

ORIGINAL SCIENTIFIC PAPER

Fizičko-hemijske modifikacije otpadne biomase kao sredstvo poboljšanja sorpcionih svojstava materijala

Zorica Lopičić¹ | Tatjana Šoštarić¹ | Jelena Milojković¹ | Marija Mihajlović¹ | Jelena Petrović¹ | Ivan Antanasković² | Mirjana Stojanović¹

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

²Investfarm-Impex doo, Beograd, Srbija

Odgovorni autor:

Zorica Lopičić, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

Email: z.lopicic@itnms.ac.rs

Ključne riječi:

koštice breskve, modifikacija, sorpcija, kinetika, FT-IR

Izvod

Glavni konstituenti lignocelulozne (LC) biomase su lignin, celuloza i hemiceluloza, kompleksni polimeri sa mnoštvom funkcionalnih grupa koje je moguće modifikovati u cilju poboljšanja karakteristika polaznog materijala. Ovaj rad prikazuje nekoliko fizičkih i hemijskih modifikacija primenjenih na LC biomasu koštica breskve - KB (*Prunus persica* L.), otpada deponovanog nakon prerade voća u prehrambnoj industriji. Koštice KB najpre su mehanički aktivirane u dva tipa mlina, nakon čega je usledio hemijski tretman izabranog uzorka različitim agensima. Sorpcioni eksperimenti izvedeni su u šaržnom reaktoru sa mešanjem na sobnoj temperaturi. Kinetika uklanjanja bakra, Cu(II), ispitivana je primenom tri reakciona modela: model pseudo-prvog, pseudo-drugog reda kao i Elovich-evog modela. Takođe su prikazane i FT-IR analize mehanički i hemijski tretiranih uzoraka.

1. UVOD

Poslednjih godina, u naučnoj literaturi je moguće pronaći veliki broj radova koji ispituju mogućnost primene različitih materijala biološkog porekla u cilju uklanjanja polutanata procesom biosorpcije. Lignocelulozna otpadna biomasa (LCW) uglavnom se sastoji od celuloze, hemiceluloze i lignina, kompleksnih prirodnih polimera koji poseduju veliki broj aktivnih grupa, među kojima su dominantne karboksilne i hidroksoilne grupe. Ove grupe lako stupaju u interakciju sa jonima prisutnim u rastvoru i na taj način omogućavaju njihovu sorpciju ([Torab-Mostaedi et al., 2013](#)).

Iako je biosorpcija ekološki i ekonomski prihvatljiva tehnika za sorpciju polutanata, u praksi još uvek nije zabeležena široka primena ove tehnike. Razlozi za to su mnogobrojni: nizak sorpcioni kapacitet primenjenog sorbenta, koji je najčešće posledica kompaktne mikrovlaknaste strukture LCW, teško dostupne za dalju reakciju; visoka hemijska i biološka potrošnja kiseonika (HPK i BPK) ili povećanje nivoa ukupnog organskog ugljenika (TOC) usled oslobađanja rastvorljivih organskih jedinjenja iz LCW... Dodatni faktor koji ograničava

primenu materijala biološkog porekla u realnim sistemima je i mala mehanička stabilnost dobijenih biosorbenata kao i nizak stepen regeneracije upotrebljenog materijala.

Iz svih prethodno pomenutih razloga, LCW biomasu je često potrebno modifikovati pre dalje primene.

Ova modifikacija izvodi se različitim tretmanima koji mogu biti mehanički, termički ili hemijski, pojedinačno ili u kombinaciji ([Lopičić et al., 2017](#)).

Modifikacija tj. određeni pred-tretman najčešće dovodi do promena u morfologiji uzoraka ali i do promene hemijskog sastava u smislu uklanjanja/koncentrisanja pojedinih komponenti kao i do uvođenja novih funkcionalnih grupa koje pospešuju proces sorpcije ([Ravindran et al., 2015](#)). Iz tog razloga, sve veći broj istraživača usmerava svoja istraživanja u pravcu iznalaženja i ekološki i ekonomski prihvatljivih postupaka modifikacije saciljem dobijanja multifunkcionalnih sorbenata poboljšanih karakteristika.

U ovom radu prikazani su neki od postupaka modifikacije koji su doveli do poboljšanja sorpcionih karakteristika otpadne biomase koštica breskve,

Prunus persica L., sa naročitim osvrtom na uticaj modifikacije na kinetiku sorpcije Cu(II).

2. MATERIJAL I METODE

2.1. Otpadna LCW biomasa (KB)

Lignocelulozna otpadna biomasa koštice breskve (KB), *Prunus persica* L, poreklom je sa deponije fabrike "Vino Župa" iz Aleksandrovca, gde je odložena nakon procesa prerade voća. Uzorci KB su očišćeni od pulpe, oprani i osušeni na sobnoj temperaturi.

Kako bi se ispitaio uticaj mlevenja tj. mehaničke aktivacije na LCW biomasu, uzorci KB mleveni su u dva tipa mlina: vibratorni mlin sa diskom „Siebtechnik – TS250“ (Siebtechnik GmbH, Germany) i ultra centrifugalni mlin sa perifernom putanjom usitnjavanja „Retsch ZM-1“ (Retsch, Gemini BV, Netherland). Ukupno vreme mlevenja uzoraka podešeno je na 5 min, pri čemu su uzorci mleveni po 1 min sa intervalima pauze od približno 10 s, kako bi se izbeglo pregrevanje mlina i oštećenje uzorka. Dobijeni uzorci označeni su kao KB-V i KB-C.

Pre svih eksperimenata, samleveni uzorci najpre su ispirani 3 puta po 30 min 0,001 M rastvorom HCl radi uklanjanja površinskih nečistoća, a potom i dejonizovanom vodom do pH const, nakon čega su svi uzorci 24 h sušeni na 60 °C i uskladišteni do početka eksperimenata.

Infracrvena spektroskopska analiza uzoraka uzoraka KB vršena je na uređaju Thermo Fisher Scientific Nicolet IS-50 u ATR modu, u oblasti talasnih dužina od 4000–400 cm⁻¹.

2.2. Hemijska modifikacija KB

Hemijska modifikacija otpadne biomase izvršena je sledećim agensima:

- Limunskom kiselinom (KB-CA) ([Parlayici Karatas et al., 2012](#));
- Fe (III) hloridom (KB-Fe) ([Parlayici-Karatas et al., 2012](#));
- Natrijum-hidroksidom (KB-Na) ([Blázquez et al., 2014](#));
- Azotnom kiselinom (KB-N) ([Blázquez et al., 2014](#));
- Sumpornom kiselinom (KB-S) ([Blázquez et al., 2014](#));
- Smešom sumporne i azotne kiseline (KB-S+N) ([Lopičić et al., 2017](#)).

Nakon završenog procesa hemijske modifikacije, svi dobijeni sorbenti ispirani su obilnom količinom

destilovane vode sve dok se pH suspenzije nije izjednačila sa početnom vrednošću pH destilovane vode.

2.3. Eksperimenti u šaržnom sistemu

Osnovni rastvori bakra, Cu(II), koncentracije 1000 mg/L, napravljen je rastvaranjem određene količine bakar-nitrata Cu(NO₃)₂×3H₂O i dalje korišćen za pripremanje radnih rastvora odgovarajućih koncentracija. Vrednosti pH radnih rastvora (pH=5,0) su podešavane mikropipetom, dodavanjem rastvora HNO₃ ili NaOH koncentracije 0,1 mol L⁻¹ (SensIon 3, Hach, SAD).

Eksperimenti uklanjanja jona Cu(II) vršeni su u šaržnom sistemu sa mešanjem (250 rpm) na sledećim operativnim uslovima: odnos čvrsto/tečno 10 gL⁻¹, početna koncentracija Cu(II) iznosila je 100 mgL⁻¹, početna vrednost pH rastvora 5,0 vreme kontakta 120 minuta i temperatura 298K.

Stepen uklanjanja je računat prema sledećoj jednačini:

$$q=(C_i-C_f)\cdot V/M \quad (1)$$

gde je:

q – stepen sorpcije jona metala (mg g⁻¹), C_i i C_f su početna i finalna koncentracija jona Cu(II) nakon vremena sorpcije t (min), V je zapremina Cu(II) rastvora (L) i M je masa sorbenta (g).

2.4. Kinetika uklanjanja Cu(II)

Kinetika sorpcije predstavlja promenu količine sorbata u jedinici vremena i u velikoj meri zavisi od fizičkih i/ili hemijskih karakteristika primenjenog sorbenta, kao i od operativnih uslova pod kojima se sorpcija izvodi ([Lopičić et al., 2017](#)).

Podaci dobijeni ispitivanjem kinetike sorpcije jako su značajni jer se na osnovu njih dobijaju podaci o reakcionom vremenu, koji se koriste u različitim inženjerskim proračunima ([Febrianto et al., 2009](#)). Kinetički modeli se u zavisnosti od tipa procesa koji upravlja sorpcijom mogu podeliti na reakcione i difuzione.

Reakcioni modeli zasnovani su na osnovnim fizičko-hemijskim principima reakcione kinetike (tj. na brzini reakcije). Za ispitivanje kinetike uklanjanja Cu(II) korišćeni su reakcioni modeli prikazani u Tabeli 1.

Tabela 1. Kinetički modeli korišćeni za ispitivanje kinetike sorpcije Cu(II) sorbentom KB

Model / jednačina	Ref.
Model pseudo-prvog reda (PS-1): $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	(Lagergren et al., 1898)
Model pseudo-drugog reda (PS-2): $q_t = t / \left[\left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{t}{q_e} \right) \right]$	(Ho et al., 1999)
Elovich-ev model: $q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t$	(Low et al., 1960)

Parametri prethodnih modela su sledeći: q_t i q_e (mg/g) predstavljaju količinu sorbata vezanog u vremenu t (min) odnosno u ravnoteži, k_1 (1/min) i k_2 (g/mg/min) predstavljaju konstantu brzine pseudo-prvog odnosno pseudodrugog reda reakcije, dok koeficijent a u Elovich-ovoj jednačini predstavlja inicijalnu brzinu sorpcije (mg/g/min), a koeficijent b (g/mg) ukazuje na stepen pokrivenosti površine sorbenta i energiju aktivacije hemisorpcije.

Inicijalna brzina sorpcije računata iz parametara modela pseudo-drugog reda, h (mg/g/min), u trenutku $t \rightarrow 0$, računata je kao $k_2 q_e^2$. Prema literaturi (Wuet al., 2011), član $k_2 q_e$ (1/min) naziva se indeks proporcionalnosti i koristi se u izračunavanju poluvremena procesa sorpcije, $t_{1/2} = 1/(k_2 q_e)$.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Uticaj aktivacionog agensa

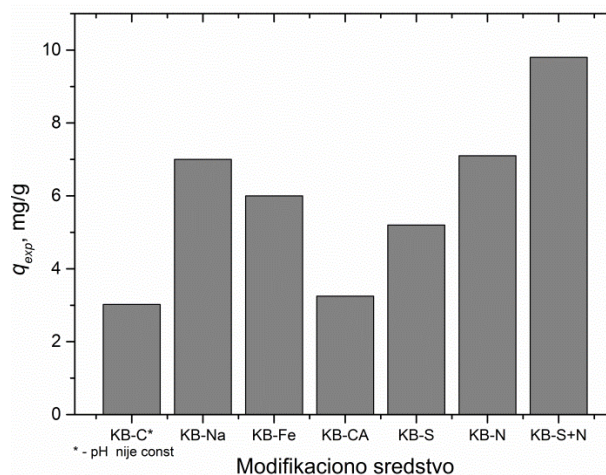
Modifikacija otpadne biomase KB izvršena je u cilju ispitivanja uticaja određenih agenasa na sorpciona svojstva najsitnije frakcije mehanički tretirane KB u ultracentrifugalnom mlinu. Modifikacija je vršena pre procesa sorpcije bakra, a svi hemijski modifikovani sorbenti detaljno su ispirani destilovanom vodom do konstantne vrednosti pH.

Hemijski tretman uklanjanja sa površine sorbenta različite nečistoće, izlučuje prisutne metale i delimično ili potpuno rastvara određene ligno-celulozne komponente. Na taj način, dovodi do promene sorpcionog kapaciteta, ali i do obaveznog gubitka mase. Zato prilikom izbora hemijskog agensa treba uzeti u obzir i gubitak mase do koga tokom modifikacije dolazi.

Gubitak mase (GM, %) određuje se kao razlika inicijalne mase (m_i) i finalne mase (m_f) iz sledećeg izraza:

$$GM, \% = (m_i - m_f) / m_i \cdot 100\% \quad (2)$$

U procesima sorpcije nakon hemijske modifikacije, inicijalna pH vrednost rastvora sorbata podešena je na 5 i nije održavana konstantnom tokom sorpcionog procesa. Dobijeni rezultati prikazani su na Slici 1.



Slika 1. Uticaj hemijske modifikacije nasorpciona svojstva KB

Dobijena vrednost stepena uklanjanja Cu(II) od 3,0 mg/g mehanički tretiranim KB, pri ispitivanju operativnim uslovima, daleko je niža od vrednosti koja je dobijena pri istim operativnim uslovima, ali uz održavanje pH konstantnim tokom procesa, gde je iznosio 7,07 mg/g. Ovo samo potvrđuje značajan uticaj pH vrednosti na ovaj sorpcioni proces (Lopičić et al., 2013).

Kao što se sa Slike 1. može uočiti, hemijska modifikacija dovodi do porasta sorpcionog kapaciteta u svim ispitivanim slučajevima, pri čemu je najveći stepen sorpcije postignut sorbentom modifikovanim smešom sumporne i azotne kiseline, KB-S+N. Dobijeni stepen uklanjanja jona Cu(II), pri primenjenim operativnim uslovima, hemijski modifikovanim sorbentom KB-S+N iznosio je 9,88 mg/g, u sistemu bez održavanja pH vrednosti, što znatno olakšava njegovu primenu. Allouche i sar. su, nakon tretmana *Posidonia oceanica* 1 M rastvorom HCl, zaključili da kiselinski tretman znatno stabilizuje pH vrednost tokom sorpcije (Allouche et al., 2011), što je izuzetno bitno u sorpcionim procesima. Takođe, hemijski tretman kiselinama dovodi do hidrolize hemiceluloze, ali i delimičnog rastvaranja amorfnе faze celuloze i povećanja relativnog udela lignina, što dovodi ka poboljšanju sorpcionih karakteristika materijala.

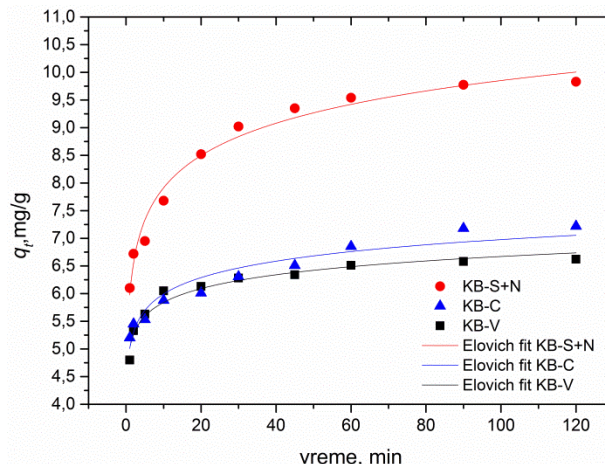
Gubitak mase KB tokom hemijske modifikacije različitim hemijskim agensima modifikacijom kretao se od 17,4% do 42,8%. Najveći gubitak mase uočen je hemijskim tretmanom 2 M NaOH, i iznosio je 42,8%, usled hidrolize funkcionalnih grupa i rastvaranja organskih komponenti, uglavnom lipida i proteina, dok je najmanji gubitak mase uočen prilikom hemijskog tretmana sa FeCl₃ - 15,1%, a potom slede KMnO₄ (17,4%), limunska kiselina (22,4%), sumporna kiselina (27,5%), smeša sumporne i azotne kiseline (28,5%), dok je hemijska modifikacija azotnom kiselinom prouzrokovala gubitak mase od 35,33%.

3.2. Uticaj aktivacije na kinetiku sorpcije Cu(II)

Mehanički tretman LCW koštica breskvi dovodi do strukturnih promena koje se dalje reflektuju na sorpciona svojstva sorbenata odnosno na brzinu uklanjanja. Zbog svoje porozne strukture i mehaničkih svojstava, jako je bitan način pripreme tj. mlevenja LC biomase.

Mlevenjem u vibratorem mlinu sa diskom (KB-V) i ultracentrifugalnom mlinu (KB-C) dobijene su čestice koje su su, nakon prosejavanja, okarakterisane hemijskim analizama kao i XRD, BET, SEM i FTIR tehnikom. Rezultati su pokazali da vibratorem mlin daje sitnije i reaktivnije čestice, sa manjim indeksom kristaliničnosti (*CrI*) i intenzitetom vodoničnih veza (HBI), što bi značilo reaktivnije čestice i posredno viši sorpcioni kapacitet. Suprotno ovome, specifična površina KB-C je veća od KB-V, sa ukupnom zapreminom pora koja je trostruko veća, i zapremina mikropora koja je 9,29 puta veća u korist KB-C. Detaljni rezultati ovih ispitivanja opisani su u (Lopičić et al., 2017, Lopičić et al., 2016).

Ispitivanje uticaja mehaničkog tretmana na KB-V i KB-C vršena je na najsitnijoj frakciji oba uzorka, prečnika ispod 100 μm, pri čemu je, da bi se sprečila disocijacija funkcionalnih grupa, pH vrednost sve vreme održavana konstantnom (Lopičić et al., 2013). Najsitnija frakcija je izabrana obzirom na najveću specifičnu površinu i sorpciona svojstva koja iz nje proizilaze (Lopičić et al., 2016). Optimizacija radnih parametara izvođenja eksperimenta detaljno je opisana u (Lopičić et al., 2017).



Slika 2. Uticaj tipa modifikacije na kinetiku sorpcije Cu(II)

Odabir odgovarajućeg modela izvršen je na osnovu najviše vrednosti korelacionog koeficijenta (R^2), najniže vrednosti statističkog parametra χ^2 i najmanje razlike između eksperimentalno dobijene vrednosti (q_{exp}) i izračunate vrednosti sorpcionog uklanjanja odgovarajućim modelom (q_m).

Dobijeni rezultati modelovanja kinetike sorpcije prikazani su u Tabeli 1, dok je grafički prikaz zavisnosti stepena uklanjanja od vremena prikazan na Slici 2. Iz Tabele 1 izostavljeni su podaci za KB-V, obzirom da je ovaj uzorak pokazao najslabije sorpcione osobine, što je i detaljno opisano u (Rahman et al., 2006).

Dobijeni rezultati ukazali su da se pseudo-prvi red reakcije ne može koristiti za predviđanje sorpcione kinetike Cu(II) česticama KB usled jako niskih vrednosti korelacionog koeficijenta R^2 i lošeg slaganja vrednosti dobijenih modelom q_m sa eksperimentalno dobijenim vrednostima q_{exp} . Vrednosti R^2 kretale su se za ovaj model od 0,909 (KB-V) do 0,979 (KB-S+N). Takođe je uočeno da se kriva dobijena modelovanjem poklapa sa eksperimentalnim vrednostima samo u inicijalnom periodu sorpcije, gde dolazi do brze sorpcije, što ukazuje na to da je uklanjanje Cu(II) česticama KB složen proces, i da ga nije moguće opisati ovim jednostavnim modelom. Kao što se iz Tabele 1. može uočiti, kinetika uklanjanja Cu(II) mehanički tretiranim uzorkom KB-C pokazuje najbolje slaganje sa Elovich-evim modelom, rezultujući visokim korelacionim koeficijentom, i malim odstupanjem dobijenih vrednosti od eksperimentalnih podataka, ukazujući na heterogenu prirodu površine KB-C i učešće različitih mehanizama sorpcije Cu(II), što je i razumljivo ako se uzme u obzir sastav i struktura ove biomase (Lopičić et al., 2017). Takođe, Elovichev model je pokazao da je vrednost Elovichev-og parametra a koji se odnosi na inicijalni

broj slobodnih aktivnih mesta veći u slučaju KB-S+N u odnosu na KB, i to $3,74E5$ mg/g/min u odnosu na $4,66E4$ mg/g/min, dok je koeficijent b , koji se odnosi na brzinu desorpcije veći u slučaju KB-C, i iznosi $2,417$ g/mg za KB-C dok za KB-S+N iznosi $1,785$ g/mg.

Tabela 2. Kinetički parametri sorpcije Cu(II) česticama KB-C i KB-S+N

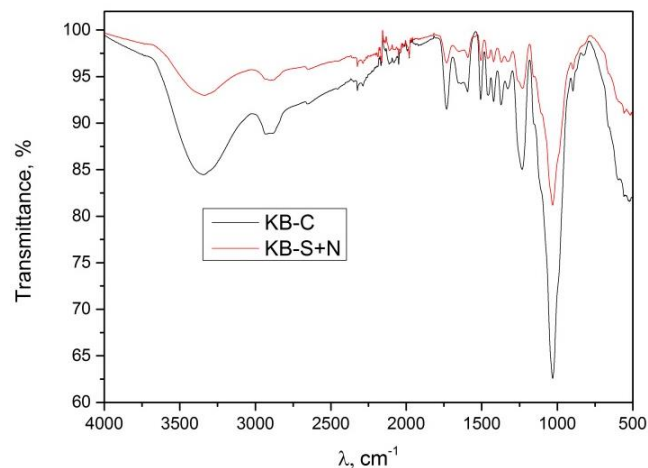
	Parametar	KB-C	KB-S+N
PS-1	q_{exp}	7,070	9,880
	q_m	6,484	9,510
	k_1	0,653	1,122
	R^2	0,949	0,979
	χ^2	0,242	0,203
PS-2	q_m	6,712	9,810
	k_2	0,176	0,226
	h	7,967	21,74
	$t_{1/2}$	0,846	0,451
	R^2	0,982	0,998
Elovich	χ^2	0,089	0,021
	q_m	6,961	10,19
	a	$4,66E4$	$3,74E5$
	b	$2,417$	$1,785$
	R^2	0,998	0,984
	χ^2	0,009	0,167

Kao što se iz Tabele 1. može uočiti, kinetika uklanjanja Cu(II) mehanički tretiranim uzorkom KB-C pokazuje najbolje slaganje sa Elovich-evim modelom, rezultujući visokim korelaconim koeficijentom, i malim odstupanjem dobijenih vrednosti od eksperimentalnih podataka, ukazujući na heterogenu prirodu površine KB-C i učešće različitih mehanizma sorpcije Cu(II), što je i razumljivo ako se uzme u obzir sastav i struktura ove biomase (Lopičić et al., 2017). Takođe, Elovichev model je pokazao da je vrednost Elovichev-og parametra a koji se odnosi na inicijalni broj slobodnih aktivnih mesta veći u slučaju KB-S+N u odnosu na KB, i to $3,74E5$ mg/g/min u odnosu na $4,66E4$ mg/g/min, dok je koeficijent b , koji se odnosi na brzinu desorpcije veći u slučaju KB-C, i iznosi $2,417$ g mg^{-1} za KB-C dok za KB-S+N iznosi $1,785$ g mg^{-1} . Sa druge strane, reakcioni model koji najbolje opisuje kinetiku uklanjanja jona bakra hemijski modifikovanim uzorcima, KB-S+N, je model pseudo-drugog reda, jer su ovim modelom dobijene najviše vrednosti koeficijenta R^2 , najniže vrednosti χ^2 , kao i najbolje slaganje eksperimentalne vrednosti sorpcionog kapaciteta q_{exp} ($9,880$ mg g^{-1}) sa vrednošću dobijene modelom, q_m ($9,810$ mg g^{-1}). Ovi rezultati ukazuju na mogućnost vezivanja jona Cu(II) hemisorpcijom, kroz građenje veza preko valentnih elektrona odnosno razmenu elektrona između sorbenta i sorbata, kompleksiranje ili heliranje (Blázquez et

al., 2014). Međutim, bez obzira na to koji je model primenjen, svi kinetički parametri idu u korist hemijski tretiranoj biomasi: brzina uklanjanja koja je direktno proporcionalna konstanti brzine, viša je za KB-S+N nego za KB-C: k_2 za hemijski modifikovanu KB iznosi $0,226$ g/mg/min, dok za mehanički tretiran uzorak iznosi $0,176$ g/mg/min; inicijalna brzina uklanjanja, h , iznosi $21,74$ mg/g/min za KB-S+N, dok za KB-C iznosi $7,967$ mg/g/min. Takođe, poluvreme dostizanja reakcije, $t_{1/2}$ za KB iznosi $0,846$ min dok je ovo vreme gotovo duplo kraće za uzorak KB-S+N, i iznosi $0,451$ min.

3.3. FT-IR analiza hemijski tretiranog uzorka

FT-IR spektri mehanički tretiranog uzorka KB i hemijski modifikovanih KB najboljih sorpcionih karakteristika (KB-S+N) prikazani su na Slici 3, dok Tabela 2. sadrži najznačajnije pomeraje uočene u ovim spektrima.



Slika 3. FT-IR analize uzorka koštica breskve

Nakon procesa modifikacije došlo je do nestanka izvesnih pikova i pojave novih. Najuočljivije promene nastale hemijskim tretmanom biomase (Slika 3) odnose se na pik koji odgovara građenju vodoničnih veza unutar molekula ili između molekula alkohola, fenola i karbokslnih kiselina u pektinu, celulozi i ligninu, a javlja se na $3344,5$ cm^{-1} . Intenzitet ovog pika je smanjen, a položaj pomeren na $3334,3$ cm^{-1} što ukazuje na značajne promene u strukturi pomenutih komponenti (Iqbalmet et al. 2017). Takođe, pik na talasnoj dužini od 2925 cm^{-1} značajno je pomeren na 2897 cm^{-1} , što ukazuje na promene u simetričnim i asimetričnim vibracijama istezanja C – H veze ugljovodoničnih lanaca (Iqbalmet al., 2017; Wahab et al., 2010).

Nakon hemijske modifikacije smešom kiselina dolazi do pojave novog pika na oko 1640 cm^{-1} koji odgovara vezanoj vodi u celulozi i karbonilnim vibracijama istezanja u karboksilnim grupama hemiceluloze (Iqbalmet al., 2017). Pojava ovog pika ukazuje na smanjenje udela pomenutih polimera, odnosno strukturnu promenu ovih komponenti nakon hemijskog tretmana. Pik na oko 1380 cm^{-1} koji se javlja na spektru mehanički tretirane KB, a koji se vezuje za vibracije savijanja C – H veza, takođe nestaje u hemijski tretiranom uzorku. Takođe, u opsegu talasnih dužina od oko 800 cm^{-1} , uočava se odsustvo pika koji odgovara β glikozidnim vezama prisutnim u celulozi i hemicelulozi. Sve ovo ukazuje na promene u hemijskom sastavu modifikovane KB-S+N koje se najviše odnose na celulozu i hemicelulozu.

Tabela 2. Najznačajnije promene u intenzitetu i položaju pikova na FT-IR spektrima mehanički i hemijski tretiranih uzoraka KB

KB-C KB	KB-S+N	Funkc. grupa
3344,5	3334,3	- O - H
2924,4	2897,0	- C - H
1636,8	-	- C = O
-	1544,2	- C - O
1370,1	-	- C - H
-	1261,2	- C - O
-	1152,0	- C - OC
822,5	-	β glikozidne veze

Pojava novih pikova u hemijski modifikovanoj biomasi označava relativno povećanje udela lignina: pikovi koji se javljaju na oko 1544 cm^{-1} i 1250 cm^{-1} odnosi se na vibracije istezanja fenolnih grupa u lignin (Marković et al., 2015), dok novonastali pik na 1152 cm^{-1} predstavlja asimetrično istezanje mosta C-OC. U opsegu talasnih dužina od 1250 do 1150 cm^{-1} dolazi do porasta relativne koncentracije pikova, što ukazuje na povećanje broja kiseoničnih funkcionalnih grupa sadržanih u fenolima ili etrima. Sa druge strane, nestanak pikova na oko 1600 i 1370 cm^{-1} ukazuje na razaranje mnogih veza unutar aromatičnih i alifatičnih jedinjenja prisutnih u mehanički tretiranim uzorcima KB-C. Slično dejstvo kiselina na lignoceluloznu strukturu materijala uočili su i Martin-Lara i sar. (Martin-Lara et al., 2013) pri

ispitivanju dejstva kiselina (sumporne i azotne) na lignoceluloznu biomasu masline.

4. ZAKLJUČAK

Rezultati ispitivanja uticaja mehaničkog i hemijskog tretmana na kinetiku uklanjanja jona bakra primenom tri reakciona modela ukazali su da postoji znatna razlika u brzini sorpcije u zavisnosti od procesa modifikacije. Primenom nelinearne regresione analize pokazano je da Elovich-ev reakcioni model najbolje opisuje kinetiku sorpcionog procesa za oba mehanički tretirana uzorka, ali da uzorak mleven u ultracentrifugalnom mlinu, KB-C, ima određene prednosti: inicijalna brzina uklanjanja, kao i konstanta brzine, k_2 , znatno su više u odnosu na KB-V, što ukazuje na znatno brže uspostavljanje ravnoteže. Parametri Elovich-eve jednačine, a i b , takođe su potvrdili prisustvo više sorpcionih mesta u uzorku KB-C. Poboljšanje sorpcionih karakteristika dejstvom hemijskih agenasa pokazalo je da modifikacija smešom azotne i sumporne kiseline dovodi do najboljih rezultata. FT-IR analiza hemijski modifikovanog uzorka pokazala je relativno povećanje udela lignina kao i smanjenje sadržaja hemiceluloze.

ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu Prosvete, Nauke i Tehnološkog razvoja na finansijskoj podršci kroz projekat TR 31003.

LITERATURA

- Allouche, F.N., Mameri, N., Guibal, E., 2011. Pb(II) biosorption on *Posidonia oceanica* biomass. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1174–1184. doi: [10.1016/j.cej.2011.02.005](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.005)
- Blázquez, G., Calero, M., Martínez, C., Cotes, M.T., Ronda, A., Martín-Lara, M.Á. (2014). Characterization and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste. *Fuel Processing Technology*, 126, 104–111. doi: [10.1016/j.fuproc.2014.04.020](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.020)
- 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. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616–645. doi: [10.1016/j.jhazmat.2008.06.042](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042)
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465. doi: [10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

- Iqbal, M., Saeed, A., Zafar, S.I. (2009). FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 161–171. doi: [10.1016/j.jhazmat.2008.07.141](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.141)
- Kragović, M. (2014). Uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)- modifikovanog zeolita. Doktorska diserta cija. Fakultet za fizičku hemiju. Univerzitet u Beogradu
- Lagergren, S., Svenska, K., 1898. About the theory of so called adsorption of soluble substances. *Veternskapsakad Handl.* 24, 1–39.
- Lopičić, Z. (2017). Proučavanje sorpcionog i energetskog potencijala *Prunus persica L.*, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Lopičić, Z., Milojković, J., Šošarić, T., Petrović, M., Mihajlović, M., Lačnjevac, Č., Stojanović, M. (2013). Influence of pH value on Cu(II) biosorption by lignocellulose peach shell waste material. *Hemijska Industrija*, 67, 1007–1015. doi: [10.2298/HEMIND121225018L](https://doi.org/10.2298/HEMIND121225018L)
- Lopičić, Z.R., Stojanović, M.D., Kaluđerović Radoičić, T.S., Milojković, J. V., Petrović, M.S., Mihajlović, M.L., Kijevčanin, M.L.J. (2017). Optimization of the process of Cu(II) sorption by mechanically treated *Prunus persica L.* - Contribution to sustainability in food processing industry. *Journal of Cleaner Production*, 156, 95–105. doi: [10.1016/j.jclepro.2017.04.041](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.041)
- Lopičić, Z.R., Stojanović, M.D., Marković, S.B., Milojković, J.V., Mihajlović, M.L., Kaluđerović Radoičić, T.S., Kijevčanin, M.L.J. (2016). Effects of different mechanical treatments on structural changes of lignocellulosic waste biomass and subsequent Cu(II) removal kinetics. *Arabian Journal of Chemistry* doi: [10.1016/j.arabjc.2016.04.005](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.005)
- Low, M.J.D., 1960. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chemical Review*, 60, 267–312. doi: [10.1021/cr60205a003](https://doi.org/10.1021/cr60205a003)
- Marković, S., Stanković, A., Lopičić, Z., Lazarević, S., Stojanović, M., Uskoković, D., (2015). Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 716–724. doi: [10.1016/j.jece.2015.04.002](https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.002)
- Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Pérez, A., Calero, M., 2013. Development and Characterization of Biosorbents To Remove Heavy Metals from Aqueous Solutions by Chemical Treatment of Olive Stone. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 10809–10819. doi: [10.1021/ie401246c](https://doi.org/10.1021/ie401246c)
- Parlayici-Karatas, S., Pehlivan, E. (2012). Removal of hexavalent chromium using modified pistachio shell. *Advances in Environmental Research*, 1, 167–179. doi: [10.12989/aer.2012.1.2.167](https://doi.org/10.12989/aer.2012.1.2.167)
- Rahman, S.H.A., Choudhury, J.P., Ahmad, A.L., 2006. Production of xylose from oil palm empty fruit bunch fiber using sulfuric acid. *Biochemical Engineering Journal*, 30, 97–103. doi: [10.1016/j.bej.2006.02.009](https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.02.009)
- Ravindran, R., Jaiswal, A.K. (2015). A Comprehensive Review on Pre-treatment Strategy for Lignocellulosic Food Industry Waste: Challenges and Opportunities. *Bioresource Technology*, 199, 92–102. doi: [10.1016/j.biortech.2015.07.106](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.106)
- Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., Khosravi, A. (2013). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 294–302. doi: [10.1016/j.jtice.2012.11.001](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.11.001)
- Wahab, M.A., Jellali, S., Jedidi, N., 2010. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresource Technology*, 101, 5070–5075. doi: [10.1016/j.biortech.2010.01.121](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.121)
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2009. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150, 366–373. doi: [10.1016/j.cej.2009.01.014](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014)

Physical and chemical modification of lignocellulosic waste biomass-tool for improving sorption capacity

ABSTRACT

The main constituents of ligno-cellulosic (LC) biomass are lignin, celluloses and hemicelluloses, complex polymers with many functional groups, which can be modified with the purpose to improve the sorption properties of the starting material. This paper presents several physical and chemical modifications applied to LC biomass of peach stones (*Prunus persica* L.), abundant waste from food industry. These stones were firstly mechanically activated in two mill types, and then by different chemicals. Sorption experiments were performed in batch reaction system with stirring. Cu(II) sorption kinetic was tested through three reaction kinetic models: pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich equation. FT-IR analyses of chemically modified samples is also presented and discussed.

Keywords: *peach stones, modification, sorption, kinetics, FT-IR*