

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Sladana S. Meseldžija

**UKLANJANJE JONA TEŠKIH METALA IZ VODENIH  
RASTVORA KORIŠĆENJEM OTPADNE KORE LIMUNA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Sladana S. Meseldžija

**REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM  
AQUEOUS SOLUTIONS UTILIZING WASTE LEMON  
PEEL**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021.

Mentori

**dr Nikola Vukelić, redovni profesor**

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

---

**dr Aleksandra Nešić, naučni saradnik**

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

---

Članovi komisije

**dr Nikola Vukelić, redovni profesor**

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

---

**dr Aleksandra Nešić, naučni saradnik**

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

---

**dr Ljubiša Ignjatović, redovni profesor**

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za Fizičku hemiju

---

**dr Tatjana Volkov-Husović, redovni profesor**

Univerzitet u Beogradu – Tehnološko-Metalurški Fakultet

---

**dr Maja Milojević-Rakić, docent**

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

---

Datum odbrane

---

## Zahvalnica

*Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije je urađen u Laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje Instituta za nuklearne nauke Vinča, Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojoj mentorki dr Aleksandri Nešić na vođenju doktorske disertacije. Na brojnim stručnim savetima, strpljenju, neizmernoj podršci i dostupnosti u svakom trenutku. Veliko HVALA na svemu.*

*Svom mentoru sa Fakulteta za fizičku hemiju, profesoru dr Nikoli Vukeliću srdačno se zahvaljujem na razumevanju, strpljenju i podršci prilikom izrade doktorske disertacije.*

*Zahvaljujem se i profesorima dr Ljubiši Ignjatović i dr Maji Milojević-Rakić na savetima pri čitanju i oblikovanju završne verzije doktorata.*

*Profesorki dr Tatjani Volkov Husović se zahvaljujem na podršci i brojnim savetima prilikom realizacije ove doktorske disertacije.*

*Kolegi Aleksandru Krstiću iz Instituta za nuklearne nauke, Vinča, Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, iz Laboratorije za fizičku hemiju (Lab050), srdačno se zahvaljujem na snimanju FTIR spektara prilikom izrade ove doktorske disertacije.*

## Naslov doktorske disertacije

Uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora korišćenjem otpadne kore limuna

### Sažetak

Cilj ove disertacije je da proceni mogućnost korišćenja nemodifikovane kore limuna, kao agro-industrijskog otpada, za uklanjanje jona teških metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  iz vodenih rastvora i realne otpadne vode rudnika.

U tu svrhu je izvršena karakterizacija korišćenog adsorbensa, različitim fizičko-hemijskim metodama. Primenom Boehmove titracione metode, utvrđen je veći sadržaj kiselih kiseoničnih površinskih funkcionalnih grupa u odnosu na bazne, što kora limuna čini pogodnom za uklanjanje katjona.

U cilju utvrđivanja optimalnih radnih uslova za postizanje maksimalne efikasnosti adsorpcije, ispitivan je uticaj različitih parametara: kontaktno vreme adsorpcije, početna pH vrednost rastvora, početna koncentracija jona metala i masa adsorbensa na adsorpciju jona teških metala ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ ), izvedenoj u šaržnim eksperimentima. Dobijeni rezultati su pokazali da procenat uklanjanja ispitivanih jona iz vodenih rastvora pri optimalnim radnim uslovima iznosi 94,4 % ( $\text{Cu}^{2+}$ ), 92,9 % ( $\text{Zn}^{2+}$ ), 84,5 % ( $\text{Fe}^{2+}$ ) i 78,2 % ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Utvrđeno je da se ispitivani joni teških metala na površini kore limuna adsorbuju sledećim redosledom  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ .

Eksperimentalni podaci o adsorpcionoj ravnoteži su analizirani korišćenjem linearizovanih oblika izoterma Langmirove, Frojndlihove, Temkinove, Dubinin–Raduškevičeve i Sipsove. Najbolju korelaciju sa eksperimentalnim podacima za ispitivane jone teških metala je pružila Sipsova izoterma. S druge strane, na osnovu Langmirove izoterme određen je teorijski maksimalni adsorpcioni kapacitet monosloja za ispitivane jone metala i iznosi  $13,25 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $4,40 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $5,03 \text{ mg g}^{-1}$  i  $4,52 \text{ mg g}^{-1}$ , za  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  redom. Pored toga, moguća ponovna upotreba limunove kore kao adsorbensa je ispitivana pomoću testa desorpcije u 0,1 M rastvoru  $\text{CH}_3\text{COO}_4$ , HCl i  $\text{HNO}_3$ . Najveća efikasnost desorpcije jona  $\text{Mn}^{2+}$  (55,2 %),  $\text{Cu}^{2+}$  (44,4 %) i  $\text{Zn}^{2+}$  (37,4 %) postignuta je u 0,1 M rastvoru HCl, dok je najveća efikasnost desorpcije jona  $\text{Fe}^{2+}$  (25,82 %) postignuta u 0,1 M rastvoru  $\text{HNO}_3$ .

Nakon karakterizacije adsorbensa i određivanja optimalnih uslova adsorpcije, kora limuna je testirana kao adsorbens za uklanjanje jona teških metala iz realne otpadne vode rudnika bakra. Maksimalno uklanjanje ispitivanih jona metala iz otpadne vode rudnika pri prirodnom pH (pH 3) i optimalnom vremenu kontakta od 15 min iznosilo je 89 %, 49,62 %, 33,97 % i 9,11 % za  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  redom.

Dobijeni rezultati ukazuju na to da se kora limuna može koristiti kao efikasan i jeftin adsorbens za uklanjanje odabranih jona metala iz otpadnih voda u kiselim uslovima.

**Ključne reči:** otpadna kora limuna, otpadna voda rudnika, teški metali, adsorpcija, jonska izmena

**Naučna oblast:** Fizička hemija

**Uža naučna oblast:** Fizička hemija životne sredine

**UDK:**

## Title of doctoral dissertation

Removal of heavy metal ions from aqueous solutions utilizing waste lemon peel

### Abstract

The aim of this dissertation is to evaluate the possibility of using unmodified lemon peel, as an agro-industrial waste, for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  from aqueous solutions and real mine wastewater.

For that purpose, the used adsorbent was characterized by different physico-chemical methods. By applying the Boehm titration method, a higher content of acidic oxygen surface functional groups was determined in relation to the basic ones, which makes lemon peel suitable for removal of cations.

In order to determine the optimal operating conditions for achieving maximum adsorption efficiency, the influence of different parameters was investigated: contact adsorption time, initial pH value of the solution, initial metal ion concentration and adsorbent mass on adsorption of heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ) performed in batch experiments. The obtained results showed that the percentage of removal of target ions from one-component aqueous solutions under optimal operating conditions is 94.4 % ( $\text{Cu}^{2+}$ ), 92.9 % ( $\text{Zn}^{2+}$ ), 84.5 % ( $\text{Fe}^{2+}$ ) and 78.2 % ( $\text{Mn}^{2+}$ ). It was found that the examined heavy metal ions on the surface of the lemon peel are adsorbed in the following order  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ .

Experimental data on adsorption equilibrium were analyzed using linearized forms of Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskevich and Sips isotherms. The best correlation with the experimental data for the examined heavy metal ions was provided by the Sips isotherm. On the other hand, based on the Langmuir isotherm, the theoretical maximum adsorption capacity of the monolayer for the tested metal ions was determined and is 13.25  $\text{mg g}^{-1}$ , 4.40  $\text{mg g}^{-1}$ , 5.03  $\text{mg g}^{-1}$  and 4.52  $\text{mg g}^{-1}$ , for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  respectively. In addition, the possible reuse of lemon peel as an adsorbent was investigated by desorption test in 0.1 M solution of  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , HCl and  $\text{HNO}_3$ . The highest efficiency of desorption of  $\text{Mn}^{2+}$  (55.2 %),  $\text{Cu}^{2+}$  (44.4 %) and  $\text{Zn}^{2+}$  (37.4 %) ions was achieved in 0.1 M HCl solution, while the highest efficiency of desorption of  $\text{Fe}^{2+}$  ions (25.82 %) was achieved in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  solution.

After characterization of the adsorbent and determination of optimal adsorption conditions, lemon peel was tested as an adsorbent to remove heavy metal ions from real copper mine wastewater. The maximum removal of the tested metal ions from the mine wastewater at natural pH (pH3) and the optimal contact time of 15 min was 89 %, 49.62 %, 33.97 % and 9.11 % for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  respectively.

The obtained results indicate that lemon peel can be used as an efficient and cheap adsorbent for the removal of selected metal ions from wastewater in acidic conditions.

**Keywords:** waste lemon peel, mine wastewater, heavy metals, adsorption, ion exchange

**Scientific field:** Physical Chemistry

**Scientific subfield:** Environmental Physical Chemistry

**UDC:**

## Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPŠTI DEO .....	3
1.1. Teški metali.....	3
1.1.1. Bakar .....	3
1.1.2. Cink .....	4
1.1.3. Gvožđe .....	4
1.1.4. Mangan.....	5
1.2. Otpadna voda rudnika bakra iz površinskog kopa Cerovo .....	6
1.3. Tradicionalne metode za uklanjanje jona teških metala .....	10
1.3.1. Hemijsko taloženje .....	10
1.3.2. Jonska izmena .....	11
1.3.3. Membranska filtracija .....	11
1.3.4. Elektrohemijsko prečišćavanje vode .....	12
1.3.5. Adsorpcija .....	12
1.4. Parametri koji utiču na proces adsorpcije .....	13
1.5. Adorbensi .....	15
1.5.1. Aktivni ugalj.....	16
1.5.2. Agro-industrijski otpad kao adsorbens.....	17
1.5.3. Otpadne kore citrusa kao adsorbensi.....	18
1.6. Adsorpcione izoterme .....	20
1.6.1. Langmirova izoterma .....	21
1.6.2. Frojndlihova izoterma .....	22
1.6.3. Temkinova izoterma.....	22
1.6.4. Dubinin–Raduškevičeva izoterma.....	23
1.6.5. Sipsova izoterma .....	23
1.7. Desorpcija .....	24
1.8. Mehanizam adsorpcije .....	25
2. EKSPERIMENTALNI DEO .....	28
2.1. Priprema adsorbensa .....	28
2.2. Karakterizacija adsorbensa .....	28
2.2.1. Određivanje sadržaja pepela u kori limuna .....	28
2.2.2. Određivanje sadržaja masti u kori limuna.....	29
2.2.3. Određivanje sadržaja celuloze u kori limuna .....	29
2.2.4. Određivanje sadržaja proteina u kori limuna metodom po Kjeldalu .....	29
2.2.5. Određivanje elementarnog sastava adsorbensa .....	30
2.2.6. Određivanje sadržaja mineralnih materija i teških metala u kori limuna.....	30

2.2.7. Određivanje teksture adsorbensa.....	30
2.2.8. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	30
2.2.9. Određivanje površinski aktivnih funkcionalnih grupa.....	30
2.2.10. Određivanje kiselih i baznih kiseoničnih površinskih funkcionalnih grupa Boehmovom titracijom .....	30
2.2.11. Određivanje tačke nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ).....	32
2.2.12. Određivanje kapaciteta izmene katjona.....	32
2.3. Adsorpcioni eksperimenti .....	32
2.3.1. Uticaj mase adsorbensa .....	33
2.3.2. Uticaj kontaktnog vremena adsorbensa sa adsorbatom.....	33
2.3.3. Uticaj pH vrednosti rastvora na uklanjanje jona teških metala.....	34
2.3.4. Uticaj početne koncentracije ispitivanih jona metala na adsorpciju .....	34
2.3.5. Adsorpcione izoterme .....	34
2.3.6. Desorpcioni eksperimenti.....	34
3. REZULTATI I DISKUSIJA.....	35
3.1. Karakterizacija adsorbensa .....	35
3.1.1. Rezultati ispitivanja sastava adsorbensa .....	35
3.1.2. Karakterizacija površine adsorbensa.....	36
3.1.2.1. Rezultati određivanja teksture adsorbensa .....	36
3.1.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	37
3.1.2.3. Rezultati ATR-FTIR analize adsorbensa .....	39
3.1.2.4. Rezultati određivanja površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa Boehmovom titracijom .....	40
3.1.2.5. Tačka nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) .....	40
3.1.2.6. Rezultati kapaciteta izmene katjona.....	41
3.2. Rezultati adsorpcionih eksperimenata .....	42
3.2.1. Uticaj mase adsorbensa .....	42
3.2.2. Uticaj kontaktnog vremena .....	43
3.2.3. Uticaj pH vrednosti rastvora na uklanjanje jona teških metala.....	44
3.2.4. Uticaj početne koncentracije ispitivanih jona metala na adsorpciju .....	46
3.2.5. Adsorpcione izoterme .....	47
3.2.6. Rezultati desorpcije .....	50
3.3. Testiranje adsorbensa za uklanjanje $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ i $\text{Mn}^{2+}$ jona iz otpadne vode rudnika.....	52
4. ZAKLJUČAK.....	55
5. LITERATURA .....	57
BIOGRAFIJA AUTORA .....	71



## UVOD

Voda je najvažnija komponenta na planeti Zemlji i igra vitalnu ulogu u pravilnom funkcionisanju Zemljinog ekosistema. Uprkos tome, voda za piće nije dostupna u mnogim delovima sveta. Kvalitet vode je pod direktnim uticajem prirodnih fenomena i ljudskih aktivnosti i eksponencionalno se pogoršava zbog njene kontaminacije. Sa porastom svetske populacije, rastom poljoprivrednih aktivnosti, aktivnosti domaćinstava, moderne industrijalizacije i civilizacije, kao i drugih geoloških, ekoloških i globalnih promena, povećava se i zagađenje voda iz dana u dan. Ispuštanje neprečišćenih otpadnih voda u vodene sisteme uništava kvalitet vode i utiče na floru i faunu vodenog sistema (Gupta & Ali, 2013b, 2013a).

Utvrđeno je da ispuštanje industrijskog otpada u vodene tokove predstavlja najveći izvor zagađenja vode u Evropi i Aziji (Zhou et al., 2020). Različite industrije različito zagađuju vodene sisteme. Mnoge industrije su smeštene duž obala reke, kao što su industrija čelika, celuloze i papira, jer im je potrebna velika količina vode u različitim proizvodnim procesima, i konačno njihov otpad koji sadrži različite hemikalije se odbacuje i izliva u okolne reke kao otpadna voda (Speight, 2020). Pored toga, sa porastom industrijalizacije naglo se povećava iskopavanje i topljenje ruda metala (tj. Rudarsko topioničarske aktivnosti), prouzrokujući značajno zagađenje okolne sredine teškim metalima (Qiao, Wang, Li, Wang, & Zhao, 2020). Otpadne vode rudnika su jedan od najvećih izvora zagađenja životne sredine, sadrže velike količine rastvorenih metala koji su postojani u vodenim sistemima i štetni su za živi svet (Bailey, Olin, Bricka, & Adrian, 1999; Malkoc, 2006).

Teški metali su okarakterisani kao jedan od najčešćih i najopasnijih zagađivača životne sredine jer nisu biorazgradivi (Hokkanen & Sillanpää, 2020; Hussain & Keçili, 2020). Zbog velike rastvorljivosti, biorazpoloživosti, kao i činjenice da nisu biorazgradivi, imaju tendenciju da se akumuliraju u vodenoj flori i fauni i stoga lako ulaze u lanac ishrane. Uključivanje teških metala u lanac ishrane pokazuje niz štetnih efekata na biološke sisteme za pojedine teške metale čak i pri veoma niskim koncentracijama (Blagojev, 2019; Hokkanen & Sillanpää, 2020; Njikam & Schiewer, 2012). Ako su metali uneti u organizam iznad dozvoljene koncentracije, mogu prouzrokovati ozbiljne zdravstvene poremećaje poput zaostajanja u razvoju, raznih karcinoma, oštećenja bubrega, autoimunih bolesti, a u ekstremnim slučajevima čak i smrt (Hokkanen & Sillanpää, 2020). Stoga je neophodno tretirati otpadne vode zagađene teškim metalima pre njihovog ispuštanja u životnu sredinu.

Tradicionalne metode koje se koriste za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda (taloženje, jonska izmena, reverzna osmoza itd.) često uključuju velike kapitalne i operativne troškove, posebno kada su metali prisutni u relativno niskim koncentracijama (oko 1–100 mg dm<sup>-3</sup>) i kada je poželjan visok kvalitet otpadnih voda koje se ispuštaju (Njikam & Schiewer, 2012). Dodatni nedostatak pojedinih tradicionalnih metoda je i komplikovani postupak prečišćavanja, stvaranje sekundarnog otpada nakon prečišćavanja i problemi njegovog uklanjanja (De Gisi, Lofrano, Grassi, & Notarnicola, 2016). Shodno tome, pojavila se sve veća potreba za daljim razvojem odgovarajućih, jeftinih i brzih metoda za prečišćavanje otpadnih voda. Upotreba adsorpcione metode kao alternative tradicionalnim metodama za uklanjanje jona teških metala iz vodenih sistema se sve više ispituje zbog njene efikasnosti, jednostavnosti, niskih operativnih troškova i široke raspoloživosti. Aktivini ugalj je jedan od najčešće korišćenih i visoko efikasanih adsorbensa za uklanjanje jona teških metala, međutim, zbog visoke cene regeneracije ima ograničenu primenu (U. Kumar, 2006), tako da se potraga za novim jeftinijim, lako dostupnim i visoko efikasnim adsorbensom nastavlja.

Uklanjanje teških metala upotrebom poljoprivrednog otpada i otpada nastalog nakon industrijske prerade poljoprivrednih proizvoda se sve više proučava (Chao & Chang, 2012; Gurgel, Freitas, & Gil, 2008; Gurgel & Gil, 2009; Rocha, Zaia, Alfaya, & Alfaya, 2009; Thevannan, Mungroo, & Niu, 2010; Zheng et al., 2009). Među nekoliko vrsta poljoprivrednih otpada, koje su do sada proučavane kao adsorbensi za prečišćavanje vode, "otpadne kore" od voća i povrća su od velikog značaja jer se obično odbacuju kao otpad u velikim količinama i ne nalaze nikakvu

primenu, što dovodi do njihove prekomerne akumulacije u prirodi. Na primer, citrusno voće, koje je najčešće konzumirano voće širom sveta, zbog svojih hranjivih vrednosti i zdravstvenih koristi, za razliku od drugih vrsta voća, ima mali jestivi deo i velike količine otpadnog materijala kao što su kora i semena. Prema tome, industrijska prerada citrusnog voća proizvodi značajnu količinu otpadnog materijala (J. Fernández-López et al., 2004). Trenutna, tradicionalna rešenja za upravljanje citrusnim otpadom (deponije, kompostiranje, hranjenje životinja) nisu ekonomski i ekološki povoljna, jer imaju mnoge nedostatke (Negro, Ruggeri, Fino, & Tonini, 2017). Citrusni otpad se najčešće odlaže direktno na deponiju ili na zemljište uz samu proizvodnu lokaciju zauzimajući velike površine zemljišta i predstavljajući problem fabrikama. Takođe, odlaganje sveže citrusne kore postaje veliki problem jer njihovim raspadanjem dolazi do nekontrolisane emisije gasova koji izazivaju efekat staklene bašte (Siles, Vargas, Gutiérrez, Chica, & Martín, 2016). Deo otpadne kore citrusa se koristi i kao stočna hrana, kao i za kompostiranje (Satari & Karimi, 2018). Međutim, upotreba otpadne kore citrusa kao stočna hrana je mala zbog njene slabe nutritivne vrednosti (Negro et al., 2017). S druge strane, otpadne kore voća i povrća bogate su biopolimerima kao što su celuloza, hemiceluloza, pektin i lignin. Ovi biopolimeri poseduju različite funkcionalne grupe (karboksilnu, hidroksilnu, amino, karbonilnu itd.) koje mogu biti vezivna mesta za jone teških metala (Basu, Guha, & Ray, 2017; Herrera-Barros, Bitar-Castro, Villabona-Ortíz, Tejada-Tovar, & González-Delgado, 2020; S. Singh, Wasewar, & Kansal, 2020). Osim toga, kora citrusa ima dodatne pogodnosti, a to su netoksičnost, biokompatibilnost i biorazgradljivost. Pronalaženjem nove upotrebne vrednosti otpadne kore u velikoj meri bi se smanjilo zagađenje sredine i rešio bi se problem njegovog odlaganja. Shodno tome, u poslednje vreme se sve više ispituje upotreba poljoprivrednog otpada za prečišćavanje otpadnih voda. Upotrebom otpadne kore kao adsorbensa postiže se dvostruka dobit, smanjuje se količina otpada a istovremeno se dobija niskobudžetni adsorbens za uklanjanje zagađivača iz vode i otpadne vode po razumnim cenama. Kako je reč o prirodnom, lako obnovljivom, široko rasprostranjenom, hemijski stabilnom i ekonomski isplativom materijalom, postoji veliki interes za iskorišćenje ovog otpada za proizvodnju adsorbensa za primenu u prečišćavanju vode (S. Singh et al., 2020).

Imajući u vidu prethodno navedene činjenice, predmet rada u ovoj disertaciji je ispitivanje mogućnosti korišćenja hemijski netretirane otpadne kore limuna kao adsorbensa za uklanjanje jona teških metala ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ ) iz vodenih rastvora i realne industrijske otpadne vode rudnika bakra sa površinskog kopa Cerovo u Boru. S tim u vezi, u radu je ispitan uticaj različitih eksperimentalnih parametara (uticaj mase adsorbensa, kontaktnog vremena između adsorbensa i adsorbata, pH rastvora i početne koncentracije adsorbata) na adsorpciju odabranih jona teških metala u cilju optimizacije efikasnosti procesa adsorpcije. Krajnji cilj je istraživanje upotrebe niskobudžetnih adsorbensa na bazi kore limuna kao alternativa skupim adsorbensima aktivnog uglja koji se koristi za uklanjanje odabranih jona teških metala pomoću šaržnih metoda iz vode i otpadnih voda, kao i rešavanje problema odlaganja otpadne kore limuna nakon industrijske upotrebe. Pregledom dostupne literatura je primećeno da do sada nisu vršena ispitivanja primene otpadne kore limuna za uklanjanje jona teških metala iz realnih industrijskih otpadnih voda.

## 1. OPŠTI DEO

### 1.1. Teški metali

Teški metali su prirodni elementi koje karakteriše gustina veća od  $5 \text{ g cm}^{-3}$  (Koller & Saleh, 2018). Pojam teški metali pored 41 metala podrazumeva i 5 metaloida. Neki od ovih elemenata prisutni u tragovima su od suštinskog značaja za metaboličke aktivnosti živih organizama (Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn i dr.), međutim kada njihova koncentracija postane veća nego što je potrebno živim organizmima, oni mogu postati toksični i smatraju se kontaminantima (Ben-Ali, Jaouali, Souissi-Najar, & Ouederni, 2017; Lopes et al., 2012). Teški metali predstavljaju jedne od najčešćih i najopasnijih zagađivača životne sredine jer su veoma postojani i nisu biorazgradivi, a osim toga zavisno od vrste i koncentracije metala kao što je već navedeno mogu biti i toksični (Hussain & Keçili, 2020).

Porast koncentracije metala u životnoj sredini je najčešće posledica različitih ljudskih aktivnosti vezanih za industrijsku upotrebu tih metala. Industrijski sektori kao što su rudarstvo, industrija izrade papira i celuloze, galvanizacija, tekstilna industrija, završna obrada metala, proizvodnja đubriva i baterija doprinose stvaranju otpadnih voda bogatih metalima. Ispuštanje, bilo direktno ili indirektno, neprečišćenih ili nedovoljno prečišćenih industrijskih otpadnih voda, dovodi do zagađenja vodenih sistema teškim metalima (Rangabhashiyam, Jayabalan, Rajkumar, & Balasubramanian, 2019).

Porast koncentracije teških metala u vodenim sistemima utiče na biljake, životinje i ostale organizme koji žive u vodenom sistemu, kao i na zdravlje ljudi. Tako na primer teški metali negativno utiču na rast vodenih organizama a mogu u mnogome i smanjiti broj živih organizama u vodi (Akor, Ohiobor, & Olaolu, 2014). Teški metali se mogu uneti u ljudski organizam udisanjem ili konzumiranjem vode i hrane (Ben-Ali et al., 2017). S obzirom da nisu biorazgradivi, imaju tendenciju da se akumuliraju u tkivima, što može izazvati razne poremećaje i bolesti (Hussain & Keçili, 2020). Deca mogu primiti veće doze metala iz hrane nego odrasli, jer za svoju telesnu težinu konzumiraju više hrane od odraslih (Barakat, 2011).

Kako bi umanjili izloženost ekosistema tim potencijalno toksičnim elementima, državne agencije su nametnule ograničenja u vrsti i koncentraciji teških metala u različitim medijima, posebno u vodi. Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) bakra, cinka i mangana u pijaćim vodama prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije ("Službeni list SRJ, 42/98, 44/99 i 28/2019) iznose 2,0, 3,0 i 0,05  $\text{mg dm}^{-3}$  redom, dok vrednosti za gvožđe nisu date u pravilniku (Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, 2019).

#### 1.1.1. Bakar

Bakar je često korišćen metal u industriji. Koristi se za proizvodnju elektronskih čipova, baterija, mobilnih telefona, katalizatora, električnih instalacija, vodovodnih cevi i u metalnoj industriji (Aksu & Işoğlu, 2005; Vardhan, Kumar, & Panda, 2019a). Pored toga se koristi i u industriji đubriva, fungicida, insekticida i u proizvodnji celuloze i papira (Vardhan et al., 2019a). S obzirom na čestu industrijsku primenu, može lako dospeti putem otpadnih voda u životnu sredinu i predstavlja jedan od čestih zagađivača vodenih tokova. Takođe, vodeni tokovi koji se nalaze u blizini rudnika bakra sadrže velike koncentracije bakra kao posledica kontrolisanog ili nekontrolisanog ispuštanja otpadnih voda rudnika u okolinu (Khan, Farooqi, Danish, & Zeb, 2013; Vardhan et al., 2019a). Osim industrijskih zagađivača postoje i drugi izvori zagađenja bakrom. Na primer bakarne cevi koje se koriste za snabdevanje domaćinstava vodom usled pojave korizije na cevima mogu biti izvor zagađenja vode bakrom (Khan et al., 2013; Vardhan et al., 2019a).

Bakar predstavlja esencijalni mikronutrient za biljke, životinje i ljude (Gong et al., 2012). Neophodan je za rast biljaka i životinja. Pored toga kod biljaka ima posebno važnu ulogu u

proizvodnji semena, otpornosti na bolesti i regulaciji vode (Wuana & Okieimen, 2011). Kod ljudi pomaže u stvaranju hemoglobina u krvi, kao i u jačanju tetiva i hrskavica. Koristi se i za pravilan rad pojedinih enzima (Vardhan et al., 2019a).

Iako je bakar neophodan mikronutrijent za ljude i druge životne forme, on je biostatičan i biocidan za određene organizme (Aksu & Işoğlu, 2005). Uobičajena koncentracija bakra u biljkama je od 4 do 15 mg kg<sup>-1</sup>, a koncentracija veća od 25 mg kg<sup>-1</sup> se smatra toksičnom za biljke (Gong et al., 2012). U ljudskom telu bakar se deponuje u jetri, mozgu, pankreasu (Mehta, Mazumdar, & Singh, 2015). Povećane koncentracije bakra mogu izazvati zdravstvene probleme kod ljudi, kao što su gastrointestinalni problemi, oštećenje bubrega i jetre, gubitak kose, mučnina, anemija, hipoglikemija, jake glavobolje pa čak i smrt (Brown, Gill, & Allen, 2000; Tang et al., 2014). Prekomerne količine bakra mogu dovesti i do pojave Wilsonove bolesti, koja ukoliko se ne leči dovodi do isuficijencije (slabljenje funkcije) jetre (Vardhan et al., 2019a).

### 1.1.2. Cink

Cink se nalazi na četvrtom mestu među metalima pored čelika, aluminijuma i bakra po godišnjoj upotrebi širom sveta i na dvadeset petom mestu po zastupljenosti u prirodi. Cink je prirodno dostupan u raznim mineralima, uključujući ZnO, ZnS, ZnCO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, itd. Ekonomski imperativne rude su u najvećem delu karbonatne i sulfidne (J. Kumar, Balomajumder, & Mondal, 2011; Vardhan et al., 2019a). Najčešće se koristi za galvanizaciju (pocinkovanje) predmeta od gvožđa i čelika, služeći kao zaštitni premaz otporan na koroziju. Beli pigment u formi cink oksida koristi se kao katalizator za vulkanizaciju gume. Pored toga, cink oksid se koristi i u kozmetici, papiru za fotokopiranje, poljoprivrednim proizvodima, bojama i lekovima. U obliku praha, cink se koristi u bojenju tekstilnih materijala, štampanju (Vardhan et al., 2019a). Cink se obimno koristi u industriji za proizvodnju mesinga i ostalih legura (Volesky, 1990), kao i u proizvodnji baterija (Jakóbik-Kolon, Bok-Badura, Karoń, Mitko, & Milewski, 2017).

Cink u životnu sredinu dospeva putem prirodnih i antropogenih izvora. Erozija tla i stena je odgovorna za prirodnu kontaminaciju vode cinkom (J. Kumar et al., 2011). Međutim, većina cinka ulazi u životnu sredinu kao rezultat ljudskih aktivnosti, kao što je prečišćavanje ruda cinka, olova i kadmijuma, proizvodnja čelika, sagorevanje uglja i sagorevanje otpada. Cink je prisutan u velikoj koncentraciji u otpadnim vodama postrojenja za galvaniziranje, otpadnim vodama različitih proizvoda kao što su farmaceutski proizvodi, boje, pigmenti, insekticidi, kozmetika, proizvodnja baterija itd., što stvara ozbiljan problem životnoj sredini (Bhattacharya, Mandal, & Das, 2006).

Uopšteno, cink je osnovni mikronutrijent kada je prisutan u tragovima i znatno manje štetan metal po ljudsko zdravlje i okolinu. Međutim, ekstremne količine cinka unete u organizam bilo udisanjem para cinka ili putem hrane i vode mogu proizvesti disfunkcije sistema, što izaziva nemogućnost rasta i razmnožavanja (Vardhan et al., 2019a). Simptomi toksičnosti cinkom uključuju razdražljivost, mišićnu ukočenost, gubitak apetita i mučninu (Bhattacharya et al., 2006; M.Y. Khotimchenko, Kolenchenko, & Khotimchenko, 2008). Cink izaziva kratkotrajnu metalnu groznicu ili tzv. cinkovu groznicu, gastrointestinalni bol, mučninu, dijareju i uznemirenost (Afroze & Sen, 2018).

### 1.1.3. Gvožđe

Po prirodnoj zastupljenosti na Zemlji gvožđe se nalazi na četvrtom mestu, a na drugom mestu po zastupljenosti u Zemljinjini kori. U velikim količinama se nalazi u stenama i zemljištu. U vodene tokove gvožđe prirodnim putem dospeva kroz geogene izvore, ispiranjem kamenja i minerala koji sadrže gvožđe. Antropogeno poreklo gvožđa u vodenim tokovima je uglavnom posledica zagađenja

iz industrije gvožđa i čelika, rudarstva, kao i korozije metala i deponovanja kućnog otpada (Khatri, Tyagi, & Rawtani, 2017).

Gvožđe je bitan mineralni nutrijent koji ima važnu ulogu u ljudskom metabolizmu. Važan je element u hemoglobinu i mioglobinu, koji transportuju kiseonik do mozga i mišića; kao i u nekoliko vrsta enzima (Khatri et al., 2017; Lopes et al., 2012). Nizak nivo gvožđa u organizmu može izazvati anemiju, umor i povećanu osetljivost na različite infekcije. Kontinuirano konzumiranje vode sa povišenim nivoom gvožđa može dovesti do stanja zvanog preopterećenje gvožđem. Ako se preopterećenje gvožđem ne leči, može dovesti do hemohromatoze, koja oštećuje različite organe u telu. Početni simptomi uključuju gubitak težine, bol u zglobovima i umor. Očni poremećaji poput retinitisa, konjuktivitisa i horoiditisa, zatim rak i srčane bolesti su takođe neki od uobičajenih zdravstvenih problema s kojima se ljudski organizam suočava usled visoke koncentracije gvožđa u vodi (Khatri et al., 2017). Takođe, ubrzani puls, zakrčenje krvnih sudova, povišeni pritisak su mogući zdravstveni problemi koji mogu nastati usled toksičnosti gvožđem (Rangabhashyam et al., 2019).

Osim zdravstvenih problema, zabeleženo je još nekoliko problema kao posledica visokog sadržaja gvožđa u vodi. Gvožđe daje vodi miris, metalni ukus i crvenu boju pri povišenim koncentracijama. Takođe, izaziva mrlje i fleke na vešu i vodovodnim instalacijama. Veće koncentracije gvožđa u cevovodima mogu delovati kao supstrat za neke bakterije. Površine cevi su najprikladnija staništa za takve bakterije. Povećanje koncentracije bakterija može dovesti do začepjenja cevi i smanjenja protoka vode u cevovodu. Štaviše, ako se cevovod sastoji od gvožđa, proboji i curenja su neki od uobičajenih problema koji se pojavljuju. Kad te bakterije uginu, u vodenoj mreži se stvara loš miris i neugodan ukus (Khatri et al., 2017). Ovo zahteva efikasno tretiranje vode da bi se uklonili povišeni nivoi gvožđa i proizvela sigurna i čista voda.

#### 1.1.4. Mangan

Po zastupljenosti u zemljinoj kori mangan se nalazi na dvanaestom mestu. U prirodi se ne može naći u elementarnom obliku već kao sastojak više od stotinu minerala. Najčešći minerali koji sadrže mangan su piroluzit ( $MnO_2$ ), rodohrozit ( $MnCO_3$ ), rodonit ( $MnSiO_3$ ) i hausmanit ( $Mn_3O_4$ ). Komercijalno najtraženiji je piroluzit, koji se sastoji pre svega od  $MnO_2$ . Mangan se prirodno nalazi u mnogim vrstama stena i zemljišta. Prisutan u vodi mangan se može značajno koncentrisati u vodenoj bioti. Koncentracije rastvorenog mangana u prirodnim vodama zavise od geografskog položaja i antropogenih aktivnosti na tom području. Glavni antropogeni izvori zagađenja životne sredine manganom su ispuštanje mangana iz rudnika mangana, proizvodnja čelika, proizvodnja legura mangana, zavarivanje, koksne peći, proizvodnja suvih alkalnih baterija i proizvodnja soli mangana. Mokre lokacije nastale tokom vađenja rude mangana i proizvodnje legura mogu direktno uticati na prirodni nivo mangana u podzemnoj vodi i zemljištu u pogođenim regionima. Osim toga mangan ima široku upotrebu u keramici i proizvodnji stakla, aluminijumskih limenki i elektronskih komponenti. Mangan se izbacuje u životnu sredinu i putem industrija gde se vrši proizvodnja agrohemijskih koje sadrže mangan, kao što su fungicidi i đubriva. Komunalne otpadne vode su takođe značajni izvori mangana. Drugi izvori zagađenja manganom su aditivi za gorivo na bazi mangana. Rizik od izloženosti visokim koncentracijama mangana veoma je zabrinjavajući i predmet je opsežnih istraživanja širom sveta zbog mogućih zdravstvenih efekata pogođene populacije (Röllin & Nogueira, 2019).

Mangan je esencijalni metal u tragovima sa procenjenim dnevnim hranljivim potrebama za ljude od 30 do 50 mg  $kg^{-1}$  telesne mase. Kao ključni metal, mangan učestvuje u stvaranju kostiju i u metabolizmu aminokiselina, holesterola i ugljenih hidrata. Takođe pomaže u održavanju zdravog reproduktivnog, nervnog i imunog sistema i učestvuje u regulaciji šećera u krvi, zgrušavanju krvi i stvaranju hrskavice i tečnosti koja se nalazi u zglobovima i podmazuje ih. Mangan je potreban u različitim metaloenzimima. Pored toga, mangan pomaže telu da apsorbuje vitamine B1 i E i deluje

sa svim vitaminima B kompleksa u borbi protiv depresije, anksioznosti i drugih poremećaja nervnog sistema. Ovaj metal ima i druge povoljne efekte, jer sprečava pojavu i jačanje osteoporoze, poboljšava pamćenje, smanjuje umor i poboljšava rad štitne žlezde. Mangan igra ključnu ulogu u moždanoj funkciji, jer je neophodan za iskorišćenje glukoze u mozgu i za kontrolu neurotransmitera. Deficit mangana može rezultirati pojavom nekoliko poremećaja, uključujući koštane nedostatke, neplodnost, srčane bolesti, hipertenziju i izmenjeni metabolizam lipida i ugljenih hidrata. Pored toga, pokazalo se da izloženost prekomernoj koncentraciji mangana u materici i ranom životu može negativno uticati na ishode rođenja i razvoj dece (Röllin & Nogueira, 2019).

Glavni toksični efekti mangana se odražavaju na centralni nervni sistem, uključujući oštećenje motoričkih i kognitivnih funkcija (opažanje, mišljenje, pamćenje, suđenje itd.) (Lucchini, Aschner, Yangho kim, & Šarić, 2015). Štetan uticaj mangana usled taloženja u mozgu se ogleda u neurotoksičnosti, jer utiče na metabolizam neurotransmitera, naročito dopamina (Röllin & Nogueira, 2019). Pored toga, manganizam je neurološki poremećaj koji se može javiti kao odgovor na veliku izloženost inhalaciji u radnom okruženju i koji se odlikuje promenama raspoloženja i ekstrapiramidalnim sindromom koji podseća na Parkinsonovu bolest (Lucchini et al., 2015).

Postoji hipoteza o povećanom riziku od Parkinsonovih poremećaja, usled dugotrajne izloženosti niskim dozama mangana počevši od prenatalne do starije životne dobi (Michalke & Fernsebner, 2014). Zagađenost vode manganom takođe utiče na izgled, boju, ukus i miris vode (A. Ali, 2017).

## **1.2. Otpadna voda rudnika bakra iz površinskog kopa Cerovo**

Površinski kop Cerovo (slika 1) nalazi se na istoku Srbije u Borskom okrugu, nedaleko od granice sa Rumunijom i Bugarskom. Kop Cerovo je u sastavu kompleksa Rudarsko-topioničarskog basena Bor (RTB Bor). Pored površinskog kopa Cerovo, u sastavu kompleksa RTB Bor se nalaze i dva površinska kopa, Bor i Veliki Krivelj, kao i podzemni rudnik Jama. RTB Bor predstavlja najveće nalazište bakra u Srbiji. Prva geološka istraživanja rude bakra u oblasti Bora vršena su 1897. godine, da bi 1904. godine otpočeo sa radom rudnik bakra u Boru (Pavlović, Kostić, Karadžić, & Mitrović, 2017). Eksploatacija rude bakra na površinskom kopu Cerovo započeta je 1990. godine (Dimitrijević, Kostov, Tasić, & Milosević, 2009) sa prekidima od 2002. do 2011. godine, nakon čega je ponovo aktiviran.



Slika 1. Satelitski prikaz površinskog kopa Cerovo.

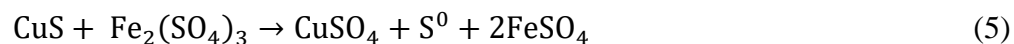
Najzastupljenije rude (minerali) u površinskom koku Cerovo su halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) i pirit ( $\text{FeS}_2$ ), a u manjoj meri zastupljeni su i halkozin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), kovelin ( $\text{CuS}$ ) i sfalerit ( $\text{ZnS}$ ) (Dimitrijevic, Antonijevec, & Dimitrijevic, 2002; Dimitrijević et al., 2009). Međutim, eksploatacija ruda ima i svoje negativne strane, jer dovodi do pojave otpadnih voda rudnika. Otpadne vode rudnika nastaju kao posledica oksidacije tj. izluživanja pirita, koji predstavlja najrasprostranjeniji sulfidni mineral u Zemljinoj kori, i čest je pratilac i sporedni proizvod eksploatacije rude bakra. Naime, nakon otkopavanja ruda bakra, pirit kao pratilac ruda bakra se usled kontakta sa vodom i bakterijama, prisutnim u površinskom koku, i kiseonikom iz vazduha, spontano oksiduje. Dakle, dolazi do prirodnog spontanog i nekontrolisanog luženja, što dovodi do stvaranja kiselog rastvora, koji sadrži rastvoreno gvožđe i sulfata. Oksidacijom pirita nastali  $\text{Fe}^{3+}$  joni i kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dovode do izluživanja sulfidnih i oksidnih minerala bakra, cinka, kao i drugih prisutnih minerala, i na taj način dolazi do oslobađanja teških metala u rastvor (Dimitrijevic et al., 2002).

Oksidacija minerala pirita u vodenoj sredini se odvija putem dva simultana mehanizma: hemijskog i biohemijskog koji uključuje bakterije, i može se opisati sledećim stehiometrijskim reakcijama (Stankovic, Bozic, Gorgievski, & Bogdanovic, 2009):

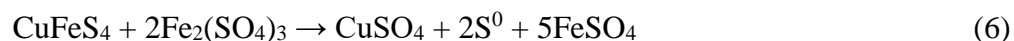


Minerali bakra se takođe mogu razgraditi direktno pomoću bakterija ili izluživanjem sa  $\text{Fe}^{3+}$  jonima nastalim razgradnjom pirita, što se može opisati sledećim stehiometrijskim reakcijama (Antonijević, Dimitrijević, Stevanović, Serbula, & Bogdanovic, 2008; Stankovic et al., 2009):

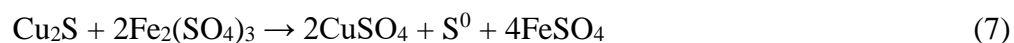
*Mineral kovelit*



*Mineral halkopirit*



*Mineral halkozin*



Nastale otpadne vode rudnika su kisele vode sa niskom pH vrednošću i visokim koncentracijama  $\text{Cu}^{2+}$  jona, praćene povećanom koncentracijom  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  jona zajedno sa  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  jonima i jonima sulfata.



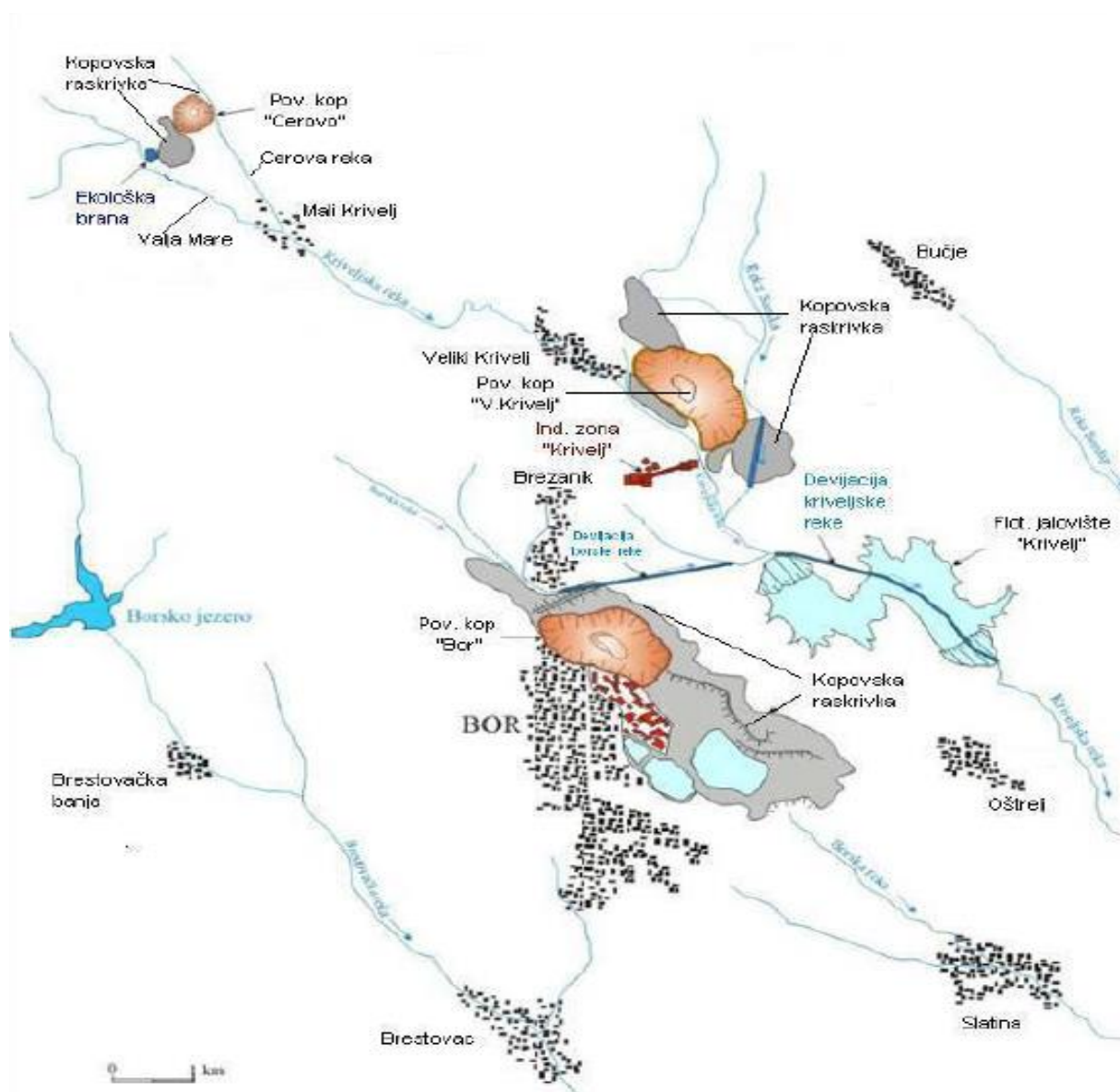
Slika 2. Veštačko akumulaciono jezero tzv. „ekološka brana” u koju se ispumpavaju otpadne vode rudnika Cerovo (Milićević et al., 2020).

Otpadne vode rudnika otežavaju dalje iskopavanje ruda pa se zato ispumpavaju u veštačko akumulaciono jezero tzv. „ekološku branu” koja se nalazi u blizini površinskog kopa Cerovo (slika 2). Takva voda ne bi smela da otiče bilo gde, jer predstavlja opasnost po životnu sredinu, zbog velike količine teških metala koje su prisutni u njoj. Međutim, često dolazi do ulivanja otpadnih voda rudnika u površinske i podzemne vode, i njihovog zagađenja.

Na slici 3 prikazan je položaj rudnika koji pripada kompleksu RTB Bor i lokalnih reka koje protiču u njihovoj neposrednoj blizini na koje rudnici imaju direktan i indirektan uticaj. Površinski kop Cerovo ima štetan uticaj na lokalne reke u tom području, reke Cerovo i Valja Mare, kao i podzemne vode. Otpadne vode površinskog kopa Cerovo preko reke Cerovo i Valja Mare ulivaju se u Kriveljsku reku koja je takođe pogođena i otpadnim vodama površinskog kopa Veliki Krivelj i delom otpadnih voda podzemnog rudnika Jame, dok se drugi deo otpadnih voda podzemnog



rudnika Jame ispušta nedovoljno prečišćen u reku Bor. Krivaljska reka i reka Bor obrazuju Belu reku koja se uliva u Timok, a on u Dunav (ERM Italy & Fideco, 2006), tako da zagađenost ovih reka nije samo lokalni problem toga kraja već i međunarodni problem.



Slika 3. Lokacija površinskih kopova u sklopu kompleksa RTB Bor i prikaz reka u njihovoj okolini (Avramović et al., 2013).

Pojava kiselih rudničkih otpadnih voda osim što se stalno pojavljuje u površinskim kopovima i jamama prilikom iskopavanja ruda, može se pojaviti i na rudničkim odlagalištima (raskrivka i jalovina) kao i na flotacijskim jalovištima. Prečišćavanjem dobijenih kiselih otpadnih voda rudnika može se u mnogome smanjiti njihov uticaj na životnu sredinu (Dimitrijević et al., 2002). Nakon zatvaranja rudnika, otpadne vode ostaju i dalje problem i izvor zagađenja životne sredine, koji može da potraje i narednih 20 do 40 godina od zatvaranja.

### 1.3. Tradicionalne metode za uklanjanje jona teških metala

Vrsta metode koja će se koristiti za prečišćavanje otpadne vode zavisi od vrste supstance koja treba da se ukloni. Za uklanjanje jona teških metala iz vode koriste se razne tradicionalne elektrohemijske i fizičko-hemijske metode, kao što su hemijsko taloženje, jonska izmena, membranska filtracija i adsorpcija. Ove metode se razlikuju po efikasnosti i ceni.

Iako se sve ove navedene metode mogu koristiti za prečišćavanje otpadnih voda zagađenih jonima teških metala, važno je napomenuti da izbor najprikladnijih metoda prečišćavanja zavisi od vrste i početne koncentracije jona metala, sastava otpadnih voda, kapitalnih ulaganja i operativnih troškova, jednostavnosti i efikasnosti metode, uticaja na životnu sredinu itd. (Kurniawan, Chan, Lo, & Babel, 2006).

Tradicionalne metode mogu se koristiti zasebno ili u kombinaciji dve ili više različitih metoda. Ove metode, njihove prednosti, kao i ograničenja u industrijskoj primeni su opisane u nastavku teksta.

#### 1.3.1. Hemijsko taloženje

Hemijsko taloženje metala je najčešća i najefikasnije korišćena metoda u industriji za prečišćavanje otpadnih voda, jer je relativno laka za upotrebu i nisu potrebna velika kapitalna ulaganja. Proces taloženja se zasniva na prevođenju rastvorenih jona teških metala u nerastvorna jedinjenja dodavanjem taložnih reagenasa. Istaloženi metali se zatim iz tečne faze uklanjaju sedimentacijom ili filtracijom. Zavisno od vrste taložnog reagensa metali se hemijski talože u obliku hidroksida, sulfida ili karbonata. U industrijskoj primeni je najzastupljenije taloženje metala u obliku hidroksida (Keng, Lee, Ha, Hung, & Ong, 2013).

Za taloženje metala u obliku hidroksida koriste se alkalna jedinjenja, kao što su kreč (bilo u obliku CaO ili Ca(OH)<sub>2</sub>) i kaustična soda (NaOH), koja povećavajući pH vrednost vode, smanjuju rastvorljivost metala i na taj način ih taloži u vodi. Optimalna pH vrednost pri kojoj su metalni hidroksidi najmanje rastvorljivi, varira u zavisnosti od vrste jona metala (Wang, Vaccari, Li, & Shammas, 2005). Kreč je najčešći industrijski primenjivan taložni reagens zbog niže cene i lake dostupnosti u većini zemalja. Poznato je da je taloženje krečom jedan od najefikasnijih načina za tretiranje neorganskih otpadnih voda sa koncentracijom metala većom od 1000 mg dm<sup>-3</sup>. Dodatna prednost korišćenja kreča kao taložnog reagensa je jednostavnost procedure za koju nije potrebna skupa oprema (Barakat, 2011). Ipak ova metoda ima i svoja ograničenja, nije dovoljno efikasna za uklanjanje jona teških metala niskih koncentracija (1-100 mg dm<sup>-3</sup>) (de Sá, Abreu, Moura, & Machado, 2017). Takođe, za hemijsko taloženje je potrebno utrošiti veliku količinu hemikalija da bi se joni metala sveli na graničnu vrednost prihvatljivu za ispuštanje u životu sredinu. Samim tim, glavni nedostaci hemijskog taloženja su operativni troškovi zbog velike potrošnje taložnih reagenasa, prekomerna proizvodnja taloga i troškovi odlaganja proizvedenog taloga nakon hemijskog taloženja, kao i dalji uticaj odloženog taloga na životnu sredinu (Barakat, 2011).

Joni metala se mogu taložiti i u obliku karbonata pri čemu se kao taložni reagens najčešće koristi CaCO<sub>3</sub> (tj. krečnjak). Prednosti karbonatnih taložnih reagenasa je da se taloženje postiže na nižoj pH vrednosti rastvora. Nedostatak je veća potrošnja reagenasa (Zueva, 2018).

Metali se mogu taložiti i u obliku sulfida. U hemijskoj industriji se taloženje sulfidima upotrebljava uglavnom za uklanjanje žive, olova i srebra iz otpadnih voda, a ređa za uklanjanje drugih jona metala (Wang et al., 2005). Poslednjih decenija je sve veće interesovanje za upotrebu sulfidnih taložnih reagenasa, poput FeS, CaS, Na<sub>2</sub>S, NaHS i dr., jer je rastvorljivost taloga metalnog sulfida manja od rastvorljivosti hidroksidnog taloga. Osim toga, sulfidni talog nije amfoteran, stoga se procesom taloženja sulfidima može postići visok stepen uklanjanja u širem opsegu pH vrednosti rastvora u poređenju sa hidroksidnim taloženjem (Keng et al., 2013). Međutim proces taloženja sulfidima ima i svoje nedostatke kao što su nemogućnost kontrole optimalne doze sulfidnih taložnih

reagenasa, jer nedovoljno sulfida može dovesti do visokog sadržaja metala u otpadnim vodama, dok predoziranje može da rezultira prekomernim rezidualnim sulfidom i problemom sa mirisom (miris pokvarenih jaja) prečišćene vode (Zueva, 2018). Osim toga, proces taloženja sulfidima se može izvoditi samo pri neutralnim i baznim uslovima dok u kiselim uslovima prilikom taloženja sulfidima može doći do emisije toksičnih para (Carolin, Kumar, Saravanan, Joshiba, & Naushad, 2017).

### 1.3.2. Jonska izmena

Jonska izmena je još jedna od često korišćenih metoda jer je brza, jednostavna i visoko efikasna za uklanjanje jona teških metala iz otpadne vode. Za njihovo uklanjanje se uglavnom koriste kolone ispunjene jonoizmenjivačkom smolom. Propuštanjem otpadne vode kroz kolonu dolazi do izmene jona sa jonima sličnog naelektrisanja između tečne faze (otpadne vode) i čvrste (jonoizmenjivačke smole) u stehiometrijski ekvivalentnoj količini (Fu & Wang, 2011; Tyagi, Tyagi, Mir, Ali, & Chaudhary, 2020). Jonoizmenjivačke smole se mogu podeliti na prirodne i sintetičke, pri čemu se sintetičke češće koriste zbog veće efikasnosti u odnosu na prirodne (Fu & Wang, 2011). Kada su smole zasićene, moraju se regenerisati da bi se omogućila njihova ponovna upotreba. Regeneracija jonoizmenjivačke smole korišćenjem hemijskih reagensa je jedan od nedostataka jonoizmenjivačke smole, jer izaziva sekundarno zagađenje i porast operativnih troškova (Carolin et al., 2017). Međutim, osim visokih troškova regeneracije koji mogu biti pogubni naročito za manja postrojenja za preradu vode, jonoizmenjivačke smole imaju i druge nedostatke. Naime neka organska jedinjenja u otpadnim vodama negativno utiču na jonoizmenjivačke jedinice, gde rast mikroba na jonoizmenjivačkoj smoli može umanjiti njihovu efikasnost (Speight, 2020). Takođe ukoliko se jonoizmenjivačka smola redovno ne sanira i regeneriše može doći do razmnožavanja bakterija na njenoj površini i do kontaminacije vode (S. Sharma & Bhattacharya, 2017). Pored toga jonoizmenjivačke smole su veoma osetljive na pH vrednost rastvora (Barakat, 2011).

### 1.3.3. Membranska filtracija

Uklanjanje jona teških metala iz otpadne vode se takođe može postići i membranskom filtracijom. Metoda se zasniva na filtraciji vode pod pritiskom kroz polupropustljivu membranu tako da molekuli vode prolaze kroz membranu dok se joni teških metala zadržavaju na membrani. U upotrebi su tri različite vrste membrana: membrana za nanofiltraciju (NF), ultrafiltraciju (UF) i reverznu osmozu (RO) (Fu & Wang, 2011). Ovi procesi su u osnovi isti, ali imaju neke razlike u strukturi pora (veličina pora, raspodela veličine pora i poroznosti), propusnosti membrane i primenjenom radnom pritisku (Azimi, Azari, Rezakazemi, & Ansarpour, 2017).

UF membrane imaju pore veličine od 1 do 100 nm i radni pritisak od 1 do 5 bara (Azimi et al., 2017). UF razdvajanje zagađujućih čestica od vode zasniva se na principu filtracije kroz sito (S. X. Liu, 2014). NF membrane su po dimenzijama pora između UF i RO membrana. Koriste se pri pritiscima između 10 do 20 bara i veličinama pora od 1-10 nm. RO membrane imaju subnanometarske pore veličine od 0,1 do 1,0 nm i radni pritisak od 10 do 70 bara (Azimi et al., 2017; Carolin et al., 2017; Keng et al., 2013). Kod RO primenjeni pritisak mora biti znatno veći od osmotskog pritiska kako bi se postiglo adekvatno prečišćavanje vode. RO, takođe poznata i kao hiper filtracija, je najfinija poznata filtracija (S. X. Liu, 2014).

Glavna prednost metode filtracije je veća efikasnost uklanjanja, metoda je ekološka jer se ne proizvode niti se koriste bilo kakve štetne hemikalije pri radu, a aparatura zauzima malo prostora (S. Sharma & Bhattacharya, 2017; Vardhan et al., 2019a). RO je jedna od najboljih metoda za uklanjanje rastvorenih metala iz vode i otpadnih voda (Vardhan et al., 2019a). Međutim, prečišćena voda dobijena posle tretmana RO lišena je korisnih minerala, a takođe membrana se posle duže

upotrebe može začepiti, pa je stoga potrebna periodična zamena (S. Sharma & Bhattacharya, 2017). Osim toga, glavni nedostaci RO kao i ostalih membrana su visoki operativni troškovi, visoki početni kapitalni troškovi, velika potrošnja energije pri radu kao i neadekvatna selektivnost (Sun, Ji, Cai, & Li, 2012).

#### 1.3.4. Elektrohemijsko prečišćavanje vode

Elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektrodepozicija su elektrohemijske metode prečišćavanja otpadne vode (Vardhan et al., 2019a). Elektrohemijski postupak koristi dve elektrode katodu i anodu i električnu energiju za propuštanje struje kroz vodeni rastvor koji se prečišćava (Barakat, 2011).

Elektrokoagulacija je elektrohemijska metoda koja predstavlja *in situ* stvaranje koagulanata električnim rastvaranjem bilo jona aluminijuma ili jona gvožđa sa elektroda od aluminijuma ili gvožđa. Tokom procesa na anodi se stvaraju joni metala a na katodi se oslobađa vodonični gas. Vodonični gas pomaže da se plutajuće flokularne čestice izbace na površinu vode. U procesu elektrokoagulacije ne treba dodavati hemikalije jer same elektrode obezbeđuju koagulanate. Ova metoda je označena kao ekološki pogodnija metoda u poređenju sa postupkom koagulacije, jer proces elektrokoagulacije stvara manju količinu taloga, koji je stabilniji. Ipak postoje i neka ograničenja u procesu elektrokoagulacije koja podrazumevaju veće operativne i kapitalne investicione troškove (Vardhan et al., 2019a).

Elektrodepozicija je metoda koja prevodi rastvorene jone metala u čvrste čestice taloženjem na katodi (Azimi et al., 2017). Glavne prednosti ove metode su izdvajanje metala u najčistijem obliku, operativni troškovi su niski i nema problema sa odlaganjem mulja (Vardhan et al., 2019a).

Elektroflotacija se takođe široko primenjuje u uklanjanju teških metala iz industrijskih otpadnih voda. To je postupak razdvajanja čvrstih od tečnih materija pri čemu se teški metali pokreću ka površini vode malim mehurićima kiseoničnih i vodoničnih gasova koji su nastali elektrolizom vode (Vardhan et al., 2019a).

Elektrohemijske metode su brze i dobro kontrolisane metode za uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda, za koje je potrebno manje hemikalija, stvaraju manje taloga obezbeđujući maksimalno uklanjanje jona metala. Međutim, elektrohemijske metode prečišćavanja zahtevaju relativno velika kapitalna investiranja i veliku potrošnju električne energije, što ograničava njihovu širu industrijsku primenu (Vardhan et al., 2019a). Osim toga, primećeno je da može doći do korozije elektroda što može postati značajan ograničavajući faktor, jer bi elektrode često morale da se zamenjuju (Barakat, 2011).

#### 1.3.5. Adsorpcija

Adsorpcija predstavlja proces akumulacije određenih hemijskih vrsta (atoma, jona ili molekula) tečne ili gasovite faze na površini čvrste faze prilikom njihovog kontakta. Proces adsorpcije nastaje zato što privlačne sile površinskih molekula, atoma ili jona čvrste faze nisu uravnotežene i teže da se uravnoteže privlačenjem i zadržavanjem molekula ili jona iz susedne tečne ili gasovite faze sa kojom su u kontaktu (Ben-Ali et al., 2017). Time dolazi do smanjivanja slobodne energije granične površine. Čvrsta faza na čijoj se površini odigrava adsorpcija naziva se adsorbens, a hemijska vrsta koja se adsorbuje na površini adsorbensa se naziva adsorbat (N. B. Singh, Nagpal, Agrawal, & Rachna, 2018). Obrnuti postupak, u kome se adsorbovane vrste oslobađaju sa površine adsorbensa, naziva se desorpcija.

Adsorpcija može biti fizička ili hemijska, u zavisnosti od vrste i jačine interakcije između adsorbensa i adsorbata. Fizička adsorpcija (fizisorpcija) je rezultat fizičkog privlačenja adsorbata za

čvrstu površinu adsorbensa slabim Van der Valsovim silama ili vodoničnim vezama. S obzirom da su Van der Valsove sile dugog dometa, fizička adsorpcija se može javiti i kao višeslojna adsorpcija i ovaj proces je reverzibilan. Energije adsorpcije su male, u rasponu od 5 do 40 kJ mol<sup>-1</sup>. Hemijska adsorpcija (hemisorpcija) je rezultat formiranja hemijskih veza između adsorbata i površine adsorbensa. Ovaj proces adsorpcije je monoslojan i ireverzibilan. Energija adsorpcije je u rasponu od 40 do 800 kJ mol<sup>-1</sup>. Tip adsorpcije zavisi od prirode adsorbensa i adsorbata (Baimenov, Berillo, Pouloupoulos, & Inglezakis, 2020; De Gisi et al., 2016; Piccin, Cadaval, de Pinto, & Dotto, 2017). Takođe, pod određenim uslovima, oba procesa se mogu odvijati istovremeno.

Adsorpcioni eksperimenti se mogu izvoditi ili u zatvorenom sistemu (šaržni reaktor) ili u otvorenom sistemu (protok kroz kolonu ispunjenu adsorbensom) (Ben-Ali et al., 2017). Šaržna adsorpcija se vrši u rezervoarima sa mešanjem koji sadrže određenu zapreminu vode koju treba prečistiti i određenu količinu adsorbensa pod određenim režimom mešanja, dok dinamički otvoreni adsorpcioni sistemi obično podrazumevaju kolonu napunjenu adsorbensom u kome se voda prečišćava neprestanim proticanjem kroz kolonu (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, Dotto, & Duran-Valle, 2019).

U odnosu na ostale metode prečišćavanja vode, metoda adsorpcije postaje sve popularniji način prečišćavanja otpadne vode, pogotovo ako je adsorbens jeftin i ne zahteva nikakvo hemijsko tretiranje pre same upotrebe. Dokazano je da je ovaj proces superioran nad drugim metodama prečišćavanja zbog jednostavnosti dizajna eksperimenta, niskih operativnih troškova, visoke efikasnosti uklanjanja, jednostavnosti rada i dostupnosti. Pored toga, ovim procesom se mogu ukloniti ili smanjiti različite vrste zagađivača i na taj način ima širu primenu u kontroli zagađenja vode (V.K. Gupta & Imran, 2013).

#### **1.4. Parametri koji utiču na proces adsorpcije**

Efikasnost procesa adsorpcije zavisi od niza parametara koji uključuju svojstva adsorbensa (površina, struktura pora, hemija površine, veličina čestica itd.) i svojstva adsorbata (kao što su molekulska težina, molekularna struktura, oksidaciono stanje, veličina čestica, polaritet itd.) (Villacañas, Pereira, Órfão, & Figueiredo, 2006). Osim toga, mnogi fizičko-hemijski parametri kao što su pH rastvora, temperatura, vreme kontakta, masa adsorbensa, koncentracija adsorbata i prisustvo drugih jona, takođe utiču na interakciju adsorbat / adsorbens tokom procesa adsorpcije. Istraživanje ovih parametara može dati dragocene informacije o mehanizmu adsorpcije koji je od ključne važnosti pri odabiru adsorbensa i uslova rada koji će se koristiti za efikasnu adsorpciju određenog adsorbata (Burakov et al., 2018). U nastavku teksta opisan je uticaj radnih parametara (pH vrednosti rastvora, kontaktnog vremena, mase adsorbensa, temperature) na proces adsorpcije jona teških metala.

##### *Uticaj pH vrednosti rastvora*

Vrednost pH rastvora u toku adsorpcionog procesa je veoma značajna i direktno utiče na adsorpcioni kapacitet, kao i na mehanizam kojim se odvija adsorpcija. Ovaj parametar utiče kako na površinske funkcionalne grupe prisutne na adsorbensu, tako i na hemijski oblik teških metala u rastvoru. Sa promenom pH vrednosti rastvora funkcionalne grupe prisutne na površini adsorbensa se mogu protonovati ili deprotonovati, proizvodeći različito površinsko naelektrisanje na adsorbensu. To rezultira elektrostatičkim privlačenjem ili odbijanjem između naelektrisanih čestica adsorbata i adsorbensa (Afroze & Sen, 2018). Na primer, pri veoma niskim pH vrednostima rastvora dolazi do protonovanja funkcionalnih grupa na površini adsorbensa, pri čemu one postaju pozitivno naelektrisane. Protonovane funkcionalne grupe elektrostatički privlače negativno naelektrisane anjone, a odbijaju pozitivno naelektrisane katjone tj. jone teških metala. Sa povećanjem pH vrednosti dolazi do njihovog deprotonovanja pri čemu funkcionalne grupe postaju

negativno naelektrisane i privlače pozitivno naelektrisane jone teških metala, a odbijaju negativno naelektrisane anjone.

Takođe, pH vrednost rastvora utiče na hemijski oblik teških metala u rastvoru. Različiti oblici metala imaju različiti afinitet prema površinskim funkcionalnim grupama prisutnim na adsorbensu, što na kraju utiče na adsorpcioni kapacitet (Duan, Ma, Wang, & Zhou, 2020).

Pri adsorpciji jona teških metala adsorpcioni kapacitet se često povećava sa porastom pH vrednosti rastvora sve dok se ne dostigne optimalni pH pri kom se dobija maksimalni adsorpcioni kapacitet. Pri daljem povećanju pH vrednosti, metali počinju da se talože zbog stvaranja metalnih hidoksida (Ali Redha, 2020). Uopšteno, sa povećanjem pH vrednosti rastvora, poboljšava se adsorpciono uklanjanje katjonskih metala i baznih boja, dok se uklanjanje anjonskih kompleksa i kiselih boja smanjuje (Afroze & Sen, 2018).

Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona je uglavnom ispitivan u opsegu pH vrednosti od 2,0 – 7,0. Optimalna pH vrednost rastvora je različita za različite adsorpcione sisteme. Liu je sa saradnicima (C. Liu, Ngo, & Guo, 2012) koristio koru lubenice kao adsorbens i ispitivao uticaj pH vrednosti rastvora na efikasnost adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona u opsegu pH vrednosti od 2,0 do 7,0. Utvrdili su da je maksimalna efikasnost adsorpcije za  $\text{Cu}^{2+}$  jone postignuta pri pH vrednosti 5, a za  $\text{Zn}^{2+}$  jone pri pH vrednosti 6,8. Za razliku od kore lubenice upotrebom kore mandarine „Ponkan“ utvrđeno je da je maksimalni kapacitet adsorpcije za uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$  jona iz rastvora postignut pri pH vrednosti 4,8 i iznosi  $83,24 \text{ mg g}^{-1}$ . (Pavan, Lima, Lima, Airoldi, & Gushikem, 2006). Studija u kojoj je ispitivan uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  jona otpadnom korom tropske biljke manioke pokazala je da su optimalni uslovi pH vrednosti između 4 i 5 sa efikasnošću uklanjanja od 85 – 90 % (Abia, Horsfall, & Didi, 2003). Pepeo pirinčane ljuske korišćen je kao adsorbens pri čemu je uticaj pH vrednosti rastvora na efikasnost uklanjanja  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora ispitivan u opsegu pH vrednosti od 1,0 - 8,0. Dobijeni eksperimentalni rezultati pokazali su da je maksimalna efikasnost uklanjanja  $\text{Fe}^{2+}$  jona pri pH vrednosti 5 iznosi 98 %, a za  $\text{Mn}^{2+}$  jone maksimalna efikasnost uklanjanja postignuta je pri pH vrednosti 6 iznosi 95 % (Zhang, Zhao, Jiang, Shan, & Lu, 2014).

#### *Uticaj kontaktnog vremena adsorbensa sa adsorbatom*

Proces adsorpcije se odvija u dva koraka, prvi korak koji je brz i drugi koji je sporiji. Prvi korak je veoma brz i traje 10-30 min zavisno od vrste adsorpcionog sistema i tokom ovog koraka efikasnost uklanjanja adsorbata iz rastvora je najveća. Za neke jone teških metala efikasnost uklanjanja u prvih 10 min iznosi čak 80 % (Othman & Asharuddin, 2013). Nakon toga nastupa drugi korak koji je dosta sporiji, tokom koga se efikasnost uklanjanja slabo menja, i traje sve dok se ne uspostavi adsorpciono ravnotežno stanje. Ova pojava se pripisuje činjenici da je na početku procesa adsorpcije veliki broj slobodnih vezivnih mesta na površini adsorbensa, zbog čega se proces u početku odvija veoma brzo. Zatim, tokom vremena, koncentracija slobodnih jona metala u rastvoru se smanjuje, kao i broj dostupnih vezivnih mesta na površini adsorbensa, što usporava proces adsorpcije.

Tokom procesa adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona pomoću kore lubenice utvrđeno je da je veći udeo jona teških metala adsorbovan tokom prvih 10 minuta kontakta (C. Liu et al., 2012). Otpaci od šećerne trske i celuloza izolovana iz repe korišćeni su za uklanjanje  $\text{Mn}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora. Dobijeni rezultati pokazali su da je efikasnost uklanjanja  $\text{Mn}^{2+}$  jona otpacima od šećerne trske za manje od 30 min 52,5 % a nakon toga dostiže vrednost od 62,5 % pri ravnotežnom vremenu kontakta koje iznosi 150 min. U slučaju celuloze, najveći deo je adsorbovan za manje od 30 min i efikasnost iznosi 83,05 %, dok je efikasnost uklanjanja pri uspostavljenoj ravnoteži od 90 min iznosila 86,36 % (A. Ahmed, El-Roudi, & Salem, 2015). Saeed i saradnici su u svom radu prikazali da upotrebom drveta papaje za uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora u prvih 30 minuta se ukloni 84 %, 72 % i 75 % od njihove ukupne adsorpcije za redom ispitivane jone. Nakon toga sledi sporije uklanjanje ispitivanih jona metala sve dok se ne uspostavi ravnoteža, koja se postiže nakon 60 min vremena kontakta, kada efikasnost uklanjanja iznosi 97,3 % za  $\text{Cu}^{2+}$ , 95,3 %

za  $\text{Cd}^{2+}$  i 66,6 % za  $\text{Zn}^{2+}$  (Saeed, Akhter, & Iqbq, 2005). Prilikom upotrebe kore dinje za uklanjanje  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona iz vodenih rastvora praćena je efikasnost uklanjanja sa vremenom kontakta. Utvrđeno je da u prvih 5 min efikasnost uklanjanja iznosi 68,76 % za  $\text{Fe}^{2+}$  i 96,81 % za  $\text{Mn}^{2+}$ , nakon 10 min efikasnost uklanjanja je iznosila 82,50 % za  $\text{Fe}^{2+}$  i 97,48 % za  $\text{Mn}^{2+}$ , dalje nakon 20 min kontakta efikasnost uklanjanja je iznosila 94,93 % za  $\text{Fe}^{2+}$  i 98,52 % za  $\text{Mn}^{2+}$ . Ravnoteža je uspostavljena nakon 45 minuta a dobijene ravnotežne vrednosti su iznosile 98,31 % za  $\text{Fe}^{2+}$  i 98,90 % za  $\text{Mn}^{2+}$  (Othman & Asharuddin, 2013).

#### *Uticaj mase adsorbensa*

Uklanjanje jona teških metala iz vodene sredine u velikoj meri zavisi od mase adsorbensa, jer utiče na broj vezivnih mesta dostupnih na površini adsorbensa, koja mogu učestvovati u interakciji sa jonima teškim metala u vodi. Uopšteno, sa povećanjem mase adsorbensa dolazi do povećanja broja vezivnih mesta. Međutim, takođe je primećeno da procenat uklanjanja metala najpre dostiže maksimum, a zatim počinje da se smanjuje kako se masa adsorbensa povećava. Razlog je taj, što u slučaju vrlo velike mase, čestice adsorbensa počinju da aglomerizuju i otuda se aktivna mesta počinju međusobno preklapati, što rezultira ukupnom smanjenju efikasnosti adsorpcije (Agarwal, Upadhyay, Sreedhar, Singh, & Patel, 2020).

#### *Uticaj temperature*

Temperatura rastvora igra značajnu ulogu u procesu adsorpcije. Porast temperature obično poboljšava pokretljivost jona teških metala usled povećanja njihove kinetičke energije, a povećava i brzinu difuzije jona metala unutar adsorbensa. Takođe, utiče na ravnotežu i brzinu procesa adsorpcije (Afroze & Sen, 2018). Uticaj temperature na proces adsorpcije zavisi i od prirode procesa. Povećanje temperature za proces egzotermne adsorpcije rezultiralo bi smanjenjem efikasnosti uklanjanja jona metala, dok je za proces endotermne adsorpcije obrnut trend (Ali Redha, 2020).

Shodno tome, potrebno je temperaturu adsorpcije optimizovati. Pojedini naučnici su primetili da porast temperature preko 40 °C može dovesti do razgradnje aktivnih biomolekula u adsorbensu, prouzrokujući promenu površinski aktivnih mesta, strukture i veličine pora adsorbensa, što rezultuje smanjenjem efikasnosti uklanjanja jona metala (Agarwal et al., 2020; Ben-Ali et al., 2017).

Međutim poželjno je da se adsorpcija odvija na ambijentalnoj temperaturi u realnoj situaciji, da bi se izbeglo dodatno zagrevanje ili hlađenje rastvora što je više moguće (Duan et al., 2020). Osim toga, proces adsorpcije na višoj temperaturi dovodi do povećanja operativnih troškova (Jain, Malik, & Yadav, 2016). S obzirom da je za širu primenu skupo održavati željenu optimalnu temperaturu, stoga je većina studija objavljenih u literaturi sprovedena na sobnoj temperaturi (Agarwal et al., 2020).

### **1.5. Adorbensi**

Izbor adsorbensa je prvi i osnovni korak u procesu adsorpcije. Dobar adsorbens treba da ima sledeće karakteristike (Piccin et al., 2017):

- nisku cenu,
- dostupnost,
- visoku efikasnost,
- veliku specifičnu površinu i zapreminu pora,
- brzu kinetiku,
- lakoću desorpcije i mogućnost ponovne upotrebe.

Adsorbens treba da je hemijski, mehanički i termički stabilan. Mehaničku stabilnost adsorbensa opisuju čvrstoća i otpornost. Mehanička stabilnost adsorbensa je neophodna da bi se izbeglo njegova razgradnja tokom mešanja pri radu u šaržnim uslovima ili pri pakovanju u kolonu (Bonilla-Petriciolet et al., 2019). Za odabir adekvatnog adsorbensa, između ostalih informacija, osnovno je i sledeće pitanje: u kom će se procesu adsorbens koristiti? (Piccin et al., 2017).

### 1.5.1. Aktivni ugalj

Aktivni ugalj kao glavni adsorbens za prečišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda prvi put se uvodi 1940. godine. Još uvek je najefikasniji i najčešće korišćeni komercijalni adsorbens (Gupta & Ali, 2013b). Aktivni ugalj se uglavnom proizvodi za prečišćavanje organskih zagađivača, ali se takođe može koristiti i za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda (Vardhan, Kumar, & Panda, 2019b). Karakteristike aktivnog ugalja su velika specifična površina, visoka poroznost i dostupnost odgovarajućih aktivnih centara koje pospešuju adsorpciju (Kołodzyńska, Krukowska, & Thomas, 2017). Uopšteno, aktivirani ugalj je uglavnom mikroporozni materijal, ali pored mikropora sadrži i mezo i makropore, koje su veoma važne jer olakšavaju pristup česticama adsorbata u unutrašnjost aktivnog uglja, tj. olakšavaju pristup mikroporama prilikom procesa adsorpcije u tečnoj fazi (Rodríguez-Reinoso & Sepúlveda-Escribano, 2001; Teng, Yeh, & Hsu, 1998).

Komercijalni aktivni ugalj proizvodi se od raznih karbonatnih materijala, kao što su ugalj, lignit, ljuška kokosa, drvo i treset (Bansode, Losso, Marshall, Rao, & Portier, 2003). Zavisno od njegove veličine i oblika, komercijalno se aktivni ugalj koristi u obliku praha, granula, u obliku vlakna ili kao tkanina. Zbog različitih polaznih sirovina, stepena hemijske aktivacije i fizičko-hemijskih karakteristika; aktivni ugalj ima svoju specifičnu primenu kao i svojstvene prednosti i nedostatke u prečišćavanju otpadnih voda (Kurniawan et al., 2006).

Smatra se da se većina materijala koja ima visok sadržaj ugljenika i nizak neorganski sadržaj može koristiti kao polazna sirovina za proizvodnju aktivnog uglja (Yahya, Al-Qodah, & Ngah, 2015). Tokom godina, sirovine uglja se smanjuju, pa se umesto uglja kao glavna polazna sirovina počinje koristiti različit poljoprivredni otpad za proizvodnju aktivnog uglja. Kapacitet i efikasnost adsorpcije aktivnog uglja za određeni adsorbat jako varira u zavisnosti od vrste sirovog materijala i korišćenih tehnika prerade (Sulyman, Namiesnik, & Gierak, 2017). Prema literaturnim podacima efikasnost uklanjanja  $Zn^{2+}$  jona iz rastvora upotrebom komercijalnog aktivnog uglja iznosi 90 % za aktivni ugalj u prahu i 89 % za aktivni ugalj u obliku granula (Sulyman et al., 2017). Upotrebom granulisanog komercijalnog aktivnog uglja za uklanjanje  $Cu^{2+}$  jona iz vodenog rastvora, koncentracije  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ , utvrđena je efikasnost uklanjanja u iznosu od 97,98 % (Senthil Kumar, SathyaSelvaBala, Ramakrishnan, Vijayalakshmi, & Sivanesan, 2010). Proučavanjem upotrebe aktivnog uglja (doze  $15 \text{ g dm}^{-3}$ ), dobijenog iz bitumenskog uglja, za uklanjanje  $Mn^{2+}$  jona iz vodenog rastvora koncentracije  $12 \text{ mg g}^{-1}$  je utvrđeno da je efikasnost uklanjanja maksimalna pri pH vrednosti rastvora 4,5 i iznosi 96,92 % (Esfandiar, Nasernejad, & Ebadi, 2014). Aktivni ugalj dobijen iz otpadnih koštica masline pokazao je efikasnost uklanjanja  $Fe^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  jona iz rastvora u iznosu od 99,39 % za  $Fe^{2+}$  i 99,24 % za  $Cu^{2+}$  pri pH vrednosti 5 (Alslaibi, Abustan, Ahmad, & Foul, 2014). Tip sirovine, kao i eksperimentalni uslovi procesa karbonizacije i aktivacije utiču na fizičko-hemijska svojstva aktivnog uglja, njihovu selektivnost i kapacitet adsorpcije (Kołodzyńska et al., 2017).

Uprkos uspešnom korišćenju za uklanjanje metala iz otpadnih voda, aktivni ugalj se ne može koristiti kao adsorbens za prečišćavanje vode u velikim razmerama, pogotovo u zemljama u razvoju, zbog visokih troškova proizvodnje i regeneracije (Gupta & Ali, 2013b).



## 1.5.2. Agro-industrijski otpad kao adsorbens

Zbog prethodno pomenutih ograničenja, poslednjih godina je povećano interesovanje istraživača za proizvodnju alternativnih adsorbena koji bi zamenili skupoceni aktivni uglj. Istraživanja su najviše usredsređena na razvoju adsorbena dobivenih iz prirode i bioobnovljivih izvora energije, koji su sposobni da uklone zagađivače iz zagađene vode po niskoj ceni. Cena je zapravo važan parametar za upoređivanje i odabir adsorbensnih materijala. Prema Bailey i saradnicima, adsorbens se može smatrati jeftinim ako zahteva malo obrade, u prirodi je široko rasprostranjen, ili ako predstavlja industrijski nusproizvod ili otpadni materijal (Bailey et al., 1999; Crini, 2005).

Upotreba agro-industrijskog otpada kao niskobudžetnog adsorbena poslednjih godina se sve češće ispituje kao potencijalna alternativa aktivnom uglju za uklanjanje jona teških metala iz vodenog rastvora. Ovi materijali su dostupni u velikim količinama, jeftini, ekološki, efikasni i sposobni su da zamene najčešće korišćeni komercijalni aktivni uglj (Afroze & Sen, 2018). Dobro je poznato da sirovi poljoprivredni nusproizvodi / otpad obično sadrže polisaharide: hemicelulozu, celulozu i lignin unutar njihovog ćelijskog zida kao glavne strukturne komponente, pa se zato nazivaju i lignocelulozni materijali (Sulyman et al., 2017). Različiti poljoprivredni otpadi kao što su: ljuske indijskog oraha (SenthilKumar, Ramalingam, Sathyaselvabala, Kirupha, & Sivanesan, 2011), ljuska kikirikija (R. M. Ali, Hamad, Hussein, & Malash, 2016), ljuska zelenog paradajza (García-Mendieta, Olguín, & Solache-Ríos, 2012), kora pomorandže (Guiza, 2017; Romero-Cano, García-Rosero, Gonzalez-Gutierrez, Baldenegro-Pérez, & Carrasco-Marín, 2017), kora grejfruta (Torab-Mostaedi, Asadollahzadeh, Hemmati, & Khosravi, 2013), kora mandarine (Abdić, Memić, Šabanović, Sulejmanović, & Begić, 2018), kora nara (Ben-Ali et al., 2017), kora banane (Anwar et al., 2010), kora krastavca (Basu et al., 2017), kora krompira (Aman, Kazi, Sabri, & Bano, 2008), kora dinje (Hamdaoui, Saoudi, & Chiha, 2010), ispitivani su kao potencijalni materijali za uklanjanje različitih jona teških metala iz vode. Ovi materijali imaju potencijal da budu adsorbensi zbog svojih fizičko-hemijskih karakteristika (Afroze & Sen, 2018). Komponente poljoprivrednih nusproizvoda sadrže hidroksilne, karbonilne, karboksilne i etarske funkcionalne grupe koje mogu da vežu teške metale (Reddy, Sessaiah, Reddy, & Lee, 2012).

Utvrđeno je da su otpadni ostaci pirinča efikasni adsorbensi za uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora. Singha i Das su u svom radu pokazali da je maksimalni adsorpcioni kapacitet uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$  jona  $17,9 \text{ mg g}^{-1}$  upotrebom ljuske pirinča (Singha & Das, 2013). Dodatno, upotreba pirinčane ljuske pokazala se efikasnom pilikom ispitivanja mogućnosti njene primene za uklanjanje osam različitih jona teških metala iz rastvora. Dobijene su vrednosti za maksimalni adsorpcioni kapacitet u opsegu od  $5,5$  do  $58,1 \text{ mg g}^{-1}$  koje su se povećavale sledećim redosledom  $\text{Ni(II)} < \text{Zn(II)} \approx \text{Cd(II)} \approx \text{Mn(II)} \approx \text{Co(II)} < \text{Cu(II)} \approx \text{Hg(II)} < \text{Pb(II)}$ . Praćenjem lako izmenjivih katjona primećeno je da je jonska izmena jedan od dominantnih mehanizama pri adsorpciji ispitivanih jona metala, pri čemu se izmena vrši najviše otpuštanjem  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona. (Krishnani, Meng, Christodoulatos, & Boddu, 2008). Ljuska kikirikija, koja obično predstavlja otpad u poljoprivredi, takođe se može koristiti za uklanjanje jona  $\text{Cu}^{2+}$  gde je maksimalni adsorpcioni kapacitet od  $21,3 \text{ mg g}^{-1}$  i  $98 \%$  efikasnost uklanjanja (Zhu, Wang, & Chen, 2009). Naučnici su ispitivali i upotrebu otpada drugih orašastih plodova za uklanjanje jona metala iz rastvora. Utvrđeno je da se ljuska indijskog oraha može uspešno primeniti za uklanjanje jona  $\text{Cu}^{2+}$  iz rastvora sa efikasnošću uklanjanja  $> 85 \%$  i maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od  $20 \text{ mg g}^{-1}$  (SenthilKumar et al., 2011).

Pulpa i otpad šećerne repe su često ispitivani u literaturi kao adsorbensi za uklanjanje različitih zagađivača iz vodenih rastvora. Hemijski nemodifikovana pulpa šećerne repe uspešno je korišćena za uklanjanje dvovalentnih jona:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Na osnovu vrednosti Langmirovog maksimalnog adsorpcionog kapaciteta, redosled adsorbovanih jona metala je sledeći  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ . Dokazano je da je jonska izmena preovlađujući mehanizam adsorpcije koji uključuje karboksilne grupe sadržane u ostacima galakturonske kiseline (Z. Reddad,

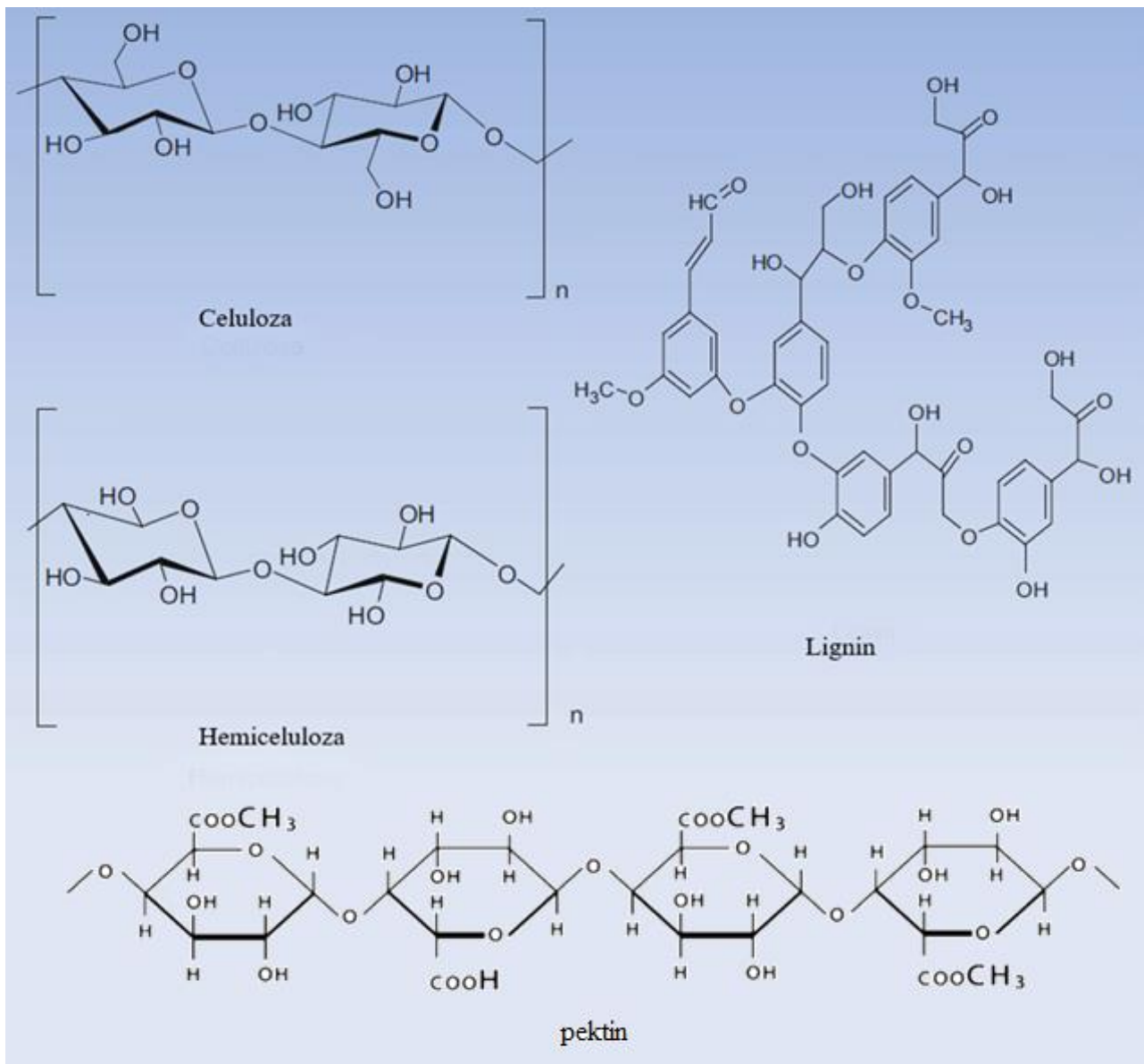
Gérente, Andrès, & Le Cloirec, 2002). Kora banane je takođe često ispitivana u adsorpcionim procesima. Ali i saradnici su u svom radu ispitivali upotrebu kore banane hemijski netretirane kao i kora banane nakon tretiranja sa bazom, kiselinom i nakon izbeljivanja za uklanjanja  $Mn^{2+}$  i  $Cr^{6+}$  jona (A. Ali & Saeed, 2014). Utvrđeno je da je efikasnost uklanjanja 51 % za  $Mn^{2+}$  i 45 % za  $Cr^{6+}$  pri optimalnoj pH vrednosti 6 i dozi od  $4 \text{ g dm}^{-3}$  hemijski netretirane kore banane. S obzirom da efikasnost uklanjanja nakon modifikacije kiselinom iznosila 74 % za  $Mn^{2+}$  i 67 % za  $Cr^{6+}$ , nakon modifikacije sa bazom efikasnost uklanjanja je iznosila 90 % za  $Mn^{2+}$  i 87 % za  $Cr^{6+}$ , a nakon izbeljivanja kore banane iznosi 67 % za  $Mn^{2+}$  i 40 % za  $Cr^{6+}$ . U ovom radu je prikazano da hemijska modifikacija kore bazom doprinosi većoj efikasnosti uklanjanja ispitivanih jona, a da izbeljivanje kore nema značajnog uticaja na efikasnost adsorpcije.

Utvrđeno je da proces adsorpcije poljoprivrednim otpadom pokazuje mnoge željene karakteristike poput brze adsorpcije i desorpcije, selektivnog uklanjanja metala u širokom opsegu pH rastvora i temperature rastvora (Migahed, Abdelrazak, & Fawzy, 2017).

### 1.5.3. Otpadne kore citrusa kao adsorbensi

Poslednjih godina se sve više ističe upotreba kore citrusa različitih vrsta poput kore pomorandže, limuna, mandarine i grejpa kao adsorbensa zbog njihove široke rasprostranjenosti, veće količine i mehaničke čvrstoće u poređenju sa korama ostalog voća, npr. sa korom od jabuke i kožicama (opnom) od grožđa, kao i zbog dobrih svojstava adsorpcije metala. Kore citrusa imaju prednost u tome što ne zahtevaju troškove berbe, već se mogu dobiti kao otpadni materijal iz industrije prerade citrusa.

Citrusno voće u svojoj kori sadrži celulozu, hemicelulozu i pektin (L. Izquierdo & Sendra, 2003). Ovi polimeri, prikazani na slici 4, sadrže veliku količinu funkcionalnih grupa kao što su hidroksilne i karboksilne grupe, koje su odgovorne za vezivanje dvovalentnih katjona (Mata, Blázquez, Ballester, González, & Muñoz, 2009). Među navedenim komponentama kore citrusa treba istaći pektin koji je bogat karboksilnim grupama. Pektin je biopolimer koji se nalazi uglavnom u primarnom ćelijskom zidu i srednjoj lameli viših biljaka (voću i povrću) (Dronnet, 1996; Fraeye, Duvetter, Doungla, Van Loey, & Hendrickx, 2010; Kyomugasho et al., 2017; Ventura, Jammal, & Bianco-Peled, 2013; Wayne Dixon, 2008) To je anjonski polisaharid, koji se sastoji prvenstveno od D-galakturonske kiseline povezane u lance  $\alpha(1\rightarrow4)$  glikozidnim vezama, pri čemu su karboksilne grupe delimično metil esterifikovane tj. karboksilne grupe sadrže metil grupu. Procenat metilesterifikacije karboksilnih grupa je glavni faktor koji određuje funkcionalnost pektina (Dronnet, 1996; Fraeye et al., 2010; Wayne Dixon, 2008). Karboksilne grupe osim u svom slobodnom obliku i obliku metil estra, mogu biti i u obliku soli kalcijuma, natrijuma, kalijuma ili amonijuma (Pejić, 2009). Galakturonska kiselina sačinjava 70 % pektina (Mohnen, 2008). Karboksilne grupe u molekulima pektina odgovorne su za vezivanje jona metala (Maxim Y. Khotimchenko, Kolenchenko, Khotimchenko, Khozhaenko, & Kovalev, 2010). Kinetička proučavanja citrusnih kora pokazala su da se ravnotežno stanje postiže za oko 30-90 min, zavisno od veličine čestica (Schiewer & Patil, 2008). Ove otpadne kore trenutno predstavljaju niz problema sa odlaganjem zbog svoje velike količine, prouzrokujući zagađenje tla i lokalnih voda, a u nekim slučajevima može dovesti do nekontrolisane proizvodnje metana (Magare, Sahu, Kanade, Chanotiya, & Thul, 2020; Mamma & Christakopoulos, 2013; Zema et al., 2018). Upotreba kore citrusa kao adsorbensa može biti korisna sa ekonomske i ekološke tačke gledišta, jer se ovi materijali mogu dobiti po nižoj ceni, doprinoseći smanjenju nagomilavanja agro-otpada.



Slika 4. Strukturna formula celuloze, hemiceluloze, lignina (R. Sharma, Sapna, Dhillon, & Kumar, 2018) i pektina (M. Khotimchenko, Kovalev, & Khotimchenko, 2007).

Kora pomorandže prirodna i modifikovana sa smešom od  $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH i  $\text{CaCl}_2$  uspešno je korišćena za uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora. Dobijene vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta primenom Langmirove izoterme za hemijski nemodifikovanu koru pomorandže iznose  $44,28 \text{ mg g}^{-1}$  za  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $113,5 \text{ mg g}^{-1}$  za  $\text{Pb}^{2+}$  i  $21,25 \text{ mg g}^{-1}$  za  $\text{Zn}^{2+}$ . Za hemijski modifikovanu koru pomorandže dobijene vrednosti za maksimalni adsorpcioni kapacitet su iznosile  $70,73 \text{ mg g}^{-1}$  za  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $209,8 \text{ mg g}^{-1}$  za  $\text{Pb}^{2+}$  i  $56,18$  za  $\text{Zn}^{2+}$ . Takođe, pokazano je da je hemijski modifikovanom korom pomorandže pri pH vrednosti 5,5 postignuta efikasnost uklanjanja 93,7 %, 99,4 % i 86,6 % za  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , redom (Feng & Guo, 2012). Ispitivana je i upotreba kiselog otpada pomorandže (smeše kore i pulpe) za uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$  jona iz rastvora. Uočeno je da veličina čestica adsorbensa utiče na brzinu uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora i uspostavljanja adsorpcione ravnoteže. Naime, čestice adsorbensa veličine 0,15 – 0,35 mm adsorpcionu ravnotežnu postižu za 20 min, dok čestice adsorbensa veličine 0,7 – 1,0 mm postižu ravnotežnu za 80 min. Brzina mešanja rastvora bila je konstantna za sve eksperimente. Iako je razlika u veličini čestica uticala na kinetiku adosorpcije, njeni efekti na konačnu koncentraciju i

efikasnost adsorpcije su bili mali. Dobijena vrednost adsorpcionog kapaciteta iznosi  $21,7 \text{ mg g}^{-1}$  (Khorraei, Nasernejad, Edrisi, & Eslamzadeh, 2007).

U dosadašnjim radovima ispitivana je mogućnost primene kore limuna kao adsorbensa za uklanjanje boja poput anjonskih boja: metil oranž i kongo crvene iz vodenih rastvora, dajući adsorpcioni kapacitet  $50,3 \text{ mg/g}$  i  $34,5 \text{ mg/g}$ , pojedinačno (Bhatnagar et al., 2009). Ispitivano je uklanjanje metilen plave boje pomoću kore limuna (K. V. Kumar & Porkodi, 2006). Osim za uklanjanje boje iz vodenih rastvora, kora limuna je korišćena i za uklanjanje i pojedinih teških metala, kao što su: kobalt sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od  $22 \text{ mg g}^{-1}$  (Bhatnagar, Minocha, & Sillanpää, 2010), olovo sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od  $19,556 \text{ mg g}^{-1}$  i efikasnošću uklanjanja od  $97,78 \%$  (Tovar, Ortiz, Correa, Gómez, & Amor, 2018) i arsen sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od  $27 \text{ mg g}^{-1}$  i efikasnošću uklanjanja od  $88 \%$  (Salmani Nodoushan, Parvizi, Mirzai Nodoushan, & Ghaneian, 2017).

Kora limuna modifikovana česticama  $\text{TiO}_2$  uspešno je korišćena za uklanjanje  $\text{Ni}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora. U ovom radu prikazano je da pri optimalnoj pH vrednosti 6, efikasnost uklanjanja  $\text{Ni}^{2+}$  jona sa  $78 \%$  porasla na  $90 \%$  nakon modifikacije kore limuna sa česticama  $\text{TiO}_2$  (Herrera-Barros et al., 2020).

Vršeno je i poređenje efikasnosti uklanjanja jona teških metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  iz vodenih rastvora primenom tri različite kore voća (banane, pomorandže i limuna). Utvrđeno je da je sadržaj celuloze najveći u kori limuna i iznosi  $14,35 \%$ , dok je u kori pomorandže  $8,25 \%$ , a u kori banane  $3,62 \%$ . Analizom FTIR spektara ovih kora zaključeno je da ovi adsorbensi sadrže karboksilne i hidroksilne grupe koje imaju afinitet da reaguju sa jonima teških metala iz rastvora. Redosled sadržaja karboksilne grupe u korama bio je  $\text{LP} > \text{OP} > \text{BP}$ , pa se očekivalo da će i adsorpcioni kapacitet biti u istom poretku. Od ispitivanih adsorbenasa prirodnih ne modifikovanih kora limuna (LP), pomorandže (OP) i banane (BP) utvrđeno je da je najefikasniji adsorbens za uklanjanje ispitivanih jona metala kora limuna. U ovom radu potvrđena je zavisnost adsorpcionog kapaciteta od sadržaja karboksilnih i hidroksilnih grupa u adsorbensu. Ovi eksperimenti jasno pokazuju da karboksilne i hidroksilne grupe koje imaju slobodne elektronske parove mogu da formiraju koordinacione veze sa jonima metala. Utvrđeno je da kora limuna bolje uklanja  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jone od  $\text{Zn}^{2+}$  jona, što je objašnjeno činjenicom da ova dva metala imaju veći afinitet prema karboksilnim grupama u poređenju sa  $\text{Zn}^{2+}$  jonima. Redosled uklanjanja prema adsorpcionom kapacitetu kore limuna je sledeći  $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn}$ . Dakle utvrđeno je da adsorpcioni fenomen zavisi od nekoliko faktora kao što su: veličina i priroda jona metala, koncentracija jona metala i pH rastvora. Međutim u ovom radu ispitivano je uklanjanje jona visokih koncentracija ( $100, 200, 300, 400, 500, 600, 700$  i  $800 \text{ mg dm}^{-3}$ ) dok za niske koncentracije nema podataka (Thirumavalavan, Lai, Lin, & Lee, 2010).

U dosadašnjim objavljenim naučnim radovima kora limuna kao adsorbens uglavnom je korišćena u hemijski modifikovanom obliku (Arslanoglu, Soner Altundogan, & Tumen, 2008; Salmani Nodoushan et al., 2017; Tovar et al., 2018). Odgovarajućim metodama modifikacije se svojstva adsorbensa mogu unaprediti, ali se u tom slučaju povećava cena celokupnog procesa prečišćavanja otpadnih voda.

## 1.6. Adsorpcione izoterme

Najvažnije informacije o razumevanju adsorpcionih procesa daje adsorpciona ravnoteža, koja se opisuje adsorpcionim izotermama. Ravnoteža se uspostavlja kada se brzina adsorpcije izjednači sa brzinom desorpcije. Adsorpcione izoterme su matematički modeli koji opisuju raspodelu adsorbatne vrste između adsorbensa i rastvora, odnosno količinu adsorbatne vrste na adsorbensu i njene koncentracije u rastvoru, u stanju adsorpcione ravnoteže i pri konstantnoj temperaturi. Adsorpcione izoterme su zasnovane na skupu pretpostavki, koje su uglavnom povezane sa

stepenom homogenosti / heterogenosti adsorbensa, vrstom pokrivenosti i mogućnosti interakcije između adsorbatnih vrsta (P. S. Kumar, Vincent, Kirthika, & Kumar, 2010).

Do sada su razvijeni brojni modeli adsorpcionih izoterma, među kojima su najčešće primenjivani Langmirov, Frojndlihov, Dubinin-Raduškevičev, Temkinov i Sipsov model, zbog njihove jednostavnosti, lakog tumačenja i korisnih informacija koje pružaju parametri datih modela izoterma. Primenom modela adsorpcionih izoterma se mogu dobiti značajne informacije o ispitivanom adsorbensu i adsorbatu. Parametri jednačina ovih ravnotežnih modela često daju uvid u površinska svojstva adsorbensa kao i u afinitet i maksimalni adsorpcioni kapacitet adsorbensa prema ispitivanom adsorbatu (Celus et al., 2017; Ho, Porter, & McKay, 2002). Osim toga, adsorpcione izoterme oslikavaju uticaj početne koncentracije adsorbata na proces adsorpcije (Kegl et al., 2019). Adsorpcione izoterme mogu dati pretpostavku o mehanizmu adsorpcije.

### 1.6.1. Langmirova izoterma

Langmirov model je najjednostavniji i najčešće korišćen model adsorpcione izoterme koji opisuje hemisorpciju na homogenoj površini adsorbensa kao monoslojnu adsorpciju. Zasniva se na pretpostavci da je broj lokalizovanih adsorpcionih vezivnih mesta (tzv. aktivnih centara) na površini adsorbensa ograničen, a svako vezivno mesto može vezati samo po jednu česticu adsorbata. Sva vezivna mesta su energetske ekvivalentna, što znači da imaju isti afinitet prema česticama adsorbata bez obzira na stepen zauzetosti susednih vezivnih mesta. Time ovaj model isključuje postojanost interakcije između susednih adsorbovanih čestica, kao i mogućnost transmigracije čestice adsorbata u ravni adsorbovane površine (Foo & Hameed, 2010; Hokkanen & Sillanpää, 2020; L. Liu, Luo, Ding, & Luo, 2019).

Nelinearni (8) i linearni (9) oblik Langmirovog modela adsorpcione izoterme predstavljeni su sledećim jednačinama (Langmuir, 1916):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \left( \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \right) \cdot \frac{1}{C_e} \quad (9)$$

gde je  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) količina adsorbata adsorbovana na adsorbensu pri ravnotežnim uslovima,  $C_e$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru,  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) maksimalna količina adsorbata adsorbovana po jedinici mase adsorbensa, tj. maksimalni adsorpcioni kapacitet monosloja i  $K_L$  ( $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ ) Langmirova konstanta koja ukazuje na adsorpcioni afinitet adsorbensa prema ispitivanom adsorbatu (J. A. Fernández-López, Angosto, Roca, & Doval Miñarro, 2019). Adsorpcioni kapacitet se koristi za procenu adsorbensa i njegovo poređenje sa drugim adsorbensima. Teorijski adsorpcioni kapacitet izračunava se pomoću Langmirovog modela adsorpcione izoterme kao maksimalni adsorpcioni kapacitet monosloja (Xu et al., 2018). Crtanjem grafika zavisnosti  $\frac{1}{q_e}$  od  $\frac{1}{C_e}$  dobija se prava iz čijeg se odsečka određuje maksimalni adsorpcioni kapacitet  $q_{\max}$  a iz nagiba prave se određuje  $K_L$ .

Na osnovu određene vrednosti Langmirove konstante  $K_L$  može se odrediti separacioni faktor ( $R_L$ ), bezdimenzionalna konstanta, koja se izračinava sledećom jednačinom:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (10)$$

gde je  $C_0$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) početna koncentracija adsorbata u rastvoru. Separacioni factor  $R_L$  ukazuje na tip adsorpcione izoterme. Za  $0 < R_L < 1$  izoterma je favorizovana, dok je za  $R_L > 1$  nefavorizovana, za  $R_L = 1$  je linearna a za  $R_L = 0$  adsorpciona izoterma je ireverzibilna (Weber & Chakravorti, 1974).

### 1.6.2. Frojndliхова izoterma

Frojndliхов model adsorpcione izoterme je jedan od najranijih empirijskih modela koji se koristi za opisivanje podataka o adsorpcionoj ravnoteži i adsorpcionih karakteristika heterogene površine (Tran, You, Hosseini-Bandegharai, & Chao, 2017). Koristi se za opisivanje višeslojne adsorpcije na energetski heterogenoj površini. Za razliku od Langmirovog modela, sa porastom koncentracije ne pokazuje saturaciju ili graničnu vrednost (Volesky, 1990), pa se ovim modelom ne može odrediti maksimalni adsorpcioni kapacitet adsorbensa.

Nelinearni (11) i linearni (12) oblici Frojndliховog modela adsorpcione izoterme predstavljeni su sledećim jednačinama (Foo & Hameed, 2010):

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (12)$$

gde je  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) količina adsorbata adsorbovana na adsorbensu pri ravnotežnim uslovima,  $C_e$  (mg dm<sup>-3</sup>) ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru,  $K_f$  ((mg g<sup>-1</sup>)(dm<sup>3</sup> mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>) Frojndliхова adsorpciona konstanta a  $n$  (bezdimenzionalna) Frojndliхова konstanta koja označava intenzitet adsorpcionog procesa i ukazuje na površinsku heterogenost. Naime vrednos  $1/n$  je mera površinske heterogenosti, pa sa približavanjem nuli površina adsorbensa je heterogenija (Foo & Hameed, 2010; Tran et al., 2017). Na osnovu grafika linearne zavisnosti  $\ln q_e$  od  $\ln C_e$  određuje se konstante  $K_f$  i  $n$ .

Smatra se da je adsorpcija povoljna kada je vrednost Frojndliховe konstante  $n$  između 1 i 10. Kada  $n$  ima vrednost 1 adsorpcija je linearna, a površina adsorbensa je energetski homogena. Što je veća vrednost  $n$  adsorpcija sve više odstupa od linearnog ponašanja i jača je interakcija između adsorbensa i adsorbata. Ako je vrednost parametra  $n$  veća od 10, adsorpcija se približava ireverzibilnim uslovima, i pod ovim uslovima adsorpcija ima tendenciju da postane hemisorpcija zbog izuzetno jakih privlačnih sila između adsorbensa i adsorbata (Ismadji, Soetaredjo, & Ayucitra, 2015).

### 1.6.3. Temkinova izoterma

Temkinov model adsorpcione izoterme zasniva se na pretpostavci da toplota adsorpcije opada linearno sa porastom površinske pokrivenosti adsorbensa adsorbatom, a ne logaritamski, kako se podrazumeva u Frojndliховoj jednačini. Smanjenje adsorpcione toplote nastaje usled interakcije između adsorbata i adsorbensa (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). Model je razvijen na osnovu mehanizma hemisorpcije (Ismadji et al., 2015). Adsorpciju karakteriše uniformna (ravnomerna) raspodela energije vezivanja (Farah, El-Gendy, & Farahat, 2007).

Temkinova izoterma matematički se može prikazati sledećom jednačinom (Foo & Hameed, q 2010):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t C_e \quad (13)$$

gde je  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) količina adsorbata adsorbovana na adsorbensu pri ravnotežnim uslovima,  $C_e$  (mg dm<sup>-3</sup>) ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru,  $R$  (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) je univerzalna gasna konstanta,  $T$  (K) je apsolutna temperatura,  $K_t$  (dm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) i  $b$  (J mol<sup>-1</sup>) su Temkinove konstante koje odgovaraju adsorbat-adsorbens interakciji i toploti adsorpcije, redom. Temkinova izoterma se može izraziti u linearnom obliku:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (14)$$

koji se koristi za crtanje grafika zavisnosti  $q_e$  u funkciji  $\ln C_e$  gde se na osnovu odsečka i nagiba određuju konstante Temkinove izoterme  $K_t$  i  $b$ .

#### 1.6.4. Dubinin–Raduškevičeva izoterma

Dubinin-Raduškevičev model izoterme je polu empirijski model predložen od strane Dubinina i njegovih saradnika za opisivanje procesa adsorpcije na poroznim adsorbensima, gde adsorpcija prati mehanizam popunjavanja pora (Foo & Hameed, 2010; Ismadji et al., 2015). Površina adsorbensa je heterogena, sa Gausovom raspodelom energije (Foo & Hameed, 2010).

Nelinearni (15) i linearni (16) oblik Dubinin-Raduškevičevog modela izoterme dati su sledećim jednačinama (Foo & Hameed, 2010):

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (15)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (16)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (17)$$

gde je  $q_m$  (mg g<sup>-1</sup>) Dubinin–Raduškevičev monoslojni adsorpcioni kapacitet,  $\beta$  (mol<sup>2</sup> kJ<sup>-2</sup>) je parametar povezan sa srednjom energijom adsorpcije  $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$ ,  $\varepsilon$  je Polanijev potencijal,  $R$  (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) je univerzalna gasna konstanta,  $T$  (K) apsolutna temperatura i  $C_e$  (mg dm<sup>-3</sup>) je ravnotežna koncentracija adsorbata zaostala u rastvoru. Koristeći linearni oblik jednačine (16) crta se grafik zavisnosti  $\ln q_e$  od  $\varepsilon^2$  i određuju parametri izoterme  $q_m$  iz odsečka i  $\beta$  iz nagiba prave. Upotreba ovog modela omogućava procenu srednje slobodne energije adsorpcije i na osnovu toga procenu tipa adsorpcije. Srednja slobodna energija adsorpcije niža od 8 kJ mol<sup>-1</sup> opisuje fizisorpciju, opseg 8 kJ mol<sup>-1</sup> <  $E$  < 16 kJ mol<sup>-1</sup> opisuje jonsku izmenu i hemisorpciju za  $E > 16$  kJ mol<sup>-1</sup>.

#### 1.6.5. Sipsova izoterma

Sipsova izoterma predstavlja kombinaciju dve osnovne izoterme: Langmirove i Frojndlihove. Ova izoterma izvedena je u cilju opisivanja adsorpcije u heterogenom sistemu i da zaobiđe ograničenja konstantnog rasta adsorbovane količine sa porastom koncentracije adsorbata povezanih sa Frojndlihovom izotermom. Stoga, prema Sipsovom modelu adsorbovana količina dostiže konačnu vrednost pri dovoljno visokoj koncentraciji. Pri niskim koncentracijama adsorbata Sipsova izoterma se svodi na Frojndlihovu izotermu, dok pri visokim koncentracijama predviđa jednoslojnu adsorpciju na sličan način kao i Langmirova izoterma (Kegl et al., 2019).

Nelinearni (18) i linearni (19) oblik Sipsovog modela izoterme dati su sledećim jednačinama (Foo & Hameed, 2010):

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + a_{LF} C_e^{n_{LF}}} \quad (18)$$

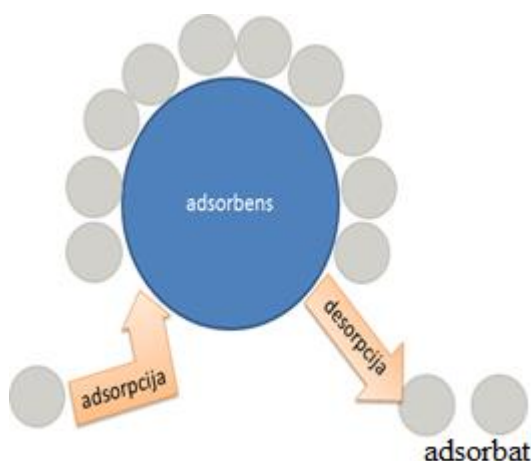
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_{LF}} \frac{1}{C_e^{n_{LF}}} + \frac{a_{LF}}{K_{LF}} \quad (19)$$

gde su  $K_{LF}$  (dm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) i  $a_{LF}$  (dm<sup>3</sup> mg<sup>-1</sup>) Sipsove konstante,  $n_{LF}$  (bezdimenzionalna) Sipsova konstanta koja karakteriše heterogenost sistema. Pri niskim koncentracijama adsorbata Sipsova izoterma se svodi na Frojndlihovu izotermu. S druge strane, pri visokoj koncentraciji adsorbata, predviđa jednoslojnu adsorpciju karakterističnu za Langmirov model. Takođe, za  $n_{LF} = 1$  Sipsova izoterma se svodi na Langmirovu izotermu.

Sipsov model je model sa tri parametra koji se rešava kao model pseudo-linearnih jednačina. Iz grafika zavisnosti  $\frac{1}{q_e}$  od  $\left(\frac{1}{c_e}\right)^{n_{LF}}$  se metodom probe i greške određuju parametri Sipsove izoterme.

## 1.7. Desorpcija

Po završetku adsorpcije, važno je ispitati da li se iskorišćen adsorbens može ponovo upotrebiti nakon uklanjanja adsorbovanih čestica adsorbata. Proces uklanjanja adsorbovanih čestica sa adsorbensa je poznat pod nazivom desorpcija i postiže se uz pomoć sredstva za desorpciju (Benila Smili & Sumithra, 2017).



Slika 5. Prikaz procesa adsorpcije i desorpcije.

Uloga sredstva za desorpciju je da ukloni adsorbirane vrste iz adsorbensa, da bi se adsorbens mogao ponovo koristiti. Sredstva za desorpciju obično se dele u tri grupe: kiseline (mineralne ili organske, kao što su HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH i dr.), alkalije (NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i KOH) i helatni agensi (npr. etilendiamin tetrasirćetna kiselina, tj. EDTA) (Ali Redha, 2020). Osim navedenih, kao sredstava za desorpciju se mogu koristiti i odgovarajuće soli (NaCl, KCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> i C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O) (Lata, Singh, & Samadder, 2015), pri čemu su najčešće korišćene soli alkalnih ili zemnoalkalnih metala. Važno je da se adsorbens lako regeneriše. Sredstvo za desorpciju treba da ispunjava sledeće uslove (Kanamarpudi, Chintalpudi, & Muddada, 2018; Kołodyńska et al., 2017):

- visoku efikasnost,
- nisku cenu,
- da ne zagađuje i ne oštećuje strukturu adsorbensa, i
- osigura očuvanje kapaciteta adsorpcije jona metala.

Desorpcija adsorbensa zavisi od niza faktora, kao što su: (1) vrsta adsorbensa, (2) sam adsorbat, (3) vrste interakcije adsorbat-adsorbens i (4) troškova procesa desorpcije (Harikishore Kumar Reddy, Vijayaraghavan, Kim, & Yun, 2017). Utvrđeno je da su kisela sredstva za desorpciju efikasnija od baznih i neutralnih sredstava u pogledu brzine i procenta desorpcije. Pregledom naučnih radova primećuje se da su rastvori kiselina korišćeni u koncentracijskom opsegu od 0,1 M do 1 M, jer veće koncentracije mogu oštetiti strukturu adsorbensa (Kołodyńska et al., 2017).

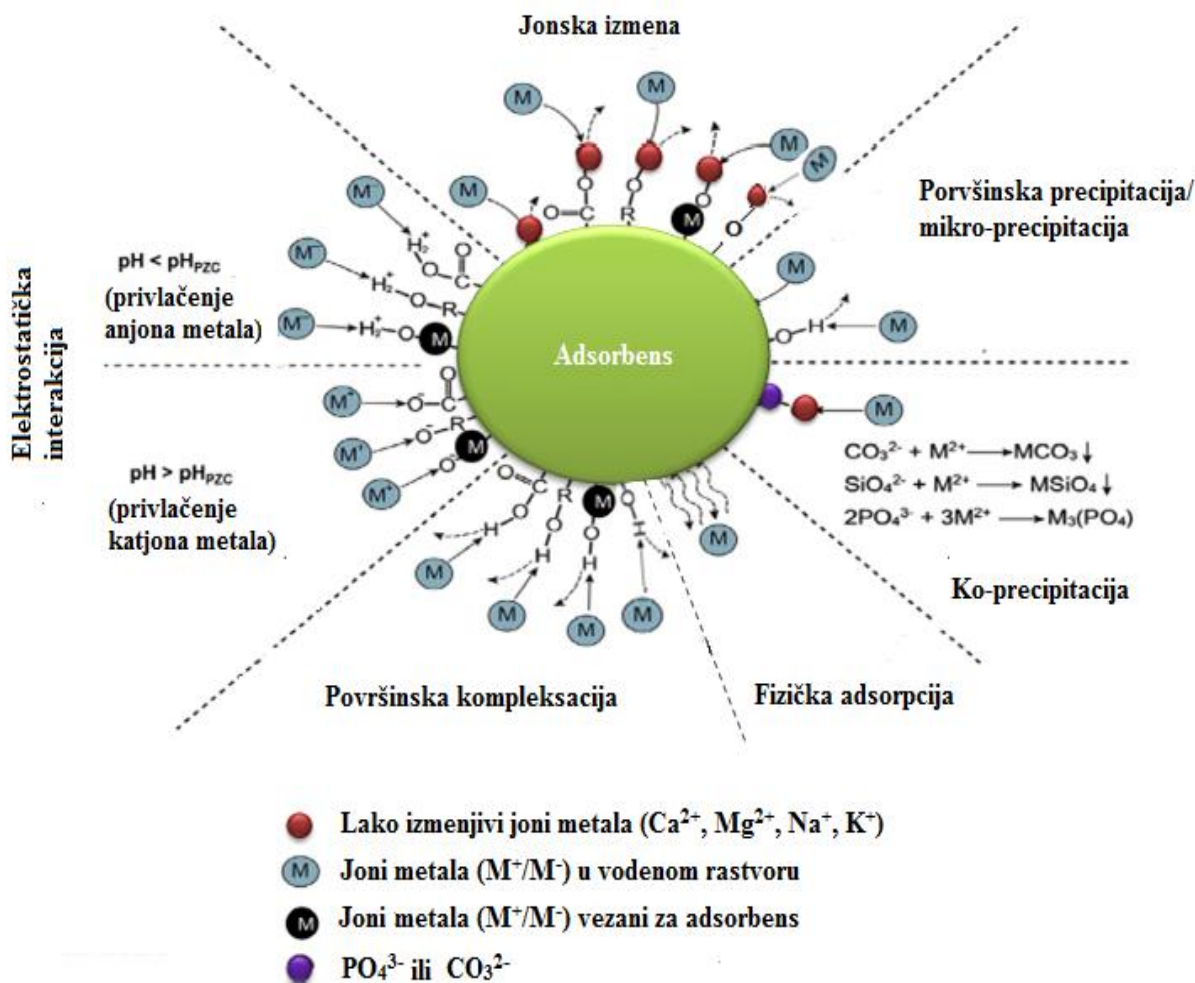


Za desorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  jona u literaturi su najčešće korišćene kiseline  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , limunska kiselina (Akkaya & Güzel, 2013). Pregledom literature je utvrđeno da je desorpcija  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona adsorbovanih na kori papaje skoro kompletno postignuta sa 0,1 M  $\text{HCl}$ , sa procentom desorpcije od 99,4 %, 98,5 % i 99,3 %, redom (Saeed et al., 2005). Vreme trajanja desorpcije je iznosilo 60 min. Korišćen adsorbens (drvo papaje) je zadržao efikasnost adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  tokom pet ponovljenih ciklusa. Međutim, adsorpcija  $\text{Zn}^{2+}$  jona je opala za 12,4 % između prvog i petog ciklusa. Adsorpcioni kapacitet za  $\text{Zn}^{2+}$  jon nakon prvog ciklusa je iznosio 6,53  $\text{mg g}^{-1}$  a nakon petog ciklusa je iznosio 5,72  $\text{mg g}^{-1}$ . Dobro sredstvo za desorpciju ne bi trebalo da menja hemijska i fizička svojstva adsorbensa (Ali Redha, 2020). Treba napomenuti da kontaktno vreme za desorpciju ne sme biti predugo, jer može prouzrokovati strukturne promene adsorbensa (Chatterjee & Abraham, 2019).

Desorpcija je važan proces jer smanjuje ukupne operativne troškove postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda omogućavajući ponovnu upotrebu adsorbensa kao i mogućnost obnavljanja metala (Agarwal et al., 2020).

## 1.8. Mehanizam adsorpcije

Poznavanje mehanizma vezivanja tj. adsorpcije jona metala za površinu adsorbensa je od velike važnosti jer se time može kontrolisati proces uklanjanja jona metala i povećati efikasnost adsorbensa. Štaviše, poznavanje mehanizma adsorpcije pomaže u odabiru odgovarajuće metode za desorpciju adsorbensa. U zavisnosti od izbora adsorbensa postoje različite vrste funkcionalnih grupa kao što su amidna, amino, karbonilna, hidroksilna, karboksilna, imino, sulfonatna, i dr. koje mogu privući jone metala ka površini. U nekim slučajevima, pojedine funkcionalne grupe prisutne na površini adsorbensa mogu biti sprečene u procesu adsorpcije zbog steričkih, konformacionih ili drugih faktora. Adsorpcija može slediti jedan mehanizam ili kombinaciju mehanizama. Slika 6 daje prikaz različitih tipova mehanizama adsorpcije jona metala iz vodenog rastvora (Agarwal et al., 2020). Glavni mehanizmi adsorpcije jona metala, kao što su fizička adsorpcija, elektrostatička interakcija, jonska izmena, površinska kompleksacija, precipitacija / koprecipitacija su opisane u nastavku teksta.



Slika 6. Mehanizam adsorpcije jona metala ( $\text{M}^+$ ) iz vodenog rastvora na površini adsorbensa. Slika je preuzeta i modifikovana iz sledećih radova (Duan et al., 2020; Niazi et al., 2016).

**Fizička adsorpcija** opisuje proces fizičkog privlačenja jona metala slabim Van der Valsovim privlačnim silama za površinu adsorbensa. Takođe, fizička adsorpcija opisuje proces difuzije i depozicije jona metala u porama adsorbenskog materijala. Zavisi od veličine pora i specifične površine adsorbensa, pa se sa porastom mikropora i mezopora povećava specifična površina i olakšava difuzija jona metala, što pospešuje fizičku adsorpciju i ubrzava kinetiku adsorpcije (Duan et al., 2020).

**Elektrostatička interakcija** se javlja kada su na površini adsorbensa prisutne pozitivno ili negativno naelektrisane funkcionalne grupe. Posledica toga je pojava elektrostatičkog privlačenja između funkcionalnih grupa adsorbensa i suprotno naelektrisanih čestica adsorbata. Prethodne studije su potvrdile da je elektrostatička interakcija jedan od mehanizama adsorpcije jona metala. Na elektrostatičku interakciju utiču pH vrednost rastvora kao i  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Naime protonovane ili deprotonovane funkcionalne grupe prisutne na površini adsorbensa elektrostatički interaguju sa jonima metala (Duan et al., 2020).

**Jonska izmena** predstavlja proces razmene lako izmenjivih mineralnih jona ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) i  $\text{H}^+$  jona sadržanim na površinskim funkcionalnim grupama adsorbensa ( $-\text{COOH}$  i  $-\text{OH}$ ) sa jonima metala sadržanim u vodenom rastvoru. Utvrđeno je da ovaj mehanizam uklanjanja najzastupljeniji pri adsorpciji jona teških metala pomoću agro-otpada (Duan et al., 2020).

**Površinska kompleksacija** je proces formiranja kompleksa elektrostatičkim privlačenjem ili kovalentnim vezivanjem između jona metala iz rastvora, kao centralnog atoma, i površinskih

funkcionalnih grupa koje deluju kao ligandi sa sposobnošću doniranja elektrona. Napredni oblik kompleksacije je helacija u kojoj se organski ligand koordinaciono povezuje sa jonom metala iz više nego jednog položaja istovremeno da bi se stvorio kompleks veće stabilnosti (Ali Redha, 2020). Na površini adsorbensa funkcionalne grupe ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO-NH}-$  i  $-\text{SH}$ ) reaguju sa jonima metala (pogotovo sa dvovalentnim jonima) ili kompleksima jona metala ( $\text{Cu}(\text{OH})^+$  itd.) u reakcionom procesu površinske kompleksacije (Duan et al., 2020). Formirani kompleksi mogu biti kompleksi unutrašnje sfere ukoliko nema molekula vode između funkcionalne grupe na površini adsorbensa i jona metala koji se vezuje, i kompleksi spoljašnje sfere za slučaj kada je bar jedan molekul vode između površine i jona metala koji se vezuje. Stabilniji kompleksi su kompleksi unutrašnje sfere. Na proces kompleksacije osim afiniteta jona metala i organskog liganda utiču i dostupnost i pristupačnost mesta vezivanja koji sadrže funkcionalnu grupu sa slobodnim elektronskim parom (Ali Redha, 2020). Postoje mnogu radovi koji pominju da  $\text{Cu}^{2+}$  joni mogu formirati komplekse sa  $-\text{OH}$  i  $-\text{COOH}$  funkcionalnim grupama (Duan et al., 2020).

**Površinska precipitacija / koprecipitacija.** Joni teških metala mogu formirati čvrst talog ili se mogu staložiti putem koprecipitacije sa drugim jonima (npr.  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) ili grupama na površini adsorbensa da bi se uklonili iz rastvora. Koprecipitacija se može javiti u adsorpcionim sistemima sa visokim koncentracijama jona teških metala (Duan et al., 2020). Brzina adsorpcije putem površinske precipitacije je mnogo sporija u poređenju sa drugim mehanizmima (Agarwal et al., 2020).

Pored navedenih mehanizama adsorpcije, takođe se može javiti i redukcija jona metala prilikom njihovog uklanjanja iz vodenog rastvora. Naime, pojedini visoko valentni joni metala se ne adsorbuju direktno već se najpre redukuju na niže valentno stanje zbog elektronegativnosti adsorbenskog materijala, a zatim uklanjaju procesom kompleksacije ili jonskom izmenom (Duan et al., 2020).

Tip mehanizma adsorpcije se najčešće određuje na osnovu rezultata dobijenih različitim analitičkim metodama i rezultata dobijenih primenom različitih matematičkih modela na eksperimentalne podatke. S obzirom da je mehanizam interakcije jona metala sa adsorbensom veoma složen i često se ne može jasno definisati, s toga da bi se što bolje definisao potrebno je imati što više podataka. Međutim, mehanizam adsorpcije i dalje nije u potpunosti istražen.

Na mehanizam adsorpcije utiču svojstva adsorbensa kao što su broj reaktivnih vezivnih mesta, pristupačnost i dostupnost vezivnih mesta, vrsta vezivnih mesta i afinitet vezivnog mesta adsorbensa prema jonima metala koji se adsorbuju. Mehanizam adsorpcije jona metala zavisi i od svojstva samog jona metala koji se adsorbuje, tj. zavisi od jonskog radijusa i naelektrisanja jona metala. Na mehanizam adsorpcije utiču i eksperimentalni uslovi u kojima se odvija adsorpcija, kao što su pH vrednost, temperatura i složenost rastvora tj. prisustvo, konkurentnih i ostalih jona u ispitivanom rastvoru (Ali Redha, 2020; Kartel, Kupchik, & Veisov, 1999). S tim u vezi, utvrđeno je da se uklanjanje  $\text{Pb}^{2+}$  jona korom lubenice vrši mehanizmom jonske izmene pri niskim pH vrednostima, dok se pri visokim pH vrednostima uklanjanje jona vrši mehanizmom elektrohemijskog privlačenja  $\text{Pb}^{2+}$  jona sa karboksilnim i hidroksilnim grupa iz adsorbensa (Ali Redha, 2020).

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo ove disertacije opisuje pripremu adsorbensa, karakterizaciju adsorbensa različitim metodama i adsorpcione procese za uklanjanje odabranih jona metala iz vodene sredine.

### 2.1. Priprema adsorbensa

U ovoj disertaciji kao izvor adsorbensa je korišćen limun kupljen u lokalnom supermarketu Maxi, radi ispitivanja adsorpcionih svojstava. Limun je najpre opran vodom sa česme a zatim je kora limuna odvojena od jestivog dela i samlevena pomoću električnog mlina za kafu. Da bi se uklonile nečistoće i supstance rastvorljive u vodi, kora limuna je nakon mlevenja dodatno ispirana dejonizovanom vodom sve do pojave bezbojnog filtrata. Nakon ispiranja, kora limuna je sušena na temperaturi od  $105 \pm 2$  °C u sušnici Memmert do konstantne mase. Osušena kora limuna je dodatno samlevena u električnom mlinu za kafu da bi se dobio što finiji prah limunove kore. Dobijeni prah limunove kore je prosejan kroz sita različitih veličina otvora i dobijene su čestice čiji je prečnik u opsegu od 50 do 90  $\mu\text{m}$ . Ovako pripremljena limunova kora je korišćena kao adsorbens za uklanjanje odabranih jona metala ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ ) iz vodenih rastvora i otpadne rudničke vode površinskog kopa Cerovo.



Slika 7. Pripremljena sprašena kora limuna korišćena kao adsorbens.

### 2.2. Karakterizacija adsorbensa

Da bi se dobio detaljni uvid u fizička i hemijska svojstva limunove kore kao adsorbensa, određen je sadržaj pepela, proteina, masti, celuloze, kiselih i baznih kiseoničnih grupa, elementarni sastav, sadržaj ispitivanih jona metala i lako izmenljivih katjona, specifična površina, tačka nultog naelektrisanja, površinska morfologija, vrste površinskih funkcionalnih grupa, kao i kapacitet katjonske izmene limunove kore.

#### 2.2.1. Određivanje sadržaja pepela u kori limuna

Sadržaj pepela u kori limuna je određen gravimetrijskom metodom. U prethodno izaren keramički tigl je odmeren 1 g uzorka suve sprašene kore limuna na analitičkoj vagi. Tigl sa

uzorkom je žaren u peći za žarenje na temperaturi od  $700 \pm 20$  °C, do konstantne mase. Sadržaj pepela je izračunat na osnovu sledeće jednačine:

$$\text{sadržaj pepela}(\%) = \frac{(m_2 - m_t)}{(m_1 - m_t)} \cdot 100 \quad (20)$$

gde je:  $m_t$  (g) masa praznog tigla,  $m_1$  (g) masa tigla sa korom limuna pre žarenja i  $m_2$  (g) masa tigla sa korom limuna nakon žarenja.

### 2.2.2. Određivanje sadržaja masti u kori limuna

Sadržaj sirove masti je određen metodom gravimetrije uz prethodno razaranje i ekstrakciju uzorka (Službeni list SFRJ broj 15, 1987). Uzorak sirove kore limuna je najpre razoren potapanjem 5 g kore limuna u smešu 60 cm<sup>3</sup> koncentrovane HCl i 100 cm<sup>3</sup> dejonizovane vode. Nakon 20 minuta kuvanja, vršena je filtracija i uzorak je ispiran vrućom dejonizovanom vodom do negativne reakcije na jone hlora koja je ispitana pomoću AgNO<sub>3</sub>. Uzorak sakupljen na filter papiru je sušen u sušnici na  $103 \pm 2$  °C, nakon čega je vršena ekstrakcija na Soxhlet aparaturi 3 h u 150 cm<sup>3</sup> dietil-etra. Po završetku ekstrakcije, sadržaj balona je uparavan na rotirajućem uparivaču i ponovo sušen u sušnici na  $103 \pm 2$  °C do konstantne mase. Sadržaj masti je prikazan u procentima i izračunat je na osnovu sledeće formule:

$$\text{sadržaj masti}(\%) = \frac{(m_2 - m_1)}{m_{\text{uzorka}}} \cdot 100 \quad (21)$$

gde je:  $m_1$  (g) masa praznog balona,  $m_2$  (g) masa balona nakon ekstrakcije i sušenja,  $m_{\text{uzorka}}$  (g) masa sveže kore limuna odmerena na početku eksperimenta.

### 2.2.3. Određivanje sadržaja celuloze u kori limuna

Sadržaj celuloze je određen gravimetrijskom metodom. 1g sveže limunove kore je kuvan u 25 cm<sup>3</sup> alikvota smeše koja sadrži 75 cm<sup>3</sup> 75 % sirćetne kiseline, 5 cm<sup>3</sup> koncentrovane azotne kiseline i 2 g trihlor sirćetne kiseline. Nakon pola sata kuvanja uzorak je preko guč boce filtriran i ispiran najpre tri puta sa preostalom smešom (75 cm<sup>3</sup> 75 % sirćetne kiseline, 5 cm<sup>3</sup> koncentrovane azotne kiseline i 2 g trihlor sirćetne kiseline) a zatim dodatno sa dietil etrom i sa acetonom na kraju. Nakon filtracije, filter papir sa uzorkom je sušen u sušnici na  $103 \pm 2$  °C do konstantne mase. Sadržaj celuloze je određen na osnovu razlike masa filter papira sa uzorkom i praznog filter papira.

### 2.2.4. Određivanje sadržaja proteina u kori limuna metodom po Kjeldalu

Sadržaja proteina u uzorku je određivan na osnovu metode po Kjeldal-u, koja se zasniva na razaranju organske materije sumpornom kiselinom uz prisustvo katalizatora, pri čemu azotna jedinjenja prelaze u amonijak koji sa kiselinom obrazuje amonijum-sulfat. U Kjeldal - posudu je dodat 1g sveže kore limuna, 10 g katalizatora (smeša CuSO<sub>4</sub> i K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i 25 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nakon čega je vršeno razaranje uzorka na temperaturi od 380 °C. Nakon razaranja uzorak je ohlađen i u njega je dodato 130 cm<sup>3</sup> dejonizovane vode kako bi se sulfati potpuno rastvorili. Iz pripremljenog rastvora se amonijak istiskuje destilacijom sa 70 cm<sup>3</sup> NaOH i destilat se hvata u 30 cm<sup>3</sup> borne kiseline nakon čega se količina azota određuje titracijom pomoću 0,1 M HCl. Sadržaj azota u uzorku izračunava se na osnovu količine utrošene kiseline za titraciju i preračunava se na sadržaj proteina množenjem sa odgovarajućim faktorom. Taj faktor za ukupan sadržaj proteina iznosi 6,25.

### **2.2.5. Određivanje elementarnog sastava adsorbensa**

Procentualni sadržaj ugljenika, vodonika, azota i sumpora u adsorbensu dobijenom od kore limuna je određen standardnom metodom (SRPS EN ISO 16948, 2016) uz pomoć VARIO-EL III CHNS-O Analizatora. Za analizu je odmereno 0,25 g suve sprasene kore limuna. Procentualni sadržaj kiseonika je utvrđen oduzimanjem zbira procentnog udela azota, vodonika, ugljenika i sumpora od 100 %. Dobijeni rezultati predstavljaju srednju vrednost dva merenja.

### **2.2.6. Određivanje sadržaja mineralnih materija i teških metala u kori limuna**

U cilju određivanja koncentracije mineralnog sastava i sadržaja ispitivanih jona teških metala u kori limuna, vršena je mikrotalasna digestija 0,25 g adsorbensa sa smešom 5 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> i 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u pećnici za mikrotalasnu digestiju. Nakon hlađenja uzorci su razblaženi sa dejonizovanom vodom i koncentracija minerala Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn je određena optičkom emisionom spektrometrijom sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) na instrumentu Thermo scientific iCAP 6000 serije.

### **2.2.7. Određivanje teksture adsorbensa**

Specifična površina, ukupna zapremina pora, zapremina mezopora i srednji prečnik pora određeni su metodom adsorpcije gasovitog azota na površini adsorbensa. Eksperiment je izvođen na niskoj temperaturi -196 °C na Micrometrics ASAP 2000 instrumentu. Analizom dobijenih adsorpciono-desorpcionih izoterma azota određuje se tekstura adsorbensa. Specifična površina (S<sub>BET</sub>) i srednji prečnik pora (d<sub>sr</sub>) su određeni primenom BET jednačine na adsorpcionu izotermu azota, dok su ukupna zapremina pora i zapremina mezopora (V<sub>mezo</sub>) određene na osnovu desorpcione izoterme po BJH (Barrett Joyner–Halenda) metodi. Pre merenja, uzorak je bio degaziran 24 h na 75 °C.

### **2.2.8. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)**

Morfologija površine limunove kore pre i nakon procesa adsorpcije analizirana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa emisijom elektrona primenom polja (FE SEM). FE SEM mikrografije uzoraka snimane su pri ubrzavajućem naponu od 10 kV sa uvećanjem od 5000 puta na instrumentu Tescan Mira 3. Pre FE SEM analize, uzorci su presvučeni tankim slojem zlata.

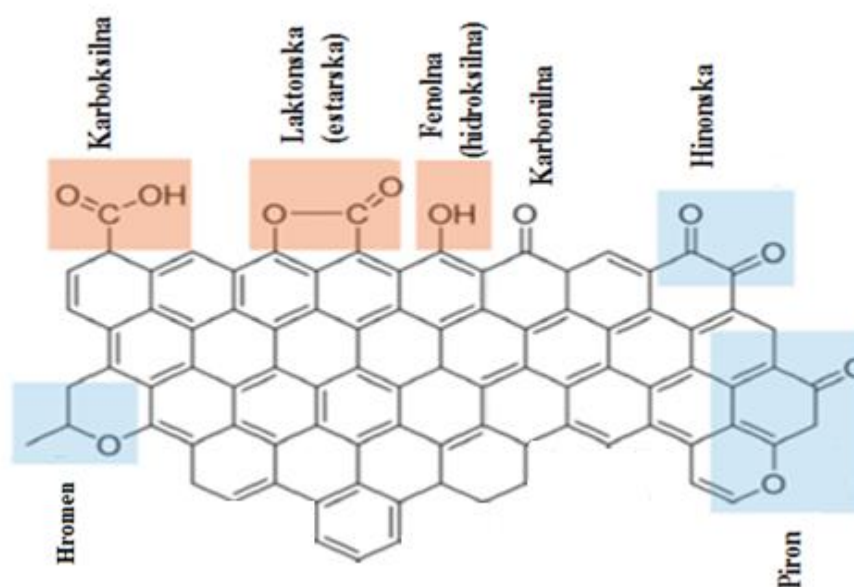
### **2.2.9. Određivanje površinski aktivnih funkcionalnih grupa**

Za određivanje površinskih aktivnih funkcionalnih grupa prisutnih na površini kore limuna korišćena je metoda Infracrve spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) sa tehnikom prigušene totalne refleksije (ATR). Uzorak u obliku praha bez dodatne pripreme korišćen je za ATR-FTIR analizu. ATR-FTIR spektar je snimljen na Thermo Scientific Nicolet iS5 spektrometru u oblasti talasnih brojeva 400–4000 cm<sup>-1</sup>, pri rezoluciji 8 cm<sup>-1</sup>.

### **2.2.10. Određivanje kiselih i baznih kiseoničnih površinskih funkcionalnih grupa Boehmovom titracijom**

Površinske funkcionalne grupe koje sadrže kiseonik mogu se klasifikovati u dve glavne grupe: kisele funkcionalne grupe koje sadrže uglavnom karboksilne, laktanske i fenolne grupe; i

bazne funkcionalne grupe. Na slici 8 dat je prikaz strukturnih formula kiseoničnih površinskih funkcionalnih grupa.



Slika 8. Kisele i bazne koseonične površinske funkcionalne grupe. Kisele površinske funkcionalne grupe su istaknute crvenom bojom, a bazne površinske funkcionalne grupe su istaknute plavom bojom. Slika je preuzeta i adaptirana iz (Donoeva, Masoud, & de Jongh, 2017).

Za određivanje sadržaja kiselih i baznih kiseoničnih grupa prisutnih na površini adsorbensa koristi se Boehm-ova titraciona metoda. Boehm-ova metoda predstavlja selektivni titracioni metod, koji se za određivanje kiselih kiseoničnih grupa zasniva na upotrebi različitih baza ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , i  $\text{NaOH}$ ), uz pretpostavku da svaka baza neutrališe različitu funkcionalnu grupu. Količina kiselih funkcionalnih grupa određena je pod pretpostavkom da  $\text{NaOH}$  neutralizuje karboksilne, fenolne i laktonske grupe;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralizuje karboksilne i laktonske grupe;  $\text{NaHCO}_3$  neutralizuje samo karboksilne grupe (Boehm, Sappok, Heck, & Sappok, 1964). Eksperiment je rađen na sledeći način: za svaku od tri različite baze ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , i  $\text{NaOH}$ ) napravljen je rastvor koncentracije 0,1 M za  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,1 M  $\text{NaOH}$  i 0,05 M  $\text{NaHCO}_3$  i zapremine  $50 \text{ cm}^3$  u koje je dodato po 0,5 g adsorbensa i mešano je na šejkeru 24 h. Nakon toga, suspenzije su filtrirane i za titraciju je korišćeno  $10 \text{ cm}^3$  alikvota iz svakog filtrata. Alikvot  $\text{NaOH}$  je direktno titrisan sa 0,1 M  $\text{HCl}$ . Druga dva alikvota ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{NaHCO}_3$ ) prvo su zakišeljena dodavanjem  $15 \text{ cm}^3$  i  $20 \text{ cm}^3$  0,1 M  $\text{HCl}$  redom, da bi se osigurala kompletna neutralizacija baza, a zatim je vršena indirektna titracija sa 0,1 M  $\text{NaOH}$ . Bazne kiseonične grupe u adsorbensu su određene sličnim postupkom. Eksperiment je izveden tako što je 0,5 g uzorka dodato u  $50 \text{ cm}^3$  0,1 M  $\text{HCl}$  i mešano 24 h na šejkeru, nakon toga je uzorak filtriran i iz filtrata je uzeto  $10 \text{ cm}^3$  alikvota i vršena je direktna titracija sa 0,1 M  $\text{NaOH}$ . Titracija je praćena pomoću pH metra i završna tačka bila je pH 7. Važno je naglasiti da je azot puštan kroz svaki od alikvota 15 min pre titracije i tokom titracije da bi se izbeglo formiranje karbonatne kiseline sa  $\text{CO}_2$  iz vazduha.

Sadržaj kiselih i baznih kiseoničnih grupa određen je sledećim jednačinama, jednačina (22) je korišćena za direktnu titraciju a jednačina (23) za indirektnu titraciju (Goertzen, Thériault, Oickle, Tarasuk, & Andreas, 2010):

$$C_{\text{funkcionalne grupe}} = \frac{c_i \cdot V_i - c_t \cdot V_t \frac{V_i}{V_a}}{m_{\text{adsorbens}}} \quad (22)$$

$$C_{\text{funkcionalne grupe}} = \frac{\frac{n_{\text{HCl}}}{n_i} c_i \cdot V_i - (C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - C_t \cdot V_t) \frac{V_i}{V_a}}{m_{\text{sorbens}}} \quad (23)$$

gde je  $c_i$  (mol dm<sup>-3</sup>) početna koncentracija baze ili kiseline,  $V_i$  (cm<sup>3</sup>) je početna zapremina baze ili kiseline,  $C_{\text{HCl}}$  (mol dm<sup>-3</sup>) je koncentracija dodate kiseline za zakišeljavanje baza,  $V_{\text{HCl}}$  (cm<sup>3</sup>) je zapremina kiseline dodata za zakišeljavanje baza,  $C_t$  (mol dm<sup>-3</sup>) koncentracija titranta,  $V_t$  (cm<sup>3</sup>) zapremina titranta utrošena pri titraciji,  $m_{\text{adsorbens}}$  (g) je masa adsorbensa.

### 2.2.11. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH<sub>pzc</sub>)

Tačka nultog naelektrisanja (pH<sub>pzc</sub><sup>1</sup>) se definiše kao pH vrednost suspenzije na kojoj je ukupno naelektisanje na površini adsorbensa jednako nuli (Krishnan & Anirudhan, 2003). Za određivanje pH<sub>pzc</sub> je napravljena serija 0,1 M KNO<sub>3</sub> rastvora sa različitim početnim vrednostima za pH (pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 8 i pH 10). Nakon toga u svaki od tih rastvora je dodato po 0,1 g kore limuna kao adsorbensa i dobijena suspenzija je ostavljena na šejkeru da se meša 24 h na 200 obrtaja po minuti. Merena je početna pH vrednost rastvora pre dodavanja kore limuna i krajnja nakon 24 h mešanja na šejkeru. pH<sub>pzc</sub> je određena grafički kao tačka preseka dobijene krive sa x-osom na grafiku zavisnosti pH<sub>početna</sub> - pH<sub>krajnja</sub> od pH<sub>početna</sub>.

### 2.2.12. Određivanje kapaciteta izmene katjona

Da bi se odredio kapacitet izmene katjona (KIK), odmeren je 1g adsorbensa koji je dodan u 50 cm<sup>3</sup> 0,1 M rastvora NH<sub>4</sub>Cl. Rastvor je mešan 24 h na mehaničkom šejkeru pri brzini mešanja od 200 obrtaja u minuti. Nakon toga uzorak je profiltriran i izmerene su koncentracije Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> i H<sup>+</sup> jona metala u rastvoru pomoću ICP-OES spektrometra.

## 2.3. Adsorpcioni eksperimenti

Efikasnost kore limuna kao adsorbensa za uklanjanje odabranih jona metala: Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> je ispitana u njihovim vodenim rastvorima ispitujući uticaj različitih radnih parametara kao što su masa adsorbensa, kontaktno vreme, pH rastvora i koncentracija adsorbata na adsorpciju. Sve hemikalije korišćene u adsorpcionim eksperimentima su bile analitičkog stepena čistoće. Vodeni rastvori ispitivanih jona metala: Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> su pripremljeni rastvaranjem njihovih sulfatnih soli (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O) u dejoniziranoj vodi. pH vrednosti rastvora su podešene dodavanjem 0,1 M rastvora HNO<sub>3</sub> i 0,1 M NaOH. Adsorpcija je ispitivana u šaržnom sistemu. Šaržni eksperimenti su jednostavni za izvođenje i mogu pružiti dobar uvid u svojstva adsorbensa (posebno kapacitet), mehanizam i kinetiku procesa adsorpcije. Svi adsorpcioni eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi (25 °C) u čaši od 100 cm<sup>3</sup> mešanjem određene mase adsorbensa sa 50 cm<sup>3</sup> zapremine ispitivanog rastvora na magnetnoj mešalici pri 1200 obrtaja u minuti, tokom određenog vremena kontakta. Nakon toga, rastvori su centrifugirani i filtrirani kroz teflonski filter nastavak za špic (veličina pora 0,45 μm). Da bi se pronašli optimalni uslovi za proces adsorpcije, masa adsorbensa je varirana od 0,1 do 1 g, vreme kontakta od 15 do 120 min, početna vrednost pH rastvora od 2 do 5 i početna koncentracija jona metala od 10 do 200 mg dm<sup>-3</sup>. ICP-OES spektrometrija je korišćena za merenje koncentracije svih ispitivanih jona metala.

<sup>1</sup> pzc-eng. Point of zero charge- tačka nultog naelektrisanja



Optimalni uslovi za adsorpciju su utvrđeni na osnovu vrednosti adsorbovane količine i efikasnosti uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona izračunatih iz dobijenih eksperimentalnih adsorpcionih podataka.

Adsorpcioni kapacitet adsorbensa predstavlja količinu adsorbata adsorbovanu po jedinici mase adsorbensa i izračunava se na osnovu sledeće formule:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (24)$$

gde je  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) količina adsorbovanog jona metala po jedinici mase adsorbensa,  $C_o$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) je početna koncentracija jona metala u rastvoru,  $C_e$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) je ravnotežna koncentracija jona metala u rastvoru,  $V$  ( $\text{dm}^{-3}$ ) zapremina rastvora i  $m$  (g) masa adsorbensa.

Efikasnost uklanjanja, odnosno procenat adsorpcije, predstavlja procenat uklonjenih jona metala iz rastvora i izračunava se na osnovu sledeće formule:

$$ADS(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad (25)$$

Nakon određivanja optimalnih uslova za adsorpciju ispitana je efikasnost adsorbensa u uklanjanju jona metala iz realnog uzorka otpadne vode rudnika bakra uzete sa „ekološke brane” površinskog kopa Cerovo iz Bora. Ispitivanje adsorpcije odabranih jona metala iz realne otpadne vode rudnika vršeno je u šaržnom režimu rada za tri različite mase adsorbensa (1 g, 2 g i 3 g), bez podešavanja pH vrednosti rastvora, u trajanju od 15 min korišćenjem  $50 \text{ cm}^3$  otpadne vode i mešanjem na magnetnoj mešalici pri 1200 obrta u minuti. Takođe, praćeno je i otpuštanje lako izmenjivih  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona iz kore limuna u otpadnu vodu, da bi se odredio potencijalni mehanizam adsorpcije ispitivanih jona metala.

### 2.3.1. Uticaj mase adsorbensa

Da bi se utvrdio uticaj mase adsorbensa na adsorpcioni kapacitet i efikasnost uklanjanja jona teških metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  iz vodenih rastvora, rađeni su adsorpcioni eksperimenti pri sledećim masama adsorbensa 0,1, 0,2, 0,5, i 1 g i pri konstantnim vrednostima ostalih radnih parametara. Koncentracija jona teških metala je bila  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ , zapremina  $50 \text{ cm}^{-3}$ , kontaktno vreme 15 min, pH vrednost rastvora 4 uz mešanje na magnetnoj mešalici na 1200 obrtaja po minuti na sobnoj temperaturi. Vrednosti ovih radnih parametara definisane su na osnovu ispitivanja njihovog uticaja na adsorpciju. Na osnovu izmerene koncentracije jona teških metala u polaznom rastvoru, pre dodavanja adsorbensa, i nakon adsorpcije i primenom jednačina (24) i (25) određeni su adsorpcioni kapacitet i efikasnost uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona.

### 2.3.2. Uticaj kontaktnog vremena adsorbensa sa adsorbatom

Uticaj kontaktnog vremena adsorbensa sa jonima teških metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  na adsorpciju jona teških metala ispitan je pri različitim vremenima kontakta 15, 30, 60 i 120 min. Tokom ovog eksperimenata menjano je samo vreme kontakta dok su ostali radni parametri bili konstantni. Eksperiment je izvođen na sobnoj temperaturi u ispitivanim vodenim rastvorima jona metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  koncentracije  $50 \text{ mg dm}^{-3}$  i zapremine  $50 \text{ cm}^3$ , pri pH vrednosti rastvora 4 i masi adsorbensa koja je iznosila 1 g.

### 2.3.3. Uticaj pH vrednosti rastvora na uklanjanje jona teških metala

U cilju postizanja što efikasnijeg uklanjanja svakog od zagađivača, važno je naći optimalnu pH vrednost rastvora. S tim u vezi, ispitan je uticaj početnih pH vrednosti rastvora za pH 2, 3, 4, i 5 za svaki odabrani jon metala pojedinačno. Eksperiment je izvođen na sobnoj temperaturi u ispitivanom rastvoru zapremine 50 cm<sup>3</sup> pri koncentraciji jona metala 50 mg dm<sup>-3</sup> i masi adsorbensa koja je iznosila 1 g u trajanju od po 15 min i pri brzini od 1200 obrtaja u minuti.

### 2.3.4. Uticaj početne koncentracije ispitivanih jona metala na adsorpciju

Da bi se ispitaio uticaj početne koncentracije jona metala: Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> na adsorpciju, izvedeni su šaržni eksperimenti adsorpcije stavljanjem 1 g adsorbensa u 50 cm<sup>3</sup> vodenog rastvora ispitivanog jona pri različitim početnim koncentracijama (10, 30, 50, 70, 100, 150 and 200 mg dm<sup>-3</sup>). pH vrednost rastvora je iznosila 4. Rastvor je mešan 15 min na magnetnoj mešalici pri brzini mešanja od 1200 obrtaja u minuti.

### 2.3.5. Adsorpcione izoterme

Rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja početne koncentracije jona metala: Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> na proces njihove adsorpcije korišćeni su za analizu adsorpcionog procesa. Naime, da bi se procenilo koji model adsorpcionih izotermi najbolje opisuje adsorpcioni proces korišćeni su linearni oblici sledećih adsorpcionih izotermi: Langmirove (9), Frojndlihove (12), Temkinove (14), Dubinin-Raduškevičeve (16) i Sipsove (19). Koeficijent korelacije, R<sup>2</sup>, je korišćen kao parametar za procenu slaganja i odabir modela adsorpcionih izotermi koji najbolje opisuje dobijene eksperimentalne adsorpcione podatke, dobijene pri konstantnoj temperature i u stanju adsorpcione ravnoteže.

### 2.3.6. Desorpcioni eksperimenti

Efikasnost desorpcije nakon adsorpcije jona metala važan je faktor za mogućnost ponovne upotrebe kore limuna kao adsorbensa. Desorpcija jona metala sa površine adsorbensa je ispitana šaržnom metodom na sobnoj temperaturi u tri različita rastvora: 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH; 0,1 M HNO<sub>3</sub> i 0,1 M HCl. Ekperiment je izveden u trajanju od 15 min korišćenjem 1 g adsorbensa zasićenog jonima metala koji je dobijen nakon adsorpcije jona metala iz vodenog rastvora koncentracije 50 mg dm<sup>-3</sup>. Zapremina rastvora za desorpciju iznosila je 50 cm<sup>3</sup>. Efikasnost desorpcije izračunata je prema sledećoj jednačini:

$$DES(\%) = \frac{c_d}{c_{ads}} \cdot 100 \quad (26)$$

gde je  $c_d$  (mg dm<sup>-3</sup>) koncentracija jona metala u rastvoru nakon procesa desorpcije i  $c_{ads}$  (mg dm<sup>-3</sup>) početna koncentracija jona metala na adsorbensu.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1. Karakterizacija adsorbensa

##### 3.1.1. Rezultati ispitivanja sastava adsorbensa

Mogućnost primene nekog materijala kao adsorbensa najviše zavisi od njegovog hemijskog sastava. Hemijski sastav korišćene hemijski netretirane otpadne kore limuna kao adsorbensa je određen na osnovu različitih fizičko-hemijskih metoda detaljno opisanih u prethodnom poglavlju. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav otpadne kore limuna.

Komponente	Sastav, %
pepeo	1,17
masti	0,310
proteini	2,00
celuloza	9,70
C	31,5
H	3,35
N	0,834
O	64,3

Kore voća spadaju u lignocelulozne materijale. Celuloza je najmanje reaktivna supstanca u lignoceluloznim materijalima, i prema tome, što je veći sadržaj celuloze u materijalu, njena reaktivnost je manja (Petrović, 2016). Sa druge strane, proteini su biomolekuli sastavljeni od aminokiselina, gde  $-NH_2$  i  $COO^-$  grupe imaju afinitet za reakciju sa jonima metala, što pojačava adsorpcione mogućnosti limunove kore (Petrović, 2016). Međutim, na osnovu dobijenih rezultata uočava se da je sadržaj proteina značajno nizak, oko 2 %, što je karakteristično za lignocelulozni materijal (M. Izquierdo, Marzal, & Lens, 2013).

Poređenja radi, nizak sadržaj proteina utvrđen je i u kori pomorandže i iznosi 4,78 % (M. Izquierdo, Marzal, & Lens, 2013b). Nizak sadržaj pepela ukazuje na nizak sadržaj mineralnih materija. Vrednosti sadržaja celuloze i pepela dobijene u ovom radu odgovaraju vrednostima objavljenim u literaturi za limunovu koru, koje iznose 12,75 % za celulozu i 1,92 % za sadržaj pepela (Ververis et al., 2007). Takođe u navedenom radu prikazane su i vrednosti za celulozu i sadržaj pepela za koru pomorandže i iznose 13,61 % i 1,50 %, redom. Pathak i saradnici su u svom radu prikazali vrednosti za sadržaj celuloze, proteina i pepela u kori banane, pomorandže, limete i limuna (Pathak, Mandavgane, & Kulkarni, 2017). Prikazano je da je sadržaj celuloze, proteina i pepela za koru banane 12,17 %, 5,13 % i 9,81 % redom, za koru pomorandže 9,21 %, 6,50 % i 3,50 % redom, a za koru limuna 23,1 %, 7 % i 2,5 % redom. Za limetu sadržaj celuloze je 20,8 %, sadržaj pepela iznosi 3 % a sadržaj proteina za limetu nije prikazan.

Poređenjem rezultata iz ovog rada sa literaturom utvrđeno je da se pirinčana ljuska uglavnom sastoji od sirovog proteina (3 %), pepela (uključujući silicijum dioksid 17 %), lignina (20 %), hemiceluloze (25 %) i celuloze (35 %) (Krishnani et al., 2008). Karakterizacijom kore krastavca je utvrđeno da je sadržaj celuloze 18,59 % a sadržaj pepela 0,43 % (Basu et al., 2017). Pulpa šećerne repe sadrži oko 20 % celuloze po suvoj materiji (Dronnet, Renard, Axelos, & Thibault, 1997). Sadržaj pepela u pulpi šećerne repe iznosi 3,9 % (Zacaria Reddad, Gerente, Andres, & Le Cloirec, 2002a). Sadržaj celuloze, proteina i pepela je različit za različite poljoprivredne vrste. Takođe, može

se primetiti da za istu poljoprivrednu vrstu može doći do variranja vrednosti sadržaja celuloze, proteina i pepela, što se između ostalog pripisuje razlici u geografskom poreklu, uslovima uzgajanja, vremenu berbe, stepenu zrenja.

Elementarnom analizom je određen elementarni sastav kore limuna, odnosno procentualni sadržaj C, H, N, S i O. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 1. U ispitivanom uzorku kore limuna sadržaj sumpora nije utvrđen. Elementarna analiza pokazuje da se uzorak pretežno sastoji od ugljenika i kiseonika, dok ima mnogo manje količine vodonika i azota. Pretpostavlja se da su C i O izvedeni iz karboksilnih i hidroksilnih grupa koje su sadržane u celulozi, ligninu i pektinu.

Tabela 2. Mineralni sastav adsorbensa.

Minerali	Koncentracija, mg g <sup>-1</sup>
Mg	9,70
Ca	101,2
K	37,5
Na	3,11
Mn	0,020
Fe	0,130
Cu	0,010

Prikazani rezultati mineralnog sastava adsorbensa u tabeli 2 pokazuju značajnu koncentraciju kalcijuma i kalijuma u adsorbensu, dok su koncentracije teških metala Fe, Cu i Mn detektovane u tragovima. Sa druge strane, Zn, nije otkriven u uzorku adsorbensa. S obzirom da je koncentracija teških metala Fe, Cu i Mn u uzorku adsorbensa izuzetno niska, to sugeriše da nema značajnog uticaja na adsorpcione eksperimente.

### 3.1.2. Karakterizacija površine adsorbensa

#### 3.1.2.1. Rezultati određivanja teksture adsorbensa

Na proces adsorpcije bitno utiče specifična površina, veličina i zapremina pora u adsorbensu. Naime, smatra se da adsorbens koji ima veću specifičnu površinu ima veći adsorpcioni kapacitet. Dobijeni rezultati teksturalnih svojstava kore limuna su prikazani u tabeli 3.

Tabela 3. Teksturalna svojstva adsorbensa.

$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	4,05
$V_{\text{tot}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,006
$V_{\text{mezo}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,005
$d_{\text{sr}}$ (nm)	7,51

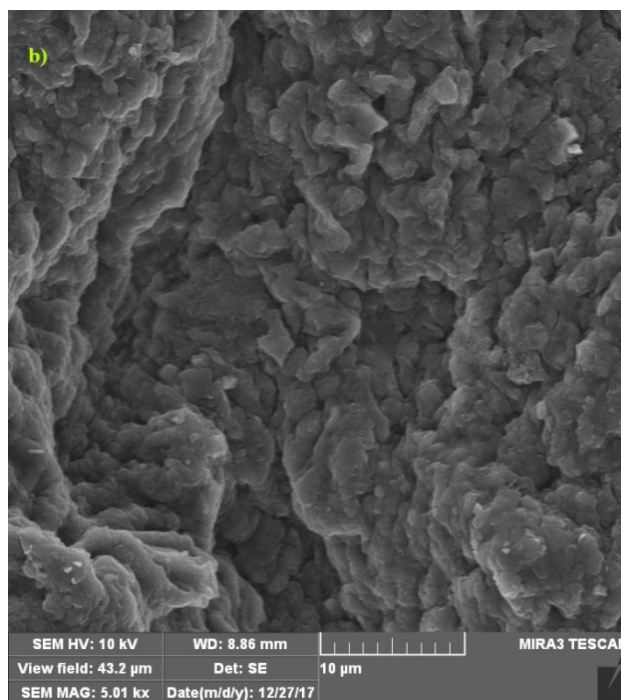
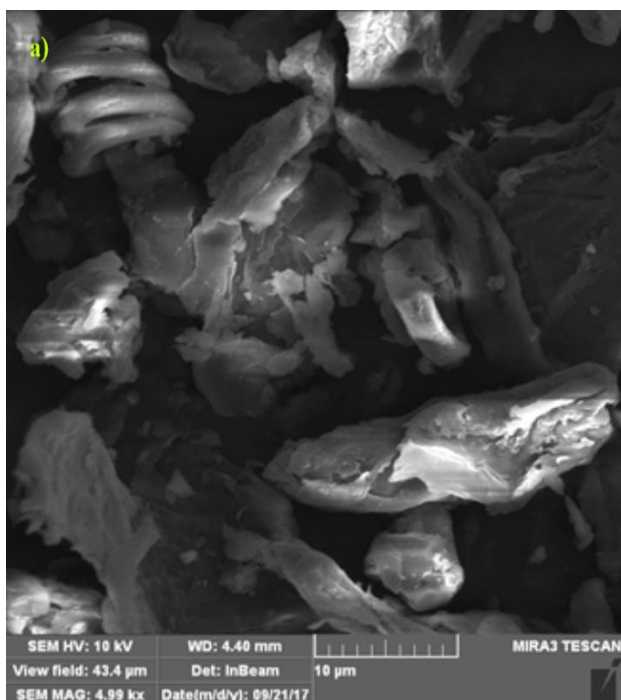
Specifična površina korišćenog adsorbensa izračunata na osnovu BET jednačine je 4,05 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, zapremina mezopora je 0,005 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, dok je srednji prečnik pora 7,51 nm. Niska vrednost specifične površine adsorbensa i mala poroznost su tipične karakteristike lignoceluloznih materijala

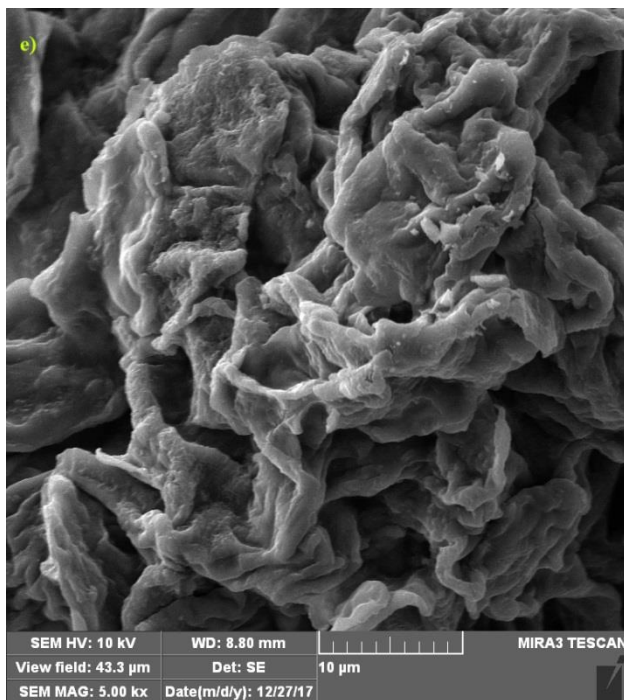
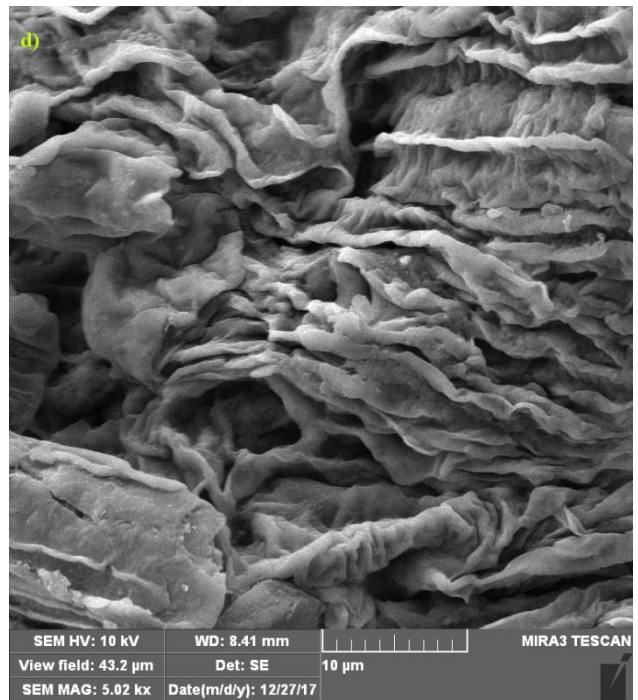
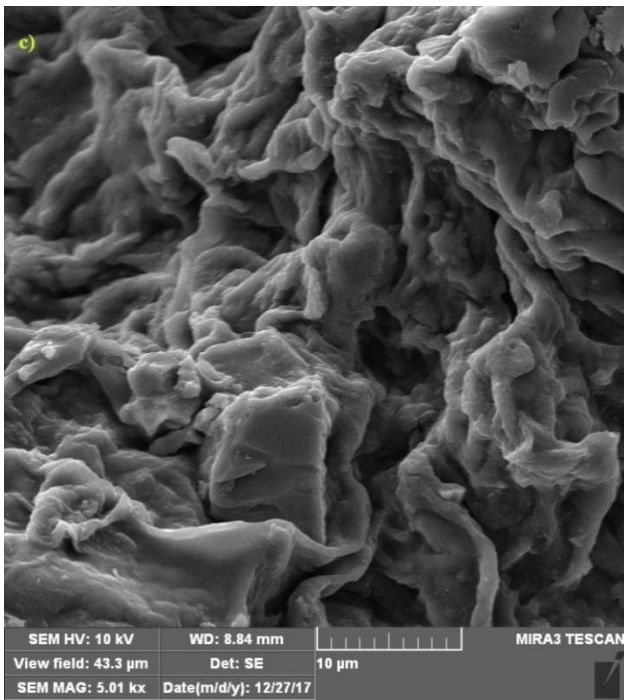
(Aydın, Bulut, & Yerlikaya, 2008; Chen, Yuan, & Liu, 2011; Ronda, Martín-Lara, Dionisio, Blázquez, & Calero, 2013).

Poređenjem sa literaturnim podacima za druge korišćene adsorbense je utvrđeno da specifična površina ljuske kikirikija iznosi  $0,8444 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , takođe je utvrđeno da sadržaj pepela u ljuski kikirikija iznosi 5,49 %, lignina 31,6 % i celuloze zajedno sa pepelom 40,2 % (Taşar, Kaya, & Özer, 2014). Specifična površina pirinčane ljuske čiji je sadržaj celuloze 34,4 %, lignina 19,2 %, pepela 16,5 % iznosi  $1,732 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Elhafez, Hamad, Zaatout, & Malash, 2017). Utvrđeno je da je specifična površina kore eukaliptusa  $6,55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Afroze, Sen, & Ang, 2016). Pulpa šećerne repe sadrži oko 20 % celuloze po suvoj materiji, a vrednost specifične površine je  $3,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Dronnet et al., 1997). Specifična površina sirove kore lubenice iznosi  $5,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (C. Liu et al., 2012). Kore ananasa i pomorandže imaju specifičnu površinu  $0,46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i  $5,96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , redom (Romero-Cano et al., 2017).

### 3.1.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija površine limunove kore pre i nakon procesa adsorpcije analizirana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa emisijom elektrona primenom polja (FE SEM). Na slici 9 su predstavljene FE SEM mikrografije koje prikazuju površinu adsorbensa pre i nakon adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona.



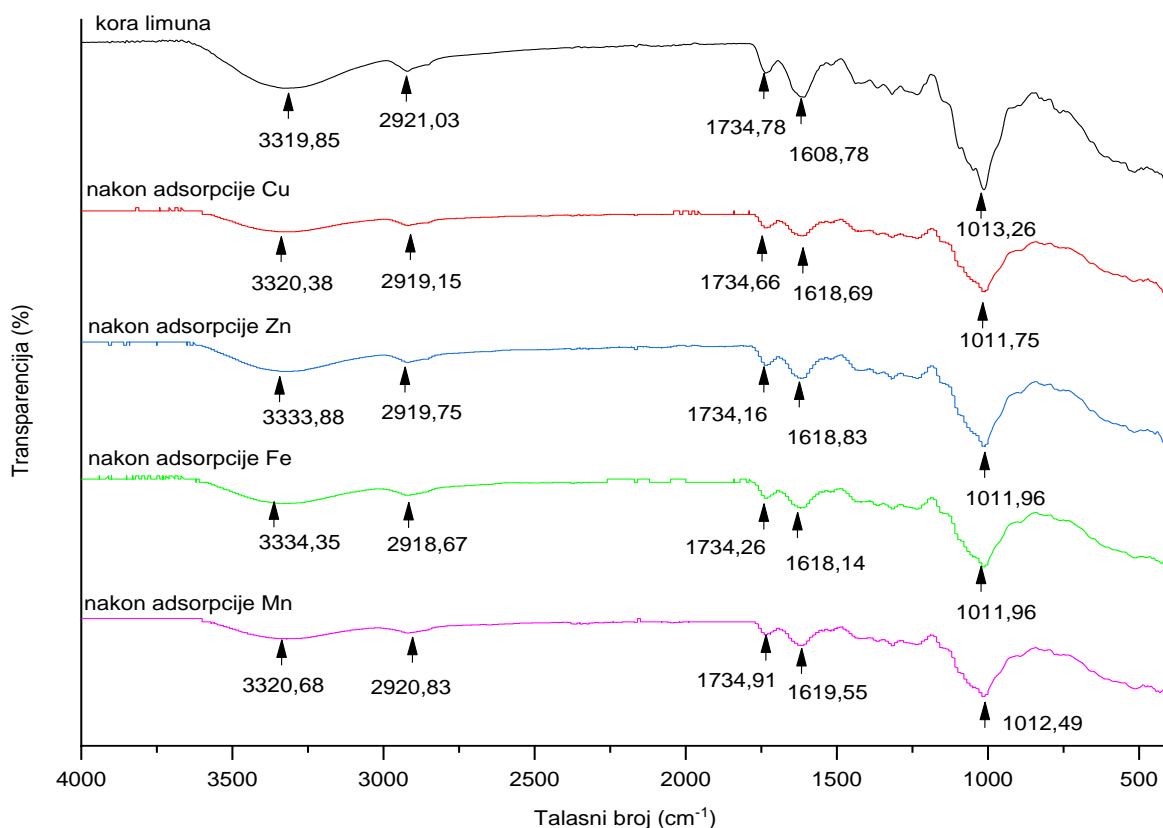


Slika 9. FE SEM mikrografije površina adsorbensa: a) pre adsorpcije, b) nakon adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ , c) nakon adsorpcije  $\text{Fe}^{2+}$ , d) nakon adsorpcije  $\text{Mn}^{2+}$  i e) nakon adsorpcije  $\text{Zn}^{2+}$ .

FE SEM mikrografija praha limunove kore pre adsorpcije otkriva hrapavu i neravnu površinu. Takođe ukazuje da sprášena kora limuna nije porozna, kao što je to već pokazala BET analiza. Otuda se pretpostavlja da je adsorpcija ispitivanih jona metala prvenstveno rezultat jonske razmene ili kovalentne veze sa funkcionalnim grupama na površini adsorbensa. Sa prikazanih FE SEM mikrografija se uočava da je nakon adsorpcije jona metala došlo do promene morfologije površine adsorbensa, što je prouzrokovano izvesnim hemijskim reakcijama tokom procesa adsorpcije.

### 3.1.2.3. Rezultati ATR-FTIR analize adsorbensa

Površina adsorbensa sadrži funkcionalne grupe koje omogućavaju fizičke i hemijske interakcije sa adsorbatima. Ove funkcionalne grupe igraju fundamentalnu ulogu u fazi adsorpcije i odgovorne su za vezivanje i akumulaciju adsorbata na čvrstoj površini adsorbensa. Shodno tome, neophodno je identifikovati funkcionalne grupe prisutne na površini adsorbensa koje mogu biti odgovorne za vezivanje jona metala. ATR-FTIR spektroskopija je korišćena za određivanje funkcionalnih grupa na površini adsorbensa (slika 10).



Slika 10. ATR-FTIR spektar adsorbensa pre i nakon adsorpcije jona metala: Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>.

Na osnovu dobijenog ATR-FTIR spektra adsorbensa prikazanog na slici 10 uočene su karakteristične grupe vezane za lignocelulozne materijale i pektin. Naime, široka traka u opsegu 3200–3600 cm<sup>-1</sup> ukazuje na prisustvo -OH grupa. Pojava trake na 2921 cm<sup>-1</sup> ukazuje na prisustvo -CH<sub>2</sub> grupe alifatičnih jedinjenja (Chong, Newman, & Steinmacher, 2020). Trake na 1734 i 1608 cm<sup>-1</sup> sugerišu prisustvo estarske karbonilne (-COCH<sub>3</sub>) i karboksilne (-COOH) grupe redom, koje su tipične grupe prisutne u pektinu (Nesic, Velickovic, & Antonovic, 2014; Nešić et al., 2017). U opsegu između 1360 i 800 cm<sup>-1</sup>, trake srednjeg intenziteta, odnose se na regiju „otiska prsta“ polisaharida, i pripisuju se istežućim vibracijama C-O-C i C-C veza ugljovodoničnog prstena. Poljoprivredni nusproizvodi se obično sastoje od lignina i celuloze; dok je kora citrusa pored navedenih komponenata bogata još jednim polisaharidom-pektinom. U zavisnosti od nivoa prečišćavanja pre dalje eksploatacije / upotrebe, adsorbens može sadržati proteine i polifenole u određenom nivou. Glavne funkcionalne grupe ovih poljoprivrednih nusproizvoda, kao što su alkoholi, aldehidi, ketoni, karboksilne, fenolne i etarske grupe, imaju sposobnost da u određenoj meri vezuju teške metale doniranjem elektronskog para iz ovih grupa da bi formirali komplekse sa

jonima metala iz vodenog rastvora. U slučaju analizirane kore limuna korišćene kao adsorbens, trake prikazane na ATR-FTIR spektru potvrđuju prisustvo pektina i celuloze / lignina.

Poredeći FTIR spektre adsorbensa pre i nakon procesa adsorpcije uočava se pomeranje trake sa  $1608\text{ cm}^{-1}$  ka većem talasnom broju na  $1618\text{ cm}^{-1}$  za sve ispitivane jone metala kao i smanjenje intenziteta posmatrane trake nakon adsorpcije. Naime, ova traka odgovara karboksilnim grupama, što ukazuje na to da karboksilne grupe aktivno učestvuju u procesu adsorpcije ispitivanih jona metala iz vodenih rastvora.

#### 3.1.2.4. Rezultati određivanja površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa Boehmovom titracijom

Za identifikaciju kiseoničnih kiselih i baznih funkcionalnih grupa prisutnih na površini adsorbensa je korišćena Boehmova titracija. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.

Tabela 4. Rezultati Boehmove titracije.

Karboksilne grupe ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	Laktonske grupe ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	Fenolne grupe ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	Ukupne kisele grupe ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	Ukupne bazne grupe ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
0,900	1,60	1,40	3,90	1,05

Prema rezultatima prikazanim u tabeli 4, kisele grupe su zastupljenije od baznih, što dovodi do zaključka da je površina adsorbensa kisela. Zbog dominantnih kiselih kiseoničnih površinskih grupa smatra se da je adsorbens pogodaniji za uklanjanje katjona (Ben-Ali et al., 2017; Giraldo, Moreno-Piraján, Fonseca, Húmpola, & Odetti, 2018).

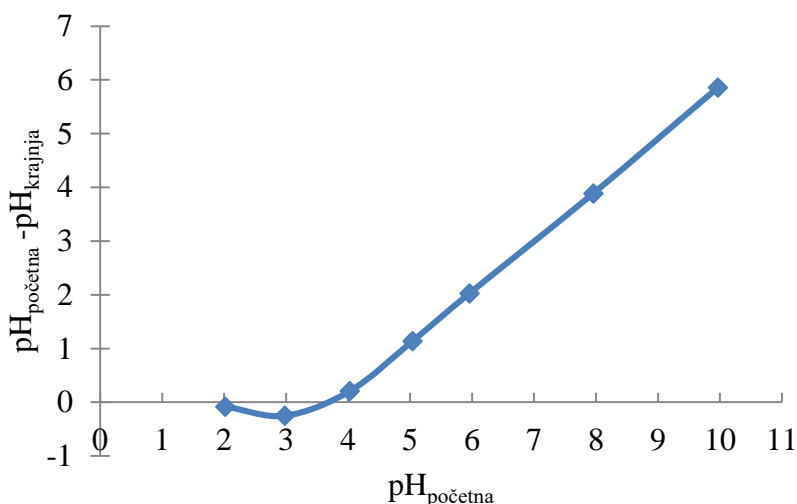
Veći sadržaj kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa u odnosu na bazne je takođe utvrđen i prilikom analiziranja kore nara (Ben-Ali et al., 2017) i kore pomorandže (Li et al., 2008). Za razliku od kore pomorandže koja sadrži ukupno kiselih grupa  $2,47\text{ mmol g}^{-1}$  i baznih grupa  $0,5\text{ mmol g}^{-1}$  (Li et al., 2008), limunova kora sadrži veću količinu kiselih i baznih grupa, što je čini pogodnijim adsorbensom u kiseloj sredini.

#### 3.1.2.5. Tačka nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Vrednost pH rastvora pri kojoj površina adsorbensa nije naelektrisana se definiše kao tačka nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ). Pri ovoj pH vrednosti je količina pozitivno naelektrisanih centara na površini adsorbensa jednaka količini negativno naelektrisanih centara. Tačka nultog naelektrisanja se koristi za razumevanje mehanizma procesa adsorpcije za različite vrednosti pH. Zapravo,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  daje naznaku elektrostatičkih interakcija koje nastaju između adsorbujuće površine i adsorbata. Ako je  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  površina adsorbensa je negativno naelektrisana i teži da elektrostatički privuče i adsorbuje katjone, dok pri  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  površina adsorbensa je pozitivno naelektrisana i elektrostatički privlači anjone.

Tačka nultog naelektrisanja  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  je određena grafički kao tačka preseka dobijene krive sa x-osom iz grafika zavisnosti  $\text{pH}_{\text{početna}} - \text{pH}_{\text{krajnja}}$  od  $\text{pH}_{\text{početna}}$  prikazanog na slici 11.





Slika 11. Grafik zavisnosti  $\text{pH}_{\text{početna}} - \text{pH}_{\text{krajnja}}$  u funkciji od  $\text{pH}_{\text{početna}}$

Procena  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  vrednosti je jedan od ključnih parametara u predviđanju mehanizma adsorpcije jona metala na ispitivanom adsorbensu, na šta najviše utiče jonizacija funkcionalnih grupa iz adsorbensa. Kao što je prikazano na slici 11, utvrđena vrednost za  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  adsorbensa je 3,6, što znači da je pri pH rastvora većem od 3,6 površina adsorbensa negativno naelektrisana i mogla bi da interaguje sa pozitivno naelektrisanim jonima metala. Dobijena vrednost  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  koja odgovara kiseloj sredini je u skladu sa dobijenim rezultatima Boehmove titracije da adsorbens sadrži više kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa.

### 3.1.2.6. Rezultati kapaciteta izmene katjona

Jedan od mehanizama koji može učestvovati u procesu uklanjanja jona metala je i jonska izmena. S tim u vezi, kako bi se ispitao afinitet adsorbensa ka jonskoj izmeni određen je kapacitet izmene katjona kao i vrsta i količina izmenljivih katjona u korišćenom adsorbensu. Dobijeni eksperimentalni rezultati su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Sadržaj izmenljivih katjona adsorbata.

Vrste izmenljivih katjona ( $\text{mmol g}^{-1}$ )					KIK ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{H}^+$	$\Sigma$
0,010	0,068	0,037	0,14	0,002	0,257

Na osnovu prikazanih eksperimentalnih rezultata se vidi da se kod korišćenog adsorbensa amonijumov jon najviše izmenjuje sa  $\text{Ca}^{2+}$  jonima dok se ostali lako izmenjivi joni izmenjuju sledećim redosledom  $\text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{H}^+$ . Dobijeni rezultati ukazuju na to da se katjoni ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) sadržani u korišćenom adsorbensu mogu izmeniti sa katjonima teških metala ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ ) iz ispitivanog vodenog rastvora putem mehanizma jonske izmene.

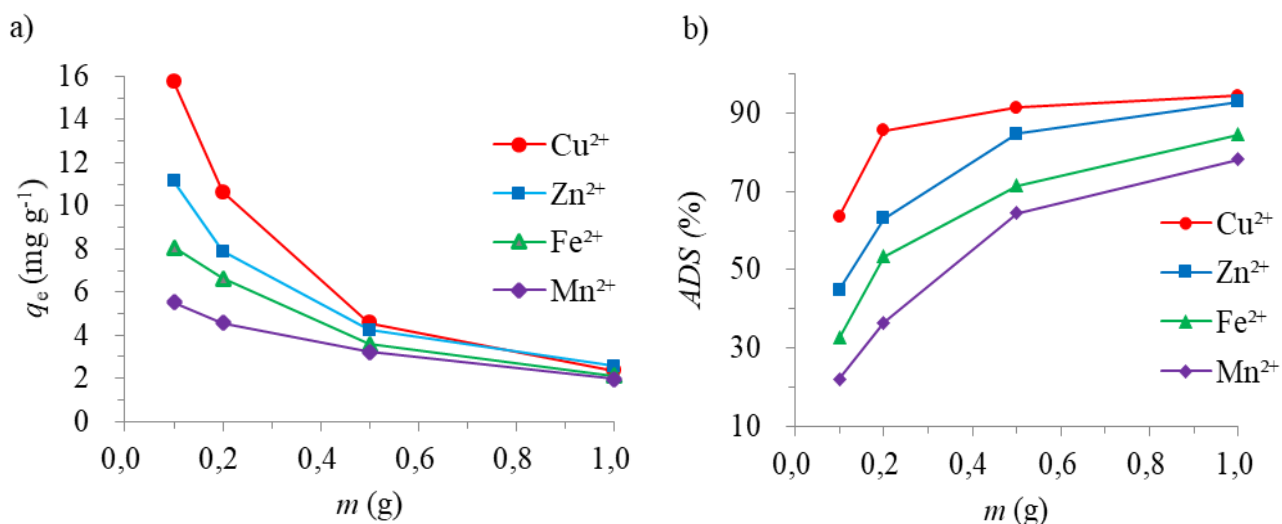
Vrednosti kapaciteta izmene katjona (KIK) adsorbensa proizilaze iz funkcionalnih grupa prisutnih na njihovim površinama. Disocijacija jona vodonika ili drugih katjona iz funkcionalne grupe pod određenim pH uslovima stvara izmenljive katjone. Dakle, površinske funkcionalne grupe su dominantni faktori u određivanju adsorpcionog kapaciteta (Chao, Chang, & Nieva, 2014).

Poredeći izračunate vrednosti za kapacitet izmene katjona  $0,257 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $0,436 \text{ meq g}^{-1}$ ) prikazane u disertaciji sa literaturnim podacima za druge korišćene adsorbense utvrđeno je da kapacitet izmene katjona za pulpu šećerne repe iznosi  $0,55 \text{ meq g}^{-1}$  koja sadrži 20 % celuloze (Dronnet et al., 1997). Kapacitet izmene katjona za druge korišćene adsorbense, kao što je kora lubenice iznosi  $2,102 \text{ meq g}^{-1}$  (Lakshmiathy & Sarada, 2016), dok za pirinčanu ljusku dostize vrednost od  $0,0216 \text{ mmol g}^{-1}$  (Rwiza, Oh, Kim, & Kim, 2018).

## 3.2. Rezultati adsorpcionih eksperimenata

### 3.2.1. Uticaj mase adsorbensa

Masa adsorbensa je važan eksperimentalni parameter u procesu adsorpcije jer utiče na kapacitet adsorbensa kao i na efikasnost uklanjanja jona teških metala. Takođe, masa adsorbensa je važan parametar i za ekonomsku optimizaciju adsorpcije. Uticaj mase adsorbensa na proces adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona iz vodenih rastvora prikazan je na slici 12. Sa slike 12 se vidi da je uticaj mase adsorbensa na adsorpciju isti za sva četiri ispitivana jona teških metala.



Slike 12. Uticaj mase adsorbensa na adsorpcioni kapacitet i efikasnost uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora.

Naime, prikazani rezultati ukazuju da sa povećanjem mase adsorbensa dolazi do značajnog povećanja efikasnosti uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona, dok se adsorpcioni kapacitet smanjuje. Očekivano je da sa povećanjem mase adsorbensa ima više vezivnih mesta na površini adsorbensa koji su na raspolaganju za interakciju sa jonima metala, što dovodi do porasta efikasnosti uklanjanja jona metala iz vodenih rastvora. S druge strane, adsorpcioni kapacitet opada sa porastom mase adsorbensa, što se može objasniti time da tokom procesa adsorpcije vezivna mesta na površini ostaju nezasićena, tj. niže je iskorišćenje adsorpcionog kapaciteta adsorbensa (Han, Zou, Zhang, Shi, & Yang, 2006). Opadanje adsorpcionog kapaciteta sa porastom mase adsorbensa je zabeleženo u literaturnim podacima i za druge ispitivane adsorbense (Bilal et al., 2013; Patrulea et al., 2013; Pérez Marín et al., 2010).

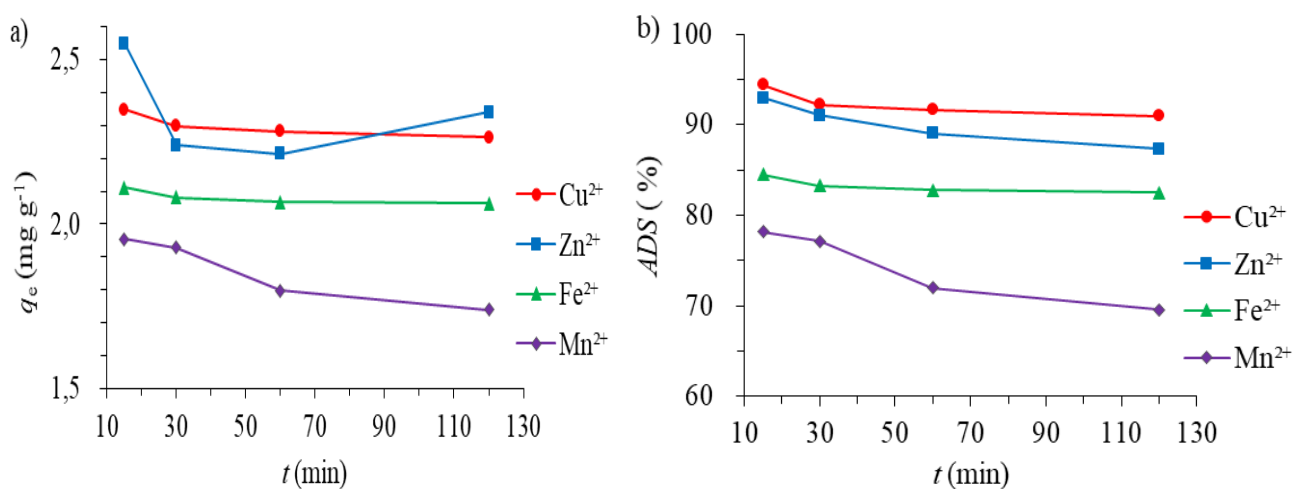
Utvrđeno je da je maksimalna efikasnost uklanjanja kod svih ispitivanih jona teških metala pri masi adsorbensa od 1g i iznosi 94,4 % za  $\text{Cu}^{2+}$ , 92,97 % za  $\text{Zn}^{2+}$ , 84,50 % za  $\text{Fe}^{2+}$  i 78,20 % za

Mn<sup>2+</sup>. Stoga je za sve dalje adsorpcijske eksperimente korišćena masa adsorbensa iznosila 1g. Može se uočiti da je redosled jona teških metala prema efikasnosti uklanjanja sledeći: Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Fe<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup>. Bohli i saradnici su pokazali da efikasnost uklanjanja jona teških metala direktno zavisi od jonskog radijusa. Što je jonski radijus veći, to je veća njegova tendencija ka vezivanju za adsorbens (Bohli, Villaescusa, & Ouedern, 2013). U ovom slučaju, redosled jonskih radijusa je Zn<sup>2+</sup> (74 pm) > Cu<sup>2+</sup> (73 pm) > Fe<sup>2+</sup> (70 pm) > Mn<sup>2+</sup> (70 pm) ("Metallic, Covalent and Ionic Radii(r)," n.d.). U ovim istraživanjima dolazi do odstupanja kod Cu<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup> jona. Naime, iako je jonski radijus Cu<sup>2+</sup> < Zn<sup>2+</sup>, efikasnost uklanjanja Cu<sup>2+</sup> jona je veća. U literaturi je potvrđeno da prirodni polisaharidi sadržani u adsorbensu pokazuju veći afinitet prema Cu<sup>2+</sup> jonima u odnosu na Zn<sup>2+</sup> jone (Zacaria Reddad, Gerente, Andres, & Le Cloirec, 2002b). Naime, proučavana je adsorpcija jona metala: Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> na pulpi šećerne repe koja sadrži prirodne polisaharide. Utvrđeno je da je afinitet polisaharida prema jonima metala prikazan sledećim redosledom Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>.

Slični rezultati su prikazani u literaturi prilikom upotrebe kore manga za uklanjanje Cu<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup> jona iz vodenog rastvora. Utvrđeno je da je efikasnost uklanjanja Cu<sup>2+</sup> jona 76,37 % dok je efikasnost uklanjanja Zn<sup>2+</sup> jona niža i iznosi 70,85 %. U ovim eksperimentima masa adsorbensa iznosila je 0,5 g (Ashraf, Maah, & Yusoff, 2010).

### 3.2.2. Uticaj kontaktnog vremena

Kontaktno vreme se ispituje da bi se odredilo vreme neophodno da proces adsorpcije postigne ravnotežu. Na slici 13 je prikazan adsorpcijski kapacitet i efikasnost uklanjanja jona teških metala iz vodenih rastvora pri različitim vremenima kontakta tokom procesa adsorpcije.



Slika 13. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpcijski kapacitet adsorbensa i efikasnost uklanjanja Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> jona iz vodenog rastvora.

Rezultati prikazani na slici 12 pokazuju da za sve ispitivane jone teških metala efikasnost njihovog uklanjanja i adsorbovana količina opadaju sa vremenom kontakta. Maksimalna efikasnost uklanjanja za Cu<sup>2+</sup> (94,4 %), Zn<sup>2+</sup> (92,97 %), Fe<sup>2+</sup> (84,50 %) i Mn<sup>2+</sup> (78,20 %) javlja se u prvih 15 min za sve ispitivane jone teških metala. S obzirom da je ravnoteža postignuta u roku od 15 min, stoga je ovo vreme kontakta odabrano za sve dalje adsorpcijske eksperimente. Visoka efikasnost u uklanjanju jona metala postignuta ovim adsorbensom može biti povezana sa visokim kapacitetom

jonske izmene, s obzirom da je kora limuna bogata pektinom koji ima visok afinitet za interakciju sa jonima metala preko karboksilnih grupa.

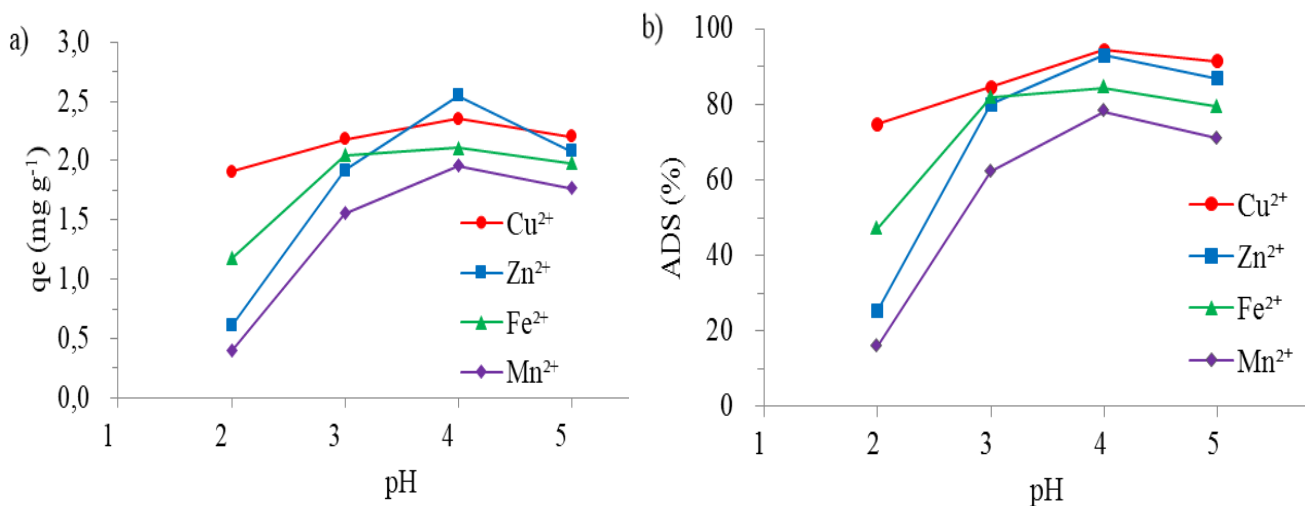
Važno je podvući da ovaj adsorbens pokazuje veliku efikasnost uklanjanja jona metala u kratkom vremenskom periodu od 15 min, što je znatno kraće vreme za adsorpciju u poređenju sa ostalim adsorbensima dobijenim od kora nekog drugog voća koje su navedene u literaturim podacima. Naime, ravnotežno vreme za uklanjanje jona bakra pomoću kore banane postignuto je za 6h (Vilardi, Di Palma, & Verdona, 2018) a korom nara za 2h (El-Ashtoukhy, Amin, & Abdelwahab, 2008). Štaviše, drugi tradicionalni adsorbensi istraživani u literaturi pokazali su umereno ili dugo vreme potrebno za efikasno uklanjanje jona bakra; na primer za aktivni uglj 48h (Lee, Park, Chung, Lee, & Kang, 2015), za zeolit 3h (Zou, Han, Chen, Jinghua, & Shi, 2006) a za perle hitozana 90 min (Nghah & Fatinathan, 2008). Što se tiče ostalih jona metala utvrđeno je da je ravnotežno vreme uklanjanja  $Zn^{2+}$  jona korom kivija, banane i mandarine hemijski tretiranom sa NaOH 60 min (Al-Qahtani, 2016), HCl modifikovanom durijanovom korom 4 h (Ngabura, Hussain, Ghani, Jami, & Tan, 2018), i hemijski netretiranom korom manga 60 min za uklanjanje  $Zn^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  jona (Iqbal, Saeed, & Kalim, 2009). Adsorpcija  $Fe^{2+}$  jona korom nara 40 min (Moghadam, Nasirizadeh, Dashti, & Babanezhad, 2013), dok je adsorpcija  $Mn^{2+}$  jona modifikovanom korom banane bila 1 h (A. Ali, 2017). Kraće ravnotežno vreme adsorpcije dobijeno u ovom radu se može objasniti različitom veličinom čestica adsorbensa i brzinom mešanja tokom eksperimenata, u poređenju sa podacima iz literature. Naime, dobro je poznato da ova dva parametra imaju značajan uticaj na efikasnost adsorpcije i vreme ravnoteže. Manja veličina čestica adsorbensa smanjuje pogonsku silu prenosa mase po jedinici površine čestice, ubrzavajući veće usvajanje jona metala i brže zasićenje adsorpcije. S druge strane, veća brzina mešanja smanjuje otpor prenosa mase graničnog sloja, što rezultira većom brzinom adsorpcije (Pathak et al., 2017). Uzimajući u obzir gore pomenute podatke u literaturi, nema podataka o veličini čestica za sve prijavljene adsorbense, ali je brzina mešanja u svim slučajevima bila približno za jedan red veličina niža nego u ovom radu. Potvrda ovoj pretpostavci data je i prilikom ispitivanja upotrebe kiselog otpada pomorandže (smeša kore i pulpe) za uklanjanje  $Cu^{2+}$  jona iz vodenog rastvora. Uočeno je da se za manje dimenzije čestica adsorbensa veličine 0,15 - 0,35 mm ravnotežno vreme postiže za 20 min, dok se za veće dimenzije čestica adsorbensa veličine 0,70 – 1,00 mm ravnotežno vreme postigne za 80 min. Brzina mešanja u oba slučaja bila je ista 300 obrta po minuti (Khormaei et al., 2007).

Smatra se da brza adsorpcija jona metala ukazuje da se joni metala uklanjanju pretežno površinskim vezivanjem i da su raspoloživa vezivna mesta na adsorbensu ograničavajući faktor za adsorpciju (Aksu & Işoğlu, 2005).

Brza adsorpcija ima veliki praktični značaj, jer omogućava prečišćavanje vode u kratkom vremenskom periodu, što doprinosi većoj ekonomičnosti i efikasnosti procesa prečišćavanja vodenih sistema.

### **3.2.3. Uticaj pH vrednosti rastvora na uklanjanje jona teških metala**

pH vrednost rastvora je jedan od najznačajnijih parametara koji utiče na proces adsorpcije. Vrednost pH rastvora utiče na naelektrisanje površine adsorbensa jer utiče na jonizaciju funkcionalnih grupa prisutnih na površini adsorbensa ali i na hemijski oblik ispitivanih jonskih vrsta u rastvoru. Uticaj pH vrednosti na adsorpcioni kapacitet i efikasnost uklanjanja  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  jona iz vodenih rastvora prikazan je na slici 14.



Slika 14. Uticaj pH vrednosti na adsorpcioni kapacitet i efikasnost uklanjanja Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> jona iz vodenog rastvora.

Uticaj početne vrednosti pH rastvora na adsorpciona svojstva adsorbensa ispitan je za svaki odabrani jon metala odvojeno u pH opsegu između 2 i 5. Eksperimenti nisu izvođeni na većim pH vrednostima zbog toga što pri većim vrednostima pH dolazi do taloženja ispitivanih jona metala u obliku hidroksida. Naime, primećeno je da do taloženja dolazi pri sledećim pH vrednostima: za Cu<sup>2+</sup> pri pH 5,52, za Fe<sup>2+</sup> pri pH 5,35, za Zn<sup>2+</sup> pri pH 7,40 i za Mn<sup>2+</sup> pri pH 7,50. Sa slike 14 se može primetiti da je efikasnost uklanjanja Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> jona vrlo niska u izrazito kiselim uslovima (pH 2), dok porast pH vrednosti sa 2 na 3 dovodi do značajnog porasta efikasnosti uklanjanja svih ispitivanih jona metala. Maksimalna efikasnost uklanjanja postiže se pri pH 4 za sve ispitivane jone Cu<sup>2+</sup> (94,4 %), Zn<sup>2+</sup> (92,9 %), Fe<sup>2+</sup> (84,5 %) i Mn<sup>2+</sup> (78,2 %), dok se sa daljim porastom pH vrednosti efikasnost uklanjanja jona blago smanjuje. Isti trend primećen je i kod adsorpcionog kapaciteta sa porastom pH vrednosti rastvora.

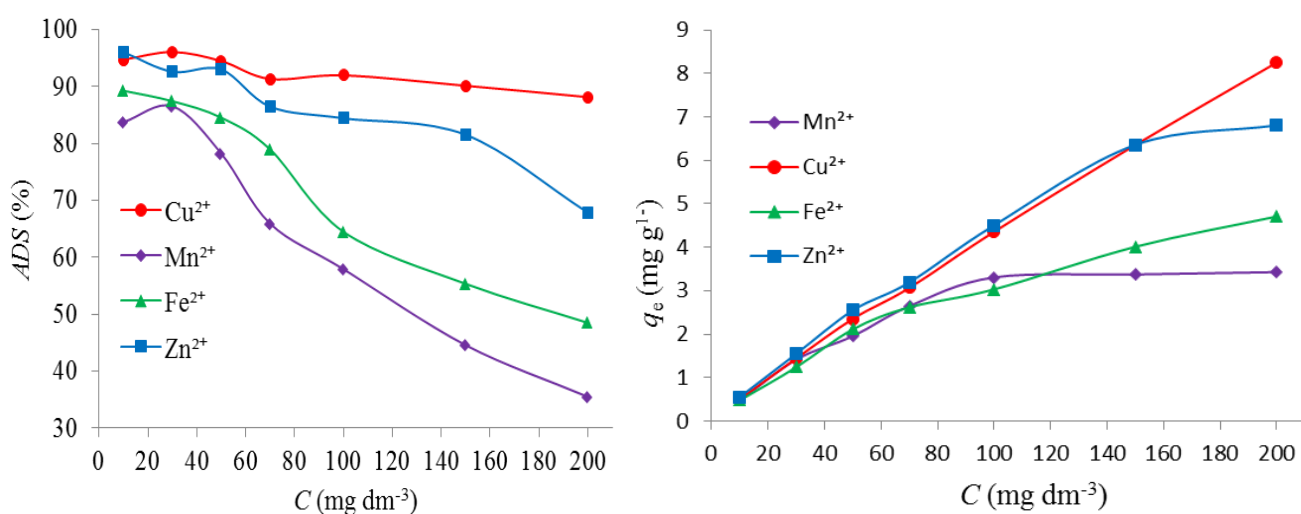
Nizak adsorpcioni kapacitet i efikasnost uklanjanja jona metala ispod pH 4 je očekivan rezultat, s obzirom da je pH < pH<sub>pzc</sub> gde se smatra da je površina adsorbensa pozitivno naelektrisana i da više privlači anjone. Maksimalna adsorpcija se očekuje pri pH > pH<sub>pzc</sub> gde je površina negativno naelektrisana i više privlači katjone, što se poklapa sa dobijenim rezultatima. Osim pH<sub>pzc</sub> treba uzeti u obzir i konstantu kiselosti (pK<sub>a</sub>) funkcionalne grupe, u ovom slučaju karboksilne grupe prisutne na površini adsorbensa. Svaka funkcionalna grupa ima specifičnu pK<sub>a</sub> vrednost i jonizuje u odgovarajući anjonski oblik na određenoj pH vrednosti rastvora. Karboksilna grupa, za razliku od hidroksilne grupe čija je pK<sub>a</sub> u baznom pH opsegu, ima pK<sub>a</sub> vrednost u opsegu od 3,38–4,1 (Celus et al., 2017) u zavisnosti od stepena esterifikacije karboksilnih grupa prisutnih u pektinskoj komponenti limunove kore. Zapravo, što je stepen esterifikacije karboksilnih grupa veći, to je niža pK<sub>a</sub> vrednost (BeMiller, 1986). Pri niskoj vrednosti pH (tj. pH < pK<sub>a</sub>), dolazi do protonacije karboksilnih grupa, čineći vezivna mesta na površini adsorbensa većinski pozitivno naelektrisanim, što dovodi do elektrostatičkog odbijanja katjona metala. Istovremeno sa smanjenjem pH, povećava se konkurencija između jona vodonika i katjona metala za vezivna mesta na površini adsorbensa. Efekat ove pojave je smanjenje adsorpcije jona metala: Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup>. Pri višoj pH vrednosti (tj. pH > pK<sub>a</sub>) dolazi do jonizacije (deprotonacije) karboksilnih grupa, karboksilna grupa je u obliku –COO<sup>-</sup>, pa površina adsorbensa postaje negativno naelektrisana i dolazi do privlačenja katjona metala i do porasta adsorpcije. S obzirom da je vrednost pK<sub>a</sub> karboksilne grupe malo niža od pH<sub>pzc</sub>, to znači da su ove grupe negativno neelektrisane i pri malo nižim vrednostima od pH<sub>pzc</sub>.

Slični rezultati dobijeni su i u literaturnim podacima za koru grejmeta korišćenu za uklanjanje Cu<sup>2+</sup> jona, gde je pokazano da je najbolje uklanjeno postignuto pri pH vrednosti 4 (Tasaso, 2014).

Prilikom upotrebe pulpe šećerne repe za uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora primećeno je da se pri pH vrednosti 4 postiže maksimalni adsorpcioni kapacitet koji iznosi  $28,5 \text{ mg g}^{-1}$  (Aksu & Işoğlu, 2005). Takođe, prilikom uklanjanja  $\text{Mn}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora otpacima nastalim prilikom prerade šećerne trske maksimalna efikasnost uklanjanja od 63 % je postignuta pri pH vrednosti 4,5 (Esfandiar et al., 2014). Ispitivanjem uticaja pH vrednosti na adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona pomoću drveta papaje je uočeno da pri pH vrednosti 2 adsorpcija jona metala je niska (17,3 % za  $\text{Cu}^{2+}$ , 10,3 % za  $\text{Cd}^{2+}$  i 11,6 % za  $\text{Zn}^{2+}$ ). Zatim sledi nagli porast adsorpcije u rasponu pH vrednosti od 3-4 (95,5 % za  $\text{Cu}^{2+}$ , 87,7 % za  $\text{Cd}^{2+}$  i 62,7 % za  $\text{Zn}^{2+}$  pri pH 4). Maksimalna adsorpcija jona metala uočena je pri pH vrednosti 5 (97,3 % za  $\text{Cu}^{2+}$ , 95,3 % za  $\text{Cd}^{2+}$  i 66,6 % za  $\text{Zn}^{2+}$ ), dok sa daljim porastom pH vrednosti kod sva tri ispitivana jona dolazi do smanjenja adsorpcije. Uočava se da su efikasnosti uklanjanja jona pri optimalnoj pH vrednosti 5 i pri pH vrednosti 4 približne (Saeed et al., 2005). Uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$  jona korom ananasa i narandže vršeno je pri optimalnoj pH vrednosti 5. Takođe je utvrđeno da je  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  za koru ananasa i narandže 4,50 i 4,01, redom, što je veća vrednost od vrednosti za koru limuna korišćenu u ovoj disertaciji koja iznosi 3,6 (Romero-Cano et al., 2017).

### 3.2.4. Uticaj početne koncentracije ispitivanih jona metala na adsorpciju

Rezultati ispitivanja uticaja početne koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona na efikasnost njihovog uklanjanja i kapacitet adsorpcije iz pojedinačnih vodenih rastvora prikazani su na slici 15.



Slika 15. Uticaj početne koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona na efikasnosti uklanjanja i kapacitet adsorpcije ispitivanih jona metala iz vodenih rastvora.

Sa slike 15 se može primetiti da se sa porastom početne koncentracije ispitivanih jona metala efikasnost uklanjanja smanjuje. Uočava se da je pri nižim koncentracijama jona metala efikasnost njihovog uklanjanja iz rastvora najveća. Za  $\text{Cu}^{2+}$  jone efikasnost njihovog uklanjanja je najveća pri početnoj koncentraciji od  $30 \text{ mg dm}^{-3}$  i iznosi 96,0 %, a zatim blago opada sa porastom koncentracije, i pri koncentraciji od  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  efikasnost uklanjanja iznosi 88,1 %. Takođe, kod  $\text{Mn}^{2+}$  jona uočeno je da je najveća efikasnost uklanjanja pri koncentraciji od  $30 \text{ mg dm}^{-3}$  i iznosi 86,5 %, nakon čega efikasnost naglo opada, i pri koncentraciji od  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  iznosi 35,5 %. Za razliku od  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ , kod  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  najveća efikasnost uklanjanja za oba jona je pri koncentraciji od  $10 \text{ mg dm}^{-3}$  i iznosi 96,0 % za  $\text{Zn}^{2+}$  i 89,2 % za  $\text{Fe}^{2+}$ , dok sa porastom koncentracije jona metala efikasnost njihovog uklanjanja naglo opada. Sumiranjem rezultata se

može zaključiti da je u ispitivanom opsegu početne koncentracije od 10-200 mg dm<sup>-3</sup> adsorbens pokazao visoku efikasnost uklanjanja Cu<sup>2+</sup> jona iz vodenog rastvora, sa efikasnošću preko 88 % u celom ispitivanom opsegu. Efikasnost uklanjanja Zn<sup>2+</sup> jona u opsegu koncentracije od 10-150 mg dm<sup>-3</sup> je preko 80 %, nakon čega opada do 70 %. Što se tiče uklanjanja Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> jona, vidi se da je efikasnost uklanjanja za koncentracije rastvora u opsegu od 10-100 mg dm<sup>-3</sup> još uvek preko 50 %, a nakon toga opada.

Ukoliko se posmatra uticaj početne koncentracije jona metala na adsorpcioni kapacitet, uočava se da pri uklanjanju Mn<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup> jona kapacitet adsorpcije raste do određene koncentracije, nakon čega dolazi do zasićenja adsorbensa i da se sa daljim porastom koncentracije adsorbovana količina jona metala ne menja. Ovo se objašnjava time da pri određenim koncentracijama Mn<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup> jona u rastvoru sva vezivna mesta na površini adsorbensa postaju zauzeta, pa sa daljim porastom koncentracije nema slobodnih mesta koja bi mogla dodatno da vežu jone metala, i samim tim nema promene adsorbovane količine. Vrednost početne koncentracije jona pri kojoj dolazi do zasićenja pri uklanjanju Mn<sup>2+</sup> je 100 mg dm<sup>-3</sup>, dok za Zn<sup>2+</sup> do pojave zasićenja dolazi pri koncentraciji od 150 mg dm<sup>-3</sup>. Što se tiče Fe<sup>2+</sup> jona, uočava se da sa porastom početne koncentracije jona do 200 mg dm<sup>-3</sup> kapacitet adsorpcije naglo raste. Rezultati dobijeni za Cu<sup>2+</sup> jone pokazuju da sa porastom početne koncentracije Cu<sup>2+</sup> jona kapacitet adsorbensa linearno raste u celom ispitivanom opsegu koncentracija. Nema pojave zasićenja pri većim koncentracijama. Dobiveni rezultati potvrđuju da je korišćeni adsorbens najefikasniji za uklanjanje Cu<sup>2+</sup> jona.

### 3.2.5. Adsorpcione izoterme

Proces adsorpcije se najčešće analizira pomoću adsorpcionih izotermi. Primenom linearnih oblika, na dobijene eksperimentalne rezultate adsorpcije u stanju ravnoteže, izračinati su parametri za 5 različitih modela izotermi: Langmira, Frojndliha, Dubinin-Raduškeviča, Temkina i Sipsa, i ovi rezultati su prikazani u tabeli 6. Najbolje slaganje modela izotermi sa eksperimentalnim podacima određeno je na osnovu koeficijenta korelacije R<sup>2</sup>, naime najbolje slaganje daje model sa najvećom vrednošću za R<sup>2</sup>. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 6, može se uočiti da se eksperimentalni podaci za uklanjanje Cu<sup>2+</sup> jona dobro slažu sa modelom izoterme po Langmiru i Frojndlihu, jer je vrednost koeficijenta korelacije R<sup>2</sup> u oba slučaja 0,97. S druge strane, vrednost koeficijenta korelacije R<sup>2</sup> za adsorpciju Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> jona po modelu Langmirove izoterme je viša, nego vrednosti po modelu za Frojndlihovu izotermu. Eksperimentalno dobijen maksimalni adsorpcioni kapacitet za ispitivan opseg koncentracija Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> jona (10-200 mg dm<sup>-3</sup>) iznosi 8,25 mg g<sup>-1</sup>; 6,81 mg g<sup>-1</sup>; 4,71 mg g<sup>-1</sup> i 3,43 mg g<sup>-1</sup>, pojedinačno. Langmirov model pruža važan parametar, q<sub>m</sub>, koji predstavlja teorijski maksimalni adsorpcioni kapacitet, koji odgovara kompletnoj pokrivenosti monosloja, i ova vrednost za Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> jone je 13,25, 5,03, 4,40 i 4,52 mg g<sup>-1</sup>, redom. Ovi rezultati ukazuju da kora limuna može adsorbovati i veće koncentracije Cu<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> jona, od ispitivanog opsega koncentracija. S druge strane, eksperimentalno dobijeni kapacitet adsorpcije je veći za Zn<sup>2+</sup> i Fe<sup>2+</sup> jone od teorijski izračunatog maksimalnog adsorpcionog kapaciteta, što sugerise da se radi o kombinaciji 2 sukcesivna procesa adsorpcije, fizisorpcije i hemisorpcije. Afinitet adsorpcije jona metala na površini kore limuna dobijen iz eksperimentalnih podataka je različit od podataka dobijenih na osnovu proračuna upotrebom Langmirovog modela izoterme. Naime, eksperimentalni podaci ukazuju da se adsorpcija divalentnih jona metala na površini kore limuna odvija po sledećem redosledu: Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Fe<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup>. S druge strane teorijski afinitet jona metala izračunat pomoću Lengmirovog modela izoterme ukazuje da je redosled sledeći: Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup> > Fe<sup>2+</sup>. Separacioni faktor, R<sub>L</sub>, određen pomoću Langmirove konstante pruža informacije da li je adsorpciona reakcija favorizovana, revirzibilna ili irevirzibilna, Prikazana vrednost je u opsegu 0 < R<sub>L</sub> < 1 što sugerise povoljnu adsorpciju za sve ispitivane jone metala na kori limuna kao adsorbensa u ispitivanom opsegu koncentracija i pri datim eksperimentalnim uslovima.

Sa druge strane, Frojndlihoa izoterma opisuje adsorpciju na heterogenoj površini (površini na kojoj se nalaze mesta različitog afiniteta) (Gadd, 2009). Vrednost konstante  $n$  ukazuje na afinitet adsorbensa za adsorbat i veća je od 1, što ukazuje na povoljnu adsorpciju i umeren adsorpcioni kapacitet (Brdar, Šćiban, Takači, & Došenović, 2012). Parametar  $1/n$  predstavlja faktor heterogenosti površine adsorbensa i što je njegova vrednost niža to je heterogenost veća. U slučaju adsorpcije jona bakra ovaj parametar dostiže vrednost 0,71, što pokazuje da površina adsorbensa ima umeren do visok nivo homogenosti. Interesantno je uočiti da iako adsorpcija  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  jona je najbolje opisana Langmirovom izotermom, vrednost  $1/n$  je jednaka ili niža od 0,50, što ukazuje na heterogenu površinu adsorbensa. Ovaj rezultat potvrđuje da je afinitet adsorpcije različitih dvovalelnih katjona drugačiji na površini adsorbensa, i da je mehanizam adsorpcije verovatno praćen kombinacijom fizičke i hemijske adsorpcije. Radi boljeg razumevanje tipa adsorpcije, i koji tip adsorpcije je više favorizovan u kombinatorici, korišćen je Sipsov model izoterma.

Tabela 6. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  jona.

Model	Parametri	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Mn^{2+}$
Langmir	$R^2$	0,970	0,985	0,998	0,968
	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	13,25	5,03	4,40	4,52
	$K_L$ (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	0,074	0,264	0,106	0,067
	$R_L$	0,07-0,56	0,02-0,25	0,04-0,46	0,07-0,56
Frojndlih	$R^2$	0,966	0,965	0,945	0,869
	$n$	1,40	1,92	2,08	2,31
	$1/n$	0,714	0,521	0,481	0,433
	$K_f$ ((mg g <sup>-1</sup> )(dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> )	0,958	0,978	0,590	0,547
Dubinin-Raduškevič	$R^2$	0,800	0,724	0,797	0,928
	$\beta$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	37,2	20,0	80,0	2,00
	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,54	3,90	2,91	2,86
	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	1,16	1,58	0,792	0,55
Temkin	$R^2$	0,882	0,926	0,977	0,972
	$K_T$ (dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	1,55	1,91	1,15	1,35
	$b$ (J mol <sup>-1</sup> )	1247	1812	2680	3442
Sips	$R^2$	0,984	0,995	0,998	0,996
	$a_{LF}$ (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	0,262	0,091	0,105	0,065
	$K_{LF}$ (dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	1,34	1,02	0,466	0,199
	$n_{LF}$	1,52	0,72	0,99	1,69

Na osnovu analize vrednosti koeficijenta korelacije  $R^2$  za različite modele izoterma, može se zaključiti da Sipsova izoterma pokazuje najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima i predstavlja odgovarajući model za opisivanje ravnoteže adsorpcije  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  jona na kori limuna u posmatranom opsegu koncentracija. Sipsov model izoterma predstavlja kombinaciju Langmirove i Frojndlihove izoterme. Naime, zasniva se na tome da se adsorpcija ispitivanih jona pri niskim koncentracijama opisuje Frojndlihovim modelom kao višeslojna adsorpcija, a da je pri visokim koncentracijama adsorpcija jona metala monoslojna, što je karakteristika Langmirovog modela. Na osnovu vrednosti Sipsovog eksponenta  $n_{LF}$  utvrđuje se heterogenost površine. Što vrednost eksponenta  $n_{LF}$  više odstupa od 1 to je površina heterogenija, dok za vrednost  $n_{LF}$  bliskoj ili jednakoj 1 površina je homogena. Uočava se da je vrednost eksponenta za  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  jone različita od 1 što ukazuje da je površina adsorbensa više heterogena kao i da je dominantnija fizisorpcija (Frojndlihov model izoterma). Sa druge strane, vrednost Sipsovog eksponenta  $n_{LF}$  za  $Fe^{2+}$  jone je 0,99 što ukazuje na homogenost površine adsorbensa i da se adsorpcija može opisati



kao hemisorpcija (Langmirov model izoterme). Pored Sipsove izoterme sлагanje sa eksperimentalnim podacima za  $\text{Fe}^{2+}$  jone potvrđuje i Langmirov model adsorpcione izoterme. Shodno tome, može se zaključiti da se  $\text{Fe}^{2+}$  joni adsorbuju na površini kore limuna formiranjem monosloja, pri čemu su sva vezivna mesta na površini adsorbensa energetski jednaka bez obzira na stepen zauzetosti susednih vezivnih mesta.

Dubinin-Raduškevičev model izoterme se primenjuje da bi se utvrdio tip adsorpcije. Dubinin-Raduškevičeva izoterma omogućava procenu srednje slobodne energije adsorpcije, stoga u tabeli 6 se može videti da je energija ispod  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  za sve ispitivane jone metala, što sugeriše fizičku adsorpciju, a ne proces jonske razmene ili hemisorpciju. Ovaj rezultat treba uzeti sa rezervom, jer su izračunati koeficijenti korelacije za Dubinin-Raduškevičev model znatno niži od onih dobijenih za ostale modele izoterme.

Ho i saradnici su istraživali adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  jona tresetom iz vodenog rastvora i analizirali adsorpcione eksperimentalne podatke koristeći različite izotermne modele, uključujući: Langmirov, Frojndlihov, Temkinov i Sipsov. Dobili su da je Sipsov model najprikladniji model izoterme za opisivanje adsorpcionih eksperimentalnih podataka (Ho et al., 2002). Adsorpcija  $\text{Fe}^{2+}$  jona na komercijalnom pektinu je najbolje opisana Langmirovim modelom izoterme (Celus et al., 2017). Otpad od narandže korišćen je za uklanjanje  $\text{Zn}^{2+}$  jona pri čemu je ispitivan i uticaj pH vrednosti na adsorpcione izoterme pri pH vrednostima 4, 5 i 6. Utvrđeno je da za sve tri pH vrednosti proces adsorpcije najbolje opisuje Sipsova izoterma sa dobijenom  $n_{LF}$  vrednošću 1,03, 1,43, 1,52 za pH vrednosti 4, 5 i 6, redom (Pérez Marín et al., 2010).

Pregledom dostupne literature, poređenja radi, u tabeli 7 su prikazani rezultati za uklanjanje jona metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  korišćenjem različitih agro-industrijskih otpada. Vrednosti adsorpcionih kapaciteta različitih netretiranih agro-industrijskih otpada prikazanih u tabeli 7 su niže u poređenju sa adsorpcionim kapacitetom kore limuna dobijenim u ovom radu. Takođe može se primetiti da kod pojedinih adsorbensa kod kojih je vršeno fizičko ili hemijsko modifikovanje adsorbensa, adsorpcioni kapacitet nije puno veći od rezultata prikazanih u ovom radu. Pritom, svaka dodatna modifikacija adsorbensa dovodi do porasta cene prečišćavanja vode. Ove činjenice potvrđuju da kora limuna koja je proučavana u ovom radu pokazuje dobar adsorpcioni kapacitet za ispitivane jone metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  u kiseloj sredini i potencijalno se može koristiti u prečišćavanju otpadnih voda.

Tabela 7. Poređenje adsorpcionog kapaciteta limunove kore sa ostalim adsorbensima iz literature.

Adsorbens	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )				Reference
	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	
Modifikovana kora pomorandže sa HNO <sub>3</sub>	15,27	/	/	/	(Lasheen, Ammar, & Ibrahim, 2012)
Pepeo od ljuske belog pirinča	/	/	/	15,20	(Tavlieva, Genieva, Georgieva, & Vlaev, 2015)
Aktivni ugljenik od kore nara	/	/	18,52	/	(Moghadam et al., 2013)
Pepeo od pirinčane ljuske	/	/	6,21	3,02	(Zhang et al., 2014)
Ljuska kestena	12,56	/	/	/	(Yao, Qi, & Wang, 2010)
Ječmena slama	4,64	/	/	/	(Pehlivan, Altun, & Parlayici, 2012)
Kora lubenice	6,28	6,85	/	/	(C. Liu et al., 2012)
Kora lubenice	9,54	/	/	/	(Mohammed & Ibrahim, 2016)
Kora banane	7,56	/	/	/	(Mohammed & Ibrahim, 2016)
Kora banane	/	/	/	2,86	(A. Ali & Saeed, 2014)
Ostaci od kafe	/	4,40	/	/	(Wu, Kuo, & Guan, 2015)
Kora banane	4,75	5,80	/	/	(Annadurai, Juang, & Lee, 2003)
Kora pomorandže	3,65	5,25	/	/	(Annadurai et al., 2003)
Otpaci od šećerne trske	0,81	0,83	0,06	0,46	(Milani, Debs, Labuto, & Carrilho, 2018)
Kora limuna	13,25	5,03	4,40	4,52	iz ovog rada

### 3.2.6. Rezultati desorpcije

Proučavanje desorpcije je od suštinske važnosti za razumevanje efikasnosti adsorbensa i mogućnosti njegove ponovne upotrebe. Naime, potencijalna upotreba kore limuna za uklanjanje Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> jona pored visokog adsorpcionog kapaciteta, takođe zavisi i od mogućnosti uklanjanja adsorbovanih jona metala sa površine adsorbensa i time ponovne upotrebe adsorbensa za dalje vezivanje jona metala iz rastvora. Na osnovu dosadašnjih objavljenih proučavanja desorpcije, utvrđeno je da se najveći procenat desorpcije postiže upotrebom kiselih agenasa. Stoga, mogućnost ponovne upotrebe kore limuna kao adsorbensa je ispitana proučavanjem desorpcije u 0,1 M rastvoru CH<sub>3</sub>COOH, HCl i HNO<sub>3</sub>. Dobijeni rezultati desorpcije prikazani su u tabeli 8.

Tabela 8. Efikasnost desorpcije jona metala iz limunove kore u različitim desorpcionim rastvorima.

Desorpcioni rastvor	DES (%)			
	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
0,1 M CH <sub>3</sub> COOH	2,70	20,66	18,86	40,38
0,1 M HNO <sub>3</sub>	23,2	34,33	25,82	35,50
0,1 M HCl	44,4	37,24	21,88	55,19

Dobijeni rezultati predstavljeni u tabeli 8 pokazuju da je najefikasnija desorpcija  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  jona postignuta u 0,1 M rastvoru HCl, i dostigla je vrednost od 55,19 % za  $\text{Mn}^{2+}$ , 44,4 % za  $\text{Cu}^{2+}$  i 37,24 % za  $\text{Zn}^{2+}$ . S druge strane, desorpcija  $\text{Fe}^{2+}$  jona je bila najefikasnija u 0,1 M rastvoru  $\text{HNO}_3$ , sa stepenom desorpcije od 25,82 %. Međutim, stepen desorpcije nije dovoljno visok da bi se limunova kora mogla ponovo koristiti za novu adsorpciju.

Prema pojedinim istraživačima, desorpcija jona metala rastvorima jakih kiselina ( $\text{HNO}_3$  i HCl) pripisuje se razmeni adsorbovanih jona metala sa  $\text{H}^+$  jonima kiseline koji imaju sposobnost istiskivanja visoko valentnih jona metala iz adsorbensa. Ako rastvor jakih kiselina poput  $\text{HNO}_3$  ili HCl može desorbovati jone metala, pretpostavlja se da je vezivanje jona metala izvršeno jonskom izmenom. S druge strane, ukoliko rastvor  $\text{CH}_3\text{COOH}$  može desorbovati jone metala, pretpostavlja se da je adsorpcija jona metala izvršena hemisorpcijom (Akkaya & Güzel, 2013). Prikazom dobijenih rezultata je uočeno da je za sve ispitivane jone metala najefikasnija desorpcija postignuta upotrebom rastvora mineralnih kiselina.

Poređenjem sa literaturom, 0,1 M HCl takođe se pokazala vrlo efikasna za uklanjanje jona  $\text{Cu}^{2+}$  nakon adsorpcije pri čemu je kao adsorbens korišćena mešavina otpada čaja, lišća javora i kore mandarine (Abdolali et al., 2015). Takođe prilikom ispitivanja desorpcija  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona adsorbovanih na kori papaje 0,1 M HCl se pokazala izuzetno uspešna. Uočeno je da je desorpcija skoro kompletno postignuta sa procentom desorpcije od 99,4 %, 98,5 % i 99,3 %, redom. Korišćen adsorbens je zadržao efikasnost adsorpcije tokom pet ponovljenih ciklusa za  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  jone dok je za  $\text{Zn}^{2+}$  jone adsorpcija opala za 12,4 % između prvog i petog ciklusa. Naime, adsorpcioni kapacitet za  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jone nakon prvog ciklusa je iznosio 9,63, 9,44 i 6,53  $\text{mg g}^{-1}$  redom, a nakon petog ciklusa je iznosio 9,65, 9,33 i 5,72  $\text{mg g}^{-1}$  redom (Saeed et al., 2005).

Korak regeneracije može se zanemariti u slučaju jeftinih adsorbensa, jer su uglavnom napravljeni od takvih sirovina koje nemaju gotovo nikakvu komercijalnu vrednost, a njihova regeneracija može biti i skuplja od stvarne cene adsorbensa.

Zbog niže efikasnosti desorpcije potrebno je rešiti problem odlaganja iskorišćenog adsorbensa nakon procesa adsorpcije. Predlaže se upotreba iskorišćenog adsorbensa u industriji cementa, cigle, betona ili kao punilo za gume. Na taj način bi se dobio proizvod za dalju upotrebu. Ciklus bi bio potpuno zatvoren, dobila bi se voda odgovarajućeg kvaliteta, a iskorišćeni adsorbens bi se pretočio u komercijalni proizvod.

Tako na primer, u doktorskoj disertaciji Nevena Blagojev adsorbens dobijen iz šećerne repe nakon adsorpcije bakra iz vode je spaljivan i taj pepeo korišćen dalje kao punilo u proizvodnji gume. Na osnovu prikazanih rezultata eksperimenata, dokazano je da dodatak pepela u smesu za proizvodnju gume ne utiče značajno na elastična i mehanička svojstva gotovog proizvoda u odnosu na proizvod bez dodatka pepela, a i izluživanje bakra iz gume je zanemarljivo, što je prvi preduslov za primenu iskorišćenog adsorbensa kao punilo za gume (Blagojev, 2019). Vimal Chandra Srivastava i njegovi saradnici su ispitivli mogućnost primene adsorbensa (pepela od ljuske pirinča) nakon adsorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona za cementnu mešavinu (Srivastava, Mall, & Mishra, 2008). Naime, nakon upotrebe adsorbensa, adsorbens je spaljen i kasnije korišćen kao mešavina za cement. Ispitivanjem vezivanja i izluživanja cementnih smeša, pokazalo se da se pepeo iskorišćenog adsorbensa može u velikoj meri ugraditi u cementne matrice bez rizika od nemogućnosti vezivanja cementa i prekomernog ispiranja teških metala iz očvrstelih proizvoda.

Adsorbensi nakon adsorpcije mogu da se koriste i kao đubrivo, za poboljšanje plodnosti tla. Prednost upotrebe adsorbensa kao đubriva je njihova biokompatibilnost, visok sadržaj ugljenika koji se sa vremenom iscrpljuje iz zemljišta pa ga je neophodno nadohnaditi, kao i sadržaj mikronutrienata (Cu, Fe, Zn, Mn) neophodnih za rast biljaka koji se sporo otpuštaju (Harikishore Kumar Reddy et al., 2017). Shodno tome, objavljen je rad u kome je korišćen supstrat pečurki kao adsorbens za uklanjanje  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora, gde je nakon adsorpcije adsorbens korišćen kao đubrivo u poljoprivredi (Tuhy, Samoraj, Witkowska, Rusek, & Chojnacka, 2015). Međuti, upotreba adsorbensa nakon adsorpcije kao đubrivo još uvek nije dovoljno istražena i zahteva detaljnije ispitivanje.

### 3.3. Testiranje adsorbensa za uklanjanje $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ i $\text{Mn}^{2+}$ jona iz otpadne vode rudnika

Da bi ispitili primenu adsorbensa u realnom sistema, za uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona rađeni su adsorpcioni eksperimenti koristeći industrijsku otpadnu vodu rudnika bakra uzete sa „ekološke brane” koja predstavlja veštačko akumulaciono jezero u koje se ispumpava otpadna voda sa površinskog kopa Cerovo iz Bora. U tabeli 9 prikazane su početne koncentracije različitih jona metala prisutnih u korišćenoj otpadnoj vodi rudnika. Važno je naglasiti da su rudničke otpadne vode kisele čija je pH vrednost oko 3. Takođe imaju i visok sadržaj jona teških metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ .

Tabela 9. Hemijski sastav otpadne vode rudnika bakra iz Cerova.

Parametri	Vrednosti
$\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	302
$\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	589
$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	313
$\text{SiO}_2$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	88
$\text{Mn}^{2+}$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	66
$\text{Zn}^{2+}$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	47
$\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	15
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	3,69
$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	<0,15
$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	0,02
Tvrdoća vode ( $^{\circ}\text{dH}$ )	135
pH	3

Adsorpcioni eksperimenti sa realnom otpadnom vodom rudnika su testirani u šaržnom režimu rada za tri različite mase adsorbensa (1 g, 2 g i 3 g) u trajanju od 15 min korišćenjem  $50 \text{ cm}^3$  otpadne vode i mešanjem na magnetnoj mešalici pri brzini mešanja od 1200 obrta u minuti. Budući da ova istraživanja imaju za cilj da se utvrdi što jednostavniji i jeftiniji način za prečišćavanje otpadnih voda od  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona pomoću otpadne kore limuna, odlučeno je da se ovi adsorpcioni eksperimenti izvedu na pH vrednosti same otpadne vode bez dodatnog podešavanja njenog pH. Da bi se odredio potencijalni mehanizam adsorpcije, praćeno je i otpuštanje  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona iz kore limuna u otpadnu vodu. Koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  jona kao i  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona pre adsorpcije i nakon adsorpcije su analizirane ICP-OES spektrometrom. Dobijeni adsorpcioni rezultati primenom rudničke otpadne vode su prikazani u tabeli 10.

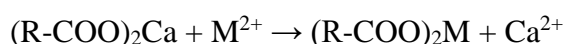
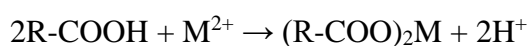
Tabela 10. Procenat adsorpcionog uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona iz rudničke otpadne vode.

Masa adsorbensa (g)	ADS, %			
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$
1	54,39	9,13	43,67	1,91
2	70,30	16,09	38,83	3,47
3	89,01	33,97	49,62	9,11

Rezultati su pokazali da je limunova kora najefikasnija za uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$  jona iz otpadne vode. Procenat uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$  jona iz rudničke otpadne vode je iznosio 89 % (tabela 10). Procenat uklanjanja ostalih ispitivanih jona teških metala iz rudničke otpadne vode iznosio je za  $\text{Fe}^{2+}$  49,62 %, za  $\text{Zn}^{2+}$  33,97 % i za  $\text{Mn}^{2+}$  9,11 %. Iako je maksimalno adsorpciono uklanjanje jona metala postignuto sa najvećom ispitivanom masom adsorbensa (3 g), ovi rezultati i dalje potvrđuju visoku efikasnost limunove kore, jer je pH otpadne vode oko 3 i sadrži mnoštvo drugih jona metala i verovatno organsku fazu. Na osnovu dobijenih rezultata primećuje se da procenat uklanjanja ispitivanih jona metala iz rudničke otpadne vode opada sledećim redosledom  $\text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$ , dok procenat uklanjanja pri najoptimalnijim radnim uslovima iz vodenih rastvora opada sledećim redosledom  $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$ . Razlog tome je uklanjanje pri različitim pH vrednostima otpadne vode (pH=3) i vodenog rastvora (pH=4). Posmatranjem ranije dobijenih rezultata za uticaj pH vrednosti rastvora vidi se da na pH 3 adsorbens pokazuje veću efikasnost uklanjanja  $\text{Fe}^{2+}$  od  $\text{Zn}^{2+}$  jona. Još jedan od mogućih razloga je prisustvo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona u rastvoru koji dovode do smanjenja efikasnosti uklanjanja  $\text{Zn}^{2+}$  jona. Naime, prilikom uklanjanja  $\text{Zn}^{2+}$  jona pomoću kore eukaliptusa je uočeno da na efikasnost adsorpcije negativno utiče prisustvo soli u vodenom rastvoru, uticaj je dat sledećim redosledom  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ . Naime, smatra se da tokom procesa adsorpcije prisustvo soli u vodenom rastvoru dovodi do pojave konkurencije jona soli sa  $\text{Zn}^{2+}$  jonima za vezivna mesta adsorbensa. Dodavanjem  $100 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{FeCl}_3$  efikasnost adsorpcije  $\text{Zn}^{2+}$  jona opada sa 69,38 % na 56,31 % (Afroze et al., 2016). Takođe, Wingenfelder i saradnici ispitujući uklanjanje  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona prirodnim zeolitom iz sintetične vode rudnika potvrdili su da uklanjanje  $\text{Zn}^{2+}$  jona opada sa smanjenjem pH i pri visokim koncentracijama  $\text{Fe}^{2+}$  jona (Wingenfelder, Hansen, Furrer, & Schulin, 2005). Niska efikasnost uklanjanja  $\text{Mn}^{2+}$  jona iz rudničke otpadne vode može biti posledica njegove desorpcije u kiselj sredini, s obzirom da su prilikom ispitivanja desorpcije pomoću kiselina,  $\text{Mn}^{2+}$  joni pokazali veći stepen desorpcije (55,19 %) u odnosu na ostale ispitivane jone metala.

Zanimljivo je istaći da je procenat oslobađanja  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona iz adsorbensa u otpadnu vodu iznosio 100 %. Ovaj rezultat ukazuje da je dominantni mehanizam adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  jona za adsorbens reakcija jonske izmene sa lako izmenjivim  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  jonima povezanim sa karboksilnim grupama prisutnim u pektinu. S obzirom da je pH vrednost skoro konstantna i uočene su samo male promena pH, to ukazuje da  $\text{H}^+$  joni nisu bili u kompeticiji sa jonima metala ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) za vezivna mesta na adsorbensu i da je izmena vršena uglavnom preko razmene  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  jona.

Mehanizam jonske izmene, koji se odigrava u ispitivanim sistemima, može se predstaviti sledećom reakcijom:



Dobijeni rezultati se slažu sa podacima iz literature, jer je dokazano da je najdominantniji mehanizam adsorpcije jona metala na korama citrusa bio mehanizam jonske izmene (Arslanoglu et al., 2008; Feng & Guo, 2012; M. Izquierdo et al., 2013; Liang, Guo, Feng, & Tian, 2010; Pérez Marín et al., 2010; Torab-Mostaedi et al., 2013). Takođe, upotrebom pulpe od šećerne trske za

uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona prikazano je da je jonska izmena sa  $\text{Ca}^{2+}$  jonima vezanim za karboksilne grupe polisaharida dominantan mehanizam zajedno sa kompleksacijom jona metala (Zacaria Reddad et al., 2002a).

Marija Petrović je u svom doktoratu koristila kukuruznu svilu kao adsorbens za uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona iz rudničke otpadne vode dobijene iz topioničarskog basena Bor. Prikazala je da se upotrebom 0,05 g kukuruzne svile uz podešavanje pH otpadne vode na vrednost 5, može postići efikasnost uklanjanja za  $\text{Cu}^{2+}$  34,15 %, a za  $\text{Zn}^{2+}$  36,96 %. Poređenjem rezultata vezanih za kukuruznu svilu sa rezultatima prikazanim u ovom radu, može se zaključiti da je kora limuna efikasnija u uklanjanju  $\text{Cu}^{2+}$  jona iz rudničke otpadne vode (Petrović, 2016).

#### 4. ZAKLJUČAK

Predmet ove disertacije je ispitivanje mogućnosti korišćenja nemodifikovane otpadne kore limuna kao adsorbensa za uklanjanje jona teških metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  iz vodenih rastvora i realne otpadne vode rudnika. S tim u vezi najpre je izvršena karakterizacija korišćenog adsorbensa, različitim fizičko-hemijskim metodama. Nakon toga je ispitivan uticaj različitih radnih parametara: kontaktnog vremena adsorpcije, početne pH vrednosti rastvora, početne koncentracija jona metala i mase adsorbensa na adsorpciju jona teških metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  sa ciljem utvrđivanja optimalnih radnih uslova za postizanje maksimalne efikasnosti adsorpcije. Analizom dobijenih rezultata izvedeni su sledeći zaključci:

- Nakon hemijske karakterizacije kore limuna uočeno je da je sadržaj proteina nizak, oko 2 %, dok je sadržaj pepela 1,17 % i celuloze 9,70 %.
- Rezultati elementarne analize su pokazali da se uzorak pretežno sastoji od ugljenika (31,5 %) i kiseonika (64,3 %), dok je količina vodonika i azota mnogo manja.
- Analizom dobijenog FTIR spektra adsorbensa potvrđeno je prisustvo sledećih površinskih funkcionalne grupe:  $-\text{OH}$  grupa,  $-\text{COCH}_3$  i karboksilne ( $-\text{COOH}$ ) grupe, koje su tipične grupe prisutne u pektinu i celulozi / ligninu.
- Primenom Boehmове titracione metode, utvrđeno je da je veći sadržaj kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini kore limuna u odnosu na bazne, što ovaj adsorbens čini pogodanijim za uklanjanje katjona kao i za primenu u kiseloj sredini.
- Vrednost tačke nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) adsorbensa je iznosila 3,6, i shodno tome pri pH vrednosti rastvora većem od 3,6 površina adsorbensa je negativno naelektrisana i pokazala je najveći afinitet ka adsorpciji katjona iz vodenih rastvora.
- Vrednost KIK je iznosila  $0,257 \text{ mmol g}^{-1}$ . Takođe, dobijeni rezultati su pokazali da se amonijumov jon najviše izmenjuje sa jonima  $\text{Ca}^{2+}$  ( $0,14 \text{ mmol g}^{-1}$ ), dok se ostali lako izmenjivi joni izmenjuju sledećim redosledom  $\text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{H}^+$ .
- Maksimalna efikasnost adsorpcije pomocu kore limuna postignuta je pri sledećim uslovima: masa adsorbensa od 1g, pH vrednost rastvora 4, vreme kontakta 15 min, sobna temperatura.
- Maksimalni stepen uklanjanja jona metala iz vodenog rastvora pomocu kore limuna je bio 94,4 % za  $\text{Cu}^{2+}$ , 92,97 % za  $\text{Zn}^{2+}$ , 84,50 % za  $\text{Fe}^{2+}$  i 78,20 % za  $\text{Mn}^{2+}$ .
- Redosled jona teških metala prema efikasnosti uklanjanja jona iz vodenih rastvora je bio sledeći:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ .
- Analizom adsorpcionih izoterma utvrđeno je da Sipsova izoterma pokazuje najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima i predstavlja odgovarajući model za opisivanje adsorpcione ravnoteže jona teških metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  na kori limuna u posmatranom opsegu koncentracija.
- Ispitivanjem procesa desorpcije jona teških metala sa površine kore limuna uočeno je da je najefikasnija desorpcija  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  jona postignuta u 0,1 M rastvoru HCl, i dostigla je vrednost od 55,19 % za  $\text{Mn}^{2+}$ , 44,4 % za  $\text{Cu}^{2+}$  i 37,24 % za  $\text{Zn}^{2+}$ . S druge strane, uočeno je da je desorpcija  $\text{Fe}^{2+}$  jona bila najefikasnija u 0,1 M rastvoru  $\text{HNO}_3$ , sa efikasnošću desorpcije od 25,82 %. Međutim, uočeno je da efikasnost desorpcije nije dovoljno visoka da bi se kora limuna mogla ponovo iskoristiti za novu adsorpciju. S obzorom da kora limuna predstavlja jeftin adsorbens, široko rasprostranjen i lako dostupan proces desorpcije se može zanemariti, jer bi njegova regeneracija mogla biti skuplja od same cene adsorbensa.
- Ispitivanje mogućnosti primene kore limuna kao adsorbensa u realnom sistemu za uklanjanje jona teških metala:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  vršeno je koristeći industrijsku otpadnu vodu rudnika bakra uzetu sa „ekološke brane” površinskog kopa Cerovo iz Bora. Maksimalna efikasnost uklanjanja ispitivanih jona metala postignuta je pri najvećoj ispitivanoj masi adsorbensa (3g), i iznosi 89,01 % za  $\text{Cu}^{2+}$ , 49,62 % za  $\text{Fe}^{2+}$ , 33,97 % za

$Zn^{2+}$  i 9,11 % za  $Mn^{2+}$ . Dobijeni rezultati su pokazali da je limunova kora najefikasnija za uklanjanje  $Cu^{2+}$  jona iz otpadne vode.

Dobijeni rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljaju doprinos aktuelnim istraživanjima u oblasti primene agro-industrijskog otpada u procesu adsorpcije, i pokazuju da se otpadna kora limuna može uspešno koristiti kao efikasan, jeftin, široko dostupan, prirodni adsorbens za uklanjanje jona teških metala:  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  iz vodenih rastvora kao i iz otpadne vode rudnika bakra.



## 5. LITERATURA

- A. Ahmed, S., El-Roudi, A. M., & Salem, A. A. A. (2015). Removal of Mn(II) from Ground Water by Solid Wastes of Sugar Industry. *Journal of Environmental Science and Technology*, 8(6), 338–351. <https://doi.org/10.3923/jest.2015.338.351>
- Abdić, Š., Memić, M., Šabanović, E., Sulejmanović, J., & Begić, S. (2018). Adsorptive removal of eight heavy metals from aqueous solution by unmodified and modified agricultural waste: tangerine peel. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(12), 2511–2518. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1645-7>
- Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W., Zhou, J. L., Du, B., Wei, Q., ... Nguyen, P. D. (2015). Characterization of a multi-metal binding biosorbent: Chemical modification and desorption studies. *Bioresource Technology*, 193, 477–487. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.123>
- Abia, A. A., Horsfall, M., & Didi, O. (2003). The use of chemically modified and unmodified cassava waste for the removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 90(3), 345–348. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00145-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00145-7)
- Afroze, S., & Sen, T. K. (2018). A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(7), 225. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3869-z>
- Afroze, S., Sen, T. K., & Ang, H. M. (2016). Adsorption removal of zinc (II) from aqueous phase by raw and base modified Eucalyptus sheathiana bark: Kinetics, mechanism and equilibrium study. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 336–352. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.04.009>
- Agarwal, A., Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S. A., & Patel, C. M. (2020). A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101602. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101602>
- Akkaya, G., & Güzel, F. (2013). Optimization of Copper and Lead Removal by a Novel Biosorbent: Cucumber ( Cucumis Sativus ) Peels—Kinetic, Equilibrium, and Desorption Studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(10), 1295–1307. <https://doi.org/10.1080/01932691.2012.743863>
- Akpor, O. B., Ohiobor, G. O., & Olaolu, T. D. (2014). Heavy metal pollutants in wastewater effluents : Sources , effects and remediation 2 . Sources of Heavy Metals in. *Advances in Bioscience and Bioengineering*, 2(4), 37–43. <https://doi.org/10.11648/j.abb.20140204.11>
- Aksu, Z., & Işoğlu, I. A. (2005). Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, 40(9), 3031–3044. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.004>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Al-Qahtani, K. M. (2016). Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. *Journal of Taibah University for Science*, 10(5), 700–708. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.09.001>
- Ali, A. (2017). Removal of Mn(II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 7, 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.12.004>
- Ali, A., & Saeed, K. (2014). Desalination and Water Treatment Decontamination of Cr ( VI ) and Mn ( II ) from aqueous media by untreated and chemically treated banana peel : a comparative study. *Desalination and Water Treatment*, (December), 37–41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.876669>
- Ali, R. M., Hamad, H. A., Hussein, M. M., & Malash, G. F. (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm,

- thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 91, 317–332. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.015>
- Ali Redha, A. (2020). Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27(1), 183–193. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1756177>
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A., & Foul, A. A. (2014). Kinetics and equilibrium adsorption of iron (II), lead (II), and copper (II) onto activated carbon prepared from olive stone waste. *Desalination and Water Treatment*, 52(40–42), 7887–7897. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.833875>
- Aman, T., Kazi, A. A., Sabri, M. U., & Bano, Q. (2008). Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 63(1), 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2007.11.013>
- Annadurai, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. (2003). Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science and Technology*, 47(1), 185–190. <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0049>
- Antonijević, M. M., Dimitrijević, M. D., Stevanović, Z. O., Serbula, S. M., & Bogdanovic, G. D. (2008). Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.063>
- Anwar, J., Shafique, U., Waheed-uz-Zaman, Salman, M., Dar, A., & Anwar, S. (2010). Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*, 101(6), 1752–1755. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.021>
- Arslanoglu, H., Soner Altundogan, H., & Tumen, F. (2008). Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals. *Bioresource Technology*, 99(7), 2699–2705. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.022>
- Ashraf, M. A., Maah, M. J., & Yusoff, I. (2010). Study of mango biomass (*Mangifera indica* L) as a cationic biosorbent. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7(3), 581–590. <https://doi.org/10.1007/BF03326167>
- Avramović, L., Bugarin, M., Stevanović, Z., Obradović, L., Jonović, M., Jonović, R., & Marković, R. (2013). Uticaj rudničkog otpada iz RTB Bor na okolne vodotokove. *Zaštita Materijala*, 54(1), 83–86. Retrieved from <http://idk.org.rs/wp-content/uploads/2013/12/14LJILJANA.pdf>
- Aydın, H., Bulut, Y., & Yerlikaya, Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 87(1), 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.005>
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., & Ansarpour, M. (2017). Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng Reviews*, 4(1), 37–59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11), 2469–2479. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8)
- Baimenov, A., Berillo, D. A., Pouloupoulos, S. G., & Inglezakis, V. J. (2020). A review of cryogels synthesis, characterization and applications on the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 276, 102088. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102088>
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- Basu, M., Guha, A. K., & Ray, L. (2017). Adsorption of Lead on Cucumber Peel. *Journal of Cleaner Production*, 151, 603–615. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.028>
- BeMiller, J. N. (1986). An Introduction to Pectins: Structure and Properties. In *Chemistry and Function of Pectins* (pp. 2–12). <https://doi.org/10.1021/bk-1986-0310.ch001>
- Ben-Ali, S., Jaouali, I., Souissi-Najar, S., & Ouederni, A. (2017). Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. *Journal of Cleaner*

- Production*, 142, 3809–3821. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.081>
- Bhatnagar, A., Kumar, E., Minocha, A. K., Jeon, B.-H., Song, H., & Seo, Y.-C. (2009). Removal of Anionic Dyes from Water using Citrus limonum (Lemon) Peel: Equilibrium Studies and Kinetic Modeling. *Separation Science and Technology*, 44(2), 316–334. <https://doi.org/10.1080/01496390802437461>
- Bhatnagar, A., Minocha, A. K., & Sillanpää, M. (2010). Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, 48(2), 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.10.005>
- Bhattacharya, A. K., Mandal, S. N., & Das, S. K. (2006). Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 123(1–2), 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.012>
- Bilal, M., Shah, J. A., Ashfaq, T., Gardazi, S. M. H., Tahir, A. A., Pervez, A., ... Mahmood, Q. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—A review. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 322–333. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.071>
- Blagojev, N. (2019). Modelovanje i optimizacija kontinualne biosorpcije jona teških metala iz vode. *Doktorska Disertacija*.
- Boehm, H. P., Sappok, E., Heck, W., & Sappok, R. (1964). Surface Oxides of Carbon. *Angewandte Chemie International in English Homepage*, 3(10), 669–677.
- Bohli, T., Villaescusa, I., & Ouedern, A. (2013). Comparative Study of Bivalent Cationic Metals Adsorption Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) on Olive Stones Chemically Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 04(04). <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000158>
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Dotto, G. L., & Duran-Valle, C. J. (2019). Adsorption in Water Treatment. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14390-2>
- Brdar, M., Šćiban, M., Takači, A., & Došenović, T. (2012). Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin. *Chemical Engineering Journal*, 183, 108–111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.036>
- Brown, P. A., Gill, S. A., & Allen, S. J. (2000). Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*, 34(16), 3907–3916. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00152-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00152-4)
- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
- Celus, M., Kyomugasho, C., Kermani, Z. J., Roggen, K., Van Loey, A. M., Grauwet, T., & Hendrickx, M. E. (2017). Fe<sup>2+</sup> adsorption on citrus pectin is influenced by the degree and pattern of methylesterification. *Food Hydrocolloids*, 73, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.06.021>
- Chao, H.-P., & Chang, C.-C. (2012). Adsorption of copper(II), cadmium(II), nickel(II) and lead(II) from aqueous solution using biosorbents. *Adsorption*, 18(5–6), 395–401. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9418-y>
- Chao, H.-P., Chang, C.-C., & Nieva, A. (2014). Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3408–3414. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.027>
- Chatterjee, A., & Abraham, J. (2019). Desorption of heavy metals from metal loaded sorbents and e-wastes: A review. *Biotechnology Letters*, 41(3), 319–333. <https://doi.org/10.1007/s10529-019-02650-0>
- Chen, B., Yuan, M., & Liu, H. (2011). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous

- solution using plant residue materials as a biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1–3), 436–442. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.114>
- Chong, P. A., Newman, D. J., & Steinmacher, D. A. (Eds.). (2020). *Agricultural, Forestry and Bioindustry Biotechnology and Biodiscovery*. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-51358-0>
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1), 38–70. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
- de Sá, A., Abreu, A. S., Moura, I., & Machado, A. V. (2017). Polymeric materials for metal sorption from hydric resources. In *Water Purification* (pp. 289–322). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804300-4.00008-3>
- Dimitrijevic, M., Antonijevic, M., & Dimitrijevic, V. (2002). Oxidation of pyrite: Consequences and significance. *Hemijska Industrija*, 56(7–8), 299–316. <https://doi.org/10.2298/HEMIND0208299D>
- Dimitrijević, M., Kostov, A., Tasić, V., & Milosević, N. (2009). Influence of pyrometallurgical copper production on the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 892–899. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.099>
- Donoeva, B., Masoud, N., & de Jongh, P. E. (2017). Carbon Support Surface Effects in the Gold-Catalyzed Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *ACS Catalysis*, 7(7), 4581–4591. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00829>
- Dronnet, V. M. (1996). Characterisation and selectivity of divalent metal ions binding by citrus and sugar-beet pectins. *Carbohydrate Polymers* 30, 30.
- Dronnet, V. M., Renard, C. M. G. C., Axelos, M. A. V., & Thibault, J.-F. (1997). Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 34(1–2), 73–82. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00055-6](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00055-6)
- Duan, C., Ma, T., Wang, J., & Zhou, Y. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101339. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101339>
- El-Ashtoukhy, E.-S. Z., Amin, N. K., & Abdelwahab, O. (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223(1–3), 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.206>
- Elhafez, S. E. A., Hamad, H. A., Zaatout, A. A., & Malash, G. F. (2017). Management of agricultural waste for removal of heavy metals from aqueous solution: adsorption behaviors, adsorption mechanisms, environmental protection, and techno-economic analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1397–1415. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7891-7>
- ERM Italy, & Fideco, D. o. o. (2006). *Analiza stanja životne sredine od šteta nastalih kao posledica prethodnog rada RTB Bor*. Retrieved from [http://www.digitalnizavicaj.com/pdf/texts/170/Analiza\\_stanja\\_zivotne\\_sredine\\_Borpdf.pdf](http://www.digitalnizavicaj.com/pdf/texts/170/Analiza_stanja_zivotne_sredine_Borpdf.pdf)
- Esfandiar, N., Nasernejad, B., & Ebadi, T. (2014). Removal of Mn(II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3726–3736. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.072>
- Farah, J. Y., El-Gendy, N. S., & Farahat, L. A. (2007). Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 402–408. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.053>
- Feng, N., & Guo, X. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(5), 1224–1231. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61309-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61309-5)
- Fernández-López, J. A., Angosto, J. M., Roca, M. J., & Doval Miñarro, M. (2019). Taguchi design-

- based enhancement of heavy metals bioremoval by agroindustrial waste biomass from artichoke. *Science of The Total Environment*, 653, 55–63.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.343>
- Fernández-López, J., Fernández-Ginés, J. M., Aleson-Carbonell, L., Sendra, E., Sayas-Barberá, E., & Pérez-Alvarez, J. A. (2004). Application of functional citrus by-products to meat products. *Trends in Food Science & Technology*, 15(3–4), 176–185.  
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2003.08.007>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Fraeye, I., Duvetter, T., Doungra, E., Van Loey, A., & Hendrickx, M. (2010). Fine-tuning the properties of pectin–calcium gels by control of pectin fine structure, gel composition and environmental conditions. *Trends in Food Science & Technology*, 21(5), 219–228.  
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.02.001>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Gadd, G. M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(1), 13–28. <https://doi.org/10.1002/jctb.1999>
- García-Mendieta, A., Olguín, M. T., & Solache-Ríos, M. (2012). Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica* Lam) for iron, manganese and iron–manganese from aqueous systems. *Desalination*, 284, 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.052>
- Giraldo, L., Moreno-Piraján, J. C., Fonseca, R. A., Húmpola, P., & Odetti, H. S. (2018). *Water Depollution Using Activated Carbons from Aerogels and Bones*. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92162-4\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92162-4_6)
- Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252–1261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.050>
- Gong, J. L., Wang, X. Y., Zeng, G. M., Chen, L., Deng, J. H., Zhang, X. R., & Niu, Q. Y. (2012). Copper (II) removal by pectin-iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.050>
- Guiza, S. (2017). Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. *Ecological Engineering*, 99, 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.043>
- Gupta, V. K., & Ali, I. (2013a). Perspectives of Water Treatment, Remediation and Recycling. In *Environmental Water* (pp. 205–209). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59399-3.00008-8>
- Gupta, V. K., & Ali, I. (2013b). Water Treatment for Inorganic Pollutants by Adsorption Technology. In *Environmental Water* (pp. 29–91). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59399-3.00002-7>
- Gurgel, L. V. A., Freitas, R. P. de, & Gil, L. F. (2008). Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, 74(4), 922–929.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.05.023>
- Gurgel, L. V. A., & Gil, L. F. (2009). Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. *Water Research*, 43(18), 4479–4488.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.017>
- Hamdaoui, O., Saoudi, F., & Chiha, M. (2010). Utilization of an agricultural waste material, melon (*Cucumis melo* L.) peel peel, as a sorbent for the removal of cadmium from aqueous phase. *Desalination and Water Treatment*, 21(1–3), 228–237. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1508>
- Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J., & Yang, J. (2006). Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 384–395. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.021>
- Harikishore Kumar Reddy, D., Vijayaraghavan, K., Kim, J. A., & Yun, Y.-S. (2017). Valorisation

- of post-sorption materials: Opportunities, strategies, and challenges. *Advances in Colloid and Interface Science*, 242, 35–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.12.002>
- Herrera-Barros, A., Bitar-Castro, N., Villabona-Ortíz, Á., Tejada-Tovar, C., & González-Delgado, Á. D. (2020). Nickel adsorption from aqueous solution using lemon peel biomass chemically modified with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 17, 100299. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100299>
- Ho, Y. S., Porter, J. F., & McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 141(1–4), 1–33. <https://doi.org/10.1023/A:1021304828010>
- Hokkanen, S., & Sillanpää, M. (2020). Nano- and microcellulose-based adsorption materials in water treatment. In *Advanced Water Treatment* (pp. 1–83). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819216-0.00001-1>
- Hussain, C. M., & Keçili, R. (2020). Environmental pollution and environmental analysis. In *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants* (pp. 1–36). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816934-6.00001-1>
- Iqbal, M., Saeed, A., & Kalim, I. (2009). Characterization of Adsorptive Capacity and Investigation of Mechanism of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Adsorption on Mango Peel Waste from Constituted Metal Solution and Genuine Electroplating Effluent. *Separation Science and Technology*, 44(15), 3770–3791. <https://doi.org/10.1080/01496390903182305>
- Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., & Ayucitra, A. (2015). The Equilibrium Studies in the Adsorption of Hazardous Substances Using Clay Minerals. In *Clay Materials for Environmental Remediation* (pp. 57–91). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16712-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16712-1_4)
- Izquierdo, L., & Sendra, J. M. (2003). CITRUS FRUITS | Composition and Characterization. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (pp. 1335–1341). <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00241-8>
- Izquierdo, M., Marzal, P., & Lens, P. N. L. (2013). Effect of organic ligands on copper(II) removal from metal plating wastewater by orange peel-based biosorbents. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(4). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1507-3>
- Jain, C. K., Malik, D. S., & Yadav, A. K. (2016). Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals : a review. *Environmental Processes*, 495–523. <https://doi.org/10.1007/s40710-016-0143-5>
- Jakóbk-Kolon, A., Bok-Badura, J., Karoń, K., Mitko, K., & Milewski, A. (2017). Hybrid pectin-based biosorbents for zinc ions removal. *Carbohydrate Polymers*, 169, 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.095>
- Kanamarlapudi, S. L. R. K., Chintalpuđi, V. K., & Muddada, S. (2018). Application of Biosorption for Removal of Heavy Metals from Wastewater. In *Biosorption*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77315>
- Kartel, M. T., Kupchik, L. A., & Veisov, B. K. (1999). Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions. *Chemosphere*, 38(11), 2591–2596. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00466-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00466-4)
- Kegl, T., Kořak, A., Lobnik, A., Novak, Z., Kovač Kralj, A., & Ban, I. (2019). Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.neubiorev.2019.07.019>
- Keng, P.-S., Lee, S.-L., Ha, S.-T., Hung, Y.-T., & Ong, S.-T. (2013). Cheap Materials to Clean Heavy Metal Polluted Waters. In *Green Materials for Energy, Products and Depollution*, (pp. 335–414). [https://doi.org/10.1007/978-94-007-6836-9\\_8](https://doi.org/10.1007/978-94-007-6836-9_8)
- Khan, S., Farooqi, A., Danish, M. I., & Zeb, A. (2013). Biosorption of Copper (II) From Aqueous Solution Using Citrus Sinensis Peel and Wood Sawdust: Utilization in Purification of Drinking and Waste Water. *Ijrras*, 16(2), 297–306. Retrieved from [www.arpapress.com/Volumes/Vol16Issue2/IJRRAS\\_16\\_2\\_18.pdf](http://www.arpapress.com/Volumes/Vol16Issue2/IJRRAS_16_2_18.pdf)
- Khatri, N., Tyagi, S., & Rawtani, D. (2017). Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 19, 291–304.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.015>

- Khormaei, M., Nasernejad, B., Edrisi, M., & Eslamzadeh, T. (2007). Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. *Journal of Hazardous Materials*, *149*(2), 269–274. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.074>
- Khotimchenko, M., Kovalev, V., & Khotimchenko, Y. (2007). Equilibrium studies of sorption of lead(II) ions by different pectin compounds. *Journal of Hazardous Materials*, *149*(3), 693–699. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.030>
- Khotimchenko, M.Y., Kolenchenko, E. A., & Khotimchenko, Y. S. (2008). Zinc-binding activity of different pectin compounds in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *323*(2), 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.013>
- Khotimchenko, Maxim Y., Kolenchenko, E. A., Khotimchenko, Y. S., Khozhaenko, E. V., & Kovalev, V. V. (2010). Cerium binding activity of different pectin compounds in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *77*(1), 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.01.015>
- Koller, M., & Saleh, H. M. (2018). Introductory Chapter: Introducing Heavy Metals. In *Heavy Metals*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74783>
- Kołodźńska, D., Krukowska, J., & Thomas, P. (2017). Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal*, *307*, 353–363. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.088>
- Krishnan, K. A., & Anirudhan, T. . (2003). Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, *29*(2), 147–156. <https://doi.org/10.4314/wsa.v29i2.4849>
- Krishnani, K. K., Meng, X., Christodoulatos, C., & Boddu, V. M. (2008). Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, *153*(3), 1222–1234. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.113>
- Kumar, J., Balomajumder, C., & Mondal, P. (2011). Application of Agro-Based Biomasses for Zinc Removal from Wastewater - A Review. *CLEAN - Soil, Air, Water*, *39*(7), 641–652. <https://doi.org/10.1002/clen.201000100>
- Kumar, K. V., & Porkodi, K. (2006). Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel. *Journal of Hazardous Materials*, *138*(3), 633–635. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.078>
- Kumar, P. S., Vincent, C., Kirthika, K., & Kumar, K. S. (2010). Kinetics and equilibrium studies of Pb<sup>2+</sup> in removal from aqueous solutions by use of nano-silversol-coated activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *27*(2), 339–346. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000200012>
- Kumar, U. (2006). Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific Research and Essay*, *1*(2), 33–37. <https://doi.org/10.5958/j.0974-4487.11.1.001>
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, *118*(1–2), 83–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>
- Kyomugasho, C., Gwala, S., Christiaens, S., Jamsazzadeh Kermani, Z., Van Loey, A. M., Grauwet, T., & Hendrickx, M. E. (2017). Pectin nanostructure influences pectin-cation interactions and in vitro-bioaccessibility of Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> -ions in model systems. *Food Hydrocolloids*, *62*, 299–310. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.07.030>
- Lakshmiopathy, R., & Sarada, N. C. (2016). Metal ion free watermelon ( Citrullus lanatus ) rind as adsorbent for the removal of lead and copper ions from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, *57*(33), 15362–15372. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1072064>
- Langmuir, I. (1916). THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society*, *38*(11), 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S., & Ibrahim, H. S. (2012). Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II)

- and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14(2), 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.029>
- Lata, S., Singh, P. K., & Samadder, S. R. (2015). Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(4), 1461–1478. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0714-9>
- Lee, M.-E., Park, J. H., Chung, J. W., Lee, C.-Y., & Kang, S. (2015). Removal of Pb and Cu ions from aqueous solution by Mn 3 O 4 -coated activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.006>
- Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lu, D., Luo, F., & Shao, W. (2008). Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium , zinc , cobalt and nickel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317, 512–521. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.031>
- Liang, S., Guo, X., Feng, N., & Tian, Q. (2010). Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions by Mg<sup>2+</sup>/K<sup>+</sup> type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 756–762. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.116>
- Liu, C., Ngo, H. H., & Guo, W. (2012). Watermelon Rind: Agro-waste or Superior Biosorbent? *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 167(6), 1699–1715. <https://doi.org/10.1007/s12010-011-9521-7>
- Liu, L., Luo, X.-B., Ding, L., & Luo, S.-L. (2019). Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water. In *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization* (pp. 83–147). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00004-4>
- Liu, S. X. (2014). Physicochemical wastewater treatment processes. In *Food and Agricultural Wastewater Utilization and Treatment* (pp. 45–102). <https://doi.org/10.1002/9781118353967.ch3>
- Lopes, C. B., Lito, P. F., Cardoso, S. P., Pereira, E., Duarte, A. C., & Silva, C. M. (2012). Metal Recovery, Separation and/or Pre-concentration. In *Ion Exchange Technology II* (pp. 237–322). [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4026-6\\_11](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4026-6_11)
- Lucchini, R. G., Aschner, M., Yangho kim, & Šarić, M. (2015). Manganese. In *Handbook on the Toxicology of Metals* (pp. 975–1011). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00045-7>
- Magare, M. E., Sahu, N., Kanade, G. S., Chanotiya, C. S., & Thul, S. T. (2020). An Integrated Process of Value Addition to Citrus Waste and Performance of Fenton Process for Its Conversion to Biogas. *Waste and Biomass Valorization*, 11(1), 165–172. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0385-8>
- Malkoc, E. (2006). Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of Thuja orientalis. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 899–908. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.004>
- Mamma, D., & Christakopoulos, P. (2013). Biotransformation of Citrus By-Products into Value Added Products. *Waste and Biomass Valorization*, 5(4), 529–549. <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9250-y>
- Mata, Y. N., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., & Muñoz, J. A. (2009). Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 150(2–3), 289–301. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.001>
- Mehta, D., Mazumdar, S., & Singh, S. K. (2015). Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 244–265. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.001>
- Metallic, Covalent and Ionic Radii(r). (n.d.). Retrieved from <http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/metallic-radii>
- Michalke, B., & Fernsebner, K. (2014). New insights into manganese toxicity and speciation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 28(2), 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2013.08.005>
- Migahed, F., Abdelrazak, A., & Fawzy, G. (2017). Batch and continuous removal of heavy metals



- from industrial effluents using microbial consortia. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(6), 1169–1180. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1229-3>
- Milani, P. A., Debs, K. B., Labuto, G., & Carrilho, E. N. V. M. (2018). Agricultural solid waste for sorption of metal ions: part I—characterization and use of lettuce roots and sugarcane bagasse for Cu(II), Fe(II), Zn(II), and Mn(II) sorption from aqueous medium. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36), 35895–35905. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1615-0>
- Milićević, S., Vlahović, M., Kragović, M., Martinović, S., Milošević, V., Jovanović, I., & Stojmenović, M. (2020). Removal of Copper from Mining Wastewater Using Natural Raw Material—Comparative Study between the Synthetic and Natural Wastewater Samples. *Minerals*, 10(9), 753. <https://doi.org/10.3390/min10090753>
- Moghadam, M. R., Nasirizadeh, N., Dashti, Z., & Babanezhad, E. (2013). Removal of Fe(II) from aqueous solution using pomegranate peel carbon: equilibrium and kinetic studies. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 19. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-19>
- Mohammed, T. J., & Ibrahim, R. I. (2016). Remediation of Cu(II) from Well Water of Iraq by Using Cortex of Fruits and Agricultural Waste. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41(2), 345–355. <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1848-x>
- Mohnen, D. (2008). Pectin structure and biosynthesis. *Current Opinion in Plant Biology*, 11(3), 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.03.006>
- Negro, V., Ruggeri, B., Fino, D., & Tonini, D. (2017). Life cycle assessment of orange peel waste management. *Resources, Conservation and Recycling*, 127, 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.014>
- Nesic, A. R., Velickovic, S. J., & Antonovic, D. G. (2014). Novel composite films based on amidated pectin for cationic dye adsorption. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 116, 620–626. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.10.031>
- Nešić, A., Ružić, J., Gordić, M., Ostojić, S., Micić, D., & Onjia, A. (2017). Pectin-polyvinylpyrrolidone films: A sustainable approach to the development of biobased packaging materials. *Composites Part B: Engineering*, 110, 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.016>
- Ngabura, M., Hussain, S. A., Ghani, W. A. W. A., Jami, M. S., & Tan, Y. P. (2018). Utilization of renewable durian peels for biosorption of zinc from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2528–2539. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.052>
- Ngah, W. S. W., & Fatinathan, S. (2008). Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. *Chemical Engineering Journal*, 143(1–3), 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.006>
- Niazi, N. K., Murtaza, B., Bibi, I., Shahid, M., White, J. C., Nawaz, M. F., ... Wang, H. (2016). Removal and Recovery of Metals by Biosorbents and Biochars Derived From Biowastes. In *Environmental Materials and Waste* (pp. 149–177). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803837-6.00007-X>
- Njikam, E., & Schiewer, S. (2012). Optimization and kinetic modeling of cadmium desorption from citrus peels : A process for biosorbent regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 213–214, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.084>
- Othman, N., & Asharuddin, S. M. (2013). Cucumis melo Rind as Biosorbent to Remove Fe(II) and Mn(II) from Synthetic Groundwater Solution. *Advanced Materials Research*, 795, 266–271. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.795.266>
- Pathak, P. D., Mandavgane, S. A., & Kulkarni, B. D. (2017). Fruit Peel Waste: Characterization and its Potential Uses. *Current Science*, 113(03), 444. <https://doi.org/10.18520/cs/v113/i03/444-454>
- Patrulea, V., Negrulescu, A., Mincea, M. M., Pitulice, L. D., Spiridon, O. B., & Ostafe, V. (2013). Optimization of the Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solution on Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads. *BioResources*, 8(1). <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1147-1165>
- Pavan, F. A., Lima, I. S., Lima, É. C., Airoldi, C., & Gushikem, Y. (2006). Use of Ponkan mandarin

- peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 527–533. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.025>
- Pavlović, P., Kostić, N., Karadžić, B., & Mitrović, M. (2017). *The Soils of Serbia*. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-8660-7>
- Pehlivan, E., Altun, T., & Parlayici, Ş. (2012). Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chemistry*, 135(4), 2229–2234. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.017>
- Pejić, B. M. (2009). *Uticaj različitih faktora fizičko-hemijskog modifikovanja na strukturu i svojstva vlakana konoplje* (Univerzitet u Beogradu). <https://doi.org/10.2298/BG20090911PEJIC>
- Pérez Marín, A. B., Aguilar, M. I., Ortuño, J. F., Meseguer, V. F., Sáez, J., & Lloréns, M. (2010). Biosorption of Zn(II) by orange waste in batch and packed-bed systems. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(10), 1310–1318. <https://doi.org/10.1002/jctb.2432>
- Petrović, M. S. (2016). *Uklanjanje teških metala iz njihovih vodenih rastvora otpadnom biomasom na bazi kukuruza (Zea mays L.)*. Univerzitet u Beogradu.
- Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S., de Pinto, L. A. A., & Dotto, G. L. (2017). Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (pp. 19–51). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2)
- Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće. , “Službenom listu SRJ”, br. 42/98 i 44/99 i “Sl. glasnik RS”, br. 28/2019 § (2019).
- Qiao, D., Wang, G., Li, X., Wang, S., & Zhao, Y. (2020). Pollution, sources and environmental risk assessment of heavy metals in the surface AMD water, sediments and surface soils around unexploited Rona Cu deposit, Tibet, China. *Chemosphere*, 248, 125988. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125988>
- Rangabhashiyam, S., Jayabalan, R., Rajkumar, M. A., & Balasubramanian, P. (2019). Elimination of Toxic Heavy Metals from Aqueous Systems Using Potential Biosorbents: A Review. In H. Drück, R. G. Pillai, M. G. Tharian, & A. Z. Majeed (Eds.), *Green Buildings and Sustainable Engineering* (pp. 291–311). <https://doi.org/10.1007/978-981-13-1202-1>
- Reddad, Z., Gérente, C., Andrès, Y., & Le Cloirec, P. (2002). Comparison of the fixation of several metal ions onto a low-cost biopolymer. *Water Supply*, 2(5–6), 217–224. <https://doi.org/10.2166/ws.2002.0172>
- Reddad, Zacaria, Gerente, C., Andres, Y., & Le Cloirec, P. (2002a). Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. *Environmental Science & Technology*, 36(9), 2067–2073. <https://doi.org/10.1021/es0102989>
- Reddad, Zacaria, Gerente, C., Andres, Y., & Le Cloirec, P. (2002b). Modeling of Single and Competitive Metal Adsorption onto a Natural Polysaccharide. *Environmental Science & Technology*, 36(10), 2242–2248. <https://doi.org/10.1021/es010237a>
- Reddy, D. H. K., Seshaiha, K., Reddy, A. V. R., & Lee, S. M. (2012). Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified Moringa oleifera leaves powder. *Carbohydrate Polymers*, 88(3), 1077–1086. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.073>
- Rocha, C. G., Zaia, D. A. M., Alfaya, R. V. da S., & Alfaya, A. A. da S. (2009). Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.074>
- Rodríguez-Reinoso, F., & Sepúlveda-Escribano, A. (2001). Porous carbons in adsorption and catalysis. In *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials* (pp. 309–355). <https://doi.org/10.1016/B978-012513910-6/50066-9>
- Röllin, H. B., & Nogueira, C. M. C. A. (2019). Manganese: Environmental Pollution and Health Effects. In *Encyclopedia of Environmental Health* (pp. 229–242). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11530-1>
- Romero-Cano, L. A., García-Rosero, H., Gonzalez-Gutierrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L. A., & Carrasco-Marín, F. (2017). Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 162, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.032>

- Ronda, A., Martín-Lara, M. A., Dionisio, E., Blázquez, G., & Calero, M. (2013). Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(3), 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.12.019>
- Rwiza, M. J., Oh, S.-Y., Kim, K.-W., & Kim, S. D. (2018). Comparative sorption isotherms and removal studies for Pb(II) by physical and thermochemical modification of low-cost agro-wastes from Tanzania. *Chemosphere*, 195, 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.043>
- Saeed, A., Akhter, M., & Iqbql, M. (2005). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*, 45(1), 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.004>
- Salmani Nodoushan, M. H., Parvizi, Z., Mirzai Nodoushan, F., & Ghaneian, M. T. (2017). Adsorption of Arsenite from Aqueous Solutions Using Granola Modified Lemon Peel. *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*, 4(1), 11667–11667. <https://doi.org/10.5812/ajehe.11667>
- Satari, B., & Karimi, K. (2018). Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. *Resources, Conservation and Recycling*, 129, 153–167. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.032>
- Schiewer, S., & Patil, S. B. (2008). Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology*, 99(6), 1896–1903. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.060>
- Senthil Kumar, P., SathyaSelvaBala, V., Ramakrishnan, K., Vijayalakshmi, P., & Sivanesan, S. (2010). Kinetics and adsorption equilibrium in the system aqueous solution of copper ions—granulated activated carbon. *Russian Chemical Bulletin*, 59(10), 1859–1864. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0325-7>
- SenthilKumar, P., Ramalingam, S., Sathyaselvabala, V., Kirupha, S. D., & Sivanesan, S. (2011). Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*, 266(1–3), 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.003>
- Sharma, R., Sapna, Dhillon, A., & Kumar, D. (2018). Biosorbents from Agricultural By-products: Updates After 2000s. In *Bio- and Nanosorbents from Natural Resources* (pp. 1–20). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-68708-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-68708-7_1)
- Sharma, S., & Bhattacharya, A. (2017). Drinking water contamination and treatment techniques. *Applied Water Science*, 7(3), 1043–1067. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0455-7>
- Siles, J. A., Vargas, F., Gutiérrez, M. C., Chica, A. F., & Martín, M. A. (2016). Integral valorisation of waste orange peel using combustion, biomethanisation and co-composting technologies. *Bioresource Technology*, 211, 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.056>
- Singh, N. B., Nagpal, G., Agrawal, S., & Rachna. (2018). Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>
- Singh, S., Wasewar, K. L., & Kansal, S. K. (2020). Low-cost adsorbents for removal of inorganic impurities from wastewater. In *Inorganic Pollutants in Water* (pp. 173–203). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00010-X>
- Singha, B., & Das, S. K. (2013). Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 107, 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.01.060>
- Službeni list SFRJ broj 15. *Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka i metodama fizičkih, hemijskih i mikrobioloških analiza stočne hrane.*, (1987).
- Speight, J. G. (2020). Remediation technologies. In *Natural Water Remediation* (pp. 263–303). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803810-9.00008-5>
- Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Mishra, I. M. (2008). Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2–3), 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.048>
- SRPS EN ISO 16948. *Čvrsta biogoriva — Određivanje ukupnog sadržaja ugljenika, vodonika i*

azota. , (2016).

- Stankovic, V., Bozic, D., Gorgievski, M., & Bogdanovic, G. (2009). Heavy metal ions adsorption from mine waters by sawdust. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 15(4), 237–249. <https://doi.org/10.2298/CICEQ0904237S>
- Sulyman, M., Namiesnik, J., & Gierak, A. (2017). Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(2), 479–510. <https://doi.org/10.15244/pjoes/66769>
- Sun, J., Ji, Y., Cai, F., & Li, J. (2012). *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention* (S. K. Sharma & R. Sanghi, Eds.). <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4204-8>
- Tang, W. W., Zeng, G. M., Gong, J. L., Liang, J., Xu, P., Zhang, C., & Huang, B. Bin. (2014). Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of the Total Environment*, 468–469, 1014–1027. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.044>
- Taşar, Ş., Kaya, F., & Özer, A. (2014). Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1018–1026. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.015>
- Tasaso, P. (2014). Adsorption of Copper Using Pomelo Peel and Depectinated Pomelo Peel. *Journal of Clean Energy Technologies*, 154–157. <https://doi.org/10.7763/JOCET.2014.V2.112>
- Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., & Vlaev, L. T. (2015). Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese ( II ) ions from aqueous solutions by white rice husk ash. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 938–947. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.015>
- Teng, H., Yeh, T.-S., & Hsu, L.-Y. (1998). Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon*, 36(9), 1387–1395. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00127-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00127-4)
- Thevannan, A., Mungroo, R., & Niu, C. H. (2010). Biosorption of nickel with barley straw. *Bioresource Technology*, 101(6), 1776–1780. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.035>
- Thirumavalavan, M., Lai, Y.-L., Lin, L.-C., & Lee, J.-F. (2010). Cellulose-Based Native and Surface Modified Fruit Peels for the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution: Langmuir Adsorption Isotherms. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(3), 1186–1192. <https://doi.org/10.1021/jc900585t>
- Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., & Khosravi, A. (2013). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.11.001>
- Tovar, C. T., Ortiz, A. V., Correa, D. A., Gómez, N., & Amor, M. O. (2018). Lead (II) Remotion in Solution Using Lemon Peel (Citrus limonum) Modified with Citric Acid. *International Journal of Engineering and Technology*, 10(1), 117–122. <https://doi.org/10.21817/ijet/2018/v10i1/181001046>
- Tran, H. N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H.-P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Tuhy, Ł., Samoraj, M., Witkowska, Z., Rusek, P., & Chojnacka, K. (2015). Conversion of spent mushroom substrate into micronutrient fertilizer via biosorption in a pilot plant. *Ecological Engineering*, 84, 370–374. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.09.032>
- Tyagi, A., Tyagi, A., Mir, Z. A., Ali, S., & Chaudhary, J. (2020). Nano-materials for Wastewater Treatment. In *Modern Age Waste Water Problems* (pp. 47–67). [https://doi.org/10.1007/978-3-030-08283-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-08283-3_3)
- V.K. Gupta, & Imran, A. (2013). *Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling*. Newnes.
- Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019a). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>

- Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019b). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, *290*, 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>
- Ventura, I., Jammal, J., & Bianco-Peled, H. (2013). Insights into the nanostructure of low-methoxyl pectin–calcium gels. *Carbohydrate Polymers*, *97*(2), 650–658. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.055>
- Ververis, C., Georghiou, K., Danielidis, D., Hatzinikolaou, D. G., Santas, P., Santas, R., & Corleti, V. (2007). Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements. *Bioresource Technology*, *98*(2), 296–301. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.01.007>
- Vilardi, G., Di Palma, L., & Verdone, N. (2018). Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: Equilibrium modeling by non-linear models. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *26*(3), 455–464. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.06.026>
- Villacañas, F., Pereira, M. F. R., Órfão, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, *293*(1), 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.032>
- Volesky, B. (1990). *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press.
- Wang, L. K., Vaccari, D. A., Li, Y., & Shammam, N. K. (2005). Chemical Precipitation. In *Physicochemical Treatment Processes* (pp. 141–197). <https://doi.org/10.1385/1-59259-820-x:141>
- Wayne Dixon, D. (2008). *Characterization of Commercial Pectin Preparations by Spectroscopic and Chromatographic Techniques. Recommended Citation*. Retrieved from <https://dc.etsu.edu/etd/1910>
- Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, *20*(2), 228–238. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>
- Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., & Schulin, R. (2005). Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites. *Environmental Science & Technology*, *39*(12), 4606–4613. <https://doi.org/10.1021/es048482s>
- Wu, C., Kuo, C., & Guan, S. (2015). Adsorption Kinetics of Lead and Zinc Ions by Coffee Residues. *Polish Journal of Environmental Studies*, *24*(2), 761–767. <https://doi.org/10.15244/pjoes/31222>
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*, *2011*, 1–20. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
- Xu, J., Cao, Z., Zhang, Y., Yuan, Z., Lou, Z., Xu, X., & Wang, X. (2018). A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. *Chemosphere*, *195*, 351–364. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.061>
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *46*, 218–235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- Yao, Z.-Y., Qi, J.-H., & Wang, L.-H. (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, *174*(1–3), 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.027>
- Zema, D. A., Calabrò, P. S., Folino, A., Tamburino, V., Zappia, G., & Zimbone, S. M. (2018). Valorisation of citrus processing waste : A review. *Waste Management*, *80*, 252–273. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.024>
- Zhang, Y., Zhao, J., Jiang, Z., Shan, D., & Lu, Y. (2014). Biosorption of Fe(II) and Mn(II) Ions from Aqueous Solution by Rice Husk Ash. *BioMed Research International*, *2014*, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2014/973095>
- Zheng, J.-C., Feng, H.-M., Lam, M. H.-W., Lam, P. K.-S., Ding, Y.-W., & Yu, H.-Q. (2009). Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent

- material. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 780–785.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.078>
- Zhou, Q., Yang, N., Li, Y., Ren, B., Ding, X., Bian, H., & Yao, X. (2020). Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. *Global Ecology and Conservation*, 22, e00925. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00925>
- Zhu, C.-S., Wang, L.-P., & Chen, W. (2009). Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 739–746.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.085>
- Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z., & Shi, J. (2006). Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 279(1–3), 238–246.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.01.008>
- Zueva, S. B. (2018). Current legislation and methods of treatment of wastewater coming from waste electrical and electronic equipment processing. In *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling* (pp. 213–240). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00009-3>

## BIOGRAFIJA AUTORA

### Sladana Meseldžija

Rođena je 13.04.1980. godine u Beogradu, Republika Srbija, gde je završila osnovnu školu i XII beogradsku gimnaziju. Školske 1999/2000. godine je upisala osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu na kome je diplomirala 2010. godine.

Zvanje master fizikohemičar stekla je 2012. godine odbranom master rada pod naslovom: „Termička stabilnost i mehanizam karakterizacije amorfnе legure Fe<sub>73,5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7</sub>“ na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.

Školske 2012/2013. godine je upisala doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, sa periodom mirovanja školske 2013/2014. godine.

Od 1. februara 2011. godine do danas zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju u Laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje (Lab. 060) kao istraživač saradnik. Učestvovala je na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom: „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja“, evidencioni broj projekta III43009, čiji je rukovodilac dr. Antonije Onjia, naučni savetnik.

Naučno-istraživački rad autora pripada oblasti zaštite životne sredine. U toku svog dosadašnjeg rada, objavila je jedan rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), dva rada u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), jedan rada u međunarodnom časopisu (M23), dva rada u vodećem časopisu od nacionalnog značaja (M52), četiri saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33), sedam saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34) i jedno saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M63).

Prilog 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а : Слађана Меселција

број индекса: 2012/0310

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**Уклањање јона тешких метала из водених раствора коришћењем отпадне коре лимуна**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



Prilog 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Слађана Меселција

Број индекса: 2012/0310

Студијски програм: докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада: Уклањање јона тешких метала из водених раствора коришћењем отпадне коре лимуна

Ментори:

др Никола Вукелић, редовни професор, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Александра Нешић, научни сарадник, Институт за нуклеарне науке „Винча“-Институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитет у Београду

Потписани/а: Слађана Меселција

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**Уклањање јона тешких метала из водених раствора коришћењем отпадне коре лимуна**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.