SORBCIONA SVOJSTVA LJUSKI JAJA U PROCESU ELIMINISANJA OLOVA I KADMIJUMA IZ SLATKE VODE

By Samia Ahmed Elbahi

WORD COUNT 35307 TIME SUBMITTED 21-NOV-2018 01:35PM
PAPER ID 42151529

UNIVERZITET SINGIDUNUM BEOGRAD

FAKULTET ZA PRIMENJENU EKOLOGIJU

FUTURA

Samia Ahmed Elbahi

SORBCIONA SVOJSTVA LJUSKI JAJA U PROCESU ELIMINISANJA OLOVA I KADMIJUMA IZ SLATKE VODE

– Doktorska Disertacija –

Beograd, 2018.

Univerzitet Singidunum
FUTURA
Fakultet za primenjenu ekologiju

Samia Ahmed Elbahi

SORBCIONA SVOJSTVA LJUSKI JAJA U PROCESU ELIMINISANJA OLOVA I KADMIJUMA IZ SLATKE VODE

– Doktorska Disertacija –

Beograd, 2018.

Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije

Mentor :

Prof.dr. Gordana Dražić, redovni profesor, Fakultet za primenjenu ekologiju Futura, Univerzitet Singidunum, Beograd.

Članovi Komisije:

***Prof. dr. Drgan M. Marković*,** redovni profesor, Fakultet za primenjenu ekologiju Futura, Univerzitet Singidunum, Beograd.

Dr. Ana Ivanović, viši naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu, Naučna ustanova, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja.

DATUM JAVNE ODBRANE DOKTORSKE DISERTACIJE:_____

SINGIDUNUM UNIVERSITY BELGRADE

FACULTY OF APPLIED ECOLOGY FUTURA

Samia Ahmed Elbahi

SORBCION FEATURES SHEET EYES IN THE PROCESS OF ELIMINATION LEAD AND CADMIUM FROM FRESH WATER

– PhD THESIS –

Belgrade, 2018.

Zahvalnica

****

Posebnu zahvalnost za izradu ove doktorske disertacije dugujem mentoru

Prof. dr Gordana Dražić, *za vođstvo, usmeravanje i koordinaciju teze.*

Zahvaljujem ***Doc. dr Mesud Adžemović i Dejanu Marković msc*** *za dobar prijem u toku studijskog perioda.*

Takođe, zahvaljujem se i ***dr Ani Ivanović-Šašič*** *na pruženom strpljenju i pomoći tokom izrade rada.*

Zahvaljujem se svojoj porodici, mom suprugu ***(Mahmoudu)*** *i deci:****Arefu, Hebi, Salehu i Ahmedu,*** *na bezrezervnoj podršci koju su mi pružili tokom celokupnog školovanja i koja mi je u mnogome olakšala završetak doktorske disertacije.*

REZIME:

Radna tema ove doktorske disertacija je ispitivanje mogućnosti korišćenja otpadne biomase, u vidu sinterovane ljuske jajeta za adsorpciju jona metala olova Pb(II) i kadmijuma Cd(II) iz vodenih rastvora.

U ovom radu izvršena su brojna testiranja i sprovedeni su različiti adsorpcioni eksperimenti:

- Pripremljena je ljuska jajeta kao efektivnog i jeftinog adsorbenta za uklanjanje jona olova i kadmijuma iz vodenih rastvora, žarenjem prethodno očišćene i usitnjene ljuske kokošijih jaja, na 900°C.
- Proučavani su eksperimentalni uslovi pri kojima se odigrava adsorpcioni process i definisani su optimalni uslovi, pri kojima je količina adsorbovanih jona metala najviša. Optimalne uslove čine: polazna koncetracija jona teških metala od 5 mg/L, kiselost rastvora podešena na pH=6, masa primenjenog biosorbenta 4 mg/L, vreme kontakta – 60 min i temperatura pri kojoj se izvodi adsorpcija - 40°C.
- Kinetička studija ispitanog adsorpcionog procesa pokazala je mogućnost korišćenja ljuske jajeta kao prirodnog adsorbensa, koji je visoko efikasan u procesu uklanjanja jona olova i kadmijuma iz vodenih rastvora.
- Rezultati su ukazali da je mogućaponovna upotreba ljuske jajeta u drugom (narednom) adsorpcionom procesu; rezultati termodinamičih studija pokazali suna osnovu visoke vrednosti standardne entalpije (ΔH^0), da se radi o fizičkom tipu adsorpcije.
- Eksperimentalni rezultati upućuju na visok intenzitet adsorpcije i stepen interakcije izmeđuadsorbata (jona olova i kadmijuma) i biosorbenta (ljuske jajeta) tokom adsorpcionog procesa, što je utvrđeno primenom Langmirovog i Frondlihovog adsorpiconog modela. U ispitivanom adsorpiconom sistemu, Langmirov model bolje opisuje dobijene eksperimentalne rezultate.

Ključne reči: adsorpcija, ljuska jajeta, joni Cd^{2+}, joni Pb^{2+}.

ABSTRACT

The working theme of this Ph D thesis is to examine the possibility of using lower biomass wastes presented in powdered sintered egg shells for the Adsorption of lead metal Pb (II) and cadmium Cd (II) from aqueous solutions.

In this paper, numerous tests and experiments were conducted:

- Egg shell is prepared as an effective low-cost adsorbent for the removal of lead and cadmium ions by changing the natural shell of the egg shell into the sintered so as to increase the chance of Adsorption through its combustion in the oven at 900°C.
- Some factors are determined and the parameters are improved as well as the optimal conditions affecting the efficiency of the main Adsorption process (temperature = 40°C, grade pH = 6, connection time = 60 minutes, dose of egg shell = 4 mg/L). The highest percentage of Adsorption was found in solutions containing the lowest initial concentration of 5mg/L ions of metal used in the study.
- Adsorption process kinetics study showed the possibility of using egg shell as a natural adsorbent, and this has had a high effectiveness in eliminating ions of lead and cadmium.
- The results indicated that it is possible to reuse the egg shell in another Adsorption process where the results for thermodynamic experiments showed that the type of Adsorption is physical through the achievement of the enthalpy value (ΔH^0).
- The results recorded the degree of coherence and the strong connection between adsorbed substances (ions of lead and cadmium) and adsorbent materials (egg shell) during the Adsorption process through graphical representation and computation of the isothermal constants (Langmuir and Freundlich). The Langmuir isothermwas considered an appropriate model in this study, which explained the intensity of the relationship and the coherence between the lead and cadmium ions.

Key words: Adsorption, egg shell, Cd (II), Pb (II).

SADRŽAJ

UVOD 1

1 TEORIJSKI DEO 5

1.1 Zagađenje Voda 5

1.2 Prisustvo teških metala u životnoj sredini 7

1.3 Distribucija i toksičnost teških metala 8

1.3.1 Distribucija i toksičnost olova u životnoj sredini 8

1.3.2 Distribucija i toksičnost kadmijuma u životnoj sredini 10

1.4 Dozvoljene koncentracije teških metala u vodama 12

1.5 Metode uklanjanja teških metala iz vodenih rastvora 13

1.6 Bioremedijacija 17

1.7 Proces biosorpcije i adsorpcija 19

1.7.1 Koncept adsorpcije 20

1.7.2 Adsorpcioni kapacitet 21

1.7.3 Mehanizam adsorpcije 21

1.7.4 Tipovi adsorpcije 23

1.7.5 Karakteristike od kojih zavisi mehanizam biosorpcije 28

1.7.6 Uticaj jonske sile vodenog rastvora na adsorpciju 30

1.8 Adsorpciona kinetika 31

1.8.1 Kinetički i difuzioni modeli adsorpcije 33

1.9 Termodinamika adsorpcije 35

1.9.1 Adsorpcione izoterme i procena ljuske jajeta kao biosorbenta 36

1.10 Adsorbenti na bazi biomaterijala 40

1.10.1 Važne karakteristike biomase u službi biosorbenta 39

1.10.2 Prednosti i nedostaci biosorpcije 40

1.10.3 Ekonomska strana biosorpcionih tehnologija 41

2 PREDMET ISTRAŽIVANJA 44

2.1 Ljuska jajeta 45

2.2 Pregled literature o adsorpciji jona teških metala uz upotrebu praha ljuske jajeta kao biosorbenta 48

3 CILJ DOKTORSKE DISERTACIJE ..... **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

4 HIPOTETIČKI OKVIR 50

5 MATERIJAL I METODE 51

5.1 Materijali, način pripremeeksperimenata i metode 54

5.1.1 Priprema materijala i rastvora 56

5.1.2 Metode 59

5.2 Statistička analiza 59

5.3 Priprema rastvora za kalibraciju 59

5.3.1 Konstruisanjekalibracione krive 60

5.3.2 Pouzdanost rezultata 60
5.3.3 Određivanje mase adsorbentai vremena potrebnog za uspostavljanje ravnoteže 60
5.4 Uticaj ostalih faktora na adsorpcioni proces 61
5.4.1 Određivanjekoličine adsorbovane supstance (q_e) 61
5.4.2 Određivanjeefikasnosti uklanjanja jona metala (E,%) 60
5.5 Određivanje kinetik eispitanog adsorpcionog procesa 62
5.6 Termodinamika adsorpcije 66
5.6.1 Adsorpcione izoterme 67
6 REZULTATI I DISKUSIJA 70
6.1 Određivanje količine adsorbovanih jona metalaq_e (mg/g) u zavisnosti od faktora adsorpcionog procesa 70
6.1.1 Uticaj pH vrednosti rastvora na količinu adsorbovane supstance 68
6.1.2 Uticaj temperature količinu adsorbovanih jona olova i kadmijuma 70
6.1.3 Uticaj mase sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta na količinu adsorbovanih jona olova i kadmijuma 71
6.1.4 Uticaj polazne koncentracije jona kadmijuma i olova na količinu adsorbovanih metala 73
6.1.5 Uticaj vremena kontakta na količinu adsorbovanih jona olova i kadmijuma 77
6.2 Merenje efikasnosti adsorpcionog procesa –E% 78
6.2.1 Uticaj pH vrednosti na efikasnost adsorpcionog procesa 78
6.2.2 Uticaj polazne koncentracije metala i mase biosorbenta na efikasnost adsorpcionog procesa .....
6.2.3 Uticaj vremena kontaktana efikasnosti adsorpcije 83
6.2.4 Uticaj temperature na efikasnost adsorpcije 84
6.3 Odredjivanje Gibs-ove slobodne energije 87
6.4 Studije o adsorpcionoj kinetici 89
6.5 Određivanje adsorpcionih izotermi i procena efikasnosti ljuske jajeta kao biosorbenta 98
6.5.1 Langmirov adsorpcioni model 98
6.5.2 Frojndlihova izoterma: 98
7 ZAKLJUČCI I PREPORUKE ZA NAREDNA ISTRAŽIVANJA 101
7.1 Zaključna razmatranja 101
7.2 Preporuke za naredna istraživanja 103
8 LITERATURA 106
9 BIOGRAFIJA 123
10 PUBLIKOVANI RADOVI 124
11 APENDIX 125

Indeks tabela

Tabela 1. Maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala u vodama, prema preproukama Svetske zdravstvene organizacije 12

Tabela 2. Poređenje metoda za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora i otpadnih voda. 16

Tabela 3. Osnovne fizičke i hemijske karakteristike adsorpcije (Aksu, 2008), (Lazarević, 2012) 27

Tabela 4. Funkcionalne grupe prisutne na površini biosorbenta(Talaro and Talaro; 2002). 28

Tabela 5. Kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (Aksu et al., 2008; Lazarević , 2012). 35

Tabela 6. Adsorpcione izoterme 37

Tabela 7. Linearni i nelinearni oblici jednačina za modele adsorpcije (Langmuir and Freundlich) 36

Tabela 8. Hemijske komponente ljuske jajeta (Arunlertaree et al., 2007) 46

Tabela 9. prikazuje molekulske težine za jedinjenja $Pb(NO_3)2i$ $(CdCl_2.H_2O)$ 58

Tabela 10. Vrednosti koeficijenta ravnoteže RL i tip izoterme (Ruthven, 1984). 68

Tabela 11. Linearni i nelinearni oblici jednačina iz Frojndlihovog i Langmirovog modela adsorpcija. 69

Tabela 12. Uticaj pHvrednosti rastvora na količinuadsorpcije jona Pb^{+2} i Cd^{+2} na površini sinterovaneljuske jajeta. 69

Tabela 13. Uticaj temperature na količinu adsorbovanih jona jona Pb^{+2} i Cd^{+2} na površini sinterovaneljuske jajeta. 70

Tabela 14. Uticaj koncentracije mase ljuske jajeta količinu adsorbovanih jona Pb^{+2} i Cd^{+2} 72

Tabela 15. Uticaj početne koncentracije jona kadmijuma i olova na količinu adsorbovanih metala na površini sinterovane ljuske jajeta. 74

Tabela 16. Uticaj vremena kontkta na količinu adsorbovanih jona metala Pb^{+2} i Cd^{+2} na površini sinterovane ljuske jajeta. 77

Tabela 17. Uticaj stepena pH na efikasnost adsorpcije jona metala Pb +2 i Cd +2 na površini sinterovane ljuske jajeta. 79

Tabela 18. Uticaj početne koncentracije metala i mase biosorbenta na efikasnosti adsorpcijejona Pb^{+2} i Cd^{+2} na površinisinterovane ljuske jajeta..... 81
Tabela 19. Uticaj vremena kontaktana efikasnost adsorpcijejona Pb^{+2} i Cd^{+2}. 83
Tabela 20. Uticaj temperature na efikasnosti adsorpcijejona Pb^{+2} i Cd^{+2}, pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta. 85
Tabela 21. Vrednosti konstante ravnoteže i termodinamičkih parametara za adsorpcioni proces uklanjanja jona Pb^{+2} i Cd^{+2} pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta. 89
Tabela 22. Poređenje između konstanti brzine i kinetike adsorpcija jona olova i kadmijuma na sinterovanoj ljusci jajeta kao biosorbentu (model prvog i drugog reda). 91
Tabela 23. Način računanja konstanti i parametara Langmirovog i Frojndlihovog adsorpcionog modela (Elliot and Huan, 1981)..... 99
Tabela 24. Parametri Langmirovog i Frojndlihovog adsorpcionog modela za adsorpciju jona olova i kadmijuma na sinterovanoj ljusci jajeta 99

Indeks slika

Slika1. Distribucija jonskih vrsta olova u vodenim rastvorima u zavisnosti od pH vrednosti (Smičiklas, 2007). 9

Slika 2. Distribucija jonskih vrsta kadmijuma, u zavisnosti od pH sredine (Smičiklas, 2007)…….……10

Slika 3. Različiti adsorpcioni mehanizmi zastupljeni prilikom adsorpcije jona metala na biosorbentu (Goyal et al., 2008). 23

Slika 4. Shematski procesa biosorpcije iz rastvora jona teških metala (Me+) (Monge-Amaya et al., 2015). 24

Slika 5. Zavisnost količine adsorbovanse supstance u procesu fizisorpcije od temperature

…..24

Slika 6. Zavisnost količine adsorbovanse supstance u procesu hemisorpcije od temperature…..……..25

Slika 7. Kinetičke faze adsorbata tokom adsorpcije (Šljivić-Ivanović, 2012)……32

Slika 8. Uticaj parametra Frojndlihove jednačine - gustine adsorpcije (n) na izgled adsorpcione izoterme..……39

Slika 9. Histogramski prikaz broja publikacija po godini za period od 1971- 2014, od čiji je predmet izučavanja efikasnost ljuske jajeta u uklanjanju jona teških metala iz vodenih rastvora koji (izvorna verzija je izmenjena sa dopuštenjem izdavača Elsevier (Baláž, 2014). 46

Slika 10. Slika sinterovane ljuske jajeta dobijena skenirajućom elektronskom mikroskopijom (Carvalho, 2011). 47

Slika 11. Šematski prikaz metodologije studije i eksperimenata za korišćenje sinterovane ljuske jajeta u uklanjanju jona olova i kadmijuma iz vode. 53

Slika 12. Atomski apsorpcioni spektofotometare- ITEM No.19102.12 HiTAchi 56

Slika 13. Ljuska jajeta, tretirana na na različitim temperaturama a) 100°C, tokom24h 57

Slika 14. Šematski prikaz uticaj promenjivihfaktora adsorpcionog sistema na količinu adsorbovanih jona teškog metala (qe),odnosno efikasnost adsorpcije (E%)..... 61

Slika 15. Uticaj pH vrednosti polaznog rastvora na količinu adsorbovanih jona kadmijuma i olova na površini sinterovaneljuske jajeta..... 69

Slika 16. Uticaj temperature na količinu adsorpbovanih jona Pb (II) i Cd (II) na površini sinterovaneljuske jajeta..... 71
Slika 17. Uticaj mase ljuske jajeta kao biosorbenta na količinu adsorbovanih jona olova i kadmijuma. 73
Slika 18. Uticaj početne koncentracije jona kadmijuma i olova na količinu adsorbovanih metala na površini sinterovane ljuske jajeta. 74
Slika 19. Uticaj vremena kontkta na količinu adsorbovanih jona metala Pb^{+2} i Cd^{+2} pri upotrebi ljuske jajeta kao biosorbenta. 78
Slika 20. Uticaj pH na efikasnost adsorpcije jona metala Pb^{+2} pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta. 80
Slika 21. Uticaj stepena pH na na efikasnost adsorpcije jona metala Cd^{+2} pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta. 80
Slika 22. Uticaj početne koncentracije metala i mase ljuske jajeta na efikasnosti adsorpcije jona Pb+2 pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta. 82
Slika 23. Uticaj početne koncentracije metala i mase ljuske jajeta na efikasnosti adsorpcije jona Cd+2, pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta. 83
Slika 24. Uticaj vremena kontaktana efikasnosti adsorpcijejona Pb^{+2} i Cd^{+2}, pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta. 84
Slika 25. Uticaj temperature na efikasnosti adsorpcije jona Pb^{+2}, pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta. 86
Slika 26. Uticaj temperature na efikasnosti adsorpcije jona Cd^{+2}, pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta. 86
Slika 27. Promena slobodne Gibsove energije za adsorpcioni proces olova na sinterovanoj ljusci jajeta kao biosorbentu. 88
Slika 28. Promena slobodne Gibsove energije za adsorpcioni proces kadmijuma na sinterovanoj ljusci jajeta kao biosorbentu. 89
Slika 29. Linearni modeli pseudo-prvog reda prikazani kroz kriveA, B, C, D, E za adsorpciju jona olova, na t = 20, 25, 30, 40, 50ºC..... 92
Slika 30. Linearni modeli pseudo-drugog reda prikazani kroz krive A, B, C, D, E za adsorpciju jona olova, na t = 20, 25, 30, 40, 50 ºC..... 93
Slika 31. Linearni modeli pseudo-prvog reda prikazani kroz krive A, B, C, D, E za adsorpciju jona kadmijuma, na t = 20, 25, 30, 40, 50 ºC. 96

Slika 32. Linearni modeli pseudo-drugog reda prikazani kroz krive A, B, C, D, E za adsorpciju jona olova, na t = 20, 25, 30, 40, 50 ºC..... 97
Slika 33. Adsorpciona izoterma jona olova na sinterovanoj ljusci jajeta kao biosorbentu, zajedno sa prikazanim linearnim oblicimaFrojndlihovog i Langmirovogadsorpcionog modela. 98
Slika 34. Adsorpciona izoterma jona kadmijuma na sinterovanoj ljusci jajeta kao biosorbentu, zajedno sa prikazanim linearnim oblicima Frojndlihovog i Langmirovog adsorpcionog modela..... 99

UVOD

Intenzivni tehnološki i industrijski razvoj doveo je do prekomerne eksploatacije vodnih resursa i povećanja stepena zagađenja površinskih i podzemnih vodenih površina. Usled povećane eksploatacije i prerade ruda, opterećenost vodenih tokova toksičnim metalima (Cd, Mn, Cu, Cu Pb, Ni, Co, Cr) postao je vodeći ekološki problem, kojem dodatno doprinosi i neefikasnost ili neprimenjivost metod tretmana industrijskih efluenata. Usled navedenog, prirodni recipijenti često postaju mesta za direktno skladištenje industrijskogtečnog otpada, koji, pored toksičnih metala sadrži i druge opasne materije. Zbog visoke rastvorljivosti toksičnih metala njihov uticaj na vodene organizme i kvalitet rečnih voda je izuzetno nepovoljan.Dodatnuzabrinustost, pored akumulacije toksičnih metala u životnoj sredini, predstavlja i problem njihove toksičnosti i sposobnosti bioakumulacije u živim bićima, što u prvim fazama često prolazi bez vidljivih znakova. Navedeni toksični metali imaju direktan uticaj na ljude i životinje, dok se njihov indirektanuticaj ostvaruje putem lanca ishrane (Albanis et al., 2000; Vijayaraghavan et al., 2004).

Usled izuzetno nepovoljnog dejstva toksičnih metala na životnu sredinu, njihov monitoring, metode uklanjanja iz otpadnih ili prirodnih voda, kao i pronalaženje načina za ublažavanje štete usled njihovog prisustva u životnoj sredini postale su teme koje privlače sve vise pažnje. Razvijen je određeni broj atraktivnih tehnologija koje se primenjuju prilikom procesa uklanjanja toksični metala iz otpadnih industrijskih voda. Ove tehnologijeobuhvataju hemijsku precipitaciju, filtraciju, povratnu osmozu, jonsku izmenu, procese oksido-redukcije i sl. Međutim, glavni nedostatak ovakvih, tradicionalnih metoda predstavlja stvaranje velikih količina sekundarnog otpada, npr. stvaranje mulja nakon procesa precipitacije (Barakat, 2011). Kako je za primenu navedenih procesa prerade i tretmana otpadnih voda potrebno veliko kapitalno investiranje, navedene metode nisu u širokoj upoterbi.

Sa druge strane, mnogobrojne naučne studije ukazuju na visoko primenjive tehnologije koje se baziraju na upotrebi poljoprivrednog otpada kao adsorbenata. Njigovom primenom, moguće je efikasno uklanjanje sadržaja toskičnih metala iz vodenih rastvora, uključujući i industrijski tečni otpad (Nakajima and Sakaguchi, 1993).

Takođe, velika pažnja je usmerena i na proučavanje tehnoloških procesa koji bi doveli do smanjenja količine otpadnih voda, kao i metoda za njihovo prečišćavanje i tretman.Jedanod primera ekonomičih metoda za uklanjanje jona toksičnih metala, poput bakra, hroma, olova i kadmijuma, bazirana je na upotrebi lako dostupnog otpada iz domaćinstva, što ovaj proces čini veoma održivim. Upotreba biološkog ili organskog otpada, koji je moguće primeniti u svom osnovnom obliku ili ga delimično modifikovati određenim fizičko-hemijskim procesima, predstavlja jednu od najaktuelnijih i najvažnijih alternativnih metoda za uklanjanje jona toksičnih metala. Adsorpcioni tretaman opadnih voda opterećenih toskičnim metalima putem biootpada, ukoliko i ne dovede do potpunog oslobađanju od zagađivača, ipak efikasno doprinosi smanjenju njihove količine i čini industrijske otpadne vode manje opasnim i toksičnim za životnu sredinu (Dang et al., 2009).

Usled navedenog, proces biološke adsorpcije predstavlja jedan od najefikasnijih pristupa, sa nizom prednosti koje se ogledaju u: upotrebi bioloških otpadnih materijala, koji poseduju visoku sposobnost adsorpcije, a sami materijali su dostupni i jeftini, što doprinosi njihovoj lakoći korišćenja. Navedeni materijali biološkog porekla, mogu predstavljati otpad u domaćinstvu ili poljoprivredi (npr. ljuska jajeta, kora banane, kora bundeve, kora nara, pirinčane ljuske, pepeo od drveta Nim, narandžina kora, ljuska kokosa, listovi čaja ili mikroorganizmi poput bakterija, algi i gljivica, itd). Njihova velika prednost ogleda se u tome što nisu štetni za životnu sredinu, ne dovode do sekundarnog zagađenje, te su bezbedni za upotrebu.Biološki otpad iz domaćinstva predstavlja material koji može da se koristi u prečišćavanju otpadnih voda, jer su u strukuri biljnog materijala prisutne funckionalne grupe za koje se zna da ostvaruju interakciju sa jonima toksičnih metala. To su pre svega grupe koje sadrže azot i sumpor, kao i kiseonične funkiconalne grupe, npr. karboksilna grupa. Adsorpciona sposobnost ovakvih materijala se najčešće zasniva na elektrostatičkoj interakciji između površine biosorbenta i toksičnog metala, ali su mogući i drugi vidovi interakcije, npr. koordinaciono vezivanje katjona, precipitacija na površini adsorbensa i sl.(Cordeiro, 2015).

Naučne studije ukazuju da sama ljuska jajeta može da vezuje različite jone metala iz vodenih rastvora (Ishikawa et al., 2003). Ljuska jajetaje biomaterijal koji ima veliki potencijal u procesu uklanjanja jona teških metala iz vodenog rastvora, jer je

industrijski i otpad iz domaćinstva, restorana i hotela - lako dostupna. Pored toga, ljuska jajeta u vodenim suspenzijama ima negativno naelektrisanje, što omogućava elektrostatičku interakciju sa katjonima i njihovo uklanjanje iz vodene sredine. Literaturni podaci ukazuju da pored niza ispitanih adsorbenata, u cilju uklanjanja teških metala adsorpcionim putem, ljuska jajeta pokazuje najbolja adsorpciona svojstva (Rathnakumar et al., 2009). Pored niskih troškova primene ovog materijala, prednost se ogleda i u tome što je sam material u skladu sa životnom sredinom, njegovom primenom ne proizvodi se hemijski mulj, tene postoji sekundarno zagađenje; material je lak za rad i korišćenje u poređenju sa drugim metodama (Rathnakumar et al., 2009). Tsai i grupa istratraživača (Tsai et al., 2006) su utvrdili da je moguć proces uklanjanja jona teških metala iz kanalizacionih voda putem adsorpcije na ljuski kokošijeg jajeta. U adsorpcionom procesu uklanjanja toksičnih metala na ljusci jajeta, kalcijum-karbonatu je pripisano svojstvo aktivne komponente, na kojoj se vrši interakcija sa adsorbatom.

Istraživanje ljuske jajeta

Tema ove disertacije je studija efikasnosti biomase (ljuske jajeta) kao adsorbenta za uklanjanje jona olova Pb (II) i kadmijuma Cd (II) iz vodenih rastvora. Pregledom literature i naučnih studija koje se odnose na ovu oblast, utvrđeno je da je moguće primenitiljusku jajeta, kaobiosorbenta, u razvijanju metoda za prečišćavanja prirodnih voda, baziranih na adsorpciji.

U teorijskom delu disertacije biće izložen kratak pregled svojstava prirodnih voda i način njihove izloženosti zagađivačima. Biće izvršena podela zagađivača na osnovu izvora zagađenja i vrste zagađivača, sa fokusom na zagađenje izazvano teškim metalima, posebno olovom i kadmijumom. Biće razmatrani razlozi nalaženja teških metala u životnoj sredini, upoznavanje sa njihovom toksičnošću i dozvoljenom koncentracijama u vodi. Takođe, u teorijskom delu disertacije, biće sagledane prednosti i mane najvažnijih metoda koji se koriste za uklanjanje teških metala iz voda u procesu njihovog prečišćavanja. Detaljno je prikazana upotreba biomase u uklanjanju zagađivača iz voda u adsorpcionim procesima. Pored pominjanja najvažnijih faktora koji utiču na sam adsorpcioni proces, usledиće detaljno objašnjenje

o načinu i mogućnosti korišćenja bioloških materijalau ove svrhe. Biće diskutovana osnovna fizičko-hemijska svojstva adsorbenata, a prvesnstveno ljuske jajeta, kao i fizičko-hemijski principi samog procesa adsorpcije, adsorpcione kinetike i termodinamike.

U praktičnom delu disertacije predstavljen je program eksperimentalnog rada, dobijen naosnovu pretpostavki iz teorijskog dela i u skladu sa prethodnim istraživanjima i studijama.Program i metodologija eksperimentalnog rada objasniće način dobijanja i pripreme rastvora različitihkoncentracija ispitivanih toksičnih metala, korišćenih u ovoj doktorskoj studiji u svojstvu adsorbata. Takođe, biće opisan postupak dobijanja adsorbenta na bazi ljuske jajeta.

Drugi deo praktičnog dela disertacije odnosi sena opis izvedenih eksperimenata. Biće sumirani uticaji različitih eksperimentalnih uslova na proces adsorpcije, u cilju određivanja optimalnih uslova samog procesa, pri kojima je stepen efikasnosti adsorpcije jona olova i kadmijuma iz vodenih rastvora na ljuski jajeta najveći. Kinetička studija, koja je značajna sa aspekta određivanja stepena interakcije i brzine vezivanja adsorbata i adsorbensa, biće izvedena pri otimalnim uslovima. Dobijeni eksperimentalni rezultati će dalje biti testirani i ispitivani prema postojećim adsorpcionim modelima (Langmirov i Frojndlihov model). Ponašanje eksperimentalnih rezultata prema određenom modelu adsorcione izoterme ukazaće na mehanizam interakcije između adsorbata i adsorbensa, kao i na teorijske vrednosti koja se odnose na adsorbens: maksimalnu količinu ukonjenog zagađivača, homogenost/heterogenost površine i sl. Rezultati dobijeni u ovoj studiji biće predstavljeni u obliku grafikona ili prikazani u obliku statistički obrađenih tabela. Takođe biće izvršeno poređenje dobijenih rezultata sa literaturnim podacima. U poslednjem segmentu praktičnog dela, biće navedeni zaključci eksperimentalnog dela teze, kao i diskusija o mogućnosti primene ljuske jaja kao adsorbenta prirodnog porekla, za uklanjanje teških metala iz voda.

U delu sa preporukama, biće ukazano na mogućnostnastavaka istraživanja ljuske jajeta (biomase) u cilju poboljšanja njenih adsorpcionih svojstava.

1 TEORIJSKI DEO

1.1 Zagađenje voda

Voda je jedna od najvažnijih supstanci u životnoj sredini, jer je neophodna za život, opstanak i razvoj svih živih bića. Pored toga, jedna je od najvažnijih i osnovnih materija koje se koriste u različitim tehnološkim procesima. Planeta Zemlja trenutno sadrži 26.6 triliona tona vode, koja je rasprostranjena u aerosferi, hidrosferi, ledenom pokrivaču, biosferi i pustinji. Udeo vode je oko 5,3 % u zemljinoj kori u obliku minerala i može se oslobađati pri visokim temperaturama. Ostatak od 94.7% nalazi se u morima, okeanima, rekama, jezerima, potocima itd; vodapokriva oko 71% površine Zemlje. Međutim, samo mali procenat oko 2.4% odlazi na slatke vode, koje se nalaze u atmosferi i podzemnim vodama, kao i u obliku leda na severnoj i južnoj polulopti, akoje se mogu koristiti za potrebe čovečanstva (Dalmacija and Agbaba, 2008).

Na osnovu izvora, vode se dele na:

1. Površinske vode - nalaze se na površini Zemlje (reke, jezera, mora, okeani, potoci i bare) i obnavljaju se putem padavina.
2. Podzemne vode - nalaze se ispod Zemljine površine, mogu biti u tečnom i čvrstom (sneg) stanju. Jedan mali deo podzemnih voda u obliku vodene pare može da se kondenzuje i doprinese količini podzemnih voda.
3. Atmosferske vode u obliku vodene pare, nalazi se u aerosferi i na Zemlju dospeva putem padavina (Trumbulović Bujić, 2011).

Intenzitet industrijske proizvodnje i ljudskih aktivnosti sve više doprinosi povećanom zagađenju životne sredine. Kao posledicu otkrića nafte, u atmosferu je dospela velika količina zagađivača, koji dospevaju na Zemlju i doprinose zagadjenju voda. Rudarski procesi i mehanizmi topljenja rudnih sirovina doprinose prisustvu kiselih oksida u vazduhu, koji u vidu kisele kiše, putem hidrološkog ciklusa,dospevaju do zemljišta i do podzemnih voda. Proizvoljnim odlaganjem industrijskog otpada, upotrebom mineralnih đubriva i pesticida, formiraju se deponije ili zemljišta, sa kojih se spontano izlužuju zadjađujuće supstance.Ipak, utvrđeno je da zagađenju površinskih voda u najvećem stepenu doprinosi nekontrolisano ispuštanje efluenata iz industrija ili manjih postrojenja(Trumbulović Bujić, 2011).

Zagađivače možemo podeliti na osnovu mesta gde se mogu naći u dve grupe:

Zagađivači koncentrovani u jednoj tački (specifični zagađivači)

Kod ove vrste zagađivača poznat je izvor zagađivanja, pri čemu se količina zagađenja može izmeriti i na taj način kontrolisati. Primeri specifičnih zagađivača su: industrijske otpadne vode (hemijska, prehrambena industrija i ostale industrije), energetska postrojenja (rafinerije, elektrane, nuklearne elektrane itd.) i poljoprivredne zgrade za stoku.

Distribuirani zagađivači (nespecifični)

Ovi zagađivači nemaju poznateizvore zagađenja, što otežava proces registracije samog zagađivača i njegovu detekciju u životnoj sredini. Primeri ovih zagađivača su: đubriva za tretman zemljišta, insekticidi, padavine u aerosferi (kisele kiše) (Leckie and James, 1947).

Takođe, zagađivače možemo podeliti na osnovu izvora zagađenja u dve grupe:

- **Prirodni zagađivači**

Prirodni zagađivači se formiraju u toku prirodnih procesa i pojava, a njihovo prisustvo u površinskim i podzemnim vodama doprinosi smanjenom kvalitetu vode. Prirodni procesi usled kojih dolazi do zagađenja su aktivnost vulkana, zemljotresi, peščane oluje, klimatske promene, razlaganje biljnog i životinjskog otpada i sl. Organski zagađivači prirodnog porekla koji se mogu naći u vodama obuhvataju različita jedinjenja poput: ugljovodonika, alkohola, aldehida, ketona, šećera, aminokiselina, proteina, karboksilnih kiselina, vitamina, lignin, i sl.Neka od navedenih organskih jedinjenja u nalaze se u živom svetu i pripadaju fauni(Dalmacija and Agbaba, 2008).

- **Antropogeni zagađivači**

Najveću ulogu u zagađivanju voda ima čovek sa svojim aktivnostima (antropogeno zagađivanje). U procesu prirodnog kruženja vode mnoge zagađujuće materije, koje čovek proizvodi u okviru svojih raznovrsnih aktivnosti dospevaju u prirodne vode.Zagađivači antropogenog porekla nastali su kao rezltat aktivnosti čoveka i obuhvataju kako neorganske, tako i organske zagađujuće materije. Zagađivači mogu u vodotokove da budu ispušteni direktno (otpadne vode različitih industrija) ili indirektno, putem hidrološkog procesa kruženja vode u prirodi. Glavni antropogeni izvori kontaminacijesu: rudarska delatnost, proces crpljenja nafte i njenog transporta

brodovima, izluživanje iz deponija, kao i kanalizacione vode(Dalmacija and Agbaba, 2008).

1.2 Prisustvo teških metala u životnoj sredini

Termin "teški metal" definisan je na osnovu njegove atomske težine, atomskog broja i njegovih hemijskih odlika (Duffus, 2002). Olovo, kadmijum i nikal su hemijski elementi sa specifičnom težinom, najmanje pet puta većom od vode, usled čega pripadaju grupi teških metala(Idu,2014). Teški metali se nalaze u prirodi kao primarna jedinjenja ili u obliku minerala(Suciu et al., 2008). Tokom ekspoatacije i prerade ruda, metali dolaze u kontakt sa aerosferom, zemljištem, vodama, biljkama i životinjama, izazivaju zagađenje životne sredine, pri čemu ispoljavaju svoje toksično dejstvo (Draghici et al., 2011). Postoji približno 60 teških metala poznatih čoveku, koji uključuju i 23 elementa, kao što su antimon, arsen, bizmut, kadmijum, cerijum, hrom, kobalt, bakar, galijum, zlato, gvožđe, olovo, mangan, živa, nikl, platina, srebro, torijum, talijum, kalaj, uran, vanadijum i cink, koji se smatraju teškim metalima (Chojnacka et al., 2012). Metali poput gvožđa, kobalta, cinka, hroma i mangana neophodni su kao mikroelelmenti za ljudski organizam. Oni se u živom svetu nalaze u izuzetno niskim količinama, dok u visokim koncentracijama, postaju otrovni i dovode do negativnih uticaja na živa bića. Zbog toga se ovi metali smatraju osnovnim elementima samo kada su u tragovima (Soylak et al., 2004).

Metali poput žive, olova i kadmijuma smatraju se ksenobioticima jer ne poseduju nikakav vitalan ili koristan uticaj na sisare; čak i u malim količinama mogu biti jako toksični po živa bića; poznati su po sposobnosti akumulacije u telima sisara tokom dužeg vremenskog period i dovode do razvoja opasnih bolesti ukoliko se direktno unesu u organizam putem hrane.Usled navedenog, često se opisuju i nazivaju*toksični* metali (Tchounwou et al., 2012).

Usled slabe rastvorljivosti, teški metali imaju sposobnost akumulacije u telima živih bića, kao i izraženu sposobnost interakcije sa vitalnim ćeljskim elementima, kao što su nukleinske kiseline, strukturni proteini, enzimi, te utiču negativno na njihovo funkcionisanje (Saunders et al., 2013). Na taj način, teški metali postaju deo prirode, te vrlo lako dospavaju i u lanac ishrane.

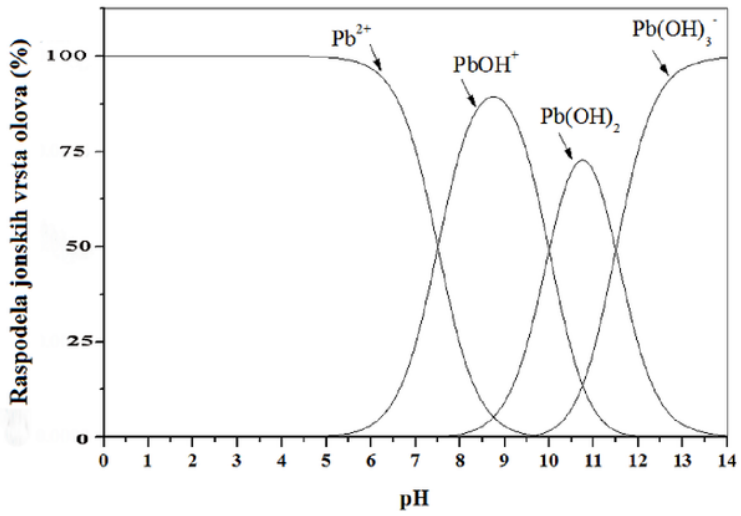
U ovoj eksperimentalnoj studiji, kao test model zagađivača izabrani su olovo i kadmijum. Glavni kriterijumi za izbor metala bazirali su se na njihovoj rasprostranjenosti u životnoj sredini i njihovoj toksičnosti.

1.3 Distribucija i toksičnost teških metala

1.3.1 Distribucija i toksičnost olova u životnoj sredini

Olovo je metal koji se u prirodi retko nalazi u elementarnom stanju, a najzastupljeniji je u obliku minerala galenita (PbS), anglesita ($PbSO_4$), ceruzita ($PbCO_3$) i minijuma (Pb_3O_4). Olovo je jedan od najčešćih neorganskih zagađivača koji u vodotokove dospeva putem industrijskie delatnosti, a pre svega prilikom proizvodnje baterija, procesa štampanja i bojenja pigmentima, farbanja, proizvodnje olovnog stakla, štavionica i sl. (Ghaniet al., 2007; Shah et al., 2013). Pored toga, olovo dospeva u životnu sredinu i prilikom sagorevanjagoriva, proizvodnje kablova, plastike, papira i đubriva (Sahan and Ozturk, 2007). Izduvni gasovi motora sa unutrašnjim sagorevanjem predstavljaju važan izvor zagađenja životne sredine olovom, što potvrđuje i podatak da kišne vode uzorkovane oblastima u bliziniautoputa sadrže velike količine olova (više od 50 mg/dm^3)(Dalmacija and Agbaba, 2008).

U zavisnosti od sastava voda, olovo može biti prisutno u obliku kompleksinih organskih jedinjenja ili u obliku neorganskog katjona (Dalmacija and Agbaba, 2008;Merrikhpour and Jalali, 2012). Distribucija jona olova u velikoj meri zavisi od pH vrednosti vodene sredine, kako je prikazano na slici 1.



Slika 1. Distribucija jonskih vrsta olova u vodenim rastvorima u zavisnosti od pH vrednosti (Smičiklas, 2007).

Na niskim pH vrednostima, u kiseloj sredini (pH<5) u vodenim rastvorima prisutni su isključivo joni Pb^{2+}. Povećanjem pH vrednosti iznad 5, količina Pb^{2+} jona opada, a nakon pH=9, ovi joni nisu vise prisutni u vodenom rastvoru. U intervalu pH vrednosti od 5,5 – 12, u rastvoru postoje joni $PbOH^{+}$, čija zastupljenost dostiže maksimum na pH=8,5. Olovo-hidroksid, $Pb(OH)_2$ se pojavljuje na pH vrednostima rastvora većim od 8 i predstavlja dominantnu vrstu olova na pH 11. U jako baznoj sredini na pH>12, u vodenim rastvorima najzastupljenije je olovo u vidu anjona $Pb(OH)_3^-$.

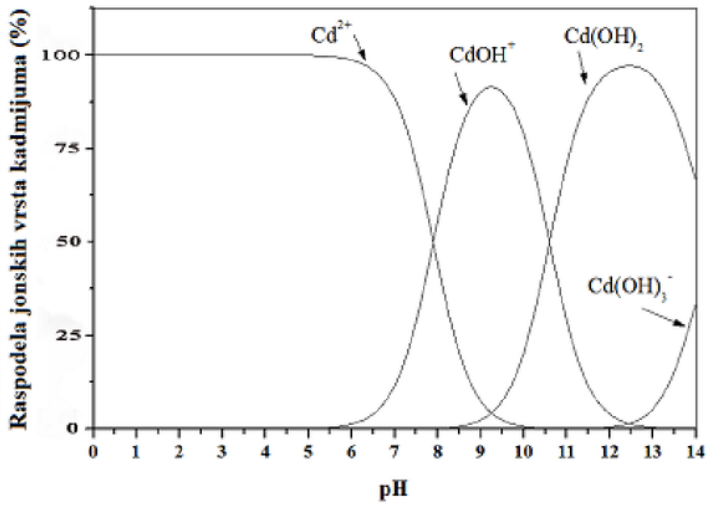
Olovo je *toksičnan metalz*a sva živa bića. Najvišu toksičnost pokazuju neorganske soli i organska jedinjenja olova.Kod biljaka, izloženost olovu ometa sintezu hlorofila, pa samim tim i razvoj biljke. Takođe, olovo može da se akumulira u biljkama, te na taj način, putem lanca ishrane dospeva i u ljudski organizam. Organska jedinjenja olova su znatno izraženije toksičnosti u odnosu na neorganska jedinjenja. Nakon unošenja metala olova u organizam, dolazi do napada i uništenja crvenih krvnih ćelija, što implicitno utiče na sve delove tela. Pb se skladišti u organizmu vezivanjem od strane metalotioneinskih proteina, koji preko tiolnih grupa cisteina imaju sposobnost interakcije sa teškim metalima (Sigel and Sigel, 2009). Prisustvo olova dovodi do ozbiljnihzdravstvenih problema usled tendencije da zamenjuje jon kalcijuma u koštanom tkivu, što dovodi do razvoja deformiteta na kostima. Prisustvo olova u

organizmu, čak i u izrazito niskim koncentracijama je nepoželjno, jer izaziva nervozu i depresiju (Prasad et al., 2008). Prisustvo olova u organizmu izaziva mučninu, gubitak apetita, akutne grčeve u stomaku, gubitak težine, anemaju, bol u mišićima i zglobovima. Takođe, može doći i do ozbiljnog oštećenja jetre, mozga i centralnog nervnog sistema. Olovo može da bude transportovano kroz placentu i ugrozi plod, što dovodi do do pobačaja i prevremenog porođaja. Procenjuje se da od celokupne količine olova unetog u organizam, više od 90% se akumulira u telu čoveka, odnosno u kostima koje se smatraju depoom olova (Dalmacija, 1998; Inglezakis et al., 2007).

1.3.2 Distribucija i toksičnost kadmijuma u životnoj sredini

Kadmijum se obično dobija kao sekundarni proizvod u procesu proizvodnje cinka, a ima široku primenu u industriji metalnih legura i premaza. On se koristi u industriji metalnih legura i premaza, proizvodnji nikal-kadmijumskih baterija, boja, tekstila i plastike. Najveći deo kadmijuma se koristi u industriji proizvoda boja za zaštitu od korozije. Kadmijum dospeva u životnu sredinu kao posledica različitih aktivnosti čoveka (sagorevanja goriva, korišćenja fosfatnog đubriva, stvaranjem otpadnog mulja pri eksploataciji i proizvodnji gvožđa i čelika). (Dabrowski et al., 2004; El-Kamash et al., 2005; Dalmacija and Agbaba, 2008,Vukićević, 2012).

Na slici 2. prikazana je distribucija jonskih vrsta kadmijuma, u zavisnosti od pH sredine.



Slika 2. Distribucija jonskih vrsta kadmijuma, u zavisnosti od pH sredine(Smičiklas, 2007)

Na pH vrednostima vodene sredine manjim od 7, kadmijum se dominantno nalazi u rastvornom obliku, kao katjon - Cd^{2+}(Smičiklas, 2007, Dalmacija and Agbaba, 2008; Merrikhpour and Jalali, 2012). U pH intervalu od 6,5 -12, prisutan je $CdOH^{+}$ katjon, koji je na pH=9,5 najzastupljenija jonska vrsta u rastvoru. Na višim pH vrednostima, a naročito pri pH>13, kadmijum je zastupljen u anjonskoj formi, kao $Cd(OH)_3^-$.

Kadmijum je jedan od najtoksičnijih metala u prirodni i predstavlja veliku opasnost po životnu sredinu (Mohan et al., 2002; Mohan et al., 2006). Kadmijum ima tendenciju bioakumulacije u živom svetu. Količina akumuliranog kadmijuma zavisi od sorte biljke, ali u velikoj meri i od kiselosti zemljišta. Utvrđeno je da prisustvo kadmijuma ograničava proces fotosinteze i sprečava rast biljke (Dalmacija and Agbaba, 2008). Od ukupne količine kadmijuma unetog u organizam, 50-75% se akumulira prvenstveno u jetri i bubrezima, a u manjoj meri u mišićnom tkivu i kostima. Kadmijum aktivno razara eritrocite i proteine iz grupe albumina; ukoliko je prisutan u niskim koncentracijama, moguće ga je delimično izbaciti iz organizma putem urina (Goyer, 1989; Dalmacija and Agbaba, 2008; Vukićević, 2012; Nikolić et al., 2011).

Prilikom konzumacije hrane koja sadrži veće količine kadmijuma, odnosno usled prekomernog unosa kadmijuma u telo (250-300 µg/kg telesne mase) dolazi do manifestacije toksičnih efekata. Jedano od najvećih poznatih trovanja kadmijumom

zabeleženo je pedesetih godina u Japanu, pod nazivom "itai-itai" ("jao-jao") usledizuzetno velikih bolova koji prate trovanje. Oboljenje "itai-itai" ogleda se u atrofiji i demineralizaciji kostiju, koju prate poremećaji u funkciji jetre, bubrega i smanjenje sadržaja fosfata u krvnoj plazmi (Dalmacija and Agbaba, 2008).Toksičnost metala kadmijuma može da bude akutna i hronična. Akutna toksičnost kadmijuma ostvarujese udisnjem dima ili konzumacijom zagađene hrane i pića. Simptomi akutne izloženosti kadmijumu su mučnina, povraćanje, dijareja, gubitak čula mirisa i ukusa, gubitak apetita i bolovi u stomaku (Wentz, 2000). Prilikom izloženosti u dužem vremenskom periodu (inhalacijom ili oralnim putem) može doći do hroničnog trovanja i razvoja različitih oboljenja, kao što su hronična opstruktivna bolest pluća, bolesti bubrega (nefropatija) i kostiju (upala zglobova i osteoporoza), anemija, povišen krvni pritisak, poremećaji u razvoju, anomalije srčanog sistema i krvnih sudova, kao i imuno i reproduktivnoog sistema (Vukićević, 2012; Veselinović, 2014;ATSDR, 1999).

1.4 Dozvoljene koncentracije teških metala u vodama

U cilju sprečavanja zagađenja životne sredine, ali i smanjenja negativnih uticaja teških metala na zdravlje čoveka, neophodno je neprekidno praćenje i nadgledanje sadržaja teških metala u vodi, vazduhu i zemljištu. Zakonska akta svake zemlje propisujumaksimalno dozvoljene koncentracije pojedinih zagađivača u vazduhu, zemljištu, vodi, vodi za piće, otpadnim vodama, hrani itd, a koje su donete na osnovu preporuka važnih međunaronih institucija koje se bave monitoringom i žaštitom životne sredine, kao što je, npr. Agencija za zaštitu živnotne sredine (Environmental Protection Agency – EPA), ili Svetska zdravstvena organizacija (World Health Organization -WHO). Maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) zagađivača predstavlja količinu neke supstance koja kod ljudi, koji su svakodnevno u dužem vremenskom periodu izloženi ovom zagađivaču, ne dovodi do razvoja bolesti i ne narušava biohemijske funkcije. U tabeli 1. data je maksimalno dozvoljena koncentracija teških metala u vodi prema preproukama Svetske zdravstvene organizacije.

Tabela 1. Maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala u vodama, prema preproukama Svetske zdravstvene organizacije

Vrsta teškog metala	MDK (mg/l)	Literatura
Cd	0.003	UNEP, 2007
	0.002	Gyamfi et al., 2012
Cu	2.0	UNEP, 2007
Co	0.005	Solanki et al., 2014
Cr	0.05	UNEP, 2007
Fe	0.3	UNEP, 2007
Mn	0.4	UNEP, 2007
	0.1	Solanki et al., 2014
Ni	0.02	UNEP, 2007
Pb	0.01	UNEP, 2007
Zn	3.0	UNEP, 2007; WHO, 1996
Ar	0.05	Abdurrahman et al., 2011
	0.1	UNEP, 2007
Al	0.1	UNEP, 2007
Hg	0.001	UNEP, 2007

1.5 Metode uklanjanja teških metala iz vodenih rastvora

Usled izuzetno nepovoljnog uticaja teških metala na životnu sredinu, jako je značajan razvoj i primena metoda za tretmane otpadnih voda opterećenih teškim metalima. Zagađenje prirodnih vodenih tokova se može sprečiti na dva načina:

- Upotrebaotpadnih voda iz industrijskih postrojenja u "zatvorenom krugu", što podrazumeva tretiranje otpadnih voda i njihovu ponovnu upotrebu.
- Tretiranje otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u prirodne recipijente radi smanjenja ili potpunog uklanjanja teških metala. Za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda uglavnom se koriste različite fizičko-hemijske metode poput hemijske precipitacije, jonske izmene, membranske filtracije, flotacije, elektrohemijske metode, adsorpcije, koagulacije, i sl. (Dalmacija, 1998).

Precipitacija (taloženje hemijskim putem)

Taloženje hemijskim putem je metoda koja se često koristi za uklanjanje teških metala iz voda zbog njene jednostavnosti i niskih troškova primene(Chen et al., 2011). Princip hemijskog taloženja se oslanja na formiranje slabo rastvornih hidroksida (OH^-), karbonata ($CO3^{2-}$) ili sulfida (S^{2-}) sa jonima teških metala čije uklanjanje je

potrebno. Tako dobijeni talozi (precipitati) se dalje uklanjaju filtracijom (Alvarez-Ayuso et al., 2003).

Najveći stepen prečišćavanja postiže se putem preciptitacije sa sulfidima, usled izuzetno niskog proizvoda rastvorljivosti dobijenih jedinjenja.Glavni nedostatak predstavlja formiranje velikih količina toksičnog precipitate (taloga) u vidu mulja, koji je zahtevan za dalji tretman. Najniži stepen prečišćavanja postiže se putem precipitacije karbonatima. Ova procedura je koristi za uklanjanje katjona dvovalentnih metala, metala poput Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}.

Hemijsko taloženjeobičnose koristi za tretiranje otpadnih voda koje sadrže visoke koncentracije metala. Ovo je metod koji ima malu efikasnost, a najveći nedostatk predstavlja korišćenje različitih hemijskih reagenasa u velikim količinama, kao i produkcija precipitata koji mora dalje da se tretira, što povećava troškove tretmana (Patterson et al., 1977; Peters and Bhattacharyya, 1985).

Jonska izmena

Proces jonske izmene je metod koji se obično koristi za uklanjanje jona metala iz sanitarnih otpadnih voda. Jonska izmena je efikasan metod prilikom kojeg dolazi do vezivanja katjona metala iz otpadnih voda od strane različitih smola, koje se najčešće koriste u funkciji jono-izmenjivača. Metod je visoko efikasan, postoji mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe jonoizmenjivačkih kolona, a posebna prednost jeste što tokom tretmana ne dolazi do produkcije sekundarnog otpada (toksičnog mulja) (Cavaco, 2007). Sa druge strane, tretman voda jonskom izmenom zahteva prethodnu pripremu otpadne vode, kao i konstantno podešavanje i vršenje merenja pH vrednosti, što dovodi do povećanja cene primene (Barakat, 2011).

Membranska filtracija

Metoda membranske filtracije u širokoj je upotrebi i primeni u procesu uklanjanja jona teških metala iz otpadnih voda. Ovakvom vrstom tretmana vrši se razdvajanje rastvornih i nerastvornih zagađujućih supstanci iz otpadne vode, uz upotrebu pritiska. Otpadna voda u ovom procesu najpre nailazi na polupropusnu membranu nakon koje se otpadna voda deli na dva dela: u prvom, koji predstavlja pročišćenu vodu i dalje

mogu biti prisutne rastvorene zagađujuće supstance ali u tragovima, dok drugi deo, zajedno sa nečistoćama zadržanim na membarni se predstavlja koncentrat odvodi se iz sistema. Membranske filtracije mogu biti po principu ultrafiltracije, nanofiltracije,elektrodijalize ili reversne osmoze, što direktno zavisi od svojstava primenjenje membrane, odnosno od veličine prečnika filtracionih membranskih otvora. Metod membranske filtracije pokazao se kao veoma efikasan u uklanjanju jona bakra, cinka, kadmijuma i hroma iz voda (Barakat and Schmidt, 2010; Kurniawan et al., 2006). Najvažniji nedostaci ove metode su visina operativnih troškova i niska selektivnost prilikom uklanjanja jona metala, usledobima pora filtracijske membrane (Aliane et al., 2001).

Koagulacija iflokulacija

Koagulacija i flokulacija su procesi koji se takođe koriste za tretiranje i prečišćavanje otpadnih voda.

Koagulacija predstavlja postupak dodavanja pomoćnih hemikalija koje dovode do približavanja koagulisanih čestica. Kao koagulanti najviše se koriste jedinjenja aluminijuma ili gvožđa u obliku hidroksida ili sulfata. Nakon postupka koagulacije sledi proces flokulacije (aglomerizacije ili ukrupnjavanja čestica) injihovo taloženje, čime se uklanjaju iz rastvora i formiraju talog.

Flokulacija se efikasno obavlja u vodenoj sredini koja ima alkalnupH vrednost (pH=11). Glavni nedostaci ove metode su visina operativnih troškova, kao i stvaranje toksičnog mulja, odnosno taloga, čiji sastav može da varira i koji zahteva dalju obradu. Ovaj tehnološki proces se retko primenjuje za uklanjanje teških metala u otpadnim vodama (Kurniawan et al., 2006).

Adsorpcija

Adsorpcione metode koriste se kao samostalne ili komplementarne sa prethodno navedenim metodama prečišćavanja otpadnih voda. Veliki broj naučnih i stručnih istraživanja usmeren je ka pronalaženju odgovarajućih adsorbenata, koji mogu da se koriste u tretmanu otpadnih voda opterećenih zagađujućim supstancama različite hemijske prirode(Mishra and Tripathi, 2008).Adsorpcija u velikoj meri zavisi od karakteristika samog adsorbenta, koji, da bi ostvario visoku efikasnost treba da poseduje razvijenu površinu i poroznost. Adsorbenti treba da budu jeftini i dostupni,

kao i da pokazuju mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe. Biološki materijali (biomasa) često ispunjavaju navedene karakteristike i potencijalno predstavljaju materijale koji mogu biti visoko primenjivani. Osim ekonomske opravdanosti, najvažnije prednosti korišćenja bioloških materijala u svojstvu adsorbenata su jednostavnost, visoka efikasnost, mogućnost obnavljanja adsorbata, kao i nepostojanje negativnog uticaja na životnu sredinu putem stvaranja sekundarnog zagađenja. Korišćenje biomase za uklanjanje zagađivača iz vodenih rastvora je aktuelan proces u kojem je moguće, pored uklanjanja širokog spectra zagađujućih supstanci, vršiti i uklanjanje jona teških metala(Lazarević, 2012), o čemu će biti više reči u narednom poglavlju. U Tabeli 2. dat je kratak pregled prethodno pomenutih metoda i postupaka koje se koriste prilikom tretmana otpadnih voda, kao i uvid u prednosti i nedostatke navedenih metoda.

Tabela 2. Poređenje metoda za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora i otpadnih voda.

Metoda	Prednosti	Nedostaci
Hemijsko taloženje	• Visoka efikasnost za tretiranje otpadnih voda • Mogućnost tretiranja u širem kontekstu • Jednostavna tehnologij.	• Korišćenje dodatnih hemijskih supstanci • Rešavanje velikih količina mulja • Potrebna je prilagođenapH vrednost

		• Visina operativnih troškov.
Jonska izmena	• Visoka efikasnost • Selektivnost • Mogućnost obnavljanj.	Visina operativnih troškova.
Membranska filtracija	• Niska potršnja hemijskih supstanci • Stvaranje manjih količina otpada	• Visina operativnih troškov. • Niska efikasnost uklanjanj. • Primenjivost zavisi od koncentracijeteških metala
flokulacijaKoagulacija i	Poseduje širu grupu tretmana	• Potrošnja velikih količina hemijskih supstanci • Produkcija velike količine mulja
Elektrohemijskotaloženje	• Niska potršnja hemijskih supstanc. • Visoka efikasnost	• Visoki troškov kapitalne opreme. • Visoka potrošnja energije • Nemogućnost tretiranja veće količine vode.
Adsorpcija	• Visoka efikasnost • Brz proces. • Delimična selektivnos.	• Korišćenje hemijskih supstanci za obnavljanje adsorbenta • Nemogućnost regeneracije.

1.6. Bioremedijacija

Poslednjih decenija, korišćene su brojnetehnike kako bi se ograničili izvori zagađenja i uloženi su veliki napori kako bi se poboljšalo stanje već zagađenih oblasti. U ovom

cilju korišćene su različite fizičke i hemijske metode. Glavni nedostaci većine primenjenih metoda, pored neefikasne primene predstavlja i njihova cena, što je karakteristično naročito za nedovoljno razvijene i siromašne zemlje.Nove alternativne metode razvijaju se postepeno, a odlikuju se efikasnošću, efektivnošću i prihvatljive su sa ekološkog i materijalnog aspekta. Korišćenjem prirodnih bioloških procesa u funkciji tretmana otpadnih voda, obezbeđuje sepotpuno uklanjanja zagađivača ili njihovahemijska transformacijau neškodljive ili manje štetne supstance. Pored toga, u biološkim procesima koriste se jeftine metode, koje su opšte prihvatljive i kao takve, njihova primena moguća je i u zagađenim oblastima siromašnih zemalja.

Istraživanja u ovoj oblasti su pokazala da bioremedijacija predstavlja dobru alternativu za uobičajene fizičko-hemijske metode. Bioremedijacijase primenjuje kao moguće rešenje za aktuelne ekološke probleme u oblastima opterećenim različitom vrstom i stepenom zagađenja, ali kao i mnoge druge metode, biološki procesi takođe imaju svoja ograničenja. Zagađivači poput hlornih organskih jedinjenja iliaromatičnih ugljovodonika, visoko su rezistentni prema dejstvu mikroorganizama, te se proces njihove biorazgradnje odvija neefikasno i veoma sporo. Sa druge strane, bioremedijacija predstavlja jednu od najekonomičnijih metoda upoređenju sa već utvrđenim fizičko-hemijskim metodama. Bioremedijacija je proces u kojem se različitibiološki organski otpadi u kontrolisanim uslovima razlažuu neškodljive materije ili se njihova koncentracija snižava na nivo koji nije štetan za životnu sredinu. U ovom procesu, koriste se različite vrste mikroorganizama, pre svega iz grupe bakterija, gljiva i algi, a koji imaju sposobnost da razlažu zagađivače u manje otrovne forme (Dražić, 2010; Mohamad et al., 2012). Nasuprot tome, primena nežive biomase, može se smatrati odgovarajućom alternativom u biološkom tretmanu, jer ne zahteva specifične uslove životne sredine koji su potrebni za rast i razvoj mikroorganizama, a primene nežive biomase znatno smanjuje troškove primene u poređenju sa živom biomasom (Monteiro et al., 2012).

Prednosti bioremedijacije

- Bioremedijacijaje prirodni proces koji semože primeniti prilikom tretmana zagađenog zemljišta i otpadnih voda.

- Sa teorijskog aspekta, bioremedijacijase može koristiti za razlaganje mnogobrojnih vrsta zagađenja. Zagađenja visoke toksičnosti nakon procesa bioremedijacije mogu biti transformisana u potpuno netoksične proizvode.
- Bioremedijacija se može izvršiti na većini lokacijana kojima je tretman potreban, što eliminiše potrebu za prenošenjem otpada izvan mesta samog zagađenja, te su i smanjeni rizici po zdravlje čoveka i životnu sredinu koji bi usled transporta zagađenog otpada mogli nastati.
- Bioremedijacijaje jetiniji proces u poređenju sa ostalim koji se primenjuju prilikom tretmana otpada. Niska cena prouzrokovana je usled minimalnih zahteva za skupom opremom, koja se primenjuje u uobičajenim fizičko-hemijskim procesima;
- Bioremedijacija kao proces je pozitivno prihvaćen od strane javnosti jer je pre svega prirodni process (Dražić, 2010).

Nedostaci bioremedijacije

- Bioremedijacijom je moguć tretman onih jedinjenja kojapodležu biološkooj razlaganji.
- Postoji mogućnost da tokom biološke razgradnje nastanu jedinjenja toksičnija od onih zbog kojih je proces bioremedijacije primenjen.
- Proces je osetljiv i specifičan, a zavisi od različitih faktora i uslova životne sredine
- Trajanje tretmana je najčešće značajno duže u odnosu na trajanje primenom konvencionalnih metoda.
- Potreban je razvoj procedura i istraživanja tehnologija bioremedijacije, koje bi doprinele pravilnom održavanju područja na kojem se proces vrši i u kojem je prisutna kompleksna smeša zagađujućihsupstanci, različito distribuiranih u životnoj sredini.
- U nekim slučajevima nije lako doći do procene učinka bioremedijacije (Dražić, 2010).

1.7. Proces biosorpcije i adsorpcije

Proces biosorpcija se definiše kao izraz za uklanjanje različitih vrsta zagađenjaadsorpcionim putem, pri čemu se u ulozi adsorbata koriste najrazličitiji biološki materijali (Gadd, 1993). Prilikom izvođenja biosorpcije, bioadsorbenti mogu biti živi organizmi (mikroorganizmi), a takođe se može primenjivati i neživa biomasa (Wang and Chen, 2006). Postoje brojne biološke, hemijske i fizičke metode za uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora. Nekoliko konvencionalnihtehnika poput filtracije, membranske separacije, jonske izmene, hemijske precipitacije i elektrohemijskog tretmana su neefikasne kada se radi o tretmanu voda sa relativno niskom koncentracijom jona metala (1–100 mg/L). Kao dodatni problem, kod mnogih od navedenih metoda prečišćavanja, tokom procesa uklanjanja jona metala dolazi do stvaranja opasnog i toksičnog mulja, koji dalje mora biti tretian, što dodatno poskupljuje proces i ograničava njegovu primenu (Volesky, 2001).Brojni biološki materijali imaju sposobnost uklanjanja teških metala iz vodenih rastvora, čak i pri niskim koncentracijama (Wang andChen 2006). Određeni broj bioloških vrsta imaju sposobnost neselektivne interakcije sa jonima teških metala, dok su neke biološke vrste selektivne prema određennim vrstama metala, a ponekad, selektivnost je specifična samo prema određenoj formi metala (Voleskyand Holan, 1995; Jaishankar et al., 2014). Biološki metodii njihova primena u zaštiti životne sredine su u velikoj meri postali predmet naučnih istraživanja i studija, a proučavanje biosorpcije je jedna od najaktivnijih oblasti savremenih istraživanja. U tom smislu, posebnu važnost ima pronalaženje i izučavanje biomaterijala koji se mogu koristiti u biosorpcionim procesima. Posebno velik značaj imaju jeftini i dostupni biomaterijali, koji vode poreklo od životinjskog i poljoprivrednog otpada (Bailey et al., 1999).

Međutim, izbor biomaterijlakoji može biti korišćen za uklanjanje jona određenih metala predstavlja izazov i rezultat je niza dubljih i sveobuhvatnih eksperimenatalnih i teoriskih izučavanja. Mnogenaučne studije sprovode istraživanja koja se odnose na produbljivanje znanja vezanog za fenomen biosorpcije, kao i činilaca koji utiču na ovajproces, kako bi se postiglo efikasnouklanjanje jona metala korišćenjem različitog otpadnog materijala iz domaćinstva, poljoprivredne ili životinjskog porekla (Gaur et al., 2014).

1.7.1 Koncept adsorpcije

Sorpcija je fizičko-hemijski proces i obuhvata mehanizme poput absorpcije, adsorpcije i jonske izmene.Termin adsorpcija označava proces akumulacije rastvorene ili gasovite supstance – *adsorbata* na čvrstoj površini materijala - *adsorbenta*, pri čemu dolazi do smanjivanja slobodne energije površine. Adsorpcija se najčešće odigrava na površini čvrste faze, dok adsorbati mogu pripadati tečnoj ili gasovitoj fazi. Na površini adsorbenta uspostavlja se ravnoteža između broja mogućih adsorpcionih mesta dostupnih za vezivanje adsorbata i samog adsorbata (Ahemad and Malik, 2011).

Biološka adsorpcija (biosorpcija) se bazira na sposobnosti različitih biomaterijala da vezuje i akumulira jone teških metala ili drugih zagađenja iz vodenih rastvora (Altenor and Gaspard, 2013).Biomaterijale koji mogu biti primenjeni u funkciji adsorbenta, često je potrebno prethodno tretirati, kako bi se poboljšala njihova adsorpciona svojstva ili stabilnost. Postoje zahtevi da izvedeni tretmani budu ekološki prihvaltljivi, kao i da njihovi troškovi ne utiču značajno na cenu celokupnog procesa biosorpcije (Al-Asheh and Duvnjak, 1999; Feizi and Jalali, Padururaet al., 2015).Biomasa predstavlja material koji pokazuje navedene karakteristike, jer na njenoj površini postoje strukturne grupe koje mogu pokazati tendenciju ka procesu vezivanja jona teških metala (Ahemad and Malik,2011). Utvrđeno je da su različite funkcionalne grupe koje pokazuju sposobnost vezivanja katjona prisutnena zidovima ćelija biomase, zbog čega je efikasnost primene biomase u procesu uklanjanja jona teških metala postala predmet brojnih naučnih ispitivanja (Kuyucak and Volesky, 1988; Eccles, 1999).

Značaj adsorpcije

Adsorpcija poseduje veliki značaj u procesu razmene materije, takav da bilo koja industrija danas ne može da je se odrekne u svojim procesima. Koristi se u industriji nafte, boja, u prehrambenoj industriji, kao što je industrija ulja i mleka, kao i u drugim industrijama.Adsorpcioni procesi se koriste za brojna razdvajanja (Brown et al., 1985), posebno onih supstanci koje se ne mogu ukloniti korišćenjem ostalih fizičko-hemijskih metoda i često se izvodi u kombinaciji sa prethodno pomenutim procesima (Kent and Knaebel, 2003). U praksi, dobri rezulati su dobijeni upravo primenom kombinacije adsorpcije sa ostalim konvencionalnim metodima, naročito kada je u pitanju tretman

voda kompleksnog sastava kao što su industrijske ili sanitarne otpadne vode(Barrow, 1988).Adsorpcija kao metod za prečišćavanje je široko rasprostranjen i u velikoj je upotrebi usled efikasnosti i niske cene izvođenja.

1.7.2 Adsorpcioni kapacitet

Količina supstance, koja se u nekom vremenu *t* adsorbuje na 1 g adsorbenta označava se kao q_ti računa se na osnovu jednačine (1):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m_{ads}} \quad (1)$$

gde je: C_0– početna koncentracija adsorbata, Ct- koncentracija neadsorbovanog adsorbata nakon vremena *t*, V-zapremina rastvora iz kojeg se vrši adsorpcija, m_{ads} – masa primenjenog adsorbenta. Koncentracija adsorbata može da se izrazi u mol dm^{-3} ili kao mg dm^{-3}, te konačna jedinica za q_t može biti mol g^{-1} ili mg g^{-1}. Ukoliko se veličina *q* izražava u ravnotežnom vremenu (vreme nakon kojeg se količina adsorbovane supstance ne menja na površini adsorbenta), onda govorimo o ravnotežnoj količini adsorbovane supstance, a označavamo je – q_e.Količina adsorbovane supstance zavisi od koncentracije adsorbata u rastvoru, temperature, pH vrednosti, količine primenjenog adsorbenta i vremena kontakta.

Adsorpcioni rezultati se predstavljaju u obliku izotermi, koje su konstruisane na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih adsorpcijm iz ratvora različith koncentracija adsorbata pri konstantnoj temperaturi. Adsorpcione izoterme konstruišu se kao funkcija količine adsorbovane supstance u ravnotežnom vremenu (q_e) u zavisnosti od ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru nakon adsorpcije (C_e) (Smith et al, 1966).

Adsorpcioni kapacitet predstavljamaksimalnu količinu supstance koja može biti adsorbovana po jedinici mase adsorbenta, a dobija se dobija na osnovu različitih modela adsorpcionih izotermi primenjenih na eksperimentalne adsorpcione rezultate (Kent, 2003), (Aweed,2003).

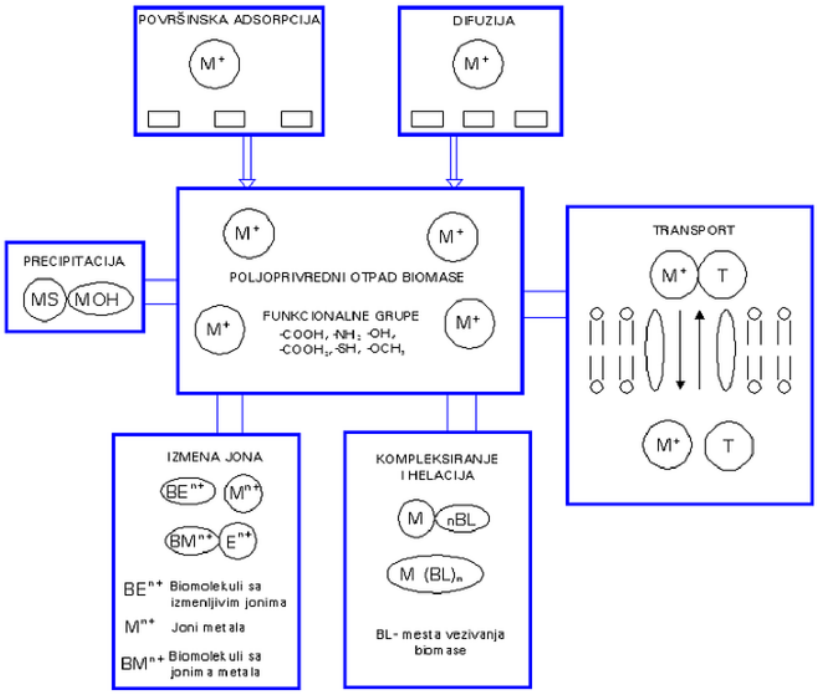
1.7.3 Mehanizam adsorpcije

Adsorpcioni mehanizam koji se odvija na površini biomase korišćene kao adsorbent je veoma složen process, imajući u vidu složenost bioloških struktura biomaterijla, kao i

različite vrste interakcija koje mogu da se ostvare sa adsorbatom. U građi biomase, utvrđeno je prisustvo raličitih funkcionalnih grupa kao što su karboksilnia, fosfatna, hidroksilna, amino i dr., a koje mogu da ostvareinterakciju sa različitim zagađivačima (Ahalya et al., 2003).

Adsorpcijametalnih jona je složen proces i može da se odvija preko vise različith adsorpcionih mehanizama, u zavisnosti od oblika u kojoj se metal nalazi u rastvoru, ali i odvrste i sastava biomaterijala koji se koristi u procesu biosorpcije

Na slici 3. prikazani su različiti mehanizmi adsorpcije koji mogu biti zastupljeni kada se kao adsorbent koristi biomasa.

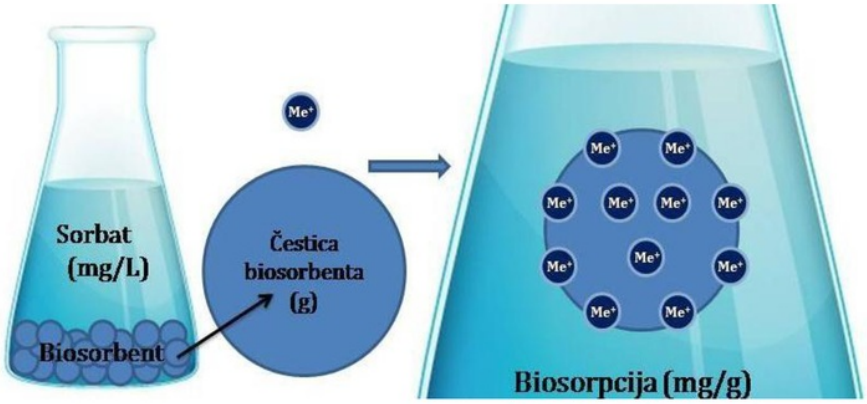


Slika 2. Različiti adsorpcioni mehanizmi zastupljeni prilikom adsorpcije jona metala na biosorbentu (Goyal et al., 2008).

Mehanizmi adsorpcije koji su mogući između funkcionalnih grupa biomase (adsorbenta) i jona teških metala uključuju interakcije poput jonske izmene, kompleksacije, oksidoredukcionih procesa, površinske precipitacije i sl. Imajući u

vidu složenost korišćenih biomaterijala, moguća je istovremena zastupljenost više mehanizama.

Biomasa koja se koristi kao adsorbent u procesima uklanjanja različitih zagađenja (najčešće jona teških metala) iz vodenih rastvora često se naziva *biosorbent.*, a celokupnan proces – *biosorpcija*. Biosorpcija se odvija u heterogenom sistemu, gde je čvrsta faza - *biosorbent*, a zagađivačise nalaze u tečnoj fazi i nazivaju se *sorbati*, kako je prikazano na slici 4.



Slika 3. Shematski procesbiosorpcije iz rastvora jona teških metala (Me+) (Monge-Amaya et al., 2015).

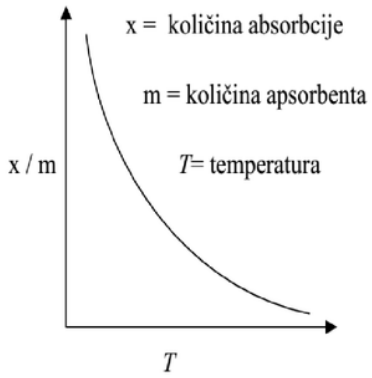
Na slici 4. shematski je prikazan najzastupljeniji način izvođenja biosorpcionih eksperimenata: čestice biosorbenta su dispergovane u rastvoru jona teških metala i tokom njihovog kontakta ostvaruje se adsorpcija zagađivača. Nakon završenog procesa biosorpcije, odnosno nakon postizanja ravnoteže, proces je završen; bisorbent se nakon toga odvaja od prečišćene vode i koristi u narednom adsorpcionom procesu (Ashkenazy et al., 1997).

1.7.4 Tipovi adsorpcije

U zavisnosti od vrste interakcije koja se ostvaruje između adsorbata i adsorbenta razlikujemo fizičku adsorpciju (fizisorpciju) i hemijsku adsorpciju (hemisorpciju).

Fizička adsorpcija (Fizisorpcija)

Fizisorpcija je proces u kojem se interakcija između adsorbata i adsorbenta ostvaruje najjčešće putem Van der Valsovih interakcija ili vodoničnih veza. Osnovna karakteristika fizisorpcije jeste, relativno niska vrednost toplote reakcije(ΔH^0 = 2.1 - 20.9 kJ/mol). Na slici 5. prikazan je uticaj temperature na količinu adsorbovane supstance u procesu fizisorpcije.

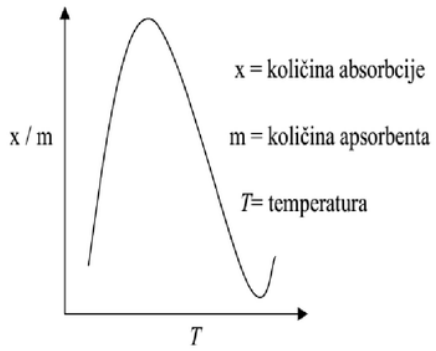


Slika 5. Zavisnost količine adsorbovanse supstance u procesu fizisorpcije od temperature.

Tokom procesa fizisorpcije, sa povećanjem temperature dolazi do smanjenja količine supstance koja je adsorbovana na površini adsorbensa. Pored toga, važna karakteristika fizisorpcionih procesa jeste formiranje više slojeva adsorbata na povrini, reverzibilnost procesa i mogućnost desorpcije, čime se ostvaruje regeneracija adsorbenta (Liu, 2008).

Hemijska adsorpcija (Hemisorpcija)

Kod hemijske adsorpcije molekuli adsorbata sa adsorbentom grade hemijsku vezu – najjčešće jonske, kovalentne ili koordinacione prirode. Toplota reakcije koja se pri tome oslobađa je znatno viša nego kod fizisorpcije(ΔH^0 = 80 - 200 kJ/mol), a uticaj temperature na adsorpciju koja se odvija po tipu hemisorpcije prikazan je na slici 6.



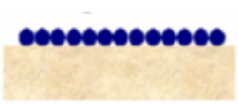
Slika 6. Zavisnost količine adsorbovanse supstance u procesu hemisorpcije od temperature

Sa slike 6. se uočava da količina adsorbovane supstance prilikom hemisorpcinog procesa dostiže maksimum na nekoj temperature koja je optimalna, dok niža ili viša temperatur dovode do smanjenja količine adsorbovane supstance (Liu, 2008). Hemisorpcija u velikoj meri zavisi od postojanja funkcionalnih grupa koje mogu da reaguju sa adsorbatom. Usled formiranja hemijske veze proces je uglavnom ireverzibilan.

Razlike između fizičke i hemijske adsorpcije

Na osnovu izloženog u poglavljima 3.6.1. i 3.6.2. jasno je da između fizičke i hemijske adsorpcije postoje značajne razlike. U tabeli 3. dat je sažet i uporedan prikaz karakteristika fizičke i hemijske adsorpcije.

Tabela 3. Osnovne fizičke i hemijske karakteristike adsorpcije (Aksu, 2008), (Lazarević, 2012)

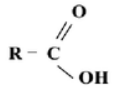
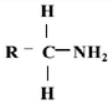
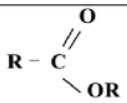
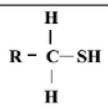
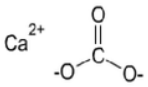
Odlike	Fizisorpcija	Hemisorpcija
Obaveznost	Obavezna	Neobavezna
Brzina	Brza	Spora
Refleksivnost	Refleksivna	Nerefleksivna
Uticaj temperature	Niža temperatura manja od 150 C°	Visoka temperatura od 150 C°
Veze između adsorbenta i adsorbata	Prirodne fizičke veze (slabe) Vandervalsove sile	Hemijske veze (jake)
Slojevi Adsorpcija	Višeslojna 	Jednoslojna 

Primena infracrvene spektroskopije omogućila je razlikovanje fizičke i hemijske adsorpcije. Spektar infracrvenog zračenja formira se kao rezultat vibracija atoma unutar molekula. Ukoliko se radi o fizisorpciji, spektar adsorbata pokazao bi manja odstupanja od njegovog spektra u slobodnom stanju, koja ne prevazilaze 1% pomeranja.Međutim, ukoliko se adsorpcija odvija uz formiranje hemijske veze, infracrveni spektri molekula vezanog za površinu i onog u slobodnom stanju bi se razlikovali u većoj meri, te bi položaji infracrvenih traka vezanog molekula bili značajno pomereni u odnosu na trake prisutne u spektru slobodnog molekula (Aksu et al., 2008; Lazarević, 2012).

Funkcionalne grupe na površini biosorbenta

Funkcionalne grupe prisutne na površini biosorbenta razlikuje se u zavisnosti od porekla i vrste biomase, kao i od vrste tretmana biosorbenta. Generalno, ćelijski zidovi biomase sadrže velikibroj funkcionalnih grupa poput hidroksilnih, karboksilnih, estarskih, amino, tiolnih, koje pokazuju sposobnost interakcije sa jonima teških metala (Elliot and Huan, 1981; Lawther et al., 1995; Wanget al., 2002). U Tabeli 4. prikazana je hemijska struktura funkcionalnih grupakoje vode poreklo od organskih jedinjenja prisutnih u biomasi.

Tabela 4. Funkcionalne grupe prisutne na površini biosorbenta(Talaro and Talaro; 2002).

StrukturnaFormula	Naziv	Zastupljenostujedinjenjima
R — OH	hidroksilna	alkateholi, ugljenihidrati
	karboksilna	masne kiseline, proteini, organske kiseline
	amino	nukleinske kiseline, proteini
	estarska	lipidi
	tiolna	cistein, proteini
	karbonilna	aldehidi, polisaharidi
	kalcijum - karbonat	Calcium

1.7.5. Karakteristike od kojih zavisi mehanizam biosorpcije

Mehanizam biosorpcionih procesa moguće je sagledati i razumeti samo ukoliko su nam u potpunosti poznate informacije o građi i strukturi biomase (adsorbenta), kao i obliku i vrsti zagađujućih supstanci prisutnih u vodi, koju je potrebno prečisititi.

U tom smislu, veoma je važno proučiti uticaj svih kriterijuma, radi što boljeg razumevanja principa biosorpcije, a u cilju obezbeđivanja odgovarajućih uslovatokom samog procesa, kao bi se postiglo maksimalno uklanjanje zagađujućih supstanci iz vodenih rastvora. Informacije koje su od velikog značaja za razumevanje biosorpcionog procesa mogu biti sagledane kao:

- hemijske i fizičke karakteristike zagađivača, npr. ako se radi o jonima teših metala bitne su njihove karakteristike: oksidaciono stanje, atomska težina,

jonizacione energije i sl.

- hemijske i fizičke karakteristike vodene sredine iz koje se adsorpcija izvodi, poput pH vrednosti, temperature, koncentracija supstanci koje želimo ukloniti iz rastvora, itd.
- fizičko-hemijske odlike biosorbenta: hemijska struktura aktivnih mesta dostupnih za vezivanje, teksturalne osobine (specifična površina, zapremina pora, mikro odnosno mezo-poroznost, distribucija pora po prečnicima, i sl.)(Lazarević, 2012).

Faktori koji utiču na proces biosorpcije

Proces biosorpcije zavisi od brojnih faktora, koji se odnose na osobine biomase, samog zagađivača ili karakteristike sredine iz koje se biosorpcioni proces vrši.

Uticaj pH vrednosti vodenog rastvora

Proučavanje uticaja pH vrednosti rastvora smatra se jednim od najvažnijihčinioca prilikom adsorpcionih procesa i direktno utiče na količinu adsorbovane supstance.pH vrednost rastvora ima uticaja ukoliko aktivna mesta na površini adsorbenta predstavljaju funkcionalne grupe koje su pH zavisne i čiji oblik i naelektrisanje se menja sa promenom pH vrednosti sredine (Li et al., 2007; Guo et al., 2009; Vijayaraghavan and Yun, 2008).

Kada se radi o adsorpciji teških metala, uočeno je da optimalni uslovi podrazumevaju kiselu sredinu, u kojoj je metal prisutan u rastvorenom obliku. Povećanjem pH vrednosti rastvora, forma u kojoj se nalazi metalni katjon se menja i postaje bogatija hidroksilnim grupama, dok na visokim pH vrednostima metal se nalazi u anjonskoj formi hidroksida.

Usled navedenog, jasno je da pH vrednosti rastvora ima značajnu ulogu u biosorpcionim procesima, a naročito prilikom adsorpcije jona teških metala. Da bi se ostvario najviši mogući stepen uklanjanja jona teških metala iz vodenih rastvora, adsorpciju bi trebalo izvoditi na *optimalnoj* pH vrednosti. Termin *optimalna pH vrednost* može biti različita za različite adsorpcione sisteme, a podrazumeva odabir kiselosti rastvora pri kojoj funkcionalne grupe prisutne na površini biosorbenta i jonske vrste koje je potrebno ukloniti iz rastvora, imaju različito naelektrisanje, te je moguća njihova elektrostatička interakcija (Gardea-Torresdey et al., 1990).

Uticaj vremena kontakta

Generalno, stepen uklanjanja zagađivača raste sa vremenom kontakta, sve dok se u adsorpcionom sistemu ne uspostavi fizičko-hemijska ravnoteža između adsorbata i adsorbensa. Nakon dostizanja ravnoteže, odnosno ravnotežnog vremena kontakta, količina adsorbovane supstance se sa daljim povećavanjem vremena kontakta ne menja. Brojne studije ukazuju da se proces adsorpcije uglavnom odvija u dve vremenske faze.

Tokom prve faze, a naročito na samom početku, nalazimo da se adsorpcija odvija velikom brzinom, koja sa vremenom opada. Ovu fazu karakteriše visoka polazna koncentracija adsorbata, pa je hemijska ravnoteža pomerena u smeru nastajanja proizvoda, odnosno kompleksa adsorbat-adsorbent. Prva faza uglavnom traje 5-60 minuta.U drugoj fazi, proces se značajno usporava do postizanja ravnoteže, nakon čega se adsorpcioni proces smatra završienim (Bailey et al, 1999; Goyal et al., 2008).

Uticaj polazne koncentracije

Proučavanje uticaja koncentracije adsorbata materija (adsorbate) smatra se veoma važnim činiocem u adsorpcionim studijama, jervećina zagađenih otpadnih voda sadrži različite količine jona metala. Neki rezultati i tumačenja dobijeni u ranijim studijama ukazuju na to da se pri povećanju koncentracije jona metala u rastvoru snižava broj aktivnih centara na površini adsorbata. Pri određenoj koncentraciji metala u rastvoru, aktivni centri na površini biosorbata su zasićeni, pri čemu ne postoje velike promene u vrednosti adsorpcione sposobnosti. Ova faza se naziva fazom ravnoteže adsorpcionog procesa (Dundar et al., 2008).

Uticaj temperature

Uticaj temperature povezan je pre svega sa tipom adsorpcije i različit je za fizisorpciju i hemisorpciju.Kada se radi o adsorpciji tipa fizisorpcije, sa povećanjem temperature količina adsorbovane supstance opada. Medjutim, ako se posmatra uticaj temperature na adsorpciju teških metala na biosorbentima, onda je utvrđeno da nema značajnije razlike u količini adsorbovanih metala kada se radi o temperaturnom opsegu od 20-35 °C. White i grupa istraživača(White et al, 1997) utvrdili su da je adsorpcija Ni^{2+} i Pb^{2+} optimalna pri 25 °C i da opada sa povećanjem temperature do

40 °C. Pored toga, primena viših temperatura u adsorpcionim procesima ukojima se koriste mikroorganizmi mogla bi da nanese štetu ili uspori rad mikrobioloških ćelija (Ahalya et al., 2003; Goyal et al., 2003).

Uticaj specifične površine adsorbenta bez broja

Jedna od navažnijih karakteristika materijala koji se koriste kao adsorbati je njihv stepen razvijenosti površine. Specifična površina predstavlja spoljašnju površinu dostupnu za vezivanje adsorbata, izraženu u cm^2 koju poseduje 1 g materijala. Generalno, materijali koji imaju razvijenu mikro- i mezo- poroznost, kao i visoku vrednost za specifičnu površinu imaju dobre predispozicije za efikasno uklanjanje adsorbata (Gadd et al., 1985).

Uticaj količine biosorbenta

Masa biosorbenta koja je primenjena u adsorpcionom procesu takođe predstavlja važan faktor tokom procesa uklanjanja zagađivača.Količina jona teških metala koji mogu biti uklonjeni direktno se povećava sa povećanjem masebiosorbenta. Ipak, pri određenim uslovima, povećanje masebiosorbenta negativno utiče na efikasnost adsorpcionog procesa, usled otežanog mešanja ili nedostatka prostora za migraciju i difuziju jona. Zbog toga je značajna primena optimalne količine biosorbenta, kako bi efikasnost procesa bila maksimalna (Gadd et al., 1985).

1.7.6 Uticaj jonske sile vodenog rastvora na adsorpciju

Prilikom proučavanja biosorpcionih procesa u laboratorijskim uslovima, adsorpcija se često iz vodi iz vodenih rastvora koji sadrže najčešće jednu vrstu jona metala, te u rastvoru postoji samo njihova aktivnost i predstavljaju jedine jonske vrste koje interaguju sa površinom. Međutim, situacija je složenija u realnim sistemima, gde otpadne vode, u zavisnsti od koncentracije jona metala, sadrže rastvore velike jonske sile, jer su prisutne različite vrste jona metala. Sa povećanjem jonske sile, postoji veći broj jonskih vrsta koje se takmiče u procesu intrakcije sa aktivnim mestima prisutnim na površini adsorbenta. Stoga, u ovakvim sistemima očekivano je da količina jona adsorbovanog zagađivača bude niža.

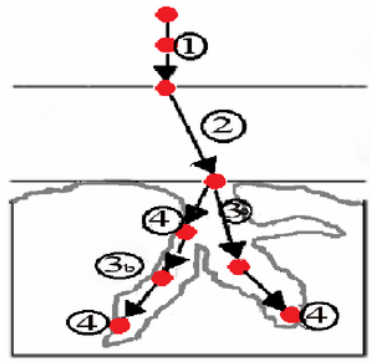
Brojne naučne studije ispitivale su uticaj jonske sile vodenih rastvora na efikasnost procesa biosorpcijemetala olova, nikla, bakra i jona kadmijumana maslinovom ulju (adsorbentu) u prisustvu natrijum-hlorida. Dobijeni rezultati su pokazali da se efikasnost adsorpcije svih ispitivanih metala je sniženu velikoj meri, u poređenju sa efikasnošću uklanjanja iz vodenog rastvora koji ne sadrži natrijum-hlorid. Prilikom adsorpcije iz rastvora savećom jonskom silom, do koje je došlo usled dodatka soli, joni Na^{+} se nalaze u kompetitivnom procesu sa ostalim jonima teških metala prilikom vezivanja za površinski aktivna mestana biosorbenu (Fiol et al., 2006). Sa druge strane, uočeno je da povećanje koncentracije soli natrijum-hlorida nema velikog uticaja tokom korišćenja listova eukaliptusa kao adsorbenta,prilikom uklanjanja jona bakra (Chen et al., 2010). Pelivan i grupa koautora (Pelivan et al, 2009) su pokazali da jonska sila vodenih rastvora u kojoj su korišćeni KNO_3, nije imala veliki uticaj na efikasnost uklanjanja jona olova Pb^{2+} kada su kao adsorbensi korišćene ljuspice lešnika i badema.

1.8 Adsorpciona kinetika

Kinetičke studije u adsorpcionim procesima jona teških metala na biosorbentima su veoma važne, jer opisuju brzinu kojom se adsorpcija odvija. Kinetičke studije se određuju izvođenjem adsorpcija u različitim vremenskim periodima, a mogu da se kombinuju i sa uticajem temperature, koja ima velikog uticaja na interakciju između adsorbata i adsorbenta, kako je ranije objašnjeno(Costodes et al., 2003). Kinetičkim adsorpcionim studijama uglavnom prethode studije o uticaju vremena kontakta, uticaju polazne koncentacije jona teških metala, optimalne pH vrednosti sredine, idealne mase biosorbenta i sl.(Gupta and Rastogi, 2007; Azouaou et al., 2010). Njihovo izvođenje je važno za opisivanje i sagledavanje celokupnog adsorpcionog procesa, kao i za njegovu primenu u realnom sistemu prečišćavanja (Bayramoglu et al., 2009; Özer, 2007; Aksuet al., 2008).

Adsorpcija je ravnotežan proces koji se ostvaruje između jona metala i biosorbenta, a kojim se određuje maksimalna količina metala koji pri određenim eksperimentalnim uslovima, može biti apsorbovan na površini(Aksuet al., 2008).Kako bi se postigla maksimalna količina adsorbovanog zagađivača, veoma je važno odrediti ravnotežno vreme, koje može biti izuzetno kratko (nekoliko minuta), ali može trajati i više sati,

pa i do nekoliko dana. Adsorpciona kinetika omogućava sagledavanje faza kroz koje prolaze joni metala tokom procesa adsorpcije, kako je prikazano na slici 6.



Slika 7. Kinetičke faze adsorbata tokom adsorpcije (Šljivić-Ivanović, 2012).

Na slici 7. uočava se da u prvoj fazi (1) dolazi do prenosa molekula adsorbata iz rastvora do biomaterijla, nakon čega sledi (2) prenos molekula adsorbata kroz sloj tečnosti oko biosorbenta. Proces se dalje odvija se na dva načina: 3a) adsorbat difunduje kroz tečnost preko porabiosorbenta (spoljašnje širenje) ili 3b) se difuzija vrši dužzidova pore (unutrašnje širenje). Na kraju, završni korak predstavlja (4) adsorpcija na aktivnim mestima površinebiosorbenta.

1.8.1 Kinetički i difuzioni modeli adsorpcije

Na slici 6. može se primetiti da zagađujuće materije (joni teških metala) ostvaruju svoje probijanje i širenje unutar bioapsorbujućegmaterijalapreko pora. Nakon širenja kroz dolazi do njihoveadsorpcija na aktivnim mestima unutrašnje površineadsorbujuće materije. Proces adsorpcije traje dok se ne ostvari dinamička ravnoteža izmedu biosorbenta i preostale količine jona metala u rastvoru. Nakon završetka procesa može da se odredi vreme potrebno za dobijanje maksimalne količine adsorbovanih jona u jednom adsorpcionom procesu (Costodes et al.,2003).

U cilju proučavanja i razumevanja značenja adsorpcione kinetike jone metala, kao i upoznavanja stepena adsorpcije i širenja zagađivača unutar pore biomase, potrebno je

da se obezbede informacije o potrebnom vremenu kontakta i postizanja ravnoteže tokom adsorpcionog procesa (Costodes et al.,2003; Regti et al., 2017).

Adsorpciona kinetika se može predstaviti pomoću grafikona koji prikazuje količinu adsorbata u funkciji od vremena. Prikazivanje rezultata na ovaj način čini osnovu kinetičke studije, jer njegova forma predstavlja potencijalnu kinetiku adsorpcionog procesa. Kinetički proces zavisi od različitih faktora poput vrste o prirode zagađujućih supstanci, prirode i svojstava materijala koji je uptrebljen kao adsorbent, temperature, koncentracije zagađivača, količine adsorbenata, pH vrednosti sredine i sl. (Costodes et al.,2003; Slimani et al., 2011;Regti et al., 2017). Eksperimentalni podaci dobijeni tokom kinetičkih ispitivanja dalje se korelišu sa utvrđenim kinetičkim modelima, kao što su model pseudo-prvog reda reakcije i model pseudo-drugog reda reakcije.

Model pseudo-prvog reda

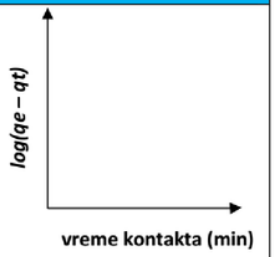
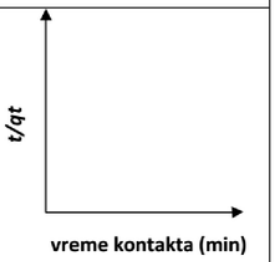
Model pseudo- prvog reda je razvijen na pretpostavci da je adsorpcija reverzibilni proces. Ovaj princip je po prvi put opisan od strane Lagergrena, 1898.godine (Lagergren , 1898). Lagergrenova jednačina za model pseudo-prvog reda može se primeniti na adsorpcione sisteme u kojima se kao adsorbens korisit biomasa, jer podrazumeva adsorpciju jednog molekula na jednom aktivnom mestu biosorbenta (Cordeiro, 2015).

Model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda je razvijen na pretpostavci da se proces biosorpcije i jonskeizmenerazmena odvijaju istovremeno na površini biomaterijala, a sam proces je ograničen brzinom kojom zagađivač pristiže do aktivnih mesta na površni. Ovaj model podrazumeva adsorpciju na više aktivnih mesta(Coleman, 1956).

Jednačine za pseudo-prvi i pseudo-drugi kinetički model date su u tabeli 5. Utvrđeno je da adsorpcioni sistemi u kojima se joni teških metala adsorbuju na biosorbentima, mogu biti opisani navedenim kinetičkim modelima (Aksu et al., 2008;Lazarević , 2012).

Tabela 5. Kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (Aksu et al., 2008; Lazarević , 2012).

Kinetic model	linearni oblik	Grafički prikaz
Model pseudo-prvog reda	$log(qe - qt) = log(qe) - (k_1/2.303).t$	
Model pseudo–drugog reda	$t/qt = 1 / k_2\, qe^2 + (1 / qe)\, t$	

1.9 Termodinamika adsorpcije

Prilikom odvijanja adsorpcionog procesa između adsorbenta i adsorbata, formira se apsorbujući sloj na površiniadsorbenta, uz gubitak toplote, koja se zove *adsorpciona toplota*. Za adsorpcione procese karakteristično je smanjenje Gibsova slobodna energija(ΔG^0) što ukazuje na spontanost procesa. Negativna vrednost slobodne energije (ΔG^0) ukazuje da povećanje temperature doprinosi spontanosti procesa. Tokom adsorpiconog procesa, dolazi do smanjenja vrednosti standardne entropije (ΔS^0) jer molekuli ili joni adsorbata vezivanjem za površinu gube stepene svoje slobode u odnosu na koje je prethodilo adsorpciji. Za adsorpcione procese takođeje karakteristična negativna promena standardne entalpije reakcije (ΔH^0), odnosno većina adsorpcinih procea je egzotermna.Kako je ranije pomenuto, ako se količina ΔH^0 nalazi u opsegu (2.1–20.9 kJ/mol), to pokazuje na proces fizičke adsorpcije, dok se toplote hemijskihadsorpcija nalaze u opsegu (80–200 kJ/mol) (Liu,2008). Međutim, literaturni podaci koji se odnose na adsorpciju jona rutenijuma ukazuju da postoje adsorpcioni procesi u kojima se toplota reakcije vezuje i najčešće je u

korelaciji sa povećanjem entropije do koje dolazi usled difuzionog širenja molekula adsorbate (Gadd et al., 1985).

Termodinamičke studije tokom izvođenja adsorpcionih procesa na naučnom nivou su neophodne, jer doprinose sagledavanju spontanosti procesa. Ako je vrednost (ΔG^0<0), proces uklanjanja se smatra efikasnim i povoljnim tj.reakcija aktivnih centarana površini i adsorbata odvija se bez dovođenja energije i obrnuto.

1.9.1 Adsorpcione izoterme i procena ljuske jajeta kao biosorbenta

Tokom dužeg vremenskog perioda, brojni istraživači pokušali su da izgrade koncept i percepciju koji biobjasniti mehaniku kojom se odvija proces adsorpcije. Zapravo, ovaj razvoj je doprineo dizajniranju i formulaciji brojnih matematičkih modelai eksperimentalnih obrazaca koji opisuju adsorpcioni proces za različite adsorbat-adsorbent sisteme.Procena svojstava adsorbenta predstavlja značajan korak od kojeg u velikoj meri zavisi uspeh priklikom tretmana vode. Proces uklanjanja teških metala iz zagađenih vodenih rastvora korišćenjem nežive biomase je fizičko- hemijski proces sa postojanjem određenih adsorpcionih mehanizma (Davis et al., 2003).

Adsorpcione izoterme se koriste za objašnjenje ravnoteže koja se ostvaruje vezivanjem metalnih jona iz vodenog rastvorana čvrstoj fazi biomase. Adsorpcioni modeli, kroz matematička obrasce omogućavaju određivanjekinetičkih i termodinamičkihparametra, koji mogu da pruže najjasniju sliku o mehanizmu interakcijeizmeđu adsorbata i adsorbenta. Matematičke relacije koje se odnose na modele adsorpcionih isotermi odlikuju se određenim brojem parametara, koji se koriste za objašnjavanje ponašanja adsorbensa na osnovu eksperimentalnih podataka (Belfort, 1980). Na osnovu njih je moguće izvršiti i procenuefikasnosti adsorbenata u uklanjanju zagađivača iz vodenih rastvora kao i jasnije tumačitieksperimentalne rezultate (Altun, 1998). Adsorpcione izoterme predstavljaju se grafički, kao funkcija odnosa količine adsorbovane supstanace i koncentracije adsorbata zaostalog u rastvoru nakon postizanja ravnotežnog vremena. Ovako dobijene krive korelišu se sa različitim adsorpcionim modelima, te san a osnovu relacija koje opisuju primenjene modele dobijaju vrednosti ostalih prametara i konstanti, koje karakterišu adsorpcioni proces, karakteristikama adsorbenta i maksimalne sposobnosti adsorpcije (Suzuki, 1990).

Postoje brojni modeli koji se koriste za različite adsorpcione sisteme, pri čemu su najprimenjiviji Langmirov i Frojndlihov adsorpcioni model. U tabeli 6 dat je opšti pogled adsorpcionih modela, zajedno sa matematičkim obrascima koji ih opisuju, dok su u tabeli 7 prikazane linearne forme dva modela koja su u najširoj primeni (Langmirov i Frojndlihov model).

Tabela 6. Adsorpcione izoterme

Modelizoterme	Matematičkaformula	Referenca
Langmirov	$q_e = q_{max} K_L C_e / (1+K_L C_e)$	Langmuir, 1918
Frojndlihov	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Freundlich,1906
Sips	$q_e = q_{th} K_{eq} C^n / (1+K_{eq} C^n)$	Sips, 1948
Redlich - Peterson	$q_e = Krp\ C / (1+\alpha_{rp} C\ \beta)$	Redlich and Peterson, 1959
Khan	$q_e = q_{max} b_K C_e / (1+b_k C_e)^n$	Khanet al., 1997
Tóth	$q_e = q_{max} b_T C_e / [1+(b_T C_e)^{1/n}]^n$	Tóth, 1971
Dubinin - Radushevich	$q_e = q_{DR} exp(-K_{DR} \varepsilon^2)$	Dubinin and Radushkevich, 1947
BET	$q_e = BC_e\ q°/(C_s-C_e)[1+(B-1)\ C_s/C_e]$	Braunauer et al.,1938
Temkin	$q_e = RT/b_t\ ln(_{at}\ C_e)$	Temkin and Pyzev, 1940

Tabela 7. Linearni i nelinearni oblici jednačina za modele adsorpcije (Langmuir and Freundlich)

Izoterm	Nelinearne formule	Linearni formule
Langmirov	$q_e = q_{max} K_L C_e / (1+K_L C_e)$	$C_e / q_e = (1/K_L\ q_m) + (C_e / q_m)$
Frojndlihov	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$Log\ q_e = log\ K_F + (1/n)\ log\ C_e$

Langmirov adsorpcioni model

Godine 1918. Irving Langmir je objavio novi model adsorpcione izoterme za adsorbate u obliku gasova koji se kondenzuju na čvrstoj materiji – adsorbensu, a sam model je zadržao svoje ovog naučnika tokom vremena. Langmirov model adsorpcije je najčešćeprimenjivan model prilikom količine adsorbovane supstance(**x**)

kondenzovane na adsorbentu,određene mase(**m**), pri konstantom parcijalnom pritisku na određenoj temperaturi. Odnos**x/m**predstavlja veličinu q_e(količina adsorbovane supstance u ravnotežnom vremenu)

Langmirov adsorpcionimodel se zasniva na sledećim pretpostavkama:

- Površina adsorbenta sadrži određen i ograničen broj aktivnih mesta, koji su energetski ekvivalentni; na svakom adsorpcionom mestu moguća je adsorpcija jednog molekula adsorbata
- Između molekula adsorbata ne postoji interakcija.
- Molekuli adsorbataostaju na mestu vezivanja tokom celokupnog adsorpcionog procesa.
- Moguće je formiranje, odnosno obrazovaje samo monosloja adsorbata po površini adsorbensa.

Matematički obrazac koji opisuje Langmirov model dat je u tableli 6, gde je:

q_e- količina adsorbovane supstance u ravnotežnom vremenu;

C_e- koncentacija adsorbata u ravnotežnom vremenu, pristutna u rastvoru nakon adsorpcije;

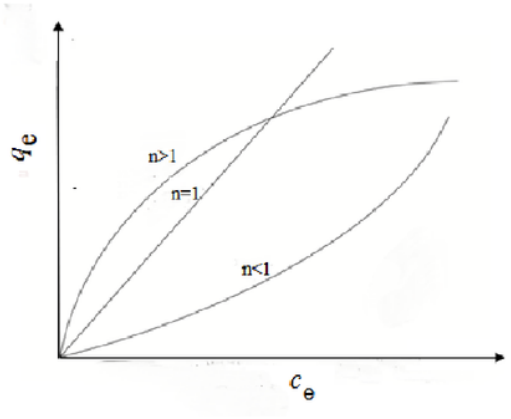
q_{max} –adsorpcioni kapacitet adsorbenta,

K_L-Langmirova konstanta, koja ukazuje na energiju adsorpcionog procesa (Davis et al., 2003)

Frojndlihov adsorpcioni model

Frojndlihov adsorpcioni model razvijen je na pretpostavci da postoje brojni različiti adsorpcioni centri na površini adsorbenta, te da se proces odvija na energetski nehomogenoj površini. Ovaj model adsorpcije pretpostavlja na površini dolazi do višeslojnog vezivanja molekula adsorbata.Modelse ne može koristiti za opisivanje adsorpcionihprocesa koji sadrže visoku koncentraciju metala (Aksu et al., 2007; Febrianto et al., 2009). Matematički model kojim se opisuje Frojndlihova izoterma, dat je u tabeli 6, a linearni model u tabeli 7.

Vrednost $\mathbf{K_F}$i **n** se dobijaju iz odsečka i nagiba krive koja predsavlja linearnu formu Frojndlihovog modela (tabela 7, slika 8), koja se konstruiše kao funkcija vrednosti log $\mathbf{q_e}$ naspram log $\mathbf{C_e}$(Mohan Singh, 2002).



Slika 4. Uticaj parametra Frojndlihove jednačine - gustine adsorpcije (n) na izgled adsorpicone izoterme

U Frojndlihovom modelu, K_F predstavlja adsorpcioni koeficijent koji ukazje na afinitet adsorbata prema adsorpcii sposobnost , n je Frojndlihov faktor energetske nehomogenosti adsorpcionih mesta, a C_e je koncentacija adsorbata u ravnotežnom vremenu, pristutna u rastvoru nakon adsorpcije. Slika 8 pokazuje da postoje tri stanja relacije 1/n (Mohan Singh, 2002):

a) 1/n = 1 to je linearna kriva, površinski aktivna mesta su homogena i odgovara adsorpciji izrastvora sa veoma niskim koncentracijamaadsorbata.

b) Ako je 1/n < 1, to je konveksna kriva, energija adsorpcije se povećava sa povećanjem koncentracije adsorbata.

c) Ako je 1/n > 1, to je konkavna kriva, ovo ukazuje na povećanje i ubrzanje procesa adsorpcije i stoga povećava mogućnost odvajanja jona metala od rastvora.

U ovoj doktorskoj disertaciji, eksperimentalni podaci dobijeni za adsorpciju jona Pb^{2+} i Cd^{2+} na biosorbentu dobijenom od ljuske jaja, biće korelisani sa Langmirovim i Frondlihovim modelima adsorpcijenajšire primenjivanim adsorpcionim modelima kako bi se izvršila procena primenjenog biomaterijala kao adsorbenta. Primena ljuske jajeta u ove svrhe imala bi značajne prednosti usled obilnosti materijala, kao i usled ekeonomske održivosti, što ujedno predstavlja i mogla bi da i glavne činioce koje treba uzeti u obzir prilikom izbora biomase (Vieira andVolesky, 2000).

1.10 Adsorbenti na bazi biomaterijala

Kada se vrši odabir materijala koji bi bio primenjen u svojstvu adsorbenta, od velike je važnosti voditi računa o njegovim specifičnim svojstvima, koja su važna da bi adsorpcioni proces bio efikasan i primenjiv. Materijal treba da sadrži dobro razvijene teksturalne osobine, što podražumeva visoke vrednosti specifične površine, razvijenu poroznu strukturu sa porama koje spadaju u klasu mikro ili mezo- pora, čija je veličina prečnika 2-50 nm. Materijali sa ovakvim karakteristikama imaju veliku dodirnu površinu sa rastvorom iz kojeg se vrši adsorpcija i može se očekivati da će biti efikasni. Pored toga, značajno je posedovanje dobrih mehaničkih svojstava. Prilikom odabira adsorbenta, važno je voditi računa i o hemijskim grupama prisutnim na površini materijala, kako bi se obezbedila željena selektivnost prema adsorbatima koje je potrebno ukloniti iz rastvora(Kratochvil and Volesky, 1998).

1.10.1 Važne karakteristike biomase u službi biosorbenta

Prilikom odabira biomase u službi biosorbenta, potrebno je voditi računa o sledećim faktorima:

1. Biosorbent mora da poseduje svojstvo poroznosti i razvijenosti specifične površine.
2. Razumevanje i proučavanje svojstava biomase je važan korak za uspeh u primeni procesa adsorpcije.
3. Dostupnost je ključni faktor koji treba pratiti prilikom izbora biomase. Tretiranje životne sredine nameće da biomasa bude rezultat prirode ili otpada.
4. Profitabilnost je jedan od važnih činilaca na koje treba obratiti pažnju za primenu, bez obzirao kom tipu biološkog materijala se radi(Kratochvil and Volesky, 1998).

Pregled biomase koja je korišćena u procesima biosorpcije

Korišćenje biomase u procesu adsorpcije počelo je kao zamena za skupe komercijalne hemijske materije i predstavlja temu istraživanja brojnih naučnih studija i eksperimenata. Stoga, razume se da postoji mnoštvo objavljenih radova koji se bave ovom temom. U skladu sa literaturom, biomasa koja se koristi za testiranje procesa adsorpcijeobično podrazumevadelove biljaka, mikrobiološku biomasu, ilimaterijal životinjskog porekla i sl. Širok spektar različitih materijla korišćenih u svojstvu

biosorbenta, koji se razlikuju po svom hemijskom sklopu i građi, moguće je podeliti na nekoliko grupa(Pawar et al., 2016):

1. Mikroorganizmi (alge, bakterije, gljivice i kvasci)
2. Materijali na bazi ugljenih hidrata: (celuloza, lignin, skrob, hitosan i sl.)
3. Materijali životinjskog i biljnog porekla (ljuska pirinča, kora banane, kora pomorandže, nara, ljuska jajeta i sl.)
4. Otpadni materijali biološkog porekla iz industrije i poljoprivrede.

Poslednjih godina, postoji povećano interesovanje za proces biološke adsorpcije različitih zagađenja, a posebnojona teških metala, usled njihove visoke toksičnosti i tendencije ka bioakumulaciji. Kao adsorbenti korišćeni su različiti biološki materijali, koji su jeftini i lako dostupni. Potvrđeno je da postoji velika grupa bioloških materijala koji mogu biti korišćeni za uklanjanje teških metala iz otpadnih ili prirodnih voda. Primenjeni materijali predstavljaju jeftine, dostupne i obnoviljive materije kao što su : alge, poljoprivredni ostaci,opiljci maslinovog drveta (Ronda et al., 2015), listovi pirinča (Hafshejani et al., 2015), kukuruz (Guyo et al., 2015), saudijski kikiriki (Taşar et al., 2014)i dr. Pored toga, upotreba životinjskih ostataka, poput ljuske kokošijeg jajeta,usled visokog sadržaja karbonata, može biti efikasna prilikom uklanjanja teških metala iz otpadnih voda (Pawar et al., 2016). Ovaj alternativni metod ne dovodi do produkcije hemijskog mulja, tenakon tretmana neće biti sekundarnog zagađenja, opasnog po životnu sredinu.Prednost primene biosorpcije ogleda se i u tome što su ovi procesi laki za primenu i rukovanje, u poređenju sa konvencionalnim metodama (Jitar et al., 2015; Wang and Fu, 2011).

1.10.2 Prednosti i nedostaci biosorpcije

Mogućnost korišćenja biomase za tretiranje otpadnih voda predstavlja fokus u istraživačkim pravcima mnogih studija i to zahvaljući prvobitno prednostima koje ima u poređenju sa ostalim metodama koje se primenjuju. Prednosti biosorpcije su:

1. biomaterijali koji se koriste kao adsorbenti postoje u dostupnim količinama i imaju lakoću upotrebe
2. niski troškovi primene udruženi su sa visokom efikasnošću procesa
3. tokom biosorpcije stvara se mala količina biološkog i hemijskog otpada

4. moguća regeneracija biosorbentima, sposobnost da se obnavlja
5. metod nije štetan po životnu sredinu
6. postoji mogućnost tretmana velike količine otpadnih voda zbog brze kinetike procesa
7. metod pokazuje visoku selektivnost u smislu uklanjanja određenih teških metala koji se nalaze u smeši sa ostalim otpadnim i zagađujućim supstancama
8. proces je moguće izvoditi u širem opsegu fizičko-hemijskih reakcionih uslova (temperatura, stepen kiselosti, postojanje drugih jona) (Hemambika et al., 2011).

Pored navedenih prednosti, postoje i mane koje sprečavaju primenu biosorpcije i ograničavaju njenu efikasnost, a to su :

1. biosorpcija nije dovoljno efikasna prilikom tretmana voda koje sadrže visoke koncentracije zagađujućih supstanci
2. broj naučnih studija o biosorpcionim procesima je još uvek ograničen
3. pojedini biosorpcioni procesi traju relativno dugo (Mann, 1990;Wang and Chen,2009; Hemambika et al., 2011).

1.10.3 Ekonomska strana biosorpcionih tehnologija

U poslednje vreme, naučnici su proučavali korišćenje besplatnih bioloških apsorbujućih materija za uklanjanje teških metala iz vode. Jeftini i dostupni materijali, poput otpada koji se proizvodi u poljoprivrednoj delatnosti, kao i životinjskog otpada iz prehrambene industrije potencijalno mogu da se primenjuju se u adsorpcionim procesima prečišćavanja otpadnih voda.

Postoje brojna istraživanja novijeg datuma o procesu uklanjanja jona teških metala iz voda, korišćenjem prirodnog otpada kao što su školjke, ljuštura morskog raka, dagnje (Yoon et al., 2003; Lee et al., 1997; Vijayaraghavanet al., 2004; Moon et al., 2008; Tang et al., 2011; Seco-Reigosa et al., 2012), ljuske jajeta (Chojnacka, 2005), u kojima - kalcijum-karbonat ($CaCO_3$) predstavlja osnovnu komonentu koja poseduje asorpciono svojstvo prema jonima teških metala (Bothe and Brown, 1999; Ismail et al., 2013).

Poljoprivredni otpad takođe ima sposobnost da efikasno uklanja metale iz vodenih rastvora (Ferro-Garcia et al., 1999; Demirbas et al., 2002; Wu et al., 2013). Među

poljoprivrednim otpacima koji su se prvobitnokoristili za uklanjanje jona teških metala bili su ljuska pirinča, ljuska oraha, seme voća i njihove kore (Tan et al., 1993; Saifuddin and Kumaran, 2005; Johan et al. 2011; Lim et al., 2012; Olu-owolabi et al., 2012; Omri and Benzina, 2013, Sugashini and Begum, 2013). Ovi biomaterijali su jeftini,lako su dostupni i mogu se prikupiti iz industrijskih sektora i poljoprivredne proizvodnje, kao i nakon prehrambene obrade (Bailey et al., 1999; Jain et al., 2013).
U ovom odeljku ukazano je na nekoliko jeftinih biomaterijala,pri čemu je svrha ove vrste pregleda sagledavanje materijala koji se mogu koristiti u savremenim studijama, kao i u poređenju efikasnosti različitih biomaterijalau procesu uklanjanja teških metala. Ovo izlaganje može biti polazna osnova za dalja istraživanja o adsorpciji teških metala korišćenjem jeftinijih proizvoda, kako bi se obezbedila naprednija vizija u razvoju alternativnih metodau tretmanu voda.

Razvoj bioloških tretmana otpadnih voda

Skoro su otkrivene nove strategije za proces biološkog tretmana otpadnih voda. Naučnici su prikazali primenu nano-čestica, nežive biomase i genetski modifikovanih biljaka za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda kompleksnog sastava, koje potiču sa različitih izvora.

Korišćenje nano-čestica

Upotreba nano-tehnologije bazira se na razvoju bioloških nano-čestica, koje su visoko primenjive u različitim oblastima biotehnologije, među kojima je i biološki tretman otpadnih voda. Fizičko-hemijskasvojstva nano-čestica se razlikuju od istog materijala većih dimenzija, za šta je u najvećoj meri zaslužna njihova razvijena površina, koja obezbeđuje visoku adsorpcionu sposobnost(Cameotra and Dhanjal,2010).

Upotreba nežive biomase

Primena mikroorganizama poput bakterija, gljivica, algi, kvasaca i sl. takođe imaju primenu u procesima bioloških tretmana otpadnih voda. Ovi biološki procesi odvijaju se tako što mikroorganizmi koji žive u otpadnoj vodi uklanjaju supstance ili materijale iz vode, koristeći ih u svojim metaboličkim procesima. Upotrebom

mikroorganizama moguće je ukalnjanje pre svega organske, biološki razgradive materije, usled čega se organske zagađujuće supstance prevode u manje toksičan oblik. Međutim, postoje brojni nedostaci i ograničenja kod ovakvih tretmana, kao što su stvaranje velikih količina mulja, koji se pre ispuštanja u prirodne vodotokove mora odstraniti ili dodatno tretirati. Velik problem predstavljaju i sami mikoorganizmi, čijom aktivnošću je moguće narušiti pH vrednost sredine, a postoji i potražnja za biološki aktivnim kiseonikom i sl.(Mohamad et al., 2012).

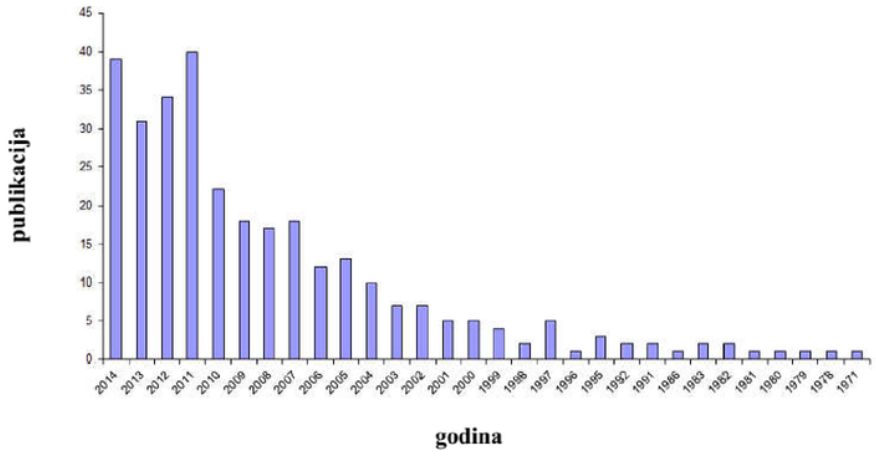
Nasuprot tome,primena nežive biomase može se smatrati odgovarajućom i povoljnom alternativom mikrobiološkom tretmanu. Neživa biomasa ne zahteva hranjive materije ili određene uslove za rast i razvoj, niti dovodi do produkcije toksičnih supstanci tokom tretmana (stvaranja toksičnog mulja). Velika prednost je i u tome što je primene nežive biomase ekonomičnija u poređenju sa mikroorganizmima(Monteiro et al., 2012).

2 Predmet istraživanja

Predmet istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji je proučavanje praha žarene ljuske jajeta u svojstvu biosorbenta, prilikom uklanjanja jona metala olova i kadmijuma iz vodenih rastvora.

2.1 Ljuska jajeta

Proučavanjemrazličitih bioloških otpada koji se u velikoj meri danas upotrebaljavaju u cilju biološkog tretmana otpadnih voda, uočeno je da ljuska jajeta zbog obilnosti i pogodnosti prema životnoj sredini, predstavlja pogodan material za ovu namenu. Ljuska jajeta predstavlja otpad iz domaćinstva i spadu u klasu životinjskog otpada. Veliki broj istraživanja usmeren je danas ka proučavanju ljuske jajeta kao materijala zbog jedinstvenih svojstava i specifične strukture i na tom polju uočen je veliki napredak, te je otkriven i širi opseg primena. Od 2011. do 2014. godine objavljeno je više od 30 radova po godini, koji su se bavili tretmanom voda, koristeći ljusku jajeta kao adsorbent. Na slici 9 predstavljen je broj publikacija vezanih za navedenu temu, kao važan pokazatelj da je ovajbiološki otpadni materijal od velike važnosti u različitim oblastima nauke (Baláž, 2014).



Slika 5. Histogramski prikaz broja publikacija po godini za period od 1971- 2014, od čiji je predmet izučavanja efikasnost ljuske jajeta u uklanjanju jona teških metala iz vodenih rastvora koji (izvorna verzija je izmenjena sa dopuštenjem izdavača Elsevier (Baláž, 2014).

Ljuska jajeta se takođe može upotrebljavati za tretman otpadnih voda koje su, pored jona teških metala opterećene različitim vrstama zagađivača, poput organskih boja, različitih organskih zagađivača i anjona. Istraživači su takođe pokazali da postoji pozitivan uticaj nasam adsorpcioni proces.. Stoga, očekivan je i uspeh procesa selektivne adsorpcija različitih jona metala i njihovo uklanjanje iz sanitarnih otpadnih voda (Ishikawa et al., 2002).

Ljuske jajeta kao biosorbent

Ljuska jajeta se sastoji od nekoliko jedinjenja, od kojih je najvažnijimineral kalcit, odnosno kalcijum-karbonat ($CaCO_3$), koji joj omogućava čvrstinu i snažnu građu. Sadržaj kalcijum-karbonata u kvalitetnoj ljuski jajeta je približno 94% od ukupne suve materije, odnosno oko 2,2 g po ljusci. Preostale komponente,prisutne su u različitim procentima, su ostali neorganski minerali ili molekuli celulozne strukture (Chojnacka, 2005).

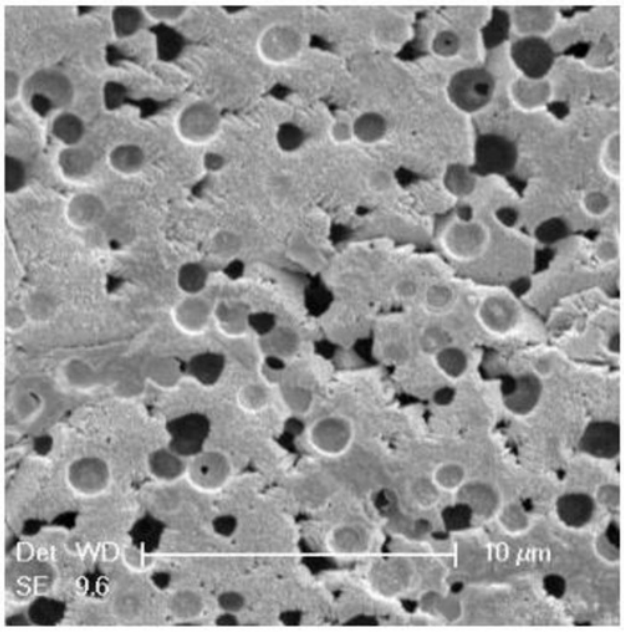
Fizička i hemijskasvojstva ljuske jajeta

U tabeli 8. Prikazanje hemijski sastavljuske jajeta, izražen u %,(Arunlertaree et al., 2007). Dominantantno je prisustvo kalcijum-karbonata, čiji udeo u najkvalitetnijim ljuskama iznosi preko 96%. Niža vrednost kacijuma može biti prisutna (oko 55.37%), štozavisi od vrste hrane koja je dostupna živini tokom razvoja(Tacon, 1982).Pored ovog minerala, prisutan je i mali broj elemenata poput S, Al, Mg, Si, Cl, K i Zn, čiji udeo varira. Takođe, uočeno je prisustvo i mirkoelemenata Mn, Fe i Cu. Ljuska jajeta se sastoji od nekoliko naizmeničnih slojeva $CaCO_3$. Sagorevanjem, dolazi do velikog gubitka suve materijeusledtermičkog razlaganja kalcijum-karbonata ioksidacije organskih jedinjenja vazduhom.Gustina ljuske jajeta iznosi oko 2 g/cm^3, što je u okviru opsega gustine čistog kalcijum-karbonata koja iznosi2.47 g/cm^3(Hafshejani et al., 2005).

Tabela 8. Hemijske komponente ljuske jajeta (Arunlertaree et al., 2007)

Jedinjenje	$CaCO_3$	S	Al	Mg	K	Sr	P
% Sastav	96.480	2.310	-	0.404	-	0.073	0.501

Na slici 10. prikazana je poroznost ljuske jajeta. Poroznost je svojstvo ovogmaterijala koje je čini pogodnim za upotrebu kao adsorbensa (Koumanova et al., 2002). Karakteristika ljuske jajeta jeste i njena slojevita struktura: spoljašnji sloj je keramičkog porekla i zajedno sa središnjim – sunđerastim i unutrašnjim - lisnatim slojem, čini troslojnu građu ljuske. Najveći deo, više od 90% , čine sunđerasti i lisnati slojevi, koji obrazuju matricu od proteinskih vlakana i kalcijum-karbonata. Ljuska jajeta predstavlja visoko-efikasan prirodni material za adsorpciju, jer postojanje slojevaomogućava razvijenost površine, koja se ogleda u postojanju velikog broja kružnih pora, od kojih su neke i nanometarskih dimenzija, što se može uočiti sa slike 10(Seco-Reigosa et al., 2012).



Slika 6. Slika sinterovane ljuske jajeta dobijena skenirajućom elektronskom mikroskopijom (Carvalho, 2011).

2.2 Pregled literature o adsorpciji jona teških metala uz upotrebu praha ljuske jajeta kao biosorbenta

Postoje brojni naučni radovi i studije koji se bave ispitivanjem primenjivosti ljuske jajeta kao biosorbenta, prilikom uklanjanja jona reških metala iz vodenih rastvora.

- Liu je sa grupom istraživača izveo adsorpcionu studiju uklanjanja Cr(VI), Cd(II), Cu(II) iz vodenog rastvora, upotrebljavajući ljusku jajeta kao adsorbent. Dobijeni su odlični eksperimentalni rezultati za sve ispitivane jone (Liu et al., 2013), adetaljno proučavanje mehanizma adsorpcije jona kadmijuma na ljusci jajeta je objavljeno 2013. godine.(Flores-Cano et al., 2013).
- Parki grupa naučnika je termički obradioljusku jajeta pre njene upotrebe kao adsorbentateških metala u procesu tretmana otpadnih voda. Eksperimentalni rezultati su pokazali da je procenat uklanjanja kadmijuma dostigao 100%, a hroma - 90% tokom prvih 10 minuta. Upotrebljena je takođe i sirova ljuska jajeta, bez tretmana na visokoj temperaturi i utvrđeno je da i ovakav material, bez prethodne pripreme, može da se koristi kao biosorbent, ali je veći adsorpcioni afinitet pokazao prema jonima olova, u odnosu na jone kadmijuma i hroma. Takođe, ispitivan je i uticaj koncentracije jona teških metala i rezulati ukazuju da je ravnoteža sporije uspostavljena, a ravnotežno vreme je iznosilo 60 min. Na brzinu adsorpcije kadmijuma i hroma značajno utiče porst pH vrednosti sa 6.55 na 12.0. Na osnovu ove studije, jasno je da se žarena ljuska jajeta može koristiti za uklanjanjejona teških metala koji se nalaze u otpadnim vodama (Park et al., 2007).
- Ljuska jajeta je takođe korišćena za uklanjanje metala u studiji koju je izveo Yoon sa grupom istraživača. Korišćena je prirodna ljuska jajeta i postignuto je uklanjanje od 96.43% jona gvožđa, koristeći polaznu koncentraciju Fe^{3+} od 7 mg/L, dok je količina primenjenog adsorbenta (ljuske jajeta) iznosila je 2.5 g/L, pri pH= 6itemperaturi od 20°C(Yoon et al., 2003).
- Sinterovane ljuske jajeta pokazale su bolju adsorpcionu sposobnost za uklanjanjekadmijuma i hroma pri koncentraciji od 3 mg/L, u poređenju sa netretriranom ljuskom jajeta.Takođe, pokazano je da netretirana ljuska jajeta ima sklonosti ka dalimičnom rastvaranju u vodenim rastvorima, usled delimično

rastvorljive prirode komponenti koje ulaze u njen sastav. Kada se radi o adsorpciji iz kiselih rastvora, utvrđeno je da veću stabilnost pokazuje žarena ljuska jajeta. Pored toga, ispitano je i uklanjanje jona olova, hroma i kadmijuma iz realnih otpadnih voda niske pH vrednosti; rezultati ukazuju da se primenom ljuske jajeta kao biosorbenta koncentracija metala može efikasno smanjiti(Park et al., 2007).

- Arunlertareei grupa naučnika uporedila je je efikasnost ljuske jajeta kokoške i ljuske jajeta patke, koje su primenjene bez tretmana na visokoj temperaturi,prilikom uklanjanja olova pri polaznoj koncentraciji od 2,365 mg/L,U adsorpcionom procesu, sagledan je uticaj različitih faktora koji utiču na adsorpciju; pH vrednost rastvora, vremena kontakta, količine primenjenog adsorbenta.Ljuska jajeta je pokazala 100% sposobnost u uklanjanju olova i iz kanalizacionih voda. Pačijaljuska jajeta pokazala je veću sposobnost adsorpcije olova, ostvarujući vrednost adsorpcionog kapaciteta od 1.643 mg/g, u poređenju sa ljuskom jajeta kokoške, čiji je adsorpcioni kapacitet u ovoj studiji iznosio1.457 mg/g. Dobijeni rezultati se mogu tumačiti različitošću veličine pora ljuske jajeta kokoške i jajeta patke. Pored toga, uočeno je da ljuska jajeta može biti korišćena kao indikator stepena kiselosti rastvora(Arunlertaree et al., 2007).

Glavni istraživački pravac u ovoj disertaciji bio je prikazivanje mogućnosti primene ljuske jajeta kao adsorbenta za uklanjanje jona metala olova i kadmijuma u laboratorijskim uslovima, kao i izučavanje efikasnosti navedenog procesa. Istraživanje će biti sprovedeno kroz nekoliko celina:

1) utvrđivanje sposobnosti ljuske jajeta za adsorpciju jona olova i kadmijuma;
2) uticaj različitih eksperimentalnih uslova na adsorpcioni sistem, odnosno na efikasnost adsorpcionog procesa olova i kadmijuma;
3) određivanje optimalnih eksperimentalnih uslova za biosorpciju navedenih metala na ljuski jajeta.

3 CILJ DOKTORSKE DISERTACIJE

Cilj ove disertacije je proučavanje uspešnosti i mogućnosti primene biomase u vidu ljuske jaja za uklanjanjejona teških metala kadmijuma i olova iz vodenih rastvora. U tom smislu, biće izvedena eksperimenatlna studija pronalaženja otpimalnih uslova u navedenom adsorpcionom procesu. Sa druge strane, kako bi se definisao i razumeo mehanizamadsorpcionog procesa biće proučeni različiti modeli adsorpcione termodinamike i kinetike. Sve navedeno ima za krajnji cilj upotrebu jeftinog i dostupnog, otpadnog, biološkog materijala u svojstvu biosorbenta i njegovu implementaciju u sistemima za prečišćavanje otpadnih voda.

Kako bi se spoznale navedene karakteristike u cilju određivanja da li je upotrebljena biomasa bezbedna za okolinu, ekonomski isplativa i sl., izvedeni su eksperimenti uklanjanja jona metala olova i kadmijuma u prisustvu sinterovane ljuske jajeta, kao biosorbenta. Pre upotrebe i primene u realnim i industrijskim postrojenjima, potrebno je upoznati celokupne karakteristike adsorpcionog sistema u laboratorijskim uslovima, kroz određivanje adsorpcionih parametra koji omogućavaju razumevanje ispitanog adsorpcionog mehanizama.Eksperimenti su sprovođeni u šaržnim uslovima, dok su na dobijene rezltate primenjeni obrasci i različiti matematički modeliu cilju dobijanja parametara koji karakterišu adsorpcioni proces.

4 HIPOTETIČKI OKVIR

Opšta hipoteza: U cilju postizanja održivog razvoja značano je ponovno korišćenje otpada , a otpad iz domaćinstva ili prehrambene industrije se može iskoristiti za prečišćavanje vode zagađene teškim metalima primenom odgovarajućeg tehnološkog postupka.

Pomoćna hipoteza: potrebo je ispitati uticaj više faktora na efikasnost ovog procesa:

Temperatura ima jasan uticaj na proces apsorpcije ljuski jaja za jone teških metala (olovo, kadmijum) u slatkoj vodi.

pH ima ulogu u efikasnosti ljuske jajeta i brzini apsorpcije teških metala i njihovom uklanjanju iz vode.

Vreme kontakta ljuske jajeta ima značajan uticaj na uklanjanje teških metala (olovo, kadmijum) iz vode.

Povećanje koncentracije teških metala u vodi daje negativan rezultat na efikasnost procesa apsorpcije.

Povećanje primenjene doze apsorbujućeg materijala (ljuski jajeta) daje veoma efikasan rezultat u uklanjanju teških metala.

Veličina malih čestica ljuski jaja ima pozitivan efekat na stopu apsorpcije jona teških metala.

5 MATERIJALI I METODE

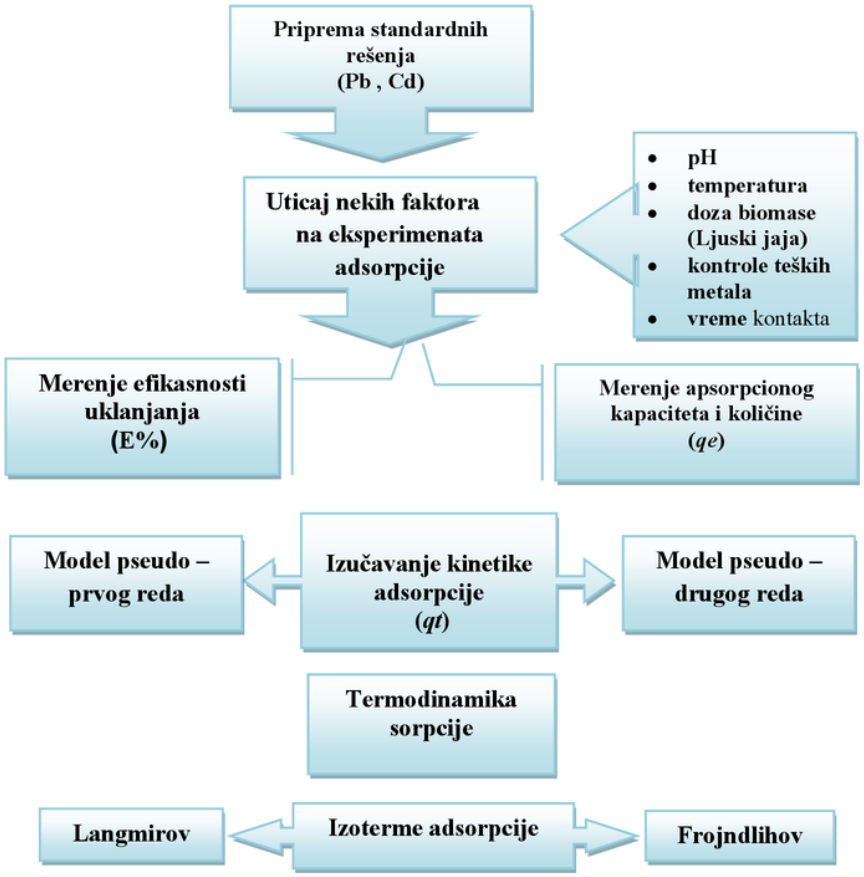
Na osnovu definisanih ciljeva disertacije, prikazan je program u kom je objašnjena metodologija istraživanja, koji se ogleda u sledećim koracima.

- Izbor ekonomski isplativog biološkog materijalakoji će biti testiran kao biosorbent u procesu uklanjanja metala olova i kadmijuma. Izabran je otpadni biološki material životinjskog porekla – ljuska jaja.
- Određivanje eksperimentalnih uslova koji utiču na efikasnost procesa adsorpcije i sposobnost eliminacije jona dvovalentnih jona olova i kadmijuma, kao što su: temperatura adsorpcije, kiselost sredine – pH vrednost, vreme kontakta, masa biosorbenta i polazna koncentracija jona metala.
- Proučavanje kinetike procesa adsorpcijeradi analize i opisivanja adsorpcionog sistema.
- Proučavanje termodinamike adsorpcionog procesa radi razlikovanja tipa adsorpcije koja se u izučavanom sistemu odvija (fizička ili hemijska), odnosno određivanja termodinamičkih paramaetara, kao što su toplota reakcije (ΔH^0) i spontanost procesa (ΔG^0).
- Proučavanje kompatibilnosti i međusobnog odnosa adsorbata (jona olova i kadmijuma) i adsorbenata (ljuske jajeta) putem adsorpcionih izotermi Langmirovog i Frojndlihvog adsorpcionog modela.

Ljuska jajeta je prirodnimaterijl koji može biti korišćen kao biosorbent. Ova studija trebalo bi da prikaže osobine adsorpcionog sistema u kojem se ljuska jajeta koristi u procesu uklanjanja jona teških metala, nivo efikasnosti procesa i da omogući procenu adsorpcionog kapaciteta adorbenta. Rezultati bi omogućili saznanje da li je korišćena biomasa (ljuska jajeta) potpuno kompatibilna, netoksična i bezbedna po okolinu, kao i da li je proces adsorpcije ekonomski isplativ. Na ovaj način bilo bi dobijeno saznanje o mogućnosti primene biomase u industrijskim postrojenjima za tretiranje otpadnih voda. Pored toga, značajno je izučavanje i procesa ponovne upotrebe biosorbenta, tokom više adsorpcionih ciklusa, kao i mogućnost njegove regeneracije.

Rezultati studije dobijeni u laboratorijskoj fazi, dalje se mogu razvijati u pilot postrojenjima, sve do konačne primene u tretmanu realnih otpadnih voda u industrijskim i stambenim objektima (terenska faza).

Šematski prikaz metodologije za ispitivanje mogućnosti primene i korišćenja biomase (ljuske jajeta) zasnovan je na uklanjanju jona olova i kadmijuma iz njihovih vodenih rastvora, kako je prikazano na slici 11.



Slika 7. Šematski prikaz metodologije studije i eksperimenata za korišćenje sinterovane ljuske jajeta u uklanjanju jona olova i kadmijuma iz vode.

5.1 Materijali, način pripreme eksperimenata i metode

Hemikalije

- **$Pb(NO_3)_2$**olovo-nitrat i **$CdCl_2$**kadmijum-hlorid, čistoće 99,5%, dobavljeni su od britanske farmaceutske kompanije**British Drug Houses** (**BDH**).
- Dejonizovana voda.
- Natrijum-hidroksid i azotna kiselina.

Korišćena laboratorijska oprema i primenjene instumentalne metode

- Tučak i mlin za mlevenje ljuske jajeta.
- Sito za odvajanje čestica praha ljuske jajeta, veličine otvora 100 μm.
- Papir za filtriranje (Whatman filter papir, No 41).
- Erlenmajeri.
- Normalni sudovi zapremine 1000,00 ml za pripremu standardnih rastvora.
- Zapreminske boce (100ml) za eskperimentalne uzorke.
- Uređaj za merenje pH-vrednosti.
- Analitička vaga
- Električna peć za sušenje
- Električni šejker (**Orbi-Shaker™ Orbital Shaker**)
- Aparat za centrifugu (Centrifuge,Megafuga1.0/Herouse Sepatech)

- Atomska apsorpciona spetrofotometrija (**ITEM No.19102.12 HiTAchi) –** slika 12**.**

-

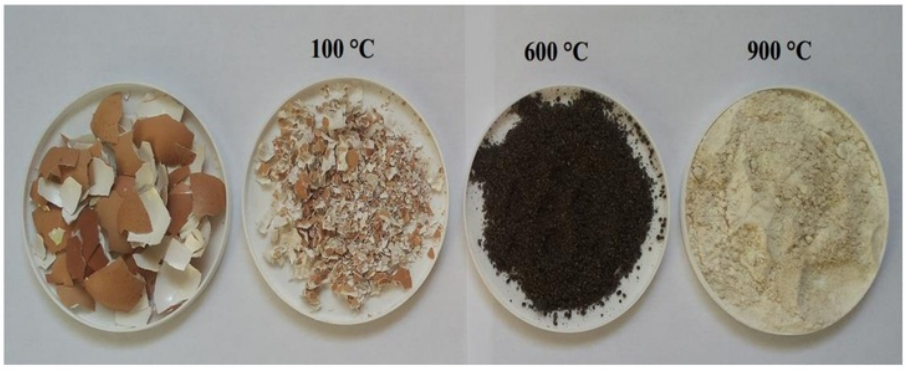


Slika 8. Atomski apsorpcioni spektofotometare- ITEM No.19102.12 HiTAchi

5.1.1 Priprema materijala i rastvora

Priprema biosorbenta - sinterovaneljuska jajeta

Adsorbent korišćen u eksperimentalnim delu ove doktorske disertacije bio je prah ljuski jaja, koje su sakupljane iz hotela, restorana i domaćinstava u gradu Masrata (Libija). Prikuljene ljuske suprvo isprane vrelom vodom, kako bi se oprale od zalepljene prljavštine, a zatim su nekoliko putaoprane dejonizovanom vodom, kako bi se uklonile sve jonske nečistoće(Abdulet al., 2007). Nakon toga, ljuske su sinterovane u peći za žarenje na temperaturi od 900 °C tokomčetiri časa. Navedena temperatura izabrana je na osnovu literaturnih podataka, odnosno studijamakoje su proučavale uticaj temperature na povećanje površine prirodnih materijala(Ok et al., 2010). Izgled ljuske jaja, u zavisnosti od primenjene temperature tretmana prikazan je na slici 13.Razvijenost površine je važna karakteristika adsorbenta i ima aktivnu ulogu uvezivanju adsorbate (Panagiotou et al., 2018). Nakon žarenja, ljuska je drobljena i na kraju prosejana kroz sito. Na taj način dobijen je fini prah, čija je veličina čestica manje od 100 μm. Uzorci su čuvani u suvim i čistim bočicama, do momenta korišćenja u adsorpcionim eksperimentima.



Slika 9. Ljuska jajeta, tretirana na na različitim temperaturama a) 100°C, tokom24h, b) 600°C, tokom 3 časa i c) 900°C, tokom 4 časa.

U toku procesa žarenja na visokim temperaturama, dolazi do sagorevanja organskih komponenata ljuske, što dovodi do usitnjavanja čestica i povećanja površine. U skladu sa analizom hemijskog sastava ljuske jajeta koja je prikazana u tabeli 9, dominantan je sadržaj kalcijum-karbonata $CaCO_3$.Na visokoj temperaturi, dolazi do termičkog razlaganja$CaCO_3$ u kalcijum-oksid CaO. CaO ima veću adsorpcionu moć u poređenju sa $CaCO_3$, tako da termički proces prilikom tretmana ljuske jajeta značajno poboljšava osobine biosorbenta (Ok et al., 2010). Proces termičkog razlaganja se može prikazati sledećom reakcijom:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Kako bismo testirali efikasnost ljuske jajeta kao biosorbenta u procesu tretmana voda, korišćeni su rastvori koji sadrže poznate koncentracije jona metalaolovai kadmijuma, a kojima je dodata tačno izmerena masa biosorbenta, tj. žarena ljuska jajeta.Nakon završene adsorpcije, biosorbent je uklonjen filtriranjem, dok je rastvor jona neadsorbovanog olova i kadmijuma analiziran metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije. Pored toga, pH vrednost rastvora podešavana je dodatkom malih količina NaOH ili HNO_3.

Priprema polaznih rastvora jona olova i kadmijuma

U ovoj disertaciji testirana je adsorpcija dva teška metala: olova Pb(II) i kadmijuma Cd (II). Rastvori jona olova i kadmijuma dobijeni su rastvaranjem soli ovih metala:

$Pb(NO_3)$i $CdCl_2$ visokog stepena čistoće; kao rastvarač je korišćena dejonizovana voda.

Pripremljeni su polazni rastvori od 1000 mg/l za svaki metal rastvaranjem prikazanih masa soli (tabela 9).

Tabela 9. Molekulske težine za jedinjenja Pb(NO3)2i (CdCl2.H2O)

Hemijsko jedinjenje	Težina(mg)	Težina ekvivalenta(mgL^{-1})
$Pb(NO_3)_2$	1.598	1000
$CdCl_2$	1.6308	1000

Priprema polaznog rastvora olova

Polazni rastvor jona olova pripremljen je rastvaranjem 1.598 mg/L jedinjenja olova **$Pb(NO_3)_2$**u 1 litru dejonizovane vode. Dobijena koncentracija jona olova iznosi 1000 mg/L.

Priprema polaznog rastvora kadmijuma:

Polazni rastvor jona kadmijumapripremljen je rastvaranjem 1.638 mg $CdCl_2$u 1 litru dejonizovane vode. Dobijena konentracija jona kadmijuma iznosi 1000 mg/L.

- Rastvorena je određena masa jedinjenja za svaki metal (merenja su vršena analitičkom vagom) u jednom litru dejonizovane vode u normalnom sudu zapremine 1000 ml. Razblaživanjem polaznog rastvora dobijeni su rastvori različitih koncentracija za svaki metal.Nakon adsorpcionih eksperimenata, rastvori su čuvani u frižideru na temperaturi od 4°C kako bi njihove koncentracije ostale stalne tokom dužeg perioda.
- Novi rastvori pripremani su svakih 30 dana kako bi se sprečile promene u koncentraciji metala.
- Pripremljene su različite koncentracije svakog metala i to razblaživanjem polaznog rastvora; dobijene konecntracije su bile u opsegu5 – 200 mg/L.
- Pri izvođenju eksperimenata koji se odnose na uticaj kiselosti sredine, pH vrednost rastvora je podešavana dodavanjem malih količina natrijum-hidroksida (NaOH) ili azotne kiseline (HNO_3).
- U svim eksperimentima korišćen je prah ljuske jajeta, veličine čestica manje od 100 μm.

5.1.2 Metode

Svi adsorpcioni eksperimenti su izvedeni dodavanjem određene mase adsorbenta na 100 ml vodenog rastvora koji sadrži određenu koncentraciju metala olova ili kadmijuma, koji je prethodno podešen na određenu pH vrednost.Adsorpcija je izvedena u termostatiranom šejkeru sa brzinom rotacije od200 obrtaja u minuti.Nakon određenih vremenskih intervala, adsorbent je odvojen filtracijom, a u rastvorima rastvoru je spektofotometrijski analiziran sadržaj teških metala.Dobijeni rezultati su dalje obrađeni statističkom analizom radi komparativnog procesa.

5.2 Statistička analiza

Svi eksperimenti su izvedeni u tri ponavljanja i prikazane su njihove prosečne vrednosti. Poređenje rezultata se obavlja putem metoda **LSD** i programa za statističku analizu **SPSS (20v)**. Podaci su obrađeni analizom varijanse (**One-Way ANOVA**) korišćenjem **SPSS (20v), (Apendix)** a takođe su izračunate jednačine Pirsonove (Pearson) korelacije između različitih varijabli. Definisane su i razlike između eksperimentalnih podataka korišćenjem F,najmanje standardne devijacije (LSD) pri 5% ($p < 0.05$).

5.3 Priprema rastvora za kalibraciju

Nakon pripreme polaznihrastvora jona metala (kadmijuma i olova), napravljeno je pet razblaženih rastvora svakog metala, razblaživanjem početnog. Tako su dobijeni rastvori sledećih koncentracija:5mg/L,10mg/L, 50mg/L, 100mg/L i 200 mg/L. Rastvor određene koncentracije odmeren je u erlenmajer od 100 ml u kojem je vršena adsorpcija. Radi dobijanja pouzdanih rezultata, posuđe je prethodno tretirano rastvorom NaOH i HNO_3, kako bi se uklonile sve nečistoće adsorbovene na zidovima stakla posuđa, a koje bi mogle biti detektovane metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, te bi na taj način došlo do eksperimentalne greške.

U erlenmajere sa rastvorima različitih koncentracija je zatim dodata određena količina biosorbenta. Adsorpcioni proces je trajao 120 minuta, nakon čega je merena koncentracija metala iz svakog rastvora. Tokom određivanja koncentracija jona metala metodom atomske apsorpcione spektofotometrije, korišćene su lampe za olovo pri

talasnoj dužini od 283,3 nm i kadmijum pri talasnoj dužini 281,7 nm. Kalibracione krive metala pripremljene su pre izvođenja adsorpcionih eksperimenata, korišćenjem rastvora različitih koncentracija, merenjem apsorpcije jona metala na talasnoj dužini maksimuma apsorpcije (λ_{max}).

5.3.1 Konstruisanjekalibracione krive

Linearna jednačina za kalibracione krive predstavljana je grafički, kao funkcija zavisnostikoncentracijejona metala od apsorpcije. Slaganje rezultata okarakterisano je koeficijentom determinacije (R^2). Prilikom konstruisanja kalbracionih krivih, kalibracioni koeficijent je iznosio $R^2 = 0.999$.

5.3.2 Pouzdanost rezultata

Kako bismo proverili pouzdanost i tačnost rezultata, analizirane su slepe probe u istim laboratorijskim uslovima. Takođe, izračunata su ograničenja detekcije (LOD Limit of Detection) i ograničenja kvantifikacije (LOQ) Limit of Quantification u metodi koja je objašnjena u literaturi(El-Kamash et al., 2005). Provera tačnosti je izvršena putem određivanja relativne standardne devijacije (Relative Standard Deviation), pri čemu je dobijena vrednost RSD bila unutar prihvatljive granice (Gonzalez and Herrador, 2007).

Takođe se može izračunati LOD na osnovu standardne devijacije za krivu i nagiba kalibracione krive (S) u skladu sa formulom : ograničenje detekcije = LOD = S * 3.3. Takođe, izračunaćemo ograničenje kvantifikacije (LOQ), pri čemu su ograničenja količina = LOQ = S * 10.

5.3.3 Određivanje mase adsorbentai vremena potrebnog za uspostavljanje ravnoteže

Za određivanje maseadsorbensa pri kojem se dobija najveća količinaadsrobovane supstance, ispitivane su različite mase:0.5mg/L, 2 mg/L, 3mg/L i 4 mg/L. Ovako definisane mase dodavane su u 100 ml rastvora jona teškog metala, polazne koncentracije 5 mg/L i adsorpcija je vršena u toku 60 min na temperaturi 40°C. Nakon odvajanja biosorbenta od rastvora metalnih jona, analizirane su koncentracije

neadsorbovanih jona metala. Za dalji rad, izabrana je masa adsorbenta čija je vrednost 4 mg/L.

Što se tiče definisanja vremena za uspostavljanje ravnoteže između površine adsorbenta i adsorbata, uzet je erlenmajer od 100 ml u koji je stavljen rastvor koncentracije 5 mg/L jona olova ili kadmijuma i masa ljuske jajeta koja odgovara količini 4 mg/L. Adsorpcija je izvedena na temperaturi od 40°C, a uzorci analizirani u vremenskim intervalima od 10, 30, 40, 60 i 120 minuta.Utvrđeno je da se ravnoteža u ispitanom adsorpcionom sistemu ostvaruje nakon 60 minuta.

5.4 Uticaj ostalih faktora na adsorpcioni proces

Eksperimenti za uklanjanja jonaolova Pb(II) i kadmijuma Cd(II) iz vodenih rastvora su izvedenipri određenim eksperimentalnimuslovima, kao što sukiselost rastvora (pH), vremekontakta, masabiosorbenta, koncentracijajona metala i temperatura. Različiti obrasci i matematičke jednačine primenjeni su za obradu eksperimentalnih podataka i korišćeni su za određivanje procenta adsorpbovanih jona na ljusci jajeta. Adsorpcioneksperimenti su izvedeni prema sledećem redosledu:

5.4.1 Određivanje količine adsorbovane supstance (q_e)

Eksperimenti u kojima je određena količinaadsorbovane supstance u ravnotežnom vremenu –q_e (mg/g) izvedeni su za svaki metal pod uticajem različitih eksperimentalnih uslova. Eksperimenti su izvedeni erlenmajerima od 100 ml sa različitim polaznim koncentracijama svakog metala – olova i kadmijuma u opsegu koncentracija 5 – 200 mg/L. Ispitan je i uticaj pH dodavanjem malih količina natrijum-hidroksida i azotne kiseline. Količina adsorbovane supstance takođe je određivana i prilikom izvođenja eksperimenta kojim se procenjuje uticaj mase (0,5, 2, 3 i 4 mg/L) na adsorpcioni proces. Takođe, izvedena je adsorpciona studija u kojoj je sagledan uticaj temperature (20°C, 30°C, 40°C i 50°C). Svi adsorpcioni eksperimenti izvedeni su u električnom šejkeru, pri brzini rotacije od 200 obrtaja u minuti. Adsorpcija je praćena u vremenskim intervalima od 10, 30, 40, 60 i 120 minuta, kako bi se utvrdilo ravnotežno vreme. Nakon adsorpcije,suspenzije su centrifirane brzinom od 1000 obrtaja u minuti, nakon čega su rastvori su odvojeni od biosorbenta, kroz filter papir broj 41 (Whatman filter broj 41) koji dozvoljava samo prolazak tečnosti. U rastvorima

je određena je koncentracija jona metala koji su nisu uklonjeni tokom adsorpcionog procesa metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, a koncentracije su računate na osnovu prethodno izvršene kalibracije. Svi eksperimenti su ponovljeni u tri primerka i korišćene su prosečne vrednosti rezultata.

Izračunata je količina adsorbovanih jona jona metala na ljusci jajeta kao biosorbentu – q_e (mg/g), primenom jednačine (1).

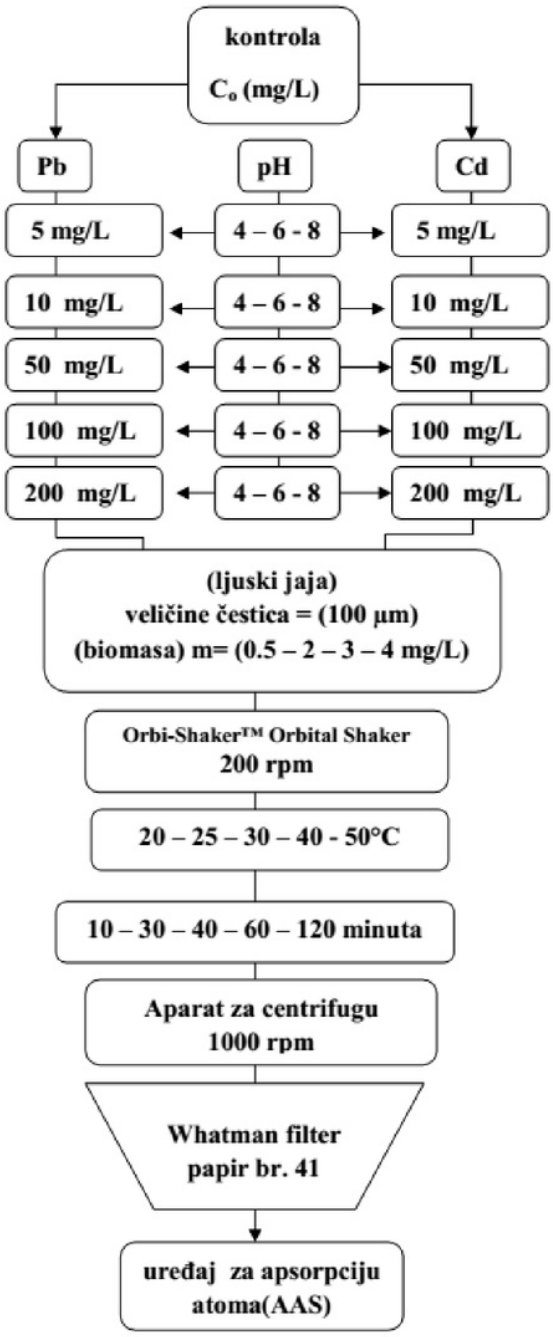
5.4.2 Određivanje efikasnosti uklanjanja jona metala (E,%)

Eksperimenti u kojima je određena efikasnost adsorpcionog procesa izvedeni su pri istim eksperimentalnim uslovima kao u Eksperimenti u kojima je određena količinaadsorbovane supstance (q_e). Za određivanje efikasnosti adsorpcionog procesa, odnosno određivanje procenta uklanjanjenog jona metala–E% korišćena je jednačina (2):

$$E\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \qquad (2)$$

gde je E% procenat uklonjenog jona olova ili kadmijuma; dok su C_0 i C_e (mg/L) su početna i ravnotežna koncentracija metalnih jona u rastvoru.

Na slici 14.dat jeprikaz eksperimenatakoji su izvedeni kako bi se ispitao uticaj različitih faktora adsorpcionog sistema na količinu adsorbovanih jona metala (q_e) i na efikasnost adsorpcije (E%) .



Slika 10. Šematski prikaz uticaj promenjivihfaktora adsorpcionog sistema na količinu adsorbovanih jona teškog metala (qe),odnosno efikasnost adsorpcije (E%)

5.5 Određivanje kinetike ispitanog adsorpcionog procesa

Bez obzira na to o kakvom adsorpcionom sistemu se radi, kinetička studija se smatra važnom za određivanje konstanti brzine reakcije i upoznavanja stepena brzine reakcije. U teorijskom delu ove disertacije diskutovani su kinetički modeli adsorpcionih procesa i definisani su parametri ovih modela koji određuju brzinu uklanjanja zagađivača.Značaj kinetičke studije ogleda se i u definisanju mogućnosti korišćenja adsorbensa (biomase) u uklanjanju jona teških metala i ostalih zagađivača voda (Aksu et al, 2008; Bayramoglu et al., 2009; Njoku et al., 2014).

U ovim eksperimentima korišćenaje masa ljuske jajeta od 4mg/L u zapremini rastvora od 100 ml koja sadrži polazne koncentracije olova i kadmijuma (5mg/L); eksperiment je izvođen u električnom šejkeru, pri brzini rotacije od 200 obrtaja u minuti (200 rpm), na 40°C i pri pH vrednosti 6. Uzorci su analizirani nakon unapred određenih vremenskihintervala (10 – 120 minuta), a koncenracija jona olova ili kadmijuma u rastvoru nakon izabranog vremena određivana jeatomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Dobijeni rezultati izraženi su preko veličine q_t, što predstavlja količinu adsorbovane supstance u vremenu t.Svako merenje je ponavljano tri puta.

Količina adsorbovanih jona metalaq_t računa se u vremenu $t$na osnovu jednačine:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)\cdot V}{m} \qquad (3)$$

gde je $q_t$količina jona metala koja je adsorbovana u određenom vremenskom periodu (mg/g). C_t(mg/L) je koncentracija jona metala u rastvoru nakon vremena t; C_0(mg/L) je polazna koncentracija jona metala;V je zapremina rastvora jona metala (L), dok je m je masa adsorbenta (g).

Obrasci biosorpcione kinetike

Korišćeni su različiti kinetički modeli za razumevanje brzine prilikomadsorpcije jona Pb (II) i Cd (II) na površini ljuske jajeta. Model pseudo-prvog reda podrazumeva biosorpciju jednog molekula na jednom aktivnom mestu, dok obrazac pseudo-drugog drugog reda pretpostavlja da se jedan adsorbovan molekul raspoređujena dva aktivna bioreaktorska mesta.

Model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda razvijen je pod pretpostavkom da je adsorpcija reverzibilan proces. Ovaj model je osnovao po prvi put Lagergren (Lagergen, 1898), a Lagergrenov model pseudo-prvog reda može se primeniti na sisteme biološke adsorpcije.

Linearni oblik modela pseudo prvog-reda u adsorpcionim procesima dat je jednačinom:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2{,}303}\right) \cdot t \qquad (4)$$

pri čemu su q_t (mg/g) i q_e (mg/g)količine adsorbovanih jona metala u vremenu t, odnosno u stanju ravnoteže. K_1 je konstanta brzine reakcije prvog reda i određuje se na osnovu linearne krive dobijene kao odnoslog ($q_e - q_t$)od vremena t. Podaci iz literature ukazuju da ovaj model zavisi od vrednosti koeficijenta korelacije (R^2) i da se može primeniti jedino u određenom vremenskom periodu na početku procesa adsorpcije(u prvih 20 do 30 minuta), pre postizanja ravnotežnog vremena (Ho and McKay, 1998).

Model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda razvijen je pod pretpostavkom da se adsorpcija i jonska izmena odigravaju u isto vremena površini adsorbenta. Ovaj model konstantom K_2određuje brzinu transportazagađivača do aktivnih mesta adsorbujućih materijala(Coleman, 1956). Ovaj model može se primeniti i na interakciju jona metala i aktivnih centara na površini biomaterija, a njegova linearna forma predstavljena je jednačinom (5)(Ho and McKay, 1998).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (5)$$

U prikazanoj relaciji K_2je konstanta brzine reakcije drugog reda; vrednosti K_2 i $q_e$određuju se iz odsečka i nagiba krive dobijene kada se t izrazi u funkciji odt/q_t.

Podaci iz literature ukazuju da ovaj model dobro opsiuje adsorpcione sistem kada je visoka vrednost koeficijenta korelacije $R^2 > 0.900$ i kada se ostvaruje dobro slaganje između vrednosti q_e koje su dobijene iz ovog modela sa vrednostima dobijenim na osnovu eksperimentalnih rezultata- q_e^{exp}(Gupta 2007, Azouaou et al., 2010).

Kinetički modeli pseudo prvog i drugog redasu predstavljall eksperimentalne modele do 2004, kada su neke studije postavile tumačenje ovih kinetičkihmodela na osnovu kinetike površine Lagergreovog modela (Azizian, 2004). U skladu sa ovim teorijskim objašnjenjima modela, prvi model je najpogodniji kada je koncentracija adsorbenata visoka, dok je drugi model pogodniji pri niskim koncentracijma adsorbenata. Imajući u vidu da visoka koncentracija nije konačna, izuzeci od modela su česti (Duran et al., 2011; Nikolić et al., 2011);oba modela povezana su sa sistemima kontrole površinske reakcije (Özer et al., 2007; Liu and Wang, 2008; Miyake et al, 2013).

Gore pomenuta objašnjenja ukazuju na to da pseudo-prvi i pseudo-drugi model nisu modeli postavljeni za određeni mehanizam, već su izraz vrlo fleksibilne formule koja kombinuje dosta različitih modela irazličitih kontrolnih mehanizama. Ovaj koncept se posebno primenjuje na drugi model, koji se dobro slaže sa sistemima tečne adsorpcija. Najbolji način da se izabere odgovarajući model je provera eksperimentalnihpodataka, primenom jednačina modela i određivanjem koeficijenta korelacije. Uprkos tome što postoje i alternativni modeli, pseudo-prvi i pseudo-drugi model se najčešće primenjuju za procese biosorpcije iz rastvora. Navedeni eksperimentalni modeli su više deskriptivni, nego što su prediktivni. Potrebno je sprovođenje kinetičkih eksperimenata u svrhu projektovanja, ali pod optimalnim eksperimentalnim uslovima. Primenjeni modeli imaju praktični značaj, a jednostavna manipulacija ovim složenim kinetičkim modelima objašnjava široku prihvatljivost i rastprostranjenost prilikom tumačenjakinetike bisorpcionih procesa (Acemioglu et al., 2005; Allen et al., 2005; Aroua et al, 2008).

5.6 Termodinamika adsorpcije

Radi procene izvodljivosti i spontanosti adsorpcionog procesai radi saznanja o tipu adsorpcija (fizičkeili hemijske)određene su vrednosti toplote reakcije (ΔH^0), promene Gibsove slobodne energije (ΔG^0) i promene entropije (ΔS^0), pri konstantnoj temperaturi,na osnovujednačine Van't Hoff-a(Albanis 2000; Iqbaland Ashiq, 2007):

$$lnK_c = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (6)$$

Izračunata vrednostΔG^0predstavlja promenu slobodne Gibsove energije za adsorpcioni proces [kJ/mol] (Khan et al., 2005) i može se odrediti izsledeće jednačine :

$$\Delta G^0 = -RTlnK_C \quad (7)$$

R je univerzalna gasna konstanta (8.314 K J/mol), T– temperatura [K]; K_c predstavlja konstantu toplotne dinamičke ravnoteže procesa, a naziva se i*konstanta prividne ravnoteže*. Može se dobiti iz jednačine: (Albanis et al., 2000;Iqbal and Ashiq, 2007):

$$K_c = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \quad (8)$$

gde je C_0polazna koncentracija jona metala u rastvoru [mg/L], a $C_e$koncentracija jona metala u rastvoru nakon uravnoteženog adsorpcionog procesa[mg/L].

5.6.1 Adsorpcione izoterme

Adsorpcioni modeli su korišćeni u cilju tumačenja rezultata koji su dobijeni putemeksperimentalnih studija. Ovi modeli određuju oblik izotermi, a dva najšire primenjivana modela za opisivanje procesa adsorpcije su Langmirov i Frojndlihov model.

Langmirova adsorpcioni model

Langmirov adsorpcioni model moguće je matematičkiopisati sledećom jednačinom (9) (Langmuir, 1918):

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

gde je : q_e[mg/g] količina adsorbovanog jona metala, q_{max}[mg/g]predstavlja maksimalnu količinu jona metala koja može biti adsorbovana (adsorpcioni kapacitet), C_e [mg/L]jekoncentracija jona metala u rastvoru nakon adsorpcije, dok jeK_L[L/mg]konstanta ravnoteže koja zavisi od energije adsorpcije (Wang, 2007; Aksu, 2008) i kojom je određena jačina veze između adsorbata i adsorbenta (Ngah and Hanafiah,2008).

Jednačina linearnog oblika Langmirove izoterme data je relacijom (10):

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{mox}}\right) + \frac{C_e}{q_{mox}} \quad (10)$$

Vrednosti K_L i q_{max} mogu se odrediti iz odsečka i nagiba krive koja predstavlja zavisnost količnika C_e/q_e u funkcijiod C_e.

Niske vrednosti za K_L ukazuju na postojanje jakog početnog gradijentau procesu izotermalne adsorpcije, što objašnjava postojanje visokog afiniteta između vezivanja adsorbata i adsorbenta. Generalno, prilikom procene efikasnosti adsorbenta, poželjno je da postoji jak nagib, tako da se dobijuvisoke vredsnostiza q_{max}, i niske vrednosti za K_L (Fares, 1976; Kratochvil andVolesky, 1998).

Na osnovu eksperimentalnih rezultata, mogu se izraziti važne karakteristikeLangmirove jednačine, kao što je koeficijent ravnoteže $\boldsymbol{R_L}$, koji se može izračunati na osnovu izraza (11) korišćenjem jednačine (Ruthven, 1984):

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L \cdot C_0)} \qquad (11)$$

gde je $\boldsymbol{C_0}$ početna koncentracija metala u rastvoru vrednost [mg/L].

Vrednost R_L ukazuje na stepen pogodnosti ili spontanosti procesa adsorpcije jona metala na površini biosorbenta i predstavlja važan faktor tokom planiranja eksperimenata, jer ukazuje na tip tipu izoterme kako je prikazano u tabeli 10.

Tabela 10. Vrednosti koeficijenta ravnoteže R_L i tip izoterme (Ruthven, 1984).

R_L	Model Izoterme
$R_L > 1$	Nepovoljan
$R_L = 0$	Linearan
$0 < R_L < 1$	Povoljan
$R_L < 0$	Ireverzibilan

Frojndlihova izoterma

Frojndlihov model adsorpcije predstavljan je relacijom (12):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \qquad (12)$$

dok je linearni oblik ove izotermedat relacijom (13):

$$\log q_e = logK_F + \frac{1}{n} logC_e \qquad (13)$$

Nedostatak ovog izraza predstavlja nepostojanje predvidanju maksimalne vrednosti adsorbovane supstance, kao i pretpostavka da je energija adsorpcionih mesta homogena i nezavisna od tipa adsorpcije (Fares, 1976).

K_F predstavlja Frojndlihovu konstantu, odnosno, adsorpcioni koeficijent koji ukazje na afinitet adsorbata prema adsorpciji;1/n ukazuje na homogenost ili nehomogenost mesta adsorpcije na površini biomase (ljuske jajeta) (Mohan and Singh, 2002) i ukazuje na broj adsorpcionih mesta. Vrednosti K_F i 1/n se mogu odrediti iz nagiba krive koja predstavlja vrednosti log(q_e) naspram vrednosti log (C_e),pri čemudobijamo pravu liniju sa nagibom iz kojeg se računa veličina1/n, dok iz odsečka dobijamo veličinulog K_F. Ukoliko je 1/n = 1, radi se o linearnoj izotermi i mesta adsorpcije su homogena i aktivnau slučaju veoma niskih koncentracija adsorbenata (jona metala).Ako je 1/n < 1, u pitanju je konveksna izoterma, gde seenergija adsorpcijepovećava sa povećanjem koncentracije adsorbenta (jona metala).U slučaju1/n > 1, izoterma je konkavna, što ukazuje na povećanje i ubrzanje procesa adsorpcije i povećanje mogućnosti odvajanja jona metala iz rastvora (McLean, 1982; McCabe et al.,1984).

Tabela 11. Linearni i nelinearni oblici jednačina iz Frojndlihovog i Langmirovog modela adsorpcija.

Izoterm	Nelinearne formule	Linearni formule
Langmirov	$q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e)$	$C_e / q_e = (1/K_L\ q_m) + (C_e / q_m)$
Frojndlihov	$q_e = K_F\ C_e^{1/n}$	$Log\ q_e = log\ K_F + (1/n)\ log\ C_e$

6 REZULTATI I DISKUSIJA

6.1 Određivanje količine adsorbovanih jona metala q_e (mg/g) u zavisnosti od faktora adsorpcionog procesa

6.1.1 Uticaj pH vrednosti rastvora na količinu adsorbovane supstance

Brojne studije ukazuju na to da je kiselost rastvora (pH) jedan od najvažnijih kriterijuma koji utiču na adsorpciju teških metala iz vodenih rastvora. Utvrđeno je da su u kiselim rastvorima protonovana mesta na površini, gde se ostvaruje veza sa kalcijum-karbonatom iz ljuske jajeta, te odabir pH vrednosti rastvora ima velikog uticaja na adsorpcioni proces (Bernhard et al., 1986; Rai et al, 1987).

Proučavanje i računanje pH vrednosti za rastvore smatra se važnim korakom u proceni i analizi procesa adsorpcije, jer utiče na adsorpcionih mesta na površini, kao i neorganskih komponenti rastvorenih u vodi. Otpadne vode mogu voditi poreklo iz različitih izvora, zbog čega imaju različite pH vrednosti. Razlike u pH vrednosti mogu da izazovu promene u odlikama hemijskog stanja funkcionalnih grupa koje su odgovorne za biosorpcioni proces, kao i dostupnost jona metala u vodenim rastvorima (Waranusantigul et al., 2003).

Uovoj studiji izvedeni su eksperimenti za određivanje uticaja pH vrednosti na proces uklanjanjajona metala u posmatranomopsegu pH vrednosti 4 - 6. Početne koncentracije jona teških metala iznosile su 5mg/L; eksperiment je izveden na na 40^{o}C; primenjena masa biosorbenta korišćena u ovoj studiji iznosila je 4 mg/L, dok je zapremina rastvora jona teških metala iznosila 100,00 ml.

Eksperimentalni rezultati studije o uticaju pH vrednosti na adsorpciju olova i kadmijuma prikazani su na slici 13 i tabeli 12. Količina adsorbovanih jona značajno se povećava sa povećanjem pH vrednosti polaznog rastvora od 4 na 6, najverovatnije usled povećanja negativnih adsorpcionih mesta biosorbenta, dostupnih za interakciju sa jonima metala (Kalyani et al., 2009).

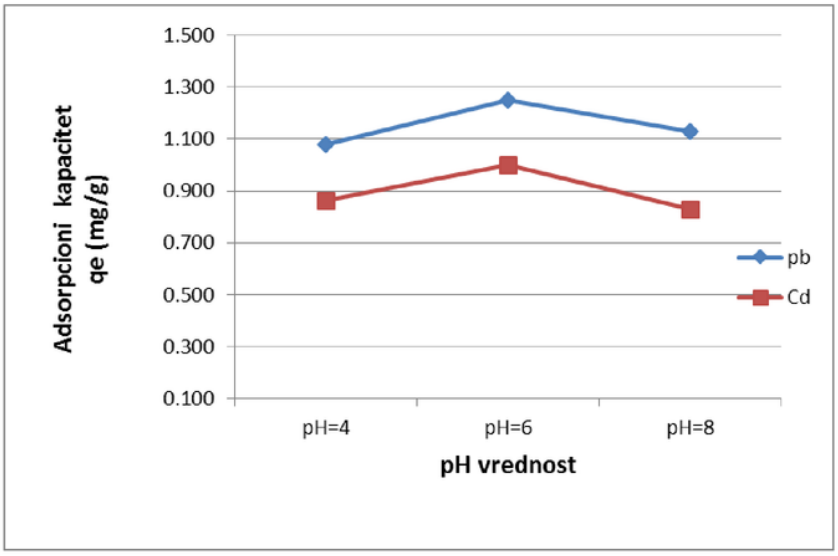
Pri daljem povećanju pH vrednosti na 8, primećujemo smanjenje adsorpcije, imajući u vidu konkurenciju mesta dostupnih za vezivanje sa jonima metala kroz mehanizam katjonske izmene (Saeed et al., 2005). Prilikom smanjenja pH vrednosti opažamo

takođe smanjenje u količini adsorbovanihjona metala i smanjenjeadsorpcije jona olova i kadmijuma. Objašnjenje ove pojave može biti sagledano kroz kompeticiju između jona vodonika i jona metala za ista adsorpciona mesta. Kisela sredina sprečava razmenu metalnih katjona, ali utiče i na karbonatne grupe koje postoje u strukturnoj građi ljuske kokošijih jaja, tako što se povećava negativnonaelektrisanje na njihovoj površini, što dalje privlači katjone metala i omogućava njihovu adsorpciju na površini (Kalyani et al., 2009).

Tabela 12. Uticaj pH vrednosti rastvora na količinuadsorpcije jona Pb^{+2} i Cd^{+2} na površini sinterovaneljuske jajeta.

Metal	Polazna koncentracija jona metala (mg/L)	Masa biosorbenta (mg/L)	Temperatura (°C)	Vreme kontakta (min)	pH		
					4	6	8
					q_e (mg/g)		
Pb	5	4	40	60	1.078	1.250	1.130
Cd					0.863	1.000	0.830

Na slici 15. uočavaju se razlike u količini adsorbovanih jona olova i kadmijuma. Na svim pH vrednostima, adsorbovana količina jona olova je veća od adsorbovane količine jonakadmijuma.



Slika 11. Uticaj pH vrednosti polaznog rastvora na količinu adsorbovanih jona kadmijuma i olova na površini sinterovane ljuske jajeta.

6.1.2 Uticaj temperature količinu adsorbovanih jona olova i kadmijuma

U tabeli13 prikazan je uticaj različitih temperatura (20 °C, 25°C, 30°C, 40°C i 50°C) na količinu adsorbovanih jona olova i kadmijuma. Polazna koncentracija jona teških metala u ovom eksperimentu iznosila je 5 mg/L; primenjena je količina biosorbenta od 4 mg/L, na pH = 6, pri brzini rotacijeu električnom šejkeru od 200 obrtaja/min, tokom60 minuta.

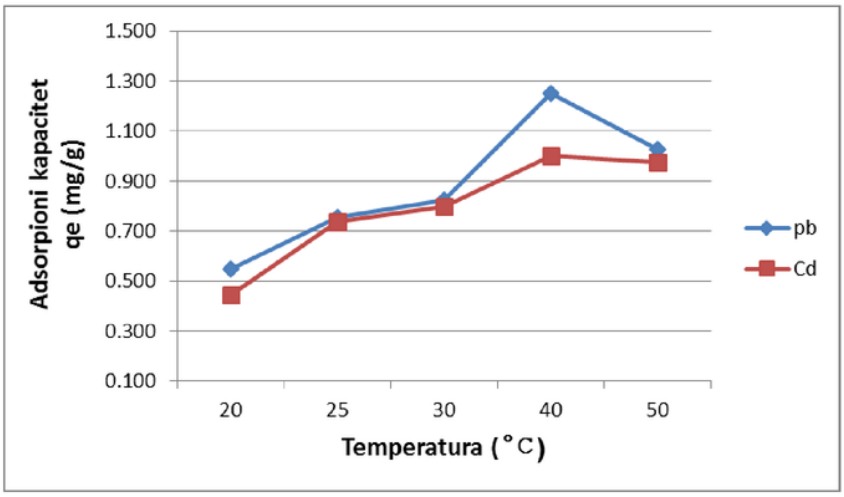
Tabela 13. Uticaj temperature na količinu adsorbovanih jona jona Pb^{+2} i Cd^{+2} na površini sinterovaneljuske jajeta.

Metal	Polazna koncentracija jona metala (mg/L)	pH	Masa biosorbenta (mg/L)	Vreme kontakta (min)	Temperatura, (°C)				
					20	25	30	40	50
					q_e (mg/g)				
Pb	5	6	4	60	0.548	0.753	0.824	1.250	1.028
Cd					0.443	0.736	0.798	1.000	0.973

Uticaj temperature na količinu uklonjenog jona metala prikazan je na slici 16 i tabeli 14. Na osnovu rezultata opažamo da postoji povećanje u količini uklanjenog jona metala sa povećanjem temperature. Količina adsorbovanog olova se povećalaod 0.548 mg/gna 1.250mg/g, dok se količina uklonjenog kadmijuma povećala sa 0.443mg/g na 1.000 mg/g, prilikom povećanja temperature od 20 do 40°C. Vrednosti za q_e na 40 °C predstavljaju najviše vrednosti količine adsorbovanih jona kadmijuma i olova, koje su dobijene u ovoj doktorskoj studiji.

Kao što je i očekivano, povećanje temperature dovodido povećanja koeficijenta širenja jona metala unutrar sloja rastvora uz česticu biosorbenta, što olakšava transport metala i difuziju jona u unutrašnje pore materijala (Babarindeet al., 2006). Povećanje temperature dovodi do povećanja u pokretanju jona metala, što ukazuje na to da je proces adsorpcije metala zavistan od temperature. Takođe, povećava sekinetička energijaadsorbata, čime se povećava broj sudara između adsorbate i adsorbenta. Povećanje temperature dovodi do poboljšanja u efiksanosti procesa uklanjanja jona teših metala usled zasićenja površinski aktivnih mesta, usled čega

dalje povećanjetemperature na 50 °C, ne prouzrokuje povećanje količine adsorbovanih jona (Guo et al., 2009).



Slika 12. Uticaj temperature na količinu adsorbovanih jona Pb (II) i Cd (II) na površini sinterovane ljuske jajeta.

6.1.3 Uticaj mase sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta na količinu adsorbovanih jona olova i kadmijuma

Proučavanje uticaja mase adsorbenata na količinu adsorbovanih jona teških metala smatra se značajnim jer ukazuje na odgovarajuću masu biosorbenta, čijom primenom se postiže naveći procenat u uklanjanju zagađivača(Rafeah et al., 2009).

Ispitan je uticajčetiri različite mase ljuske jajeta: 05mg/L, 2mg/L, 3mg/L i 4 mg/L i testirana je njihova sposobnost za adsorpciju jona kadmijuma i olova u vodenim rastvorima, polazne koncentracije 5 mg/L, prikonstantnoj pH vrednosti rastvora koja je iznosila 6, na temperaturi od 40°C i tokom vremena kontakta od 60 minuta.

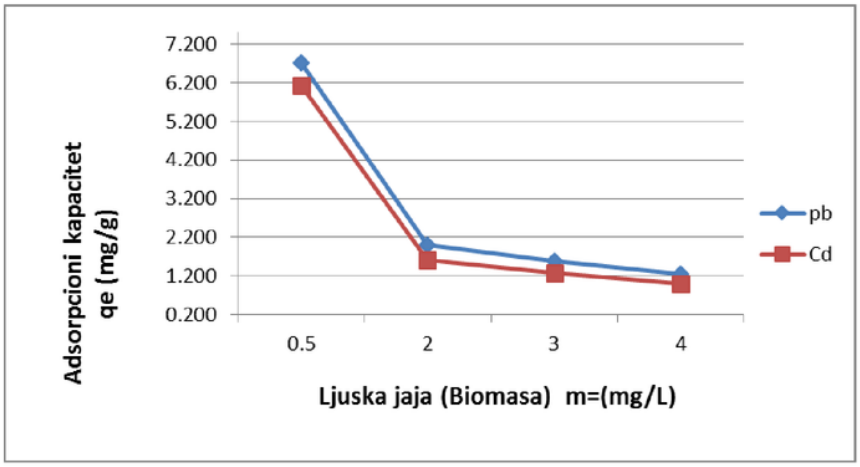
Uticaj mase biosorbenta na količinu adsorbovanih jona kadmijuma i olova prikazano je u tabeli 14.

Tabela 14. Uticaj koncentracije mase ljuske jajeta količinu adsorbovanih jona Pb^{+2} i Cd^{+2}

Metal	Polazna koncentracija jona metala (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Vreme kontakta (min)	Ljuski jaja (Biomasa) m= mg/L			
					0.5	2	3	4
					q_e (mg/g)			
Pb	5	6	40	60	6.730	1.999	1.571	1.250
Cd					6.136	1.614	1.267	1.000

Na slici 17 predstavljena je količina adsorbovanih jona olova i kadmijuma u zavisnosti od primenjene mase biosorbenta – ljuske jaja. Sa povećanjem mase primenjenog biosorbenta u rastvoru se smanjuje količina prisutnih jona teških metala. Prilikom povećanja mase biosorbenta od 0.5 mg/L do 4 mg/L došlo je do smanjenja količine jona metala olova sa 6.730 mg/L do 1.250 mg/l, odnosno kadmijuma, sa 6.136 mg/L do 1.000 mg/L.

Smanjenje količine adsorbovanih jona i kadmijuma sa povećanjem mase biosorbenta (ljuske jajeta) pripisuje se dostupnosti adsorpcionih mesta za vezivanje jona metala na površini (Rafeah et al., 2009). Kao razlog smanjenja procenta ukonjene količine jona olova i kadmijuma sa povećanjem adsorbujuće mase (ljuske jajeta)u literature se navodi smanjenje efektivne dostupnepovršine za jone metala,do koje dolazi preklapanjem ili agregacijom adsorpcionih mesta, što povećava dužinu putanje koja je potrebna zadifuziju jona metala (Li et al., 2011). Postoji takođe drugo tumačenje koje ukazuje da povećanjemase adsorbenta, dovodi do obezbeđivanjanajaktivnijih adsorpcionih mesta i obezbeđivanja preostalih nezasićenih mesta adsorbenta (Raji et al., 1997). Dakle, sa povećanjem maseadsorbenata, smanjuje se količina jona metala adsorbovana po jedinici mase biosorbenta na bazi ljuske jajeta, što dovodi do smanjene vrednosti ***qe***.



Slika 13. Uticaj mase ljuske jajeta kao biosorbenta na količinu adsorbovanih jona olova i kadmijuma.

6.1.4 Uticaj polazne koncentracije jona kadmijuma i olova na količinu adsorbovanih metala

Poznato je da je koncentracija jona metala u rastvoru utiče na pomeranje hemijske ravnoteže adsorpcione reakcije u smeru nastajanja proizvoda, odnosno formiranja kompleksa adsorbat-adsorbent. Pored toga, koncentracija jona u rastvoru nakon adsorpcije zavisi i od mogućnosti formiranja veze između adsorbata i površinski aktivnih mesta biosorbenta. Zbog toga, izvedeni su eksperimenti u kojima je sagledan uticaj polaznih koncentracija jona olova i kadmijuma na adsorpcioni proces.

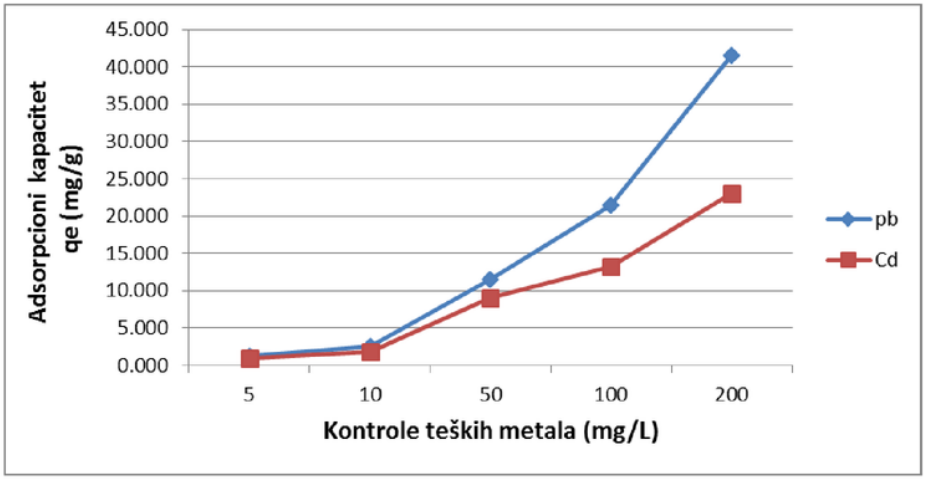
Adsorpciona studija je izvedena primenom različitih polaznih koncentracija jona metala olova i kadmijuma, koristeći sledeće polazne koncentracij: 5 mg/L, 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L i 200 mg/L. Upotrebljena je masa biosorbenta od 4 mg/L, na optimalnoj pH vrednosti rastvora 6, pri konstantnoj temperaturi od 40°C. Eksperimenti su izvođeni u trajanju od 60 min, u električnom šejkeru, koristeći brzinu rotacije od 200 obrataja u minuti.

Slika 18 i tabela 15 prikazuju uticaj početne koncentracije jona olova i kadmijuma na adsorpciju ovih zagađivača kada se kao biosorbent koristi sinterovana ljuska jajeta. Utvrđeno je da povećanje početne koncentracije olova utiče na povećanje količine jona adsorbovanih metala-q_e (mg/g). Razlog za povećanje količine jona adsorbovanih metala jeste povećanje njihove koncentracije u graničnom sloju

biomase, što dovodi do povećanja adsorpcije na površini. Količina ispitanih zagađivača se po svakoj jedinici biomase smanjila, sa povećanjem početne koncentracije metala. Zasićenje dostupnih aktivnih mesta na površini sinterovane ljuske jajeta sa jonima olova i kadmijuma dovodi do toga da su najmanje aktivna mesta počela da učestvuju u adsorpcionom procesu, usled povećanja koncentracije metala (Qadeer et al., 2002).

Tabela 15. Uticaj početne koncentracije jona kadmijuma i olova na količinu adsorbovanih metala na površini sinterovane ljuske jajeta.

Metal	Temperatura (°C)	pH	Masa biosorbenta (mg/L)	Vreme kontakta (min)	Kontrole teških metala (mg/L) C_0				
					5	10	50	100	200
					Adsorpcioni kapacitet qe (mg/g)				
Pb	40	6	4	60	1.250	2.499	11.489	21.482	41.524
Cd					1.000	1.851	9.021	13.259	23.015



Slika 14. Uticaj početne koncentracije jona kadmijuma i olova na količinu adsorbovanih metala na površini sinterovane ljuske jajeta.

6.1.5 Uticaj vremena kontakta na količinu adsorbovanih jona olova i kadmijuma

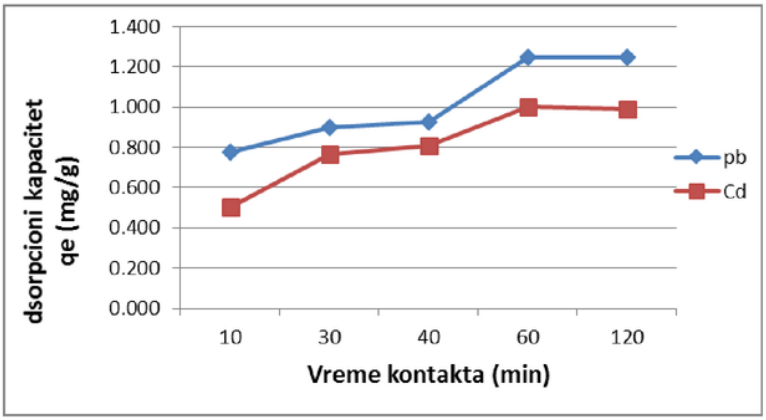
Uticaj vremena kontakta na adsorpcioni proces jona teških metala na sinterovanoj ljusci jaja kao biosorbentu utvrđen je izvođenjem adsorpcija u različitom vremenu kontakta: 10, 30, 40, 60 i 120 min. Za svako ispitano vreme izračunata je količina jona adsorbovanog metala q_t (mg/g), pri čemu je početna koncentracija jona metala olova i kadmijuma iznosila 5 mg/L, pH vrednost rastvora je podešena na 6, pri brzini električnog šejkera od 200 obrtajauminuti.

Na slici 19 prikazan je uticaj vremena kontakta na količinu adsorbovanih jona metala, pri čemu je uočeno da se količina uklonjenih jona povećava sve do postizanja ravnoteže u 60 minutu. U prvih 10 min adsorpcija je brza, a $q_t(Pb^{2+})$=0.0779 mg/g, dok je q_t (Cd^{2+})= 0.0502 mg/g. Brzina reakcije jeposledica postojanja velike slobodne površine biosorbenta sa značajnim brojem dostupnih aktivnih mesta na samom početku procesa. Adsorpcija se najpre odvija brzo, na spoljašnjoj površini čestice, a zatim se, tokom vremena,odvija na aktivnim mestima u unutrašnjosti pora, sve do uspostavljanja ravnotežnog stanja (Muruganand and Subremanian, 2006). Nakon 60 minuta, dolazi do uspostavljanja ravnoteže, te dalje produžavanje vremena kontakta ne doprinosi povećanju količine uklonjenih jona iz rastvora. Tokom 60 min dostignute su ravnotežne količine uklonjenih jona, što za jone Pb^{2+}iznosi 1.250 mg/g, a za Cd^{2+} – 1.000 mg/g.

Tabela 16. Uticaj vremena kontkta na količinu adsorbovanih jona metala Pb^{+2} i Cd^{+2}na površini sinterovane ljuske jajeta.

Metal	Masa biosorbenta (mg/L)	Temperatura (°C)	Polazna koncentracija jona metala (mg/L)	pH	Vreme kontakta (min)				
					10	30	40	60	120
					Adsorpcioni kapacitet qe (mg/g)				
Pb^{2+}	4	40	5	6	0.779	0.899	0.927	1.250	1.249
Cd^{2+}					0.502	0.765	0.809	1.000	0.991

Eksperimentalni rezultati pokazuju i da je količina adsorbovanih jona kadmijuma konstantno manja u odnosu na količinu adsorbovanih jona olova, posmatrano u istim vremenskim intervalima.



Slika15. Uticaj vremena kontkta na količinu adsorbovanih jona metala Pb^{+2} i Cd^{+2}pri upotrebi ljuske jajeta kao biosorbenta.

6.2 Merenje efikasnosti adsorpcionog procesa –E%

6.2.1 Uticaj pH vrednosti na efikasnost adsorpcionog procesa

Kako je ranije pomenuto, pH vrednost rastvora je jedan od najvažnijih kriterijuma koji utiču na adsorpcioni proces uklanjanja jona teških metala, jerpH vrednost utiče na površinsko naelektrisanje kako biosorbenta, tako i na hemijske forme jona metala koji se nalazi u rastvoru. Za adsorpcioni proces od velikog je značaja pH vrednost pri kojoj je interakcija adsorbata i adsorbenta najzatupljenija (Vinod et al., 2010; Ziad et al., 2016).

U ovim adsorpcionim eksperimentima, korišćeni su rastvori jona olova i kadmijuma različitih polaznih koncentracija: 5 mg/L, 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L i 200 mg/L, a svakom polaznom rastvoru je podešena pH vrednost na: 4, 6 i 8. Efikasnost adsorpcionog procesa predstavljena je na slikama 20 (za jone Pb^{2+}) i 21 (za jone Cd^{2+}) kao % uklonjenog jona metala različitih polaznih koncentracija, na različitm pH vrednostima. Dobijeni rezultati predstavljeni su i u tabeli 17 i ukazuju da je

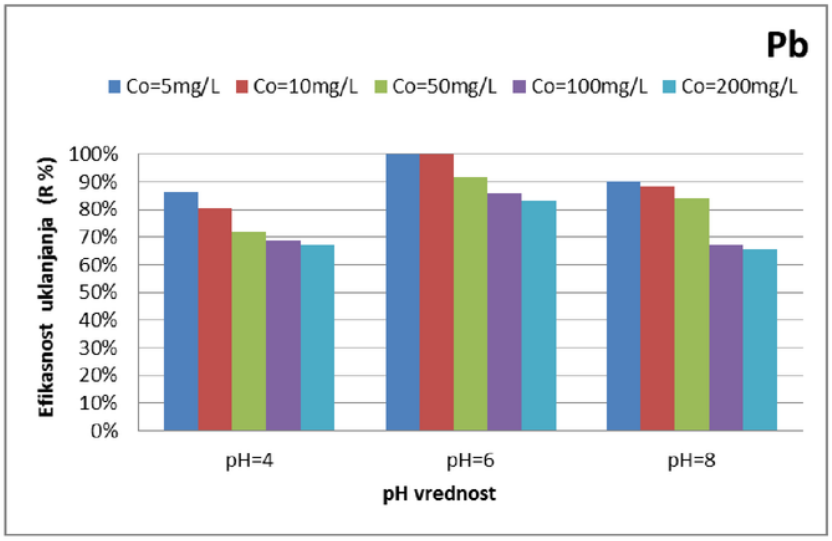
uklanjanje jona metala iz rastvora veoma značajno od pH vrednosti polaznog rastvora.

Efikasnost uklanjanja jona olova i kadmijuma je manja u kiseloj sredini, na pH=4, ali se sa povećanjem pH vrednosti povećava. Na primer, % uklonjenih jona Pb^{2+} se povećava sa 86.200%, uklonjenih na pH=4 na 99.973 % uklonjenih jona na pH=6. Za Cd^{2+}ove vrednosti iznose 69.013 % i 79.973 % za iste pH vrednosti, a pri polaznoj koncentraciji jona teških metala od 5 mg/L.

Tabela 17. Uticaj stepena pH na efikasnost adsorpcije jona metala Pb +2 i Cd +2 na površini sinterovane ljuske jajeta.

Metal	Masa biosorbenta (mg/L)	Vreme kontakta (min)	Temperatura (°C)	pH	Polazne koncentracije Pb^{2+} i Cd^{2+}(mg/L)				
					5	**10**	**50**	**100**	**200**
					Efikasnost uklanjanja (%)				
Pb	4	60	40	4	86.200	80.527	71.851	68.958	67.155
				6	99.973	99.953	91.912	85.926	83.049
				8	90.379	88.324	83.837	67.084	65.592
Cd				4	69.013	64.693	50.486	23.029	23.015
				6	79.973	74.033	72.164	53.036	46.030
				8	66.373	60.553	43.983	33.762	23.534

Takođe, objašnjava se da je najveći procenat uklanjanja za svaku od početnihkoncentracija jona olova i kadmijumanapH vrednosti 6, a iznosio je 99.973% i 79.973%.



Slika 16. Uticaj pH na efikasnost adsorpcije jona metala Pb^{+2}pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta.

Takođe, primećeno je da se procenat efikasnosti uklanjanja metala (olova i kadmijuma) pri daljem povećanju pH vrednosti smanjuje. Na primer, kada se poveća pH vrednost sa 6 ka 8, smanjuje se procenat uklanjanja sa 99.973% na 90.379% za jone olova i sa 79.973% na 66.373% za jone kadmijuma. Ovakvi rezultati se mogu objasniti taloženjem hidroksidnih vrsta karakterističnim za jone olova i kadmijuma.Povećanjem pH vrednosti smanjuje se broj pozitivno naelektrisanih jona koji mogu da interaguju sa negativnom površinom biosorbenta (Li et al., 2007).

Pri adsorpciji kadmijuma napH < 6, joni vodonika H^{+}se takmiče sa jonima kadmijuma na površini adsorbenta (ljuska jajeta), što u određenoj meri sprečava vezivanje jona kadmijuma na adsorpciona mesta. Kada je pH > 6, joni kadmijuma se talože usled stvaranja hidroksida, čija je vrednerast proizvoda rastvorljivosti niska. Zbog ovoga, optimalna pH vrednost je 6, jer se pri takvoj kiselosti sredine opaža najveća efikasnost uklanjanja kadmijuma. Slične rezultate prilikom adsorpcije kadmijuma iz vodenih rastvora opazili su i Ziad i saradnici (Ziad et al., 2016).

Prilikom adsorpcije olova eksperimentalni podaci su otkrili se povećanjem pH rastvora unutar opsega 4 – 6, povećava i efikasnost adsorpcionog procesa.Objašnjenje za ovakvu pojavu može se sagledati u okviru strukture kalcijum-karbonata, koji je glavna komponenta ljuske jajeta. Karbonatni joni na površini imaju tendenciju

taloženja jona metala. Sa druge strane, rastvorljivost samog kalcijum-karbonata varira u zavisnosti od pH vrednosti rastvora (Toro et al, 2007; Hernandez-Hernandez et al., 2008).Kako se joni olova nalaze u obliku Pb^{+2}na pH = 6, dolazi do njihove interakcije s karbonatnim jonima na površini, odnosno do njihove adsorpcije. Na slici 20 uočava se brzopovećanjeustepenuefikasnostiuklanjanja- procenatuklonjenih jonaolovasepovećao na 99.973% tokom 60 minuta od početka kontakta sa rastvorom početne koncentracije 5 mg/L. Razlog za ovako visok procenat uklanjanja potiče od efektivnosti sinterovaneljuske jajeta koja je prethodno bila izložena visokoj temperaturi. Reakcijomtermičkog razlaganja jedinjenja $CaCO_3$dolazi do natanka kalcijum-oksida, koji se smatra reaktivnijom vrstom i glavnom komponentom u ljusci jajeta nakon procesa sinterovanja.Reakcija koja se odvija na visokoj temperaturi može da se prikaže jednačinom (Oket al., 2011):

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Takođe je primećeno da nakon adsorpcionog tretmana dolazi do povećanja pH vrednosti rastvora ako se kao biosorbent koristi ljuska jajeta, što se može pripisati prisustvu kalcijum-oksida, kao najzastupljenije komponente sinterovane ljuske jajeta i njegovom procesu disocijacije u vodi (Ok et al, 2010):

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^{-}.$$

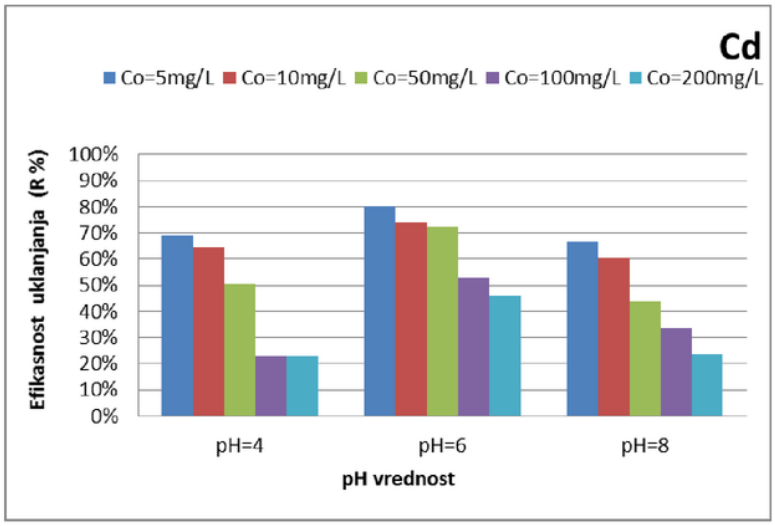
Povećanje pH vrednosti rastvora može nastati i kao rezultat tretiranja sinterovaneljuske jajeta vodom, što takođe dovodi do stvaranja hidroksilnih jona (OH^-) koji uzrokuju povećanje baznosti sredine, a što se može prikazati sledećom hemijskom reakcijom (Ok et al, 2010):

$$CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^{-} + OH^{-}.$$

Ovakvo ponašanje biosorbenta - ljuske jajetaprouzrokuje povećanje pHvrednosti rastvora, te je proces uklanjanja jona olova u alkalnoj sredini efikaciji. Ova karaktristika se smatra korisnom, jer se smanjuje upotreba skupog hemijskog reagensa za kontrolu pH vrednost otpadnih voda. Zbog toga, upotreba sinterovane ljuske jajeta u službi biosorbenta dovodi dosmanjenja operativnih troškova i smanjenja hemijskog otpada u životnoj sredini (Brown, 1985).

Za naredne eksperimente izabrana je pH vrednost 6, kao optimalna, jer pri ovoj kiselosti rastvorane dolazi do procesa taloženja jona kadmijuma i olova iz rastvora. U

ovom eksperimentu utvrđeno je i da efikasnost adsorpcionog procesa zavisi i od prirode samog metala, uprkos primeni identičnih reakcionih uslova. Procenat uklanjanja jona olova u svim izvedenim eksperimentima bio je viši u odnosu na procenat uklanjanja jona kadmijuma, kako je prikazano u tabeli 18.



Slika 17. Uticaj stepena pH na na efikasnost adsorpcije jona metala Cd^{+2} pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta.

6.2.2 Uticaj polazne koncentracije metala i mase biosorbenta na efikasnost adsorpcionog procesa

U ovoj eksperimentalnoj studiji korišćene su različite početne koncentracije jona metala i različite koncentracije biosorbenta radi procene efikasnosti adsorpcionog procesa. Korišćena masa biosorbenta iznosila je 0,5 mg/L, 2mg/L, 3mg/L i 4 mg/L, dok je zapremina adsorpcionog rastvora iznosila100 ml, a polazne koncentracijerastvora jona kadmijuma i olova su iznosile:5mg/L, 10mg/L, 50mg/L, 100mg/L i200 mg/L. Rezultati ukazuju na povećanje efikasnosti adsorpcije sa povećanjem u mase biosorbenta, što je u skladu sa ostalim literaturnim podacima (Eamsir et al., 2005).

Na slici 22 prikazani su eksperimentalni podaci koji se odnose na uticaj maseadsorbenata na procenat uklanjanja jona olova i kadmijuma iz rastvora. Rezultati

su pokazali da je povećanje maseljuske jajeta (od 0.5 mg/L do 4 mg/L) dovelo do povećanja procenta uklanjanja jona metala. Procenat uklanjanja se povećao sa67.293% na99.973% za olovo i sa61.36% na79.973% za kadmijum. Ovo povećanje u procentu uklanjanja se najverovatnije odvija zbog povećanja površine i povećanog prisustvaaktivnih mesta adsorbenata(Shukla et al., 2002).

U tabeli 18 uočava se da je najveći procenat uklanjanja jona metala olova i kadmijuma bio prilikom upotrebe mase biosorbenta od 4 mg/L.Rezultati pokazuju da sa povećanjem polazne koncentracije polaznog rastvora, primenjena masa biosorbenta ne omogućava visoku efikasnost procesa. Na primer, procenat uklonjenog olova i kadmijuma, pri polaznoj koncentraciji od 200mg/L iznosio je 50.036% za olovo i 46.030% za kadmijum. Ovo ukazuje da se za tretman visokih koncentracija jona metala moraju povećati mase biosorbenta u adsorpcionom procesu, radi povećanja efiksanosti.

Tabela 7. Uticaj početne koncentracije metala i mase biosorbenta na efikasnosti adsorpcijejona Pb^{+2} i Cd^{+2} na površini sinterovane ljuske jajeta.

C_0 (mg/L)		Temperatura (°C)	Vreme kontakta (min)	pH	Masa biosorbenta (mg)			
					0.5	**2**	**3**	**4**
					Efikasnost uklanjanja % (E%)			
Pb	**5**	40	60	6	67.293	79.933	94.267	99.973
	10				55.537	66.477	77.257	79.970
	50				40.069	48.469	61.951	73.910
	100				31.446	36.766	47.446	57.651
	200				22.128	33.997	38.300	50.036
Cd	**5**				61.36	64.56	76.047	79.973
	10				41.157	53.65	70.07	74.033
	50				35.81	42.474	56.335	72.164
	100				26.546	30.263	38.547	53.037
	200				14.146	23.678	27.218	46.030

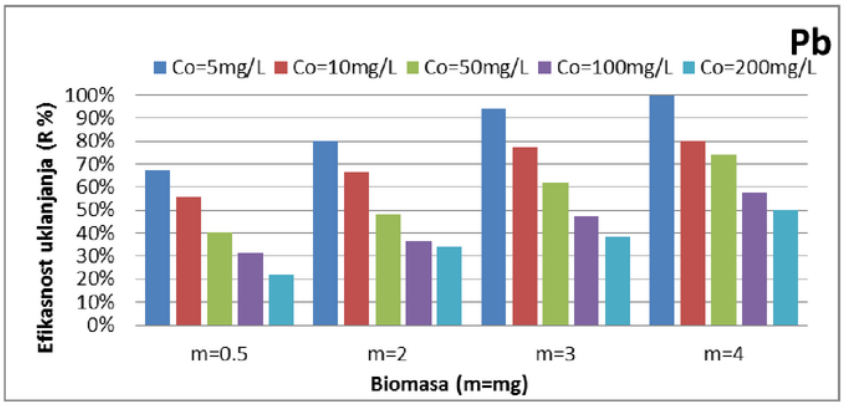
Takođe, tabela 19 ukazuje na to da efikasnosti adsorpcijezavisi od vrstemetala, jer procenat uklanjanjaolova veći od procenta uklanjanja kadmijuma, kako je prikazano i na slici 22.

Proučavanje uticaja koncentracije adsorbataje važan faktor koji treba ispitivati u eksperimentalnim studijama, zbog toga što većina zagađenih voda sadrži r zličite

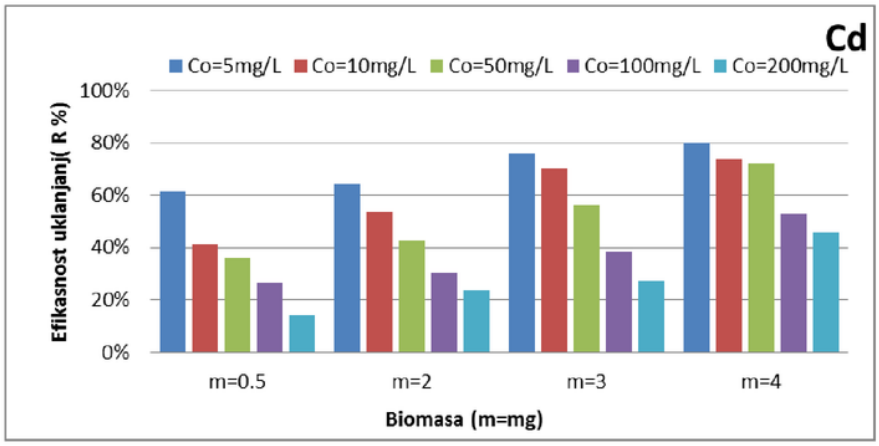
koncentracije jona metala, te je potrrbno odrediti njihov uticaj na uticaj efikasnosti adorpcionog procesa.

Na slikama 22 i 23 prikazan jeuticaj početne koncentracije (C_0)na adsorpcioni proces. Na osnovu rezultata nalazimo da je došlo do smanjenja procenta uklonjenog jona metala sa povećanjem početne koncentracije. Rezultati pokazuju procenat smanjenja olovasa 99.973% na 50.036% i kadmijuma sa79.973% na 46.03%, što možemo pripisati činjenici da adsorbenti imaju određen broj aktivnih mesta koja postaju zasićena, te ne postoji dovoljna površina za dalju interakcijusa jonima teških metala, naročito sa povećanjem njihove koncentracije (Martinez et al., 2006).

Rezultati i tumačenja dobijena u literaturi ukazuju na to da se pri povećanju koncentracije jona metala u rastvoru, smanjuje broj aktivnih centara na površini adsorbenata (ljuska jajeta) zboginterakcijesa povećanim brojem jona metala. Pri određenoj koncentraciji metala u rastvoru, aktivni centri površini bioadsorbenasa postaju zasićeni, pri čemu ne postoje značajnepromene u količini adsorbovanih jona. Ova faza se naziva fazom ravnoteže u adsorpcionom procesu (Dundaret al., 2008).



Slika 18. Uticaj početne koncentracije metala i mase ljuske jajeta na efikasnosti adsorpcije jona Pb^{+2} pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta.



Slika 19. Uticaj početne koncentracije metala i mase ljuske jajeta na efikasnost adsorpcije jona Cd^{+2}, pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta.

6.2.3 Uticaj vremena kontakta na efikasnost adsorpcije

Vreme kontakta je jedan od najvažnijih kriterijuma na koje treba obratiti pažnju prilikomtretmana otpadnih voda.Na osnovu eksperimentanata izvedenim u ovoj studiji, određena je efiksanost u uklanjanju jona metala (olova i kadmijuma) na biosorbentu,u različitim vremenima kontakta od 10-120 min, a rezultati su prikazani na slici 24 i u tabeli 19.

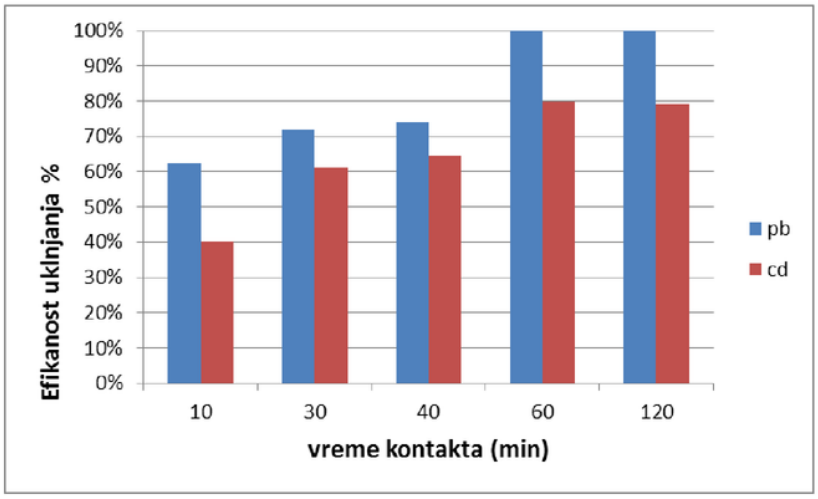
Tabela 19. Uticaj vremena kontaktana efikasnost adsorpcijejona Pb^{+2} i Cd^{+2}.

Metal	Masa biosorbenta (mg/L)	Temperatura (°C)	Polazna koncentracija jona metala (mg/L)	pH	Vreme kontakta (min)				
					10	30	40	60	120
					Efikasnost uklanjanja % (E%)				
Pb	4	40	5	6	62.273	71.933	74.147	99.973	99.900
Cd					40.153	61.227	64.693	79.973	79.340

Na osnovu podataka iz tabele 19, vidi se da adsorpcija olova dostiže 99.973%, a adsorpcija kadmijuma 79.973% u toku kontakta sa adsorbentom od 60 minuta.

Slika 24 prikazuje da se povećanjem vremenakontakta povećava i stepen uklanjanja olova i kadmijuma. Proces se u početku odvija brzo, a zatim se usporava, što se može

objasniti interakcijom jona teških metala sa postojećim aktivnim mestima na površinama ljuske jajeta.Tokom vremena, aktivna mesta postaju zasićena, a njihov brojpostaje nedovoljan za adsorpciju jona iz rastvora, usled čega dolazi do smanjenja adsorpcije (Bailey et al., 1999; Goyal et al., 2008). U ispitanom adsorpcionom sistemu, ravnotežno vreme se uspostavlja nakon 60 min, nakon čega nema značajnije promene u količini adsorbovanih jona iz rastvora. Ovako dobijeni rezultati u skladu su sa literaturnim, u kojim se nalazi da je vreme uspostavljanja ravnoteže za adsorpciju jona olova na ljusci jajeta približno 80 minuta (Arunlertareeet al., 2007).



Slika 20. Uticaj vremena kontaktana efikasnosti adsorpcijejona Pb^{+2}i Cd^{+2}, pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta.

6.2.4 Uticaj temperature na efikasnost adsorpcije

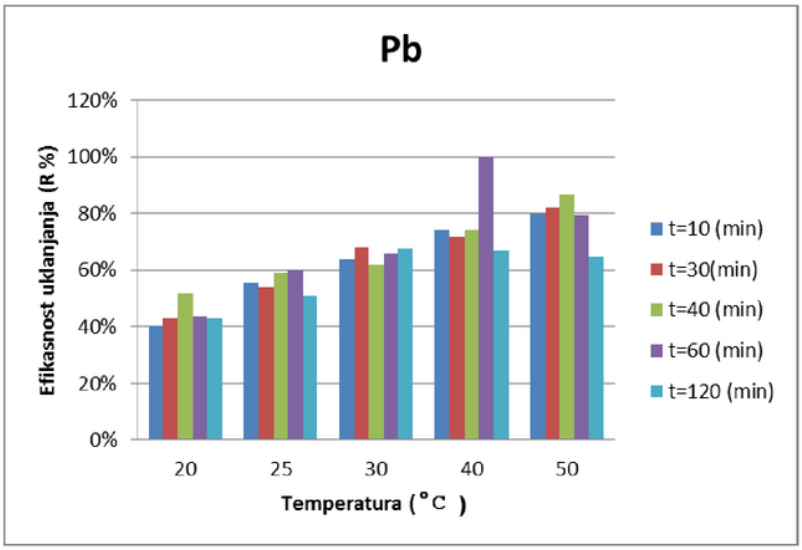
U tabeli 20, kao i na slikama 25 i 26 prikazani su rezultati dobijeni prilikom određivanja efikasnosti procesa adsorpcijejona olova i kadmijuma, na različitm temperaturama i prilikom različith vremena kontakta. Ispitivane su adsorpcije u temperaturnom opsegu 20– 50 ºC, dok je vreme kontakta iznosilo10, 30, 40, 60 i 120 minuta. Rezultati prikazani u tabeli 20 pokazuju da prilikom povećanja temperature sa 20 °C na 40 °C, tokom 60 min, dolazi do povećanja efikasnosti u procesu uklanjanja jona olova sa 43.860% na 81.960%, a jona kadmijuma sa 35.39% na 79.973%.Uočeno je da dalje povećanje temperature ne doprinosi povećanju

efikasnosti procesa, usled zasićenja broja adsorpcionih mesta i ostvarivanja hemijske ravnoteže. Pretpostavlja se da povećanje temperature prouzrokuje formiranje većeg broja dodatnih adsorpcionih mesta na površini adsorbenata, kao posledica razdvajanja površinskih komponenata. Pored toga, povećanjem temperature povećava se kinetička energija jona olova i kadmijuma, te se ostvaruje veći broj uspešnih sudara sa površinom adsorbenta; takođe difuzija unutar površinskog sloja rastvora je brža i joni adsorbata lakše dospevaju do unutrašnosti čestica ljuske jajeta (Kopica and Pelech, 2003; Bhattacharyya and Gupta, 2006).

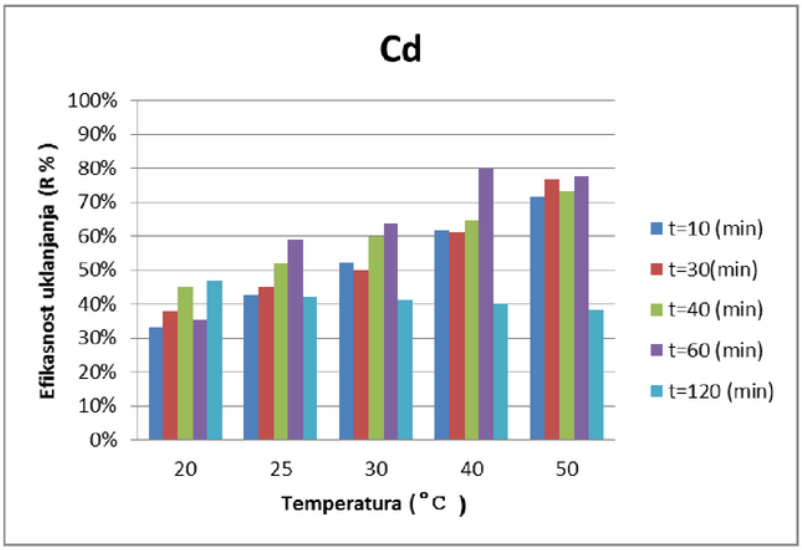
Tabela 20. Uticaj temperature na efikasnosti adsorpcijejona Pb^{+2} i Cd^{+2}, pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta.

Ljuska jaja (Biomasa) m= 4 mg		pH= 6				
Kontrola teških metala(5 mg/L)	Vreme kontakta (min)	Temperatura (°C)				
		20	25	30	40	50
		Efikasnost uklanjanja % (E%)				
Pb	10	40.133	55.460	63.960	74.267	79.840
	30	43.047	53.840	67.970	71.933	82.140
	40	51.813	58.960	61.887	74.147	86.580
	60	43.860	60.240	65.940	99.973	79.473
	120	42.960	50.840	67.820	67.020	64.560
Cd	10	33.133	42.660	52.247	61.933	71.653
	30	38.147	45.107	50.000	61.280	76.840
	40	44.940	51.960	59.940	64.680	73.100
	60	35.393	58.867	63.847	79.973	77.820
	120	46.980	42.280	41.280	40.100	38.313

Bez obzira na ispitivanu temperaturu ili vreme kontakta, uočeno je da je efikasnost adsorpcionog procesajona olovavećaod efikasnosti adsorpcije kadmijuma na ljusci jajeta, što je u skladu sa literaturnim podacima (Animesh 2013;Faisal 2015; Ziad et al., 2016).



Slika 21. Uticaj temperature na efikasnosti adsorpcije jona Pb^{+2}, pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta.



Slika 22. Uticaj temperature na efikasnost adsorpcije jona Cd^{+2}, pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta.

Ovaj eksperiment je pokazao da povećanje temperature povoljno utiče efikasnostiadsorpcionog procesa.

6.3 Određivanje Gibs-ove slobodne energije

U ovom eksperimentu procenjen je i definisan stepen spontanosti adsorpcionog procesa. Adsorpcione studije izvedene su za različite temperature, a eksperimentalni podaci su zatim korišćeni za izračunavanjesledećih termodinamičkih parametara: slobodneGibsove energije (ΔG^0), promenestandardne entalpije (ΔH^0) i promenestandardne entropije (ΔS^0).

Na osnovu termodinamičkih podataka i vrednosti dobijenih za promenu standardne entalpije (ΔH^0) utvrđen je tip adsorpcije (fizisorpcija / hemisorpcija) jona olova i kadmijuma na sinterovanoj ljusci jajeta kao biosorbentu, a rezultati su prikazani u tabeli 21.

Eksperimenti su izvedeni pri polaznoj koncentraciji jona olova i kadmijuma od 5 mg/L, a rastvori su podešeni na pH vrednosti 6.

Tabela 21.Vrednosti konstante ravnoteže i termodinamičkih parametara za adsorpcioni proces uklanjanja jona Pb^{+2} i Cd^{+2} pri upotrebi sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta.

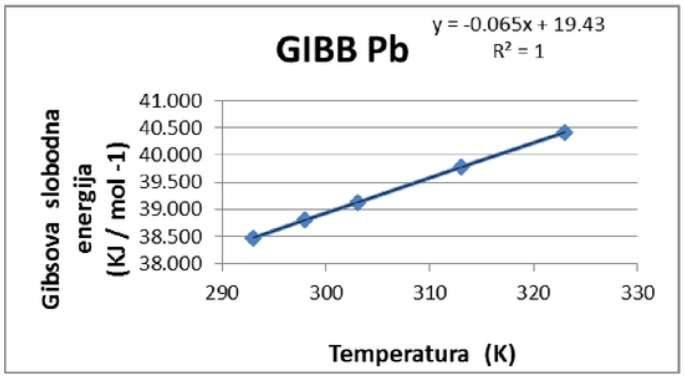
Kontrole teških metala(5 mg/L)	T= temperatu 14		(ΔG^0) K J/mol^{-1}	(ΔH^0) K J/mol^{-1}	(ΔS^0) K J/mol^{-1}	R^2
	°C	K				
Pb	20	293	38.475	19.430	-0.065	1
	25	298	38.800			
	30	303	39.125			
	40	313	39.775			
	50	323	40.425			
Cd	20	293	18.707	9.624	-0.031	1
	25	298	18.862			
	30	303	19.017			
	40	313	19.327			
	50	323	19.637			

Na osnovu rezltata u tabeli 21, vrednost promene slobodne Gibsove energije (ΔG^0) koja se oslobađa prilikom adsorpcije olova i kadmijuma, povećava se sa povećanjem temperature. Pri povećanju temperature sa sa 293K na 323K, vrednost ΔG^0 menja se od 38.475 kJ/mol na 40.425 kJ/mol za olovo, dok za kadmijum vrednosti za ΔG^0tokom navedene temperaturne promene iznose 18.707 kJ/moli 19.637 kJ/mol.

Iz dobijenih rezultata uočava se da se adsorpcioni proces ne odvija spontano, na šta ukazuju pozitivna vrednosti za ΔG. Vrednosti slobodne energije dobijene za adsorpciju oba ispitivana metalna jona se povećavaju sa povećanjem temperature, što ukazuje da proces zahteva dodatno dovođenje energije (Zaki et al., 2000).

U tabeli 21, prikazane su i vrednosti za ΔH^0 i ΔS^0 koje su dobijene iz nagiba i odsečka krive lnK_c u funkciji od T, pri čemu pozitivna vrednost ΔH^0 ukazuje na endotermni proces adsorpcije.

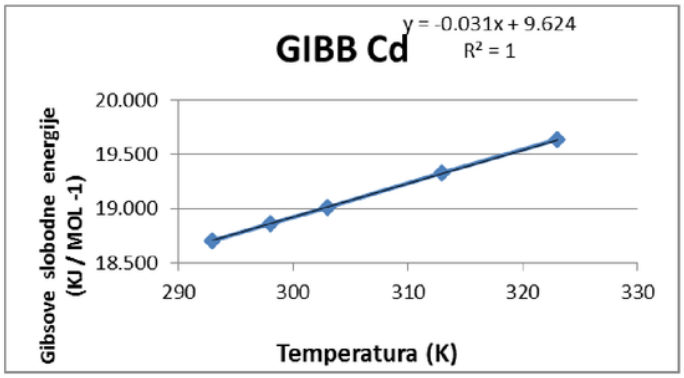
U tabeli 21 prikazane su negativne vrednosti promene entropije za adsorpciju jona olova i kadmijuma na biosorbentu od ljuske jajeta, pri temperaturnom opsegu od 293 K do 323K, što je direktna posledica povećanog kretanja jona i prodora unutar čestica adsorbenta (Janos et al., 2003; Shaobin et al., 2005).



Slika 23. Promena slobodne Gibsove energije za adsorpcioni proces olova na sinterovanoj ljusci jajeta kao biosorbentu.

Na slikama 27 i 28 prikazana je promena Gibsove slobodne energije (ΔG^0) u zavisnosti od temperature (T). Vrednosti standardne promene entropije (ΔS^0) određena je iz nagiba ove krive i iznosi -0.065 J/(K·mol) za jone olova i -0.031 J/(K·mol) za jone kadmijuma. Vrednost standardne promene entalpije (ΔH^0) određena je iz odsečka prave prikazane na slikama 27 i 28 i iznosi 19.430 kJ/mol za adsorpciju jona olova, odnosno 9.624 kJ/mol za adsorpciju jona kadmijuma.

Povećanje adsorpcionog kapaciteta povećava se sa povećanjem temperature, što je prouzrokovano širenjem površine pora i aktiviranjem adsorbenta, ubrzanim kretanjem jona metala i smanjenjem mogućnosti njihove agregacije (Murugan and Subremanian, 2006; Liu , 2008).



Slika 24. Promena slobodne Gibsove energije za adsorpcioni proces kadmijuma na sinterovanoj ljusci jajeta kao biosorbentu.

Na osnovu dobijenih rezultata, prikazanih u tabeli 21 na osnovu vrednosti standardne entalpije procesa, određen je tip adsorpcije jona olova i kadmijuma. Kako obe vrednosti leže u opsegu standardnih vrednosti entalpije od ΔH^0 = 2.1 - 20.9 kJ/mol, radi se o fizisorpciji, a sam proces se odlikuje reverzibilnošću i ukazuje na mogućnost ponovne upotrebe adsorbenta (Liu , 2008).

6.4 Studije o adsorpcionoj kinetici

Na osnovu literature koja se odnosi na istraživanja izoblasti adsorpcija u različitim sistemima, izvršena je proveramehanizma adsorpcije jonaolova i kadmijuma na sinterovanoj ljusci jaja kao, koristeći dva najšire primenjivana kinetička modela za obradueksperimentalnih podataka. Korišćeni su kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda kako bi se opisalo i predstavilo kretanje jona metala olova i kadmijuma unutar pora biosorbenta.

Eksperimenti su izvedeni u temperaturnom opsegu od 293 – 323 K, pri polaznoj koncentraciji jona olova i kadmijuma od 5 mg/L imasi adsorbenta 4mg/L. Tokom ogleda, pH vrednost rastvora je bila podešena na 6, a količina adsorbovanih jona određivana je nakon sledećih vremenskih interavala:10, 30, 40, 60 i 120 minuta. Eksperimenti su izvedeni u električnom šejkeru, pri brzini od 200 obrtaja u minuti.

Koristeći model pseudo-prvog reda, izračunata je vrednost K_1na osnovu nagiba krive dobijene kao zavisnost $log\ (q_e - q_t)$ u funkciji od vremena kontakta –t. Ovaj metod se

oslanja na razliku između količineadsorbovanih jona u stanju ravnoteže (q_e) i njihove koncentracije u rastvoru (q_t) nakon nekog vremena t(Lagergren, 1898).

Upotrebom modela pseudo-drugog reda, izračunata je konstantaK_2, koja predstavlja konstantu brzine reakcije pseudo-drugog reda. Teorijska vrednost q_ei K_2 računaju se na osnovu nagiba i odsečka krive dobijene kao funkcija odnosa t/$q_t$naspramvremena - t (Ho and McKay, 1999).Dobijeni rezultati prikazani su na slikama 29, 30, 31 i 32, kao i u tabeli 23.Literaturni podaci ukazuju da većinu sličnih adsorpcionih sistema bolje opisuje model pseudo-drugog reda, što se određuje na osnovu kriterijuma koji će biti navedeni u daljem izlaganju.

Vrednosti koeficijenta korelacije (R^2)

Primenjivost određenog modela za opisivanje ispitivanog adsorpcionog sistema određuje se na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije (R^2), dobijenog na osnovu linearnih jednačina modela.

U tabeli 22 prikazani su izračunati parametri kinetičkih modela, zajedno sa koeficijentima korelacije dobijenim za svaki adsorpcioni eksperiment adsorpcije jona olova i kadmijuma na biosorbentu ljuske jajeta. Poređenjem vrednosti koeficijenata korelacije (R^2) uočava se da su ove vrednosti za model pseudo-prvog reda značajno niže u poređenju sa koeficijentima korelacije za dobijenim za model pseudo-drugog reda. Ovakvi rezultati su očekivani, na osnovu sličnosti sa adsorpcionim sistemima koji su ispitani i opisani u literaturi (Gupta and Rastogi, 2007; Azouaou et al., 2010).

Eksperimentalne i izračunate vrednosti količine adsorbovanih q_e^{exp} i q_e^{cal}

U tabeli 22 dato je poređenje eksperimentalnih vrednosti dobijenih za količinu adsorbovanih jona olova i kadmijuma na biosorbentu ljuske jajeta - q_e^{exp} i izračunatih vrednostiq_e^{cal}na osnovu primene modela psedo-prvog i pseudo-drugog reda.Na osnovu izračunatih vrednosti, uočava se da model pseudo- prvog reda nije bio zadovoljavajući za objašnjenje eksperimentalnih podataka, te se ne može smatrati odgovarajućim za opis ispitanih adsorpcionih procesa, jer se vrednostiq_e^{cal} izvedene iz ovog modela značajno razlikuju od eksperimentalnih. Sa druge strane, izračunate vrednosti q_e^{cal}za model pseudo-drugog reda veoma su bliske vrednostima dobijenim u eksperimentima, što ukazuje da je ovaj model primenjiviji i bolje opisuje ispitane

adsorpcione procese u ovoj doktorskoj studiji. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa prethodno objavljenim naučnim studijama, koje opisuju upotrebu ljuske jajeta kao biosorbenta u procesu uklanjanja jona olova(Rao et al., 2010).

Vrednosti konstanti brzine adsorpcije K_1 i K_2

Vrednosti konstanti brzinaadsorpcijaK_1 i K_2,određene za modele pseudo-prvog i pseudo-drugog reda ukazuju na brzinu interakcije adsorbata i aktivnih mesta prisutnih na površini biosorbenata. Vrednosti konstanti dobijene su za svaku temperature pri kojoj je adsorpcija izvođena. Uočeno je da sa povećanjem temperature, vrednosti datih konstanti opadaju, što je u skladu sa literaturom (Coleman et al., 1956; Gupta and Rastogi, 2007;Azouaou et al., 2010).Pored toga, konstante modela pseudo-prvog reda – K_1, značajnije opadaju sa temperaturom, u odnosu na konstante pseudo-drugog reda – K_2.

Tabela 22. Poređenje između konstanti brzine i kinetike adsorpcija jona olova i kadmijuma na sinterovanoj ljusci jajeta kao biosorbentu (model prvog i drugog reda).

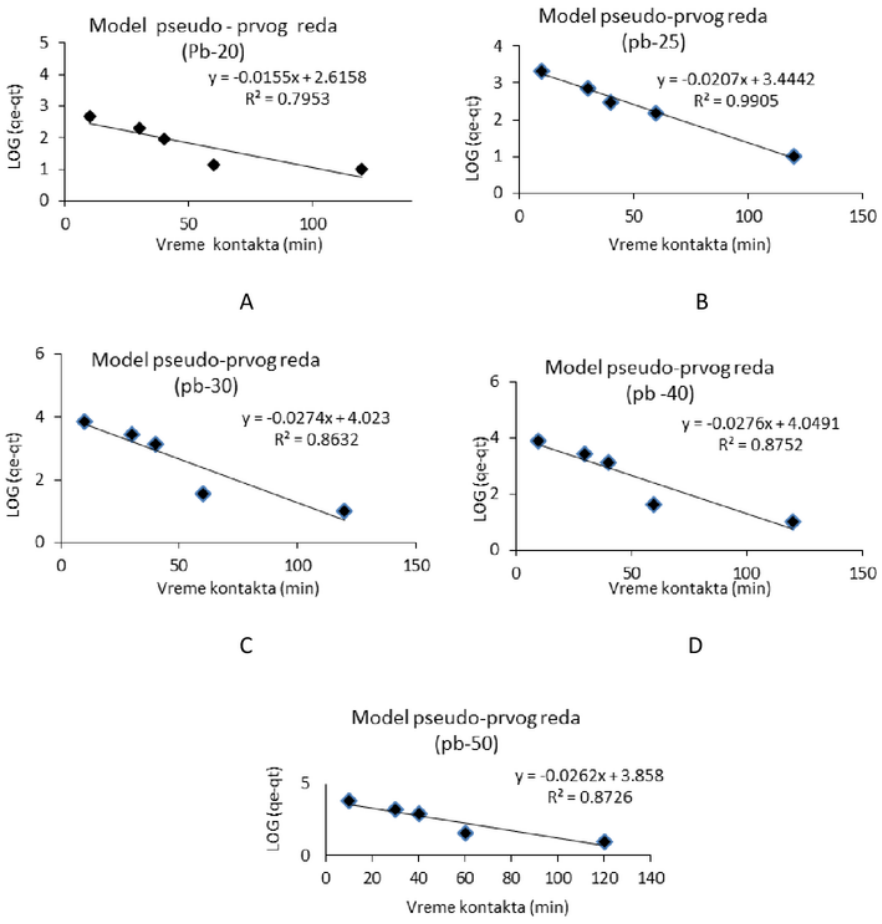
Metal	Temperatura		$q_e(exp)$	Model pseudo - prvog reda			Model pseudo - drugog reda		
	°C	K		(K_1) (1/min)	$qe(cal)$ (mg/g)	R^2	(K_2) (g/mg min$^{-1/2}$)	$qe(cal)$ (mg/g)	R^2
Pb	20	293	19.022	-0.015	11.538	0.795	0.035	19.325	0.979
	25	298	37.877	-0.020	28.720	0,990	0.019	37.691	0.996
	30	303	60.084	-0.027	53.790	0.863	0.011	62.039	0.945
	40	313	63.901	-0.027	63.901	0.875	0.010	65.887	0.962
	50	323	65.731	-0.026	45.330	0.872	0.002	68.167	0.986
Cd	20	293	13.001	-0.009	4.359	0.479	0.055	13.337	0.944
	25	298	17.122	-0.015	11.008	0.648	0.033	17.770	0.910
	30	303	28.001	-0.018	18.014	0.894	0.026	28.026	0.973
	40	313	39.702	-0.027	75.492	0.895	0.016	39.621	0.934
	50	323	52.702	-0.027	95.799	0.895	0.014	52.765	0.991

Vrednost K_1se smatra konstantom koja je u funkciji primenjenih ekperimentalnih; uočeno je da se ona smanjuje sa povećanjem polazne koncentracije adsorbata i sa povećanjem temperature (Zarezadeh-Mehrizi and Badiei, 2014; Chinouneet al., 2016). Takođe, ova konstanta zavisna je i od drugih eksperimentalnih uslova, poput kiselosti sredine, tj. pH (Vincent et al., 2014).

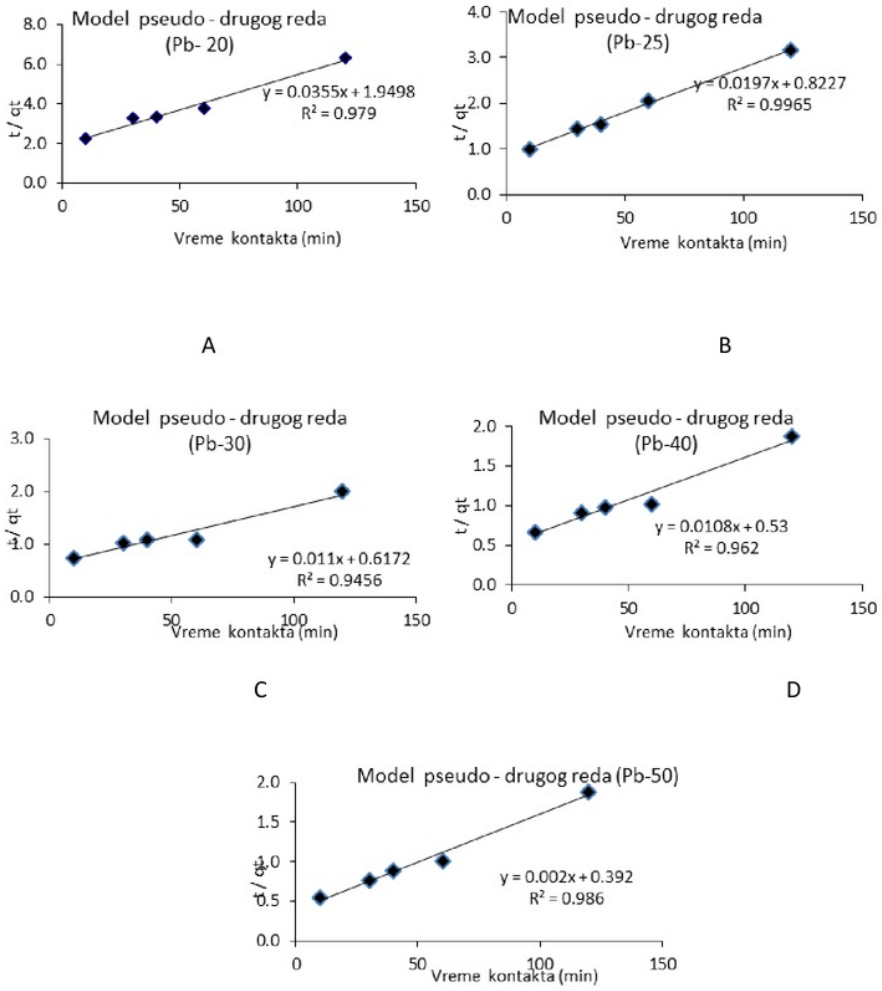
Model pseudo-prvog reda reakcije, korektno opisuje izabrani adsorpcioni sistem samo ukoliko se primenjuje u početnim fazama adsorpcionog procesa – prvih 30

minuta (McKay and Ho, 1999; Ho and McKay, 1999), dok primena ovog modela nakon uspostavljanja ravnotežnog vremena nije pogodna u opisivanju kinetičkih procesa (Ho and McKay,1998).

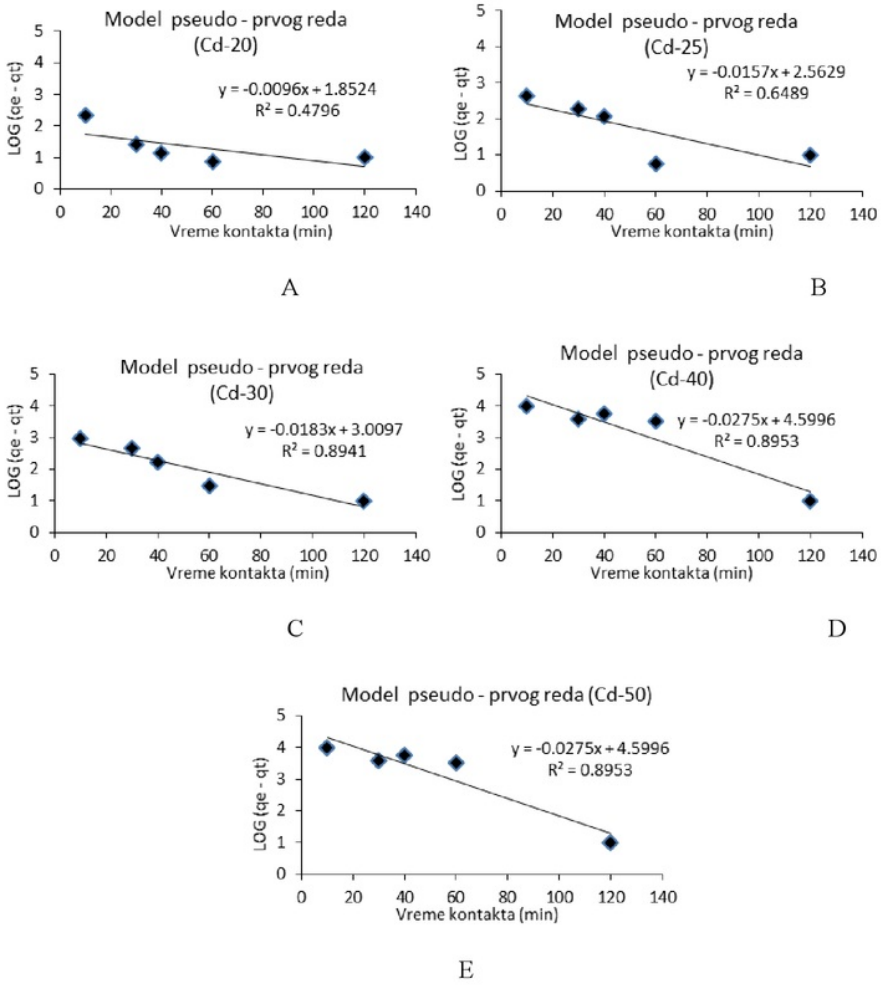
Na slikama 29 i 30 prikazane su jednačine pseudo-prvog i pseudo-drugog reda u linearnom obliku, za adsorpcione procese uklanjanja jona olova i kadmijuma na ljusci jajeta kao biosorbentu, pri opisanim eksperimentalnim uslovima.



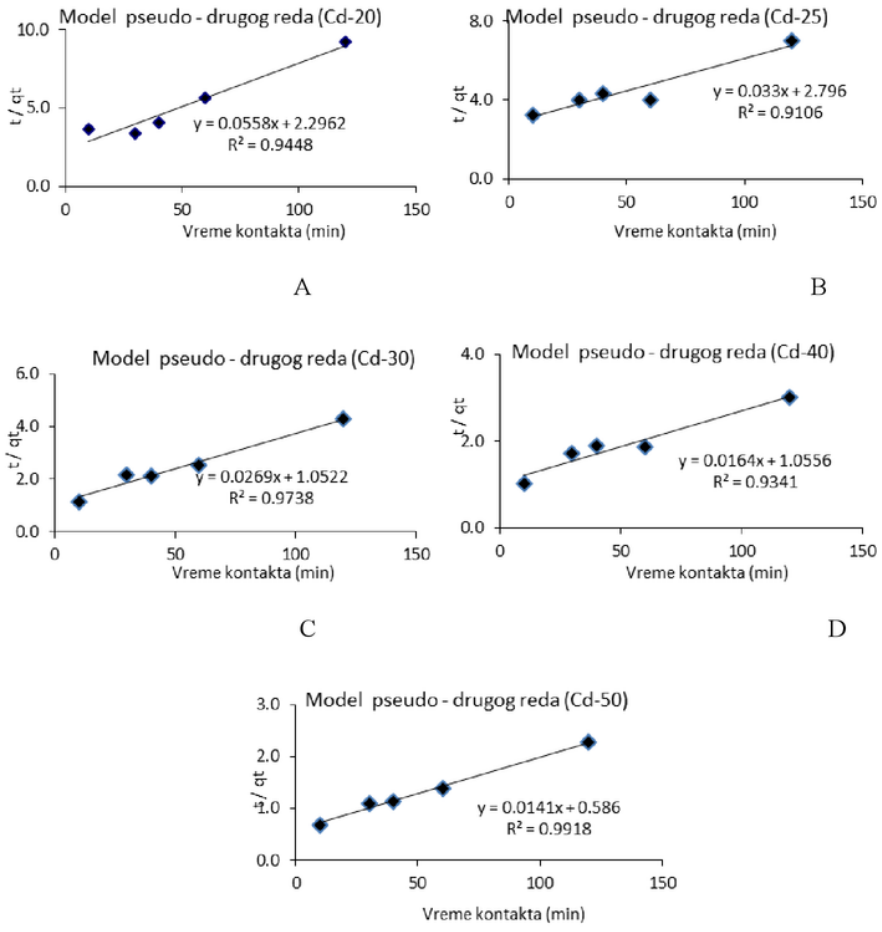
Slika 25. Linearni modeli pseudo-prvog reda prikazani kroz krive A, B, C, D, E za adsorpciju jona olova, na t = 20, 25, 30, 40, 50°C.



Slika 26. Linearni modeli pseudo-drugog reda prikazani kroz krive B, A, C, D, E za adsorpciju jona olova, na t = 20, 25, 30, 40, 50 °C.



Slika 27. Linearni modeli pseudo-prvog reda prikazani kroz krive A, B, C, D, E za adsorpciju jona kadmijuma, na t = 20, 25, 30, 40, 50 ºC.



Slika 28. Linearni modeli pseudo-drugog reda prikazani kroz krive A, B, C, D, E za adsorpciju jona olova, na t = 20, 25, 30, 40, 50 °C.

Podaci kinetičkih modela ukazuju na bolju primenjivost pseudo-drugog reda reakcije na sve eksperimentalne rezultate, usled više vrednosti koeficijenta korelacije (R^2>0.900) u odnosu na vrednosti R^2 modela pseudo-prvog reda, a koji se kreću u opsegu R^2=0,648-0,990.Model pseudo-drugog reda određuje intenzitet i tip interakcije adsorbata i adsorbenta (Wang, 2007). Dobijeni rezultati su očekivani i u saglasnosti sa rezultatima objavljenim u literature (Ho and McKay, 1999; Nollet et

al., 2003; Aksu et al., 2008; Bayramoglu et al., 2009; Limet al., 2012;Rao et al., 2018).Na osnovu prikazanih rezultata moguće je opisati kinetiku ispitanih adsorpcionih procesa pod primenjenim eksperimentalnim uslovima, odnosno izvršiti procenu brzine kojom se odvija uklanjanje jona olova i kadmijuma iz vodenih rastvora, pri upotrebi ljuske jajeta kao biosorbenta.

6.5 Određivanje adsorpcionih izotermi i procena efikasnosti ljuske jajeta kao biosorbenta

U ovoj disertaciji, Langmirov i Frojndlihov model korišćeni su za proučavanje i opisivanje adsorpcionog procesakoji se odvijao između jonaolova ili kadmijuma na biosorbentu.

Primenom Langmirovog i Frojndlihovog adsorpcionog modela, dobijene su konstante i parametri primenjenih modela, na osnovu kojih je izvršeno tumačenje samog adsorpcionog procesa. Parametri izračunati iz navedenih adsorpcionih modela opisuju karakteristike površine primenjenog biosorbenta i opisuju mehanizam i interakciju koja se odvija na njegovoj površini.Primenjivost ispitanog adsorpcionog modela određuje se na osnovu dobijenih koeficijenata korelacije – R^2, odnosno blizine dobijenih vrednosti 1.

Adsorpcione izoterme dobijene su na osnovu eksperimenata pri kojima je ispitana adsorpcija jona metala koristeći različite polazne koncentracije adsorbata: 5 mg/L, 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L i 200mg/L, masa biosorbenta iznosila je 4 mg/L, pri pH=6, kao optimalnoj vrednosti rastvora. Adsorpcije su izvođene do postizanja ravnoteže, tokom 60 min, u termostatiranom električnom šejkeru, pri brzini rotacije od 200 obrtaja u minuti. Analizom rastvora posle adsorpcije određene su q_e vrednosti koje su korišćene za konstruisanje adsorpcionih izotermi.

6.5.1 Langmirov adsorpcioni model

Parametri Langmirovog adsorpcionog modela određeni su iz jednačine prave koja je dobijena kao zavisnost količinika C_e/q_eod C_e. Odnos $1/q_{max}$dobija se iz nagiba prave, odakle se dalje računa q_{max}, dok odsečak predstavlja odnos $1/(q_{max} \cdot K_L)$, te se iz njega računa vrednost K_L (tabela 23). Na slikama 33 i 34 predstavljene su adsorpcione

izoterme za olovo i kadmijum, zajedno sa linearnim formama adsorpcionih modela, dok su u tabeli 24 predstavljene konstante i parametric modela.

Tabela 23. Način računanja konstanti i parametara Langmirovog i Frojndlihovog adsorpcionog modela (Elliot and Huan, 1981)

Izoterme	X osa	Y osa	Nagiba	Presek
Langmirove	C_e	C_e/qe	$1/q_{max}$	$1/q_{max} . K_L$
Frojndlihove	$log(C_e)$	$log(q_e)$	(1/n)	$log\ K_F$

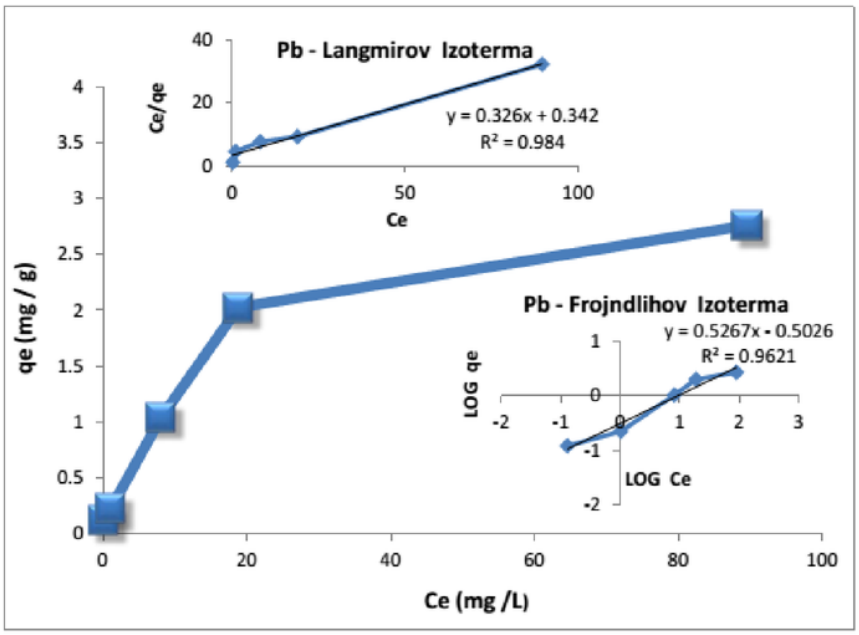
Na osnovu parametara predstavljenih u tabeli 24, uočava se opadanje vrednosti K_L (Lmg^{-1})sa povećanjem vrednosti teorijskog kapaciteta adsorpcije – q_{max}. Vrednost teorijskog kapaciteta adsorpcije za olovo iznosi q_{max}=2.924 mg/g, dok je za kadmijum q_{max}=4.348 mg/g. Smanjenje vrednosti Langmirove konstante - K_L ukazuje na intenzitet interakcije jona olova ili kadmijuma sa biosorbentom (Kratochvil and Volesky, 1998).

Tabela 24. Parametri Langmirovog i Frojndlihovog adsorpcionog modela za adsorpciju jona olova i kadmijuma na sinterovanoj ljusci jajeta

Teških Metala	Model Langmirova $C_e / q_e = (1/K_L q_{max}) + (C_e / q_{max})$					Model Frojndlihov $Log\ q_e = log\ K_F + (1/n)\ log\ C_e$		
	q_{max} (mg/g)	$1/q_{max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	Kf (g/g)	1/n (g/L)	R^2
Pb(II)	2.924	0.341	0.117	0.631	0.984	1.652	1.901	0.962
Cd(II)	4.348	0.229	0.053	0.791	0.992	2.651	1.475	0.977
Uslovi: pH=6; koncentracija adsorbenata=4 mg/L ; vreme kontakta, 60 min								

Vrednost ravnotežnog parametra -R_L, ukazuje na podobnost i efektivnost procesa adsorpcijejona olova i kadmijuma na ljusci jajeta kao biosorbentu. Na osnovu podataka u literaturi, kada je vrednost ravnotežnog parametra: $0 < R_L < 1$, tadaje proces adsorpcije efektivan (preferiran) (Ruthven, 1984).Dobijena vrednost ovog

parametra za jone olova iznosi 0,631, dok za jone kadmijuma 0,791, što ukazuje da je upotrebeljena ljuska jajeta pogodna kao adsorbens za process uklanjanja jona olova i kadmijuma iz vodenih rastvora.



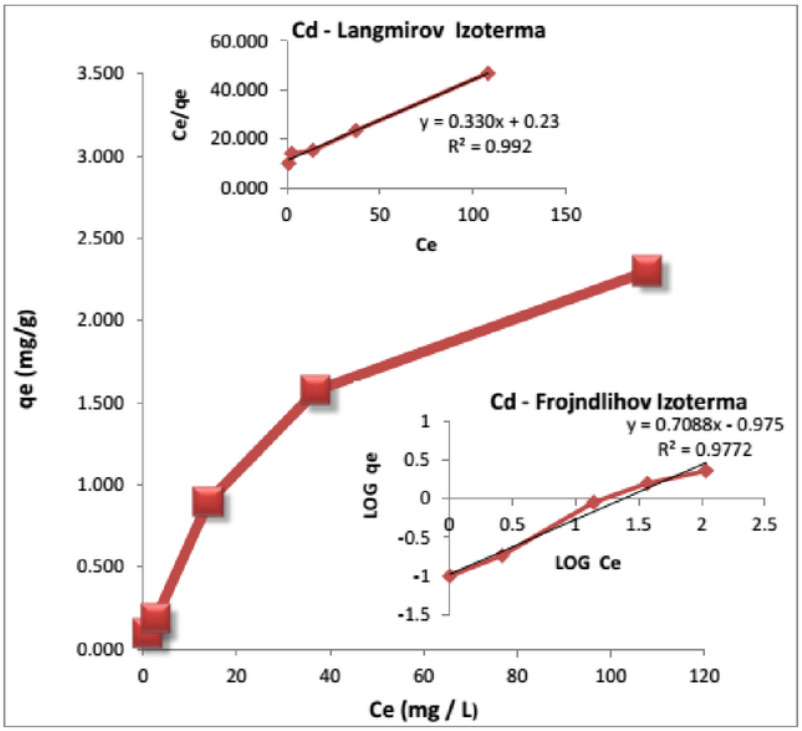
Slika 29. Adsorpciona izoterma jona olova na sinterovanoj ljusci jajeta kao biosorbentu, zajedno sa prikazanim linearnim oblicima Frojndlihovog i Langmirovog adsorpcionog modela.

6.5.2 Frojndlihova izoterma

Rezultati dobijeni u adsorpcionoj studiji uvršćeni su u linearni oblik Frojndlihovog adsorpcionog modela (slike 33 i 34), koji je prikazan kao log q_e u funkciji od log C_e. Iz dobijene linearne prave određene su vrednosti parametara Frojndlihove jednačine, koji opisuju sposobnost adsorpcije - K_F i jačinu adsorpcije - n. Veličina konstante – K_F se računa iz odsečka prave, dok se veličina *n* dobija iz nagiba prave na osnovu relacije 1/n (Fares, 1976).

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 25, uočava se da vrednost *1/n* za jone olova iznosi 1,901, dok je ova vrednost za jone kadmijuma 1.45.Na osnovu literaturnih podataka, vrednost *n*ukazuje na intenzivnostadsorpcionog procesa i energetsku

homogenost aktivnih mesta na površini biomase (ljuske jajeta). Kada je vrednost $1/n>1$ tada je izoterma konkavna i sugeriše na efektivnost i povoljnost adsorpcionog procesa (McLean,1982).



Slika 30. Adsorpciona izoterma jona kadmijuma na sinterovanoj ljusci jajeta kao biosorbentu, zajedno sa prikazanim linearnim oblicima Frojndlihovog i Langmirovog adsorpcionog modela.

Poređenjem vrednosti koeficijenta korelacije R^2 koji su dobijeni za Langmirov i Frojndlihov adsorpcioni model, uočava se da oba modela mogu biti primenjena na opis dobijenih eksperimentalnih rezultata, ali da su vrednosti Langmirovog modela ipak nešto više (R^2= 0.984 za jone olova i R^2=0.992 za jone kadmijuma) u odnosu na vrednosti dobijene za Frojndlihov model(R^2= 0.977za jone olova i R^2=0.962 za jone kadmijuma). Ovako dobra slaganja eksperimentalnih podataka sa ispitanim modelima ukazuju na validnost podataka i primenjivost sinterovanje ljuske jajeta kao biosorbenta u ispitanom adsorpcionom sistemu, što je takođe u skladu sa literaturnim

navodima (Eka et al., 2012). Kako je Langmirov model primenjiviji, može se izvesti zaključak da se adsorpcija ispitanih jona odvija u monosloju na energetski homogenim adsorpcionim mestima ljuske jajeta kao biosorbenta (Langmuir, 1918).

7 Zaključci i preporuke za naredna istraživanja

7.1 Zaključna razmatranja

Ova doktorska disertacije je bazirana na ispitivanju mogućnosti primene biomase u vidu sinterovane ljuske jajeta kao biosorbenta, u procesu uklanjanja jona teških metala olova i kadmijuma iz vodenih rastvora. Na osnovu eksperimentalnih rezultata koji su dobijeni, mogu se izvesti sledeći zaključci:

1. Ispitani su kapacitet iefikasnost procesa adsorpcije jona metala (olova ikadmijuma) na prahu ljuske jajeta koja je prethodno sinterovana na 900 °C. Adsorpcioni process je proučavan u zavisnosti od različitih eksperimentalnih uslova: vremena kontakta, polazne koncentracije jona metala olova i kadmijuma, kiselosti sredine (pH vrednosti rastvora), mase adsorbenta i temperature. Uočeno je da promena navedenih eksperimentalnih uslova ima veliki značaj na adsorpcioni process. Na osnovu eksperimentalnih podataka koji su dobijeni, ustanovljene su optimalne vrednosti eksperimentalnih uslova, pri kojima je uočeno da je adsorpcioni proces najefikasniji, a to su:
   - polazna koncentracija jona teških metala olova i kadmijuma C_0= 5 mg/L,
   - kiselost sredine, pH=6,
   - temperatura adsorpcionog procesa 40 °C,
   - ravnotežno vreme kontakta – 60 min.

   Ustanovljeni eksperimentalni uslovi primenjeni su za dalja kinetička i adsorpciona istraživanja.

2. Testirana je kinetika adsorcionog procesa jona metala olova i kadmijuma na žarenoj ljusci jajeta. Za opis kinetike procesa korišćeni su modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Na osnovu parametara lineranih jednačina primenjenih modela, utvrđeno je da model pseudo-drugog reda bolje opisuje ispitani adsorpcioni system. Kinetički podaci ukazuju da postoji dobra interakcija između jona metala i površine biosorbenta, kao i da je faktor koji

određuje brzinu adsorpcionog procesa difuzuja jona metala na graničnom sloju rastvora, koji se nalazi uz čestice biosorbenta.

3. Primenjeni su Frojndlihov i Langmirov adsorpcioni model na eksperimentalne podatke dobijene prilikom konstruisanja adsorpcionih izotermi. Na osnovu primenjenih adsorpcionih modela, potvrđeno je da se proces adsorpcije jona olova i kadmijuma na ljusci jajeta najbolje može opisati Langmirovim modelom, iako su za oba modela dobijene vrednosti za koeficijent korelacije iznosile R^2>0,9. Langmirov model ukazao je da se na površini biosorbenta dominantno se nalaze energetski homogena adsorpciona mesta, kao i da se adsorpcija jona kadmijuma i olova odvija u vidu monosloja.Takođe, Langmirov model je prikazao teorijske maksimalne vrednosti adsorpciong kapaciteta za ispitan adsorpcioni sistem: q_{max}=2.924 mg/g za jone olova i q_{max}=4.348 mg/g za jone kadmijuma.
4. Izračunati su termodinamički parametri:standardna Gibsova energija (ΔG^0), promenastandardne entalpije (ΔH^0) i promena standardne entropije (ΔS^0) sistema, gde su dobijeni podaci ukazali na to da ispitan proces pripada fizičkom tipu adsorpcije, kao i da je celokupnan adsorpcioni sistem spontan.
5. Rezulati dobijeni u ovoj studijiukazuju na primenjivost sinterovane ljuskekokošijih jaja kao biosorbenta u procesu adsorpcije jona teških metala olova i kadmijuma. Takođe, ispitan adsorpcioniprocess je efikasan, te upotreba navedenog optadnog biomaterijala životinjskog porekla, čini process prečišćavanja otpadnih voda ekonomičnim, bezbednim za korišćenje i netoksičnim prema životnoj sredini.

Ovim su potvrđene osnovna i pomoćne hipoteze.

7.2. Preporuke za naredna istraživanja

1. Adsorpcija metala na ljusci kokošijeg jajeta zavisi u velikoj meri od broja aktivnih mesta ili postojećih funkcionalnih grupa na površini biosorbenta. Dalja istraživanja mogla bi obuhvatati upotrebu biosorbenta manje veličine čestica, kako bi se, usled povećanja površine kontakta između adsorbata i adsorbensa poboljšala efikasnost adsorpcionog procesa.

2. Pored navedenog, moguće je ispitati uticaj različitih vrsta tretmana samog biosorbenta. Na primer, hemijski tretman kiselinama ili bazama prouzrokuje hemijsku izmenu aktivnih mesta za vezivanje jona metala, zbog čega je očekivano da se poveća broj aktivnih mesta ili broj funkcionalnih grupana površini, što bi moglo dovesti do povećanja sposobnosti adsorpcije i efektivnijeg uklanjanja metala.

8 LITERATURA

Abdul Ghani, A.; and Ibrahim, N.; (2007): Dye removal from aqueous solution using egg shell, Icom, 139, PP : (57 - 66) .

Abdurrahman I. Alabdula'aly, Abdullah I. Al Zarah and Mujahid A. Khan, (2011): "Assessment of Trace Metals in Groundwater Sources Used for Drinking Purposes in Riyadh Region."International Journal of Water Resources and Arid Environments, 1(1): 05-09.

Acemioglu , B., (2005): Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. Chem Eng J;106:73–81.

Ahalya N., T. V. Ramachandra, and R. D. Kanamadi, (2003): "Biosorption of Heavy Metals," *Research Journal of Chemistry and Environment*, vol. 7, pp. 71-79.

Ahemad, M., A. Malik, (2011a): "Bioaccumulation of heavy metals by zinc resistant bacteria isolated from agricultural soils irrigated with wastewater," *Bacteriology Journal*, vol. 2, pp. 12-21.

Aksu Z., (2002): Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto Chlorella vulgaris, Process. Biochem., , 38, 89- 99.

Aksu Z., A.I.Tatlı, O. Tunc, (2008): A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, Chemical Engineering Journal 142 ,23–39.

Al-Asheh S, Duvnjak Z., (1999): Sorption of heavy metals by canola meal. Water Air Soil Pollut;114:251–76,

Albanis T.A., Hela D.G , Sakellarides T.M. and Danis, T.G. (2000): Removal of Dyes from aqueous solutions by adsorption of mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques, Global Nest : Int. J. Vol 2, No 3, PP 237-244.

Alhaider L.S.,(2005): Astudy of Adsorption of Caffeine and Theophylline from Aqueous solution on selected Iraqi surfaces clays , M.Sc. University of Baghdad.

Aliane A., Bounatiro N., Cherif A.T., Akretche D.E., (2001): Removal of chromium from aqueous solution by complexation–ultrafiltration using a water soluble macroligand. Water Res., 35, 2320–2326.

Allen SJ, Gan Q, Matthews R, Johnson PA. (2005): Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. J Colloid Interface Sci;286:101–9.

Altenor S, Gaspard S., (2014): Biomass for water treatment: biosorbent, coagulants and flocculants. Biomass Sustain Appl Pollut Remediat Energy R Soc Chem;1–45.

Altun, O., Ozbelge, H.O., Dogu, T., (1998): Journal of Colloid and Interface Science, 198(1), 130-140.

Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Querol X., (2003): Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, Water Res., 37, 4855–4862.

Animesh, A., (2013): "Removal of Cu and Pb from aqueous solution by using eggshell as an adsorbent." International Journal of Research in Chemistry and Environment, 3 (1), 198-202.

Aroua MK, Leong SPP, Teo LY, Yin CY, D and WMAW(2008): Real-time determination of kinetics of adsorption of lead(II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode. Bioresour Technol; 99:5786–92.

Arunlertaree C, Kaewsomboon W, Kumsopa A, Pokethitiyook P, Panyawathanakit P (2007): Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell. Songklanakarin J Sci Technol 29(3):857–868.

Ashkenazy R., L. Gottlieb, and S. Yannai, (1997): "Characterization of acetone-washed yeast biomass functional groups involved in lead biosorption," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 55, pp. 1-10.

ATSDR. (1999): Toxicological profile for cadmium. Atlanta, GA. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Aweed K.A. , (2003): "Study of the effect of structural modifications on the production of activated carbon from heavy crude oil residues by chemical treatment", Ph.D. Thesis, Mosul University.

Azizian S., (2004): Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. J Colloid Interface Sci;276:47–52.

Azouaou.N, Sadaoui.Z, Djaafri.A and Mokaddem.H (2010): 'Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics' Journal of Hazardous Materials, Vol.184, pp. 126-134.

Babarinde NAA, Babalola JO, Sanni RA (2006). Biosorption of Lead ions from aqueous solution by maize leaf. Int. J. Phys. Sci. 1(1): 23– 26.

Bailey S. E., T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian, (1999): "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals," *WaterResearch*, vol. 33, no. 11, pp. 2469–2479.

BALÁŽ, M. (2014a): Eggshell membrane biomaterial as a platform for the applications in materials science. Acta Biomaterialia 10: 3827-3843.

Banum S., (1982): "Introduction to Organic and Biological Chemistry," Third ed., Macmillan Publishing Co., New York, NY, p. 541.

Barakat M.A., Schmidt E., (2010): Polymer-enhanced ultrafiltration process forheavy metals removal from industrial wastewater. Desalination, 256, 90–93.

Barakat, M.A.,(2011): New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arab. J. Chem., 4, 361–377.

Barrow, G. M., (1988): " Physical Chemistry", 5th edition, MeGraw- Hill, New York.

Basha, C. A., Selvi, S. J., Ramasamy, E., & Chellammal, S.(2008): Removal of arsenic and sulphate from the copper smelting industrial effluent. *Chemical Engineering Journal,141*, 89 – 98.

Bayramoglu, G., B. Altintas, M.Y. Arica, (2009): Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cationexchange resin, Chemical Engineering Journal 152 , 339–346.

Belfort, G., (1980): "Adsorption on Carbon: Theoretical Considerations," *Environmental Science and Technology*, vol. 14(8), pp. 910-913.

Bernhard M, Brinckman EE and Sadler PJ, (1986): The Importance of Chemical Speciation in Environmental processes, Springer, New York, USA.

Bhattacharyya K.G., S.S. Gupta, Kaolinite, (2006): montmorillonite and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution, Sep. Purif. Technol. 50 ,388–397.

Bothe JV, Brown PW, (1999): Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. Environ Sci Technol 33:3806–3811;

Braunauer S., Emmet P.H., Teller E., (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309–319.

Brown J.R. and G. Deschenes, (1993): "Characterization of the gold complex adsorption on activated carbon from chloride, Cyanide and thiourea solution", J. Fuel Processing Technology, 86, 67. 79–87

Brown, T.L. and Lemay, H.E.Jr. (1985): Chemistry The Central Science Health, Prentice-Hall Publishing, New Jersey.

Cameotra S. and S. Dhanjal, (2010): in Bioremediation Technology, ed. M. H. Fulekar, Springer, Netherlands,, pp. 348 374.

Carvalho, J., Araujo, J. and Castro, F., (2011): Alternative low-cost adsorbent for water and wastewater decontamination derived from eggshell waste: an overview. *Waste and BiomassValorization*, *2*(2), pp.157-167.

Cavaco, S.A., Fernandes S., Quina M.M., Ferreira L.M., (2007): Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. J. Hazard. Mater., 144, 634–638.

Chen H., Dai G., Zhao J., Zhong A., Wu J., Yan H., (2010): Removal of copper (II) ions by a biosorbent - *Cinnamomum camphora*. J Hazard. Mater., 177, 228–236.

Chen L., Huan Z., Huan L., Liu B., Wang G., Yu S., (2011): Characterization of Co(II) removal from aqueous solution using bentonite/iron oxide magnetic composites. J. Radioan. Nucl. Ch., 290, 675–684.

Chinoune K, Bentaleb K, Bouberka Z, Nadim A, Maschke U., (2016): Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. Appl Clay Sci;123:64–75.

Chojnacka K, Saeid A, Michalak I, Mikulewicz M., (2012): Effects of local industry on heavy metals content in human hair. Pol J Environ Stud;21:1563-70.

Chojnacka, K., (2005): Biosorption of Cr (III) ions by eggshells. *Journal of HazardousMaterials*, *121*(1), pp.167-173.

Coleman N.T., McClung A.C., Moore D.P., (1956): Formation constants for Cu (II)–peat complexes. Science, 123, 330–331.

Cordeiro, C.M.M., (2015): Eggshell membrane proteins provide innate immune protection. University of Ottawa, Canada. Department of Cellular and Molecular Medicine.

Costodes V.C.T., H. Fauduet, C. Porte, A. Delacroix, (2003): Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris, Journal of Hazardous Materials B105 ,121–142.

Dabrowski, A., Z. Hubicki, P. Podkoscielny, E. Robens, (2004): Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, Chemosphere, 56 91–106.

Dalmacija, B., (1998): Kvalitet vode za piće, Prirodno–matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.

Dalmacija B., Agbaba J., (2008): Kontrola kvaliteta vode za piće. Prirodno–matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.

Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A., (2009): Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, Bioresource Technology, 100(1), 211–219.

Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A., (2003): Water Research, 37(18), 4311-4330.

Demirbas E, Kobya M, Oncel S, Sencan S., (2002): Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies. Bioresour Technol 84:291–293

Draghici C, Jelescu C, Dima C, Coman G, Chirila E. Heavy metals determination in environmental and biological samples. In: Simeonov LI, Kochubovski MV, Simeonova BG, editors. (2011): Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Vol. 1. Dordrecht: Springer. p. 145-58.

Dubinin M.M., Radushkevich L.V., (1947): Equation of the characteristic curve of activated char coal. Chem. Zentr., 1, 875–890.

Duffus JH., (2002): Heavy metals-A meaningless term? Pure Appl Chem;74:793-807.

Dundar M., Nuhoglu C., Nuhoglu Y., (2008): Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. J. Hazard. Mater., 151, 86–95.

Duran C, Ozdes D, Gundogdu A, Senturk HB. (2011): Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (Prunus dulcis) as a low cost adsorbent. J Chem Eng Data;56:2136–47.

Eamsiri, A., Arunlertaree, C. and Datchaneekul, K. (2005): Removal of heavy metals in synthetic wastewater by adsorption on bentonite, Envi. and Natural Res., 3: 21-30.

Eccles, H., (1999): "Treatment of metal-contaminated wastes: Why select a biological process?" *Trends in Biotechnology*, vol. 17, pp. 462-465.

Eka N, Astuti Retno S, Rohman A., (2012): Validation and quantitative analysis of cadmium and lead in snake fruit by flame atomic absorption spectrophotometry. Int Food Res J 19:937–940.

El-Kamash, A.M. ., A.A. Zaki, M. Abed, El Geleel, (2005): Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, Journal of Hazardous Materials B127 211–220.

Elliot, H.A., Huan C.P., (1981): Adsorption characteristic of some Cu(II) complexes on alumosilicates. Water Res., 15, 849–855.

Faisal, A.A., (2015): "Modeling of Cd(II) removal from simulated wastewater by adsorption on eggshell using artificial neural network." Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 21(2), 1-20.

Fares, F., (1976): These Doct .dEtat.I.N.P.L.France, No: CNRS 12649.

Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.-H., Indraswati N., Ismadji S., (2009): Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. J. Hazard. Mater., 162, 616–645.

Feizi M, Jalali M., (2015): Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. J Taiwan Inst Chem Eng;54:125–36

Ferro-Garcia MA, Rivea-Utrilla J, Rodriguez-Gordillo J, Bautista-Tolelo I., (1988): Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural byproducts. Carbon 26(3):363–373

Fiol N., Villaescusa I., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., (2006): Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. Sep. Purif. Technol., 50, 132–140.

Flores-Cano, J.V., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Barron, J., Guerrerocoronado, R.M., Aragon-Pina, A. And Labrada-Delgado, G.J. (2013): Sorption Mechanism Of Cd(Ii) From Water Solution Onto Chicken Eggshell. Applied Surface Science 276: 682- 690.

Freundlich H., (1906): Adsorption in solutions. Z Phys Chem (Germany);57:385–470.

Froment GF., (1975): Model discrimination and parameter estimation in heterogeneous catalysis. AlChE J;21:1041–57.

Gadd, G. M. (1993): “Interactions of fungi with toxic metals,” *NewPhytologist*, vol. 124, no. 1, pp. 25–60.

Gadd, G.M. and C. White, (1985): “Copper uptake by Penicillium ochro-chloron: influence of pH on toxicity and demonstration ofenergydependent copper influx using protoplasts,” *J. Gen. Microbiol.*, vol. 131, pp. 1875-1879.

Gadeer R. (2005): "Adsorption of Ruthenium ions on Activated Charcoal :Influence of Temperature on the kinetics of the Adsorption process "*J.Zhejiang Univ.SCI* , 6B(5), 353 .

Gao R., Wang J., (2007): Effects of pH and temperature on isotherm parameters of chlorophenols biosorption to anaerobic granular sludge. J. Hazard. Mater., 145, 398–403.

Gardea-Torresdey J.L., Becker-Hapak M.K., Hosea J.M., Darnall D.W., (1990): Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. Environ. Sci. Technol., 24, 1372–1378.

Gaur, N., G. Flora, M. Yadav, and A. Tiwari, (2014): "A review with recent advancements on bioremediation-based abolition of heavy metals," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 16, no. 2, pp. 180–193.

Gonzalez, AG, Herrador MA., (2007): A practical guide to analytical method validation including measurement uncertainty and accuracy profiles. Trends Anal Chem 26(3):227–238

Gordana Dražić, (2010): *Ekoremedijacije*, skripta, Fakultet za primenjenu ekologija "Futura", Univerzitet "Singidunum", Beograd

Goyal, N., SC. Jain, and UC. Banerjee, (2003): "Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals," *Adv. Environ. Res.*, vol. 7, pp. 311-319.

Goyal P., Sharma P., Srivastava S., Srivastava M.M. (2008): Saraca indica leaf powder for decontamination of Pb: removal, recovery, adsorbent characterization and equilibrium modeling, Environmental Science & Technology, 5(1), 27-34.

Goyer, R.A. (1989): Mechanisms of lead and cadmium neplgotoxicity, Department of Pathology, University of Western Ontario, London, Ontario, N6A 5Cl (Canada), Toxicology Letters, 46 153-162.

Guo, S., Li, W., Zhang, L., Peng, J., Xia, H., Zhang, S., (2009): Kinetic and equilibrium adsorption study of lead (II) onto the low cost adsorbent-Eupatorium adenophorum spreng, Process Safety and Environmental Protection, 87 (5): 343-351.

Gupta, V.K. (1998): Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 192 202.

Gupta.V.K and Rastogi.A., (2007): 'Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra species*: Kinetic and equilibrium studies' Journal of Hazardous Materials, Vol.152, pp. 407-414.

Guyo U, Mhonyera J, Moyo M., (2015): Pb(II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover—a comparative study. Process Saf Environ Prot;93:192–200,

Gyamfi, E.T., M. Ackah, A. K. Anim, J. K. Hanson, L. Kpattah, S. Enti-Brown, Y. Adjei-yereme, E. S. Nyarko. (2012): "Chemical analysis of poTabela water samples from selected suburbs of Accra, Ghana" Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences, 2(2):118-127.

Hafshejani LD, Nasab SB, Gholami RM, Moradzadeh M, Izadpanah Z, Hafshejani SB, et al. (2015): Removal of zinc and lead from aqueous solution by nanostructured cedar leaf ash as biosorbent. J Mol Liq;211:448–56,

Heloisa Andrade de Paula Tudury. (2006): "The use of hatchery residual biosorbents for removal of heavy metals from wastewater" *MSc of Science*, University of Maryland.

Hemambika, B., M.J. Rani, and V.R. Kannan, (2011): "Biosorption of heavy metals by immobizlied and dead fungal cells: A comparative assessment," *Journal of Ecology and the Natural Environment*, vol. 3, pp. 168-175.

Herna ´ndez-Herna ´ndez, A., Vidal, M.L., Go ´mez-Morales, J., Rodrı ´guez-Navarro, A.B., Labas, V., Gautron, J., Nys, Y., and Ruiz, J.M.G. (2008). Influence of eggshell matrix proteins on the precipitation of calcium carbonate ($CaCO_3$). J. Crystal Growth 310, 1754.

Ho Y.S., McKay G.M., (1998): A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans. IchemE., Part B, 76, 332–340.

Ho Y.S., McKay G.M., (1999): Pseudo-second order model for sorption process. Proc. Biochem., 34, 451–465.

Ho YS., McKay G.M., (1999): The sorption of lead(II) ions on peat. Water Res; 33:578–84.

Idu M. (2014): Presence of Mn, Zn, Fe, Cr, Ni, Hg, and Pb in medicinal plants sold in some local markets in Benin City, Edo State, Nigeria. Acad J Med Plants;2:79-84.

Inglezakis V.J., M.A. Stylianou, D. Gkantzou, M.D. Loizidou, (2007): Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents, Desalination 210 248–256.

Iqbal M. J. and Ashiq M.N .(2007): J. of Research, Vol(18) No (2), 91-99.

Ishikawa, S. I., Suyama, K., Arihara, K., & Itoh, M. (2002): Upkate and recovery of gold ions from electroplating waste using eggshell membrane. *Bioresource Technology, 81*(3), 210 – 206.

Ismail FA, Aris AZ, Latif PA (2013): Dynamic behaviour of Cd2? adsorption in equilibrium batch studies by CaCO3– rich Corbicula fluminea shell. Environ Sci Pollut Res. doi:10.1007/s11356-013-1906-4

Jain M, Garg VK, Kadirvelu K (2013): Chromium removal from aqueous system and industrial wastewater by agriculturaln wastes. Bioremediat J 17(1):30–39

Jaishankar M., B. B. Mathew, M. S. Shah, T. P. Krishnamurthy, and S. K. R. Gowda, (2014): "Biosorption of few heavy metal ions using agricultural wastes," *Journal of Environment Pollution andHuman Health*, vol. 2, no. 1, pp. 1–6.

Janos,P., Buchtova , H., Ryznarova, M. (2003): Sorption of Dyes From aqueous solution onto Fly Ash. Water Res.37,pp(4938-4944.

Jitar O, Teodosiu C, Oros A, Plavan G, Nicoara M. (2015): Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms from the Romanian sector of the Black Sea. N Biotechnol;32:369–78,

Johan NA, Kutty SRM, Isa MH, Muhamad NS, Hashim H (2011): Adsorption of copper by using microwave incinerated rice husk ash (MIRHA). Int J Civil Environ Eng 3(3):211–215

Kalyani, G., G. B. Rao, V. Saradhi, and P. Kumar, (2009): Equilibrium kinetic studies on biosorption of zinc onto *Gallus domesticus* Shell Powder, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 4, pp. 39-49.

Kent.S.Knaebel, (2003): Adsorbent selection,Adsorption Research,Inc. ,Dublin, ohio, 43016, pp.1-23.

Khan A.R., Ataullah R., AlHaddad A., (1997): Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures. J. Colloid Interface Sci., 194, 154–165.

Khan AR, Tahir H, Uddin F, Hammed U (2005): Adsorption of Methylene Blue from aqueous Solution on the Surface of Wool Fiber and Cotton Fiber, J. Appl. Sci. Environ. Manage. 9 (2): 29-35

Kopica J. and pelech.R.,(2003): Kineticsfadsrption coppe alea ions from aqueous solution on to WD-eksrea activated carbon ", Abstract from Journal of science and technology,Vol.2,22p.

Koumanova, B., Peeva, P., Allen, S.J., Gallagher, K.A. and Healy, M.G., (2002): Biosorption from aqueous solutions by eggshell membranes and *Rhizopus oryzae*: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *77*(5), pp.539-545.

Kratochvil D, Volesky B. (1998): Advances in the biosorption of heavy metals. Trends Biotechnol;16:291–300.

Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.-H, Babel S., (2006): Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chem. Eng. J., 118, 83–98.

Kuyucak N. and B. Volesky, (1988): "Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions," *Biotechnol. Lett.*, vol. 10, pp. 137-142.

Lagergren S., (1898): About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar, 241, 1–39

Langmuir I. (1918): The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc:1361–403.

Lawther J.M., Sun R., Banks B., (1995): Extraction, fractionation and characterization of structural polysaccharides from wheat straw. J. Agric. Food Chem., 43, 667–675.

Lazarević S., (2012): Proučavanje Uticaja različitih postupaka modifikacije na fizičko-hemijske karakteristike i sorpciona svojstva sepiolita, Doktorska disertacija, Tehnološkometalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.

Leckie J.O., James R.O.,(1974): Control mechanisms for trace metals in natural waters. In: Rubin, A.J., (Ed.), Aqueous-Environmental Chemistry of Metals, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, p. 1.

Lee M-Y, Park JM, Yang J-W (1997): Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles. Process Biochem 32(8):671–677

Lee S.H., Jung C.H., Chung H., Lee M.Y., Yang J.-W., (1998): Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. Process Biochem., 33, 205–211.

Li Q., J. Zhai, W. Zhang, M. Wang, J. Zhou, (2007): Kinetic studies of adsorption of lead, chromium, copper from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk, J. Hazard. Mater. 141, 163–167.

Li Y., B. Xia, Q. Zhao, F. Liu, P. Zhang, Q. Du, D. Wang, D. Li, Z. Wang, Y. Xia, (2011): Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin, J. Environ. Sci. 23 (3) 404–411.

Lim LBL, Priyantha N, Tennakoon DTB, Dahri MK (2012): Biosorption of cadmium(II) and copper(II) ion from aqueous solution by core of Artocarpus odoratissimus. Environ Sci Pollut Res. doi:10.1007/s11356-012-0831-2

Lin, S.H., Juang, R.S., (2002): Journal of Hazardous Materials, 92(3), 315-326.

Liu Y, Wang Z-W. (2008): Uncertainty of preset-order kinetic equations in description of biosorption data. Bioresour Technol;99:3309–12.

Liu Y., (2008): Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, Sep. Purif. Technol. 61 229–242.

Liu, N., Liu, Y., Luan, Y. And Hu, X. (2013): The elimination of heavy metal-containing wastewater by eggshells membrane. Applied Mechanics and Materials 299: 207-210.

Mann, H., (1990): "Removal and recovery of heavy metals by biosorption," B. Volesky, Ed., *Biosorption of heavy metals*, Boca Raton, CRC press, pp. 93-137.

Martinez M., N. Miralles, S. Hidalgo, N. Fiol, I. Villaescusa, J. Poch, (2006): Removal of lead and cadmium from aqueous solution using grape stalk waste, J. Hazard. Mater. B 133 203–211.

McCabe W.L., J.C. Smith, and P. Hariott, (1984): "Unit Operation of Chemical Engineering," 6th edition, McGraw-Hill.

McKay G, Ho YS, Ng JCY. (1999): Biosorption of copper from waste waters: a review. Sep Purif Methods;28:87–125.

McLEAN,E.O,.(1982): Soil pH and lime requirement.p.199-224,in A.L.page(ed), methods of soil analysis,part 2:chemical and microbiological

Merrikhpour, H., M. Jalali, (2012): Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium, copper, lead, and zinc from aqueous solutions, Clean Techn Environ Policy 14:845–855, DOI 10.1007/s10098-012-0450-0.

Mishra, A., B. D. Tripathi, (2008):"Utilization of fly ash inadsorption of heavy metals from wastewater,"*Toxicological andEnvironmental Chemistry*, vol. 90, no. 6, pp. 1091–1097.

Miyake Y, Ishida H, Tanaka S, Kolev SD. (2013): Theoretical analysis of the pseudo-second order kinetic model of adsorption. Application to the adsorption of Ag(I) to mesoporous silica microspheres functionalized with thiol groups. Chem Eng J;218:350–7.

Mohamad O. A., X. Hao, P. Xie, S. Hatab, Y. Lin and G. Wei, (2012): Microbes Environ., 27, 234–241.

Mohan, D., C.U. Pittman J. Philip, H. Steele, (2006): Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutionson Kraft lignin—a biosorbent, Journal of Colloid and Interface Science 297 489–504.

Mohan, D., K.P. Singh, (2002): Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse- an agricultural waste, Water Research 36, 2304–2318.

Monge-Amaya O., Certucha-Barragán M.T., Almendariz-Tapia F.J., Figueroa-Torres G.M., (2015): Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Aerobic and 204 Anaerobic Biomass, Biomass Production and Uses, Edited by Eduardo Jacob-Lopes and Leila Queiroz Zepka, Publisher: InTech.

Monteiro, C. M., P. M. Castro and F. X. Malcata, (2012): Biotechnol. Prog., , 28, 299–311.

Moon DH, Wazne M, Yoon I-H, Grubb DG (2008): Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils. J Hazard Mater 159:512–518;

Murugan M, and Subremanian E, (2006): Studies on defluoridation of water by tamarindseed, an unconventional biosorbent, J Water Health, , 4, 453-461.

Nakajima, A., & Sakaguchi, T. (1993): Uptake and recoveryof gold by immobilized persimmon tannin. *Journal ofChemical Technology Biotechnology 57*(4), 321 – 326.

Ngah W.S.W., M.A.K.M. Hanafiah, (2008): Adsorption of copper on rubber (Hevea brasiliensis) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, Biochemical Engineering Journal 39 ,521–530.

Nikolić R.S., J.M. Jovanović, G.M. Kocić, T.P. Cvetković, S.R. Stojanović, T.D. Anđelković, N.S. Krstić, (2011): Praćenje efekata izloženosti olovu i kadmijumu u radnoj i životnoj sredini preko parametara standardne biohemijske analize krvi i aktivnosti endonukleaza jetre, Hem. Ind. 65 (4) 403–409.

Njoku VO, Islam MA, Asif M, Hameed BH. (2014): Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption. Chem Eng J ;251:183–91.

Nollet, H., M. Roels, P. Lutgen, P. Van der Meeren, W.Verstraete, (2003) :Removal of PCBs from wastewater using fly ash, Chemosphere 53 ,655–665.

Ok YS, Lee SS, Jeon WT, Oh SE, Usman ARA, Moon DH (2011b): Application of eggshell waste for the immobilization of cadmium and lead in a contaminated soil. Environ Geochem Health 33:31–39

Ok YS, Oh SE, Ahmed M, Hyun S, Kim KR, Moon DH, Lee SS, Lim KJ, Jeon WT, Yang JE (2010): Effect of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. Environ Earth Sci 61:1301–1308

Olu-owolabi BI, Pputu OU, Adebowale KO, Ogunsolu O, Olujimi OO (2012): Biosorption of Cd2? and Pb2? ions onto mango stone and cocoa pod waste: kinetic and equilibrium studies. Sci Res Essays 7(15):1429–1614

Omri A, Benzina M (2013): Adsorption characteristics of silver ions onto activated carbon prepared from almond shell. Desalination Water Treat 51:2317–2326

Özer A. (2007): Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. J Hazard Mater;141:753–61.

Paduraru C, Tofan L, Teodosiu C, Bunia I, Tudorachi N, Toma O. (2015): Biosorption of zinc(II) on rapeseed waste: equilibrium studies and thermogravimetric investigations. Process Saf Environ Prot;94:18–28,

Panagiotou E, Kafa N, Koutsokeras L, Kouis P, Nikolaou P, Constantinides G, Vyrides I., (2018): Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water, E. Panagiotou et al. / Journal of Cleaner Production 178 ,419e428

Park, H. J., S. W. Jeong, J. K. Yang, B. G. Kim, and S. M. Lee, (2007): "Removal of heavy metals using waste eggshell," *Journal ofEnvironmental Sciences*, vol. 19, no. 12, pp. 1436–1441.

Patterson J., Allen H., Scala J., J, (1977): Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. Water Pollut. Control Fed., 49, 2397–2410.

Pawar RR, Lalhmunsiama PL, Bajaj Lee HCS-M. Activated bentonite as a lowcost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: batch and column studies. J Ind Eng Chem 2016;34:213–23,

Pehlivan E., Altun T., Cetin S., Iqbal B.M., (2009): Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. J. Hazard. Mater., 167, 1203–1208.

Peters R., Ku Y., Bhattacharyya D., (1985): Evaluation of Recent Treatment Techniques for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters. AlChE Symposium Series, 81, 165–203.

Prasad M., H.Y. Xu, S. Saxena, (2008): Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent, Journal of Hazardous Materials 154 ,221–229.

Qadeer, R., Rehan, A.H., (2002): A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. Turk J. Chem., 26, 357- 361.

Rafeah W, Zainab N, Veronica U (2009): Removal of Mercury, (Pb)and(Cu) fro m aqueous solutio,byactivated carbon of Palm Oil
Empty Fruit Bunch. World Appl. Sci. J. 5;84-91.

Rai DI, Sass BM and Moore DA (1987): Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. Inorg. Chem. 26, 345-349.

Raji, C., T.S. Anirudhan, (1997): Kinetics of Pb(II) adsorption by polyacrylamide grafted sawdust, Ind. J. Chem. Technol. 4 ,157–162.

Rao, H. J., Kalyani, G., Rao, K. V., Kumar, T. A., Mariadas, K., Kumar, Y. P., Vijetha, P., Pallavi, P., Sumalatha, B., & Kumaraswamy, K. (2010): Kinetic studies on biosorption of lead from aqueous solutions using eggshell powder. *International Journal of Biotechnology and Biochemistry,6*(6), 957 – 968

Rathnakumar S., R. Y. Sheeja, and T. Murugesan, (2009): Removal of copper (II) from aqueous solutions using teak (*Tectona grandis L.f*) leaves, *International Conference on Chemical Engineering andTechnology*, August 26 - 28, Singapore.

Redlich O, Peterson DL. (1959): A useful adsorption isotherm. J Phys Chem;63:1024.

Regti A, Laamari MR, Stiriba S-E, El Haddad M. (2017): Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from Persea species. Microchem J;130:129–36.

Ronda A, Calero M, Blázquez G, Pérez A, Martín-Lara MA. (2015): Optimization of the use of a biosorbent to remove heavy metals: regeneration and reuse of exhausted biosorbent. J Taiwan Inst Chem Eng;51:109–18,

Ruthven, D., (1984): "Principles of Adsorption and Adsorption Processes," Wiley, New York.

Saeed A, Muhammad Iqbal, and M. Waheed Akhtar, (2005): Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk), *Journal ofHazardous Materials*, vol. 117, pp. 65-73.

Sahan T., D. Ozturk, (2007): Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples:application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology, Clean Techn Environ Policy DOI 10. /s10098-013-0673-8.

Saifuddin MN, Kumaran P (2005): Removal of heavy metal from industrial waste water using Chitosan coated oil palm shell charcoal. Environ Biol 8(1):1–13

Saunders JE, Jastrzembski BG, Buckey JC, Enriquez D, MacKenzie TA, Karagas MR. (2013): Hearing loss and heavy metal toxicity in a Nicaraguan mining community: Audiological results and case reports. Audiol Neurootol;18:101-13.

Schwarz, J.A. and Contescu, C.I. eds., (1999): Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials (Vol. 78). CRC Press.

Seco-Reigosa N, Pen ˜a-Rodrı ´guez S, No ´voa-Mun ˜oz JC, AriasEste ´vez M, Ferna ´ndez-Sanjurjo MJ, A ´ lvarez-Rodrı ´guez E, Nu ´n ˜ez-Delgado A (2012): Arsenic, chromium and mercury removal using mussel shell ash or a sludge/ashes waste mixture. Environ Sci Pollut Res. doi:10.1007/s11356-012- 1192-6

Shah, B.A., C.B. Mistry, A.V. Shah, (2013): Sequestration of Cu(II) and Ni(II) from wastewater by synthesized zeolitic materials: Equilibrium, kinetics and column dynamics, Chemical Engineering Journal, 220,172–18.

Shaobin W..Boyjoo Y.,Dhoueib A.and Z.H.Zhu,Dep.of Chem., (2005): Engineeing water Reaearch ,39,pp.129-138.

Shukla, A., Y.H. Zhang, P. Dubey, J.L. Malgrave, S.S. (2002) : Shukla, The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, J. Hazard. Mater. 95 , 132–152.

Sips R. (1948): On the structure of a catalyst surface. J Chem Phys (USA);16:490–5.

Slimani R, Anouzla A, Abrouki Y, et al. (2011): Removal of a cationic dye – Methylene Blue- from aqueous media by the use of animal bone meal as a new low cost adsorbent. J Mater Environ Sci;2:77–87.

Šljivić-Ivanović M. Z., (2012): Istrživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II)-jona neorganskim sorbentima, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.

Smičiklas I., (2007): Uticaj fizičko-hemijskih svojstava hidroksiapatita i uslova sorpcije na imobilizaciju jona Pb2+, Cd2+, Zn2+ i Sr2+, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.

Sigel H, Sigel A, yp. (2009). Metallothioneins and Related Chelators (Metal Ions in Life Sciences). Metal Ions in Life Sciences. 5. Cambridge, England: Royal Society of Chemistry

Smith R.N., D.A. Young and R.A. Smith, (1966): "Infrared study of carbon oxygen surface complex", Trans–Faraday Soc., 62, 2280.

Solanki Manoj Kumar, Gupta O.P., Singh D.K. and Ahirwar Shukdeo Prasad (2014): " Comparative Physico Chemical Analysis of River Water and underground Water in Winter Season of Rewa Town, MP, India "International Research Journal of Environment Sciences, March,Vol. 3(3), 59-61.

Soylak M, Tuzen M, Narin I, Sari H. (2004): Comparison of microwave, dry and wet digestion procedures for the determination of trace meta contents in spice samples produced in Turkey. J Food Drug Anal;12:254-8.

Suciu I, Cosma C, Todica M, Bolboaca SD, Jäntschi L. (2008): Analysis of soil heavy metal pollution and pattern in central transylvania. Int J Mol Sci;9:434-53.

Sugashini S, Begum KMMS (2013): Optimization using central composite design (CCD) for the biosorption of Cr(VI) ions by cross linked chitosan carbonized rice husk (CCACR). Clean Techn Environ Policy 15:293–302

Suzuki, J.K. (1990): "Introduction to GAC Treatment," *IAH Symp.*, vol. 3, pp. 311-315.

Tacon, A.G.J. (1982): Utilisation of chick hatchery waste: the nutritional characteristics of day-old chicks and eggshells. Agricultural Wastes, 4, 335–343.

Talaro K.P., Talaro A., (2002): Foundations in Microbiology. 4th ed. Blacklick, Ohio, U.S.A.: McGraw–Hill College.

Tan WT, Ooi ST, Lee CK (1993): Removal of chromium (VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibres. Environ Technol 14(3):277–282

Tang W, Li Q, Gao S, Shang JK (2011): Arsenic (III, V) removal from aqueous solution by ultrafine a-Fe2O3 nanoparticles synthesized from solvent thermal method. J Hazard Mater 192:131–138;

Taşar Ş, Kaya F, Özer A. (2014): Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. J Environ Chem Eng;2,1018, 26.

Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. (2012): Heavy metal toxicity and the environment. EXS;101:133 64.

Temkin M.J., Pyzev V., (1940): Recent modifications to Langmuir isotherms. Acta Phisiochym. URSS., 12, 217–222.

Toro, P., Quijada, R., Yazdani-Pedram, M., and Arias, J.L. (2007): Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites. Mater. Lett. 61, 4347.

Total dissolved solids (Guidelines for drinking-water quality), (1996): Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva,2nd ed. Vol. 2.

Tóth J., 1971. State equations of the solid gas interface layer. Acta Cem. Acad. Hung., 69, 311–317.

Trumbulović Bujić LJ., (2011): Izvori zagađenja životne i radne sredine. Savez inženjera metalurgije Sbije, Beograd.

Tsai W. T., J. M. Yang, C.W. Lai, Y. H. Cheng, C. C. Lin, and C. W. Yeh, (2006): Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane‖, *Bioresource Technology*, vol. 97, pp. 488-493.

United Nations Environment Programme (UNEP) (2007),Global Drinking Water Quality Index Development and Sensitivity Analysis Report .

Veselinović A.M., Uticaj dijamagnetnih dvovalentnih jona metala na autooksidaciju vicinalnih trihidroksilnih fenolnih jedinjenja u vodenim rastvorima, Doktorska

disertacija Prirodno-matematički fakultet, Departman hemija, Univerzitet u Nišu, Niš (2014).

Vieira, R. H. S. F., & Volesky, B. (2000): Biosorption: Asolution to pollution. *InternationalMicrobiol*ogy, *3*, 17 – 24

Vijayaraghavan K, Jegan J, Palanivelu K, Velan M (2004): Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. J Hazard Mater B113:223–230

Vijayaraghavan K., Yun Y-S., (2008): Bacterial biosorbents and biosorption. Biotechnol. Adv., 26, 266–291.

Vincent T, Taulemesse J-M, Dauvergne A, Chanut T, Testa F, Guibal E. (2014): Thallium(I) sorption using Prussian blue immobilized in alginate capsules. Carbohydr Polym;99:517–26.

Vinod V.T.P., R.B. Sashidhar, A.A. Sukumar, (2010): Competitive adsorption of toxic heavy metal contaminants by gum kondagodu: a natural hydrocolloid, Colloid Surf. B 75 ,490–495.

Volesky, B., and Z. R. Holan, (1995): "Biosorption of heavy metals," *Biotechnology Progress*, vol. 11, no. 3, pp. 235–250.

Volesky, B., (2001): "Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century," *Hydrometallurgy*, vol. 59, no. 2-3, pp. 203–216.

Vukićević, T., (2012), Toksični efekti kadmijuma, UDK: 616.099:546 .48 doi : 10.5633 / amm. 0410s.

Wang J. and C. Chen, (2006): "Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*:areview," *Biotechnology Advances*,vol.24,no. 5, pp. 427–451.

Wang J., (2002): Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of Sacchromyces cerevisiae. Process. Biochem., 37, 847–850.

Wang JL. and C. Chen, (2009): "Biosorbents for heavy metals removal and their future a review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, pp. 195-226.

Wang Q. Fu F, (2011): Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. J Environ Manage;92:407–18,

Wang, S., E. (2007) : Ariyanto, Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite, Journal of Colloid and Interface Science 314 , 25–31.

Waranusantigul P., Pokethityook P., Kruatrachue M., Upatham E.S.,(2003): " Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (Spirodela polyrrhiza) " Environ. Pollut.,125(3):385-92.

Weber T.W., and P. Chakkravorti, (1972): "Pore and Solid diffusion models for fixed-bed adsorbers," *AIChEJ*, vol. 20, pp. 228-229,.

Wentz P.W., (2000): Chelation Therapy: Conventional Treatments, Burlington, NC: Advance for Administrators of the Laboratory, Lab. Cor.

White, C., JA. Sayer, and GM. Gadd, (1997): "Microbial solubilization and immobilization of toxic metals: key biogeochemical processes for treatment of contamination," *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 20, pp. 503-516.

Wu Y, Yilihan P, Cao J, Jin Y (2013): Competitive adsorption of Cr(VI) and Ni (II) onto coconut shell activated carbon in single and binary systems. Water Air Soil Pollut 224:1662

Yeddou N, Bensmaili A (2007): Equilibrium and kinetic modeling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. Desalination 206:127–134

Yoon GL, Kim BT, Kim BO, Han SH (2003): Chemicalmechanical characteristics of crushed oyster shells. WasteManage 23:825–834;

Zaki, A.B., El-Sheikh, M.Y., Evans, J. and El-Safty, S.A. (2000): Kinetics and mechanism of the sorption of some aromatic amines onto amberlite IRA-904 anion-exchange resin. J. Colloid. Interf. Sci. 221, 58-63.

Zarezadeh-Mehrizi M, Badiei A. (2014): Highly efficient removal of basic blue 41 with nanoporous silica. Water Resour Ind;5:49–57.

Ziad Ali, Mohammed A, Huda M, (2016): Eggshell Powder as An Adsorbent for Removal of Cu (II) and Cd (II) from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, Al-Nahrain University, College of Engineering Journal (NUCEJ) Vol.91 No.2, 6192 pp.186 – 193.

9 BIOGRAFIJA

Име и презиме: **Samia Ahmed Elbahi**

E-mail: soper.nansy@yahoo.com / samiaelbahi99@gmail.com

Датум рођења*: 16.09.1974.*

- Диплому Bachelor in Biology – специјализација из зоологије је стекла на Misrata University - Faculty of Science, 1997.
- Мастер диплому из области згађења животне средине је стекла на истом Факултету 2010. год, одбранивши мастер рад под насловом „SOME ASPECTS OF ACUTE AND CHRONIC TOXICITY OF COPPER, CADMIUM AND CHROMIUM IN THE FRESHWATER FISH *Tilapia zillii*"
- Докторске студије је уписала 2014. год на Факултету за примењену екологију Футура Универзитет Сингидунум у Београду смер Одрживи развој и животна средина, где је положила све испите и израдила докторску дисертацију.
- У периоду 2011.-2013. је радила као асистент у настави на Misrata University, College of Education, Department of -tech environment pollution and environmental treatment

10 PUBLIKOVANI RADOVI

Рад у интернационалном часопису:

Samia Ahmed Elbahi (2018): Use Of Eggshell As Adsorbent In Elimination Of Pb (II) And Cd (II) 1. From Aqueous Solutions, Journal of Progressive Research in Biology ISSN: 2454-1672, 3 (3), pp 200-203.

2. Aborgiba, M., Kostić, J., Kolarević, S., Kračun-Kolarević, M., **Elbahi, S.,** Knežević-Vukčević, J., Lenhardt, M., Paunović, M., Gačić, Z., Vuković-Gačić, B. (2016). Flooding modifies the genotoxic effects of pollution on a worm, a mussel and two fish species from the Sava River. Science of The Total Environment, 540, 358-367.

Рад на међународном научном скупу штампан у изводу:

1. Kostić, J., Kolarević, S., Kračun-Kolarević, M., Aborgiba, M., **Elbahi, S.,** Knežević-Vukčević, J., Lenhardt, M. Gačić, Z., Vuković-Gačić, B. (2014) Genotoxicity evaluation of the Sava River using comet assay on silver bream (*Abramis bjoerkna* L. 1758). V Congress of the Serbian Genetic Society, Belgrade, Serbia. Book of abstracts 142.

2. Aborgiba, M., **Elbahi, S**., Kolarević, S., Kostić, J., Kračun-Kolarević, M., Knežević-Vukčević, J., Lenhardt, M. Gačić, Z., Vuković-Gačić, B. (2014) Assesment of genotoxic pollution of the Danube River with comet assay in different tissues of common bream (*Abramis brama* L. 1758).V Congress of the Serbian Genetic Society, Belgrade, Serbia.Book of abstracts 140.

Рад на националном научном скупу:

1. Kostić, J., Kolarević, S., Kračun-Kolarević, M., Aborgiba, M., **Elbahi, S.,** Knežević-Vukčević, J., Lenhardt, M., Gačić, Z., Vuković-Gačić, B. (2014) Gnotoxicity assessment of river water using comet assay on different fish species. Cinica Veterinaria 2014, Kopaonik, Srbija, 164-166.

2. Kostić, J., Kolarević, S.,Kračun-Kolarević, M., Aborgiba, M., **Elbahi, S**., Knežević-Vukčević, J., Lenhardt, M., Gačić, Z., Vuković-Gačić, B. (2014): Procena genotoksičnost ireke Save primenom (*Abrami sbjoerkna L.* 1758). The 43rd Annual Conference of the Serbian Water Pollution Control Society ''Water 2014", Tara, Serbia, Proceeedings, 129-134

3. Samia Elbahi (2016:) The Effect Of Ph In The Use Of Household Waste (Eggshell) For Contaminated Water Treatment With Copper.Prva Nacionalna Konferencija sa međunarodnim učešćem EKOLOŠKE I SOCIJALNE INOVACIJE: izazovi primenjenih. Fakultet za primenjenu ekologiju Futura, Univerzitet Singidunum u Beogradu.

11 APENDIX

ANOVA rezultati istraživanja su prikazani u narednim tabelama.

One-way ANOVA

Pb	**Group 1**	**Group 2**	**Group 3**	**Group 4**	**Group 5**
PH4 Data	0.689	1.927	14.076	31.043	65.697
	0.682	1.929	14.073	31.04	65.735
	0.699	1.986	14.075	31.044	65.639
	0.69	1.925	14.074	31.04	65.696
	0.684	1.93	14.073	31.039	65.737
Mean	0.69	1.94	14.07	31.04	65.70
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	0.47	3.76	198.08	963.56	4316.60
SSB	14542.72	**dfb**	4	**MSB**	3635.68
SSW	5482.48	**dfw**	20	**MSW**	274.12
k	5	**Gbl Mean**	22.69	**F**	$p < 0.05$*

*=IF((MSB/MSW)>FINV(0.05,dfb,dfw),"p < 0.05",IF((MSB/MSW)<=FINV(0.05,dfb,dfw),"p > 0.05"))

Calculated Test Values

Groups	**Tukey**	**N - K**	**Scheffé**	**Fisher**	**Dunnett**
1 vs 2	-0.17	-0.17	0.01	-0.12	-0.12
1 vs 3	-1.81	-1.81	1.63	-1.28	-1.28
1 vs 4	4.10	4.10	8.40	2.90	2.90
1 vs 5	-8.78	-8.78	38.55	-6.21	-6.21
2 vs 3	-1.64	-1.64	1.34	-1.16	
2 vs 4	3.93	3.93	7.72	2.78	
2 vs 5	8.61	8.61	37.08	6.09	
3 vs 4	2.29	2.29	2.63	1.62	
3 vs 5	6.97	6.97	24.31	4.93	
4 vs 5	-4.68	-4.68	10.96	-3.31	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	$p < 0.01$	$p < 0.05$
1 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	n.s.
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	$p < 0.05$	
2 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
4 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	

One-way ANOVA

Pb	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
PH6 Data	0.002	0.005	4.045	14.078	33.929
	0.001	0.004	4.046	14.067	33.842
	0.001	0.005	4.041	14.078	33.938
	0.002	0.006	4.044	14.08	33.931
	0.001	0.007	4.047	14.07	33.844
Mean	0.00	0.01	4.04	14.07	33.90
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	0.00	0.00	16.36	198.09	1149.00
SSB	4110.86	**dfb**	4	**MSB**	1027.71
SSW	1363.46	**dfw**	20	**MSW**	68.17
k	5	**Gbl Mean**	10.40	**F**	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1 vs 3	-1.09	-1.09	0.60	-0.77	-0.77
1 vs 4	3.81	3.81	7.26	2.69	2.69
1 vs 5	-9.18	-9.18	42.13	-6.49	-6.49
2 vs 3	-1.09	-1.09	0.60	-0.77	
2 vs 4	3.81	3.81	7.26	2.69	
2 vs 5	9.18	9.18	42.12	6.49	
3 vs 4	2.72	2.72	3.69	1.92	
3 vs 5	8.08	8.08	32.68	5.72	
4 vs 5	-5.37	-5.37	14.41	-3.80	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	$p < 0.05$	$p < 0.05$
1 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	n.s.
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	
2 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
4 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	

One-way ANOVA

Pb	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
PH8 Data	0.471	1.161	8.079	32.92	68.819
	0.484	1.17	8.069	32.919	68.811
	0.488	1.172	8.097	32.91	68.821
	0.473	1.164	8.081	32.9	68.82
	0.486	1.177	8.064	32.916	68.815
Mean	0.48	1.17	8.08	32.91	68.82
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	0.23	1.37	65.25	1083.27	4735.81
SSB	17006.87	**dfb**	4	**MSB**	4251.72
SSW	5885.92	**dfw**	20	**MSW**	294.30
k	5	**Gbl Mean**	22.29	**F**	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	-0.09	-0.09	0.00	-0.06	-0.06
1 vs 3	-0.99	-0.99	0.49	-0.70	-0.70
1 vs 4	4.23	4.23	8.94	2.99	2.99
1 vs 5	-8.91	-8.91	39.67	-6.30	-6.30
2 vs 3	-0.90	-0.90	0.41	-0.64	
2 vs 4	4.14	4.14	8.56	2.93	
2 vs 5	8.82	8.82	38.87	6.23	
3 vs 4	3.24	3.24	5.24	2.29	
3 vs 5	7.92	7.92	31.34	5.60	
4 vs 5	-4.68	-4.68	10.95	-3.31	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	$p < 0.05$	$p < 0.01$	n.s.	$p < 0.01$	$p < 0.05$
1 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	n.s.
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	$p < 0.01$	
2 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	
3 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
4 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	

One-way ANOVA

Cd	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
PH4 Data	1.561	3.504	24.778	76.973	153.988
	1.565	3.585	24.771	76.962	153.977
	1.522	3.503	24.722	76.977	153.944
	1.563	3.502	24.77	76.97	153.982
	1.564	3.58	24.774	76.96	153.976
Mean	1.56	3.53	24.76	76.97	153.97
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	2.42	12.50	613.21	5924.13	23707.81
SSB	83286.48	**dfb**	4	**MSB**	20821.62
SSW	30260.07	**dfw**	20	**MSW**	1513.00
k	5	**Gbl Mean**	52.16	**F**	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	-0.11	-0.11	0.01	-0.08	-0.08
1 vs 3	-1.33	-1.33	0.89	-0.94	-0.94
1 vs 4	4.34	4.34	9.40	3.07	3.07
1 vs 5	-8.76	-8.76	38.39	-6.20	-6.20
2 vs 3	-1.22	-1.22	0.74	-0.86	
2 vs 4	4.22	4.22	8.91	2.99	
2 vs 5	8.65	8.65	37.40	6.12	
3 vs 4	3.00	3.00	4.50	2.12	
3 vs 5	7.43	7.43	27.59	5.25	
4 vs 5	-4.43	-4.43	9.80	-3.13	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	$p < 0.05$	$p < 0.01$	n.s.	$p < 0.01$	$p < 0.05$
1 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	n.s.
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	$p < 0.05$	$p < 0.05$	n.s.	$p < 0.01$	
2 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	
3 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
4 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	

One-way ANOVA

Cd	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
PH6 Data	1.001	2.597	13.919	46.963	107.922
	1.001	2.594	13.904	46.973	107.946
	1.002	2.599	13.931	46.955	107.952
	1.002	2.596	13.92	46.966	107.924
	1.001	2.593	13.907	46.977	107.934
Mean	1.00	2.60	13.92	46.97	107.94
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	1.00	6.74	193.66	2205.88	11650.09
SSB	40559.67	**dfb**	4	**MSB**	10139.92
SSW	14057.38	**dfw**	20	**MSW**	702.87
k	5	**Gbl Mean**	34.48	**F**	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	-0.13	-0.13	0.01	-0.10	-0.10
1 vs 3	-1.09	-1.09	0.59	-0.77	-0.77
1 vs 4	3.88	3.88	7.51	2.74	2.74
1 vs 5	-9.02	-9.02	40.67	-6.38	-6.38
2 vs 3	-0.95	-0.95	0.46	-0.68	
2 vs 4	3.74	3.74	7.00	2.65	
2 vs 5	8.88	8.88	39.47	6.28	
3 vs 4	2.79	2.79	3.89	1.97	
3 vs 5	7.93	7.93	31.44	5.61	
4 vs 5	-5.14	-5.14	13.22	-3.64	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	$p < 0.05$	$p < 0.05$
1 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	n.s.
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	
2 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
4 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	

One-way ANOVA

Cd	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
PH8 Data	1.68	3.968	28.014	66.247	152.929
	1.679	3.966	28.011	66.245	152.941
	1.685	3.9	28.001	66.221	152.928
	1.683	3.969	28.017	66.247	152.933
	1.682	3.97	28.09	66.245	152.946
Mean	1.68	3.95	28.03	66.24	152.94
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	2.83	15.64	785.50	4387.87	23389.24
SSB	78977.56	**dfb**	4	**MSB**	19744.39
SSW	28581.07	**dfw**	20	**MSW**	1429.05
k	5	**Gbl Mean**	50.57	**F**	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	-0.13	-0.13	0.01	-0.10	-0.10
1 vs 3	-1.56	-1.56	1.21	-1.10	-1.10
1 vs 4	3.82	3.82	7.29	2.70	2.70
1 vs 5	-8.95	-8.95	40.02	-6.33	-6.33
2 vs 3	-1.42	-1.42	1.01	-1.01	
2 vs 4	3.68	3.68	6.79	2.61	
2 vs 5	8.81	8.81	38.83	6.23	
3 vs 4	2.26	2.26	2.55	1.60	
3 vs 5	7.39	7.39	27.29	5.22	
4 vs 5	-5.13	-5.13	13.15	-3.63	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	$p < 0.05$	$p < 0.05$
1 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	n.s.
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	
2 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
4 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	

One-way ANOVA

^{0}C Pb	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
	2.811	1.982	1.704	0.002	0.881
	2.807	1.993	1.703	0.001	0.888
	2.803	1.989	1.702	0.001	0.897
	2.813	1.985	1.701	0.002	0.883
	2.819	1.99	1.703	0.001	0.891
Mean	2.81	1.99	1.70	0.00	0.89
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	7.90	3.95	2.90	0.00	0.79
SSB	23.07	**dfb**	4	**MSB**	5.77
SSW	15.54	**dfw**	20	**MSW**	0.78
k	5	**Gbl Mean**	1.48	**F**	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	2.09	2.09	2.18	1.48	1.48
1 vs 3	2.81	2.81	3.95	1.99	1.99
1 vs 4	-7.13	-7.13	25.39	-5.04	-5.04
1 vs 5	4.88	4.88	11.89	3.45	3.45
2 vs 3	0.72	0.72	0.26	0.51	
2 vs 4	-5.04	-5.04	12.70	-3.56	
2 vs 5	-2.79	-2.79	3.89	-1.97	
3 vs 4	-4.32	-4.32	9.31	-3.05	
3 vs 5	-2.07	-2.07	2.14	-1.46	
4 vs 5	-2.25	-2.25	2.53	-1.59	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	n.s.
1 vs 5	$p < 0.05$	$p < 0.01$	$p < 0.05$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	
2 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
4 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	

One-way ANOVA

^{0}C Cd	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
	3.229	2.055	1.806	1.001	1.109
	3.232	2.057	1.808	1.001	1.109
	3.23	2.058	1.809	1.002	1.107
	3.232	2.051	1.805	1.006	1.111
	3.23	2.052	1.81	1.003	1.108
Mean	3.23	2.05	1.81	1.00	1.11
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	10.44	4.22	3.27	1.01	1.23
SSB	16.08	**dfb**	4	**MSB**	4.02
SSW	20.16	**dfw**	20	**MSW**	1.01
k	5	**Gbl Mean**	1.84	**F**	$p < 0.05$

Caculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	2.62	2.62	3.43	1.85	1.85
1 vs 3	3.17	3.17	5.02	2.24	2.24
1 vs 4	-4.96	-4.96	12.31	-3.51	-3.51
1 vs 5	4.73	4.73	11.17	3.34	3.34
2 vs 3	0.55	0.55	0.15	0.39	
2 vs 4	-2.34	-2.34	2.74	-1.66	
2 vs 5	-2.11	-2.11	2.22	-1.49	
3 vs 4	-1.79	-1.79	1.61	-1.27	
3 vs 5	-1.56	-1.56	1.21	-1.10	
4 vs 5	-0.24	-0.24	0.03	-0.17	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.
1 vs 4	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	n.s.
1 vs 5	$p < 0.05$	$p < 0.01$	$p < 0.05$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
4 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	

One-way ANOVA

eggshell	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
pb	1.637	1.003	0.288	0.002	0
	1.634	1.005	0.287	0.001	0
	1.635	1.002	0.285	0.001	0
	1.639	1.005	0.289	0.006	0
	1.634	1.009	0.278	0.003	0
Mean	1.64	1.00	0.29	0.00	0.00
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	2.68	1.01	0.08	0.00	0.00
SSB	10.26	**dfb**	4	**MSB**	2.56
SSW	3.77	**dfw**	20	**MSW**	0.19
k	5	**Gbl Mean**	0.59	**F**	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	3.25	3.25	5.28	2.30	2.30
1 vs 3	6.96	6.96	24.20	4.92	4.92
1 vs 4	-8.41	-8.41	35.40	-5.95	-5.95
1 vs 5	8.43	8.43	35.52	5.96	5.96
2 vs 3	3.71	3.71	6.87	2.62	
2 vs 4	-5.16	-5.16	13.33	-3.65	
2 vs 5	-5.18	-5.18	13.40	-3.66	
3 vs 4	-1.46	-1.46	1.06	-1.03	
3 vs 5	-1.47	-1.47	1.08	-1.04	
4 vs 5	0.01	0.01	0.00	0.01	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.
1 vs 3	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
1 vs 4	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	n.s.
1 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
2 vs 3	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	$p < 0.05$	
2 vs 4	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	
2 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
4 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	

One-way ANOVA

eggshell	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
Cd	1.937	1.771	1.199	1.001	0
	1.934	1.773	1.196	1.001	0
	1.925	1.772	1.198	1.002	0
	1.941	1.775	1.194	1.003	0
	1.938	1.777	1.193	1.001	0
Mean	1.94	1.77	1.20	1.00	0.00
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	3.74	3.15	1.43	1.00	0.00
SSB	11.73	**dfb**	4	**MSB**	2.93
SSW	9.32	**dfw**	20	**MSW**	0.47
k	5	**Gbl Mean**	1.18	**F**	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	0.53	0.53	0.14	0.37	0.37
1 vs 3	2.42	2.42	2.93	1.71	1.71
1 vs 4	-3.06	-3.06	4.67	-2.16	-2.16
1 vs 5	6.34	6.34	20.08	4.48	4.48
2 vs 3	1.89	1.89	1.79	1.34	
2 vs 4	-2.53	-2.53	3.20	-1.79	
2 vs 5	-5.81	-5.81	16.87	-4.11	
3 vs 4	-0.64	-0.64	0.20	-0.45	
3 vs 5	-3.92	-3.92	7.67	-2.77	
4 vs 5	3.28	3.28	5.38	2.32	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
4 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	

One-way ANOVA

control	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
pb	0.002	0.005	4.045	14.078	33.929
	0.001	0.004	4.046	14.067	33.842
	0.001	0.005	4.041	14.078	33.938
	0.002	0.008	4.048	14.082	33.931
	0.0007	0.003	4.048	14.08	33.848
Mean	0.001	0.01	4.05	14.08	33.90
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	0.00	0.00	16.37	198.16	1149.06
SSB	4111.12	dfb	4	MSB	1027.78
SSW	1363.59	dfw	20	MSW	68.18
k	5	Gbl Mean	10.41	F	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1 vs 3	-1.10	-1.10	0.60	-0.77	-0.77
1 vs 4	3.81	3.81	7.26	2.70	2.70
1 vs 5	-9.18	-9.18	42.13	-6.49	-6.49
2 vs 3	-1.09	-1.09	0.60	-0.77	
2 vs 4	3.81	3.81	7.26	2.69	
2 vs 5	9.18	9.18	42.12	6.49	
3 vs 4	2.72	2.72	3.69	1.92	
3 vs 5	8.08	8.08	32.68	5.72	
4 vs 5	-5.37	-5.37	14.41	-3.80	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	$p < 0.05$	$p < 0.05$
1 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	n.s.
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	
2 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
4 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	

One-way ANOVA

control	**Group 1**	**Group 2**	**Group 3**	**Group 4**	**Group 5**
Cd	1.001	2.597	13.919	46.963	107.922
	1.001	2.594	13.904	46.973	107.946
	1.002	2.599	13.931	46.955	107.952
	1.003	2.599	13.902	46.966	107.942
	1	2.586	13.921	46.978	107.949
Mean	1.00	2.60	13.92	46.97	107.94
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	1.00	6.73	193.64	2205.90	11651.52
SSB	40564.96	**dfb**	4	**MSB**	10141.24
SSW	14058.79	**dfw**	20	**MSW**	702.94
k	5	**Gbl Mean**	34.48	**F**	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	-0.13	-0.13	0.01	-0.10	-0.10
1 vs 3	-1.09	-1.09	0.59	-0.77	-0.77
1 vs 4	3.88	3.88	7.51	2.74	2.74
1 vs 5	-9.02	-9.02	40.67	-6.38	-6.38
2 vs 3	-0.95	-0.95	0.46	-0.68	
2 vs 4	3.74	3.74	7.00	2.65	
2 vs 5	8.88	8.88	39.47	6.28	
3 vs 4	2.79	2.79	3.89	1.97	
3 vs 5	7.93	7.93	31.44	5.61	
4 vs 5	-5.14	-5.14	13.22	-3.64	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	$p < 0.05$	$p < 0.05$
1 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	n.s.
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	
2 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
4 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	

One-way ANOVA

time	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
pb	1.89	1.405	1.291	0.002	0.007
	1.887	1.402	1.292	0.001	0.003
	1.882	1.403	1.295	0.001	0.005
	1.85	1.408	1.297	0.0008	0.006
	1.884	1.409	1.29	0.0005	0.003
Mean	1.88	1.41	1.29	0.00	0.00
n	5	5	5	5	5
df	4	4	4	4	4
SS	3.53	1.98	1.67	0.00	0.00
SSB	14.88	**dfb**	4	**MSB**	3.72
SSW	7.18	**dfw**	20	**MSW**	0.36
k	5	**Gbl Mean**	0.92	**F**	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	1.77	1.77	1.56	1.25	1.25
1 vs 3	2.19	2.19	2.39	1.55	1.55
1 vs 4	-7.01	-7.01	24.56	-4.96	-4.96
1 vs 5	6.99	6.99	24.46	4.95	4.95
2 vs 3	0.42	0.42	0.09	0.30	
2 vs 4	-5.24	-5.24	13.74	-3.71	
2 vs 5	-5.23	-5.23	13.67	-3.70	
3 vs 4	-4.82	-4.82	11.63	-3.41	
3 vs 5	-4.81	-4.81	11.56	-3.40	
4 vs 5	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	n.s.	n.s.	$p < 0.01$	n.s.	n.s.
1 vs 5	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	
2 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	
3 vs 4	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	
3 vs 5	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	
4 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	

One-way ANOVA

time	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
Cd	2.995	1.936	1.766	1.001	1.037
	2.989	1.939	1.768	1.001	1.033
	2.993	1.941	1.762	1.002	1.039
	2.996	1.935	1.764	1.002	1.034
	2.984	1.942	1.77	1.001	1.038
Mean	2.99	1.94	1.77	1.00	1.04
n	5	5	5	5	5
df	2	4	4	4	4
SS	8.95	3.76	3.12	1.00	1.07
SSB	13.23	**dfb**	4	**MSB**	3.31
SSW	17.90	**dfw**	20	**MSW**	0.90
k	5	**Gbl Mean**	1.75	**F**	$p < 0.05$

Calculated Test Values

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	2.49	2.49	3.10	1.76	1.76
1 vs 3	2.90	2.90	4.19	2.05	2.05
1 vs 4	-4.70	-4.70	11.06	-3.33	-3.33
1 vs 5	4.62	4.62	10.68	3.27	3.27
2 vs 3	0.41	0.41	0.08	0.29	
2 vs 4	-2.22	-2.22	2.45	-1.57	
2 vs 5	-2.13	-2.13	2.27	-1.51	
3 vs 4	-1.81	-1.81	1.63	-1.28	
3 vs 5	-1.72	-1.72	1.49	-1.22	
4 vs 5	-0.08	-0.08	0.00	-0.06	

Determination of Significance

Groups	Tukey	N - K	Scheffé	Fisher	Dunnett
1 vs 2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1 vs 4	n.s.	n.s.	$p < 0.05$	n.s.	n.s.
1 vs 5	$p < 0.05$	$p < 0.01$	n.s.	$p < 0.01$	$p < 0.01$
2 vs 3	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
2 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
3 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
4 vs 5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	

SORBCIONA SVOJSTVA LJUSKI JAJA U PROCESU ELIMINISANJA OLOVA I KADMIJUMA IZ SLATKE VODE

ORIGINALITY REPORT

6%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	fedorabg.bg.ac.rs Internet	567 words — 2%
2	nardus.mpn.gov.rs Internet	506 words — 2%
3	www.scribd.com Internet	72 words — < 1%
4	www.cwp.org Internet	53 words — < 1%
5	www.tmf.bg.ac.rs Internet	40 words — < 1%
6	尾花, まき子. "流域圏環境管理における河川生態系の保全戦略策定のための基礎的研究", NAGOYA Repository (New oai_dc setup Aug 2014), 2011. Publications	28 words — < 1%
7	www.tsrtp.ucdavis.edu Internet	26 words — < 1%
8	www.amprocorpusa.com Internet	19 words — < 1%
9	www.zjzs.org.rs Internet	19 words — < 1%
10	dns2.asia.edu.tw Internet	19 words — < 1%

11	vdocuments.site Internet	16 words — < 1%
12	documents.mx Internet	16 words — < 1%
13	ncsu.edu Internet	13 words — < 1%
14	bakirkoytip.org Internet	12 words — < 1%
15	Milan Milivojević, Biljana Pejić, Marija Vukčević, Mirjana Kostić. "Hemp fibers (Cannabis sativa) impregnated by Ca-alginate gel as a novel biosorbent for the removal of Pb(II) and Zn(II) ions", Zastita materijala, 2018 Crossref	12 words — < 1%
16	www.ncsu.edu Internet	11 words — < 1%
17	www.cris.uns.ac.rs Internet	10 words — < 1%
18	secons.net Internet	10 words — < 1%
19	pct.capes.gov.br Internet	9 words — < 1%
20	uvidok.rcub.bg.ac.rs Internet	9 words — < 1%
21	www.imsi.bg.ac.rs Internet	9 words — < 1%
22	mechanical.eng.um.edu.my Internet	9 words — < 1%
23	pub.uni-bielefeld.de Internet	9 words — < 1%

24	www.waset.org Internet	9 words — < 1%
25	jacobspublishers.com Internet	8 words — < 1%
26	tel.archives-ouvertes.fr Internet	8 words — < 1%
27	www.jwsponline.com Internet	8 words — < 1%
28	dizajn.hr Internet	8 words — < 1%
29	www.istanbul3wcongress.org Internet	8 words — < 1%
30	kutuphane.gumushane.edu.tr Internet	8 words — < 1%
31	www.researchgate.net Internet	8 words — < 1%
32	www.ct.ufpb.br Internet	8 words — < 1%
33	iciem-conference.com Internet	8 words — < 1%
34	link.springer.com Internet	8 words — < 1%
35	www.neonetdoo.co.rs Internet	8 words — < 1%
36	eprints.usm.my Internet	8 words — < 1%
37	repositorio.utfpr.edu.br Internet	8 words — < 1%

38	Lim, Ai Phing, and Ahmad Zaharin Aris. "A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater", Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2014. Crossref	6 words — < 1%
39	163.29.163.133 Internet	4 words — < 1%
40	dspace.c3sl.ufpr.br Internet	1 words — < 1%
41	www.andra.fr Internet	1 words — < 1%
42	Bahr, Carsten. "Entfernung von Uran aus Trinkwasser durch Adsorption an Granuliertem Eisenhydroxid (GEH)", Technische Universität Berlin, 2012. Publications	0 words — < 1%
43	www.tdx.cat Internet	1 words — < 1%
44	www.tdx.cat Internet	1 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES OFF
EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON
EXCLUDE MATCHES < 5 WORDS