

## Optimizacija uslova za biosorpciju bakar(II) jona iz otpadnih voda biomasom šišarice crnog bora (*Pinus nigra* L.)

---

U ovom istraživanju određivani su optimalni uslovi za biosorpciju Cu(II) jona iz vodenog rastvora biomasom šišarica crnog bora (*Pinus nigra* L.). Efikasnost biosorpcije ispitivana je u zavisnosti od vremena kontakta, pH vrednosti rastvora, temperature i koncentracije biosorbenta. Neadsorbovana koncentracija jona bakra određivana je atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Dobijeno je da adsorpcija Cu(II) jona raste s vremenom pri povećanju pH vrednosti rastvora, kao i da temperatura ne utiče značajno na efikasnost biosorpcije pa se biosorbent može koristiti u širem opsegu temperatura sa približno istom efikasnošću. Maksimum adsorpcije primećen je na temperaturi 70°C i pri pH 7.2, dok je najefikasnija regeneracija biosorbenta ostvarena na pH 3.0. Rezultati su pokazali da je biomasa šišarice crnog bora pogodan i efikasan biosorbent, sa visokim adsorpcionim kapacitetom (2.48 mg/g) za uklanjanje Cu(II) jona iz otpadnih voda. Rezultati takođe pokazuju da je najbolje poklapanje sa Langmirovim adsorpcionim modelom izoterme.

---

### Uvod

Zagađenje voda jonima teških metala predstavlja problem globalnih razmera, a široka upotreba materijala od bakra predstavlja rizik od zagađenja (Ngah *et al.* 2002). Zbog toga se posebna pažnja posvećuje metodama za prečišćavanje otpadnih voda. Neki od procesa uklanjanja

metala iz otpadnih voda su: hemijska precipitacija, koagulacija, flotacija, reverzna osmoza, elektrodijaliza i jonska izmena. Međutim, mnogi od ovih procesa imaju značajne nedostatke: nepotpuno uklanjanje jona metala, skupa oprema, velika količina otpada, pa je od suštinskog značaja pronalažanje adekvatnijih metoda za prečišćavanje otpadnih voda.

Pod biosorpcijom se podrazumeva proces akumuliranja zagađivača biološkim materijalima (biosorbentima) metaboličkim ili fizičko-hemijskim putem. Biosorpcija je reverzibilni hemijski proces koji se javlja kao posledica različitih afiniteta koji joni imaju prema sorbentu, pa joni sa većim afinitetom zamenjuju one jone sa manjim afinitetom. U poslednje vreme biosorpcija postaje komercijalna alternativa postojećim metodama za prečišćavanje otpadnih voda (Stanković *et al.* 2009). Pri prečišćavanju voda biosorpcija ima značajne prednosti: tretirana voda je dovoljno čista da se može reciklirati i ponovo koristiti, a biosorbent može da se regeneriše (McKay 1995). Neki od bioloških materijala koji su ispitivani kao potencijalni biosorbenti jona metala su: piljevina, kora drveta, čekinje, šišarice (Nuhoglu i Oguz 2003).

Ljuspe šišarica pretežno su izgrađene od celuloze, hemiceluloze, smole, lignina i tanina (Robbins *et al.* 1957; Sakagami *et al.* 1992). Ove komponente sadrže veliki broj funkcionalnih grupa (karboksilnu, karbonilnu, hidroksilnu, fenolnu) od kojih se većina u zavisnosti od pH vrednosti rastvora, temperature, koncentracije sorbenta, može u većoj ili manjoj meri deprotonovati. Deprotonovanjem ovih grupa nastaju aktivni centri za koje se mogu vezati joni metala i na taj način eliminisati iz vodenog rastvora.

---

Milorad Anđelković (1996), Surdulica, Kapetana Radiše Lukića 62, učenik 2. razreda Gimnazije „Svetozar Marković” u Surdulici

MENTOR: Dragana Marković, diplomirani hemičar, Laboratorija za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje, Institut za nuklearne nauke „Vinča”

Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja temperature, pH vrednosti rastvora i koncentracije sorbenta, kao i trajanja biosorpcije na efikasnost adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  iz vodenog rastvora biomasom šišarica crnog bora, kao i određivanje optimalne pH za regeneraciju biosorbenta. Takođe je ispitivana i veza između kapaciteta biosorbenta i ravnotežne koncentracije  $\text{Cu(II)}$  jona u rastvoru kroz dva teorijska modela – Langmirov i Frojndlihov.

## Materijal i metode

Ispitivan je uticaj pH vrednosti rastvora, temperature i koncentracije biosorbenta na adsorpciju jonskih vrsta iz vodenog rastvora; preostala koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  u rastvoru (koja potiče od neadsorbovanih bakar(II) jona određivana je atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Ispitivane koncentracije biosorbenta su 400, 800, 1600 i 4000 ppm; temperature 25, 40, 50 i 70 °C, dok su ispitivane pH vrednosti iznosile 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 i 8.0. Pored toga, određena je optimalna pH za najefikasniju regeneraciju biosorbenta.

**Pripremanje biosorbenta.** Opale šišarice crnog bora sakupljene su početkom avgusta 2013. godine na Vlasini. Šišarice su isprane destilovanom vodom, a potom sušene nedelju dana pri sobnoj temperaturi (25±1)°C. Ljuspe su potom odvojene od osovine šišarica, usitnjene, samlevene i prosejane kroz sito veličine pora 125 µm.

### Sorpcija bakar(II) jona

Izvor  $\text{Cu}^{2+}$  jona predstavljao je standardni vodeni rastvor bakar(II)-sulfata (Fluka, Copper Standard for AAS 1001±4 mg/L), od kog je razblaživanjem dobijen rastvor koncentracije 10 mg/L, koji je dalje korišćen u eksperimentu. Preostala koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  u rastvoru (koja potiče od neadsorbovanih bakar(II) jona) određivana je atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (Thermo S-Series AA spektrometer).

U čašu sa 500 mL rastvora  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracije  $c_0 = 10$  mg/L uronjena je elektroda pH metra (Corning-Schott instruments) i elisa mehaničke mešalice (Heidolph laborota 4001). Mešalica je podešena na 400 obrtaja u minuti, a zatim je uka-

pavan rastvor hlorovodonične kiseline koncentracije 0.1 mol/L (Zorka Pharma Šabac), odnosno 0.1 mol/L NaOH (Centrohem), kako bi se podesila pH vrednost. Potom je dodata izmerena masa praha biosorbenta. Alikvoti od 15 mL uzimani na: 0, 2, 6, 10, 20, 30, 60, 80 minuta od početka sorpcije su filtrirani (Filtrak Sorte 288) kako bi se rastvor odvojio od biosorbenta (uzetog pri uzimanju alikvota). Pri ispitivanju uticaja temperature na efikasnost biosorpcije, postupak je ponovljen, s tim što je sud u kome je rađena biosorpcija postavljen u vodeno kupatilo (Gesellschaft für Labortechnik mbH D-30938) i termostatiran.

Regeneracija je rađena tako što je sorbent, već korišćen za biosorpciju, izložen rastvorima različitih pH vrednosti. Alikvoti rastvora kome je biosorbent bio izložen uzimani su na 10, 30 i 60 minuta, a potom je atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom određena koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$ .

Za procenu efikasnosti biosorpcije korišćene su efikasnost biosorpcije i kapacitet biosorbenta. Efikasnost biosorpcije definiše se kao udeo adsorbovanih bakar(II) jona u odnosu na početnu koncentraciju:

$$\frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100\%$$

gde je  $c_0$  koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  pre početka biosorpcije, a  $c_t$  koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  u trenutku  $t$ . Kapacitet biosorbenta definisan je kao masa adsorbovanih bakar(II) jona po gramu sorbenta i računa se po formuli:

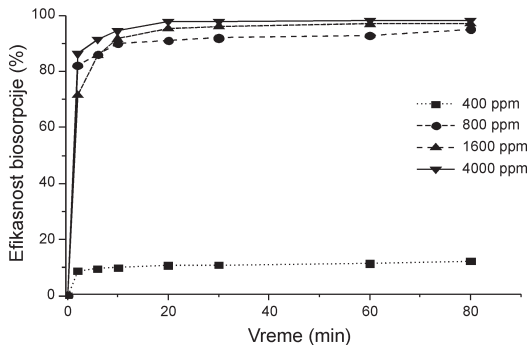
$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} \cdot V$$

gde je  $V$  zapremina rastvora  $\text{Cu}^{2+}$ , a  $m$  masa biosorbenta.

## Rezultati i diskusija

### Zavisnost od vremena kontakta

Uticaj vremena na adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  prikazan je na slici 1. Na grafiku se mogu uočiti dva dela: prvi, u trajanju 2 minuta, tokom kojeg se adsorbuje najveća količina bakra, i drugi, koji prethodi uspostavljanju ravnoteže, koji traje do 80 minuta. Daljim uzorkovanjem (duže vreme kontakta bi-



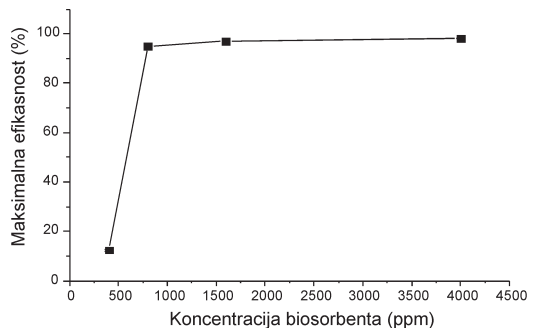
Slika 1. Uticaj različitih koncentracija biosorbenta na efikasnost biosorpcije ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $c_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7.2$ , brzina mešanja  $400 \text{ min}^{-1}$ )

Figure 1. Effect of different biosorbent concentrations on biosorption efficiency ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $c_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7.2$ , agitation speed  $400 \text{ min}^{-1}$ )

osorbenta sa bakar(II) jonima) nije pokazano da dolazi do nastavka biosorpcije.

## Uticaj koncentracije biosorbenta

Uticaj koncentracije biosorbenta na efikasnost adsorpcije bakar(II) jona prikazan je na slici 2. Pokazalo se da je za adsorpciju  $5 \text{ mg Cu}^{2+}$  jona iz  $500 \text{ mL}$  rastvora, minimalna dovoljna koncentracija biosorbenta  $800 \text{ ppm}$ . Ravnotežna koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  jona smanjuje kako se koncentracija biosorbenta povećava. Povećanjem koncentracije biosorbenta obezbeđuje se veća površina za adsorpciju. Pri koncentraciji biosorbenta od  $400 \text{ ppm}$ , adsorpciona površina (broj aktivnih centara) je ograničena, pa stoga znatna količina ostaje neadsorbovana. Već pri koncentraciji od  $800 \text{ ppm}$  obezbeđuje se dovoljna adsorpciona površina, što za posledicu ima veliku razliku u maksimalnoj efikasnosti biosorpcije pri koncentracijama biosorbenta od  $400$  i  $800 \text{ ppm}$ . Bez obzira na veći broj aktivnih centara i na veću adsorpcionu površinu pri koncentraciji biosorbenta iznad  $800 \text{ ppm}$ , maksimalna efikasnost biosorpcije se znatno ne menja, zbog ograničene koncentracije pre početka biosorpcije. Posledica ovoga je neznatna razlika u maksimalnoj efikasnosti biosorpcije pri koncentracijama biosorbenta od  $800$ ,  $1600$ ,  $4000 \text{ ppm}$  (slika 2).



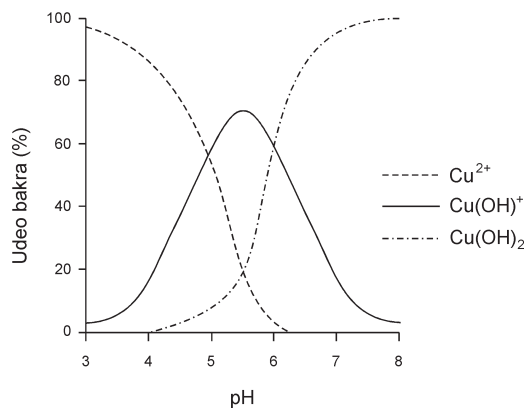
Slika 2. Uticaj različitih koncentracija biosorbenta na maksimalnu efikasnost biosorpcije ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $80 \text{ min}$ ,  $c_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7.2$ , brzina mešanja  $400 \text{ min}^{-1}$ )

Figure 2. Effect of different biosorbent concentrations on maximum biosorption efficiency ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $80 \text{ min}$ ,  $c_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7.2$ , agitation speed  $400 \text{ min}^{-1}$ )

Kapacitet biosorbenta na  $\text{pH} = 7.2$ , temperaturi  $70^{\circ}\text{C}$  i brzini mešanja  $400 \text{ min}^{-1}$ , iznosio je  $2.48 \text{ mg/g}$ .

## Uticaj pH vrednosti rastvora

Poznato je da pri pH vrednostima od  $3.0$  do  $8.0$  u rastvoru bakar(II)-sulfata figurišu tri vrste

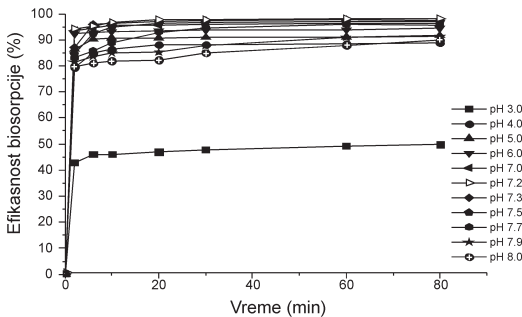


Slika 3. Udeo vrsta koje sadrže bakar(II) u zavisnosti od pH vrednosti rastvora (adaptirano prema Astimal *et al.* 1998)

Figure 3. Specifications of copper (II) as a function of pH (Adapted from Astimal *et al.* 1998)

koje se adsorbuju na površini biosorbenta:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$  i  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Zastupljenost ovih vrsta u rastvoru u zavisnosti od pH vrednosti prikazana je na slici 3 (Astimal *et al.* 1998). Pri biosorpciji na nižim pH vrednostima, hidronijum joni iz vodenog rastvora pokretljiviji su od katjona bakra, lakše dolaze do funkcionalnih grupa i sprečavaju njihovo deprotonovanje, što za posledicu ima smanjenu adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$ . Kako pH rastvora raste, površina biosorbenta postaje sve negativnija, zbog čega je adsorpcija pozitivno naelektrisanih čestica  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{CuOH}^+$  favorizovana.

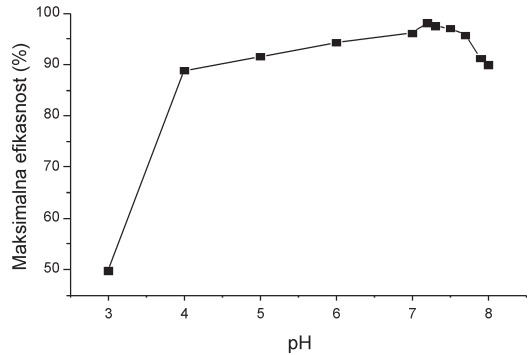
Uticao pH vrednosti rastvora na efikasnost biosorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  u našem istraživanju prikazan je na slici 4. Efikasnost uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$  biomatom šišarice crnog bora povećava se sa povećanjem pH od 3.0 do 8.0; najveća efikasnost biosorpcije bakar(II) jona primećena je na pH 7.2 (slika 5). Rezultati ukazuju da se sa promenom pH od 5 do 8 efikasnost biosorpcije nalazi u opsegu 80-99.4%.



Slika 4. Uticaj pH vrednosti rastvora na efikasnost biosorpcije ( $T = 25^\circ\text{C}$ , koncentracija biosorbenta 4000 ppm,  $c_0 = 10$  ppm, brzina mešanja  $400 \text{ min}^{-1}$ )

Figure 4. Effect of pH on biosorption efficiency ( $T = 25^\circ\text{C}$ , biosorbent concentration 4000 ppm,  $c_0 = 10$  ppm, agitation speed  $400 \text{ min}^{-1}$ )

Uticao pH vrednosti rastvora na efikasnost biosorpcije objašnjava se da se sa porastom pH vrednosti favorizuje deprotonovanje funkcionalnih grupa, što direktno znači više jonizovanih grupa za vezivanje  $\text{Cu}^{2+}$ . Ipak, sa slike 3 jasno se vidi da je preko pH 7.2 bakar u rastvoru uglavnom u obliku bakar(II)-hidroksida, a budući da je stabilnost  $\text{Cu}^{2+}$  u hidroksidu je veća nego u kom-



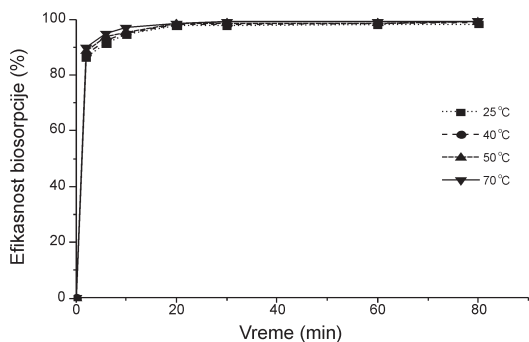
Slika 5. Uticaj pH vrednosti rastvora na maksimalnu efikasnost biosorpcije ( $T = 25^\circ\text{C}$ , koncentracija biosorbenta 4000 ppm, 80 min,  $c_0 = 10$  ppm, brzina mešanja  $400 \text{ min}^{-1}$ )

Figure 5. Effect of pH on maximum biosorption efficiency ( $T = 25^\circ\text{C}$ , biosorbent concentration 4000 ppm, 80 min,  $c_0 = 10$  ppm, agitation speed  $400 \text{ min}^{-1}$ )

pleksu sa biosorbentom, to za posledicu ima nižu efikasnost adsorpcije bakra na pH višim od 7.2 (slika 5).

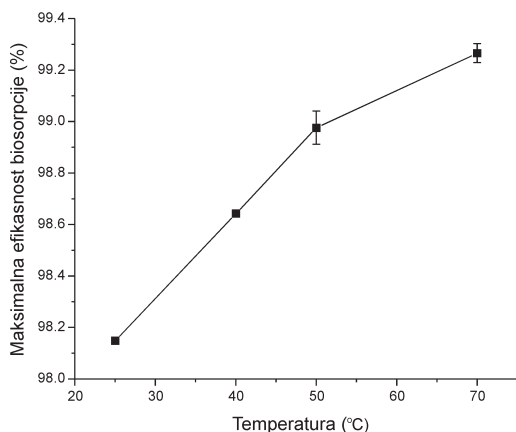
## Uticao temperature

Uticao temperature na efikasnost biosorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  predstavljen je na slikama 6 i 7. Sa slike 7 može se videti da povećanje temperature nema veliki uticaj na maksimalnu efikasnost biosor-



Slika 6. Uticaj temperature na efikasnost biosorpcije (pH 7.2,  $c_0 = 10$  ppm, brzina mešanja  $400 \text{ min}^{-1}$ )

Figure 6. Effect of temperature on biosorption efficiency (pH 7.2,  $c_0 = 10$  ppm, agitation speed  $400 \text{ min}^{-1}$ )



Slika 7. Uticaj temperature na maksimalnu efikasnost biosorpcije (pH 7.2, 80 min,  $c_0$  10 ppm, brzina mešanja 400  $\text{min}^{-1}$ )

Figure 7. Effect of temperature on maximum biosorption efficiency (pH 7.2, 80 min,  $c_0$  10 ppm, agitation speed 400  $\text{min}^{-1}$ )

pcije, odnosno da se dodatnim zagrevanjem rastvora maksimalna efikasnost biosorpcije neznatno povećava. Sa promenom temperature od 25°C do 70°C efikasnost biosorpcije nalazi u opsegu 98-99.3%. Ovo se objašnjava činjenicom da se energija bakar(II) jona povećava se sa povećanjem temperature rastvora, što za posledicu ima veću učestalost sudara između čestica biosorbenta i bakar(II) jona, pa će biti veća mogućnost za efikasnije vezivanje bakar(II) jona. Neznatan uticaj temperature na efikasnost biosorpcije u ispitivanom sistemu ima velike prednosti jer se biosorbent može koristiti u širem rasponu temperatura sa približno istom efikasnošću.

## Regeneracija biosorbenta

Pod regeneracijom se podrazumeva obnavljanje biosorbenta, protonovanje funkcionalnih grupa i desorpcija bakra. U tabeli 1 prikazani su rezultati efikasnosti regeneracije biosorbenta u zavisnosti od pH vrednosti sredine. Iz tabele se vidi da su kiseli uslovi efikasniji za regeneraciju od baznih. Pri nižim pH vrednostima,  $\text{H}^+$  joni iz rastvora protonuju grupe koje su adsorbovale bakar(II) jone, a oni prelaze u rastvor.

## Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme dobijene su variranjem pH od 3.0 do 8.0 na konstantnoj temperaturi. U cilju ispitivanja veze između kapaciteta biosorbenta ( $q_e$ ) i ravnotežne koncentracije Cu (II) jona ( $C_e$ ) u rastvoru korišćeni su Langmirov i Frojndlihov model.

Langmirov model izoterme idealizuje da se vezivanje metalnih jona dešava na homogenoj površini jednoslojnom adsorpcijom, bez interakcije između adsorbovanih jona (Langmuir 1918). Langmirovi parametri određeni su zavisnošću  $C_e/q_e$  od  $C_e$ :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e$$

gde je  $C_e$  ravnotežna koncentracija Cu (II) jona u rastvoru,  $q_e$  količina vezanih metalnih jona adsorbovanih jediničnom masom sorbenta celom monoslojnom površinom,  $q_{\max}$  je Langmirova ravnotežna konstanta koja se odnosi na maksimalni adsorpcioni kapacitet (afinitet aktivnih centara) i  $K_L$  je Langmirova konstanta koja se odnosi na entalpiju adsorpcije (mg/L). Iako je najčešće korišćen model izoterme Langmirova izoterma ne nudi mehaničke aspekte u biosorpcije.

Sa druge strane, Frojndlihov model izoterme idealizuje da se vezivanje metalnih jona dešava na heterogenoj površini višeslojnom adsorp-

Tabela 1. Efikasnost regeneracije biosorbenta u zavisnosti od pH vrednosti sredine

| Efikasnost (%) | pH=3.0       | pH=4.0    | pH=6.0    | pH=7.0     |
|----------------|--------------|-----------|-----------|------------|
| Posle 10 min   | 95.790±0.002 | 0.00      | 0.61±0.65 | 0.00       |
| Posle 30 min   | 95.940±0.002 | 0.35±1.14 | 2.09±0.19 | 9.85±0.04  |
| Posle 60 min   | 99.990±0.002 | 3.65±0.11 | 3.10±0.13 | 24.00±0.01 |

cijom, pri čemu se prvo ostvaruju jače veze, obavezujuća snaga opada kako stepen okupiranosti deprotonovanih centara raste, zbog toga je bliži fizičkom objašnjenju adsorpcije. Frojndlihova empirijska adsorpciona izoterma predstavlja se logaritamski, po jednačini:

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

gde je  $C_e$  ravnotežne koncentracije Cu(II) jona u rastvoru,  $q_e$  količina vezanih metalnih jona adsorbovanih jediničnom masom sorbenta,  $K_F$  se računa iz odsečka, a  $n$  iz nagiba prave (Freundlich 1906).

Kako rezultati, prikazani u tabeli 2, pokazuju da je najbolje poklapanje sa Langmirovim adsorpcionim modelom izoterme ( $r = 0.999$ ), sledi da se radi o tipičnoj hemijskoj monoslojnoj adsorpciji na homogenoj površini čestica biosorbenta, bez interakcija između adsorbovanih jona i bez striktnog redosleda vezivanja.

Tabela 2. Langmirovi i Frojndlihovi parametri adsorpcionih izoterma

| Izoterma  | Parametar  | Vrednost   | $r$   |
|-----------|------------|------------|-------|
| Langmir   | $q_{\max}$ | 2.185(4)   | 0.999 |
|           | $K_L$      | -32.275(3) |       |
| Frojndlih | $n$        | -17.902(5) | 0.942 |
|           | $K_F$      | 2.261(4)   |       |

## Zaključak

Rezultati ispitivanja biosorpcije bakar(II) jona pokazali su da je biomasa šišarice crnog bora efikasan biosorbent za uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$  iz otpadnih voda sa velikim adsorpcionim kapacitetom (2.48 mg/g). Najveća efikasnost biosorpcije od 99.3%, za adsorpciju 5 mg  $\text{Cu}^{2+}$  iz 500 mL rastvora, primećena je na pH 7.2, pri teperaturi od  $T = 70^\circ\text{C}$  i pri koncentraciji biosorbenta od 4 000 ppm. Pokazalo se da temperatura ne utiče značajno na efikasnost biosorpcije, odnosno da se sa promenom temperature od  $25^\circ\text{C}$  do  $70^\circ\text{C}$  efikasnost biosorpcije nalazi u opsegu 98-99.3%, pa se biosorbent može koristiti u ši-

rokom rasponu temperatura sa približno istom efikasnošću. Maksimum adsorpcije dostignut je u 80 minuta, ali je oko 90% bakra adsorbovano do drugog minuta. Rezultati istraživanja pokazali da su kiseli uslovi pogodniji za regeneraciju biosorbenta od baznih. Najbolje poklapanje pokazalo se sa Langmirovim adsorpcionim modelom izoterme.

U ovom radu biosorpcija je ispitivana na model-sistemu, stoga se ostavlja mesta za dalja ispitivanja efikasnosti biosorbenta na realnom uzorku.

**Zahvalnost.** Iskreno se zahvaljujem svom mentoru, dipl. hemičaru Dragani Marković (Institut za nuklearne nauke „Vinča”) na nesebičnoj pomoći, sugestijama, strpljenju i podršci. Želim da se zahvalim i Ljubici Perić, rukovodiocu programa hemije, na požrtvovanosti oko obrade rezultata. Posebnu zahvalnost dugujem ocu, Miodrugu Anđelkoviću, na velikoj pomoći pri pripremi biosorbenta.

## Literatura

- Astimal M., Khan Ah., Ahmad S., Ahmad A. 1998. Cole of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Research*, **32** (10): 3085.
- Freundlich H. 1906. Über die adsorption in lösungen. *Journal of Physical Chemistry*, **57** (98): 385.
- Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, **40** (9): 1361.
- McKay G. 1995. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton: CRC Press
- Ngah W. W., Endud C. S., Mayanar R. 2002. Removal of copper(II) from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive and Functional Polymers*, **9** (50): 181.
- Nuhoglu Y., Oguz E. 2003. Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*. *Process Biochemistry*, **5** (38): 1627.

Robbins W. W., Weier T. E., Stocking C. R. 1957. *Botany – an introduction to plant science*. Wiley

Stanković V., Božić D., Gorgievski M., Bogdanović G. 2009. Heavy metal ions adsorption from mine waters by sawdust. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, **15** (4): 237.

Sakagami H., Takeda M., Kawazoe Y., Nagata K., Ishihama A., Ueda M., Yamazaki S. 1992. Anti-influenza virus activity of alignin fraction from cone of *Pinus parviflora* Sieb. et Zucc. *In Vivo*, **6** (5): 491.

---

Milorad Anđelković

## Optimization of Biosorption of Copper (II) Ions from Wastewaters on the Cone Biomass of Black Pine (*Pinus Nigra* L.)

Biosorption is a physiochemical process that occurs naturally in certain biomass (biosorbent) which allows it to bind contaminants, in this case metal ions from salt dissolved in water. It is a reversible chemical process which is the result of varied affinity of ions for deprotonated biosorbent. The advantage of biosorption is that a biosorbent can often be regenerated. The subject of this experimental study is the optimization of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions on the

cone biomass of *Pinus Nigra* L. (black pine) and regeneration of biosorbent. Sieved powder of ground mature scales of cones black pine (particles size  $\leq 125 \mu\text{m}$ ) was used as biosorbent. The biosorption equilibrium level was determined as a function of contact time, pH, temperature and biosorbent concentrations. The amount of  $\text{Cu}^{2+}$  ions adsorbed by biosorbent was defined as difference in concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in solution before and during biosorption. The remaining (nonadsorbed) concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  was determined by using atomic adsorption spectroscopy.

The entire set of measurements that have been performed showed that the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions increased as pH and temperature of the solution were increased. The maximum copper biosorption of 99.27% occurred at 70°C (Figure 7) and pH 7.2 (Figure 5). However, results also indicated that temperature does not significantly affect biosorption efficiency, so biosorbent can be used in wide temperature range with approximately the same efficiency. Biosorption equilibrium was reached in 80 minutes, but nearly 90% of copper was adsorbed within 2 minutes (Figure 2). The minimum concentration of biosorbent for adsorption of 10 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  from 0.5 L solution was 800 ppm (Figure 2). Results showed that compared to basic solutions acid conditions proved to be better for the regeneration of biosorbent. It turned out that the results best fit with the Langmuir adsorption isotherm model. The results indicated that the cone biomass of black pine is a suitable biosorbent for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from wastewaters with high adsorption capacity (2.48 mg/g). 