako mogu ukloniti rastvorom HNO_3 . Rezultati ovog istraživanja ukazuju da se oklasak kukuruza može primeniti kao potencijalni biosorbent za uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora.

Ključne reči: oklasak kukuruza, biosorpcija, teški metali, karakterizacija, desorpcija.

1. UVOD

Intenzivni tehnološki i industrijski razvoj doveli su do sve većeg zagađenja voda. Najveći izvori zagađenja su metaloprerađivačka industrija, sagorevanje fosilnih goriva, korišćenje veštačkih đubriva i pesticida u poljoprivredi [1]. Ovi izvori zagađenja kontaminiraju vodu neorganskim otpadom koji sadrži visoke koncentracije teških metala. Teški metali su veoma toksični, nerazgrađivi, imaju sposobnost bioakumulacije u živim organizmima i na taj način doprinose u lanac ishrane.

Budući da teški metali mogu prouzrokovati negativne efekte na zdravlje ljudi i druge žive organizme, veoma je bitno zaštititi životnu sredinu od ovakvog vida zagađenja. Za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda najčešće se koriste različite konvencionalne metode kao što su: hemijsko taloženje, jonska izmena, membranska filtracija, flotacija, elektrohemijske metode, adsorpcija, koagulacija i flokulacija itd. Pored svojih prednosti nabrojane metode za tretman otpadnih voda imaju i niz mana kao što su visoki troškovi, upotreba hemikalija, generisanje toksičnog mulja i dr.

Budući da u poslednjih par godina veliku pažnju privlači zaštita životne sredine i održivi razvoj, istraživanja su sve više okrenuta ka ispitivanju jeftinih i lako dostupnih materijala kao potencijalnih adsorbenata. U tu svrhu kao adsorbenti se najviše koriste biološki i poljoprivredni otpad (biomasa). Zahvaljujući svom hemijskom sastavu (lignin, celuloza, hemiceluloza, proteini, lipidi) i brojnim funkcionalnim grupama (karboksilna, hidroksilna, fenolna, amido, sulfidrilna, estarska) ovi materijali su sposobni da za sebe vežu jone teških metala i na taj način ih uklone iz vode. Proces uklanjanja teških metala iz vode upotrebom biomase naziva se proces biosorpcije. Mnogi istraživači tvrde da će proces biosorpcije biti adekvatna zamena za trenutno korišćene tehnologije, posebno za tretman otpadnih voda sa niskim sadržajem teških metala [2]. Mogućnost upotrebe biomase za tretman otpadnih voda privlači veliku pažnju prvenstveno zbog svojih prednosti koje ima u odnosu na konvencionalne metode [3], kao što su:

- upotreba lako dostupne biomase koja predstavlja otpad ili nus proizvod i nalazi se u velikim količinama;
- niska cena procesa;
- efikasnost procesa;
- odsustvo hemijskog otpada;
- mogućnost regeneracije biomase.

Autor za korespondenciju: Marija Petrović

E-mail: m.petrovic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 22. 05. 2016.

Rad prihvaćen: 24. 06. 2016.

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

Na osnovu literaturnih podataka može se ustanoviti da su za proces uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora korišćeni raznovrsni materijali. Istraživanja su usmerena ka različitim lako dostupnim i jeftinim materijalima kao što su na primer: ljuske oraha, lešnika i kikirikija, opna pirinčanog zrna, koštice masline, otpad nastao nakon konzumiranja čaja i kafe, paprat kao i veliki broj drugih sličnih materijala [4-10]. U drvnjoj industriji nastaju velike količine otpada u vidu kore drveta, lišća i trnje [11-15]. Zbog njihove velike količine, lake dostupnosti i ekološkog problema koji predstavlja odlaganje ovih materijala, veliki broj istraživača je ispitivalo upravo ove materijale za ispitivanje procesa biosorpcije jona teških metala. Na osnovu literaturnih podataka vezanih za ispitivanja biomase za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora može se zaključiti da su ovi materijali veoma efikasni biosorbenti [16,17].

U ovom radu ispitana je mogućnost upotrebe oklaska kukuruza za uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora. U cilju ispitivanja strukture oklaska kukuruza izvršena je njegova karakterizacija različitim analitičkim tehnikama. Rezultati biosorpcionog eksperimenta ukazuju da ovaj materijal može biti primenjen za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora i da se iskorišćena biomasa može lako regenerisati rastvorom kiseline pri čemu se dobija koncentrat metala i rasterećena biomasa spremna za novi ciklus uklanjanja jona metala iz vodenih rastvora.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Oklasak kukuruza (OK) uzorkovan je na polju u okolini Beograda. Prikupljena biomasa je isprana u destilovanoj vodi i osušena na vazduhu nakon čega je samlevena na vibro mlinu i sušena u sušnici na temperaturi od $80^{\circ}C$. Osušena biomasa je skladištena u eksikatoru i korišćena za biosorpcione eksperimente.

Osnovni rastvori Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} (0,1 M) pripremani su rastvaranjem precizne količine soli $Pb(NO_3)_2 \times 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ i $ZnSO_4 \times 7H_2O$ (Sigma Aldrich, p.a. stepena čistoće), respektivno. Razblaživanjem osnovnih rastvora pripremani su radni rastvori. pH vrednost rastvora podešavana je na $5,0 \pm 0,1$ dodavanjem malih zapremina 0,01 M HNO_3 i/ili $NaOH$ dok je pH vrednost merena na pH metru "Senslon MM340".

Količina Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona adsorbovana na OK (biosorpcioni kapacitet), izračunata je na osnovu formule:

$$q_e = (C_0 - C_e)V / m \quad (1)$$

gde je: q_e – biosorpcioni kapacitet (mg/g);

C_0 – početna koncentracija jona metala u rastvoru (mg/L);

C_e – finalna koncentracija jona metala (mg/L);

V – zapremina metalnog rastvora (L) i

m – masa OK (g).

Biosorpcioni eksperimenti izvođeni su u šaržnom sistemu. U stakleni erlenmajer od 100 mL količina od 1,5 g OK pomešana je sa 50 mL rastvora jona metala različite koncentracije (od 10 do 200 mg/L). Uzorci su postavljeni na mehanički šejker pri čemu je vršeno njihovo mešanje tokom 120 min (250 rpm) na sobnoj temperaturi. Po završenom vremenu, uzorci su profiltrirani kroz belu filter hartiju a sadržaj Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} u filtratu određen je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) na uređaju "Perkin-Elmer, AAnalyst 300".

Desorpcioni eksperiment je takođe izvođen u šaržnom sistemu. pH vrednost rastvora metala koncentracije 1,0 mM podešena je na $5,0 \pm 0,1$. Smeša OK i rastvora metala (3 g/L) mešana je tokom 120 min na sobnoj temperaturi na mehaničkom šejkeru (250 rpm), nakon čega su rastvori profiltrirani i biomasa koja je zaostala na filter papiru isprana destilovanom vodom u cilju uklanjanja eventualno zaostalih neadsorbovanih jona metala. Ovako pripremljena biomasa je osušena, pomešana sa 0,1 M rastvorom HNO_3 (3 g/L) i mešana na mehaničkom šejkeru tokom 120 min na sobnoj temperaturi. Suspenzija je profiltrirana kroz belu filter hartiju a sadržaj desorbovanih Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u filtratu određen je metodom AAS. Efikasnost desorpcije dobijena je na osnovu sledeće formule:

$$d_E = (q_d / q_a) \cdot 100 \quad (2)$$

gde je:

d_E – efikasnost desorpcije OK (%);

q_d – količina desorbovanog metala sa OK (mg/g) i

q_a – količina adsorbovanog metala na OK (mg/g).

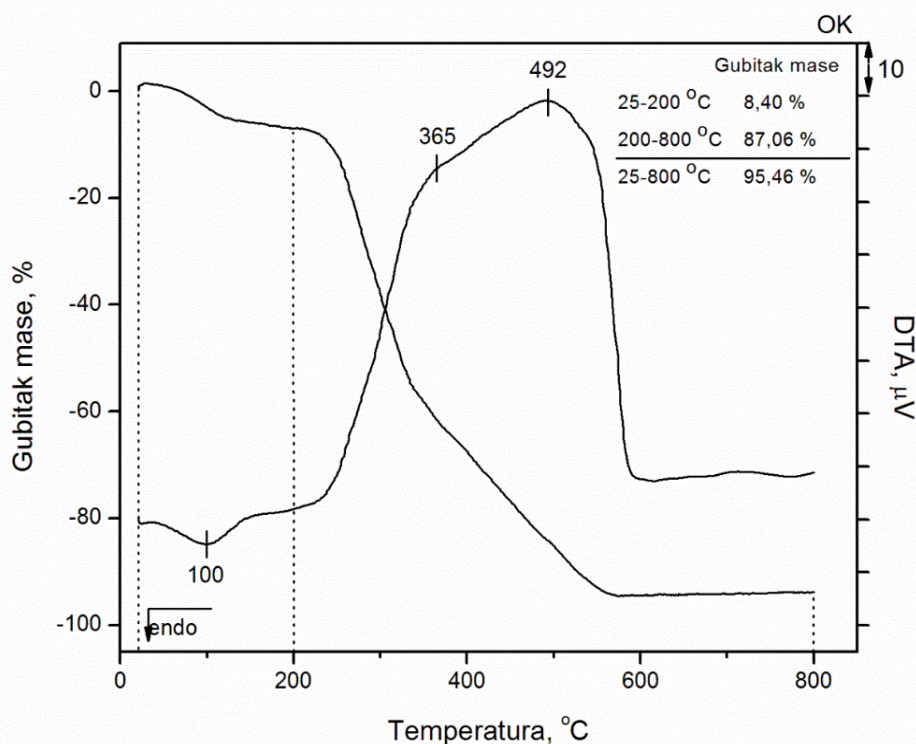
Metodom skenirajuće elektronske mikroskopije i energijsko-disperzivne rendgenske analize (SEM-EDX) ispitane su morfološke karakteristike OK. Uzorak je pripremljen neparavanjem u struji zlata nakon čega je analiza izvršena na uređaju "JEOL JSM-6610".

Metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) indentifikovane su funkcionalne grupe na OK kao i promene do kojih dolazi nakon biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona. Merenje je vršeno na instrumentu marke "Thermo Nicolet 6700 FT-IR" u intervalu talasnih dužina od 4000 do 400 cm^{-1} .

Termijskom analizom OK (TGA / DTA) na instrumentu "Netzsch STA 409 EP" ispitana je termijska stabilnost uzorka.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu rezultata TGA / DTA analize dolazi se do značajnih informacija vezanih za termijsku stabilnost i razgradnju ispitivanog materijala. Na slici 1 dat je prikaz krivih termogravimetrijske (TG) diferencijalno termijske (DTA) analize OK.



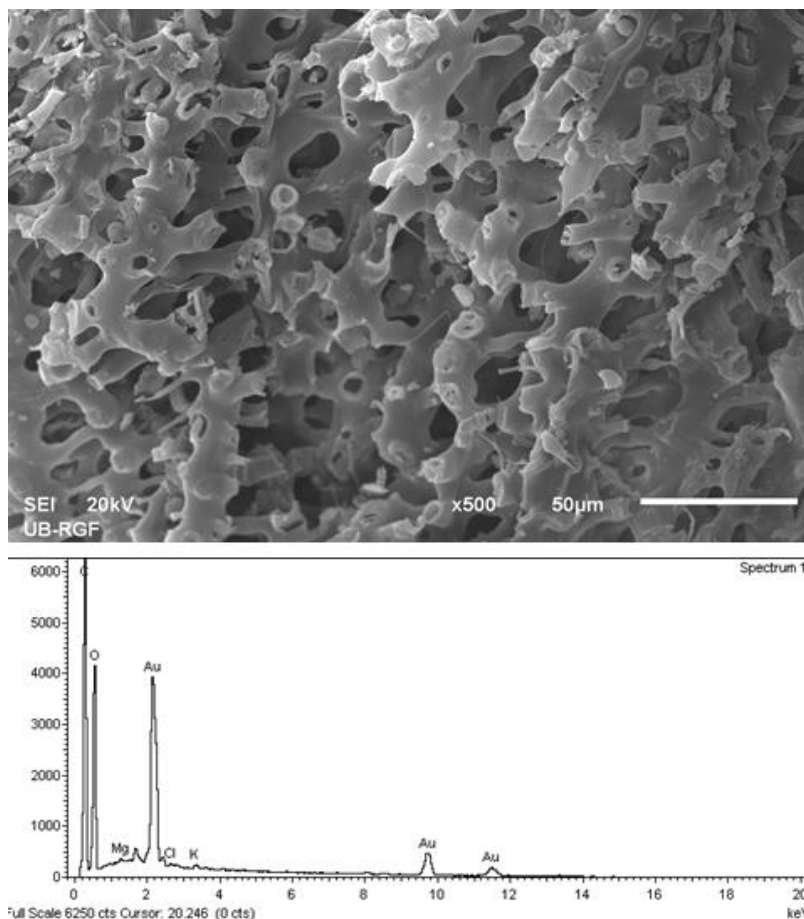
Slika 1 - TG i DTA krive OK

Kao što se može uočiti sa TG krive, u temperaturnom intervalu od 25 do 800°C, gubitak mase OK nije kontinualan. Gubitak mase od 8,4 % na početnom delu temperaturnog intervala javlja se usled isparavanja malih organskih molekula i vlage koji se nalaze u strukturi OK. U temperaturnom intervalu od 200 do 800°C nalazi se najveći gubitak mase (87,06 %) koji se javlja usled razgradnje lignoceluloznih komponenti [18]. Endotermni pik na DTA krivoj (slika 1), sa minimumom na 100°C ukazuje na isparavanje malih organskih molekula i gubitak vode [19]. Oksidacija i degradacija organskih supstanci u OK potvrđena je egzotermnim pikovima koji se uočavaju na preko 150°C. Na osnovu literaturnih podataka može se zaključiti da se usled termičkog tretmana lignoceluloznih materijala na početku u potpunosti razgrađuje hemiceluloza i počinje razgradnja celuloze, zatim se celuloza razgrađuje u potpunosti i na kraju se razgrađuje lignin [20]. Na osnovu navedenog, može se zaključiti da egzotermni pikovi na DTA krivoj OK sa maksimumima na 365 i 492°C potiču od razgradnje hemiceluloze i početka razgradnje lignina, respektivno.

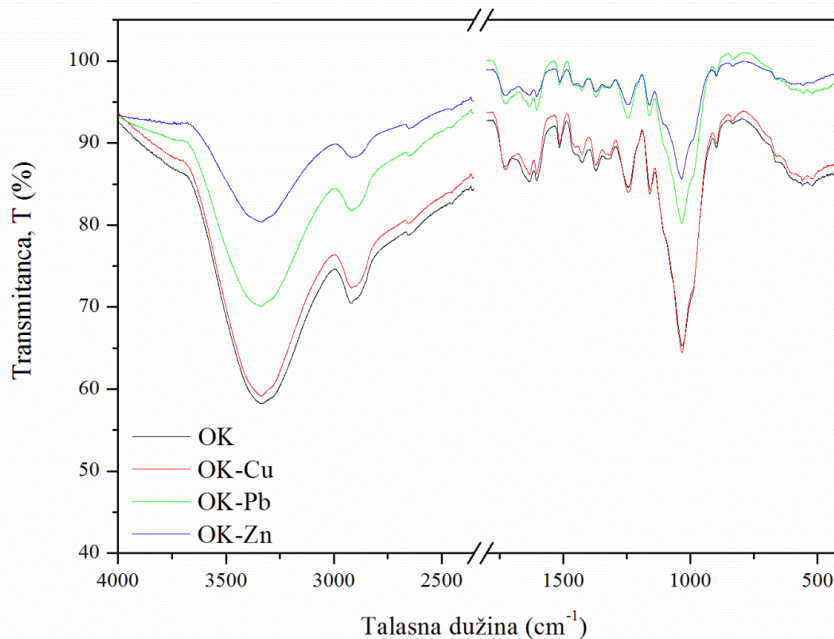
SEM – EDX analizom ispitane su morfološke karakteristike uzorka OK. Mikrografski snimak, sa uvećanjem od 500 x i EDX dijagram OK prikazani su na slici 2. Kao što se može uočiti sa slike 2, površina OK ima nepravilni oblik i veliki broj

šupljina. Prilikom procesa biosorpcije, joni metala difunduju kroz materijal pa je samim tim šupljikava struktura OK pogodna i poželjna karakteristika kada je u pitanju proces biosorpcije jona metala. Sa EDX spektra može se uočiti da se u strukturi OK nalaze pretežno C i O zatim Mg i K.

FTIR analiza uzorka OK izvršena je pre i posle procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona. Na osnovu FTIR spektara izvršena je identifikacija funkcionalnih grupa na OK i uočene su promene nastale usled biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na OK. FTIR spektri OK pre i posle procesa biosorpcije jona ispitivanih metala dati su na slici 3. Široki i intenzivni pik koji se javlja na 3342 cm^{-1} pripada hidrosilnoj grupi koja potiče od karboksilne grupe iz lignina i celuloze [21]. Valencione vibracije –CH grupe javljaju se u vidu pika na 2920 cm^{-1} i potiču od alifatičnih kiselina [22]. Pikovi koji se javljaju na 1728 i 1633 cm^{-1} pripadaju valencionoj vibraciji –C=O veze koja se pripisuje karboksilnoj grupi i karbonilnoj grupi karboksilnih kiselina, respektivno [21–25]. Pik na 1605 cm^{-1} potiče od valencione vibracije C=C veze, dok pik koji se javlja na 1514 cm^{-1} potiče od C=C veze aromatičnog prstena. Pik koji se javlja na 1425 cm^{-1} pripada C–O vezi koja potiče od karboksilne grupe, dok pikovi između 1371 cm^{-1} i 1032 cm^{-1} pripadaju C–O grupi koja potiče od fenola. Valencione vibracije C–O grupe koje potiču od alkohola i karboksilnih kiselina potvrđene su intenzivnim pikom na 1032 cm^{-1} [26].



Slika 2 - SEM mikrografija i EDX spektar OK

Slika 3 - FTIR spektri OK pre i nakon biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona

Kao što se može uočiti sa slike 3, nakon vezivanja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na OK dolazi do pomeranja nekih pikova kao i do smanjenja njihovih intenziteta. Ova pojava se pripisuje formiranju hemij-

skih veza između funkcionalnih grupa na OK i jona metala usled procesa biosorpcije [27-29]. Značajnije smanjenje pika uočava se nakon biosorpcije Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na OK dok je nakon biosorpcije

Cu^{2+} jona smanjenje pika manje izraženo. Takođe, nakon biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na OK dolazi do pomeranja pikova koji se u FTIR spektru javljaju na 3342, 2920, 1728, 1633, 1157 i 1032 cm^{-1} . Promene koje se uočavaju na FTIR spektrima nakon biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na OK pripisuju se formiranju hemijskih veza između jona metala i funkcionalnih grupa na OK posredstvom mehanizma jonske izmene i / ili kompleksacije [28-31].

Informacije o procesu biosorpcije jona metala na biomasi dobijaju se iz adsorpcionih izoterma koje predstavljaju zavisnost adsorbovane količine metala (q_e) i njegove količine u rastvoru (C_e) u stanju ravnoteže sistema. U ovom radu, korišćeni su Lengmirov i Frojndlihov model adsorpcionih izoterma. Na eksperimentalne rezultate primenjene su formule (3) i (4) [32,33]:

$$q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

gde je:

q_e – biosorpcioni kapacitet OK (mg/g);

q_{max} – maksimalna vrednost biosorpcionog kapaciteta OK (mg/g);

C_e – finalna koncentracija metala u rastvoru (mg/L);

K_L – Lengmirova konstanta (L/mg);

K_F – Frojndliho konstanta i

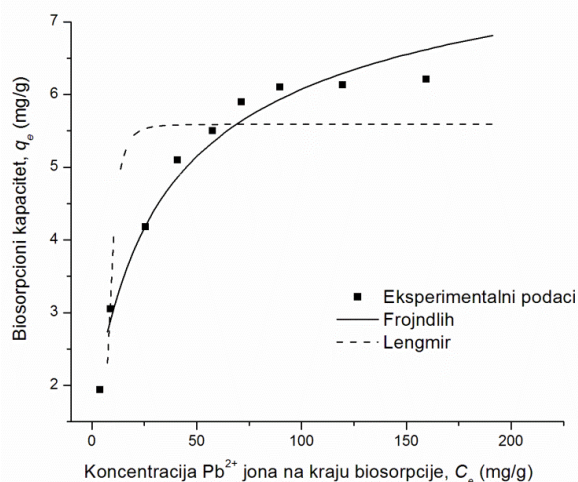
$1/n$ – empirijski parametar intenziteta adsorpcije. Vrednosti K_L i q_{max} se određuju iz nagiba i odsečka krive zavisnosti q_e od C_e dok se vrednosti K_F i n određuju iz nagiba i odsečka krive zavisnosti q_e od C_e .

U tabeli 1 dat je prikaz parametara Lengmirovog i Frojndlihovog modela biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na OK.

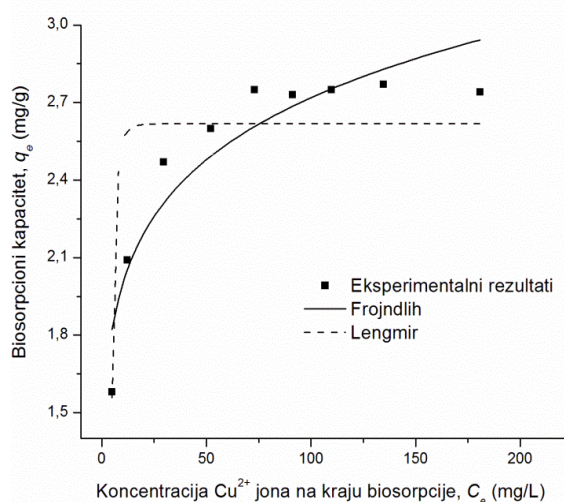
Tabela 1 - Parametri Lengmirovog i Frojndlihovog modela biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na oklasku kukuruza

	Pb	Cu	Zn
<i>Lengmir</i>			
q_{max} (mg/g)	5,59	2,62	1,23
K_L (L/mg)	0,00023	0,00085	0,00122
R^2	0,68	0,731	0,739
<i>Frojndlih</i>			
K_F	8,9	1,47	0,684
n	0,75	0,37	0,75
R^2	0,966	0,877	0,883

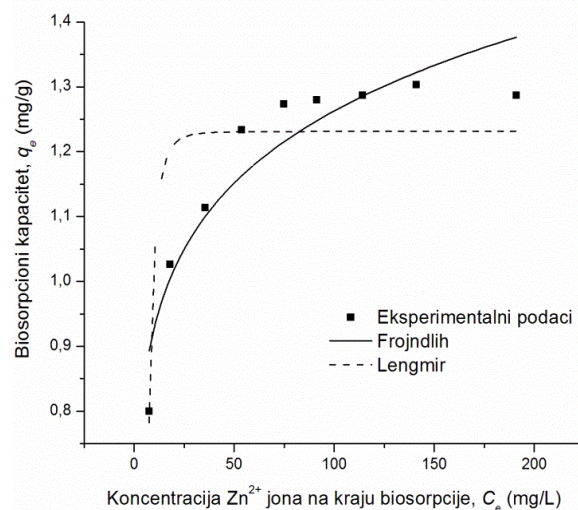
Na slici 4 dat je grafički prikaz Lengmirovog i Frojndlihovog modela izoterma za proces biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na OK.



a)



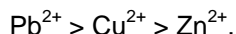
b)



c)

Slika 4 - Lengmirov i Frojndlihov model izoterma za biosorpciju: (a) Pb^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} jona na oklasku kukuruza

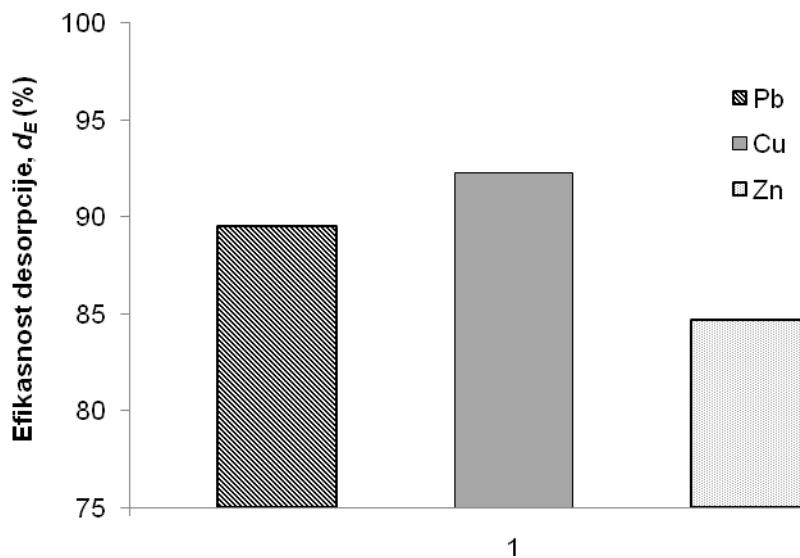
Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 1, može se ustanoviti da afinitet OK ka ispitivanim jonima metala opada u sledećem nizu:



Proces biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na OK se bolje opisuje Frojndlihovim modelom izoterme.

Sposobnost regeneracije biomase bitno je kako sa ekološkog tako i sa ekonomskog stanovišta [34]. Ako se adsorbovani joni metala lako i efikasno

uklanjaju sa iskorišćene biomase onda je takva biomasa bezbedna za odlaganje a takođe se može koristiti u novom ciklusu procesa biosorpcije. U ovom radu proces desorpcije je ispitan tretmanom iskorišćenog OK (nakon procesa biosorpcije jona olova, bakra i cinka) sa rastvorom 0,1 M HNO_3 . Efikasnost desorpcije je veća od 84,7 % za sva tri ispitivana jona metala (slika 5). Dobijeni rezultati ukazuju da rastvor azotne kiseline lako i efikasno uklanja adsorbovane Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jone sa OK.



Slika 5 - Efikasnost desorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona sa OK

4. ZAKLJUČAK

Rezultati ovog istraživanja ukazuju da se oklasak kukuruza može koristiti kao efikasan biosorbent za uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora. Karakteristični pikovi na TGA/DTA krivoj ukazuju da se oklasak kukuruza sastoji od lignina, celuloze i hemiceluloze. Funkcionalne grupe koje su sastavni deo ovih jedinjenja potvrđene su FTIR analizom.

Na osnovu FTIR spektara oklaska pre i nakon procesa biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} zaključeno je da su jonska izmena i hemisorpcija mehanizmi odgovorni za vezivanje jona metala na oklasku kukuruza. Takođe, ovom analizom je potvrđeno da karboksilne grupe imaju najvećeg udela u procesu biosorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na oklasku kukuruza. Visok stepen desorpcije jona metala sa oklaska kukuruza ukazuje na mogućnost upotrebe ovog materijala u više adsorpcionih ciklusa što dodatno pojednostavljuje i snižava trošak procesa biosorpcije.

Zahvalnica

Autori se ovom prilikom zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, koje je svojim finansiranjem kroz projekat br. TR 31003 pomoglo opisana istraživanja.

6. LITERATURA

- [1] S.Č.Alagić, I.Ranđelović (2015) Maksimalno dozvoljene koncentracije esencijalnih metala bakra i cinka u zemljištu, u zakonodavstvima različitih zemalja, *Zaštita materijala*, 56, 397–402.
- [2] V.Stanković, D.Božić, M.Gorgievski, G.Bogdanović (2009) Heavy metal ions adsorption from mine waters by sawdust, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 15, 237–249.
- [3] S.E.Bailey, T.J.Olin, R.M.Bricka, D.D.Adrian (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Resources*, 33, 2469–2479.
- [4] B.Volesky, Z.R.Holan (1995) Biosorption of heavy metals, *Biotechnology Progress*, 11, 235–250.
- [5] 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, *Bioresource Technology*, 99, 3935–3948

- [6] N.Fiol, I.Villaescusa, M.Martínez, N.Miralles, J.Poch, J.Serarols (2006) Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology*, 50, 132–140.
- [7] A.Witek-Krowiak, R.Szafran (2011) Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, *Desalination*, 265, 126–134.
- [8] D.Lu, Q.Cao, X.Li, X.Cao, F.Cao, W.Shao (2009) Kinetics and Equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents, *Hydrometallurgy*, 95, 145–152.
- [9] Y.Ho, W.Chiu, C.Hsu, C.Huang (2004) Sorption of lead ions from aqueous solution using tree Fern as a sorbent, *Hydrometallurgy*, 73, 55–61.
- [10] I.Gaballah, G.Kilbertus (1998) Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 241–286.
- [11] S.S.Shukla, L.J.Yu, K.L.Dorris, A.Shukla (2005) Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 121, 243–246.
- [12] M.Šćiban, M.Klašnja, B.Škrbić (2006) Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 266–271.
- [13] S.Larous, A.Menai, M.B.Lehocine (2005) Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust, *Desalination*, 185, 483–490.
- [14] V.Christian, H.Fauduet (2003) Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, *Journal of Hazardous Materials*, 105, 121–142.
- [15] S.Gupta, B.V.Babu (2009) Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies, *Chemical Engineering Journal*, 150, 352–365.
- [16] D.Fenga, C.Aldrich (2004) Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*, *Hydrometallurgy*, 73, 1–10.
- [17] V.K.Gupta, A.Rastogi, V.K.Saini, N.J.Jain (2006) Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 59–63.
- [18] P.T.Williams, S.Basler (1993) The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor, *Fuel*, 72, 151–159.
- [19] J.Petrović, N.Perišić, J.Dragišić Maksimović, V.Maksimović, M.Kragović, M.Stojanović, M.Laušević, M.Mihajlović (2016) Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 267–277.
- [20] A.Garcia-Maraver, D.Salvachua, M.J.Martinez, L.F.Diaz, M.Zamorano (2013) Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees, *Waste Management*, 33, 2245–2249.
- [21] K.S.Tong, M.Jain Kassim, A.Azraa (2011) Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*. Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 170, 145–153.
- [22] D.Pujol, C.Liu, J.Gominho, M.À.Olivella, N.Fiol, I.Villaescusa, H.Pereira (2013) The chemical composition of exhausted coffee waste, *Industrial Crops and Products*, 50, 423–429.
- [23] D.J.Lyman, R.Benck, S.Dell, S.Merle, J.Murray-Wijelath (2003) FTIR-ATR analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 21, 3268–3272.
- [24] R.A.Jacques, E.C.Lima, S.P.Dias, A.C.Mazzocato, F.A.Pavan (2007) Yellow passionfruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 57, 193–198.
- [25] D.L.Pavia, G.M.Lampman, G.S.Kriz (1996) *Introduction to Spectroscopy*. 2 nd ed. New York: Saunders Golden Sunburst Series.
- [26] G.Guibaud, N.Tixier, A.Bouju, M.Baudu (2003) Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb, *Chemosphere*, 52, 1701–1710.
- [27] R.Ashkenazy, L.Gottlieb, S.Yannai (1997) Characterization of acetone-washed yeast biomass functional involved in lead biosorption, *Biotechnology and Bioengineering*, 55, 1–10.
- [28] H.Chen, G.Dai, J.Zhao, A.Zhong, J.Wu, H.Yan (2010) Removal of copper (II) ions by a biosorbent - *Cinnamomum camphora*, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 228–236.
- [29] M.Petrović, T.Šoštarić, M.Stojanović, J.Miljković, M.Mihajlović, M.Stanojević, S. Stanković (2016) Removal of Pb²⁺ ions by raw Corn silk (*Zea mays* L.) as a novel biosorbent, *Journal of the Taiwan Institute and Chemical Engineering*, 58, 407–416.
- [30] A.Aziz, M.S.Ouali, E.H.Elandaloussi, D.E.Menorval L.C.M.Lindheimer (2009) Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 441–447.
- [31] M.Iqbal, A.Saeed, S.I.Zafar (2009) FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 161–171.
- [32] L. Langmuir (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361–1368.
- [33] F.Freundlich (1906) Adsorption in solution, *Physical Chemical Society*, 40, 1361–1368.
- [34] H.Chen, Y.Zhao, A.Wang (2007) Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 346–354.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION AND USEFULNESS OF CORN COB AS BIOSORBENT FOR Pb^{2+} , Cu^{2+} AND Zn^{2+} IONS REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

The objective of this study was to investigate corncob as biosorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. All biosorption experiments were performed in batch system. The biosorbent were characterized by thermal analysis (DTA/TGA), Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray analysis (SEM–EDX) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis. FTIR analysis of corn cob before and after Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} removal from aqueous solutions showed that ion exchange and chemisorption were involved in biosorption process of metal ions on to corn cob. Experimental data were fitted by Langmuir and Freundlich isotherm models. Maximum adsorption capacity of corn cob for Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} were 5,59; 2,62 i 1,23 mg/g, respectively. Desorption study showed that metal adsorbed corn cob can be effectively regenerated by HNO_3 solution. Results from this study indicated that corn cob can be used as potential biosorbent for Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} removal from aqueous solutions.

Keywords: corn cob, biosorption, heavy metals, characterization, desorption

Scientific paper

Paper received: 22. 05. 2016.

Paper accepted: 24. 06. 2016.

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