
Jelena Ivković

Biosorpcija jona olova (Pb²⁺) iz vodenih rastvora upotrebom ljuski kikirikija kao biosorbenta

Ispitivana je efikasnost biosorpcije jona olova na ljuskama kikirikija i određeni optimalni uslovi za njeno odvijanje (ispitivan je uticaj pH vrednosti, temperature i kontaktnog vremena). Ljuske bile su modifikovane pomoću hlorovodonične kiseline i natrijum hidroksida, a ispitivana je i biosorpcija nemodifikovanim ljuskama. Uticaj pH vrednosti praćen je u opsegu 2–6, a uticaj temperature u opsegu 25–80°C. Efikasnost biosorpcije dostigla je maksimum na pH 5, nakon čega je počela da opada. Nije se mogla uočiti jasna zavisnost efikasnosti od temperature, a maksimalna vrednost dobijena je na 35°C. Rezultati ukazuju na to da ljuske kikirikija predstavljaju povoljan biosorbent. Maksimalna efikasnost postignuta je nakon 30 minuta i iznosila je preko 90%. Modifikovane ljuske bile su manje uspešni biosorbenti u odnosu na nemodifikovane ljuske. Maksimalne efikasnosti bile su oko 60% nakon 90 minuta za ljuske modifikovane hlorovodoničnom kiselinom i skoro 90% nakon 90 minuta za ljuske modifikovane natrijum-hidroksidom. Poređenjem spektara ljuski snimljenih na FT-IR spektroskopu zaključeno je da je razlika u strukturi ova tri sorbenta minimalna. Regeneracija sorbenta pomoću 0.1 M azotne kiseline bila je uspešna.

Uvod

Kao posledica prekomerne zagađenosti reka i drugih slatkovodnih kopnenih površina javlja se problem nedostatka pijaće vode. Jedan vid polutanata su teški metali poput bakra, žive, cinka,

olova, kadmijuma, hroma i mnogih drugih. Izvori teških metala jesu rudarstvo i različite grane teške industrije, koje za svoje potrebe koriste ili obrađuju teške metale, kao i fabrike koje proizvode boje i baterije. Polutanti putem otpadnih voda dospevaju u reke i jezera. Teški metali mogu se naći i u pesticidima koji neposredno zagađuju vode.

Jedan od teških metala koji se mogu naći u vodi jeste olovo. Njegovim unošenjem u organizam dolazi do remećenja biosinteze hemoglobina i pojave anemije. Pored toga olovo izaziva i visok krvni pritisak, oštećuje bubrege i mozak, izaziva pobačaj kod žena i pad plodnosti kod muškaraca, utiče na sposobnost učenja kod dece i izaziva poremećaje u ponašanju, tj. izaziva agresiju, impulsivno ponašanje i hiperaktivnost (Flora *et al.* 2012).

Kako olovo i drugi teški metali imaju negativan uticaj na ljudsko zdravlje, fabrike pokušavaju da u što većoj meri odstrane jone teških metala iz otpadnih voda koristeći se različitim metodama. Joni teških metala mogu se ukloniti elektrodializom, hemijskom precipitacijom, fotokatalizom i drugim metodama (Argun *et al.* 2007). Sve češće se u industriji koristi biosorpcija kao jedna od mogućih metoda za uklanjanje neželjenih supstanci iz vode.

Biosorpcija je fizičko-hemijski proces prilikom kog dolazi do vezivanja jona teških metala ili molekula nekih organskih supstanci za funkcionalne grupe molekula koji se nalaze u sastavu određenih biomasa (Volesky 2007). Ovim procesom uklanjaju se polutanti poput jona teških metala i organskih jedinjenja iz vode. Ova metoda sve češće se koristi u industriji jer je izuzetno efikasna i jeftina. Metoda je selektivna i

Jelena Ivković (2000), Beograd, Petra Mećave 33, učenica 2. razreda Trinaeste beogradske gimnazije

MENTOR: Jelena Gajić, student 2. godine Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

njome se mogu ukloniti i jako male koncentracije neželjene supstance iz vode. Kao biosorbenti mogu se koristiti materijali koji se smatraju vrstom otpada. Ovi materijali uglavnom nastaju kao sporedni proizvodi u industriji (najčešće su u pitanju drvna i prehrambena industrija). Biomasa koja se koristi za biosorpciju ima sposobnost regeneracije čime se dobija materijal koji se može ponovo iskoristiti.

Ljuske kikirikija nastaju kao sporedni proizvod prilikom prerade kikirikija u prehrambenoj industriji. Već je ispitana mogućnost biosorpcije jona bakra na ljuskama kikirikija (Witek-Krowiak *et al.* 2011). Ljuske su se u slučaju biosorpcije jona bakra pokazale kao uspešan biosorbent stoga se pretpostavlja da se mogu koristiti i za biosorpciju jona olova. Korišćenjem različitih biomasa (piljevina, mikroorganizmi, alge itd) može doći do povećanja COD vrednost vode (Chemical Oxygen Demand). COD vrednost vode predstavlja meru kiseonika koja je potrebna za oksidaciju rastvorljivih organskih materija. Što je COD vrednost veća, manja je količina rastvorenog kiseonika kojom raspolažu vodeni organizmi. Modifikacijom biosorbenta može se izbeći povećanje COD vrednosti vode (Argun *et al.* 2007). Pored toga, modifikacija sorbenta utiče i na njegovu efikasnost sorpcije. U mnogim radovima vršena je modifikacija sorbenta i razmatrano je na koji način i koliko modifikacija utiče na samu biosorpciju (Calero *et al.* 2013; Nadeem Zafar *et al.* 2015; Argun *et al.* 2007; Palma *et al.* 2003). Modifikacijom ljuski kikirikija pomoću natrijum hidroksida i hlorovodonične kiseline dobio bi se novi sorbent pomoću kog bi biosorpcija jona olova mogla biti znatno uspešnija.

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti ljuski kikirikija da apsorbuju jone olova i određivanje optimalnih uslova za vršenje biosorpcije kako bi se ova metoda mogla u buduću primeniti i koristiti.

Materijal i metode

Priprema biosorbenta. Ljuske kikirikija usitnjene su u blenderu i prosejane. Ljuske su ispirane destilovanom vodom sve dok mlaz tečnosti nije postao bezbojan. Filtrirane čestice

ostavljene su u sušnici da se suše 12 sati na temperaturi 100°C.

Biosorbent je tretiran hlorovodoničnom kiselinom i natrijum-hidroksidom. Pripremljeni su rastvori hlorovodonične kiseline (HCl; Sigma-Aldrich) i natrijum-hidroksida (NaOH; Novos) koncentracija 3 M. Odmereno je 7.5 g biosorbenta i pomešano sa 75 ml hlorovodonične kiseline (ili natrijum-hidroksida). Ljuske uronjene u ova dva rastvora mešane su 2.5 sata pomoću magnetne mešalice, a zatim ostavljene u rastvoru da stoje preko noći. Nakon toga su procedene i ispirane destilovanom vodom sve dok mlaz tečnosti nije postao neutralan. Tako ispran biosorbent je sušen u pećnici 8-12 sati na 100°C.

Priprema rastvora jona olova. Rastvori u kojima je vršena biosorpcija dobijeni su rastvaranjem $Pb(NO_3)_2$ (Hizip; p. a.) u vodi i njihova koncentracija je 50 ppm, a zapremina 100 mL.

Zavisnost biosorpcije od pH. Rastvori su podešeni na 5 različitih pH (2-6) pomoću 0.1 M rastvora hlorovodonične kiseline i natrijum hidroksida. Zapremine rastvora su 50 mL, a koncentracije su 32 ppm. Njima je dodato 0.15 g ljuski. Nakon 15 minuta mešanja uzet je alikvot od 2 mL, razblažen 5 puta i analiziran na atomskom apsorpcionom spektrofotometru. Na isti način odvijalo se svih 5 biosorpcija na različitim pH vrednostima.

Zavisnost biosorpcije od temperature. U 50 mL rastvora koncentracije jona olova 32 ppm dodato je 0.15 g ljuski i biosorpcija je vršena 15 min. Biosorpcije su vršene na devet različitih temperatura (25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70 i 80°C) i na osnovu rezultata analize na atomskom apsorpcionom spektrofotometru određena je temperatura na kojoj je biosorpcija najefikasnija.

Zavisnost biosorpcije od vremena. U rastvor je dodato 0.6 g biosorbenta (ljuske kikirikija, nisu modifikovane). Koncentracija rastvora bila je 50 ppm, a optimalna temperatura i pH vrednost su prethodno određene. Rastvor sa biosorbetom konstantno je mešan na magnetnoj mešalici (500 rpm) i u određenim vremenskim intervalima (2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 min) uzimani su alikvoti od 2 mL. Ependorfi u kojima su se nalazili alikvoti centrifugirani su tokom 10 min (14 000 rpm) kako bi se odstranile sve manje čestice biosorbenta koje su uzete zajedno sa alikvotom. Alikvoti su razblaživani do zapremine

10 mL. Potom je merena koncentracija jona olova u izdvojenim alikvotima pomoću atomskog apsorpcionog spektrofotometra. Svaki postupak ponovljen je dva do tri puta i potom je uzeta prosečna vrednost. Na isti način je ispitana biosorpcija pomoću modifikovanih ljuski.

Efikasnost biosorpcije izračunata je prema formuli:

$$E = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100,$$

gde je E – efikasnost biosorpcije, c_0 – početna koncentracija jona olova, c_1 – koncentracija jona olova u zapremini uzetoj nakon određenog vremenskog perioda

Na osnovu ovih rezultata konstruisana je kriva na kojoj se može primetiti zavisnost efikasnosti biosorpcije (%) od proteklog vremena.

Regeneracija biosorbenta (desorpcija).

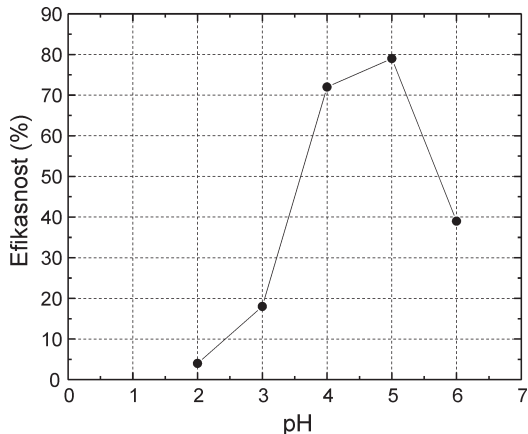
Ljuske kikirikija korišćene za sorpciju ostavljene su da se suše tokom noći, a potom su ostavljene u sušnici tokom 3 sata na 100°C. U 100 mL rastvora azotne kiseline koncentracije 0.1 M dodato je 0.46 g ljuski i mešano tokom 60 min. Uzimani su alikvoti od 2 mL u određenim vremenskim intervalima (2, 5, 10, 20, 30, 45 i 60 min) kako bi se pratila kinetika desorpcije.

FT-IR spektar ljuski kikirikija. Snimljen je infracrveni spektar ljuski kikirikija kako bi se stekao uvid u to koje sve funkcionalne grupe mogu biti zaslužne za apsorpciju jona olova. Snimljena su po dva spektra za svaki biosorbent. Prvi spektar kod nemodifikovanih ljuski predstavlja spektar ljuski koje nisu korišćene za biosorpciju, a drugi spektar je spektar ljuski nakon što je pomoću njih izvršena biosorpcija.

Rezultati i diskusija

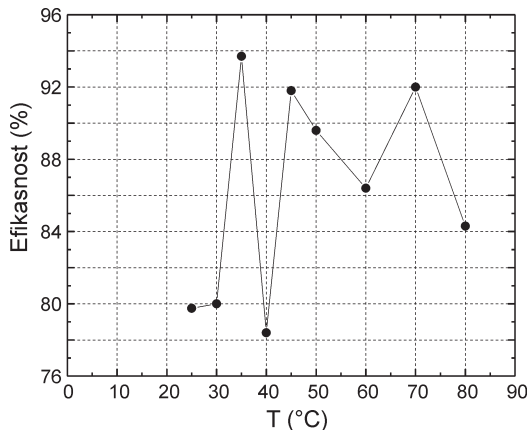
Zavisnost biosorpcije od pH. Na slici 1 prikazani su rezultati sorpcije na različitim pH vrednostima. Na osnovu grafika može se zaključiti da je biosorpcija najefikasnija na pH 5, i svi rastvori u kojima je kasnije vršena biosorpcija bili su podešeni na ovu pH.

Zavisnost biosorpcije od temperature. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 2 određena je temperatura na kojoj je biosorpcija najefikasnija. Temperatura od 35°C pokazala se kao temperatura na kojoj su ljuske kikirikija najviše apsorbo-



Slika 1. Zavisnost efikasnosti biosorpcije od pH

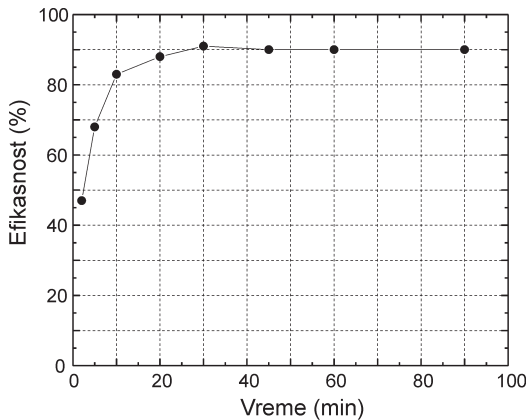
Figure 1. Efficiency of biosorption depending on pH



Slika 2. Zavisnost efikasnosti biosorpcije od temperature

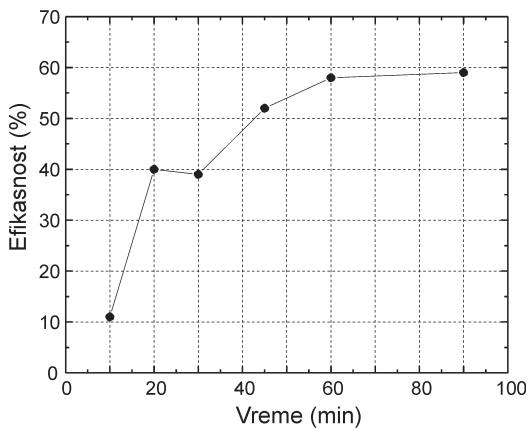
Figure 2. Efficiency of biosorption depending on temperature

vale jone olova stoga su se sva sledeća merenja odvijala na ovoj temperaturi. Kako nije bilo moguće da se merenja ponove u manjem opsegu temperatura (da je sitniji korak od 1°C, temperatura ne bi mogla sve vreme da se održi konstantnom), ne zna se razlog zbog kog je došlo do naglog pada efikasnosti između temperatura od 35°C i 40°C.



Slika 3. Efikasnost biosorpcije Pb²⁺ jona u zavisnosti od kontaktnog vremena (pH = 5, t = 35°C, nemodifikovane ljuske)

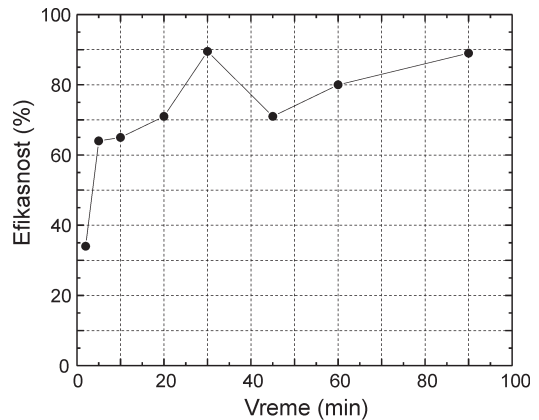
Figure 3. Efficiency of biosorption depending on contact time (pH = 5, t = 35°C, non-modified shells)



Slika 4. Zavisnost efikasnosti biosorpcije od kontaktnog vremena (pH = 5, t = 35°C, ljuske su modifikovane hlorovodoničnom kiselinom)

Figure 4. Efficiency of biosorption depending on contact time (pH = 5, t = 35°C, the shells were modified with HCl)

Kinetika biosorpcije. Na osnovu grafika na slici 3 može se zaključiti da efikasnost biosorpcije pomoću nemodifikovanih ljuski dostiže svoj maksimum nakon 30 minuta i iznosi 92%. Nakon



Slika 5. Zavisnost efikasnosti biosorpcije od kontaktnog vremena (pH = 5, t = 35°C, ljuske su modifikovane natrijum hidroksidom)

Figure 5. Efficiency of biosorption depending on contact time (pH = 5, t = 35°C, the shells were modified with NaOH)

toga uspostavlja se ravnoteža i ne dolazi ni do kakvog značajnog porasta ili opadanja efikasnosti, tj. nema značajnih promena koncentracije jona olova u rastvoru.

Sa slike 4 može se videti da efikasnost biosorpcije pomoću ljuski modifikovanih hlorovodoničnom kiselinom već nakon 1 h dostiže približno maksimalnu vrednost koja se dalje praktično ne menja do 1.5 h, kada iznosi 58%. Tada je uspostavljena ravnoteža između dva procesa (sorpcije i desorpcije). Ova dva procesa paralelno se dešavaju i može doći do variranja efikasnosti, a samim tim može se dogoditi i da efikasnost kasnije bude veća od ovde prikazanog maksimuma.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 5 može se zaključiti da je maksimum apsorpcije korišćenjem ljuski koje su bile modifikovane natrijum hidroksidom, postignut nakon 90 minuta i iznosi 88%. Na grafiku se može videti da već nakon 20 min efikasnost dostiže vrednost koja se kreće između 70 i 90 procenata, a svoj maksimum dostiže i nakon 30 minuta. Kako efikasnost nakon 30 minuta opala, pretpostavlja se da je u pitanju greška pri merenju. Merenje je prekinuto nakon 90 minuta, tako da se ne može reći da li je uspostavljena ravnoteža između biosorpcije i desorpcije ili efikasnost nastavlja da raste.

Poređenjem ova tri grafika (slike 3, 4 i 5) može se primetiti da je razlika u efikasnosti biosorpcije nemodifikovanim ljuskama i ljuskama modifikovanim natrijum hidroksidom minimalna. Za ljuske modifikovane hlorovodoničnom kiselinom efikasnost je vidljivo manja u odnosu na nemodifikovane ljuske i ljuske modifikovane natrijum hidroksidom. Ovi podaci ukazuju na to da modifikacija ljuski ovim supstancama nije bila od presudnog značaja za biosorpciju, štaviše modifikacije su imale negativan uticaj na sorpciju (u oba slučaja maksimalna efikasnost je manja u odnosu na maksimalnu efikasnost sorpcije nemodifikovanim ljuskama). Pretpostavka je da funkcionalne grupe koje se javljaju nakon modifikacije ne vezuju jone olova za svoju površinu. Takođe se pretpostavlja i da su te funkcionalne grupe zamenile neke grupe koje su vezivale jone olova, pa je samim tim i efikasnost manja.

Regeneracija biosorbenta (desorpcija).

Praćena je kinetika desorpcije, tj. povećanje koncentracije olova u rastvoru u zavisnosti od vremena. U sva tri slučaja maksimum desorpcije postignut je nakon 60 minuta od početka desorpcije, što je ujedno bio i kraj merenja (u tabeli 1 prikazane su koncentracije olova nakon završene sorpcije – očekivane koncentracije dobijene su kao razlika između koncentracija pre i nakon sorpcije). Ovime je pokazano da je regeneracija sorbenta moguća.

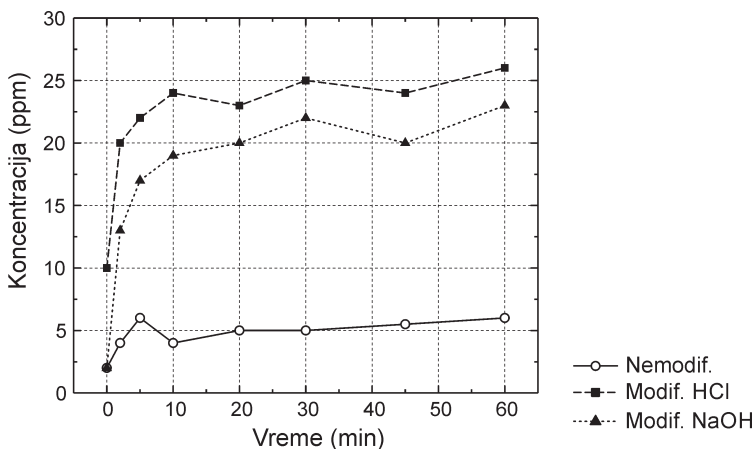
Iz rezultata priloženih na slici 6 može se videti da je koncentracija jona olova najveća nakon desorpcije ljuski modifikovanih hlorovodoničnom kiselinom dok je najmanja nakon de-

sorpcije nemodifikovanih ljuski. Na osnovu rezultata zaključuje se da ljuske modifikovane hlorovodoničnom kiselinom imaju najveću moć regeneracije, dok najmanju moć regeneracije imaju nemodifikovane ljuske.

Tabela 1. Koncentracija Pb^{2+} jona nakon 45 min od početka sorpcije (početna koncentracija 32 ppm)

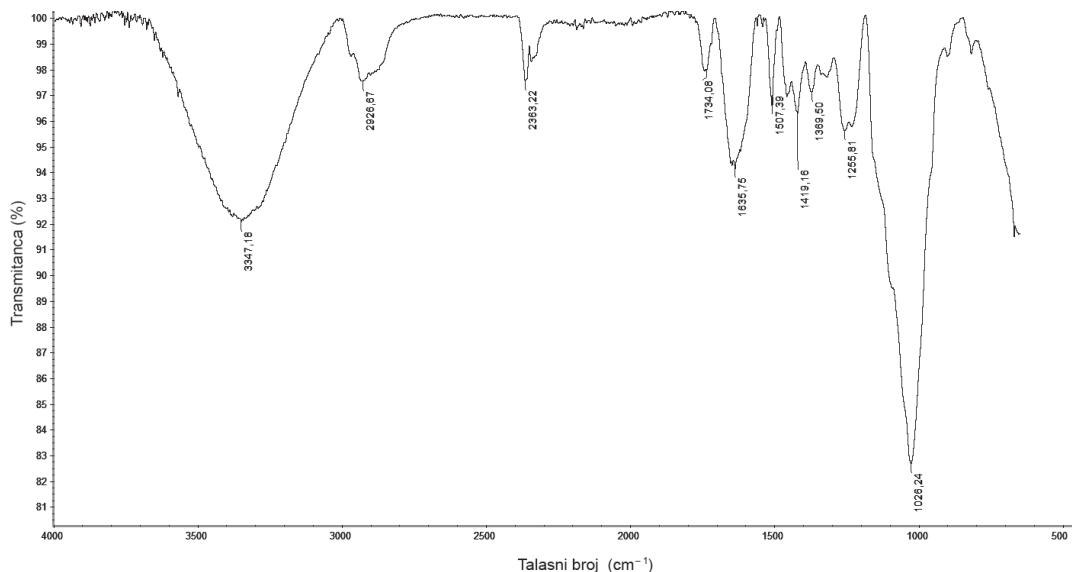
Biosorbent	Krajnja koncentracija (ppm)
Nemodifikovane ljuske	2.294
Modifikovane pomoću HCl	1.944
Modifikovane pomoću NaOH	2.186

FT-IR spektar ljuski kikirikija. Snimljeni su spektri sva tri sorbenta pre i nakon sorpcije. Na osnovu njih ne može se zaključiti koje su grupe zaslužne za vezivanje jona olova, jer nema razlike između spektara snimljenih pre i posle sorpcije. Analizom spektara modifikovanih i nemodifikovanih ljuski nije se moglo doći do zaključka da li je modifikacija bila uspešna, budući da su svi spektri bili maltene isti (minimalna razlika može se smatrati kao posledica greške pri merenju). Na osnovu spektra mogu se izneti samo pretpostavke o tome koje funkcionalne grupe vezuju za sebe jone olova. Na osnovu karakterističnih traka koje se mogu videti na priloženom spektru (slika 7) može se videti da jedinjenja koja čine ljuske kikirikija poseduju



Slika 6. Koncentracije desorbovanih Pb^{2+} jona u 0.1 M rastvoru azotne kiseline u zavisnosti od vremena

Figure 6. Concentration of desorbed ions from shells to 0.1 M solution of nitric acid depending on time (white circle – non-modified shells; black square – modified with HCl; black triangle – modified with NaOH)



Slika 7. Spektar nemodifikovanih ljuski pre sorpcije

Figure 7. Spectra of nonmodified shells before sorption

O–H, C=O, C=C, C=N i funkcionalne grupe. Sve one predstavljaju potencijalna mesta za koja se mogu vezati joni olova.

Zaključak

Dobijeni rezultati ukazuju na to da se ljuske kikirikija mogu koristiti kao dobar biosorbent za uklanjanje Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora. Najefikasnija je sorpcija pomoću nemodifikovanih ljuski, gde je maksimum apsorpcije dostignut nakon 30 minuta i iznosi 92%. Efikasnost biosorpcije dostigla je maksimum na pH 5. Nije uočena jasna zavisnost efikasnosti od temperature, a maksimalna vrednost dobijena je na 35°C.

Ljuske su uspešno modifikovane, ali je efikasnost biosorpcije modifikovanim ljuskama bila uglavnom manja nego nemodifikovanim.

Regeneracija sorbenta u 0.1 M rastvoru azotne kiseline pokazala se kao uspešna.

Literatura

Argun M., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust:

Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **141**: 77.

Calero M., Perez A., Blazquez G., Ronda A., Martin-Lara M. A. 2013. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering*, **58**: 344.

Flora G., Gupta D., Tiwari A. 2012. Toxicity of lead: A review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology*, **5**: 47.

Nadeem Zafar M., Aslam I., Nadeem R., Munir S., Ali Rana U., Ud-Din Khan S. 2015. Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **46**: 82.

Palma G., Freer J., Baeza J. 2003. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water research*, **37**: 4974.

Volesky B. 2007. Biosorption and me. *Water research*, **41**: 4017.

Witek-Krowiak A., Szafran R., Modelski S. 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, **265**: 126.

Jelena Ivković

Biosorption of Pb^{2+} Ions from Aqueous Solutions onto Peanut Shells

In this study the efficiency of biosorption and the influence of pH, temperature and contact time between sorbate and sorbent on the biosorption of Pb^{2+} ions by peanut shells was researched. Peanut shells turned out to be a successful biosorbent (92% 30 min after the beginning of biosorption). The efficiency was the highest at pH 5 and a temperature of 35°C. The shells were modified with HCl and NaOH and these shells turned out to be less efficient biosorbents (58% after 90 min for shells modified with HCl and 88% after 30 min for shells modified with NaOH). By comparing the spectra recorded with infrared spectroscopy, it was concluded that the difference in the structure of these three sorbents is minimal. Regeneration of the biosorbent with a 0.1 M solution of nitric acid was successful. 