

The International
Year of the
Periodic Table

2019
IYPT



56. savetovanje
Srpskog hemijskog društva

KNJIGA RADOVA

56th Meeting of
the Serbian Chemical Society

PROCEEDINGS

Niš 7. i 8. juni 2019.
Niš, Serbia, June 7-8, 2019



Srpsko hemijsko društvo



**56. SAVETOVANJE
SRPSKOG HEMIJSKOG
DRUŠTVA**

**KNJIGA
RADOVA**

**56th MEETING OF
THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY**

Proceedings

Niš 7. i 8. juni 2019.
Niš, Serbia, June 7-8, 2019

54(082)(0.034.2)
577.1(082)(0.034.2)
66(082)(0.034.2)
66.017/.018(082)(0.034.2)
502/504(082)(0.034.2)

СРПСКО хемијско друштво. Саветовање (56 ; 2019 ; Ниш)

Knjiga radova [Elektronski izvor] = Proceedings / 56. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Niš, 7. i 8. juni 2019. = 56th Meeting of the Serbian Chemical Society, Niš, Serbia, June 7-8, 2019 ; [urednici, editors Dušan Sladić, Niko Radulović, Aleksandar Dekanski]. - Beograd : Srpsko hemijsko društvo = Serbian Chemical Society, 2019 (Beograd : Razvojno-istraživački centar grafičkog inženjerstva TMF). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemski zahtevi: Nisu navedeni. - Dostupno i na: www.shd.org.rs/56shd.pdf. - Nasl. sa naslovne strane dokumenta. - Tekst ćir. i lat. - Tiraž 6. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts ; Apstrakti. - Registar.

ISBN 978-86-7132-074-0

a) Хемија -- Зборници б) Биохемија -- Зборници в) Технологија -- Зборници г) Наука о материјалима -- Зборници д) Животна средина -- Зборници

COBISS.SR-ID 276611852

56. SAVETOVANJE SRPSKOG HEMIJSKOG DRUŠTVA

Niš, 7. i 8. juni 2019.

KNJIGA RADOVA

56th MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

Niši Sad, Serbia, June 7-8, 2019

PROCEEDINGS

Izdaje / Published by

Srpsko hemijsko društvo / Serbian Chemical Society

Karnegijeva 4/III, 11000 Beograd, Srbija

tel./fax: +381 11 3370 467; www.shd.org.rs, E-mail: Office@shd.org.rs

Za izdavača / For Publisher

Vesna Mišković STANKOVIĆ, predsednik Društva

Urednici / Editors

Dušan SLADIĆ

Niko RADULOVIĆ

Aleksandar DEKANSKI

Dizajn korica, slog i kompjuterska obrada teksta

Cover Design, Page Making and Computer Layout

Aleksandar DEKANSKI

OnLine publikacija / OnLine publication

www.shd.org.rs/56shd.pdf

ISBN 978-86-7132-074-0

Naučni Odbor
Scientific Committee

Dušan Sladić, predsednik/chair
Vesna Mišković-Stanković
Niko Radulović
Gordana Stojanović
Snežana Tošić
Aleksandra Pavlović
Aleksandra Zarubica
Tatjana Anđelković
Miloš Đuran
Ljiljana Jovanović
Marija Sakač
Janoš Čanadi
Velimir Popsavin
Mirjana Popsavin
Katarina Anđelković
Dragica Trivić
Maja Gruden Pavlović
Tanja Ćirković Veličković
Maja Radetić



Organizacioni Odbor
Organising Committee

Niko Radulović, predsednik/chair
Aleksandar Dekanski
Danijela Kostić
Dragan Đorđević
Emilija Pecev Marinković
Marija Genčić
Ana Miltojević
Milan Stojković
Milan Nešić
Milica Nikolić
Marko Mladenović
Dragan Zlatković
Miljana Đorđević
Milena Živković
Sonja Filipović
Milica Stevanović
Jelena Aksi



Savetovanje podržalo / Supported by



Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije
Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia

*Ova knjiga sadrži **20 radova**
(obima od najmanje četiri stranice)
pojedinih saopštenja prezentovanih na
56. savetovanju Srpskog hemijskog društva.*

*This book contains **20 Proceedings**
of some of the contributions presented at
the 56th Meeting of the Serbian Chemical Society.*

Ispitivanje upotrebe otpadne biomase za uklanjanje naftnih ugljovodonika iz vodenog rastvora

Jelena Avdalović, Zorica Lopičić*, Nikoleta Lugonja, Kristina Joksimović**, Jelena Milić, Vladimir P. Beškoski***, Srđan B. Miletić

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, Beograd

**Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše Deperea 86, Beograd*

***Inovacioni centar Hemijskog fakulteta, Studentski trg 12-16, Beograd*

****Hemijski fakultet, Studentski trg 12-16, Beograd*

Uvod

Sve prisutnije zagađenje, posledica tehnološkog napretka ljudske civilizacije, dovelo je do poremećaja u životnoj sredini, nestajanja prirodnih resursa i bioloških vrsta, kao i preusmeravanja prirodnih tokova energije i supstance. Nekada se smatralo da su osnovne komponente životne sredine, vazduh, voda i zemljište neograničene. Čistog vazduha i vode bilo je u izobilju, a zagađenja nastala kao produkt čovekove aktivnosti su bila lako asimilirana i uklanjana zbog izvanredne moći samoprečišćavanja u prirodi.

Međutim, uporedo sa porastom svih vidova aktivnosti modernog čoveka počinju se pojavljivati prvi znaci upozorenja da predstoji kriza opstanka ne samo okolnih ekosistema nego i čoveka - ako se hitno ne počne voditi briga o kontroli izvora zagađenja i načinima prečišćavanja kontaminiranih sredina. U savremenom svetu, jedan od vodećih ekoloških problema predstavljaju otpadne vode. Upravljanje otpadnim vodama je veoma zahtevno usled njihovog njihovog neprestanog generisanja kao i veoma jednostavnog načina raznošenja zagađujućih supstanci na velike udaljenosti, zbog same prirode vode, tj. zbog njene pokretljivosti.

U primeni je veliki broj postupaka za prečišćavanje otpadnih voda, u zavisnosti od vrste polutanata, i to: taloženjem, koagulacijom, elektrohemijskim postupcima, flotacijom, biološkim tretmanom, reverznom osmozom, gravitacionom separacijom, membranskom filtracijom, jonskom izmenom, adsorpcijom.^{1,2} Što se tiče primene adsorpcije u oblasti prečišćavanja otpadnih voda, savremena istraživanja se u poslednje vreme intenzivno bave primenom ekoloških, obnovljivih i ekonomski prihvatljivih sirovina koje su rasprostranjene u prirodi. Upotreba materijala sa navedenim osobinama u svrhe adsorpcije, naziva se biosorpcija. Dakle, biosorpcija je primena bioloških materijala za uklanjanje polutanata iz vodenih rastvora. Biosorbenti se mogu podeliti u četiri velike kategorije: bakterije, alge, gljive i kvasci, i poljoprivredni otpad.³ Biosorpcija se zasniva na sposobnosti određenih biomolekula da svojim aktivnim funkcionalnim grupama (karboksilna, hidrosilna, fenolna, amido, sulfidrilna, estarska) vezuju iz vodenih rastvora najčešće jone metala ili organske jedinjenja. Mehanizmi odgovorni za biosorpciju mogu biti pojedinačni ili kombinacija sledećih procesa: jonska izmena, građenje kompleksa, fizička adsorpcija ili hemisorpcija, elektrostatička interakcija, mikrotaloženje, građenje helata, i td. što zavisi od prirode samog biosorbenta, ali i osobina polutanta koji se uklanja.⁴ Biosorpcija je metoda, potpuno u skladu sa principima održivog razvoja, jer koristi obnovljivi izvor – biomasu. Poslednjih godina urađena su istraživanja i objavljen veliki broj radova na temu upotrebe različite otpadne lignocelulozne biomase (LC)

(piljevina, slama, kostice breskve, kajsile, šljive, masline, oklasak kukuruza...) u svrhu uklanjanja polutanata sorpcijom iz vodenih rastvora. LC biomasa je veoma interesantna za istraživače, jer je široko rasprostranjena, dostupna, jeftina, sa odgovarajućim fizičko-hemijskim karakteristikama. Pored lignina i celuloze koji su glavni konstituenti biomase, prisutne su i druge komponente, hemiceluloza, lipidi, proteini, šećeri, tj. jedinjenja koja sadrže različite funkcionalne grupe (poput karboksilne, karbonilne, fenolne, hidroksilne, amido, amino, sulfhidrilne, acetamido grupe), koje pokazuju različit afinitet prema uklanjanju različitih polutanata.⁵ Još jedna benefit upotrebe otpadne biomase je ta, što po iskorišćenju ukupnog sorpcionog potencijala, otpadnu biomasu je moguće upotrebiti kao gorivo. Zahvaljujući njenim karakteristikama, sagorevanje LC biomase rezultuje niskom emisijom gasova sa efektom staklene bašte, niskim sadržajem pepela i teških metala u emisiji kao i u čvrstom ostatku, uz istovremeno oslobađanje toplotne energije.⁶

Prema podacima Organizacije za hranu i poljoprivredu UN – *Food and Agriculture Organisation* (FAO) svetska potražnja, a samim tim i proizvodnja svežeg voća neprestano se povećava. U 2014. godini u svetu je proizvedeno 22,8 miliona tona breskvi (Food and agriculture organization, 2017). S obzirom na činjenicu da LC otpad koštunjavog voća predstavlja približno 1/5 ukupne mase voća, može se zaključiti da prerada svežeg koštunjavog voća predstavlja industriju koja poseduje dodatni potencijal upravo zahvaljujući otpadnom LC materijalu koji se iz nje generiše.⁶

U ovom radu ispitivana je mogućnost primene otpadne biomase (koštica breskve-KB), kao biosorbenta za prečišćavanje voda kontaminiranih naftnim zagađivačima. Za ispitivanje adsorpcije navedenog zagađivača smo se opredelili, jer su nafta i njeni derivati ključni energenti, a samim tim se i najmasovnije upotrebljavaju u svim domenima života i rada, tako da je zagađenje životne sredine zagađivačima naftnog tipa uvek aktuelan (prisutan) problem.

Materijal i metode

Biomasa korišćena u prikazanim eksperimentima predstavlja otpadni LC (koštice breskve-KB) poreklom iz Fabrike za preradu sokova „Vino Župa” iz Aleksandrovca, gde je klasifikovan kao otpadna biomasa. Poslednjih godina se ispituju nove mogućnosti upotrebe ovog otpada, ili putem sagorevanja biomase ili pronalaženjem nove upotrebne vrednosti kroz biosorpciju, pri čemu se rasterećuju već formirane deponije i sprečava formiranje novih. Detaljna priprema i karakterizacija koštica breskve upotrebene u ovom radu je ranije opisana u radu Lopičić (2017).⁶

Odredjivanje naftnih ugljovodonika

Ugljovodonici nafte su određivani prema standardu SRPS EN ISO 9377-2:2009.⁷ Uzorci su analizirani na gasnom hromatografu Agilent 7890A sa plamenim jonizujućim detektorom, opremljenim sa kolonom HP-5, dužine 30 m i dijametra 0,32 mm. Debljina stacionarne faze je 0,25 µm, a noseći gas je vodonik sa brzinom protoka 2 mL/min. Temperatura injektora je 250 °C, a temperatura detektora 300 °C. Početna temperatura u koloni je 40 °C, porast temperature od 4 °C/min, i zadržavanje na svakom temperaturnom nivou jedan minut. Program za obradu podataka je ChemStation, Agilent Technologies.

Biosorpcioni eksperimenti

Biosorpcioni eksperimenti su obavljani u erlenmajerima od 250 ml u kojima je konstantna količina biosorbenta od 1 g mešana sa 100 ml rastvora dizela u vodi u koncentracijama 4,

12, 18, 24, 30, 40 i 80 mg/L. Sadržaj u erlenmajerima je mešan 2h na konstantnoj sobnoj temperaturi od 25 °C na orbitalnom šejkeru brzinom od 180 o/min. Nakon odvajanja koštica, sadržaj ugljovodonika je određivan u vodenom rastvoru.

Nakon završenog procesa biosorpcije analitički je određivana koncentracija zaostalog sorbenta, C_f , a biosorpcioni kapacitet, q (mg/g), izračunat je prema jednačini:

$$q = [(C_i - C_f)V]/S$$

Procenat uklanjanja ugljovodonika, kao veličine koja opisuje efikasnost biosorpcije, izračunat je prema jednačini:

$$\text{Procenat uklanjanja} = 100[(C_i - C_f)/C_i]$$

V predstavlja zapreminu rastvora sorbata (L), S masu biosorbenta (g), a C_i i C_f koncentracije sorbata na početku odnosno na kraju procesa biosorpcije (mg/L).

Rezultati i diskusija

Preliminarni rezultati ravnotežnih podataka modelovani su primenom Langmuir-ove adsorpcione izoterme, koji se zasniva na pretpostavci da se sam proces sorpcije odvija na energetski homogenoj površini sorbenta (KB) pri čemu svaki sorpcioni centar može da primi samo jedan molekul sorbata (dizela). Mogućnost vezivanja molekula dizela u ovom slučaju zavisi od stepena pokrivenosti aktivne površine KB, a nakon uspostavljanja ravnoteže ne dolazi dalje do vezivanja sorbenta. Izvorno Langmuir-ova jednačina ima sledeći oblik:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

q_e – ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mg/g)

q_m – maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg/g)

C_e – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/L)

K_L – Langmuir-ova konstanta (L/mg)

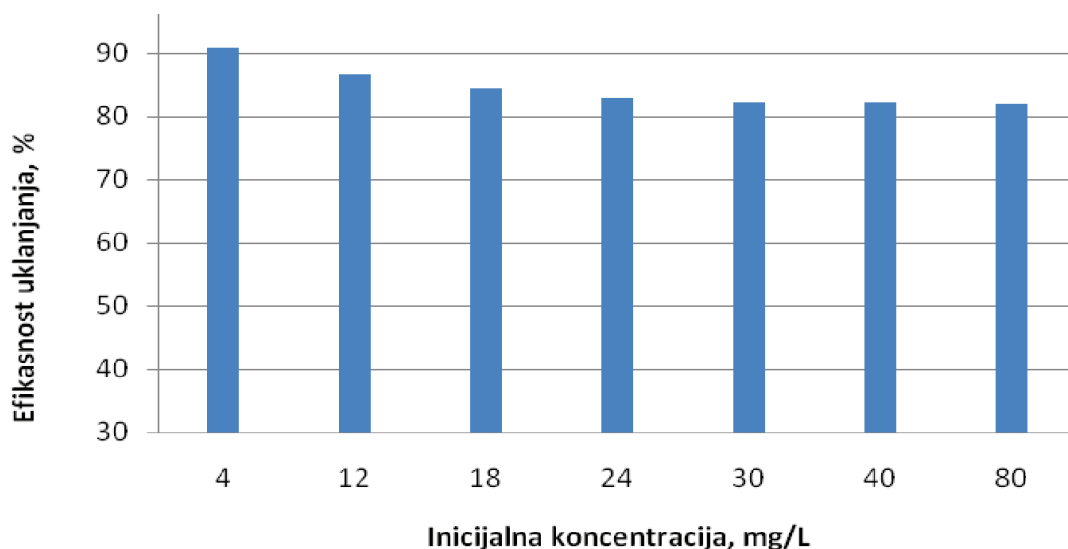
Linearizaciju jednačine (1) moguće je uraditi na više različitih načina, mada se veliki broj autora slaže sa činjenicom da je najbolje raditi modelovanjem primenom nelinearne forme modela. U ovom radu primenjena je sledeća linearizacija Langmuirovog modela:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C_e q_m K_L} \quad (2)$$

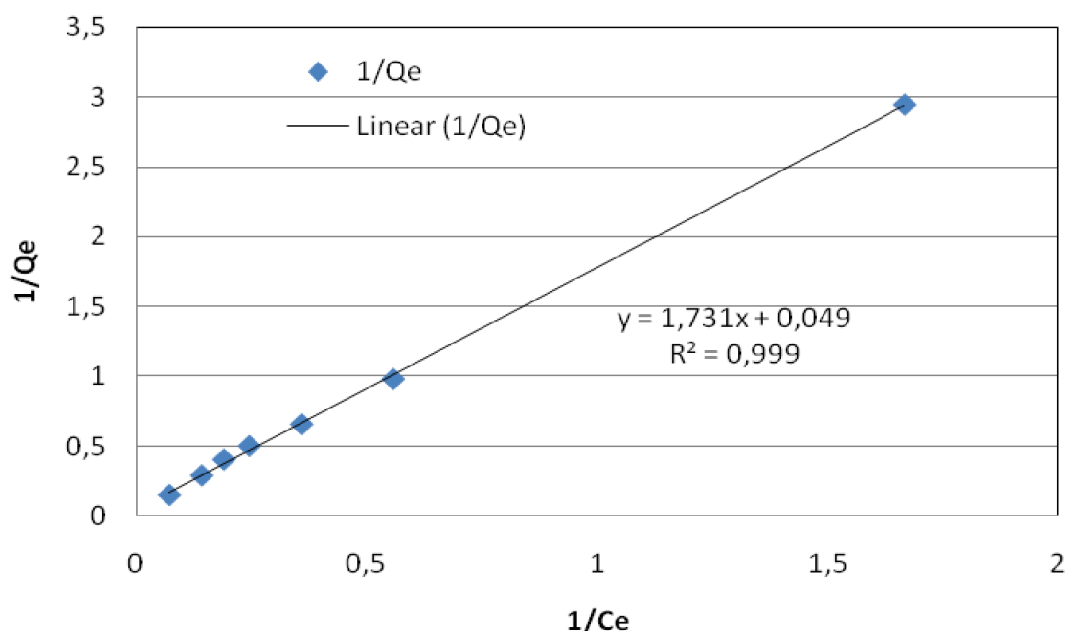
Maksimalni sorpcioni kapacitet određen je na osnovu odsečka, a Langmuirova konstanta na osnovu nagiba prethodne prave. Afinitet između adsorbenta i adsorbata može se predvideti korišćenjem Langmuir-ovog parametra K_L u bezdimenzionom separacionom faktoru R_L , na osnovu koga je moguće govoriti o tome da li je proces sorpcije povoljan ili ne, a koji se računa na osnovu sledeće jednačine:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Preliminarni rezultati ispitivanja sorpcije dizela na nemodifikovanim košticama breskve prikazani su na Slikama 1 i 2.



Slika 1. Efikasnost uklanjanja dizela nemodifikovanim KB, $M/V=10\text{g/L}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$



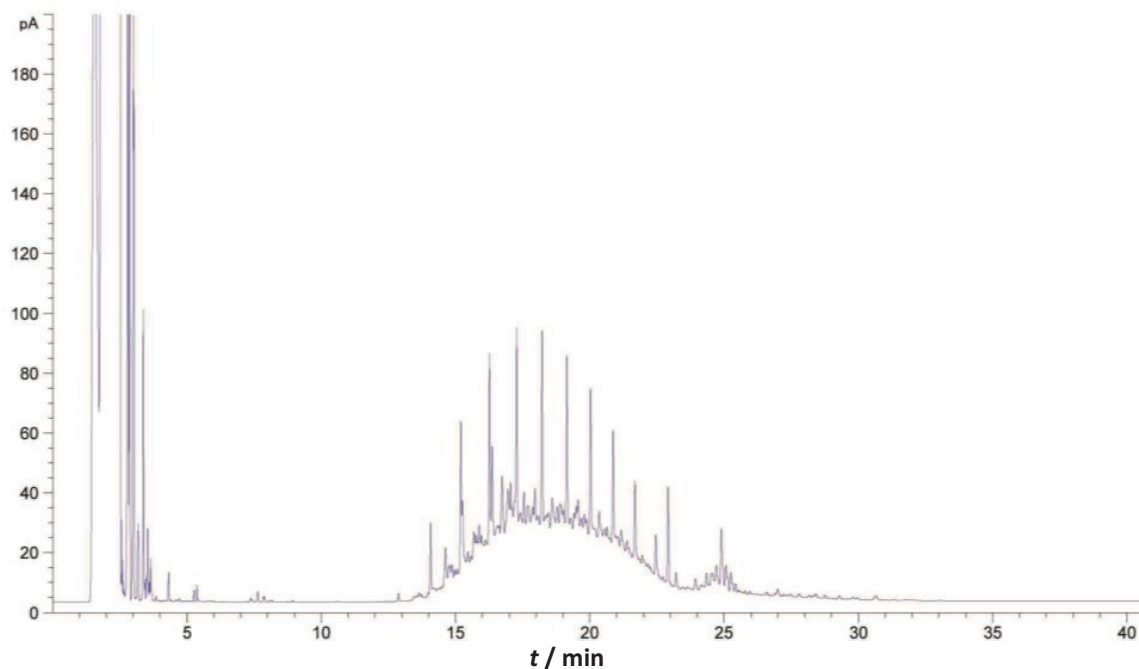
Slika 2. Rezultati linearnog fitovanja Langmuir-ovim modelom

Na osnovu Slike 1. može se uočiti da se efikasnost sorpcije u posmatranom koncentracionom opsegu, pri datom odnosu čvrste i tečne faze, kreće u intervalu od 91,0 do 82,1 %, što ukazuje na visok stepen uklanjanja primenom ovog sorbenta. Takođe se može uočiti da sa porastom koncentracije ne dolazi do značajnog opadanja ovog procenta, ukazujući na to da je potrebno produžiti vreme kontakta, obzirom da je došlo do zasićenja površine ovog sorbenta i da je difuzija u unutrašnjost usporena.

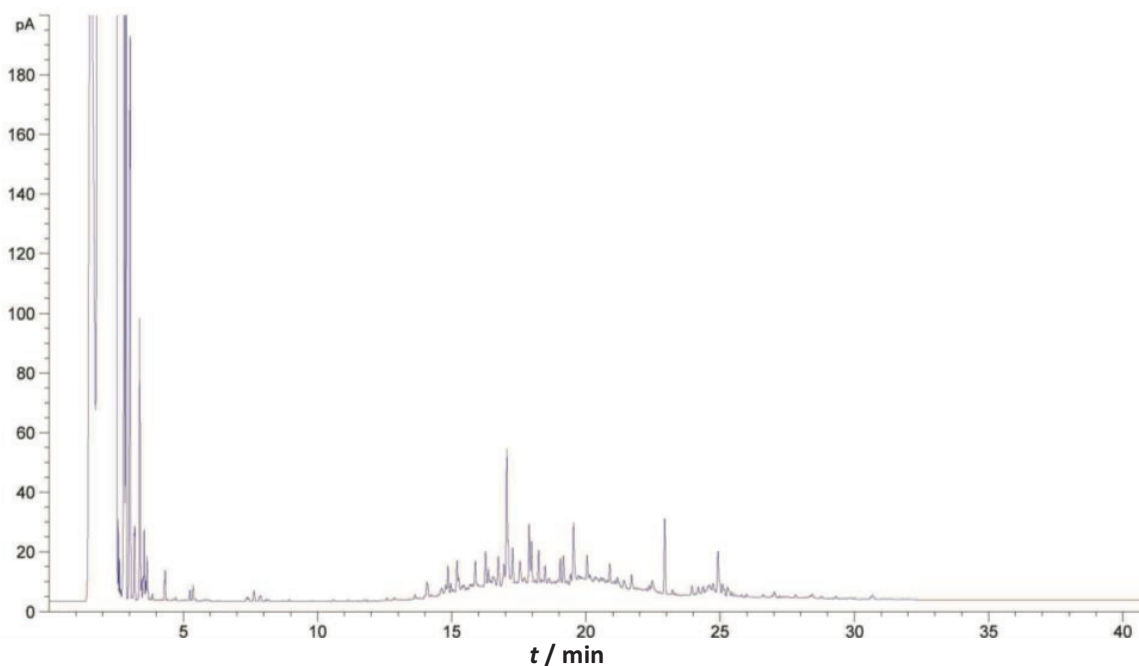
Proračun sorpcionog kapaciteta urađen je na osnovu parametara dobijenih modelovanjem ravnotežnih podataka linearnom formom Langmuirovog modela, i on za ispitivani opseg iznosi 20,05 mg/g, dok Langmuirova konstanta K_L iznosi 0,029 L/mg. Takođe, izračunati separacioni faktor R_L se u ispitivanom koncentracionom opsegu kreće od 0,89 do 0,46, što ukazuje na to da je proces sorpcije spontan i povoljan. Koeficijent korelacije R^2 (Slika 2.) je blizak jedinici, što može da navede na zaključak da ovaj model dobro opisuje sorpcioni

proces. Međutim, primenom nelinearne regresije dobijena vrednost sorpcionog kapaciteta u ovom koncentracionom opsegu iznosi 87,27 mg/g, a sam oblik krive ukazuje na to da je proces daleko od ravnoteže (grafik nije prikazan u ovom radu), te da je potrebno sorpciju uraditi u širem koncentracionom opsegu i u dužem vremenskom intervalu.

Na hromatogramima (Slika 3. i Slika 4.) je prikazan sadržaj naftnih ugljovodonika u uzorku vode u koncentraciji od 30 mg/dm³ pre adsorpcije i nakon adsorpcije na otpadnu LC biomasu.



Slika 3. Hromatogram uzorka vode pre adsorpcije



Slika 4. Hromatogram uzorka vode nakon adsorpcije

Ovo su preliminarni rezultati koji pokazuju da je upotrebljena otpadna biomasa efikasna u uklanjanju naftnih polutanata iz vodenog rastvora. Opisani eksperiment je izveden u šaržnim uslovima, pri različitim početnim koncentracijama naftnih ugljovodonika, ali pri istoj količini biosorbenta. Dalja ispitivanja će biti nastavljena, tako što će se biosorpcioni potencijal otpadne biomase koštica breskve proučavati u funkciji pH, kontaktnog vremena, količine biosorbenta, kao i u protočnom sistemu.

Zaključak

Navedena ispitivanja, koja se odnose na mogućnost iskorišćenja otpadne biomase, ukazuju da koštice breskve imaju potencijal za uklanjanje naftnih polutanata iz vodenog rastvora. Biosorpcija, kao nova i kompleksna tehnologija, omogućava upotrebu otpadne biomase, za razvoj efikasnih, obnovljivih i ekonomski isplativih materijala za uklanjanje polutanata iz otpadnih voda, a sve u cilju prečišćavanja kontaminirane vode.

Zahvalnica: Autori izražavaju zahvalnost Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, za finansiranje i podržavanje naših istraživanja kroz projekte III43004 i TR31003.

Literatura

1. Z. Lopičić, J. Milojković, T. Šoštarić, M. Petrović, M. Mihajlović, Č. Lačnjevac, M. Stojanović, *Hem. Ind.* **67** (2013) 1007 (<https://doi.org/10.2298/HEMIND121225018L>)
2. E. A. Emam, *American Journal of Environmental Protection* (2013) 161 (<https://doi.org/10.11648/j.ajep.20130206.17>)
3. D. Z. Marković, D. V. Bojić, A. Lj. Bojić, G. S. Nikolić, *Hem. Ind.* **70** (2016) 243 (<https://doi.org/10.2298/HEMIND150225030M>)
4. G.M. Gadd, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84(2009) 13 (<https://doi.org/10.1002/jctb.1999>)
5. M. Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, A. Khosravi, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **44** (2013) 294 (<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.11.001>)
6. Z.R. Lopičić, Proučavanje sorpcionog i energetskog potencijala otpadne biomase *Prunus persica* L., Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2017.
7. SRPS EN ISO 9377-2:09 Određivanje ugljovodoničnog indeksa, metoda gasne hromatografije nakon ekstrakcije rastvaračem (2009)

Investigations of possibility for petroleum hydrocarbons removal from aqueous solution by waste biomass

Adsorption is one the most commonly used technique for treatment of petroleum contaminated water. The biosorption potential of waste biomass (peach shell, agro-industrial waste) as a low-cost biosorbent for petroleum hydrocarbon from aqueous solution was explored. Biosorption experiments were carried out using a shake-flask technique with a constant amount of (bio) sorbent of 1 g mixed with 100 ml of water contaminated with petroleum hydrocarbons at concentrations of 4 mg/L, 12 mg/L, 18 mg/L, 24 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L and 80 mg/L. The obtained results show that waste biomass is efficient in the removal of petroleum pollutants from the water solution.

Biosorption is a potentially alternative technique for wastewater treatment. Their major advantages are low cost, high efficiency, renewability.