

## Uklanjanje bakar(II) jona pomoću čestica kalcijum-alginata modifikovanih elagičnom kiselinom

---

Ispitivana je sposobnost čestica kalcijum-alginata za uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora. Pošto se zna da elagična kiselina ima sposobnost kompleksiranja metalnih jona, čestice su modifikovane elagičnom kiselinom da bi se ispitalo da li će doći do dodatnog uklanjanja bakra u odnosu na čist alginat. Modifikovanje je izvršeno variranjem udela elagične kiseline dodate u Na-alginat (0.4, 0.8 i 4.0 mas.% u odnosu na Na-alginat). Nakon toga je Na-alginat ukapavan u rastvor  $\text{CaCl}_2$  radi dobijanja Ca-alginata koji je dalje korišćen kao biosorbent za uklanjanje bakra iz vode. Praćeno je smanjenje koncentracije bakra u vodenom rastvoru tokom vremena, i ispitivana i ravnotežna adsorpcija. Nakon adsorpcije izvršena je desorpcija bakra iz kuglica, pa onda ponovna adsorpcija. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da ne postoji značajna razlika u efikasnosti između uzorka čistog alginata i uzorka sa najmanjim procentom elagične kiseline (0.4 mas.%), osim u vremenu potrebnom za uspostavljanje ravnoteže, a da se kod ostalih uzoraka modifikovanih elagičnom kiselinom efikasnost alginata smanjuje, posebno kod uzorka sa najvišim procentom elagične kiseline (4.0 mas.%), što se objašnjava otpuštanjem elagične kiseline u rastvor. Ispitivanjem ravnoteže pokazalo se da se radi o tipičnoj fizičkoj monoslojnoj adsorpciji na homogenoj površini (Langmirov adsorpcioni model).

---

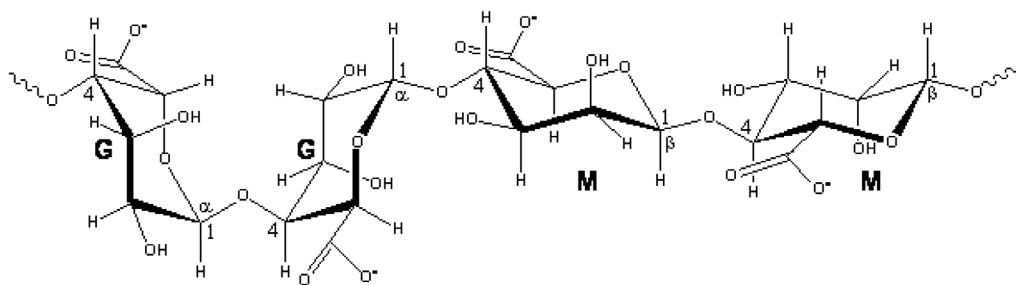
### Uvod

Teški metali se prirodno nalaze u zemljištu, u određenim koncentracijama, i vode poreklo od matične stene, odnosno supstrata na kojem je zemljište nastalo. U površinskim slojevima zemljišta kao i u vodi često se mogu naći i teški metali koji nisu geohemijskog, već antropogenog porekla, odnosno, dospeli su kao posledica različitih ljudskih aktivnosti (industrija, sagorevanje fosilnih goriva, primena agrohemikalija itd). Većina teških metala (Cu, Cd, Pb, Ni, As, Cr, Hg i ostali) spadaju u štetne i opasne materije koje, osim što zagađuju životnu sredinu, deluju veoma toksično u većim koncentracijama, kako na biljke i životinje, tako i na čoveka. Veoma efikasan način za otklanjanje jona teških metala je primena aktivnih

---

Nemanja Stojanović  
(1996), Beograd,  
Kulina Bana 4, učenik  
3. razreda IX  
gimnazije „Mihailo  
Petrović Alas” u  
Beogradu

MENTOR:  
Ivan Terzić,  
Tehnološko-metalurški  
fakultet Univerziteta u  
Beogradu



Slika 1.  
Struktura alginata  
(G – ostatak guluronske  
kisleline, M – ostatak  
maluronske kisleline)

Figure 1.  
Structure of alginate  
(G – rest of guluronic  
acid, M – rest of  
mannuronic acid)

supstanci koje su u mogućnosti da za sebe vežu jone metala i tako ih uklone iz vode, hrane ili prirode.

Najispitivaniji materijali koji mogu da se koriste kao sorbenti dobijaju se iz prirodnih biomasa, najpre gljiva, algi i nusprodukata iz industrijskih procesa, posebno drvne i prehrambene industrije, poljoprivrede, ribarstva i tekstilne proizvodnje. Ovi sorbenti poseduju pozitivne karakteristike, kao što je niska cena, mali negativni uticaj na životnu sredinu, posedovanje velike degradacione sposobnosti i visok kapacitet sorpcije. Jedna od takvih aktivnih supstanci jeste alginat.

Alginati spadaju u grupu linearnih nerazgranatih polisaharida koji sadrži različite udele 1,4'-vezanih ostataka b-D-manuronske i a-L-guluronske kisleline (slika 1)

Ovi strukturni izomeri formiraju najmanje tri polimerna segmenta – MM i GG segmente koji su povezani MG segmentima. Sastav, dužina segmenata i molarna masa polimera određuju fizička svojstva alginata. Struktura alginata zavisi pre svega od organizma i tkiva iz kog je alginat izolovan. Alginati pokazuju vrlo veliki afinitet prema vezivanju viševalentnih katjona, pri čemu dolazi do stvaranja umrežene, gel strukture. Za opisivanje mehanizma formiranja gela, koristi se „egg-box” model (Grant *et al.* 1979) prema kome se  $\text{Ca}^{2+}$  joni u alginatu vezuju najpre samo za guluronske ostatke, sve dok ne dođe do zasićenja, odnosno dok se sva mesta na GG blokovima ne popune. Pri tome se dva ili više polimernih lanaca međusobno vezuju stvarajući šupljine u koje se smeštaju joni kalcijuma. Daljim dodavanjem  $\text{Ca}^{2+}$  jona počinju da ih vezuju i maluronski ostaci jonskim interakcijama sa karboksilnim grupama,  $\text{COO}^-$ . Ove veze su slabije od veza sa GG blokovima i lakše se raskidaju jonskom izmenom (Gombotz *et al.* 2012; Mitrović *et al.* 2010).

Alginat se može dobiti iz dva izvora: algi i bakterija. Komercijalni alginat se mahom dobija iz mrkih algi (*Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* i *Macrocystis pyrifera*), dok se bakterijski alginat može izolovati iz *Azotobacter vinelandii* i nekoliko vrsta *Pseudomonas* (Gombotz *et al.* 2012).

Elagična kiselina je prirodni antioksidans iz grupe fenola koja se može naći u brojnom voću, najviše bobičastom, povrću, nekim vrstama hrasta kao što je američki beli hrast (*Quercus alba*) i evropski crveni hrast, odnosno lužnjak (*Quercus robur*). U ostalom živom svetu elagična kiselina postoji u lekovitoj gljivi *Phellinus linteus*, a proizvode je i mikofite *Myri-*

*ophyllum spicatum*. Ona gradi kompleksna jedinjenja sa velikim brojem metala koji su nerastvorni u vodi (Shukla *et al.* 2002).

Cilj ovog rada je uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$  jona pomoću alginatnih čestica modifikovanih elagičnom kiselinom. Ispitivana je efikasnost alginatnih čestica da adsorbuju jone bakra i tako smanje njegovu koncentraciju u vodenom rastvoru.

## Materijal i metode

**Priprema sorbenta.** Kao sorbent je korišćen Ca-alginat, koji je dobijen ukapavanjem rastvora Na-alginata u rastvor kalcijum-hlorida. Priprema sorbenta je izvršena tako što je 2.00 g Na-alginata (Sigma Aldrich) rastvoreno u 50 mL rastvora NaOH, koncentracije  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  (Centrohem).

Nakon završetka pripreme sorbenta, od svake vrste rastvora Na-alginata je odmereno po 10 mL u špricu i ukapavano pomoću pumpe za ukapavanje (Inc. Model: Ya-12, Kent, USA) kroz iglu prečnika 0.9 mm u 100 mL rastvora  $\text{CaCl}_2$ , koncentracije  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  (Centrohem), pri brzini ukapavanja  $150 \mu\text{L/min}$ . Čaša je stavljena pod špric na vertikalnoj udaljenosti od 15 cm. Ukapavanjem, došlo je do formiranja sferičnih čestica koje su padale na dno. Kuglice su ostavljene u rastvoru 16 časova, nakon čega je svaka grupa kuglica isprana sa po 3 L demineralizovane vode. Posle ispiranja, kuglice su sušene 6 h u sušnici na  $40^\circ\text{C}$ . Veličina kuglica se u procesu sušenja znatno smanjila i one su očvrsnule.

Modifikovanje sorbenta izvršeno je dodavanjem elagične kiseline (Sigma Aldrich) u rastvor Na-alginata, pri čemu je variran udeo elagične kiseline: 0.4, 0.8 i 4.0 mas.% u odnosu na Na-alginat. Ovi uzorci biće dalje obeležavani AE0, AE1, AE2 i AE3, pri čemu broj označava udeo elagične kiseline, odnosno ako je broj 0, to znači da je čist alginat, a povećanjem broja se povećava i udeo elagične kiseline, te tako AE3 označava uzorak sa 4.0 mas.% elagične kiseline.

**Ispitivanje kinetike uklanjanja.** Uklanjanje bakra iz vodenog rastvora rađeno je tako što su u 150 mL rastvora  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracije 10 mg/L, pripremljenog rastvaranjem  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Zorka Pharma Šabac) dodate čestice Ca-alginata približne mase oko 0.0250 g (20 kuglica). U određenim vremenskim intervalima uzimani su alikvoti. Koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  jona preostalih u rastvoru određivana je pomoću atomskog apsorpcionog spektrometra (Thermo S-Series AA spectrometer).

**Ispitivanje ponovne adsorpcije.** Po završetku uklanjanja svaka vrsta alginatnih čestica je odvajana, ispirana destilovanom vodom i nakon sušenja na sobnoj temperaturi, dodata u 150 mL rastvora azotne kiseline koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$  (Centrohem) gde je izvršena desorpcija jona bakra. Desorpcija je trajala 1 h, a nakon završetka procesa čestice su ponovo imale boju istu kao i pre stavljanja u rastvor bakra. Kako bi se ispitalo da li čestice imaju sposobnost ponovnog vezivanja jona bakra nakon desorpcije, ponovljen je postupak uklanjanja jona bakra.

**Ispitivanje ravnoteže.** Ispitivanje adsorpcione ravnoteže vršeno je pomoću adsorpcionih izoterma. Čestice sorbenta ( $m = 0.0250$  g) potopljene su u 20 mL rastvora jona bakra različite koncentracije (1, 5, 10, 20, 50, 100 i 200 mg/L). Zatim su ostavljene da stoje naredna 24 sata da bi se uspostavila ravnoteža. Određena je koncentracija jona bakra pre i nakon adsorpcije. Na osnovu ovih podataka konstruisane su adsorpcione izoterme, koje predstavljaju zavisnost kapaciteta biosorbenta ( $q_e$ ) i ravnotežne koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  jona ( $C_e$ ). Postupak je rađen u duplikatu.

Slika 2.

Promena koncentracije bakra tokom vremena korišćenjem alginata kao biosorbenta. Maseni udeo alginata:  
a – 0 mas. %  
b – 0.4 mas. %  
c – 0.8 mas. %  
d – 4 mas. %

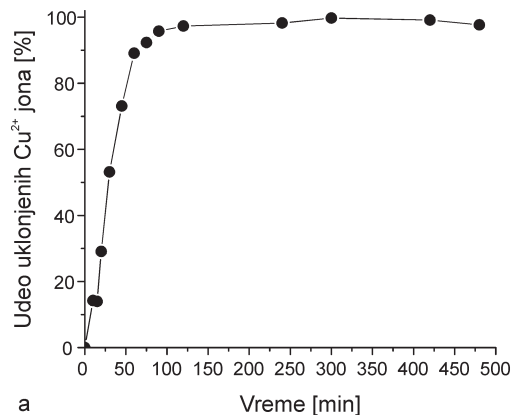
## Rezultati i diskusija

Efikasnost biosorpcije definisana je kao udeo adsorbovane koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  jona u odnosu na početnu koncentraciju:

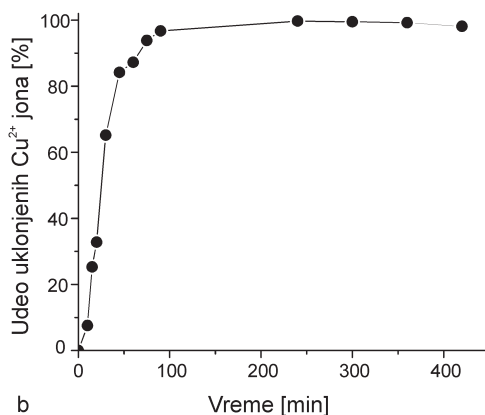
$$\text{Efikasnost} = \frac{c_0 - c_t}{c_0}$$

gde je:  $c_0$  koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  pre početka biosorpcije;  $c_t$  koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  u trenutku  $t$ .

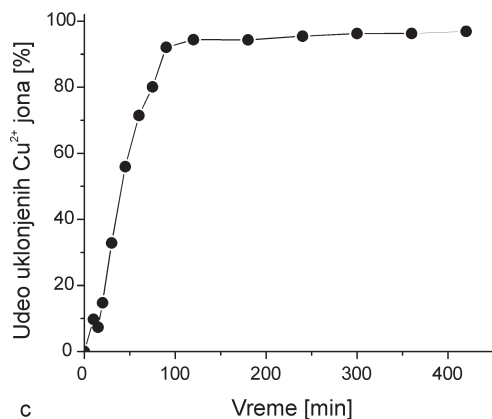
Figure 2.  
Changes in copper concentration during time use alginate with:  
a – 0 wt. %  
b – 0.4 wt. %  
c – 0.8 wt. %  
d – 4 wt. %  
of ellagic acid as biosorbent



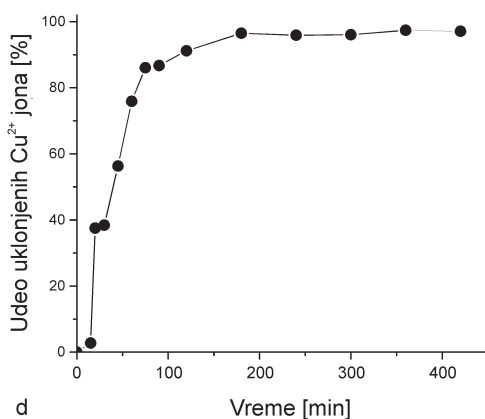
a



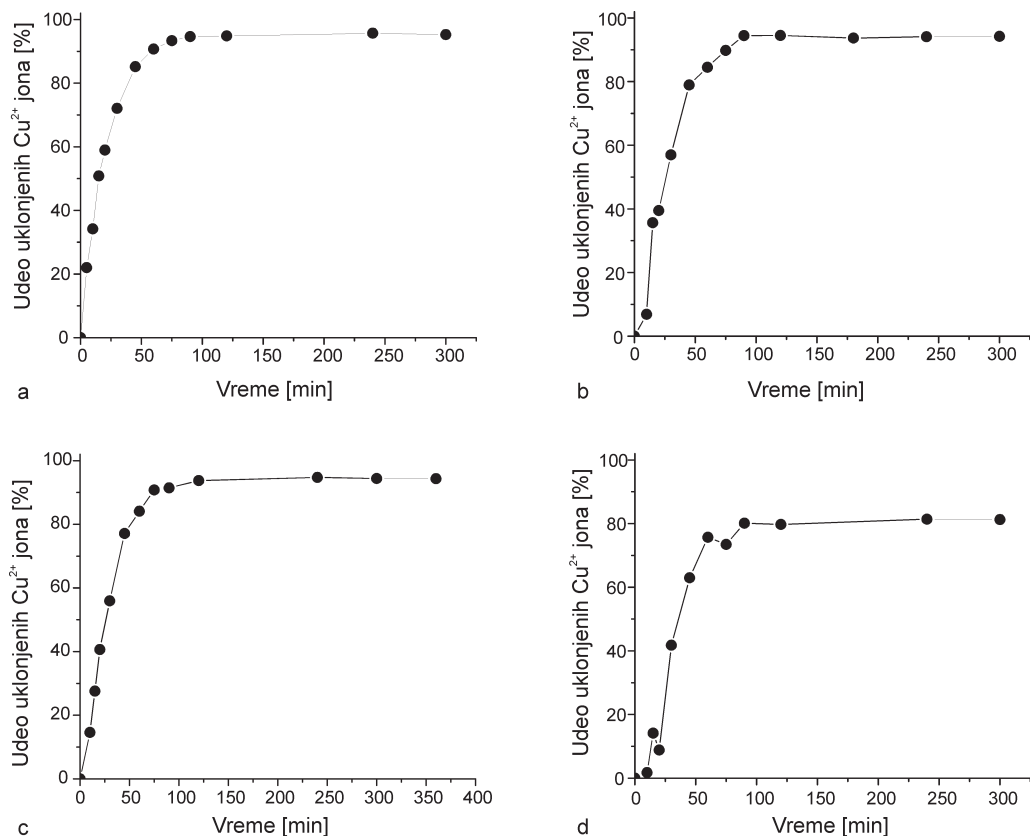
b



c



d



Uklanjanje Cu<sup>2+</sup> jona u zavisnosti od vremena prikazano je na grafikonima (slika 2). Može uočiti da za sve uzorke sorbenta dolazi do smanjenja koncentracije uklonjenih Cu<sup>2+</sup> jona i da se nakon izvesnog perioda ona više ne menja, usled uspostavljanja ravnoteže. Sa povećanjem sadržaja elagične kiseline vreme potrebno da se uspostavi ravnoteža povećava. U toku eksperimenta uočeno je da dolazi do povećanja zapremine čestica sorbenta usled bubrenja gel strukture alginata. Pretpostavlja se da se sa povećanjem sadržaja elagične kiseline smanjuje brzina ulaska jona bakra u unutrašnjost čestica, što produžuje vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže. Takođe, može se uočiti da ne postoje bitne razlike u efikasnosti uklanjanja Cu<sup>2+</sup> jona.

Nakon desorpcije bakra, izvršena je ponovna adsorpcija. Rezultati su prikazani na slici 3. Za sve uzorke, sem AE3, efikasnost je smanjena za samo nekoliko procenata, dok kod uzorka AE3 smanjenje efikasnosti iznosi oko 20%. Kod ovog uzorka uočeno je da tokom adsorpcije dolazi do otpuštanja elagične kiseline u spoljašnju sredinu. Pretpostavlja se da je došlo do formiranja kompleksa sa jonima bakra čime su joni bakra vezani u kompleks ostali u rastvoru. Na osnovu ovoga može se zaključiti da se svi uzorci sorbenta, izuzev AE3, mogu ponovo koristiti nakon desorpcije.

Slika 3. Promena koncentracije bakra tokom vremena pri ponovnoj adsorpciji korišćenjem alginata sa 0 mas. % (a), 0.4 mas. % (b), 0.8 mas. % (c) i 4 mas. % (d) elagične kiseline kao biosorbenta

Figure 3. Changes in copper concentration over time after desorption, using alginate with 0 wt. % (a), 0.4 wt. % (b), 0.8 wt. % (c) and 4.0 wt. % (d) of ellagic acid as biosorbent

## Adsorpcione izoterme

Kapacitet biosorbenta ( $q_t$ ) definiše se kao masa adsorbovanih  $\text{Cu}^{2+}$  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.

Korišćeni su Langmirov i Frojndlihov model izoterme u cilju ispitivanja veze između kapaciteta biosorbenta ( $q_e$ ) i ravnotežne koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  jona ( $C_e$ ) u rastvoru.

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 iz linearizovanog oblika Langmirove izoterme, tj. iz zavisnosti  $C_e/q_e$  od  $C_e$ :

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

gde je  $C_e$  ravnotežne koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  jona u rastvoru (mg/L),  $q_e$  masa vezanih metalnih jona adsorbovanih jediničnom masom sorbenta celom monoslojnom površinom (mg/g),  $q_{\max}$  je Langmirova ravnotežna konstanta koja se odnosi na maksimalni adsorpcioni kapacitet (afinitet aktivnih centara) (mg/g) i  $K_L$  je Langmirova konstanta koja se odnosi na entalpiju adsorpcije (l/mg). Grafik zavisnosti  $C_e/q_e$  od  $C_e$  je prava linija, čiji je nagib  $1/q_{\max}$  dok isečak odgovara  $1/(K_L q_{\max})$ .

Sa druge strane Frojndlihov model idealizuje sledeće: vezivanje metalnih jona dešava se na heterogenoj površini višeslojnom adsorpcijom, pri čemu se prvo ostvaruju jače veze, obavezujuća snaga opada kako stepen okupiranosti deprotonovanih centara raste. Frojndlihova empirijska adsorpciona izoterma predstavlja se logaritamski, linearno, po jednačini:

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

gde se  $K_F$  računa iz odsečka, a  $n$  iz nagiba (Freundlich 1906).

Tabela 1. Langmirovi parametri adsorpcionih izoterma

Uzorak	Opis uzorka	Nagib	Odsečak	$q_{\max}$	$K_L$	$R^2$
AE0	čist alginat	0.000226	0.00391	4419.89	0.057864	0.95278
AE1	alginat sa 0.4% elagične kiseline	0.000346	0.00621	2887.52	0.055768	0.99581
AE2	alginat sa 0.8% elagične kiseline	0.000284	0.00444	3523.335	0.063924	0.9866
AE3	alginat sa 4.0% elagične kiseline	0.000306	0.0034	3269.459	0.089959	0.99528

Tabela 2. Freundlihoivi parametri adsorpcionih izoterma

Uzorak	Opis uzorka	Nagib	Odsečak	$n$	$K_F$	$R^2$
AE0	čist alginat	0.64277	2.40821	-0.64277	255.9823	0.967
AE1	alginat sa 0.4% elagične kiseline	0.7007	2.1224	-0.7007	132.5562	0.93517
AE2	alginat sa 0.8% elagične kiseline	0.6409	2.30353	-0.6409	201.1546	0.94128
AE3	alginat sa 4.0% elagične kiseline	0.60957	2.39649	-0.60957	249.1667	0.94846

Na osnovu rezultata priloženih u tabelama 1 i 2 može se zaključiti da je najbolje poklapanje sa Langmirovim adsorpcionim modelom izoterme, te iz toga sledi da se radi o tipičnoj fizičkoj monoslojnoj adsorpciji na homogenoj površini čestica bez interakcija između adsorbovanih jona i bez striktnog redosleda vezivanja.

## Zaključak

U radu je ispitivana sposobnost alginatnih čestica da uklanjaju  $\text{Cu}^{2+}$  jone, kao i njihova adsorpciona sposobnost nakon modifikovanja elagičnom kiselinom. Rezultati pokazuju da nema značajne razlike u efikasnosti čestica čistog alginata i alginatnih čestica sa 0.4 mas.% elagične kiseline, međutim pokazalo se da prisustvo veće količine elagične kiseline od 0.8 mas.% i 4.0 mas.% smanjuje sposobnost alginata. Nakon desorpcije, urađena je ponovna adsorpcija bakra, ali je efikasnost biosorbenta bila manja u odnosu na prethodnu adsorpciju kako za čist alginat, tako i za modifikovan. Povećanjem koncentracije elagične kiseline negativno utiče na regenerativnu sposobnost alginata, a s tim i na njegovu efikasnost pri ponovnoj adsorpciji. Ispitivanjem kinetike, zaključeno je da se najbolje poklapanje rezultata pokazalo sa Langmirovim adsorpcionim modelom izoterme, čime je pokazano da se radi o fizičkoj monoslojnoj adsorpciji bez interakcije između adsorbovanih jona.

**Zahvalnost.** Želeo bih da izrazim zahvalnost svom mentoru Ivanu Terziću, studentu master studija na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na pomoći pri odabiru teme, strpljenju, a takođe zbog pomoći pri radu i obradi rezultata.

## Literatura

- Freundlich H. M. F. 1906. Über die adsorption in losungen. *Journal of Physical Chemistry*, **57**: 385.
- Goh C. H., Heng P. W. S., Chan L.W. 2012. *Carbohydrate Polymers*, **88**: 1.

Gombotz W. R., Wee S. F., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **64**: 194.

Grant G. T., Morris E. R., Rees D. A., Smith P. J. C., Thom D. 1979. Biological Interactions Between Polysaccharides and Divalent Cations: The Egg-Box Model. *FEBS Letters*, **32**: 195.

Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, **40** (9): 1361.

Mitrović D. D., Stojkowska J. J., Obradović B. M. 2010. Ispitivanje mogućnosti kontrolisanog bubrenja i razgradnje alginatnih mikročestica u razblaženim rastvorima natrijum-citrata. *Hemijska industrija*, **64**: 253.

Shukla A., Zhang Y. H., Dubey P., Margrave J. L., Shukla S. S. 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, **95** (1): 137.

---

*Nemanja Stojanović*

## Removal of Copper Ions by Alginate Particles Modified with Ellagic Acid

In this paper the ability of the calcium-alginate to remove  $\text{Cu}^{2+}$  ions from aqueous solution was examined. Since it is known that ellagic acid has the ability to complex metal ions, particles were modified with ellagic acid to determine whether there will be an additional removal of copper as compared to pure alginate. Modification was carried out by the addition of different amounts of ellagic acid in the Na-alginate (0.4, 0.8, and 4.0 wt.% by weight relative to the Na-alginate) and subsequently carried out by dropwise addition of a solution of  $\text{CaCl}_2$  to obtain a Ca-alginate, which is tested. A decrease of copper concentration in aqueous solution at certain time intervals was accompanied and the adsorption equilibrium was examined. After the adsorption was carried out, the desorption of the copper from alginate balls was done, and after that the re-adsorption. Based on the obtained results it can be concluded that there is no significant difference in efficiency between the sample of pure alginate and the sample with the lowest percentage of ellagic acid (0.4 wt.%). The only difference is the time required for reaching equilibrium. Other samples of alginate, modified by ellagic acid reduce the effectiveness of alginate, especially in the sample with the highest percentage of ellagic acid (4.0 wt.%), which is explained by the release of ellagic acid in the solution. Equilibrium examination has been shown to be a typical physical monolayer adsorption on a homogeneous surface (Langmuire adsorption model).

