

Milan Milivojević\*, Biljana Pejić, Marija Vukčević,  
Mirjana Kostić

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet,  
Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:66.067.8.081.3:546.47.815

doi: 10.5937/ZasMat1801069M



Zastita Materijala 59 (1)  
67 - 76 (2018)

## Novi biosorbent na bazi vlakna konoplje (*Cannabis sativa*) i Ca-alginata za uklanjanje jona olova i cinka

### IZVOD

U ovom radu ispitana je mogućnost primene novog biosorbenta, na bazi kratkih hemijski modifikovanih vlakana konoplje impregniranih alginatnim gelom, za adsorpciju jona olova(II) i cinka(II). Biosorbent na bazi alginata i alkalno tretiranih vlakana konoplje okarakterisan je sa aspekta strukture i morfologije primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i prirode funkcionalnih grupa korišćenjem infracrvene spektroskopije sa Furijeovim transformacijama (FT-IR). Adsorpcione karakteristike ovog kompozita, ispitivane su praćenjem kinetike adsorpcije jona olova i cinka, i upoređene su sa adsorpcionim karakteristikama alkalno tretiranih vlakana konoplje. Podaci dobijeni tokom adsorpcije, testirani su korišćenjem Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda, kao i modela intračestične difuzije. Slaganje modelnih i eksperimentalnih podataka pokazuje da adsorpcioni proces prati kinetiku pseudo-drugog reda, što upućuje na zaključak da tokom adsorpcije jona olova i cinka na površini ispitivanih uzoraka konoplje i kompozita alginat-konoplja, prevladava mehanizam hemisorpcije. Ova zapažanja su potvrđena i rezultatima FT-IR analize, koji pokazuju da se joni teških metala vezuju na karboksilnim, i delimično hidrosilnim grupama prisutnim na površini ispitivanog biokompozita. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da se novi biosorbent može uspešno koristiti, kao jeftin i efikasan adsorbent za uklanjanje jona teških metala iz vode.

**Ključne reči:** adsorpcija, alginat, vlakna konoplje, biokompozit, Pb(II), Zn(II).

### 1. UVOD

Zagađenje vodenih tokova teškim metalima je jedan od najakutnijih ekoloških problema današnjice. Obzirom na to da teški metali nisu biorazgradivi, oni se akumuliraju u životnoj sredini i na taj način ulaze u lanac ishrane ljudi i životinja, pa kao veoma toksične materije, izazivaju niz opasnih i često neizlečivih bolesti kod ljudi, kao što su: kancer, bubrežna disfunkcija, kožne bolesti, oštećenje vida i razne psihosomatske bolesti. [1-4].

Iz tog razloga, istraživači godinama u nazad razvijaju nove i usavršavaju postojeće tehnike za prečišćavanje otpadnih voda od ovih zagađujućih materija [5,6]. Poslednjih decenija, kao jednostavna i veoma jeftina metoda, koja je uz to visokoefikasna i pri niskim koncentracijama jona, sve više se ispituje i koristi biosorpcija [7]. Biosorbenti predstavljaju

živu ili mrtvu biomasu, koja poseduje funkcionalne grupe ili hemijski aktivna mesta za vezivanje metalnih jona [8]. Obzirom na to, da se adsorpcija uglavnom odvija na površini adsorbenta, jedan od glavnih preduslova za korišćenje biomaterijala kao adsorbenta je razvijena specifična površina [9]. Kada je biosorbent u obliku veoma sitnih čestica, može doći do problema vezanih za manipulaciju i uklanjanje biosorbenta iz rastvora posle adsorpcije [1]. Ovaj problem se može rešiti imobilizacijom čestica biosorbenta na mehanički stabilan materijal, pri čemu je veoma značajno da i sam nosač za imobilizaciju bude dobar adsorbent.

Među biosorbente sa najvećim potencijalom za primenu u uklanjanju jona teških metala spadaju biopolimeri od kojih se najviše koriste otpadni lignocelulozni materijali, alginat, hitin, hitozan, karagenan i dr. [1]. Pored toga što spadaju u grupu najbolje helirajućih jonoizmenjivačkih sorbenata [4], ovim materijalima se daje prednost u poređenju sa monofunkcionalnim jonoizmenjivačkim smolama, jer u svojoj trodimenzionalnoj strukturi imaju veliki broj različitih funkcionalnih grupa (karboksilne, hidro-

\*Autor za korespondenciju: Milan Milivojević

E-mail: mmilan@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 24. 10. 2017.

Rad prihvaćen: 10. 11. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

ksilne, fenolne, amidne, amino, karbonilne i dr.) [10] koje predstavljaju aktivna mesta za vezivanje metalnih jona [11]. Uz to, njihova cena je i do deset puta niža od cene jonoizmenjivačkih smola i drugih komercijalnih sorbenata, a njihov radni vek je tek neznatno kraći [5,12].

Kratka i zamršena vlakna konoplje, koja se dobijaju kao otpad u tekstilnoj industriji, predstavljaju jeftin lignocelulozni biosorbent za efikasno uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora. Vlakna konoplje imaju izuzetno kompleksnu strukturu i heterogen hemijski sastav, u koji ulaze celuloza, hemiceluloze i lignin, dok su pektin, masti i voskovi u nešto manjoj meri zastupljeni u njihovoj strukturi. Joni teških metala se pre svega vezuju za karbonsilne (u hemicelulozi, ligninu i pektinu) i fenolne grupe (u ligninu, mastima i voskovima), a u nešto manjoj meri, dolazi i do njihovog vezivanja na hidroksilnim (iz celuloze, hemiceluloze, lignina, pektina i voskova i masti), i karbonilnim (iz lignina) grupama [13]. Sadržaj i položaj pojedinih komponenti hemijskog sastava, pre svega celuloze, hemiceluloza i lignina u strukturi vlakana konoplje, značajno utiču na adsorpcioni kapacitet vlakana konoplje kao biosorbenta. U cilju poboljšanja adsorpcionog kapaciteta lignoceluloznih vlakana kao i funkcionalizacije njihove površine za vezivanje različitih supstanci, najčešće se primenjuje hemijsko modifikovanje. Na taj način, uz očuvanje izuzetnih fizičko-mehaničkih karakteristika vlakana konoplje, ona postaju adekvatan nosač za imobilizaciju različitih sorbenata, koji su u svom polaznom obliku prilično nestabilni.

Alginati kao prirodni, vodorastvorni, linearni anjonski polimeri velikih molekulskih masa, predstavljaju biosorbente visoke efikasnosti ali izuzetno male mehaničke stabilnosti. Svojstva alginata, koja ih čine jednim od najprimenjivanih biopolimera u različitim oblastima nauke [14], su: lako geliranje u prisustvu viševalentnih jona, niska cena, biorazgradivost, biokompatibilnost, kao i širok spektar mogućnosti za njihovo modifikovanje. I pored toga što se alginati u nekim oblastima koriste kao efikasni biosorbenti [15], a često i kao veoma uspešna zamena za skuplje adsorbente kao što je aktivni ugalj [16], naučnici sve više rade na prevazilaženju njihovog glavnog nedostatka, tj. relativno male mehaničke stabilnosti koja ograničava njihovu primenu u inženjerskim oblastima. Kombinovanjem alginata sa drugim polimernim materijalima poboljšava se njegoa mehanička stabilnost i omogućava višekratna primena alginata u sorpciono-desorpcionim ciklusima [2]. Na taj način dobijaju se adsorbenti prevučeni alginatnim gelom koji su uspešno primenjuju za adsorpciju olova [17].

Cilj ovog rada je da se mehanička nestabilnost alginata prevaziđe njegovom imobilizacijom na vlaknima konoplje, čime bi se dobio novi efikasan i jeftin biokompozit na bazi konoplje i alginata. Ispitane su strukturne karakteristike dobijenih sorbenata, kao i uticaj imobilizacije alginata na površinske karakteristike modifikovanih vlakana konoplje. Upoređena su sorpciona svojstva vlakana konoplje i alginatnog biokompozita, i ispitan je uticaj strukture kompozita na mehanizam i kinetiku sorpcije jona olova i cinka.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

### 2.1. Priprema biosorbenata

Kao nosač alginata u ovom radu korišćena su kratka, zamršena, otpadna vlakna konoplje dobijena od kompanije ITES iz Odžaka. U cilju poboljšanja sorpcionih svojstava, vlakna konoplje su hemijski modifikovana korišćenjem 17.5% rastvora NaOH. Alkalni tretman vlakana konoplje dovodi do progresivnog uklanjanja hemiceluloza iz strukture vlakana, uz neznatno smanjenje sastava lignina. Modifikovanje vlakana izvršeno je na sobnoj temperaturi tokom 5 minuta, potapanjem 1 g vlakana konoplje u 50 cm<sup>3</sup> rastvora NaOH. Modifikovana vlakna (K) su neutralisana 1% rastvorom sirćetne kiseline, isprana destilovanom vodom i osušena [13].

Kompozit alginat-konoplja dobijen je potapanjem vlakana konoplje u 1% rastvoru natrijum-alginata. Nakon potapanja, impregnirana vlakna su sušena 24 h na sobnoj temperaturi, pa je postupak potapanja i sušenja ponovljen. U cilju formiranja kalcijum alginatnog gela na površini vlakana impregniranih Na-alginatom, ona su tretirana 2% (w/v) rastvorom CaCl<sub>2</sub> tokom 24 h, a potom sušena 24 h na temperaturi od 60 °C. Dobijeni kompozit alginat-konoplja (AK) je zadržao vlaknastu formu konoplje, a u skladištu sa potrebama daljih eksperimenata, vlakna su sečena na odgovarajuću dužinu.

### 2.2. Karakterizacija materijala

Hemijski sastav polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, određen je sukcesivnim uklanjanjem komponenti, prema šemi koju su predložili Soutar i Bryden [18].

Strukturne i morfološke promene izazvane alkalnim tretmanom ispitane su korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM JEOL JSM-6610LV).

Karakterizacija svih ispitivanih uzoraka: polaznih, alkalno tretiranih, kao i vlakana konoplje impregniranih alginatom pre i posle sorpcije jona olova i cinka, sa aspekta prirode funkcionalnih grupa, izvršena je korišćenjem FT-IR spektrometra Ther-

mo Scientific™ Nicolet™ iS™10 korišćenjem ATR dodatka.

### 2.3. Ispitivanje kinetike adsorpcije teških metala u šaržnom sistemu

Kinetika adsorpcije jona Pb (II) i Zn (II) iz vodenih rastvora na kompozitu alginat – konoplja ispitivana je u šaržnom sistemu: 0,125 g adsorbenta potopljeno je u 50 ml vodenog rastvora Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, početnih koncentracija 0,1 i 0,2 mmol/l. Adsorpcija je vršena u vodenom kupatilu na temperaturi 25 °C, pri pH 5,5 uz neprekidno mešanje brzinom 110 o/min. U cilju praćenja kinetike adsorpcije, uzimani su uzorci rastvora adsorbata u vremenskim intervalima od 3, 5, 10, 15, 30, 60 i 120 min. Koncentracije Pb(II) i Zn(II) u rastvorima određivane su atomskim apsorpcionim spektrometrom (Pye Unicam SP9, Ltd., UK). Eksperimenti su izvođeni u triplicatu.

Podaci dobijeni tokom eksperimenata adsorpcije, modelovani su korišćenjem Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda [19-21], i modela intračestične (eng. intraparticular) difuzije [22, 23].

Lagergren je predložio model za analizu adsorpcije kao jednačinu pseudo-prvog reda u linearnoj formi:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) \cdot t \quad (1)$$

gde  $q_e$  i  $q_t$  predstavljaju ravnotežno adsorbovanu količinu adsorbata, odnosno količinu adsorbata, u mg/g, adsorbovanu u nekom vremenu  $t$  u min, a  $k_1$  (1/min) je konstanta brzine pseudo-prvog reda. Iz nagiba linearne zavisnosti  $\log(q_e - q_t)$  od vremena moguće je dobiti konstantu brzine.

Tabela 1. Sadržaj hemiceluloza i lignina u polaznim i alkalno obrađenim uzorcima vlakana konoplje [14]

Table 1. Content of hemicelluloses and lignin in unmodified and alkali modified hemp fiber samples [14]

Oznaka uzorka	Hemiceluloze		Lignin	
	Sadržaj, %	Uklonjeno, %	Sadržaj, %	Uklonjeno, %
Neobrađeni uzorak	10,72	-	6,06	-
K	4,69	56,25	5,66	6,60

Sadržaj hemiceluloza u modifikovanim vlaknima konoplje niži je u odnosu na polazna vlakna oko 55 %, dok je nivo lignina ostao gotovo nepromenjen usled visoke otpornosti ove komponente na većinu hemijskih tretmana. Slaba reaktivnost lignina potiče od postojanja jakih C-C veza i aromatičnih grupa i prstenova koji su prisutni u njegovoj strukturi [22].

Morfologija neobrađenog i alkalno tretiranog uzorka konoplje, kao i kompozita alginat-konoplja, ispitana je skenirajućom elektronskom mikrosko-

Kinetika pseudo-drugog reda se može predstaviti jednačinom:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot t \quad (2)$$

gde je  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) konstanta brzine pseudo-drugog reda,  $q_e$  (mg/g) ravnotežno adsorbovana količina adsorbata i  $q_t$  (mg/g) količina adsorbata adsorbovana u vremenu  $t$ . Ravnotežni sorpcioni kapacitet ( $q_e$ ) i konstanta brzine pseudo-drugog reda  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) se mogu odrediti iz nagiba i odsečka prave  $t/q_t$  u funkciji od  $t$ .

Treći model korišćen za ispitivanje kinetike i mehanizma adsorpcije je model intračestične difuzije. Jednačina koja predstavlja model intračestične difuzije data je kao:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C_i \quad (3)$$

gde je  $q_t$  (mg/g) količina adsorbata adsorbovana u vremenu  $t$ ,  $k_{id}$  (gmg<sup>-1</sup>min<sup>-1/2</sup>) konstanta brzine intračestične difuzije,  $C_i$  konstanta koja pruža uvid u debljinu graničnog sloja, što je  $C_i$  veće veći je i efekat graničnog sloja odnosno veći je uticaj površinske adsorpcije u kontrolisanju brzine procesa. Kada zavisnost  $q_t - t^{1/2}$  daje pravu liniju koja prolazi kroz nulu tada se adsorpcioni proces može opisati modelom intračestične difuzije.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

### 3.1. Karakterizacija materijala

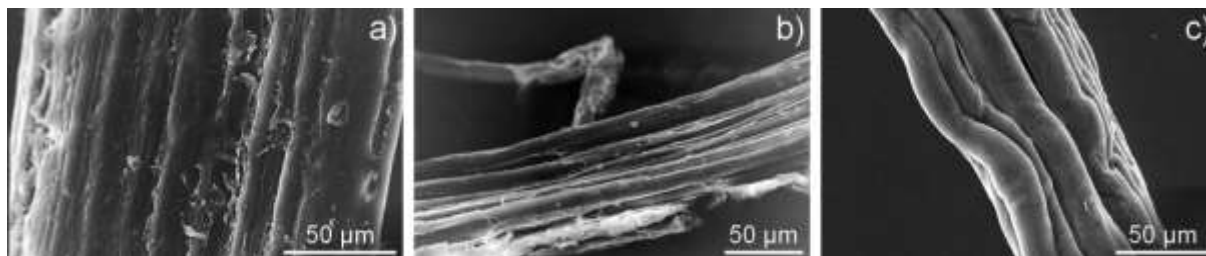
Alkalni tretman dovodi do promene u hemijskom sastavu vlakana konoplje, njihovoj strukturi i morfologiji površine, što je direktna posledica sukcesivnog uklanjanja hemiceluloza. Sadržaj hemiceluloza i lignina u polaznim i alkalno tretiranim vlaknima konoplje, prikazan je u tabeli 1.

pijom, i prikazana na slici 1. Parcijalno uklanjanje hemiceluloza alkalnim tretmanom dovodi do promena, kako u hemijskom sastavu, tabela 1, tako i u strukturi vlakana konoplje, što je direktna posledica položaja ove komponente u strukturi vlakana. Hemiceluloze su smeštene u amorfne oblasti i ispunjavaju prostor između fibrila u primarnom i sekundarnom zidu vlakana konoplje. Uklanjanjem ove komponente smanjuje se gustina inter-fibrilarnih oblasti i dolazi do vidljive fibrilacije vlakana, slike 1a i 1b. Fibrilacija višećelijskih

vlakana konoplje dovodi do povećanja slobodne površine vlakana, što obezbeđuje bolji kontakt sa rastvorom adsorbata pa može povoljno uticati na adsorpciju jona teških metala.

U cilju prevazilaženja male mehaničke stabilnosti alginata, alkalno tretirana vlakna konoplje korišćena su kao nosači alginata, koji se vodoničnim

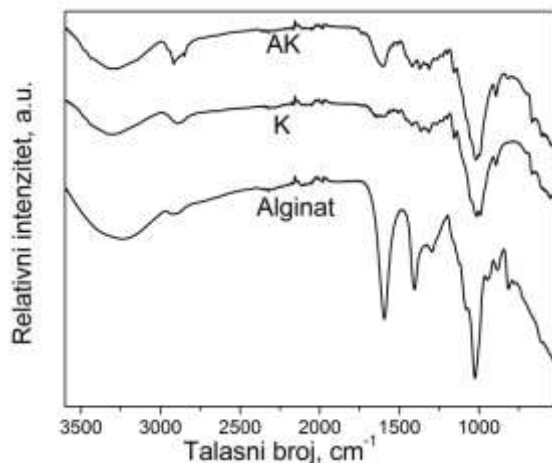
vezama vezuju za njihovu površinu i na taj način se formira novi sorbent. Upoređivanjem površine kompozita alkalno tretirano vlakno konoplje-alginat (slika 1c) sa površinom alkalno tretiranih vlakana konoplje, slika 1b, može se primetiti da imobilizacija alginata dovodi do promene morfologije vlakana čineći njihovu površinu glatkijom i zatopljenijom.



Slika 1. Rezultati SEM analize a) neobrađenog vlakna konoplje, b) alkalno tretiranih vlakana konoplje (K) i c) kompozita alginat-konoplja (AK)

Figure 1. SEM micrographs a) unmodified hemp fibers, b) alkali modified hemp fibers (K) and c) alginate-hemp composite (AK)

Karakterizacija polaznih, alkalno tretiranih, kao i vlakana konoplje impregniranih alginatom, sa aspekta prirode funkcionalnih grupa, izvršena je primenom FT-IR spektroskopije, slika 2, jer je analizom FT-IR spektara moguće odrediti prirodu veza (fizičko deponovanje alginata ili njegovo hemijsko vezivanje za površinu vlakana) koje se stvaraju između konoplje i alginata prilikom formiranja kompozita.



Slika 2. FT-IR spektri alginata, modifikovanog vlakna konoplje (K) i kompozita alginat-konoplja (AK).

Figure 2. FT-IR spectra of alginate, modified hemp fibers (K) and alginate-hemp composite (AK).

FT-IR spektri sva tri uzorka pokazuju prisustvo intenzivne široke traka u oblasti od 3100 do 3600  $\text{cm}^{-1}$  koja ukazuje na prisustvo izmenljivih protona iz hidroksilnih i karboksilnih grupa, tj. na istezanje O–H veza. Takođe, sva tri uzorka pokazuju i nešto uže trake umerenog intenziteta, sa pikovima

na 2901,2  $\text{cm}^{-1}$  kod alginata, odnosno 2892,6  $\text{cm}^{-1}$  kod vlakna konoplje, koje su posledica istezanja C–H veza [24]. U slučaju kompozita alginat-konoplja ova traka se cepa na dublet sa pikovima na 2916,5  $\text{cm}^{-1}$  i 2849,6  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja metilenske grupe.

Simetrične i asimetrične vibracije istezanja karboksilatnog anjona, COOH grupe, prisutne u strukturi Na-alginata su uočene na talasnim brojevima oko 1593 i 1405  $\text{cm}^{-1}$ , respektivno [25]. Traka sa pikom na 1296  $\text{cm}^{-1}$  potiče od C–C–H i O–C–H deformacija piranoznog prstena. Takođe, tu su i tri trake karakteristične za alginat, prva na 949,2  $\text{cm}^{-1}$ , usled C–O istezanja ostataka uronske kiseline, druga na 882,5  $\text{cm}^{-1}$  usled C<sub>1</sub>–H deformacija ostataka  $\beta$ -manuronske kiseline, i treća na 814,2  $\text{cm}^{-1}$  koja je karakteristična za ostatke manuronske kiseline [26].

FT-IR spektar vlakana konoplje jako je sličan FT-IR spektru celuloze, što je i očekivano obzirom na sastav vlakana [27]. Osim već pomenutih traka na 3293,7  $\text{cm}^{-1}$  i 2892,6  $\text{cm}^{-1}$  na FT-IR spektru modifikovanog konopljinog vlakna uočavaju se i slabi pikovi na 1637,0  $\text{cm}^{-1}$  zbog O–H deformacija adsorbovane vode, na 1508,1  $\text{cm}^{-1}$  usled C=C simetričnog istezanja u aromatičnom prstenu, kao i na 1420,3  $\text{cm}^{-1}$  zbog H–C–H i O–C–H deformacija u ravni. Traka umerenog intenziteta, koja potiče od C–H deformacija u ravni kod celuloze ili hemi-celuloze, ima pik na 1363,7  $\text{cm}^{-1}$  kao i na 1314,0  $\text{cm}^{-1}$  usled C–H<sub>2</sub> vibracija na C<sub>6</sub>. Traka sa pikom na 1155,2  $\text{cm}^{-1}$  posledica je asimetričnog istezanja C–O–C veza, dok su trake jakog intenziteta, koje se nalaze na 1015,7 i 990,4  $\text{cm}^{-1}$ , posledica vibracija C–C, C–OH i C–H veza u prstenu, kao i vibracija bočnih grupa. Uz njih tu su i umerena traka sa pi-

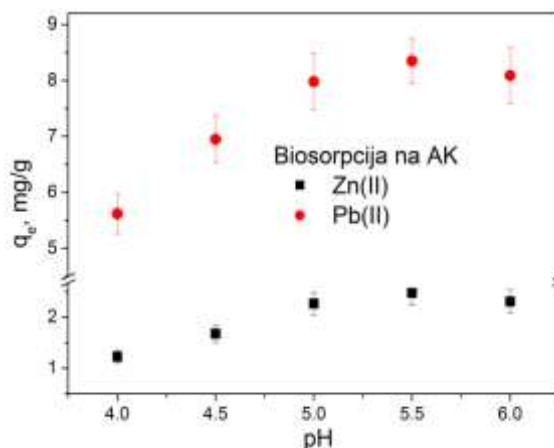
kom na  $893,2\text{ cm}^{-1}$  usled C–O–C, C–C–O i C–C–H deformacija i istezanja, kao i traka sa pikom na  $658,6\text{ cm}^{-1}$  usled C–OH istezanja van ravni. Trake na  $1420,3\text{ cm}^{-1}$  i  $893,2\text{ cm}^{-1}$  su osetljive na odnos kristalne i amorfne stukture u celulozi a uže trake ukazuju da se radi o uređenijoj strukturi [26]. Trake na  $1325, 1314, 1259, 1245$  i  $1232\text{ cm}^{-1}$  su posledica prisustva lignina tj. njegove dve najprisutnije komponente, koniferil i sinapil alkohola [24].

Simetrične i asimetrične vibracije istezanja karboksilatnog anjona, COOH grupe, prisutne u strukturi kompozita alginat-konoplja, uočene na  $1602,7$  odnosno  $1419,7\text{ cm}^{-1}$ , uglavnom potiču od Ca-alginata i potvrđuje vezivanje alginata za vlakna konoplje. Intenzivne trake na  $1155,2, 1015,7$  i  $990,4\text{ cm}^{-1}$  potiču uglavnom od konoplje, a posledice su asimetričnog istezanja C–O–C veza, kao i vibracija C–C, C–OH, C–H veza u prstenu i vibracija bočnih grupa. Od vlakna konoplje potiču i umerena traka sa pikom na  $892,8\text{ cm}^{-1}$  usled C–O–C, C–C–O i C–C–H deformacija istezanja, kao i traka sa pikom na  $668,6\text{ cm}^{-1}$  usled C–OH istezanja van ravni. Prisustvo funkcionalnih grupa karakterističnih za konoplju na površini alginatnog kompozita pokazuju da imobilisani alginat samo delimično pokriva površinu vlakana konoplje.

### 3.2. Biosorpcija Pb(II) i Zn(II) jona na kompozitnom materijalu

Uticaj pH rastvora adsorbata na sorpciju jona olova i cinka prikazan je na Slici 3, za početnu koncentraciju jona od  $0,1\text{ mmol/dm}^3$ . Kao što se može primetiti, adsorpcija jona metala na alginatnom kompozitu uslovljena je vrednošću pH rastvora. Pri kontaktu materijala sa tečnom fazom površina materijala postaje hidratirana i naelektrisana zahvaljujući disocijaciji funkcionalnih grupa, a naelektrisanje na površini se kompezuje adsorpcijom suprotno naelektrisanih jona iz rastvora. Kao što su rezultati FTIR analize pokazali, na površini kompozita alginat-konoplja prisutne su hidroksilne i karboksilne grupe, koje nakon disocijacije u vodenom rastvoru postaju mesta za vezivanje pozitivno naelektrisanih jona. Pri niskim pH vrednostima rastvora, koncentracija  $\text{H}^+$  jona u rastvoru je veoma visoka, i dovodi do velike kompeticije između vodoničnih jona i jona teških metala za aktivna mesta na površini adsorbenta, što može rezultovati nižim adsorpcionim kapacitetom za vezivanje jona metala. Adsorpcioni kapacitet adsorbenta, u slučaju i jona olova i jona cinka, raste sa povećanjem pH vrednosti u intervalu od 4 do 5,5 (Slika 3). Povećanjem pH vrednosti rastvora na 5,5, dolazi do smanjenja koncentracije vodoničnih jona, kompeticija je manja i sorpcioni kapacitet adsorbenta raste, pa je ova pH vrednost izabrana kao optimalna pH za izvođenje eksperimenata adsorpcije. Uticaja pH vrednosti adsorbata na adsorpciju teških metala ispitivan je do

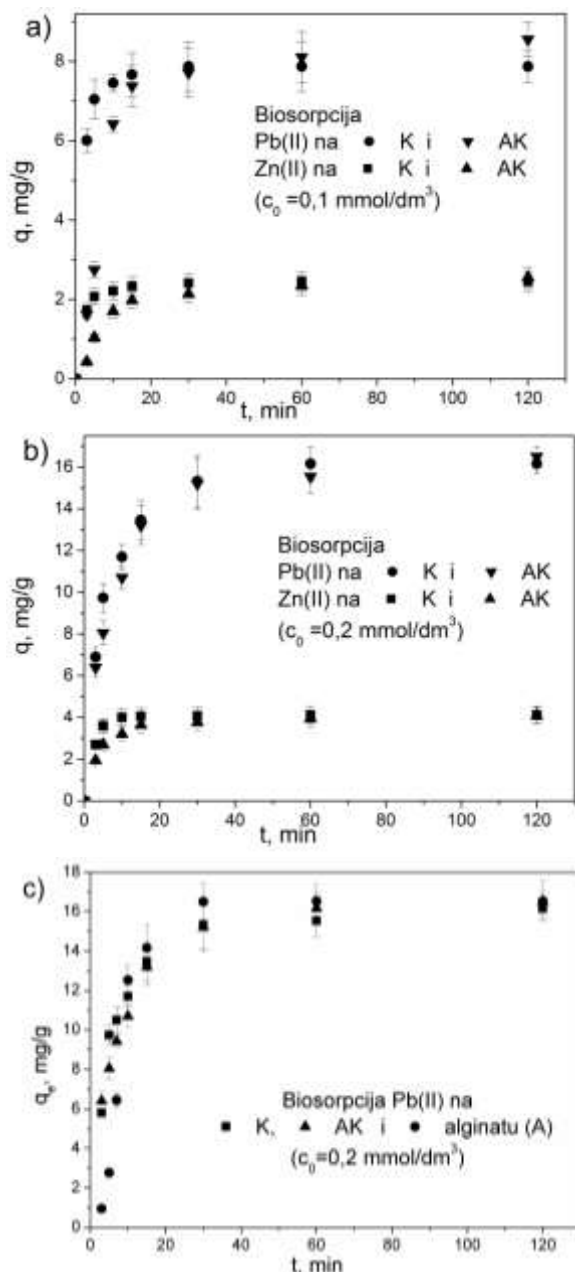
pH vrednosti 6, jer pri višim pH vrednostima dolazi do taloženja hidratiranih oksida teških metala.



Slika 3. Uticaj pH vrednosti rastvora jona metala na sorpcioni kapacitet kompozita alginat-konoplja (polazna koncentracija rastvora  $0,1\text{ mmol/dm}^3$ , sobna temperatura, kontaktno vreme 2h).

Figure 3. Effect of initial pH of metal ions solution on sorption capacity of alginate-hemp coposite (initial concentration of solution  $0,1\text{ mmol/dm}^3$ , room temperature, contact time 2 h).

Uticaj vremena kontakta i početne koncentracije jona metala u rastvoru na sorpcioni kapacitet alginatnog kompozita, kao i modifikovanih vlakana konoplje prikazan je na slici 4 a i b. Adsorpcija jona metala na modifikovanim vlaknima konoplje predstavlja brz proces, jer u prvih 5 minuta dolazi do adsorpcije oko 80 % jona olova i cinka, za obe početne koncentracije, a nakon 30 minuta postiže se ravnotežna adsorpcija. Za razliku od modifikovanih vlakana konoplje, kompozit alginat-konoplja uklanja 80 % jona metala nakon 10 minuta adsorpcije, i ne dolazi do potpunog zasićenja površine kompozita jer nije primećen „plato“ karakterističan za postizanje ravnotežne adsorpcije, što je posebno uočljivo pri nižim početnim koncentracijama jona u rastvoru. Takođe, primećuje se da su adsorpcioni kapaciteti kompozita alginat-konoplja, nakon 120 min adsorpcije, veoma bliski vrednostima dobijenim za modifikovana vlakna konoplje. U cilju upoređivanja adsorpcionog kapaciteta dobijenog kompozita sa kapacitetima komponenti koje ga čine, na slici 4c prikazana je adsorpcija jona olova na uzorcima konoplje, kompozita alginat-konoplja i na česticama alginata (A). Može se primetiti da je vrednost adsorpcionog kapaciteta kompozita AK nakon 120 minuta nešto niža od vrednosti kapaciteta čistog alginata (A) i nešto viša od kapaciteta konoplje (K). Na osnovu dobijenih rezultata, i uzimajući u obzir postizanje dobre mehaničke stabilnosti alginata, može se zaključiti da je dobijeni kompozit alginat-konoplja efikasan biosorbent za uklanjanje jona teških metala iz vode.

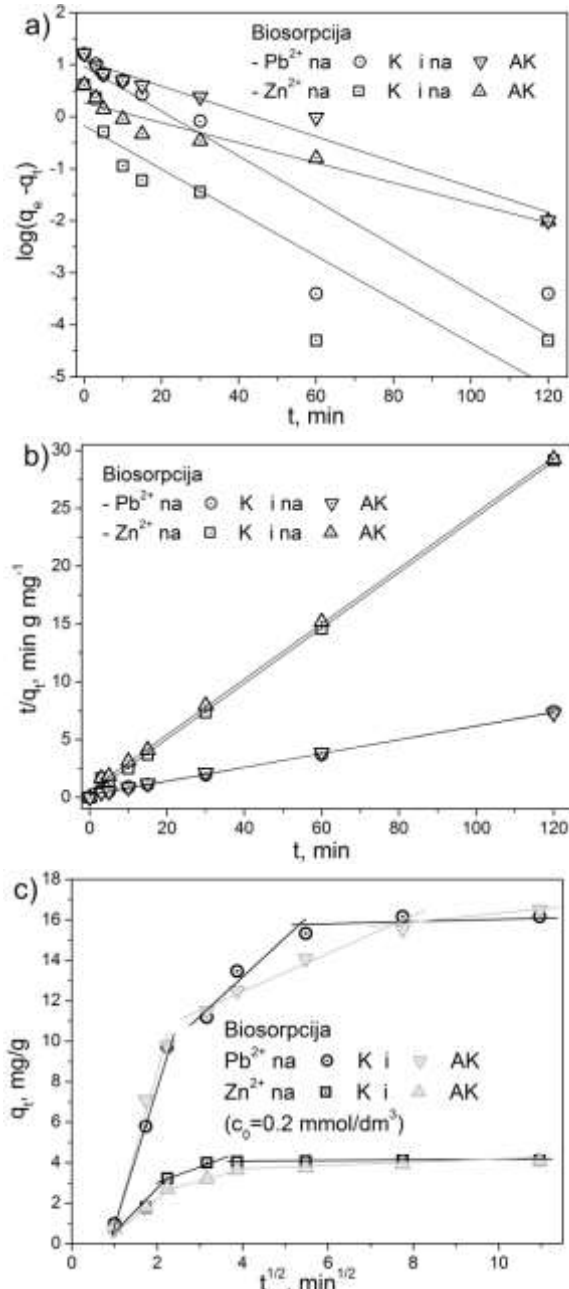


Slika 4. Kinetika adsorpcije Pb(II) i Zn(II) jona na vlaknima konoplje (K) i kompozitu alginat-konoplja (AK) iz rasvora početne koncentracije a) 0,1 mmol/dm<sup>3</sup> i b) 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>, i c) adsorpcija Pb(II) na K, AK i česticama alginata (A).

Figure 4. Kinetics of Pb(II) and Zn(II) ions sorption by hemp fibers (K) and alginate-hemp coposite (AK) at initial concentration a) 0,1 mmol/dm<sup>3</sup> and b) 0,2 mmol/dm<sup>3</sup> and c) adsorption of Pb(II) on samples K, AK and alginate particles (A).

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka ispitana je brzina adsorpcije, primenom tri kinetička modela. Slaganje eksperimentalnih podataka, dobijenih za početnu koncentraciju rastvora jona od 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>, sa modelom pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, kao i intračestične difuzije, prika-

zano je na slici 5. Na osnovu dobijenih pravolinijskih zavisnosti prikazanih na slici 5a i 5b može se zaključiti da se kinetika procesa adsorpcije olova i cinka na uzorcima modifikovanih vlakana konoplje, kao i na kompozitu alginat-konoplja, može opisati modelom pseudo-drugog reda.



Slika 5. Modelovanje eksperimentalnih podataka adsorpcije Pb(II) i Zn(II) jona na uzorcima K i AK, primenom a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda i c) intračestična difuzija (početna koncentracija rastvora adsorbata 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>)

Figure 5. Modeling of Pb(II) and Zn(II) ions adsorption onto K and AK samples by a) pseudo-first and b) pseudo-second order kinetics and c) intraparticle diffusion (initial concentration of solution 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>)

Odgovarajući korelacioni koeficijenti proističu iz linearizacije dobijenih zavisnosti, dok su parametri kinetike ispitivanog adsorpcionog procesa određeni iz nagiba i odsečka tako linearizovanih zavisnosti. Korelacioni koeficijenti koji pokazuju slaganje sa

ispitivanim modelima, konstanta brzine pseudo-drugog reda, kao i ravnotežni adsorpcioni kapaciteti (izračunati po modelu i dobijeni eksperimentalno) ispitivanih uzoraka, dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Parametri kinetike adsorpcije jona olova i cinka na uzorcima K i AK iz rastvora koncentracije 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>

Table 2. Kinetic parameters of lead and zinc ions adsorption on K and AK samples for initial ions concentration of 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>

Uzorak	Adsorbat	Pseudo-prvi red		Pseudo-drugi red		q <sub>e, exp</sub> , mg/g
		R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e, cal</sub> , mg/g	k <sub>2</sub> , g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	
K	Pb(II)	0.78086	0.99892	16.68	0.0184	16.16
	Zn(II)	0.82014	0.99788	4.16	0.2382	4.12
AK	Pb(II)	0.92849	0.999	16.85	0.0152	16.50
	Zn(II)	0.96269	0.99756	4.17	0.0949	4.10

Vrednosti korelacionih koeficijenata, i naročito dobro slaganje modelnih i eksperimentalno dobijenih vrednosti adsorpcionih kapaciteta, tabela 3, potvrđuju konstataciju da adsorpcioni proces prati kinetiku pseudo-drugog reda. Ispitivanje kinetike adsorpcionog procesa korišćenjem modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, ne pruža dovoljno informacija o koraku koji utiče na brzinu celokupnog

procesa adsorpcije. Imajući u vidu činjenicu da je adsorpcija jona metala vršena u sistemu sa konstantnim mešanjem, eliminisana je mogućnost uticaja eksternog transporta mase na brzinu adsorpcije. Sa druge strane može se pretpostaviti da na brzinu procesa adsorpcije najveći uticaj ima difuzija adsorbata kroz film ili kroz pore adsorbenta (chemical model karbonizovane).

Tabela 3. Adsorpcioni kapaciteti uzoraka K i AK dobijeni eksperimentalno i korišćenjem jednačine pseudo-drugog reda (c<sub>0</sub>=0,2 mmol/dm<sup>3</sup>)

Table 3. Adsorption capacities of K and AK samples obtained experimentally and by using equation of pseudo-second order kinetic (c<sub>0</sub>=0,2 mmol/dm<sup>3</sup>)

t, min	K						AK					
	Zn(II)			Pb(II)			Zn(II)			Pb(II)		
	q <sub>t, exp</sub> , mg/g	q <sub>t, cal</sub> , mg/g	CV*, %	q <sub>t, exp</sub> , mg/g	q <sub>t, cal</sub> , mg/g	CV*, %	q <sub>t, exp</sub> , mg/g	q <sub>t, cal</sub> , mg/g	CV*, %	q <sub>t, exp</sub> , mg/g	q <sub>t, cal</sub> , mg/g	CV*, %
3	2.70	3.11	13.26	6.90	8.00	13.71	1.95	2.26	13.64	6.40	7.32	12.58
5	3.60	3.46	4.00	9.74	10.10	3.57	2.70	2.76	2.29	8.05	9.46	14.92
10	4.00	3.78	5.95	11.70	12.58	7.00	3.21	3.32	3.46	10.70	12.12	11.70
15	4.06	3.90	4.10	13.47	13.70	1.72	3.65	3.56	2.38	13.20	13.37	1.27
30	4.08	4.02	1.41	15.33	15.05	1.91	3.77	3.84	1.87	15.20	14.91	1.95
60	4.12	4.09	0.64	16.16	15.82	2.15	3.95	3.99	1.05	15.54	15.82	1.79
120	4.12	4.13	0.19	16.16	16.24	0.48	4.10	4.07	0.63	16.50	16.32	1.11

\*- CV – koeficijent varijacije (relativna standardna devijacija)

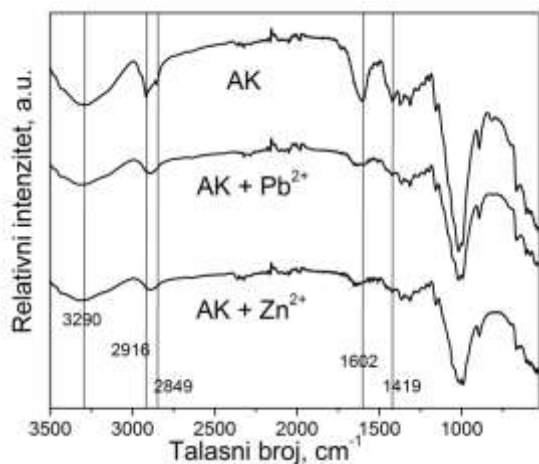
U cilju ispitivanja mehanizma difuzije tokom procesa adsorpcije, na eksperimentalne podatke je primenjen model intračestične difuzije dat jednačinom 3. Na slici 5c. prikazane su zavisnosti q<sub>t</sub> – t<sup>1/2</sup> za adsorpciju jona olova i cinka iz rastvora koncentracije 0,2 mmol/dm<sup>3</sup> za oba ispitivana uzorka.

Sve četiri zavisnosti pokazuju da se proces sorpcije na oba materijala odvija po sličnom obrazcu. Multi-linearnost zavisnosti q<sub>t</sub> – t<sup>1/2</sup> navodi na pretpostavku da se proces sorpcije jona metala odvija

kroz tri različite faze. Prvi linearni deo zavisnosti može se pripisati brznoj površinskoj adsorpciji, drugi – intračestičnoj difuziji, dok poslednji linearni deo zavisnosti predstavlja finalni ravnotežni stupanj. S obzirom da su prikazane zavisnosti multi-linearne, i obzirom da ne prolaze kroz koordinatni početak, može se zaključiti da intračestična difuzija utiče na brzinu, ali nije jedini stupanj koji kontroliše brzinu adsorpcije [22,23,28]. Intračestična difuzija je nešto brža kod adsorpcije na modifikovanim vlaknima konoplje, usled lakše penetracije jona metala kroz

fibrilisanu strukturu, mikropore i mikropukotine, do aktivnih mesta za adsorpciju. Impregnacija konoplje alginatom dovodi do promene morfologije površine vlakana konoplje, slika 1, delimičnim zatvaranjem porozne strukture vlakana. Pored toga, tokom procesa adsorpcije jona teških metala, alginatni gel se dodatno umrežava i time dodatno utiče na smanjenje pora. Samim tim dolazi i do otežane difuzije jona metala, pa su intračestična difuzija i postizanje ravnotežne adsorpcije na alginatnom kompozitu sporije nego na vlaknima konoplje. Ovaj nedostatak se može ispraviti optimizacijom postupka formiranja alginatnog gela na površini vlakana konoplje, u cilju dobijanja gela poroznije strukture, što će omogućiti lakšu i bržu difuziju jona teških metala, a samim tim i efikasniju adsorpciju.

Kao što je već pomenuto, joni olova i cinka se najverovatnije vezuju za površinu sorbenta hemisorpcijom na površinskim funkcionalnim grupama. U cilju utvrđivanja vrste površinskih grupa na kojima dolazi do adsorpcije jona olova i cinka, snimljeni su FTIR spektri uzoraka vlakana konoplje i alginatnog kompozita pre i posle adsorpcije, slika 6.



Slika 6. FT-IR spektri kompozita alginat-konoplja (AK) pre i posle adsorpcije Pb(II) i Zn(II) jona.

Figure 6. FT-IR spectra for alginate-hemp composite (AK) before and after adsorption of Pb(II) and Zn(II) ions.

Uočeno smanjenje intenziteta najizraženijih traka na FT-IR spektrima alginatnog kompozita nakon adsorpcije, ukazuje na angažovanje funkcionalnih grupa u vezivanju jona metala. Široka traka sa pikom na  $3290,5 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara istezanju hidroksilnih grupa, pomera se ka višim talasnim brojevima nakon adsorpcije: na  $3320,8 \text{ cm}^{-1}$  za adsorpciju Pb(II) i na  $3328,6 \text{ cm}^{-1}$  za adsorpciju Zn(II). Ovo ukazuje na to da ove grupe učestvuju u adsorpciji jona metala. Dublet pikova na  $2916,5$  i  $2849,6 \text{ cm}^{-1}$  koji odgovara asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja metilenske grupe, gubi

se nakon adsorpcije metala dajući pik na  $2890,8 \text{ cm}^{-1}$  za Pb(II) i  $2892,2 \text{ cm}^{-1}$  za i Zn(II). Trake na  $1602,7$  i  $1419,7 \text{ cm}^{-1}$ , koje su posledica simetričnih i asimetričnih vibracija istezanja karboksilatnog anjona, COOH grupe, posle adsorpcije metalnih jona gotovo isčezavaju, što ukazuje da ove grupe gotovo u potpunosti učestvuju u jonskoj izmeni i kompleksaciji jona. Ovim se može podržati pretpostavka da je mali udeo alginata u kompozitu razlog manjeg sorpcionog kapaciteta kompozita u odnosu na čist alginat [17, 28], jer je alginat nosilac karboksilnih grupa za koje se vezuju joni metala. U cilju poboljšanja efikasnosti ovog biosorbenta, potrebno je izvršiti optimizaciju količine alginata koji se koristi za impregnaciju vlakana konoplje. I pored toga, alginatni kompozit ima sorpcioni kapacitet isti ili nešto viši od vlakana konoplje, što ukazuje da se može koristiti kao odličan sorbent za jone teških metala.

#### 4. ZAKLJUČAK

Mehanička nestabilnost alginata prevaziđena je njegovim vezivanjem za alkalno tretirana vlakna konoplje, čime je formiran novi veoma jeftin biokompozit. Vezivanjem alginata za vlakna konoplje dolazi do promene morfologije njihove površine. Prisustvo funkcionalnih grupa karakterističnih za konoplju na površini alginatnog kompozita pokazuju da imobilisani alginat samo delimično pokriva površinu vlakana konoplje. Adsorpcija jona metala na alkalno tretiranim vlaknima konoplje predstavlja brz proces, jer u prvih 5 minuta dolazi do adsorpcije oko 80 % jona olova i cinka, za obe početne koncentracije, a nakon 30 minuta postiže se ravnotežna adsorpcija. Za razliku od modifikovanih vlakana konoplje, alginatni kompozit pokazuje nešto sporiju adsorpciju jona olova i cinka, kao i duže vreme potrebno za postizanje ravnoteže. Takođe, primećuje se da su sorpcioni kapaciteti alginatnog kompozita, nakon 120 min adsorpcije, nešto viši u odnosu na vlakna konoplje. Ispitivanjem adsorpcione kinetike dobijeni su korelacioni koeficijenti, na osnovu kojih se primećuje da postoji naročito dobro slaganje eksperimentalno dobijenih vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta, sa vrednostima dobijenim korišćenjem kinetičkog modela pseudo-drugog reda. Ovaj rezultat, kao i rezultati FT-IR analize, ukazuju da tokom adsorpcije jona olova i cinka na površini ispitivanih uzoraka konoplje i alginatnog kompleksa preovladava mehanizam hemisorpcije. Dobijeni rezultati pokazuju da se kompozit na bazi alginata i konoplje, kao jeftin biosorbent, može koristiti za uklanjanje jona Pb(II) i Zn(II). U cilju poboljšanja efikasnosti ovog biosorbenta, potrebno je izvršiti optimizaciju procesa geliranja i količine alginata korišćenog za impregnaciju.



**Zahvalnica**

*Autori ovog rada, zahvaljuju se Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije na finasijskoj podršci kroz projekte III 41001 i OI 172029.*

**5. LITERATURA**

- [1] G.Zhao, X.Wu, X.Tan, X.Wang (2010) Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review, *The Open Colloid Science Journal*, 4, 19-31.
- [2] J.Wang, C.Chen (2009) Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances*, 27, 95-226.
- [3] E.S.Bailey, J.T.Olin, R.M.Bricka, D.Adrian (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, 33, 2469-2479.
- [4] F.Fu, Q.Wang (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- [5] B.Volesky (2007) Biosorption and me, *Water Research*, 41, 4017-4029.
- [6] V.O.Arief, K.Trilestari, J.Sunarso, N.Indraswati, S.Ismadji (2008) Recent progress on biosorption of heavy metals using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies, *CLEAN-Soil, Air, Water*, 36, 937-962.
- [7] R.H.Vieira, B.Volesky (2000) Biosorption: a solution to pollution, *International Microbiology*, 3, 17-24.
- [8] G.M.Gadd (2009) Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28.
- [9] D.Brady, A.Stoll, J.R.Duncan (1994) Biosorption of heavy metal cations by non-viable yeast biomass, *Environmental Technology*, 15, 429-438.
- [10] S.P. Mishra (2014) Adsorption-desorption of heavy metal ions, *Current Science*, 107, 601-612.
- [11] H.Parab, M.Sudersanan (2010) Engineering a lignocellulosic biosorbent-coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, 44, 854-860.
- [12] W.S.Wan Ngah, M.A.K.M.Hanafiah (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents - a review, *Bioresource Technology*, 99, 3935-3948.
- [13] B.Pejić, M.Vukčević, M.Kostić, P.Skundrić (2009) Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: Effect of chemical composition, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 146-153.
- [14] M.Milivojević, I.Pajić-Lijaković, S.Lević, V.Nedović, B.Bugarski (2015) Alginic Acid: Sources, Modifications and Main Applications. in: Moore A, ed. *Alginic Acid - Chemical Structure, Uses and Health Benefits*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 45-88.
- [15] T.A.Davis, B.Volesky, A.Mucci (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, 37, 4311-4330.
- [16] K.S.Papageorgiou, K.F.Katsaros, P.E.Kouvelos, W.John, W.J.Nolan, H.Deit, K.N.Kanellopoulos (2006) Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1765-1772.
- [17] H.G.Park, M.Y.Chae (2004) Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1080-1083.
- [18] W.Garner (1967) *Fibres*. In: *Textile Laboratory Manuel*, Vol. 5, Heywood Books, London, p.52-113.
- [19] B.H.Hameed, J.M.Salman, A.L.Ahmad (2009) Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 121-126.
- [20] Y.S.Ho, G.McKay (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 34, 735-742.
- [21] Y.S.Ho, G.McKay (1999) The sorption of lead (II) ions on peat, *Water Research*, 33, 578-584.
- [22] M.Vukčević, B.Pejić, M.Laušević, I.Pajić-Lijaković, M.Kostić (2014) Influence of chemically modified short hemp fiber structure on biosorption process of Zn<sup>2+</sup> ions from waste water, *Fibers and Polymers*, 15, 687-697.
- [23] M.Vukčević, B.Pejić, A.Kalijadis, I.Pajić-Lijaković, M.Kostić, Z.Laušević, M.Laušević (2014) Carbon materials from waste short hemp fibers as a sorbent for heavy metal ions – Mathematical modeling of sorbent structure and ions transport, *Chemical Engineering Journal*, 235, 284-292.
- [24] D.Dai, M.Fan (2010) Characteristic and Performance of Elementary Hemp Fibre, *Materials Sciences and Applications*, 1, 336-342.
- [25] B.Sarmiento, D.Ferreira, F.Veiga, A.Ribeiro (2006) Characterization of insulin-loaded alginate nanoparticles produced by ionotropic pre-gelation through DSC and FTIR studies, *Carbohydrate Polymers*, 66, 1-7.
- [26] D.Leal, B.Matsuhira, M.Rossi, F.Caruso (2008) FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds, *Carbohydrate Polymers*, 343, 308-316.
- [27] M.Fan, D.Dai, B.Huang (2012) Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: S.M.Salih, ed. *Fourier Transform—Materials Analysis*, InTech, Rijeka, Croatia, p. 45-68.
- [28] J.Nastaj, A.Przewłocka, M.Rajkowska-Myśliwiec (2016) Biosorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on calcium alginate beads: equilibrium, kinetic and mechanism studies, *Polish Journal of Chemical Technology*, 18, 81-87.

## ABSTRACT

### HEMP FIBERS (*Cannabis Sativa*) IMPREGNATED BY Ca-ALGINATE GEL AS A NOVEL BIOSORBENT FOR THE REMOVAL OF Pb(II) AND Zn(II) IONS

*In this paper the possibility of implementing the new biosorbent composed of chemically modified short hemp fibers impregnated with alginate gel for adsorption of lead(II) and zinc (II) ions was investigated. Waste hemp fibers, alkali treated, were used as an alginate carrier in order to improve the mechanical stability of alginate. Morphological characteristics of obtained alginate-hemp composite were investigated by scanning electron microscopy (SEM), while the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used for examination of surface chemistry. Alginate immobilization on the hemp fibers surface leads to the morphological changes, by decreasing the roughness of short hemp fibers. FT-IR analysis showed that surface chemistry was changed after alginate immobilization, primarily by increasing the amount of carboxyl groups. The presence of surface groups characteristic for hemp fibers, on the surface of biocomposite, indicate that the surface of hemp fibers is not completely covered by alginate. Adsorption characteristics of alginate-hemp biosorbent were examined through the adsorption of lead and zinc ions, and compared with the adsorption characteristics of alkali treated hemp fibers. Biosorption of lead and zinc ions onto both hemp fibers and alginate-hemp composite, represent fast process since 80 % of initial ions amount were adsorbed in first five minutes. Obtained adsorption data were analyzed by Lagergren pseudo-first and pseudo-second order kinetic models, as well as intraparticle diffusion model. It was found that biosorption of lead and zinc ions on alkali treated hemp fibers and alginate-hemp composite obey the pseudo-second order adsorption kinetics, indicating that adsorption/binding of ions is mediated by chemical forces rather than physical forces of attraction. This observation was confirmed by results of FT-IR analysis of alginate composite surface before and after ions adsorption. It was found that lead and zinc ions predominantly bind on carboxyl and hydroxyl groups through the ion-exchange and surface complexation. New biosorbent demonstrated effective removal of the ions, with the possibility of further process optimization in order to increase the adsorption capacity and rate of metal ions removal.*

**Keywords:** biosorption, alginate, hemp fibers, biocomposite, Pb(II), Zn(II).

*Scientific paper*

*Paper received: 24. 10. 2017.*

*Paper accepted: 10. 11. 2017.*

*Paper is available on the website: [www.idk.org.rs/journal](http://www.idk.org.rs/journal)*