

## Adsorpcija Cr(VI) iz vodenih rastvora na piljevini belog bora (*Pinus silvestris* L.) kao biosorbenta

---

*Ispitivan je mehanizam adsorpcije, sorpciona ravnoteža, kao i uticaj mase sorbenta, kontaktnog vremena i početne koncentracije sorbata na adsorpciju Cr(VI) iz vodenih rastvora na piljevini belog bora (Pinus silvestris). Optimalno kontaktno vreme sorpcije, tj. vreme nakon kojeg se postiže sorpciona ravnoteža, iznosi 55 min. Optimalna masa sorbenta je 9 g/dm<sup>3</sup>. Početna koncentracija pri kojoj se vrši najefikasnija sorpcija je 6×10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Mehanizam adsorpcije ispitivan je snimanjem IR spektara sorbenta pre i posle sorpcije. Zaključeno je da dolazi do akceptorske hemisorpcije. Sorpciona ravnoteža opisana je konstruisanjem Freundlich-ove izoterme, iz koje se uočava da je adsorpcija Cr(VI) favorizovan proces i da se vrši na neuniformnoj površini, podrazumevajući višeslojni kapacitet.*

---

### Uvod

Prisustvo jona metala u prirodnim ili industrijskim otpadnim vodama i njihov potencijalni uticaj na biološke sisteme predmet je ekoloških istraživanja već duže vreme. Joni metala, kao što su kadmijum, hrom, gvožđe, bakar, cink i sl. često se nalaze u otpadnim vodama (Argun i saradnici 2007). Visoka zastupljenost Cr(VI) u industrijskim procesima (hromiranje, metalurgija hroma, sagorevanje fosilnih goriva, impregniranje drveta i sl.) dovodi do zagađenja voda (Ristović 2010). Prečišćavanje otpadnih voda od Cr(VI) je važno zbog visoke toksičnosti Cr(VI) i veliki je broj studija od značaja za zaštitu životne sredine. Prema NTP (National Toxicology Program) postoji dovoljno dokaza o njegovom kancerogenom, mutagenom i genotoksičnom dejstvu (Ristović 2010). Adsorpcija jona metala pomoću biljnih sorbenata može biti jedno od rešenja za uklanjanje Cr(VI) i ostalih teških metala iz otpadnih voda.

Odgovor na pitanje zašto se određena hemijska vrsta adsorbuje na određenom sorbentu se dobija tek kada se ispituju aktivna mesta na površini sorbenta, kao i mehanizam sorpcije. Metode kojima se ispituju mehanizam sorpcije i priroda aktivnih centara na površini sorbenta su: IR, LEED, XPS, FEM i sl. (Hasan i saradnici 2008).

---

*Radoslav Pavlović (1994), Kragujevac, Lepenički bulevar 31/10, učenik 2. razreda Medicinske škole sa domom učenika „Sestre Ninković” u Kragujevcu*

*MENTOR:  
Prof. dr Katarina Karljiković-Rajić,  
Farmaceutski fakultet,  
Beograd Univerziteta u Beogradu*

Adsorpcija može biti fizička i hemijska. Fizička adsorpcija je posledica vezivanja čestica međumolekulskim Van der Waals-ovim (disperzionim, indukcionim i orijentacionim) silama. Hemijska adsorpcija (hemisorpcija) podrazumeva uspostavljanje hemijske veze između adsorbata i adsorbenta (jonska, kovalentna i koordinativno kovalentna). Jonska hemisorpcija može biti donorska (katjonska) i akceptorska (anjonska).

Za opisivanje adsorpcione ravnoteže mogu se koristiti Langmuir-ova, Freundlich-ova, Temkin-ova, Gibbs-ova i ostale izoterme. Najčešće korišćene izoterme su Langmuir-ova i Freundlich-ova. Langmuir-ova izoterma idealizuje proces adsorpcije tako što pretpostavlja uniformnost površine, monoslojni kapacitet i zanemaruje međusobnu interakciju adsorbovanih čestica (Hasan i saradnici 2008). Po Langmuir-u adsorpcija se sastoji od dva procesa: kondenzacije čestica na čvrstoj površini i otparavanja sa iste, pri čemu u određenom trenutku dolazi do uspostavljanja dinamičke ravnoteže (Hasan i saradnici 2008). Freundlich-ova izoterma za adsorpciju iz rastvora zadržava osnovne pretpostavke o upostavljanju dinamičke ravnoteže. Razlika između Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme se ogleda u tome što Freundlich-ova izoterma pretpostavlja nejednorodnost površine i višeslojni kapacitet. Linearan oblik Freundlich-ove sorpcione izoterme može se predstaviti na sledeći način:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

gde je  $C_e$  ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru (mg/L),  $K_F$  – Freundlich-ova konstanta koja pokazuje relativni sorpcioni kapacitet sorbenta (mg/g),  $n$  – Freundlich-ova konstanta koja pokazuje intezitet sorpcije, a  $q_e$  – količina sorbata sorbovana po jedinici mase sorbenta u ravnoteži (mg/g).

Grafik zavisnosti  $\log q_e$  od  $\log C_e$  je Freundlich-ova sorpciona izoterma i iz njega se mogu dobiti vrednosti  $n$  i  $K_F$ . Konstante  $n$  i  $K_F$  zavise od prirode adsorbata, prirode adsorbenta i temperature. Parametri kao što su masa sorbenta, kontaktno vreme, temperatura i početna koncentracija sorbata utiču na efikasnost sorpcije. Uticaj ovih parametara se ispituje serijskim sorpcionim eksperimentima (batch sorption experiments).

Cilj ovog istraživanja je da se ispita mehanizam sorpcije, sorpciona ravnoteža, kao i uticaj mase sorbenta, kontaktnog vremena i početne koncentracije sorbata na sorpciju Cr(VI) iz vodenih rastvora na hemijski obrađenoj piljevini belog bora (*Pinus silvestris* L.).

## Materijal i metode

U toku eksperimenta korišćene su koncentrovana hlorovodonična kiselina (Centrohem), natrijum-hidroksid (Fluka) i kalijum-dihromat (Merck). Sve korišćene supstance su čistoće p. a.

Hrom(VI) je određivan direktnom spektrofotometrijom, na talasnoj dužini od 350 nm. Radna talasna dužina utvrđena je prethodnim snižavanjem elektronskog apsorpcionog spektra. U radu je korišćen spektrofotometar CECIL CE 2021.

Pri fizičko-hemijskoj karakterizaciji hemijski obrađenog sorbenta snimljen je IR spektar sorbenta pre sorpcije. Infracrveni spektri su rađeni na Perkin-Elmer-ovom FTIR spektrometru Model Scan one. Supstance su analizirane u obliku kalijum-bromidnih pilula.

## Priprema rastvora

Pripremljeni su rastvori  $1 \text{ mol/dm}^3$  HCl,  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  HCl,  $1 \text{ mol/dm}^3$  NaOH, kao i rastvori  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u oblasti koncentracija od  $2 \cdot 10^{-3}$  do  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  za konstrukciju kalibracione krive.

Da bi se pripremio primarni standardni rastvor kalijum-dihromata koncentracije  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , neophodno je prvo osušiti kalijum dihromat na  $130^\circ\text{C}$  u sušnici, do konstantne mase. Za pripremu rastvora kalijum-dihromata kao rastvarač korišćen je rastvor HCl koncentracije  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  zbog pH vrednosti pri kojoj se hrom(VI) najbolje sorbuje (Ristović 2010).

## Priprema sorbenta

Sorbent biljnog porekla koji je korišćen u radu je piljevina belog bora. Piljevina je mehanički obrađena i bilo je potrebno izvršiti samo hemijsku obradu.

Sorbent je pripremljen na taj način što se odmeri 5 g piljevine u staklenoj čaši, zatim doda oko  $20 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol/dm}^3$  HCl i prenese na guč JENNAH G4 prečnika pora 5-15  $\mu\text{m}$ , prethodno povezanog sa vakuum pumpom. Kroz sorbent, koji se filtrirao na vakuumu, je propuštan ostatak do ukupne zapremine od  $50 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol/dm}^3$  HCl. Potom je propušteno  $50 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol/dm}^3$  NaOH. Sorbent je ispiran destilovanom vodom do neutralne pH vrednosti.

Sorbent je prenet u porculansku šolju i sušen u sušnici na  $120^\circ\text{C}$  6 h. Nakon toga je usitnjen u tarioniku i sušen još 2 h. Kada je sušenje završeno, sorbent je usitnjen, prenet u vegeglas i čuvan u eksikatoru (Ristović 2010).

## Eksperiment

Aparatura koja je korišćena u ispitivanjima uticaja mase sorbenta, kontaktnog vremena i koncentracije sorbata sastojala se od tri uklemljene široke epruvete opremljene magnetnom mešalicom. Broj obrtaja u svim eksperimentima bio je  $300 \text{ min}^{-1}$ . Supernatant u kome je spektrofotome-

trijski određivana koncentracija Cr(VI) izdvojen je centrifugiranjem na 2000 rpm tokom 2 minuta.

Uticao je masa sorbenta ispitan je na sobnoj temperaturi variranjem mase sorbenta u intervalu od 1 do 16 g/dm<sup>3</sup>.

Tokom ispitivanja uticaja kontaktnog vremena na sorpciju Cr(VI) varirano je kontaktno vreme u intervalu od 5 do 90 min, na sobnoj temperaturi.

U eksperimentu u kom je određivan uticaj početne koncentracije sorbata na sorpciju Cr(VI) varirane su koncentracije sorbata u opsegu od  $2 \cdot 10^{-4}$  do  $8 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, na sobnoj temperaturi.

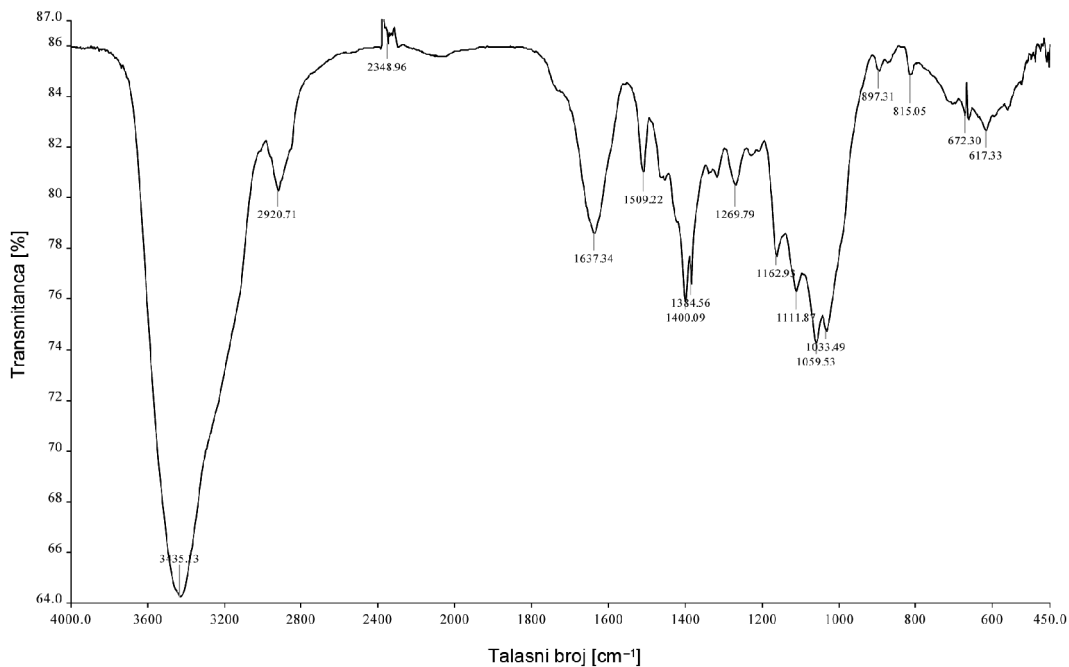
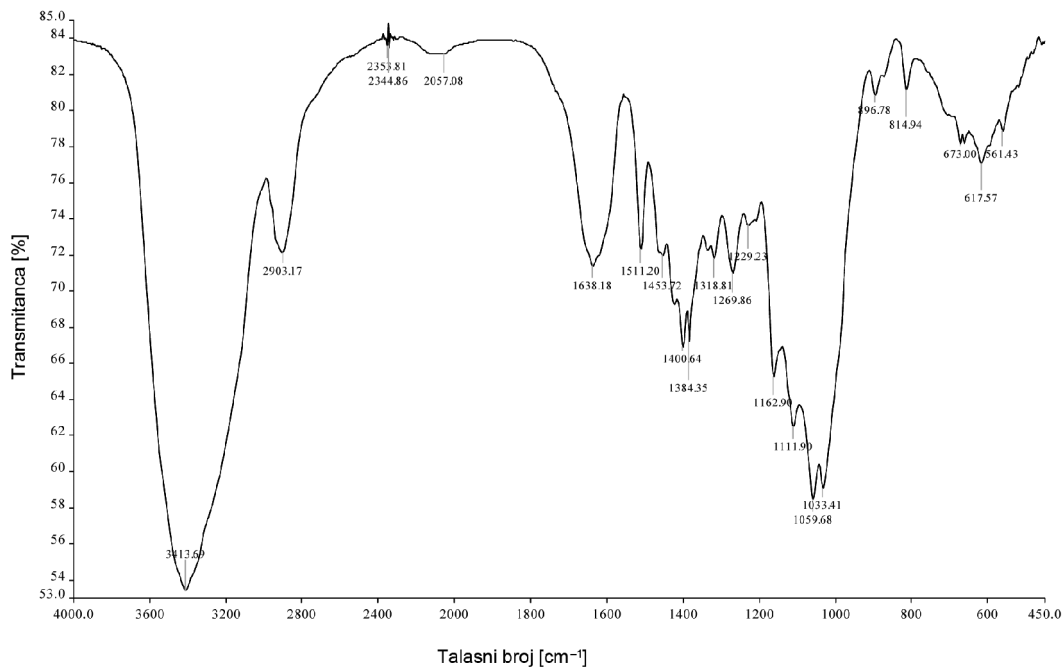
U cilju dobijanja neophodnih podataka o sorpciji za konstruisanje Freundlichove izoterme pripremljeno je 7 rastvora sorbata različite koncentracije, u opsegu od  $2 \cdot 10^{-5}$  do  $8 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Sorpcija je ispitivana u erlenmajerima od 100 cm<sup>3</sup> sa 0.125 g piljevine u koji su dodati rastvori sorbata (po 25 cm<sup>3</sup>). Suspenzije su promešane i ostavljene 1 h na temperaturi od 20±1°C, nakon čega su centrifugirane 2 min na 2000 rpm. U supernatantu je određivana koncentracija neadsorbovanog Cr(VI).

## Rezultati i diskusija

Radi pretpostavljanja mehanizma adsorpcije Cr(VI) na piljevini belog bora, snimljeni su IR spektri pre i posle sorpcije, koji su prikazani na slici 1. IR spektar sorbenta pre adsorpcije je sličan spektru snimljenom nakon sorpcije, što govori o tome da se hemisorpcija ne odigrava kovalentnim ili koordinativno-kovalentnim mehanizmom već jonskim. Da je u pitanju bio kovalentni mehanizam pojavile bi se nove trake u IR spektru, a u slučaju koordinativno kovalentnog mehanizma trake u IR spektru posle adsorpcije bi morale biti pomerene za 15-30 cm<sup>-1</sup>.

Jaka i razvučena traka na 3414 cm<sup>-1</sup> je posledica valencionih vibracija OH grupe koja može da potiče iz alkohola i/ili fenola. Oblik i intezitet ove trake je posledica intra- i intermolekulskih vodoničnih veza. Može se uočiti traka na 2903 cm<sup>-1</sup> koja potiče od valencionih CH vibracija iz alifatičnih grupa. Traka na 1638 cm<sup>-1</sup> potiče od valencionih vibracija za karbonilnu grupu iz polipeptida. U oblasti dvostrukih veza je dosta traka preklapljeno, pa se jedino može reći da trake na 1400 i 1385 cm<sup>-1</sup> potiču od C-N valencionih vibracija za amide.

Pošto su iz IR spektara detektovane određene funkcionalne grupe, može se pretpostaviti da prvenstveno dolazi do hemisorpcije zato što postoji mogućnost elektrostatičkih interakcija između hidrogenhromatnog anjona sa nekim grupama iz piljevine (kao što su protonovaneaminske, amidne i iminske). Tačnije, mehanizam kojim se odvija sorpcija Cr(VI) na piljevini belog bora jeste akceptorski (anjonski).

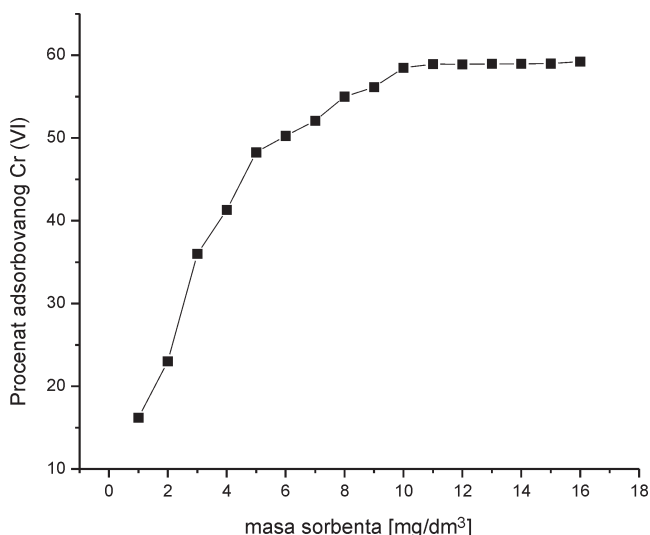


Slika 1. IR spektri sorbenta pre (gore) i posle sorpcije Cr(VI) (dole)

Figure 1. IR spectrum of sorbent before (above) and after sorption of Cr(VI) (below)

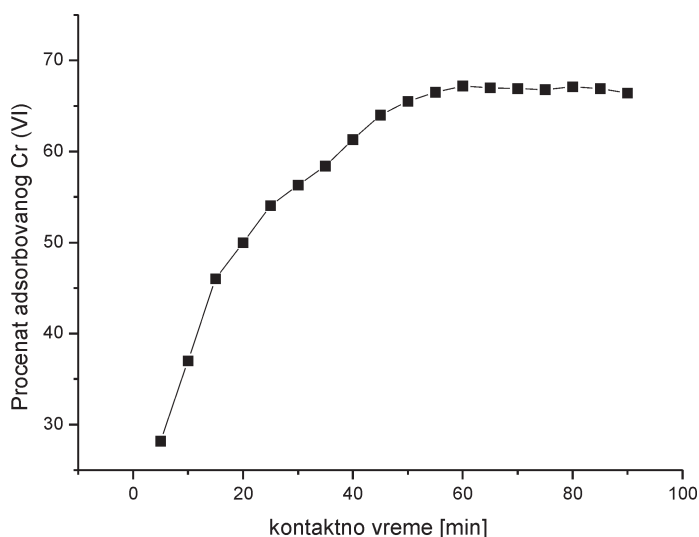
Uticaj mase sorbenta na sorpciju je grafički prikazan na slici 2. Sorpcija Cr(VI) je rađena iz vodenih rastvora čija je pH = 1. Ova pH vrednost bila je ista u svim eksperimentima zato što je najefikasnija sorpcija Cr(VI) upravo na ovoj vrednosti (Ristović 2010). Na grafiku se uočava da sa porastom mase sorbenta raste i efikasnost sorpcije, do jednog trenutka gde dolazi do stvaranja platoa, odnosno masa sorbenta više ne utiče na efikasnost sorpcije, što se objašnjava sorpciopnom ravnotežom koja se uspostavlja između čvrste i tečne faze.

Grafički prikaz uticaja kontaktnog vremena na efikasnost sorpcije je prikazan na slici 3. Kontaktno vreme utiče na sorpciju tako da sa pove-



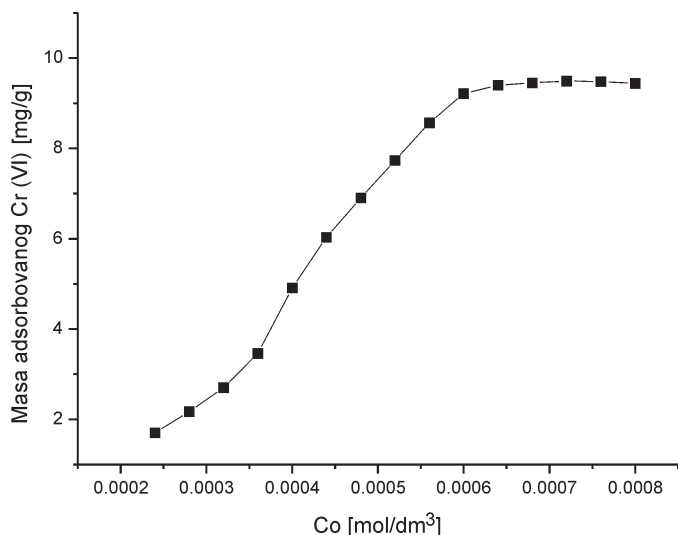
Slika 2.  
Grafik efikasnosti sorpcije u zavisnosti od mase sorbenta

Figure 2.  
Efficiency graph of sorption depending on the mass of sorbent



Slika 3.  
Grafik efikasnosti sorpcije Cr(VI) od kontaktnog vremena

Figure 3.  
Efficiency graph of sorption depending on the contact time

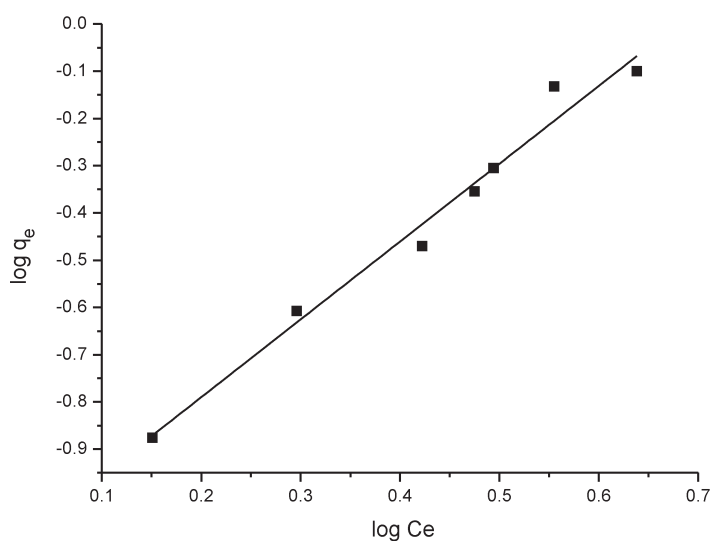


Slika 4.  
Grafik zavisnosti početne koncentracije sorbata od efikasnosti sorpcije

Figure 4.  
Efficiency graph of sorption depending on the start concentration of sorbate

ćanjem kontaktnog vremena raste i efikasnost sorpcije, ali u jednom trenutku dolazi do zasićenja čvrste faze, odnosno adsorpcione površine, i uspostavlja se sorpciona ravnoteža, koja je u grafiku predstavljena platom od 55 do 100 min.

Slika 4. predstavlja grafički prikaz uticaja početne koncentracije na efikasnost sorpcije i iz nje se može uočiti da se sa povećanjem koncentracije sorbata povećava i efikasnost sorpcije. U jednom trenutku dolazi do uspostavljanja ravnoteže između čvrste i tečne faze i tada se na grafiku formira plato.



Slika 5.  
Freundlich-ova izoterma

Figure 5.  
Freundlich isotherm

Za ispitivanje sorpcione ravnoteže konstruisana je Freundlich-ova izoterma (slika 5). U tabeli 1 prikazane su vrednosti Freundlich-ovih konstanti, koje se odnose na kapacitivnost piljevine.

Tabela 1. Vrednosti Freundlich-ovih konstanti

$K_F$	$n$	$R^2$
0.076	0.606	0.95

Iz ove izoterme se zaključuje da se Cr(VI) sorbuje na piljevini bora. Konstante  $K_F$  i  $n$  ukazuju na to da je sorpcija Cr(VI) favorizovan proces. Visok korelacioni koeficijent pokazuje da se sorpcija odvija na neuniformnoj površini, nepodrazumevajući monoslojni kapacitet, što se i poklapa sa Freundlichovim pretpostavkama (Argun 2007; Hasan 2008; Alibadi 2006; Rafati 2010).

## Zaključak

Piljevina belog bora (*Pinus Silvestris*), uspešno sorbuje Cr(VI) iz vodenih rastvora. Optimalna pH vrednost sorpcije je pH 1 (Ristović 2010). Optimalna masa sorbenta je 9 g/dm<sup>3</sup>. Optimalno kontaktno vreme sorpcije je 55 min.

IR spektroskopijom došlo se do zaključka da je mehanizam sorpcije akceptorski. Akceptorski mehanizam je u saglasnosti sa optimalnom pH vrednošću sorpcije, pri kojoj su određene grupe iz sorbenta protonovane i mogu ostvariti elektrostatičke interakcije sa hidrogenhromatnim anjonom.

Sorpciona ravnoteža opisana je konstruisanjem Freundlich-ove sorpcione izoterme. Sorpciona ravnoteža je pomerena u smeru adsorpcije Cr(VI) iz vodenih rastvora, što znači da se na površini adsorbenta povećava koncentracija sorbata, dok u rastvoru ona opada. Visok korelacioni koeficijent govori o tome da se sorpcija vrši na nejednorodnoj površini i nepodrazumevajući kapacitet monosloja.

Iz dobijenih rezultata se može izvesti zaključak da se biosorbent, piljevina belog bora, može koristiti za sorpciju Cr(VI) iz vodenih rastvora.

## Literatura

- Alibadi M., Morshedzadeh K., Soheyli H. 2006. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by lignocellulosic. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **3**: 321.
- Argun M. E., Dursun S., Ozdenir C., Karatas M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and Kinetic. *Journal of Hazardous Materials*, **141**: 77.



- Hasan S. H., Singh K. K., Prakash O., Talat M., Ho Y. S. 2008. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using agricultural waste "maize bran". *Journal of Hazardous Materials*, **152**: 356.
- Rafati L., Mahvi A. H., Asgari A. R., Hosseini S. S. 2010, Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using Lewatit FO36 nano ion exchange resin. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **7**: 147.
- Ristović D. D. 2010. Primena ekstrakcije čvrstom fazom za specijacionu analizu hroma-značaj u farmaceutskim analizama. Diplomski rad, Farmaceutski fakultet Univerziteta u Beogradu, Vojvode Stepe 450, 11221 Beograd.

---

*Radoslav Pavlović*

### Adsorption of Cr(VI) from aqueous Solution on Sawdust of Scots Pine (*Pinus silvestris* L.) as Biosorbent

In this research mechanism of sorption, sorption equilibrium and effect of different parameters on sorption of Cr(VI) on sawdust of Scots Pine (*Pinus silvestris* L.) are determined. The effect of different parameters, such as adsorbent mass, contact time and sorbate concentration, are tested by batch sorption experiments, at room temperature and pH = 1. Optimal contact time for sorption is 55 min. Optimal adsorbent mass for sorption is 9 g/dm<sup>3</sup>. The most effective sorption was when sorbate concentration was 6·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>.

The mechanism of sorption is determined using IR spectroscopy. The mechanism of adsorption Cr(VI) on sawdust of Scots Pine is anionic hemisorption. Sorption equilibrium is described using Freundlich isotherm, which show that sorption is a favourable process, and sorption happens on uniform surface and without monolayer capacity.

