

(19) REPUBLIKA SRBIJA

(12) Patentni spis

(11) **63737 B1**



ZAVOD ZA
INTELEKTUALNU SVOJINU
BEOGRAD

(51) Int. Cl.
B01D 15/02 (2006.01)
C02F 3/32 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

(21) Broj prijave: **P-2021/0445**
(22) Datum podnošenja prijave: **09.04.2021.**
(45) Datum objavljivanja patenta: **30.12.2022.**

(73) Nosilac patenta:
**UNIVERZITET U NOVOM SADU,
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD
Bulevar cara Lazara 1
21000 Novi Sad, RS**

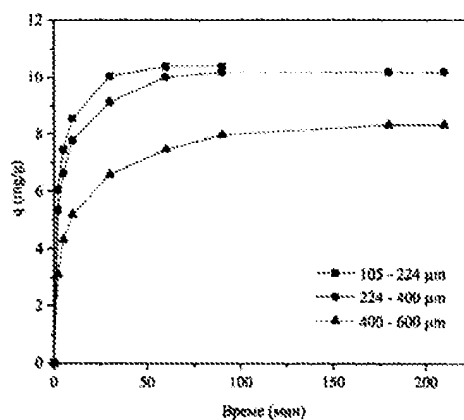
(72) Pronalazači:
**KUKIĆ, Dragana;
VASIĆ, Vesna;
ŠĆIBAN, Marina;
IVANOVSKA, Aleksandra;
KOSTIĆ, Mirjana;
RADOSAVLJEVIĆ, Miloš;
PRODANOVIĆ, Jelena**

(74) Zastupnik:

(54) Naziv: **STABLJKA MALINE KAO BIOSORBENT ZA UKLANJANJE JONA HROMA IZ VODENIH RASTVORA U POSTUPKU ŠARŽNE ADSORPCIJE**

(57) Apstrakt:

Predmet zaštite pronalaska je nova primena otpada iz uzgoja maline, a koji nema drugu namenu, za uklanjanje jona šestovalentnog hroma iz vodenih rastvora postupkom adsorpcije. Prednost primene ovog materijala kao biosorbenta je laka dostupnost u značajnim količinama na području Republike Srbije, a samim tim i niska cena sirovine, te jednostavna primena materijala bez prethodnog tretmana. Na ovaj način se doprinosi kvalitetnijem zbrinjavanju otpada i smanjenju štetnog uticaja na životnu sredinu, kao i podsticanju investiranja u tzv. zelene tehnologije. Kako su pokazali rezultati, vezivanje jona šestovalentnog hroma ispitivanim frakcijama mlevene suve stabljike maline se odvija relativno brzo. Proces se na najmanjoj frakciji završava već nakon 60 minuta, na česticama srednje veličine nakon 90 min, dok je za najveću frakciju za to potrebno 3 sata. Utvrđeno je i da je efikasnost uklanjanja jona hroma vrlo visoka. Frakcijama 105-224 i 224-400 μm postignuto je uklanjanje u opsegu od 96,8 do 85% za početne koncentracije 10-100 mg/l, pri čemu je najveća efikasnost postignuta pri početnoj koncentraciji od 50 mg/l, tj. frakcije 105-224 i 224-400 μm ostvarile su uklanjanje od 96,8 i 95,8%, sledstveno.



RS 63737 B1

Област технике на коју се проналазак односи

Предложени проналазак је из области физичких и хемијских поступака одвајања и то адсорпцијом, а односи се на нову примену пољопривредног отпада из узгоја малине као биосорбента за уклањање јона тешких метала, првенствено шестовалентног хрома, из водених раствора.

Према Међународној класификацији патената (МКП), овај проналазак припада класама VOID 15/02, C02F 3/32 и C02F 1/28.

Технички проблем

Предметним проналаском решавају се проблеми конвенционалних адсорпционих техника уклањања тешких метала из воде, применом стабљике малине, сорте *Willamette (Rubus idaeus var. strigosus)* као биосорбента. Уклањање јона тешких метала из воде применом адсорпције уобичајено се обавља комерцијалним адсорбентима, као што су зеолити, синтетички полимерни адсорбенти, а пре свега активни угаљ. Иако се одликује веома добром ефикасношћу уклањања полутаната из ваздуха и воде, активни угаљ се добија веома скупим поступком активације, а и трошкови његове регенерације и примене на индустријском нивоу су веома високи. Због тога је неопходно пронаћи биосорбенте који су скоро једнако ефикасни, а при том много доступнији, јефтинији и еколошки прихватљиви.

Предности примене биосорбената у односу на конвенционалне адсорбенте за уклањање јона тешких метала су вишеструке: (1) биосорбенти су изузетно јефтини и лако доступни, а могу бити и јон селективни. (2) може се ефикасно примењивати за пречишћавање отпадних вода у којима је концентрација јона тешких метала испод 100 mg/l, (3) висока ефикасност уклањања јона метала, (4) једноставна регенерација биосорбента, итд.

Предметни проналазак примењује суву стабљику малине, која се у великим количинама генерише као отпадна биомаса у процесу производње малине, за

уклањање јона шестовалентног хрома из водених раствора. Висока ефикасност адсорпције метала, ниска цена и доступност великих количина ове отпадне биомасе главне су предности предметног проналаска.

Стање технике

Примена лигноцелулозних материјала као биосорбената за уклањање јона тешких метала из водених раствора се последњих деценија изучава у великој мери као алтернатива примени активног угља. Главне градивне компоненте ових материјала су целулоза, хемицелулозе и лигнин. Ови биополимери садрже велики број хидроксилних, фенолних, алдехидних и карбоксилних група које представљају активна места за везивање јона метала у процесу адсорпције. У литератури се могу наћи бројни подаци који потврђују могућност примене различитог лигноцелулозног отпада за уклањање јона метала из воде (Sud i sar., 2008, *Bioresour. Technol.*, 14: 6017-6027; Abdolali i sar., 2014, *Bioresour. Technol.*, 160: 57-66; Malik i sar., 2017, *Appl. Water Sci.*, 7 (5):2113-2136) укључујући излужене резанце шећерне репе (Pehlivan i sar., 2008, *Bioresour. Technol.*, 99(9): 3520-3527; Reddad i sar., 2002, *Carbohydr. Polym.*, 49(1): 23-31; Castro i sar., 2017, *Sci. Total Environ.*, 598: 856-866), пивски троп (Ferrazi sar., 2015, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12:1591-1602), пшеничне мекиње (Nameni i sar., 2008, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (2): 161-168), клип кукуруза (Muthusamy i Murugan, 2016, *Int. J. Eng. Res. Appl.*, 6(1): 5-10; Buasri i sar., 2012, *APCBEE Procedia*, 3: 60-64), стабљике винове лозе (Fiol i sar., 2003, *Environ. Chem. Lett.*, 1:135-139), конопљу (Morin-Crini i sar., 2019, *Environ. Chem. Lett.*, 17(1): 393-408), јуту (Ivanovska i sar., 2020, *Fiber. Polym.* 21(9): 1992-2002), итд. У патентном проналаску WO 2014/012134 A1 описан је поступак примене коре лубенице, отпада шећерне трске и траве као појединачних биосорбената, али и њихове смеше за уклањање јона тешких метала. Патентни проналазци EP0979143A1 и DE19718452A1 описују поступке добијања биосорбената намењених уклањању тешких метала, и то од различитих врста отпада млинарске индустрије. Патентни проналазак CN102059099B описује поступак добијања биосорбента од поморандине коре и његове модификације у циљу што ефикаснијег везивања јона тешких метала из отпадних вода.

Стабљике малине представљају лигноцелулозни материјал који нема даљу намену, а настаје у великим количинама, што је био мотив да се испита могућност његове примене као биосорбента за уклањање јона хрома из водених раствора. Предметним проналаском се решавају проблеми који се јављају приликом примене конвенционалних поступака за уклањање јона тешких метала из водених раствора (тј. висока цена, недовољна ефикасност или су технички компликовани када је концентрација јона метала мања од 100 mg/l, а постоји могућност настанка токсичног муља при њиховом извођењу), али и проблем чврстог отпада из узгоја малине који се најчешће спаљује. Приликом спаљивања отпада у атмосферу се ослобађају гасовити производи који загађују животну средину, а спирањем са кишом различита штетна једињења се касније могу наћи у земљишту и води. Према концепту циркуларне економије, правилним сакупљањем и поновном употребом поменуте врсте отпада смањује се његова количина, штеди енергија и отпадни материјал се користи као сировина за другу намену.

У доступној литератури нису пронађени подаци о хемијском саставу стабљике малине нити могућности примене предметног проналаска за уклањање јона тешких метала из водених раствора, као ни подаци о адсорпционим карактеристикама овог лигноцелулозног отпада.

Излагање суштине проналаска

Предметни проналазак представља честице млевене суве стабљике малине сорте Willamette, која се у великим количинама у Западној Србији генерише као отпад у процесу производње малине и најчешће спаљује, а која се може применити за уклањање јона шестовалентног хрома из водених раствора биосорпцијом честицама различите величине (фракције величине честица 105-224,224-400 и 400-600 μm) при почетним концентрацијама хрома 10-500 mg/l током различитих периода (2-210 мин).

Новина у вези са предметним проналаском у односу на постојеће стање технике јесте нова примена отпада из узгоја малине, који до сада није имао никакву примену, за уклањање шестовалентног хрома. У доступној литератури нису пронађени подаци о потенцијалној примени овог отпада у било какве сврхе, нити

су пронађени подаци о хемијском саставу стабљике малине, као ни њеним адсорпционим карактеристикама.

Предности примене стабљике малине као биосорбента за уклањање шестовалентног хрома из водених раствора према предметном проналаску у односу на друге лигноцелулозне биосорбенте као што су клип кукуруза (Umesh i sar., 2007, J. Hazard. Mater., 140:60-68), стабљика сунцокрета (Jaina i sar., 2009, J. Hazard. Mater., 162: 365-372), стабљике памука (Razek, 2015, OSR-JAC, 8(4): 36-41), стабљике дувана (Haroon i sar., 2017, Pol. J. Chem. Technol., 19(2): 6-15), су:

- већи адсорпциони капацитет,
- бржа адсорпција,
- примена отпадног материјала као биосорбента без претходне модификације,
- доступност у великим количинама на подручју Републике Србије,
- примена отпадног материјала који нема другу примену чиме се повећава исплативост узгоја малине и врши збрињавање чврстог отпада,
- стварање нових пословних могућности.

Кратак опис слика нацрта

На слици 1 приказан је попречни пресек суве стабљике малине.

На Слици 2 приказани су ATR-FTIR спектри различитих фракција млевене суве стабљике малине.

Слика 3 приказује дифрактограме и индекс кристалности (CrI) различитих фракција млевене суве стабљике малине.

Слика 4 приказује утицај времена контакта на капацитет адсорпције (mg/g) различитих фракција суве стабљике малине за јоне шестовалентног хрома (експериментални услови: собна температура, рН 2, доза биосорбента 5 g/l при почетној концентрацији $C_0 = 50 \text{ mg/l}$).

Слика 5 приказује зависност капацитета адсорпције (q , mg/g) различитих фракција честица млевене суве стабљике малине од почетне концентрације јона у раствору (експериментални услови: собна температура, рН 2, доза биосорбента 5 g/l, време контакта 60 и 90 минута за честице величина 105-224 μm и 224-400 μm , следствено).

Слика 6 приказује ефикасност (%) уклањања јона шестовалентног хрома у зависности од њихове почетне концентрације (експериментални услови: собна температура, рН 2, доза биосорбента 5 g/l време контакта 60 и 90 минута за честице величина 105-224 μm и 224-400 μm , следствено).

Детаљан опис проналаска

Предметни проналазак представља честице млевене суве стабљике малине сорте Willamette, која у великим количинама настаје као отпад у узгоју малине, нема даљу примену и најчешће се спаљује, а која се може применити за уклањање јона шестовалентног хрома из водених раствора биосорпцијом.

Честице млевене суве стабљике малине као биосорбент окарактерисане су одређивањем хемијског састава (метода Soutar-а и Bryden-а (Gamer, 1967, Fibres. In: Textile Laboratory Manual, vol.5, Heywood Books, London, 52-113), специфичне површине, расподеле величина пора и средњег пречника пора (метода нискотемпературне физичке адсорпције N_2 на $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (Micrometrics, ASAP 2000, USA)), садржаја карбоксилних и алдехидних група (Са-ацетатне методе (Praskalo i sar., 2009, Carbohydr. Polym., 77(4): 791-798)), садржаја воде (гравиметријска метода (Sartorius - Infrared Moisture Analyzer MA35)), као и хемије површине (инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (Shimadzu IRAffinity-1, ATR-FTIR)) и индекса кристалности (рендгено-структурном анализом (Rigaku Ultima IV, XRD)) различитих фракција, а адсорпционе карактеристике испитивањем утицаја времена и концентрације јона хрома на адсорпциони капацитет предметног проналаска.

Припрема биосорбента

Стабљике малине сакупљене су на засаду малине у Западној Србији и осушене на ваздуху. Пре примене, уситњене су до величине $\sim 0.5\text{ cm}$ и самлевене на лабораторијском млину (Miag Braunschweig DOXY 71b/4), а затим просејане кроз сет сита (BUHLER MLU - 300) како би се издвојиле фракције величине 105-224, 224-400 и 400-600 μm које су примењиване као биосорбент.

*Карактеризација биосорбента**Хемијски састав*

За одређивање хемијског састава предметног проналаска коришћена је модификована метода Soutar-a и Bryden-a (Gamer, 1967, Fibres. In: Textile Laboratory Manual, vol.5, Heywood Books, London, 52-113). Овај поступак се заснива на сукцесивном уклањању једне по једне нецелулозне компоненте: компоненте растворљиве у води (екстракцијом са кључалом дестилованом водом у трајању 30 минута), масти и воскови (екстракцијом са дихлорометана (CH_2Cl_2) у трајању од 4 сата током које се врши 6 рефлукса растварача кроз Soxhlet апаратуру), пектини (обработом са 1% амонијум-оксалатом ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) на температури кључања; рефлукс у трајању од 1 сата), лигнин (обработом са 0,7% раствором натријум-хлорита (NaClO_2) на температури кључања; рефлукс у трајању од 2 сата при рН 4,0, затим се испира дестилованом водом, затим са 2% NaHSO_3 и поново дестилованом водом; остатак након уклањања лигнина представља холоцелулозу) и хемицелулозе (3 g холоцелулозе се третира са 35 ml 17,5% раствором NaOH у току 10 минута на собној температури, затим се додаје још 40 ml овог раствора и третира још 35 минута, након чега се испира дестилованом водом, а затим неутрализује са 10% CH_3COOH ; након неутрализације врши се испирање дестилованом водом, затим 0,5% NaHCO_3 и поново дестилованом водом). Након сукцесивног уклањања нецелулозних компонената, као чврсти остатак заостаје α -целулоза.

Због различитих физичко-хемијских карактеристика појединих делова стабљике малине (спољашњег дрвенастог дела и сунђерасте сржи) млевење и просејавање може довести до издвајања фракција другачијег односа компоненти. Због тога је садржај тих компоненти одређен у свакој фракцији. Резултати су приказани у табели 1.

Табела 1. Хемијски састав различитих фракција млене суве стабљике малине

Величина фракције (μm)	Компоненте растворљиве у води (%)	Масти и воскови (%)	Пектин (%)	Лигнин (%)	Хемицелулозе (%)	α -целулоза (%)
400-600	11,2 \pm 0,26	1,47 \pm 0,87	6,22 \pm 0,88	32,00 \pm 2,54	23,38 \pm 1,25	25,73 \pm 0,63
224-400	11,34 \pm 0,54	2,68 \pm 0,63	4,50 \pm 1,67	33,13 \pm 1,92	25,06 \pm 0,33	23,29 \pm 1,70
105-224	10,89 \pm 0,69	3,06 \pm 0,24	4,50 \pm 1,86	34,23 \pm 1,19	26,43 \pm 0,06	20,89 \pm 1,87

Са смањењем величине честица суве стабљике малине долази до незнатног повећања садржаја лигнина и хемицелулозе, док се садржај а-целулозе смањује. Мале разлике у хемијском саставу појединих фракција су последица неравномерне расподеле структурних компоненти у стабљици малине, као и различитог понашања појединих делова стабљике при млевењу и просејавању. Наиме, спољашњи дрвенасти део садржи лигнин, који даје чврстину стабљици, док унутрашњи меки део, узимајући у обзир његову боју (Слика 1), вероватно не садржи лигнин и уситњавањем даје финије честице.

Неки лигноцелулозни материјали, попут отпада од шећерне трске и клипа кукуруза, имају већи садржај хемицелулоза (26-32% и 35-45%, следствено) и целулозе (32- 44 и 35-45, следствено), а нижи садржај лигнина (19-24% и 5-15%, следствено) (Abdolali i sar., 2014, Bioresour. Technol., 160: 57-66). Стабљике винове лозе и влакна јуте садрже просечно око 21% хемицелулозе, док влакна конопље имају знатно нижи садржај, и он просечно износи 9-14% (Prozil i sar., 2012, Ind. Crop. Prod., 35(1): 178-184; Ivanovska i sar., 2020, Cellulose, 27: 8485-8502; Morin-Crini i sar., 2018, Green Adsorbents for Pollutant Removal, Springer Nature Switzerland, 1-34).

Специфична површина, расподела величина пора и средњи пречник пора

Специфична површина испитиваних биосорбената, расподела величина пора и средњи пречник пора су одређени применом нискотемпературне физичке адсорпције N₂ на -196 °C (Micrometrics, ASAP 2000, USA). Специфична површина биосорбента је израчуната применом БЕТ једначине адсорпционе изотерме. Расподела величине пора је израчуната помоћу Barret - Joурег - Halenda (ВЈН) једначине.

Специфичне површине, за фракције 105-224, 224-400 и 400-600 µm, одређене БЕТ једначином су прилично мале (1,52; 1,02 и 1,61 m²/g, редом) и приближних вредности, али у опсегу површина других испитиваних биосорбената као што су пиринчана слама, пиринчане мекиње и љуска кокосовог ораха (1,21; 0,12; 0,52 m²/g, редом) (Singha i Das, 2012, Environ. Sci. Pollut. Res., 19:2212-2226). Расподела величина пора испитиваних фракција показала је мултимодалну расподелу пора. Најмања и највећа фракција имају мали број мезопора у широком опсегу (2-15 nm), а најзаступљеније су поре са средњим пречником од 45 nm за најмању, и 55 nm за

највећу фракцију. Фракција са величином честица од 224-400 μm има мезопоре у опсегу од 15-70 nm са средњим пречником од 35 nm и мали број мезопора пречника 11 nm

FTIR спектроскопија

У циљу одређивања хемије површине испитиваних узорака, тј. врсте функционалних група присутних на површини различитих фракција суве стабљике малине коришћена је инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). Трансмисиони спектри добијени су употребом IR спектрометра (Shimadzu IRAffinity-1, FT-IR), опремљеним додатком за пригушену тоталну рефлексију (ATR) са кристалом дијамант/ZnSe. Сви спектри су снимљени у спектралном опсегу 4000 - 600 cm^{-1} , при резолуцији од 2 cm^{-1} и режиму скенирања 20. За сваки појединачни узорак снимљен је спектар на три различита места ради добијања средњих вредности. Пре мерења узорци су преко ноћи сушени у сушници на 40 °C и чувани у ексикатору. Резултати анализе приказани су на слици 2.

ATR-FTIR спектри испитиваних фракција суве стабљике малине садрже траке које су карактеристичне за њихове три главне компоненте: а-целулозу, хемицелулозе и лигнин. Широка трака која се јавља у области 3650-3000 cm^{-1} је карактеристична за апсорпцију хидроксилних група присутних у целулози, пектину и лигнину (Wahab i sar., 2010, Bioresour. Technol., 101(14): 5070-5075, Zhang et al., 2019, ACS Sustainable Chem. Eng., 7:10452-10459). Траке које се јављају на 2919 и 2850 cm^{-1} приписују се асиметричном истезању -CH групе из метил и метиленске групе које се налазе у структури а-целулозе, хемицелулоза и лигнина (Li i sar., 2014, Carbohydr. Polym., 102: 136-143). Највећи интензитет трака на 1732 и 1245 cm^{-1} које се односе на истежуће вибрације C=O везе, присутне у карбоксилним и естарским групама хемицелулоза (Ivanovska i sar., 2020, Cellulose, 27: 8485-8502), запажен је код најмање фракције (105-224 μm), која има мало већи садржај хемицелулоза у односу на друге две фракције (Табела 1). Трака на 1503 cm^{-1} се може приписати C=C вибрацији ароматичног прстена фенилпропанске групе лигнина (Wu i sar., 2020, ACS Omega, 5:1782-1788), док трака на 1422 cm^{-1} одговара скелетној вибрацији ароматичног прстена и истежућој C-O вибрацији лигнина (Xu i sar., 2018, Int. J. Biol. Macromol., 115: 846-852). Трака на 1320 cm^{-1} потиче од вибрација CH₂

група у молекулима целулозе и хемицелулозе (Xu i sar., 2018, Int. J. Biol. Macromol., 115: 846-852). Трака на 899 cm^{-1} приписује се вибрацији Р-гликозидног прстена у целулози (Xu i sar., 2018, Int. J. Biol. Macromol., 115: 846-852). Неопходно је напоменути да се у спектрима свих испитиваних фракција јављају траке које су карактеристичне за молекул целулозе, као што су траке на 1157 cm^{-1} (Gupta et al., 2015, Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials, 168:219-231) и 1115 cm^{-1} (Ozgen? et al., 2017, Spectrochim ACTA, 171:395-400). Поред њих, на 1030 cm^{-1} се јавља трака која се приписује истезању С-О везе (Schulz and Baranska, 2007, Vib. Spectrosc., 43:13-25). Адсорбована вода узрокује појаву широке траке на 1645 cm^{-1} .

Садржај карбоксилних и алдехидних група

Карбоксилне групе (првенствено присутне у хемицелулозама, пектинима и лигнину), као и алдехидне групе (присутне у лигнину) имају способност везивања јона тешких метала из водених раствора (Kostić i sar., 2018, Waste Hemp (Cannabis sativa) Fibers as a Biosorbent and a Precursor for Biocarbon Sorbents: Influence of their Chemical Composition on Pb(II) Removal in "Chemistry of lignocellulosic: Current Trends", 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 3-21). Стога је у испитиваном биосорбенту одређен садржај карбоксилних и алдехидних група.

Одређивање садржаја карбоксилних група

Одређивање садржаја карбоксилних (COOH) група је урађено коришћењем Са-ацетатне методе (Praskalo i sar., 2009, Carbohydr. Polym., 77(4):791-798). 0,5 грама сваке фракције млевене суве стабљике малине третирано је са 100 ml 0,01 M HCl у трајању од једног сата, а затим испрано дестилованом водом. Након тога, узорци се потапају у 50 ml дестиловане воде и 30 ml 0,25 M (CH₃COO)₂Ca и остају у раствору два сата уз интензивно мешање. Од укупних 80 ml узима се по 30 ml за титрацију са 0,01 M NaOH, уз фенолфталеин као индикатор. Садржај карбоксилних група израчунат је на следећи начин:

$$COOH = \frac{80}{30} \cdot 0,01\text{ M} - \frac{V(NaOH)}{g} \text{ mmol} \quad (\text{-----биосорбента})$$

где је 0,01 М моларитет NaOH, V (NaOH) је запремина (ml) раствора NaOH утрошена за титрацију, m је маса апсолутно сувог узорка (g).

Одређивање садржаја алдехидних група

Одређивање садржаја алдехидних (CHO) група је урађено по методи Паркса и Хеберта (Parks i Hebert, 1972, Tappi Journal, 55:1510-1514) превођењем алдехидних група у карбоксилне. По 1 грам сваке фракције је додат у смешу која се састоји од 0,905 g NaClO₂, 10 ml 5 М раствора CH₃COOH и 50 ml дестиловане воде. Узорци стоје у дрмалици у трајању од 48 сати на собној температури, а потом се испирају дестилованом водом и ацетоном и суше на ваздуху до константне масе. Даље се примењује Са-ацетатна метода за одређивање садржаја COOH група. Од овако добијених вредности, који представљају садржај карбоксилних група насталих превођењем свих алдехидних у карбоксилне групе, одузима се садржај карбоксилних група присутних у узорку пре оксидације са NaClO₂ у циљу добијања садржаја алдехидних група. Резултати су приказани у табели 2.

Табела 2. Садржај карбоксилних и алдехидних група у различитим фракцијама мленене суве стабљике малине

Величина фракције (µm)	COOH (mmol/g)	CHO (mmol/g)	COOH+CHO (mmol/g)
400 - 600	0,671	0,251	0,922
224 - 400	0,772	0,335	1,107
105 - 224	0,870	0,317	1,187

На основу резултата приказаних у табели 2 очигледно је да величина честица мленене суве стабљике малине утиче на доступност и садржај карбоксилних и алдехидних група у узорцима. Садржај карбоксилних група се повећава са смањењем величине честица, што је у складу са благим порастом садржаја хемицелулозе и лигнина у фракцијама са мањим пречником честица (Табела 1). Укупни садржај карбоксилних и алдехидних група је највећи у најмањој фракцији, а најмањи у највећој фракцији.

Рендгено-структурна анализа (XRD)

Рендгено-структурна анализа различитих фракција млевене суве стабљике малине је изведена на дифрактометру (RigakuUltima IV) у Bragg - Brentano геометрији употребом $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154178 \text{ nm}$) зрачења. Мерење је вршено у опсегу 2θ од 10° до 30° са кораком од $0,05^\circ$ и брзином 2° min^{-1} . На добијеним дифракционим спектрима урађена је деконволуција употребом Gaussian-ове и Lorentz-ове расподеле, на основу којих је одређен удео целулозе I и аморфних области. Фитовање дифракционих спектра и одређивање површине пикова је урађено употребом комерцијалног софтвера Peakfit v4.12. Као резултат рендгено-структурне анализе добијају се подаци о индексу кристалности (Crl) који је израчунат из односа површине пикова који потичу од кристалних области и укупне површине.

Међу различитим компонентама млевене суве стабљике малине, хемицелулозе и лигнин су аморфни, док су целулозни ланци распоређени у уређеним-кристалним и мање уређеним, аморфним областима. Према томе, дифрактограми млевене суве стабљике малине су комбинација аморфног хала и оштрих пикова који потичу од кристалних области. Карактеристични пикови целулозе I се налазе на 2θ око $14,7^\circ$; $16,8^\circ$; $22,7^\circ$ (где је интензитет пикова максималан) и одговарају рефлексiji кристалографских равни (1-01), (110) и (200) (French, 2014, Cellulose, 21(2): 885-896.), респективно (Слика 3). Пик на 2θ око 18° (где је интензитет пика минималан) одговара дифракцији аморфних области (Garvez i sar., 2005, Macromol. Chem. Phys., 206(15): 1568-1575).

Индекс кристалности за највећу фракцију (400-600 μm) износи 0,771 (Слика 3). Са смањењем величина честица долази до умереног опадања индекса кристалности (0,708 и 0,660 за фракције 224-400 и 105-224 μm , респективно), што се може објаснити већим укупним садржајем аморфних компоненти (тј. хемицелулоза и лигнина) и мањим садржајем α -целулозе (Табела 1).

Испитивање адсорпционих карактеристика биосорбента за уклањање јона шестовалентног хрома из водених раствора

У циљу утврђивања адсорпционих карактеристика и капацитета честица млевене суве стабљике малине за везивање јона шестовалентног хрома, изведена су испитивања утицаја времена трајања адсорпције (кинетика) и почетне концентрације јона хрома (адсорпционе изотерме). У те сврхе, за припрему раствора јона хрома, коришћена је со $K_2Cr_2O_7$, која је растворана у деминерализованој води до одговарајуће концентрације јона хрома (10,20, 50,100, 200 300, 400 и 500 mg/l). рН раствора подешаван је на 2 додатком концентроване азотне киселине.

Приликом испитивања утицаја времена на процес адсорпције варирано је време контакта биосорбента, у количини од 5 g/l, и раствора хрома(VI) почетне концентрације око 50 mg/l. Различите фракције биосорбента (105-224, 224-400 и 400-600 μm) довођене су у контакт са раствором јона хрома током различитих временских интервала (2—210 минута) уз континуално мешање на лабораторијској мешалици (IKA 260 KS) на собној температури. Након истека датог временског интервала, биосорбент је одвајан од раствора хрома филтрацијом кроз груби филтер папир. У почетном раствору и филтратима, одређивана је концентрација јона хрома оксидо-редукционом титрацијом (Ride (Ed.), 2006, Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, USA, CRC Press).

Маса адсорбата везана по јединици масе биосорбента израчуната је према једначини:

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{C_0 - C}{m}$$

где је C_0 (mg/l) почетна концентрација јона шестовалентног хрома, C (mg/l) концентрација јона хрома након адсорпције, а m (g) маса биосорбента по литри раствора.

На исти начин испитан је и утицај почетне концентрације јона хрома на процес адсорпције варирањем концентрације јона од 10 до 500 mg/l. Време трајања адсорпције износило је 60 и 90 мин за фракције 105-224 и 224-400 μm , следствено.

Један од најважнијих параметара за економичну практичну примену адсорбента је време потребно да се достигне равнотежа у систему, тј. да се процес адсорпције заврши. Утицај времена контакта на ефикасност уклањања јона шестовалентног хрома из воденог раствора, различитим фракцијама предметног проналсака приказан је на слици 4.

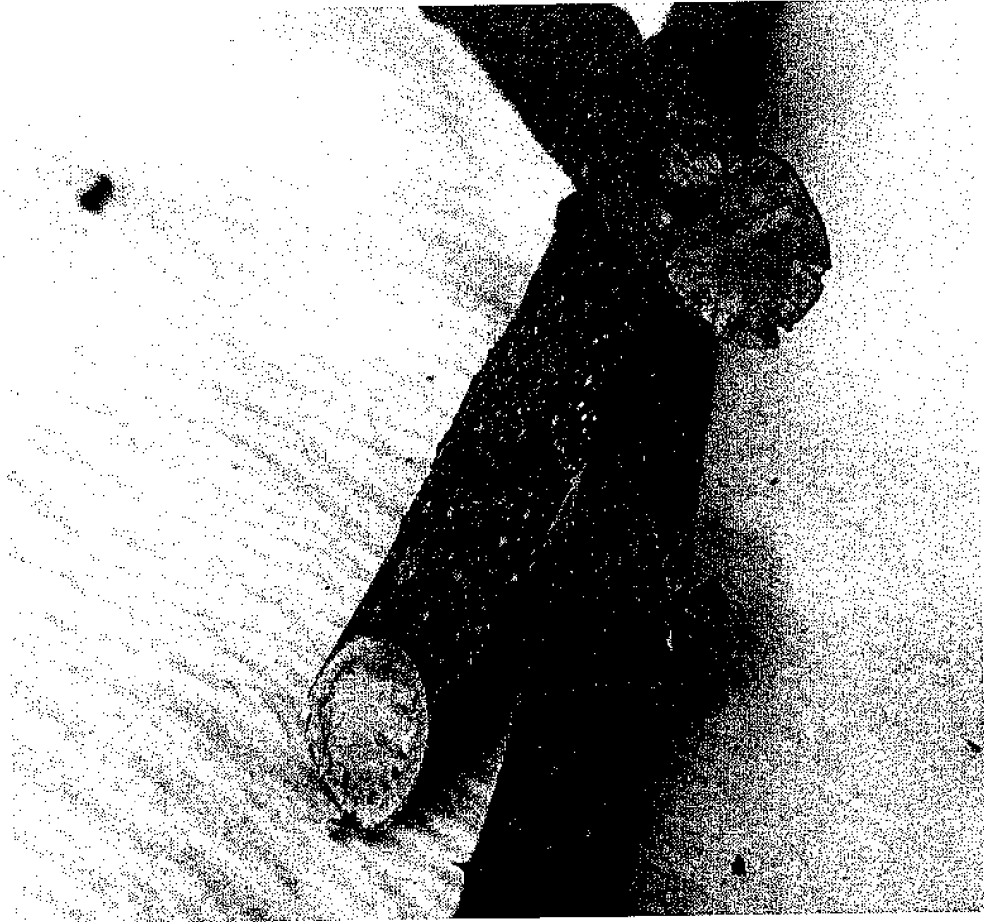
Везивање јона хрома се одвија брзо у току првих 30 минута за две мање фракције, док је адсорпција на највећој фракцији нешто спорија и са нижим капацитетом. Такође, равнотежа адсорпције на најмањој фракцији је постигнута након 60 минута, на честицама средње величине након 90 мин, док је за највећу фракцију било потребно чак 3 сата. Бржа адсорпција на мањим фракцијама је последица већег укупног садржаја карбоксилних и алдехидних група (тј. активних места за везивање јона шестовалентног хрома), и мањег индекса кристалности (тј. већег удела аморфних области), па самим тим и веће доступности функционалних група (па је већи и капацитет адсорпције), док се процес спорије одвија на већим честицама због већег дифузионог отпора. Сличне резултате објавили су Нагооп и сарадници (Nagoop i sar., 2017, Pol. J. Chem. Technol., 19(2): 6-15), где је током адсорпције јона шестовалентног хрома (почетне концентрације 50 mg/l и честица величине 420 μm) на стабљикама белог кедре равнотежа такође постигнута након 3 сата.

На слици 5 приказана је зависност адсорпционог капацитета две различите фракције честица предметног проналаска од почетне концентрације јона шестовалентног хрома на собној температури за већ поменута времена контакта раствора и биосорбента. Капацитет мање фракције (105-224 μm) је за почетне концентрације 50-400 mg/l већи у односу на капацитет веће фракције (224-400 μm), док је за највишу примењену концентрацију (500 mg/l) једнак. Наиме, при високим концентрацијама јона преостале слободне групе на мањој фракцији могу бити теже доступне услед стерних сметњи, што може резултовати мањим капацитетом од очекиваног.

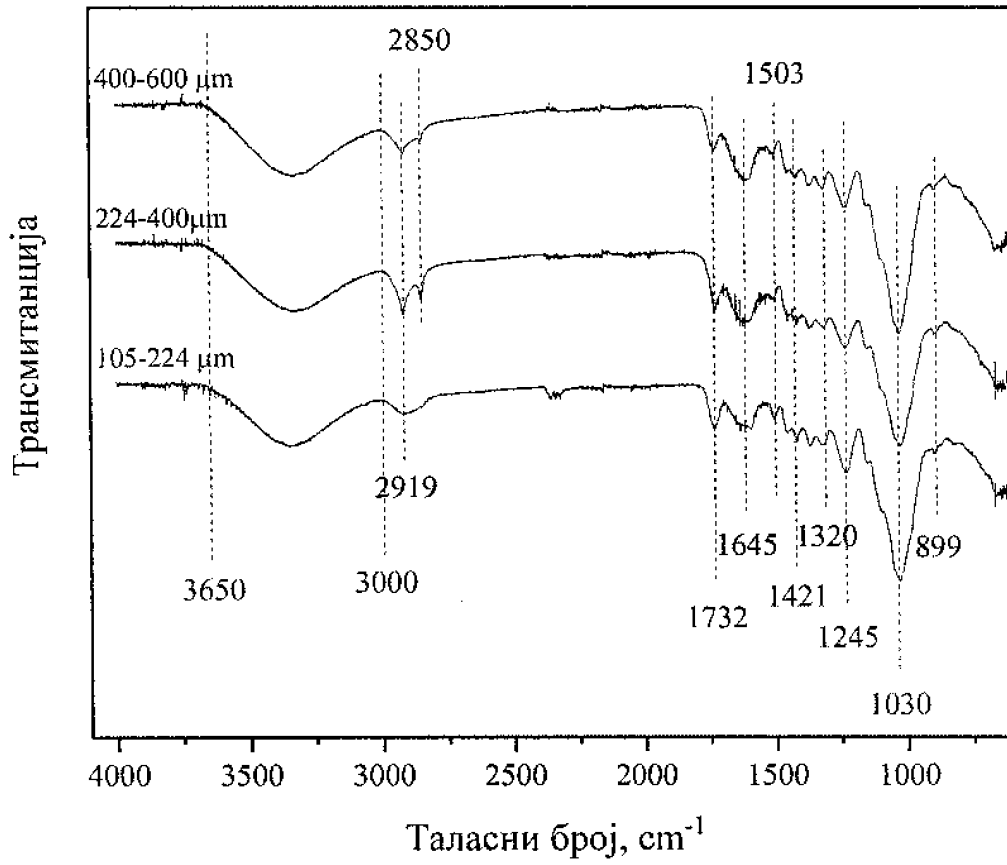
На слици 6 приказана је ефикасност уклањања јона хрома за различите почетне концентрације. Фракцијама 105-224 и 224-400 μm постигнуто је уклањање у опсегу од 85,0 до 96,8% за почетне концентрације 10-100 mg/l. Највећа ефикасност постигнута је при почетној концентрацији од 50 mg/l и износила је 96,8 и 95,8%, за фракције 105-224 и 224-400, следствено.

Патентни захтеви

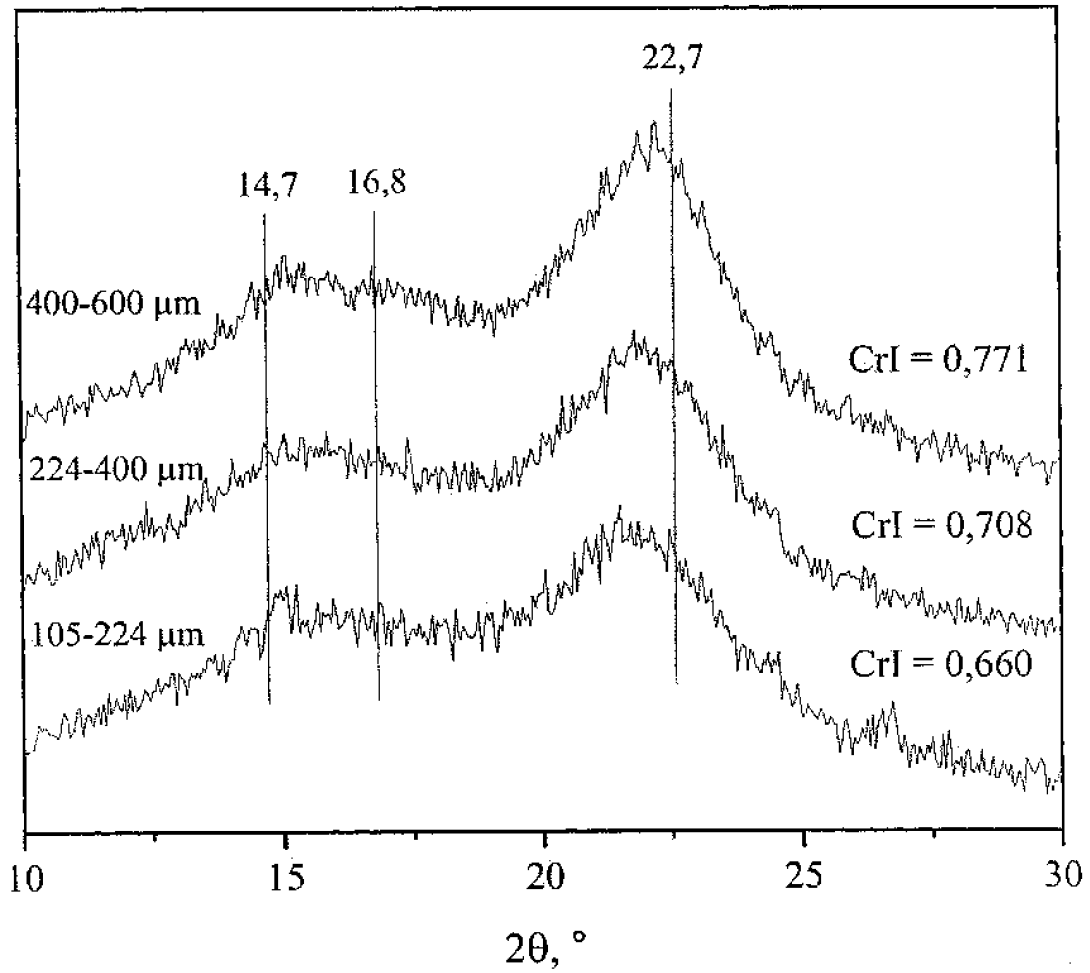
1. Поступак уклањања јона шестовалентног хрома из водених раствора честицама млевене суве стабљике малине Wilamette, где су честице млевене суве стабљике малине величина 105-224, 224-400 или 400-600 μm мешане са раствором хрома на собној температури у циљу адсорпције јона шестовалентног хрома.
2. Поступак према патентном захтеву 1, **назначен тиме** што је адсорпција јона шестовалентног хрома честицама млевене суве стабљике малине вршена при рН 2.
3. Поступак према патентним захтевима 1 и 2, **назначен тиме** што је адсорпција јона шестовалентног хрома честицама млевене суве стабљике малине вршена при почетним концентрацијама јона хрома 10 - 500 mg/l.
4. Поступак према патентним захтевима 1, 2 и 3, **назначен тиме** што је адсорпција јона шестовалентног хрома вршена честицама млевене суве стабљике малине осушене на ваздуху.
5. Поступак према патентним захтевима 1, 2, 3 и 4, **назначен тиме** што примењена количина честица млевене суве стабљике малине величина 105-224,224-400 или 400-600 μm износи 5 g/l.



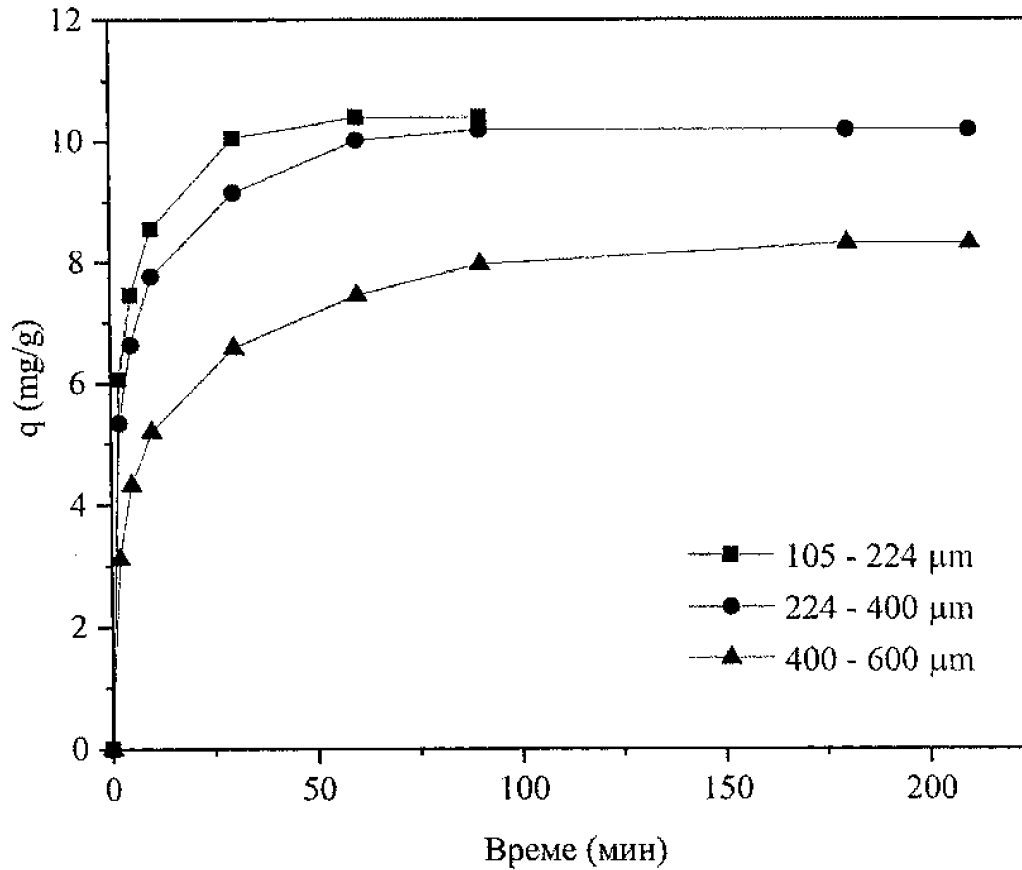
Слика 1. Попречни пресек суве стабљике малине



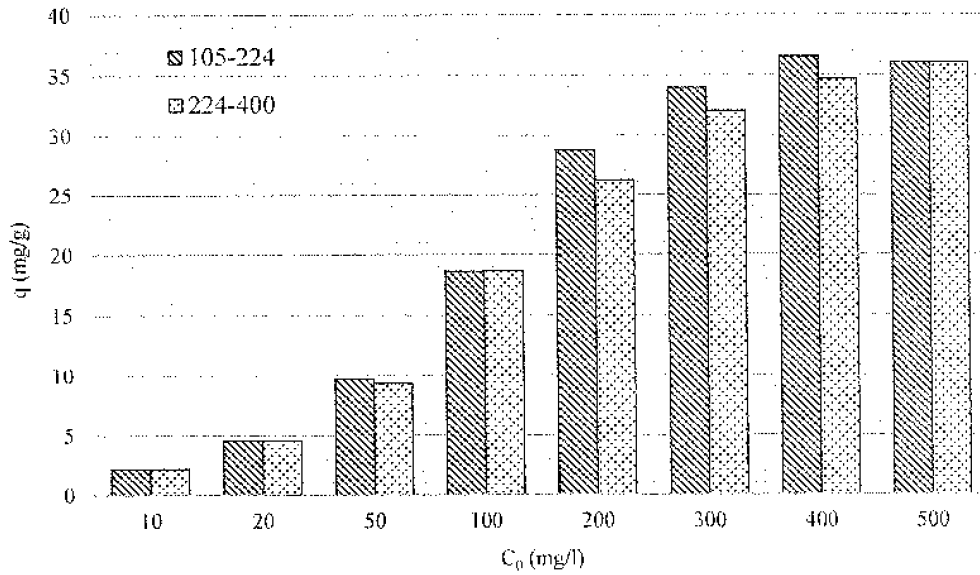
Слика 2. ATR-FTIR спектри различитих фракција млевене суве стабљике малине



Слика 3. Дифрактограми и индекс кристалности (CrI) различитих фракција млевене суве стабљике малине



Слика 4. Утицај времена контакта на капацитет адсорпције (q , mg/g) различитих фракција суве стабљике малине за јоне шестовалентог хрома (експериментални услови: собна температура, $C_0 = 50$ mg/l, pH 2, доза биосорбента 5 g/l)



Слика 5. Зависност капацитета адсорпције (q , mg/g) различитих фракција честица млене суве стабљике малине од почетне концентрације јона у раствору (експериментални услови: собна температура, рН 2, доза биосорбента 5 g/l, време контакта 60 и 90 минута за 105-224 μm и 224-400 μm , следствено)