

РЕГИОНАЛНИ ЦЕНТАР ЗА ТАЛЕНТЕ ВРАЋЕ

**ПРИМЕНА СТАБЛА БИЉКЕ *SOLANUM LYCOPERSICUM* КАО
БИСОРБЕНТА ЗА УКЛАЊАЊЕ Cu(II) -ЈОНА ИЗ ВОДЕ**

**THE USE OF *SOLANUM LYCOPERSICUM* PLANTS AS BIOSORBENT
TO REMOVE Cu(II) ION FROM WATER**

Аутори:

Милица Митић, 4. разред Гимназије „Стеван Јаковљевић“ Власотинце

Анђела Митић, 3. разред Гимназије „Стеван Јаковљевић“ Власотинце

Ментор:

Нела Петковић, професор хемије

Мај 2016. год.

Резиме

Присуство тешких метала у животној средини, а највише у отпадним и површинским водама, велики је проблем за јавно здравље. Конвенционалне методе које се користе за уклањање тешких метала из воде недовољно су ефикасне или веома скупе. Наведене недостатке могу превазићи биосорпциони процеси, који су базирани на употреби јефтених, отпадних сировина претежно биљног порекла. Прегледом литетературе утврђено је да су, као полазне сировине за добијање биосорбената лигноцелулозног типа, коришћене бројне биљке на основу чега смо дошле на идеју да се за добијање биосорбента искористи стабло биљке *Solanum lycopersicum*, као нејестив део биљке која је карактеристична за наше поднебље. Рад се бави уклањањем $Cu(II)$ јона из воде применом стабла биљке *Solanum lycopersicum* као биосорбента. Биљка је узгајана у периоду од маја до октобра 2015. године наводњавањем уз примену агротехничких мера у пластеницима на подручју села Стајковце, у југоисточној Србији. Биосорбент је припремљен процесом сушења, млевења и хемијског пречишћавања помоћу азотне киселине и натријум-хидроксида. Третман биосорбентом је рађен са воденим растворима $Cu(II)$ различитих концентрација. Анализа садржаја тешких метала је вршена на ААС у Заводу за јавно здравље у Лесковцу. Истраживање је показало да ефикасност уклањања расте са повећањем иницијалне концентрације $Cu(II)$ јона, што је у сагласности са примењеним концентрацијама. На основу параметара добијених из Langmuir-ове и Freundlich-ове сорпционе изотерме закључујемо да је изотерма фаворизована. Резултати испитивања показују да се стабло биљке *Solanum lycopersicum*, као њен нејестив део, може користити као ефикасно и јефтино средство за уклањање тешких метала из воде.

Кључне речи

Solanum lycopersicum, биосорбент, тешки метали, изотерме, пречишћавање

Summary

The presence of heavy metals in the environment, mostly in waste and surface water is a major problem for public health. Conventional methods used to remove heavy metals from water are insufficiently effective or expensive. These drawbacks can be overcome by using bio sorption processes, which are based on the use of cheap, waste raw materials mainly of plant origin. Reviewing literature it was found that, as a starting material for obtaining biosorbent lignocellulose type, used many plants on the basis of what we came up with the idea to use for obtaining biosorbent tree *Solanum lycopersicum* as inedible part of plants characteristic for our region. The work deals with the removal of $Cu(II)$ ions from the water

using a tree *Solanum lycopersicum* as biosorbent. The plant is grown from May to October 2015, with the irrigation with the use of agro-technical measures in greenhouses in the village Stajkovce, in southeastern Serbia. Biosorbent is prepared by a process of drying, milling, and chemical treatment with nitric acid and sodium hydroxide. Biosorbent treatment was performed with aqueous solutions of *Cu* (II) of various concentrations. Analysis of heavy metals was done by AAS in the Department of Public Health in Leskovac. The study showed that removal efficiency increases with increasing initial concentration *Cu* (II) ions, which is in accordance with applicable concentrations. Based on the parameters obtained from Langmuir's and Freundlich's sorption isotherms conclude that isotherm is favored, sorption linear and sorbent characterize sorption centers whose energy is equal. Test results show that the tree *Solanum lycopersicum*, as its inedible part, can be used as an effective and inexpensive means of removing heavy metals from water.

Keywords

Solanum lycopersicum, biosorbent, heavy metals, isotherms, purification

Увод

Индустријски развој у свету, као и непрекидни пораст броја становника, има за последицу све веће загађење животне средине као последицу директног или индиректног антропогеног фактора. Најчешћи антропогени полутанти су тешки метали, текстилне боје, пестициди, површински активне материје и др. За разлику од неких других токсичних материја, метали нису биоразградиви, због чега се акумулирају у живим бићима, биљкама и животињама и тако доводе у опасност читав ланац исхране. Присуство тешких метала у животној средини, а највише у отпадним и површинским водама, велики је проблем за јавно здравље, што захтева њихову контролу и уклањање из индустријских и комуналних ефлуената. Посебан изазов за третмане загађених вода представљају све строжији прописи о максимално дозвољеним концентрацијама тешких метала у природним и отпадним водама, јер смањивање њихових вредности доводи некад до тога да технологија којом се одређени полутант уклањао постане застарела и неприменљива. Научна јавност је све више усмерена ка побољшању постојећих и проналажењу нових технологија за пречишћавање вода. Конвенционалне методе које се користе за уклањање тешких метала из воде, као што су: хемијска преципитација, флокулација, хемијска редукција, електрофлотација, јонска измена, реверсна осмоза и мембрански процеси, недовољно су ефикасни или веома скупи,

посебно када се ради о ниским концентрацијама полутаната. Наведене недостатке, а нарочито високу цену третмана ефлуената, могу превазићи сорпциони процеси, који спадају у веома ефикасне технике, јер могу смањити ниво тешких метала до еколошки прихватљивих граница.



У сорпционе процесе спадају и биосорпциони процеси, који су базирани на употреби јефтених, отпадних сировина претежно биљног порекла. Данас постоји знатан број метода и поступака за пречишћавање воде. Које ће од ових метода бити примењене зависи од низа чињеница. На првом месту је врста загађујућих супстанци и степен загађења. Друга је квалитет пречишћене воде, тачније речено степен загађења који се може дозволити када се вода испушта у природни водоток или језеро. Ове дозвољене концентрације загађујућих супстанци у пречишћеној води зависне су од капацитета природне воде, тј. од масе загађујућих агенаса коју вода у природи може да прими, а да не дође до последица које би утицале на организме који живе у њој, на тло са којим је вода у контакту и на човека. Пречишћавање воде сорбентима врши се ради уклањања релативно малих количина загађујућих супстанци које изазивају знатне ефекте или се другим поступцима не могу уклонити, односно када је уклањање другим методама економски нецелисходно. У ред ових супстанци спадају тешки метали, боје, агенси који утичу на мирис и укус воде и др. Најразличитији материјали се могу користити као биосорбенти. Бројни истраживачи су испитивали могућности уклањања органских и неорганских полутаната помоћу живих микроорганизама, алги, који би у свом метаболизму усвајали полутанте или би их хемијски мењали. Међутим, ови поступци су или скупи или их је тешко применити у комерцијалном пречишћавању вода. Од неживих биосорбената, коришћени су најразноврснији биљни материјали и њихови нуспродукти који се разликују по механизму везивања полутаната, афинитету према појединим полутанатима и цени коштања самог материјала. Последњих година се све више, као биосорбенти за уклањање тешких метала и органских загађујућих материја, користе материјали који су на различите начине активирани или модификовани, хемијским, физичко-хемијским или термичким поступцима, што има за циљ хемијске, структурне и морфолошке промене материјала, односно повећану ефикасност сорпције.

Прегледом литетературе утврђено је да су, као полазне сировине за добијање биосорбената лигноцелулозног типа, коришћене бројне биљке, односно њихови делови, као што су: корен, стабло, лист, плод и кошчице, на основу чега сам дошла на идеју да се као полазна основа искористи стабло парадајза, као нејестив део биљке која је

крактеристична за наше поднебље, за уклањање ниских концентрација бакра из воде. Парадајз (*Solanum lycopersicum*) је вишегодишња биљка, али се у умереном климатском појасу гаји као једногодишња. Длакава и лепљива биљка типично достиже висину од 1 до 3m и има слабу дрвенасту стабљику која се често успиње као пузавица уз друге биљке. Листови су дуги 10 до 25cm са назубљеним ивицама. Цветови су пречника 1 до 2cm, жућкасте боје, са пет зашиљених латица; рађају у цвастима од 3 до 12. Плодови су у почетку зелени, а сазревањем добијају загасито црвену боју. Иако спада у воће, парадајз је у кулинарству поврће. Парадајз потиче из Јужне Америке. Генетички докази указују на то да је предак парадајза била зељаста биљка ситних зелених плодова која је успевала на Перуанским планинама. Од ове ране помоћнице настало је дестак врста парадајза које познајемо данас. Једна од врста, *Solanum lycopersicum*, пренета је у Мексико, где су је гајили и користили у исхрани припадници тамошње праисторијске цивилизације. Тачан период када је култивисан није познат. Верује се да је шпански истраживач Кортес први донео мале жуте плодове парадајза у Европу 1521. год., мада има индиција да је Кристифор Колумбо открио парадајз још раније, 1493. Најранији запис о парадајзу у европској литератури потиче из 1544. и сачинио га је Пјетро Андреа Матиоли, италијански лекар и ботаничар који га је назвао „*romo d'oro*“, што значи златна јабука.



Слика 1. Засад парадајза

Picture 1. Tomato field

Парадајз се употребљава широм света и верује се да његова конзумација има позитивне ефекте на здравље, а посебно позитивно дејство има на срчани мишић. Парадајз садржи ликопен, један од најснажнијих природних антиоксиданата. У појединим студијама доказано је да ликопен (посебно у куваном парадајзу) помаже

спречавање рака простате. Лековити су пре свега плодови, који су богати витамином Ц, каротеном, витамином В₁, а има и витамина Е. Поред витамина у плодовима су садржане и значајне количине мангана, гвожђа, бакра а највише калијума. Сок од парадајза посредством калијума снижава крвни притисак, а повећава излучивање желудачних и цревних сокова, што олакшава варење. Препоручује се у дијетама оболелих од реуматичних обољења, гихта, као и срчаних и бубрежних болести. Ипак, потребан је извештај опрез због присуства алкалоида соланина, природног пестицида/фунгицида, који је отрован и за људе.

Бакар је елемент који припада 11. групи Периодног система елемената са атомским бројем 29 и атомском масом 63,54. Густина чистог бакра износи 8,93 g/cm³. Кристалише по површински центрираној кубној решетци. Има 18 изотопа, чије се атомске масе налазе између 58-73. Постојана са само два: 63 и 65. Најчешћа оксидациона стања бакра су +1 и +2. Водени раствори соли бакра(I) имају интензивну зелену, а раствори соли бакра(II) интензивну плаву боју. Бакар је микроелемент који се јавља у реактивним центрима многих ензима (фенолоксидаза, оксидаза аскорбинске киселине и пероксидазе). Потребан је за стварање црвених крвних зрнаца, улази у састав хемоцијанина, има позитиван утицај на ћелијску мембрану нервних ћелија и има утицај у слању нервних импулса. Дневно је потребно минимално унети 0,5ppm. Акумулација бакра у ткивима доводи до Вилсонове болести.

Недостатак бакра може да проузрокује и малокрвност, јер недовољна количина бакра изазива лоше „упијање“ гвожђа и смањење броја крвних зрнаца. Претпоставља се да сем тога, недостатак бакра изазива поремећаје у раду срца и успорава рад нервног система (на пример, слаба концентрација). Недостатак бакра такође смањује и количину белих крвних зрнаца, а самим тим и отпорност организма на болести. Може се 100% рециклирати без икаквог губитка у квалитету и по количини која се рециклира, налази се на трећем месту, после гвожђа и алуминијума.

Количина бакра у водама зависи од рН вредности средине. Он је врло нестабилан таложи се у раствору при рН око 5.3. Зато се бакар у неутралним или водама веома блиским неутралним налази у врло малим количинама (1-100mg/dm³). Повишени садржај бакра је у водама које се налазе у непосредној близини бакроносних лежишта. У киселим рудничким водама садржај бакра може да изнесе десетак до стотину mg/dm³. Порекло бакра углавном се везује за рудна тела. Највеће количине бакра у водама су у зони магматских и еруптивних стена. Од седиментних стена најчешће се среће у површинским суглинама, а нешто мање у морским суглинама и

карбонатним стенама, а још мање у песковитим стенама. Индустијски извори загађења вода су: топљење и рафинација руда бакра, сагоревање угља у индустрији, галванизација, штављење, бакрорез, фотографија, инсектициди, фунгициди и индустрија гвожђа и челика.

У воденој средини бакар се налази у три основна облика: суспендованом, колоидном и растворном. Последњи облик подразумева слободне јоне бакра и комплексе с органским и неорганским лигандима. Бакар образује комплексе са јаким базама, као што су карбонати, нитрати, сулфати, хлориди, амонијак и хидроксид. Неутрални лиганди - етилендиамин и пиридин - образују стабилне комплексе са баком, типична четворокоординациона једињења. Са хуминским супстанцама слатких вода везано је више од 90% у њима присутног бакра, а у морској води свега 10%, што је условљено његовом заменом калцијумом и магнезијумом. Количина бакра везана са чврстим честицама може да износи 12 до 97% укупног садржаја у речним водама. Од око $6,3 \cdot 10^6$ тона бакра, који се годишње уносе рекама у океане, 1% се налази у растворном облику, 85% са чврстим кристалним честицама, око 6% је везано за хидроксилне групе, 4,5% са органском материјом, док је 3,5% адсорбовано суспендованим честицама (Веселиновић и сар., 1995).

Тровање баком није честа појава, а већином настаје због растварања бакра у воду из бакарних цистерни за воду, бакарних цеви или посуђа и може изазвати акутно и хронично тровање. Симптоми тровања су мучнина, повраћање, болови у стомаку, дијареја, болови у мишићима, абнормална ментална стања, главобоље и смањење имуног одговора. Јако тровање може изазвати и тешке поремећаје као што су хемолиза, конвулзије, инсуфицијенција бубрега и јетре, кома и смрт. Истраживања су потврдила да унос бакра од 10mg не изазива никакве токсичне нус појаве, чак ни када се узима дуже време, као што је неколико месеци, па се то препоручује као горња граница дневног конзумирања. Међутим, такве количине бакра већином нису потребне. То су веће терапијске дозе за оне особе које су развиле клинички дефицит овог минерала. Препоручена дневна доза је око 2mg, а терапијска до три пута толико. Људи који болују од Вилсонове болести, генетске болести у којој постоји превелика количина бакра у телу, могу развити тровање баком и код узимања мањих доза. Повећана количина бакра у организму је примећена и код особа које болују од Алцхајмерове болести.

Метода рада

Предмет овог рада је уклањање $Cu(II)$ -јона из воде помоћу стабла биљке *Solanum lycopersicum*.

Биљка парадајза (*Solanum lycopersicum*) је узгајана у периоду од маја до октобра 2015. године наводњавањем уз примену агротехничких мера. Семе је сађено маја 2015. године у земљи хумус и биљке су гајене у пластеницима на подручју села Стајковце, у југоисточној Србији. Стабло парадајза гајеног у оваквим условима је убрано септембра 2015. године.

Стабло је испрано водом са чесме, да би се уклонила прашина и груба неочишћена са спољашње површине, а затим деминерализованом водом. Биомаса је уситњена, опет испрана деминерализованом водом и самлевена. Након ове припреме, уследило је пречишћавање биомасе од метала који су акумулирани током раста, а који су у биљку доспели третирањем исте применом разних агротехничких мера. Припремљена биомаса је третирана раствором HNO_3 , концентрације $0,3 \text{ mol/dm}^3$ током 24h уз стално мешање, да би се уклонили метали који су акумулирани током раста биљака. После стајања од 24h, материјал је темељно испран деминерализованом водом на Бихнеровом левку, све док рН вредност филтрата није била већа од 6. Овако пречишћена биомаса је сушена у сушници на 55°C у трајању од 24h.



Слика 2. Изглед биосорбента

Picture 2. Prepared biosorbent

Алкализациона фаза: 10,0 g добијене основне биомасе је стављено у стаклену чашу од 200cm^3 и додато 100cm^3 $NaOH$ концентрације 5mol/dm^3 . Суспензија је мешана 90 минута магнетном мешалицом. По истеку 90. минута, материјал је испран на Бихнеровом левку деминерализованом водом да би одстранили продукте разлагања

биомасе и извршили хидролизу естарских функционалних група биомасе, повећали удео карбоксилних и хидроксилних група. У алкалној средини долази до бубрења целулозе и делимичног растварања.



Слика 3. Анализа на ААС

Picture 3. Analysis on AAS

Биосорпциони експерименти су рађени у стакленим чашама, које су се налазиле у термостатираном воденом купатилу на магнетној мешалици. Одмерена је запремина од 250cm^3 радних раствора Cu^{2+} јона, концентрације 0,125; 0,25; 0,5 и $1,0\text{ mg/dm}^3$ и пребачена у чашу од 400cm^3 . Раствору је додат 1g припремљеног биосорбента. Моменат додавања биосорбента је представљао почетак третмана. Укупно време третмана је износило 120 минута. Одређивање концентрације Cu^{2+} јона је вршено пламено атомском апсорпционом спектрофотометријом (ААС). Експерименти су рађени у трипликату за сваки узорак.

У раду је коришћена Langmuir-ова адсорпциона изотерма изражена у облику линеарне једначине:

$$c_e/q_e = c_e/q_{\text{max}} + 1/(q_{\text{max}} K_L) \quad (1)$$

где је q_e (mg/g) равнотежна маса сорбованих јона метала по јединици масе сорбента; c_e равнотежна концентрација јона метала у раствору (mg/dm^3) и K_L (dm^3/mg) је Langmuir-ова константа изотерме повезана са слободном енергијом реакције. Параметри адсорпције Cu^{2+} јона су добијени из графика Langmuir-ове изотерме c_e/q_e у функцији c_e . Вредност $q_{\text{max}}(\text{mg/g})$, теоријског монослојног капацитета zasiћења на адсорбенсу, израчуната је из нагиба и вредности K_L за одсечак на графику. Једну од најзначајнијих

карактеристика Langmuir-ове изотерме представља бездимензиона константа звана сепарациони фактор (R_L , познат и као равнотежни параметар) који се изражава једначином :

$$R_L = 1 / (1 + K_L c_0) \quad (2)$$

вредност константе R_L одређује облик изотерме. На основу њене вредности изотерма може бити нефаворизована ($R_L > 1$), линеарна ($R_L = 1$), фаворизована ($0 < R_L < 1$) или иреверзибилна ($R_L = 0$).

Због веома упрошћеног приступа на коме се заснива овај модел не могу се сви резултати моделовати. Одступања се јављају када чврсте површине садрже дефекте, па таква места садрже вишак енергије и на њима је олакшана сорпција. Такође је идеализовано да између сорбованих честица нема никаквих интеракција. Када су интеракције између сорбованих честица знатне, Langmuir-ова сорпциона изотерма важи само при малим степености покривености када су сорбоване честице довољно далеко једна од друге да се њихове међусобне интеракције могу занемарити. Због ових недостатака други сорпциони модели тежили су да отклоне недостатке у неслагању очекиваних и добијаних експерименталних резултата.

Freundlich-ова сорпциона изотерма описује мултислојну сорпцију на енергетски сорпционим центрима који се налазе на хетерогеној површини. Линеарни облик једначине може се представити на следећи начин:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log c_e \quad (3)$$

где је: K_F (mg/g)-Freundlich-ова константа, а n (g/dm³)-Freundlich-ов експонент који показује колико је сорпција фаворизована. Линеаризовани графички приказ $\log q_e$ према $\log c_e$ даје вредности константе K_F и експонента n .

Константа n је увек већа од 1, па је експонент $1/n$, који представља меру интензитета сорпције и хетерогености површине, у опсегу између 0 и 1. Када је $1/n$ близу 0 онда се очекује да је површина сорбента хетерогенија, док у случају када је $1/n = 1$ онда је сорпција линеарна и сорбент карактеришу сорпциони центри чија је енергија једнака. Случај када је $1/n < 1$ имплицира на Langmuir-ов сорпциони модел, а када је $1/n > 1$ онда се ради о кооперативној сорпцији када су вредности $1/n > 1$ и имају високе вредности онда сорбент чине сорпциони центри са високом енергијом и сорпција је већа при нижим концентрацијама. Недостатак Freundlich-овог сорпционог

модела је што једначина не предвиђа постојање максимума. Експериментално је доказано да сорбована количина сорбента не расте неограничено са порастом концентрације сорбента у раствору.

Резултати истраживања

Иницијална концентрација представља покретачку силу процеса преноса масе између водене и чврсте фазе. Утицај иницијалне концентрације испитиван је при следећим концентрацијама: 0,125; 0,25; 0,5 и 1 mg/dm³. Добијени резултати су приказани на графику 1. као промена ефикасности уклањања јона са концентрацијом. Са повећањем концентрације Cu^{2+} јона ефикасност уклањања расте у целом опсегу примењених концентрација.

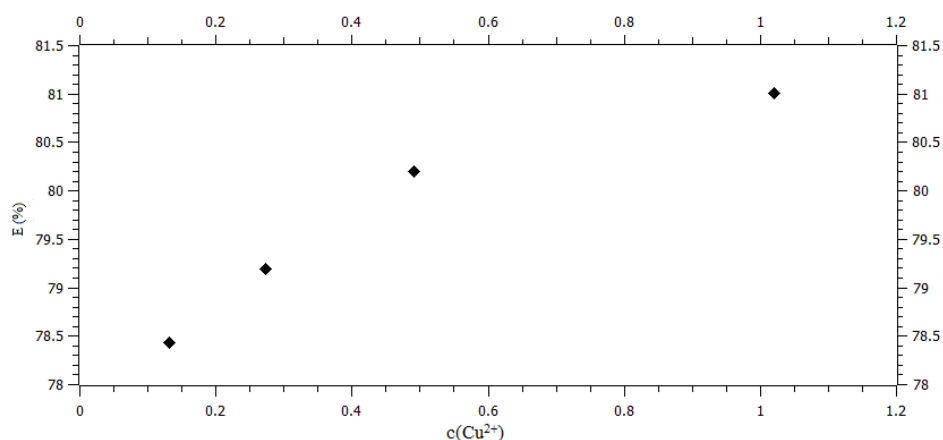


График 1. Утицај иницијалне концентрације Cu^{2+} јона на ефикасност уклањања
Адсорпционе изотерме:

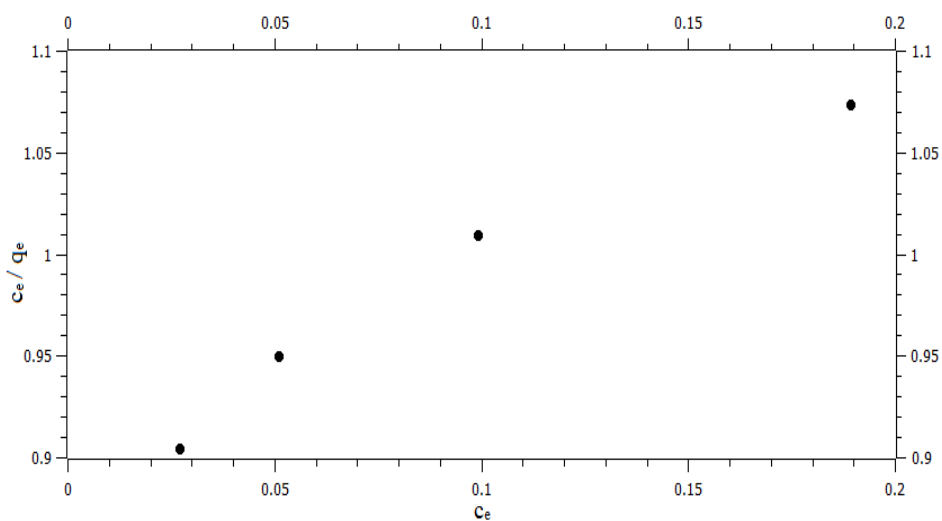


График 2. Langmuir-ова адсорпциона изотерма

Са графика 2. су очитане вредности q_{max} из нагиба праве, а K_L као одсечак на у-оси.

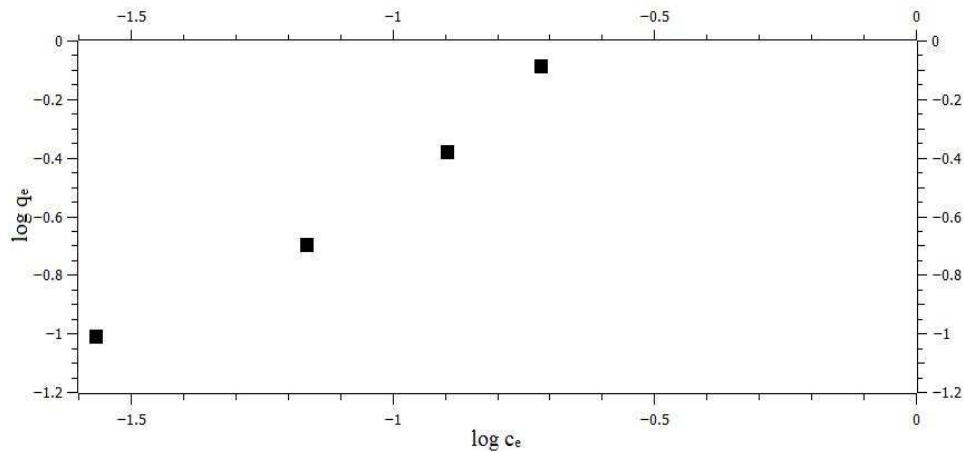


График 3. Freundlich-ова адсорпциона изотерма

Са Графика 3. су очитане вредности n из нагиба праве, а K_F као одсечак.

На основу параметара датих у Табели 1. закључујемо да је изотерма фаворизована ($0 < R_L < 1$). Вредност $1/n$ имплицира на Langmuir-ов сорпциони модел, сорпција је линеарна и сорбент карактеришу сорпциони центри чија је енергија једнака.

Адсорпциона изотерма	Параметар	Вредност
Langmuir	K_L (L/mg)	0.2758
	q_{max} (mg/g)	1.25
	R_L	0.9667
Freundlich	K_F (L/mg)	4.93
	n	1.08

Табела 1. Параметри сорпционих изотерми

Table 1. Parameters from sorption isotherms

Закључак

Присуство тешких метала у животној средини, а највише у отпадним и површинским водама, велики је проблем за јавно здравље, што захтева њихову контролу и уклањање. Конвенционалне методе које се користе за уклањање тешких метала из воде недовољно су ефикасне или веома скупе, посебно када се ради о ниским концентрацијама полутаната. Наведене недостатке могу превазићи сорпциони процеси,

који спадају у веома ефикасне технике, јер могу смањити ниво тешких метала до еколошки прихватљивих граница. У сорпционе процесе спадају и биосорпциони процеси, који су базирани на употреби јефтених, отпадних сировина претежно биљног порекла, као што је стабло биљке *Solanum lycopersicum*.

Истраживање је показало да ефикасност уклањања расте са повећањем иницијалне концентрације $Cu(II)$ -јона, што је у сагласности са примењеним концентрацијама. Концентрација $Cu(II)$ је смањена четири пута. На основу параметара добијених из Langmuir-ове и Freundlich-ове сорпционе изотерме закључујемо да је изотерма фаворизована, сорпција линеарна и сорбент карактеришу сорпциони центри чија је енергија једнака.

Резултати испитивања показују да се стабло биљке *Solanum lycopersicum*, као њен нејестив део, може користити као ефикасно и јефтино средство за уклањање тешких метала из воде.

Литература

- [1] Д. А. Марковић, Ш. А. Гржетић, Д. С. Веселиновић, *Физичко-хемијски основи заштите животне средине*, књига II, извори загађивања, последице и заштита, Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду, Београд, 1996.
- [2] Д. Веселиновић, И. Гржетић, Ш. Ђармати, Д. Марковић, *Физичко-хемијски основи заштите животне средине*, књига I, стања и процеси у животној средини, Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду, Београд, 1995.
- [3] Д. Минић, А. Антић-Јовановић, *Физичка хемија*, Факултет за физичку хемију, Биолошки факултет, Универзитет у Београду, Београд, 2005.

Захвалност

Велику захвалност дугујемо нашем ментору, професорки хемије Нели Петковић на помоћи приликом израде целог пројекта. Затим, Гимназији „Стеван Јаковљевић“ у Власотинцу на разумевању током израде истраживања и Заводу за јавно здравље у Лесковцу на омогућеној хемијској анализи на Атомском апсорпционом спектрофотометру.