

Voden korov *Myriophyllum spicatum* inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – MsA-biosorb

M 82 –NOVI MATERIJAL

Autori:

- 1. dr Jelena Milojković, istraživač saradnik**
- 2. dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik**
- 3. dr Marija Mihajlović, naučni saradnik**
- 4. dr Milan Kragović, naučni saradnik**
- 5. Zorica Lopičić, istraživač saradnik**
- 6. Marija Petrović, istraživač saradnik**
- 7. Jelena Petrović, istraživač saradnik**
- 8. Marija Koprivica, istraživač pripravnik**

2016.

Sadržaj:

1. Uvod.....	2
1.1. Predmet i cilj ispitivanja.....	2
1.2. Problem koji se rešava.....	2
2. Stanje rešenosti problema zagađenja voda upotrebom otpadne i imobilisane biomase u svetu.....	3
3. Postupak dobijanja i karakterizacija MsA-biosorb materijala.....	4
3.1. Priprema biomase za imobilizaciju.....	4
3.2. Formiranje <i>Myriophyllum spicatum</i> – Alginatnih granula – MsA.....	6
3.3. Karakterizacija MsA –biosorba.....	8
4. Ispitivanja efikasnosti MsA u šaržnom i protočnom sistemu.....	12
4.1. Šaržni eksperimenti.....	12
4.1.1. Modeli sorpcionih izotermi.....	13
4.1.2. Kinetika uklanjanja olova.....	15
4.2. Protočni sistem.....	17
5. Definisanje postupka proizvodnje MsA –biosorba.....	19
6. Zaključak.....	20
7. Literatura.....	21

1. Uvod

1.1 Predmet i cilj ispitivanja

Predmet ispitivanja je dobijanje novog materijala-biosorbenta, **MsA-biosorb.** na bazi imobilisane otpadne biomase vodenog korova iz Savskog jezera, *Myriophyllum spicatum*, namenjen prečišćavanju otpadnih voda kontaminiranih olovom.

Cilj tehničkog rešenja je:

- Dizajniranje tehnološkog postupka dobijanja novog materijala ekološki i ekonomski prihvatljivog, namenjen prečišćavanju voda kontaminiranih teškim metalima.
- Optimizacija procesnih parametara imobilizacije biomase alginatom kao prirodnim polimerom, visoke efikasnosti definisanih fizičko hemijskih karakteristika neophodnih za primenu u relnim sistemima.
- Verifikacija procesnih parametara primene imobilisane biomase u šaržnom sistemu i protočnom sistemu

Istraživanja su obuhvatila ispitivanje efikasnosti otpadne biomase vodenog korova *Myriophyllum spicatum* inkapsuliranog alginatom kao biosorbenta, u vidu granula, za uklanjanje jona olova u **šaržnom i protočnom sistemu – MsA-biosorb.**

1.2 Problem koji se rešava

Procenjuje se da se godišnje u svetu generiše oko 140 milijardi tona otpadne biomase iz agro-industrijskog i urbanog sektora od čega u Srbiji oko 12,5 miliona tona. Otpadna biomasa predstavlja neiskorišćen resurs koji se uglavnom odlaže na otvorene deponije ili spaljuje, čime se ugrožava životna sredina i dodatno doprinosi emisiji gasova staklene bašte i klimatskim promenama (Milojković et al., 2015). U mnogim zemljama, kao i u Srbiji, *Myriophyllum spicatum* predstavlja nepoželjan vodeni korov, koji se, ukoliko je potrebno, nekoliko puta godišnje uklanja. Pokošeni biljni materijal, nema upotrebnu vrednost i predstavlja balast za životnu sredinu (Milojković, Mihajlović, et al., 2014).

Metode za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda se uglavnom zasnivaju na fizičkim, hemijskim i biološkim procesima i tehnologijama. Konvencionalne metode za uklanjanje teških metala iz vodenog rastvora su: taloženje, filtracija, jonska izmena, elektrohemski tretman, membranske tehnologije, floatacija, adsorpcija na aktivnom uglju, fotokataliza (Gautam et al., 2014). Najznačajniji nedostaci ovih metoda su: niska efikasnost pri nižim koncentracijama metala, velika potrošnja energije, nekompletno uklanjanje, visoka kapitalna ulaganja, visoki troškovi za upravljanje procesima, neophodnost korišćenja skupih reagenasa, problem odlaganja otpadnog mulja (Satapathy & Natarajan, 2006; Febrianto et al., 2009). Zbog toga je neophodno pronaći ekonomski isplativa, tehnički lako izvodljiva rešenja. Primenom biosorpcije može se obezbediti selektivno uklanjanje teških metala iz otpadne vode, uz niske operativne troškove, a kao biosorbenti se mogu koristiti i obnovljivi ili otpadni materijali (Milojković, 2015).

Proces biosorpcije je u poslednjih nekoliko godina istaknut kao ekonomski i ekološki prihvatljiv, alternativni tretman otpadnih voda. Veliki broj istraživanja se izvodi danas u ovoj oblasti, a u najvećoj meri su vezana za uklanjanje teških metala iz vode.

Jedan od potencijalnih biosorbenata teških metala je biomasa akvatičnih biljaka (Milojković, 2015).

Sumirano, MsA-biosob predstavlja rešenje kojim se obuhvata i zagađenje zemljišta i zagađenje voda, jer se njegovom upotrebom istovremeno rešava problem otpadne biomase i prečišćavanja kontaminiranih voda.

2. Stanje rešenosti problema zagađenja voda upotrebom otpadne i imobilisane biomase u svetu

Nekoliko istraživača je kao biosorbent za izdvajanje Pb(II) iz vode koristilo *M. spicatum*, a kapaciteti primjenjenog biosorbenta tih istraživanja, su prikazani u Tabeli 1 (Milojković, 2015).

Tabela 1. Kapacitet biosorpcije Pb(II) sa *M. spicatum* kao biosorbentom dobijenim u istraživanjima

Referenca	Biosorbent	poreklo	q (mg/g)	q (mmol/g)
(Yan et al., 2010)	sveža <i>M. spicatum</i>	lokalno, Sjamen, Kina	41,14	0,1986
(Keskinkan et al., 2007)	sveža <i>M. spicatum</i>	lokalno, Adana, Turska	45	0,2172
(Keskinkan et al., 2003)	sveža <i>M. spicatum</i>	lokalno, Adana, Turska	46,7	0,2254
(Milojković, Mihajlović, et al. 2014)	sveža <i>M. spicatum</i>	Savsko jezero, Beograd, Srbija	48,49	0,234

Biosorbenti su najčešće u obliku praha, a finalna formulacija biosorbenata kao materijala („praškaste aktivne biomase”) treba da bude u odgovarajućem obliku, npr. peleta ili granula, pogodnih za primenu u protočnim sistemima. Granule bi trebalo da imaju odgovarajuće mehaničke karakteristike (čvrstoću i tvrdoću) i nizak otpor prenosu mase za jone metala u rastvoru (Volesky, 1990b). Primarna svrha imobilizacije je da se poveća mehanička čvrstoća korišćenjem minimalne količine materijala matriksa (odgovarajućeg polimera) ali i da se omogući lakša regeneracija i odvajanje iz tečnosti za primenu u protočnim sistemima. Imobilizacija biomase algi se izvodi postavljanjem ćelija u matricu prirodnih polimera, kao što su: alginat, hitozan, hitin i derivati celuloze (Bayramoğlu & Arica, 2009). Takođe, otpuštanje organskih materija iz biomaterijala je moguće sprečiti postupkom inkapsulacije (prevlačenje granula), a za tu namenu koriste se različiti polimeri (Milojković, 2015).

Istraživanja iz oblasti biosorpcije uglavnom se izvode u šaržnom ili protočnom sistemu u laboratorijskim i polulaboratorijskim uslovima. Iako ovi procesi imaju ograničenu implementaciju u industrijskim procesima ili proizvodima (Michalak et al., 2013), ipak je moguće pronaći veliki broj patenata koji ukazuju na mogućnost primene imobilisanih biosorbenata u postupku prečišćavanja otpadnih voda. Neki od njih su: AlgaSORB™ (*Chlorella vulgaris*), AMT-BIOCLAIM™ (*Bacillus MRA*), Bio-fix,

RANCO Bio-Beands (od različitih materijala uključujući i treset) (Volesky, 1990b; Garnham, 1997; Veglio' & Beolchini, 1997).

Kompanija B.V.SORBEX proizvela je niz sorbenata zasnovanih na različitim biomaterijalima, uključujući alge: *Sargassum natans*, *Ascophyllum nodosum*, *Halimeda opuntia*, *Palmyra pamata*, *Chondrus crispus*. Biosorbenti ove kompanije su efikasni u širokom opsegu pH, lako se regenerišu, a biosorpcija metala je efikasna i u prisustvu kalcijuma i magnezijuma (Volesky, 1990b). AlgaSORB™ je imobilizovana slatkvodna alga *Chlorella* sp. na silika ili poliakrilamidnim gelovima. Ovaj materijal efikasno uklanja jone metala iz rastvora koncentracija 1-100 mg/L, do koncentracija ispod 1 mg/L. AMT-BIOCLAIM™ (Viza Tech Ltd.) se sastoji od bakterija *Bacillus subtilis* i ima različite kapacitete sorpcije za navedene katjone: Pb 2,90 mmol/g, Cu 2,39 mmol/g, Zn 2,09 mmol/g, Cd 1,90 mmol/g i Ag 0,8 mmol/g, sa visokom efikasnošću, više od 99%, u razblaženim rastvorima (Kuyucak, 1990). Takođe može da se koristi za separaciju zlata, cinka i kadmijuma iz cijanidnih rastvora, pa je zato pogodan za finalne operacije uklanjanja metala (Atkinson et al., 1998). Bio-fix je biosorbent sastavljen od različitih biomaterijala: tresetne mahovine (*Sphagnum* sp.), algi, kvasaca, bakterija i/ili vodene flore, koji su imobilisani u polisulfone visoke gustine. Granulisani Bio-fix je testiran na kiselim otpadnim vodama iz rudnika gde je pokazano da je vezivanje Zn za Bio-fix četiri puta veće nego za jonoizmenjivačke smole (Garnham, 1997).

Kao imobilizaciono sredstvo u najvećem broju slučajeva koristi se Na-alginat, koji nakon umrežavanja sa polivalentnim katjonima dobija finalnu strukturu odgovarajućih mehaničkih osobina. Ovako imobilisan materijal moguće je primeniti u protočnim sistemima. U slučaju patenta br US 6989102 B1 iz 2006 godine, prah aktivnog uglja imobilisan je u alginatnom gelu i korišćen za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže teške metale i organotoksične elemente, pri čemu je postignut visok stepen uklanjanja olova. Ukoliko procesni uslovi zahtevaju jaču mehaničku čvrstoću dobijenih granula, materijal je moguće imobilisati u smeši polivinil alkohola i alginata

3. Postupak dobijanja i karakterizacija MsA-biosorb materijala

3.1 Priprema biomase za imobilizaciju

Javno preduzeće „Ada Ciganlija“ Grada Beograda je zaduženo za uređenje, korišćenje i održavanje Ade Ciganlike, a samim tim i Savskog jezera. Kontrola rasta i širenja vodenog korova *M. spicatum* u Savskom jezeru se vrši mehaničkim tretmanom - upotreboom kosilice specijalne konstrukcije za košenje pod vodom. Kosidba (žetva) ovog vodenog korova se vrši 3 puta godišnje od strane ovog javnog preduzeća . Prikaz kosidbe i utovara pokošenog biljnog materijala je dat na Slici 1. (a, b, c, d, e). Dnevna količina pokošene biomase iznosi oko 30 – 32 m³. Pokošeni biljni materijal se odlaže na otvorenu ozidanu deponiju koja se koristi specijalno za tu svrhu (Milojković, 2015). Uspešna saradnja je ostvarena sa javnim preduzećem Ada Ciganlija tako da je omogućeno redovno dobijanje potrebnih uzoraka svežeg pokošenog vodenog korova *M. spicatum* iz Savskog jezera. Sveža pokošena biljka *Myriophyllum spicatum* iz Savskog jezera je prikazana na Slici 2 (a).



a)



b)



c)



d)



e)

Slika 1. Kosidba *M. spicatum* na Savskom jezeru kosačicom (a, b); pokošena *M. spicatum* na pokretnoj traci kosačice (c); utovar i transport pokošenog biljnog materijala (d, e) (Milojković, 2015)

U ispitivanjima biosorpcije teških metala sa *Myriophyllum spicatum* kao biosorbentom, korišćeno je oko 2 g sveže biljke, što je oko 0,18 – 0,2 mg suve materije (SM) na 100 ml rastvora. Pre same upotrebe sveže tkivo *M. spicatum* tretira se sa rastvorom 3% HCl da bi se uklonile eventualne nečistoće a zatim se 3 puta ispira destilovanom vodom. (Yan et al., 2010).

S obzirom da je voden korov dostupan u svežem stanju samo za vreme kosidbe u istraživanjima prikazanim u ovom tehničkom rešenju je ispitana upotreba osušenog *M. spicatum*. Osušeni *M. spicatum* je prvi put u ovim istraživanjima korišćen u takvom obliku kao biosorbent. Pokošeni sveži biljni materijal *M. spicatum* je najpre opran česmenskom a zatim 3 puta destilovanom vodom. Osušen je na vazduhu u ambijentalnim uslovima 35°C tokom više dana (Slika 2b). Osušeni *M. spicatum* je sprašen mlevenjem do <0,2 mm. Za razliku od pripreme biosorbenta *M. spicatum* u prethodnim istraživanjima biosorbent korišćen u ovom tehničkom rešenju osušeni *M. spicatum* je pripremljen bez upotrebe bilo kakvih hemikalija.

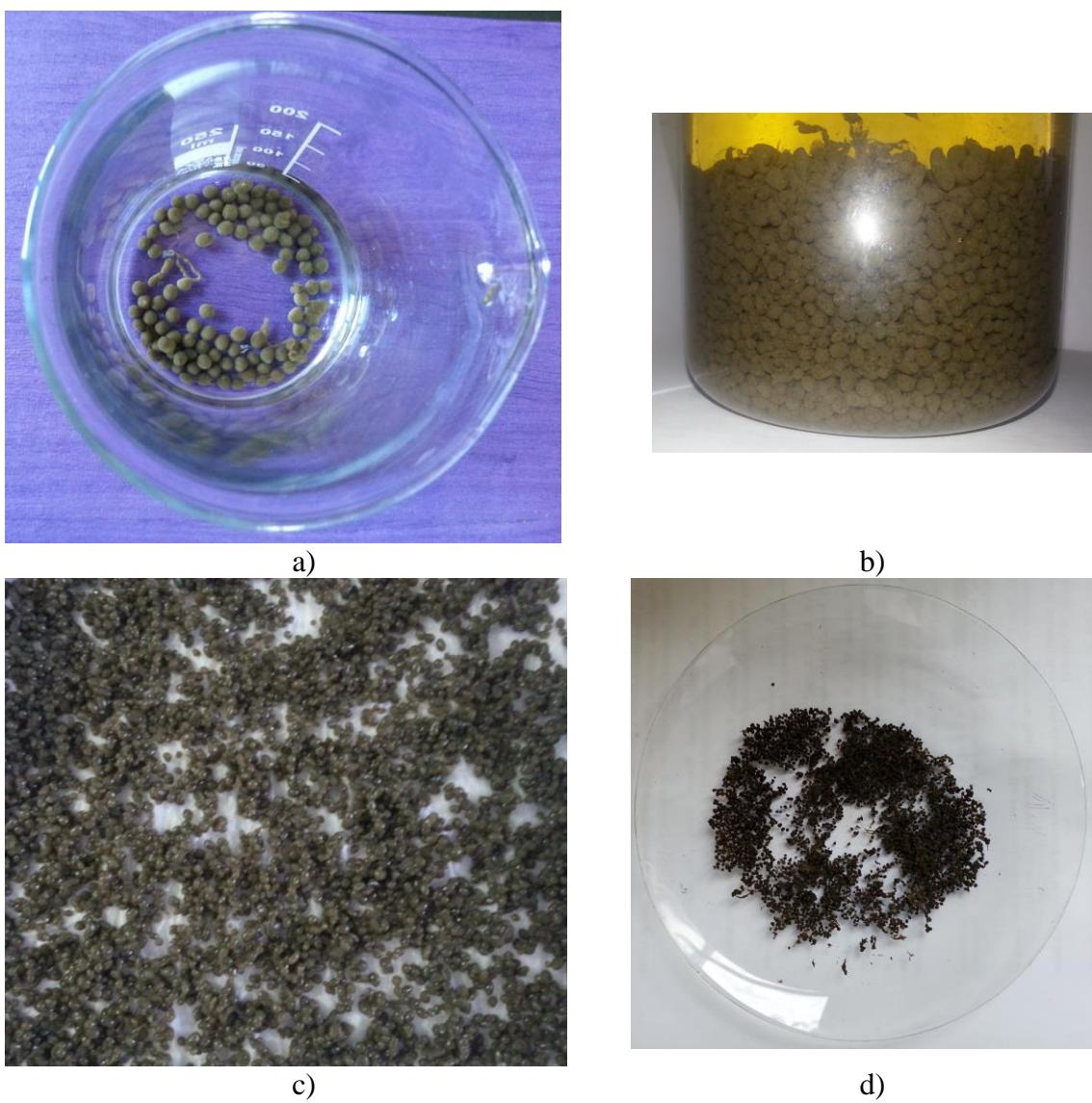


a)
Slika 2 Sveža pokošena biljka *M. spicatum* (a) sušenje vodenog korova
Myriophyllum spicatum iz Savskog jezera

3.2 Formiranje *Myriophyllum spicatum* – Alginatnih granula - MsA

Izrada *Myriophyllum spicatum* – alginatnih granula MsA je zasnovana na proceduri izrade alginatnih granula sa biomasom vodenog zumbula opisanoj u istraživanjima Mahamadi & Zambara, (2012). Ova metoda je izabrana jer je voden zumbul takođe akvatična invazivna biljka poput *M. spicatum* a samim tim i sličnih komponenti u svom sastavu. Rastvor polimera 2 % je pripremljen rastvaranjem 2 g natrijum- alginata (Sigma Aldrich Nemačka) u 100 cm³ destilovane vode i zatim mešan tokom 24 sata na 300 rpm kako bi se dobila homogena smeša polimera. Osušena biomasa

3(vodenog korova *Myriophyllum spicatum*) u vidu praha, (4 g i 10 g) je zatim mešana sa 100 ml 2 % rastvora natrijum alginata kako bi se napravile granule sa različitim udelom biomase. Granule su pripremljene kapljanjem dobijene smeše u rastvor 0,1 M CaCl₂ (u vodenom hladnom kupatilu). Granule sfernog oblika veličine od 3 do 5 mm u prečniku su formirane istiskivanjem preko vrha igle debljine (1,2 mm) pričvršćene za špric odgovarajuće zapremine (2, 5, 10 ml). Krutost dobijenih perlica je poboljšana ostavljanjem u rastvoru 2% kalcijum hlorida tokom 24 sati. One koje su plutale na površini su odbačene. Preostale kuglice su isprane u destilovanoj vodi tako što su mešane na 100 rpm u 100 ml konusnim posudama (erlenmajerima) tokom 30 min, odbacujući rastvor. Ovaj postupak je ponavljan 5 puta. Preostala voda je uklonjena papirnim ubrusima, granule su tokom 24h sušene na temperaturi od 40°C do konstantne težine, a zatim korišćene za dalje eksperimente. Na Slici 3 su prikazane formirane vlažne i osušene granule MsA.

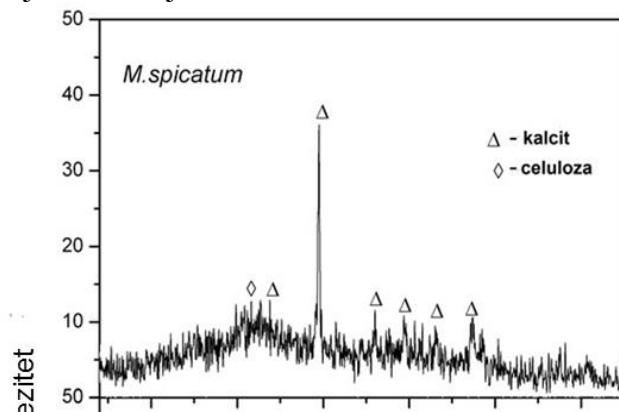


Slika 3. Vlažne granule MsA (a, b, c), osušene granule MsA spremne za upotrebu kao biosorbent (d)

Pri izradi *Myriophyllum spicatum* – alginatnih granula MsA prvo je dodata u 100 ml 2 % rastvora natrijum alginata osušena *M. spicatum*. Korišćena biljka *M. spicatum* iz Savskog jezera sadrži znatan ideo kalcijuma 5 % (Milojković, 2015). Kalcijum se nalazi uglavnom u obliku karbonata i to kalcita CaCO_3 što je pokazano i XRD difraktogramom Slika 4. Za ovu biljku su karakteristični pikovi celuloze i kalcita.

Ukapavanjem rastvora natrijum alginata u rastvor dvovalentnih metalnih soli, najčešće kalcijuma, dolazi do zamene jona natrijuma sa dvovalentnim katjonom. Joni Ca^{2+} mogu da zamene vodonične veze u alginatu uklapajući parove gluronatnih lanaca stehiometrijski, stvarajući inter-molekulsku strukturu. Tako je stvorena konfiguracija “egg box” (Balać et al., 2010).

Do izmene Na^+ i Ca^{2+} dolazi već pri dodatku osušene biljke *M. spicatum* u alginat što doprinosi njihovom boljem umrežavanju. Dodatno umrežavanje je izvršeno ukapavanjem formiranih alginatnih kuglica u rastvor CaCl_2 u hladnom vodenom kupatilu što je potpomoglo boljem želiranju.



Slika 4. XRD difraktogram *M. spicatum* (Milojković, 2015).

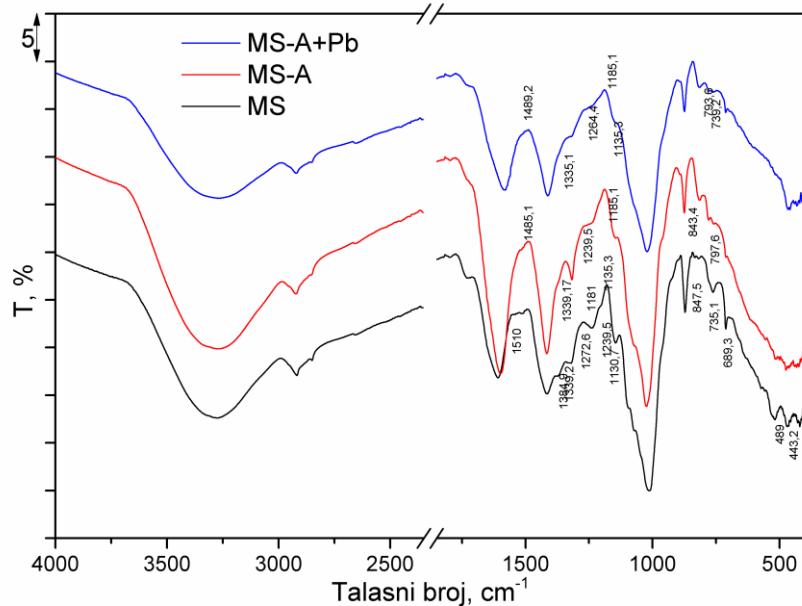
S obzirom da je prilikom izrade granula MsA postignuto trostruko umrežavanje: kalcijum iz *M. spicatum* i CaCl_2 , želiranje na niskoj temperaturi, pripremljene granule MsA pokazuju izuzetnu tvrdoću. Izuzetna tvrdoća i krutost granula MsA favorizuju ih kao pogodnu formu biosorbenta za primenu u protočnim sistemima.

3.3 Karakterizacija MsA -biosorba

U cilju karakterizacije dobijenog materijala MsA biosorba primenjene su sledeće instrumentalne analize: Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakciona analiza (XRD) i termijske analize (TG/DTA). Prilikom izvođenja eksperimenata sa gde su formirane granule sa 10g *M. spicatum* dolazi do otpuštanja organske materije iz granula i bojenja smeše bledo zelenom bojom. Granule formirane sa 4g *M. spicatum* su stabilnije (nisu se krunile) od granula sa većim udelom *M. spicatum*. Tokom izvođenja šaržnih i eksperimenata u protočnom sistemu, rastvori sa njima (tokom celog vremena kontakta) su bili bistri i prozirni tako da nije došlo do otpuštanja pigmenta iz granula. Granule sa 4g *M. spicatum* su pokazale viši biosorpcioni kapacitet i stabilnije su tako da su one izabrane za dalja istraživanja. Pošto su ove granule (4g *M. spicatum*) izabrane kao bolje one su doble naziv **MsA -biosorb**

FTIR analiza biosorbenata

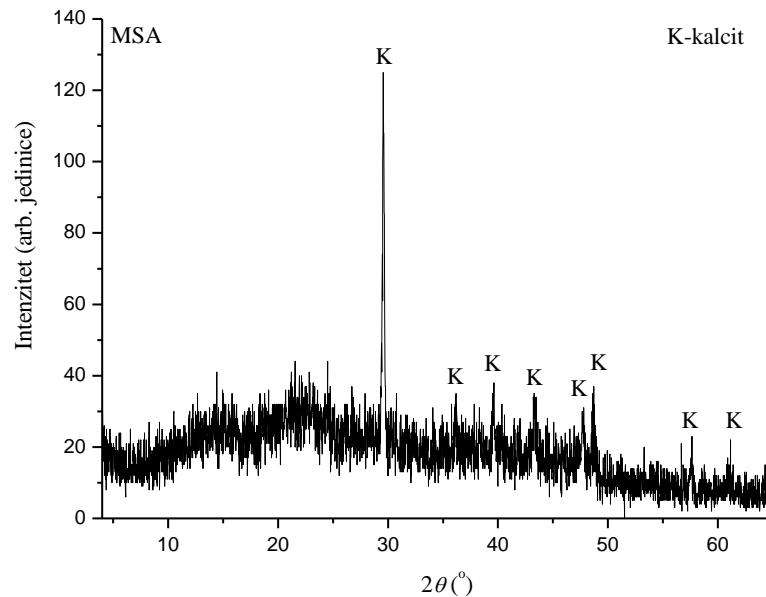
Karakterizacija biosorbenata primenom FTIR-a je urađena da bi se utvrdilo koje funkcionalne grupe predstavljaju aktivna mesta za vezivanje jona olova iz rastvora. FTIR spektri *M. spicatum* kao i spektri dobijeni za pre i posle biosorpcije Pb(II) sa MsA, u opsegu 4000–400 cm⁻¹, su prikazani na Slici 5. Na FTIR spektru *M. spicatum* ističu se pikovi karbonilne (1608,8 cm⁻¹) grupe koji su pomereni u odnosu na pikove sa 4% MsA pre i nakon biosorpcije (1593,4 i 1585,3 cm⁻¹). Region 1700-1480 cm⁻¹ odgovara proteinima (Hoogmoed et al., 2003). *M. spicatum* sadrži 17,95% proteina (Milojković, 2015). Veze oko između 1640 i 1530 cm⁻¹ odgovaraju $\nu\text{C=O} + \nu\text{C-N} + \delta\text{N-H}$ (amidima I) i $\delta\text{N-H} + \nu\text{C-N}$ (amidima II) peptidne veze (Hoogmoed et al., 2003). Posle biosorpcije Pb(II) sa 4% MsA se može uočiti da dolazi do pomeranja karbonilne (keto) grupe sa 1593 cm⁻¹ na 1585,3 cm⁻¹ i karboksilne (-COOH) sa 1414,4 cm⁻¹ na 1410,4 cm⁻¹, jer verovatno ove grupe učestvuju u formiranju veze sa olovom. Oblast ugljenih hidrata je 1200-870 cm⁻¹ (Hoogmoed et al., 2003). Promene u regiji 1100-1000 cm⁻¹, u kojoj se javljaju pikovi karakteristični za polisaharide, ukazuju da dolazi do promena i kod C-OH veze (Yan & Viraraghavan, 2003). Naime pik 1014,2 spektra 4% MsA i *M. spicatum* se pomera ka nižim talasnim dužinama 1410,4, koji potiče od $\nu\text{C-O} + \nu\text{C-C} + \delta\text{C-O-H}$ vibracije (Hoogmoed et al., 2003). Navedene kisele grupe učestvuju u procesu biosorpcije, jer formiraju (koordinacijom) komplekse sa jonima metala (Yan et al., 2010). Trake na ~870, 797 i 735 cm⁻¹ odgovaraju vibracionim grupama estara i monosupstituisanim aromatičnim prstenovima, zbog prisustnog lignina (Vieira et al., 2009). *M. spicatum* sadrži 6,33 % lignina Identifikovane hemijski aktivne grupe biosorbenta 4% MsA i biljke *M. spicatum* su karakteristične kao sastavni delovi polisaharida, celuloze i hemiceluloze, proteina i lignina, koji su prisutni u *M. spicatum* biljci (Milojković, 2015) kao i u alginatu (anjonski polisaharid).



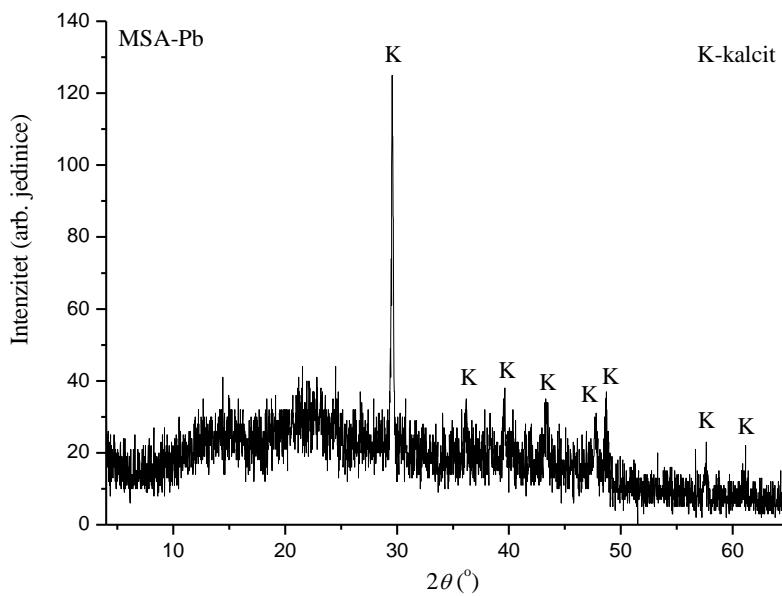
Slika 5. FTIR spektri biljke *M. spicatum* (oprana, osušena veličina čestica <0,2 mm)-MS, MsA pre i nakon biosorpcije Pb(II)-MS-A i MS-A+Pb (vreme kontakta 24h, pH=5, početna koncentracija Pb(II) 3 mmol/L, brzina mešanja 250 o/min)

Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Uzorci MsA pre i nakon biosorpcije su ispitivani metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku (prahu). Od kristalnih faza utvrđeno je prisustvo samo kalcita. Difraktogrami ispitivanih uzoraka prikazani su na Slikama 6 i 7.



Slika 6. Difraktogram praha uzorka MsA



Slika 7. Difraktogram praha uzorka MsA nakon biosorpcije jona olova

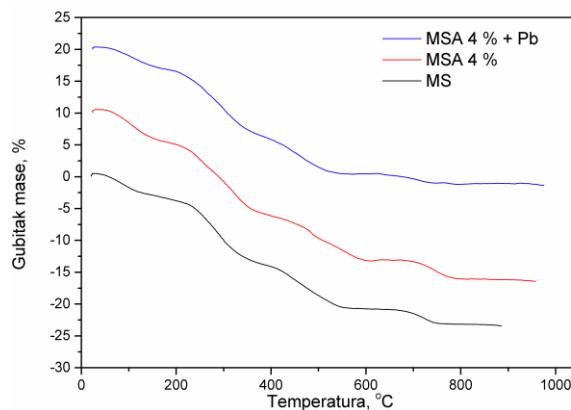
Termijska analiza

Termogravimetrijske (TG) i krive diferencijalne termijske analize (DTA) MsA pre i nakon biosorpcije Pb(II), prikazane su na Slici 8. Radi poređenja, urađene su i TG i DTA krive za *Myriophyllum spicatum*.

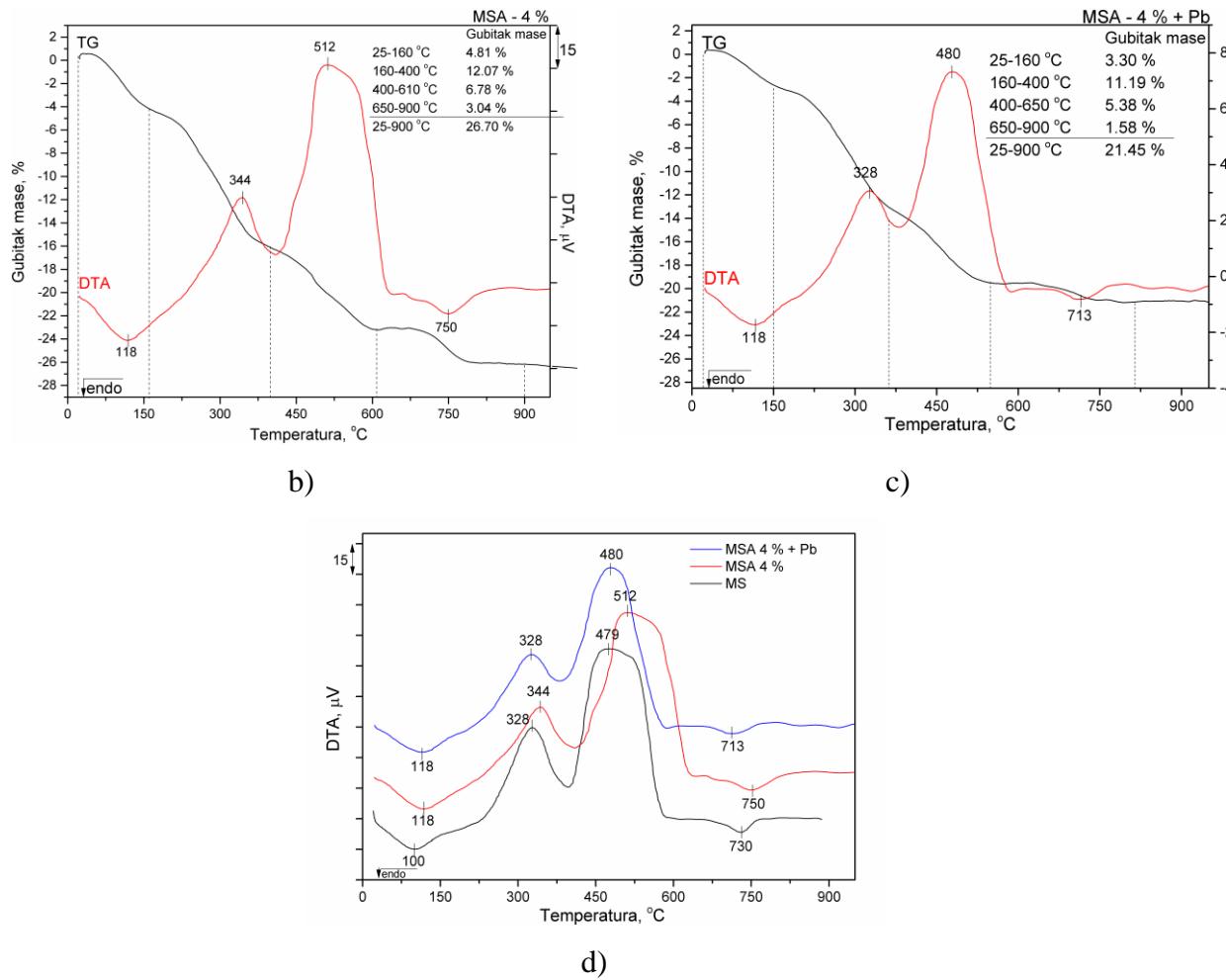
Na osnovu promena na TG dijagramima ispitivanih biosorbenata (Slika 8. a, b, c) temperaturni interval od 25 do 900 °C je podeljen na četiri temperaturne regije. Na Slici 8 prikazan je gubitak mase MsA sa porastom temperature u četiri temperaturske regije, pre i nakon biosorpcije Pb(II).

Najveći gubitak mase je kod MsA, u prve tri temperaturne regije, u oblasti od 25-610 °C, zbog toga što sadrži znatno više organske materije, podložne oksidaciji. Oksidacija organske komponente se odigrava u temperaturnoj oblasti 200-600 °C (Daković, 2001). Na TG dijagramu, MsA pre i nakon biosorpcije, uočava se nekontinualni gubitak mase pri promeni temperature od 25 do 900 °C. Ukupan gubitak mase za MsA je 26,7% a za MsA nakon biosorpcije jona olova je manji i iznosi 21,45%.

Diferencijalne termijske (DTA) krive ovog biosorbenta, pre i posle biosorpcije, imaju isti oblik, ali se egzotermni minimumi i endotermni maksimumi nalaze na različitim temperaturama (Slika 8 b, c, d). Na DTA dijagramu MsA uočavaju se 2 egzotermna pika na 344 i 512 °C i 2 endotermna minimuma na 118 i 750 °C. Endotermni minimum na 118 °C potiče od gubitka vode. Dva egzotermna maksimuma u temperaturnoj oblasti 200-600 °C ukazuju da se oksidacija organske komponente odvija u dva stupnja (Daković, 2001). Prema Franciosi, et al. 2010, DTA termičko razlaganje termolabilnih komponenti organskih materijala (proteina i karboksilnih grupa) je egzotermna reakcija na oko 300 °C (za MsA 344 °C). Na višim temperaturama, ~450 °C (za MsA 512 °C), dolazi do razlaganja termostabilnijih jedinjenja poput aromatičnih, N-alkil dugolančanih struktura i zasićenih alifatičnih lanaca. Karakterističan endotermni minimum na 750 °C, pripisan je termičkoj degradaciji karbonata (Smidt & Lechner, 2005). Poredenjem egzoternih minimuma i endoternih maksimuma za MsA, MsA + Pb i *M. spicatum* uočava se da su oni na nešto višim temperaturama kod MsA.



a)



Slika 8. TG (a, b, c) i DTA (b, c, d) krive MsA pre i nakon biosorpcije Pb(II) i *M. spicatum*

4. Ispitivanja efikasnosti MsA u šaržnom i protočnom sistemu

4.1 Šaržni eksperimenti

Eksperimenti u šaržnom sistemu su urađeni u cilju optimizacije procesa biosorpcije i ispitivanja uticaja vremena kontakta.

Eksperimenti su vođeni na sledeći način: odgovarajuća količina biosorbenta (0,1 g) je stavljena u erlenmajere (zapremine 100 ml), dodato je 50 ml rastvora olova ($Pb(NO_3)_2$) odgovarajuće koncentracije i podešena je pH vrednost smeše (5). Količina od 0,1 g MsA biosorbenta je izabrana radi poređenja sa *M. spicatum*, zato što u većini istraživanja biosorpcije Pb(II) sa svežom *Myriophyllum spicatum* kao biosorbentom, korišćeno je oko 2 g sveže biljke, što je oko 0,18 – 0,2 mg suve materije (SM) na 100 ml rastvora. Erlenmajeri su postavljeni u inkubator orbitalni šejker Unimax 1010 (Heidolph, Nemačka); smeša je mešana tokom određenog vremena, uz održavanje definisanog broja obrtaja (250 o/min). pH vrednost smeše tokom procesa je merena; nakon definisanog vremena kontakta smeša u erlenmajerima je filtrirana i u filtratu je određivana

konzentracija olova. Statistička analiza, proračun i obrada podataka su izvršeni upotrebom softvera OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, SAD).

Za određivanje parametara za izradu sorpcionih izotermi, koncentracije olova u rastvoru: 20-829 mg/g (0,1-4 mmol/L), vreme kontakta je bilo 24h.

Sorpcioni kapacitet korišćenih biosorbenata za ispitivane jone teških metala je računat korišćenjem sledećeg izraza:

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (1)$$

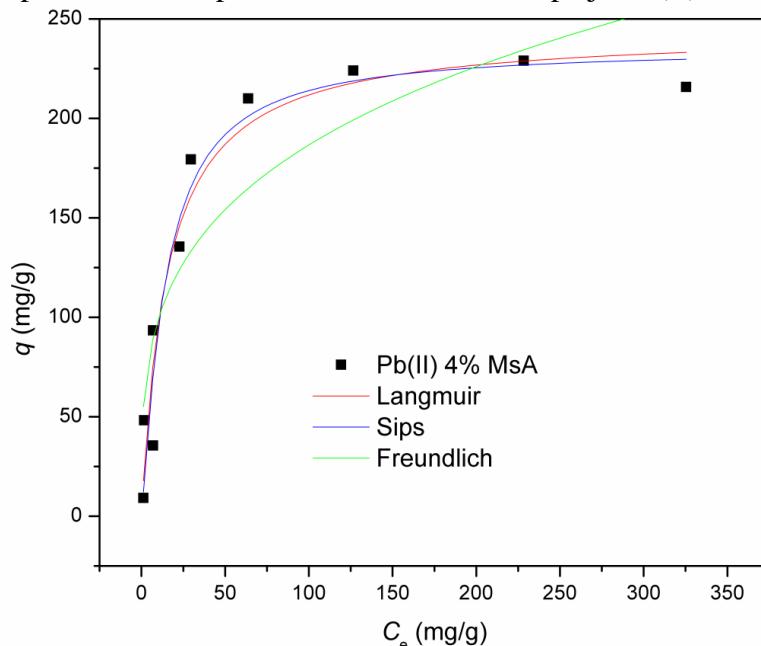
gde su: q (mg/g) sorpcioni kapacitet, koji predstavlja količinu sorbovanih jona metala po jedinici mase MsA; C_i i C_e su početna i ravnotežna koncentracija metala (mg/L), V je zapremina rastvora u (L), i m je masa biosorbenta (g). Efikasnost uklanjanja metala (R) je računata korišćenjem jednačine:

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

4.1.1. Modeli sorpcionih izotermi

Za objašnjenje i analizu rezultata ispitivanja uticaja početne koncentracije na efikasnost uklanjanja Pb(II) sa 4 g *M. spicatum* - MsA i granula sa 10 g *M. spicatum* primenjena su tri sorpciona modela: Lengmirov, Frojndlighov i Sipsov. U Tabeli 2 su navedeni parametri primenjenih modela.

Na Slici 9 prikazana je promena sorpcionog kapaciteta q_e sa promenom ravnotežne koncentracije olova, C_e , u rastvoru. Na istoj slici su prikazani Lengmirov, Frojndlighov i Sipsov model sorpcionih izotermi za biosorpciju Pb(II) sa MsA.



Slika 9. Slaganje eksperimentalnih podataka dobijenih ispitivanjem biosorpcije Pb(II) sa MsA sa Lengmirovim, Frojndlighovim i Sipsovim modelom sorpcione izoterme (početna koncentracije od 20-829 mg/g; masa MsA biosorbenta 0,1 g; 50 ml rastvora, pH oko 5,0; brzina mešanja 250 o/min; vreme kontakta 24h)

Tabela 2. Parametri ispitivanih modela sorpcije: Lengmirov, Frojndlighov i Sipsov za biosorpciju Pb(II) sa 4 g *M. spicatum* - MsA i granula sa 10 g *M. spicatum*

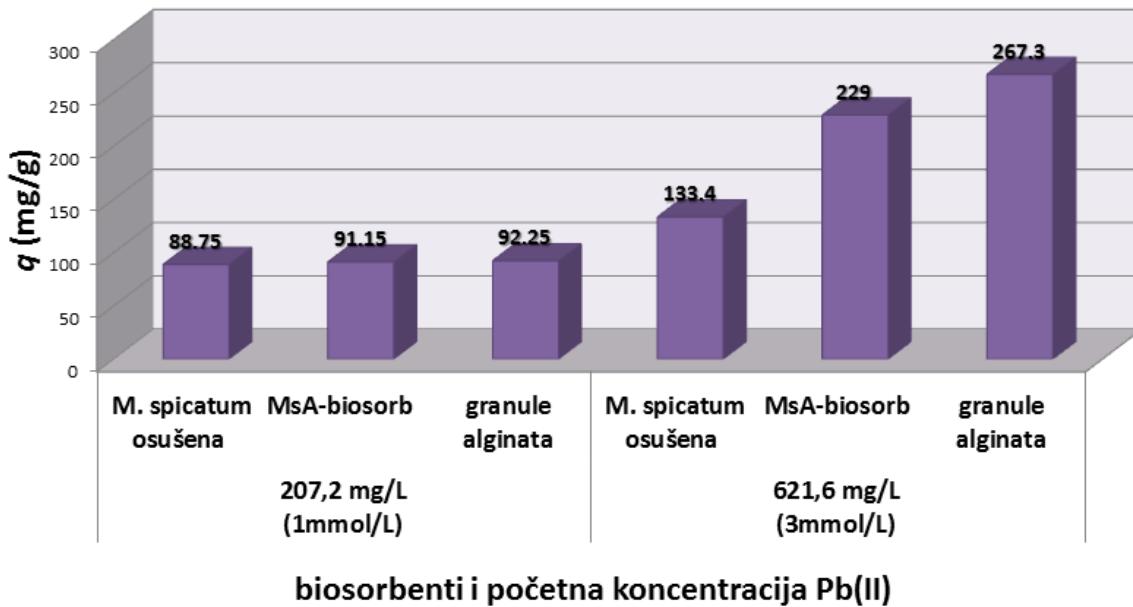
biosorbent	Izoterma	Parametar	Vrednost	R^2
MsA	Lengmir	q_m (mg/g)	244,1	0,945
		K_L (L/g)	0,0655	
	Frojndligh	K_f	52,34	0,819
		$1/n$	0,276	
	Sips	q_m (mg/g)	235,5	0,948
		b	0,0442	
		$1/n$	1,176	
MsA sa udelom 10g <i>M. spicatum</i>	Lengmir	q_m (mg/g)	191,4	0,964
		K_L (L/g)	0,186	
	Frojndligh	K_f	60,7	0,871
		$1/n$	0,222	
	Sips	q_m (mg/g)	203,9	0,97
		b	0,216	
		$1/n$	0,810	

Prema vrednostima koeficijenta determinacije R^2 , Sipsova izoterma ($R^2 = 0,948$) za MsA i ($R^2 = 0,97$) za granule sa 10 g *M. spicatum* najbolje opisuje eksperimentalne podatke za oba ispitivana materijala. Maksimalne vrednosti kapaciteta biosorpcije dobijene Lengmir modelom su 244,1 i 191,4 mg/g a Sipsovim modelom 235,5 i 203,9 mg/g za MsA i za granule sa 10 g *M. spicatum* redom. Maksimalne vrednosti kapaciteta biosorpcije dobijene Sipsovim modelom su bliže eksperimentalno dobijenim vrednostima kapaciteta biosorpcije 229 mg/g i 203 mg/g.

Za dalja istraživanja izabrana je ona početna koncentracija Pb(II), C_i , na kojoj se dostiže maksimalni sorpcioni kapacitet, q_{max} , a to je 621,6 mg/g (3 mmol/L).

Kako bi se uporedili materijali *M. spicatum* i alginat, na Slici 10 su prikazani sorpcioni kapaciteti, q na početnoj koncentraciji 1 mmol/L i 3 mmol/L. Granule alginata su pripremljene istim postupkom kao i MsA samo što u rastvor alginata nije dodavana osušena biomasa, već je pripremljeni 2% rastvor alginata ukapavan u CaCl_2 .

Na osnovu podataka iz Tabele 1 i sa Slike 10 osušena biljka *M. spicatum* ima mnogo bolje sorpcione kapacitete nego u svežem stanju. Ono što daje veliku prednost osušenoj biljci *M. spicatum* kao biosorbantu je što prilikom njene pripreme nisu korišćene nikakve hemikalije. Ona postiže kapacitet od 133,4 mg/g, dok je kapacitet u svežem stanju od 41,1 do 48,5 mg/g.



biosorbenti i početna koncentracija Pb(II)

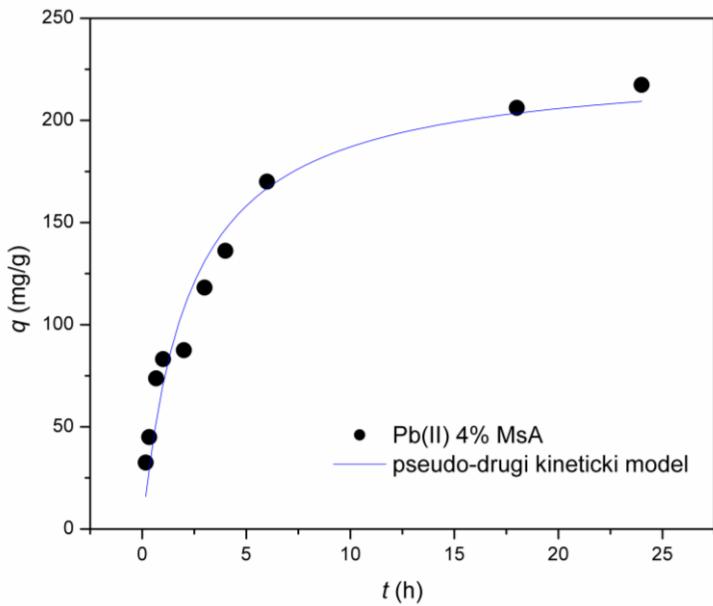
Slika 10. Sorpcioni kapaciteti osušene *M. spicatum*, MsA i alginata, na početnoj koncentraciji 1 mmol/L i 3 mmol/L (masa biosorbenta 0,1 g; 50 ml rastvora, pH oko 5,0; brzina mešanja 250 o/min; vreme kontakta 24h)

4.1.2. Kinetika uklanjanja olova

Izučavanjem kinetike procesa sorpcije dobijaju se važni parametri o brzini uklanjanja polutanata pri čemu se stvaraju se preduslovi za projektovanje sistema za preciščavanje voda prema savremenim principima. Kinetika sorpcije u velikoj meri zavisi od fizičkih i/ili hemijskih karakteristika primjenjenog sorbenta, ali i uslova pod kojima se vrše ispitivanja. U literaturi se najčešće mogu pronaći dve grupe modela, i to:

- **difuzioni modeli kinetike** nastali izucavanjem difuzionih procesa u dvofaznom sistemu u kome se odvijaju fenomeni sorpcije, čiju osnovu predstavljaju zakonitosti i principi difuzionih procesa u vodenom rastvoru.
- **reakcioni modeli kinetike** nastali na principima izucavanja brzine odvijanja hemijskih reakcija. Osnovu ovih modela čini oblast fizičke hemije koja se bavi ispitivanjima brzine odvijanja hemijskih reakcija i svih faktora koji na nju utiču.

Na izučavanje kinetike sistema MsA i Pb primjenjen je Weber Morrisov difuzioni model kao i dva reakciona modela: pseudo prvi i pseudo drugi model kinetike. Dobijeni podaci modelovani su na osnovu krive zavisnosti pormene biosorpcionog kapaciteta od vremena (Slika 11).



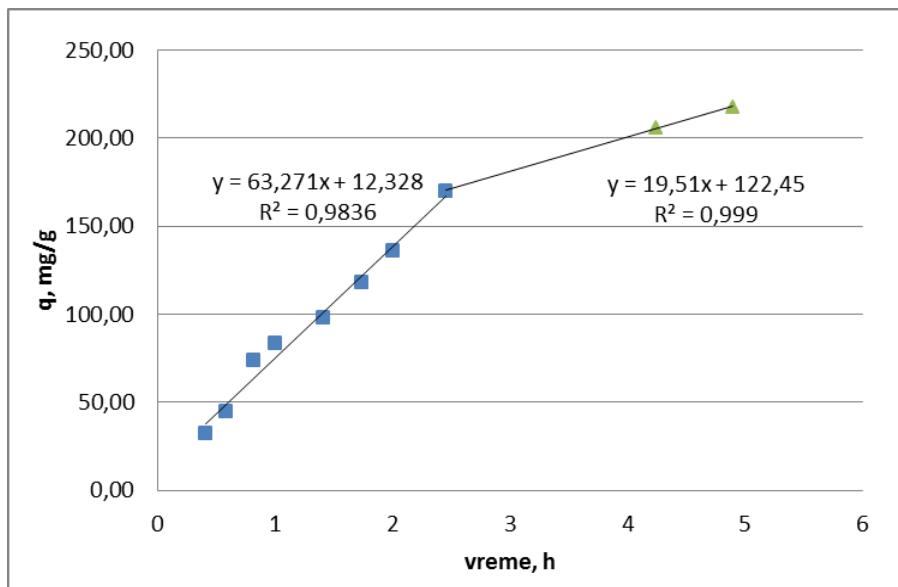
Slika 11. Uticaj vremena kontakta na biosorpciju Pb(II) sa MsA biosorb (početna koncentracija Pb(II) 3 mmol/L, masa biosorbenta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

Rezultati dobijeni primenom reakcionih modela ukazuju na bolje slaganje eksperimentalnih rezultata sa modelom pseudo drugog reda, o čemu govorи i vrednost regresionog koeficijenta od 0,991. Ovo ukazuje na prepostavku da je limitirajući korak u procesu uklanjanja olova hemisorpcija koja se javlja izmeđeu MsA i jona olova.

Tabela 3. Rezultati modelovanja kinetike reakcionim i difuzionim modelima

q_e (mg g ⁻¹)	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red			Weber-Morris	
	q_m (mg g ⁻¹)	k_1 (h ⁻¹)	R ²	q_m (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²	q_m (mg g ⁻¹)	R ²
217,38	184,93	0,207	0,945	250	0,002	0,991	217,98	0,999

Primenom Weber-Morrisovog modela na eksperimentalne podatke dobijeni su rezultati čija je interpretacija prikazana na Slici 12. Sa ove slike jasno se može uočiti da se unutar čestična difuzija odvija u dva koraka, pri čemu prvi predstavlja difuziju kroz film, a drugi unutar čestičnu difuziju. Obzirom da linearni deo krive ne prolazi kroz koordinatni početak, može se zaključiti da unutarčestična difuzija nije limitirajući korak u kinetici uklanjanja Pb.



Slika 12. Slaganje Weber-Morrisov modela unutarčestične difuzije sa eksperimentalnim vrednostima biosorpcije Pb(II) sa MsA (početna koncentracija Pb(II) 3 mmol/L, masa biosorbenta 0,1 g; pH 5,0; brzina mešanja 250 o/min)

Na osnovu parametara dobijenih regresionom analizom može se uočiti da je najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima takođe postignuto ovim modelom o čemu govori i odlično poklapanje vrednosti q_m i q_e prikazano u Tabeli 3.

4.2. Protočni sistem

Postupci u šaržnom sistemu primjenjeni u poluindustrijskim i industrijskim uslovima zahtevaju kontaktne reaktore velikih zapremina pa bi primena dinamičkih sistema bila realnije rešenje. Za industrijsku primenu biosorpcije kao alternativu konvencionalnim procesima uklanjanja polutanata, uklanjanje u koloni se smatra najboljom varijantom. U tu svrhu biosorbent je neophodno imobilisati kako bi biosorbent zadovoljio potrebne tehničke tj. mehaničke preduslove (Chatterjee & Schiewer, 2014).

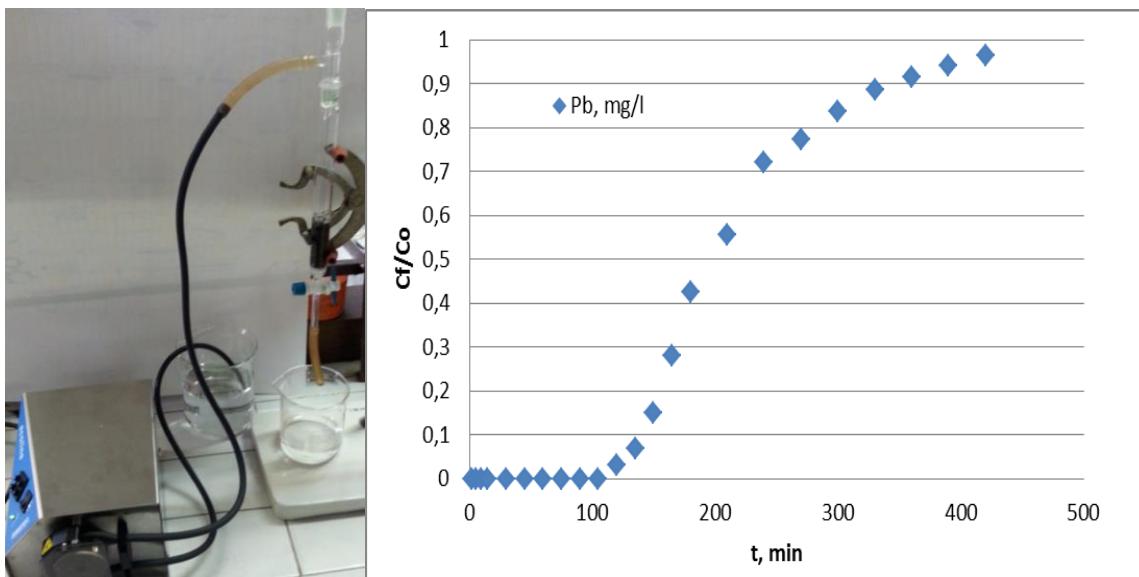
U toku radnog ciklusa kontaminirana voda propušta se kroz sloj biosorbenta u koloni sve dok se koncentracija zagađujuće materije na izlazu ne izjednači sa koncentracijom na ulazu. Postoji više karakterističnih tačaka za ovakav sistem i ovaj proces se najbolje opisuje krivom probaja, koja daje grafičku zavisnost promene koncentracije (C/Co) u jedinici vremena (t , min), količine propuštene vode kroz sloj ili broja volumena (BV) gusto pakovanog sloja biosorbenta, izražen preko proteklog volumena rastvora (odnos zapremine propuštene vode prema zapremini adsorbenta) (Milićević, 2015).

Klasični kinetički modeli najčešće primenjivani u diskontinualnim uslovima nisu našli primenu u sistemima za kontinualno prečišćavanje otpadnih voda kao što je kolona, obzirom na znatno veći broj parametara koji imaju uticaja na kinetiku odvijanja procesa. Jedan od najjednostavnijih modela koji opisuju kinetiku procesa prečišćavanja otpadnih voda u kontinualnim sistemima je Yoon-Nelsonov model (Shawabkeh, 2009). Ovaj model ne uzima u obzir parametre sistema kao što su vrsta adsorbenta i fizička svojstva nasutog sloja kao faktore koji mogu da utiču na kinetiku procesa i njegova linearna forma je data izrazom:

$$\ln(C/(Co-C)) = K_{YN} * (t-\tau)$$

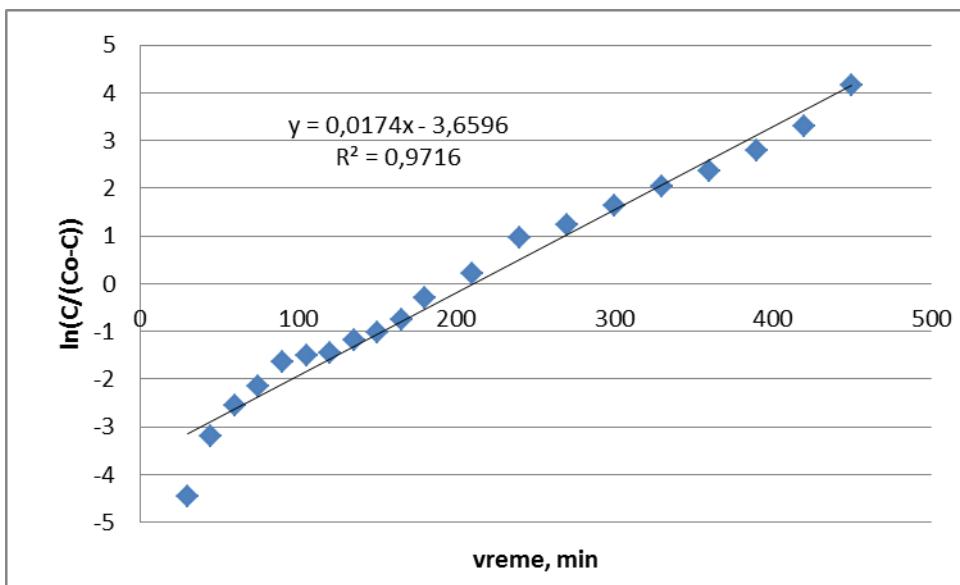
gde je C (mg/l) koncentracija u vremenu t, Co (mg/l) početna koncentracija polutanta, K_{YN} – konstanta brzine (min^{-1}), a τ vreme koje je neophodno da se adsorbuje 50% od ukupne količine tj. $C/Co=0,5$ (min). Na osnovu grafičke zavisnosti iz nagiba krive dobija vrednost konstante brzine a iz odsecka vreme τ za koje je na krivoj probaja dostignuta vrednost koncentracije na izlazu 50% u odnosu na koncentraciju na ulazu.

U ispitivanjima biosorpcije jona olova u protočnom sistemu korišćena je uža kolona dimenzija 15/200 mm. U cilju provere mogućnosti primene biosobenta MsA izveden je eksperiment u koloni pod sledećim uslovima: prečnik kolone $D_k=1.5\text{cm}$, visina nasutog sloja $H=5\text{cm}$, masa imobilisanog biosorbenta $m=4.58\text{g}$, protok efluenta na ulazu u kolonu $\dot{V}_i=7\text{ ml/min}$. Ulazna koncentracija olova iznosila je 100 mg/l . Korišćena je peristaltička pumpa ISMATEC Ecoline VC-360, koja je potiskivala rastvor olova odozgo nadole (smer gravitacije). Izgled kolone i odgovarajuće krive probaja prikazani su na Slici 13.



Slika 13. Eksperimentalna kolona i odgovarajuća kriva probaja primenjena na sistem

Dobijeni eksperimentalni rezultati su analizirani primenom Yoon-Nelsonovog modela kinetike. Parametri применjenog modela prikazani su u Tabeli 4, a na osnovu njih je moguće zaključiti da je postignuto zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih rezultata sa kinetičkim modelom.



Slika 14. Kinetika uklanjanja Pb u protočnom sistemu, Yoon-Nelsonov model

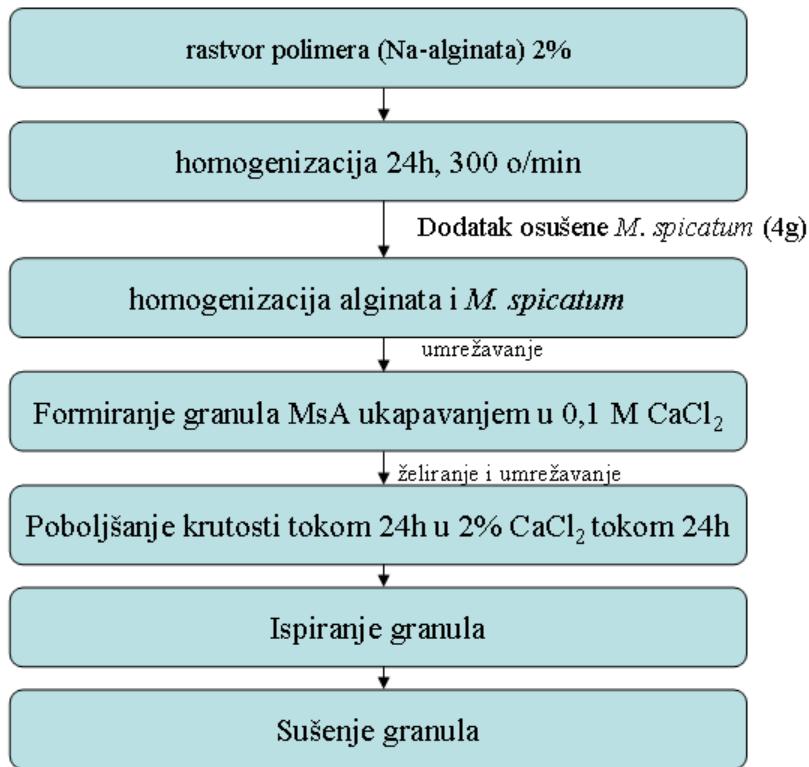
Upotrebom odgovarajućih jednačina izračunata je količina adsorbovanih jona u tački probaja (q_p) i tački zasićenja (q_z), i za prikazane eksperimentalne uslove one iznose 20,75mg/g i 36,40mg/g respektivno.

Tabela 4. Parametri Yoon-Nelsonovog modela

Co, mg/l	\dot{V}_i , ml/min	H, cm	R^2	K_{YN} , min^{-1}	τ_{exp} , min	τ_{mod} , min
96,97	7	5	0,9176	0,0174	203,4	210,32

5. Definisanje postupka proizvodnje MsA -biosorba

Na osnovu laboratorijskih ispitivanja, definisan je postupak za dobijanje MsA (vodeni korov *Myriophyllum spicatum* inkapsuliran alginatom). Na slici 15 je dat flow dijagram dobijanja proizvoda MsA -biosorba



Slika 15. Flow dijagram dobijanja proizvoda MsA -biosorba

6. Zaključak

- Osnovni cilj tehničkog rešenja bio je dizajniranje tehnološkog postupka dobijanja novog materijala (na bazi imobilisane otpadne biomase vodenog korova iz Savskog jezera, *Myriophyllum spicatum*) ekološki i ekonomski prihvatljivog, namenjen prečišćavanju voda kontaminiranih teškim metalima
- Izvršena je optimizacija procesnih parametara imobilizacije biomase alginatom kao prirodnim polimerom, visoke efikasnosti određenih fizičko hemijskih karakteristika neophodnih za primenu u relnim sistemima.
- Na osnovu eksperimentalnig rezultata izabran je materijal MsA biosorb koji je dobijen postupkom imobilizacije (4g osušene *M. spicatum* u 2% rastvoru Na-alginata). Osušena biljka *M. spicatum* je pokazala bolji sorpcioni kapacitet, lakšu pripremu (bez upotreba hemikalija) i primenu kao biosorbent u odnosu na svežu *M. spicatum* (koja je ispitivana kao biosorbent u istraživanjima različitih autora).
- Verifikacija procesnih parametara i efikasnosti primene MsA u šaržnom i protočnom sistemu
- U šaržnom sistemu MsA biosorb je pokazao izuzetan kapacitet uklanjanja jona olova od 229 mg/g.
- Za objašnjenje i analizu rezultata ispitivanja uticaja početne koncentracije na efikasnost uklanjanja Pb(II) primenjena su tri sorpciona modela: Lengmirov,

Frojndlihov i Sipsov. Sipsova izoterma najbolje opisuje dobijene eksperimentalne podatke.

- Eksperimentalni rezultati u protočnom sistemu su analizirani primenom Yoon-Nelsonovog modela kinetike.
- Primenom MsA kao biosorbentom omogućava se uklanjanje jona olova iz otpadnih voda jeftinim, lako dostupnim, ekološkim, obnovljivim biosorbentom a rešava se i problem otpadne biomase, koja na taj način dobija upotrebnu vrednost. Pokazano je da imobilizacijom otpadne biomase *Myriophyllum spicatum* u matrici prirodnog polimera – alginata višestruko se poboljšavaju karakteristike materijala kao biosorbenta: bolje mehaničke karakteristike (potrebne za primenu u protočnim sistemima), smanjenje otpuštanja organskih materija, poboljšanje biosorpcionog kapaciteta, lakše odvajanje od tečnosti.

7. Literatura

- Atkinson, B. W., Bux, F., & Kasan, H. C. (1998). Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA*, 24, 129–135.
- Balać, I. et al., (2010) Biomaterijali, Raković, D. & Uskoković, D. (Ed.), Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti i Društvo za istraživanje materijala Srbije.
- Bayramoğlu, G., & Arica, M. Y. (2009). Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn (II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, 100, 186–193.
- Chatterjee, A., Schiewer, S., (2014). Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns. *Chemical Engineering Journal*, 244, 105-116.
- Daković, A. (2001). *Adsorpcija mikotoksina na mineralnim adsorbentima*. Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju: doktorska disertacija.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 616–645.
- Francioso, O., Rodriguez-Estrada, M. T., Montecchio, D., Salomoni, C., Caputo, A., & Palenzona, D. (2010). Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 740–746.
- Garnham, G. W. (1997). The use of algae as metal biosorbents. In: *Biosorbents for metal ions*. Wase, J., & Forster, C. (Ed.). CRC Press, London, 11–37.
- Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 239–259.

- Hoogmoed, C. G. H., Busscher, J. & Vos, P. (2003), Fourier transform infrared spectroscopy studies of alginate-PLL capsules with varying compositions. *Journal of biomedical materials research. Part A*, 67(1), 172-178.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., & Basibuyuk, M. (2007). Comparison of the adsorption capabilities of *Myriophyllum spicatum* and *Ceratophyllum demersum* for zinc, copper and lead. *Engineering in Life Sciences*, 7(2), 192–196.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., & Forster, C. F. (2003). Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry*, 39(2), 179–183.
- Kuyucak, N. (1990). Feasibility of biosorobents application. In: *Biosorption of heavy metals*. Volesky, B. (Ed.) CRC press, Florida, 372–378.
- Mahamadi, C. & Zambara, P. (2012). Adsorption of Cu(II) from Aquatic Systems using Alginate-Immobilized Water Hyacinth Beads. *European Journal of Scientific Research*, 71(4), 581-589.
- Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the art for the biosorption process-a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(6), 1389–1416.
- Milićević, S. (2015). *Adsorpcija jona bakra iz rudničkih otpadnih voda na različitim mineralnim adsorbentima*. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet: doktorska disertacija.
- Milojković J. (2015). *Biosorpcija odabranih teških metala kompostom Myriophyllum spicatum*. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet: doktorska disertacija.
- Milojković, J. V., Mihajlović, M. L., Stojanović, M. D., Lopičić, Z. R., Petrović, M. S., Šoštarić, T. D., & Ristić, M. Đ. (2014). Pb(II) removal from aqueous solution by *Myriophyllum spicatum* and its compost: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(5), 662–670.
- Milojković, J. V., Stojanović, M. D., Mihajlović, M. L., Lopičić, Z. R., Petrović, M. S., Petrović, J. T. & Stanojević M. R. (2015). Primena otpadne biomase za sprečavanje negativnog efekta klimatskih promena, *Ecologica*, 79, 498-502.
- Satapathy, D., & Natarajan, G. S. (2006). Potassium bromate modification of the granular activated carbon and its effect on nickel adsorption. *Adsorption*, 12, 147–154.
- Shawabkeh, R. (2009). Equilibrium study and kinetics of Cu²⁺ removal from water by zeolite prepared from oil shale ash. *Process Safety and Environmental Protection*, 87(4), 261-266.
- Smidt, E., & Lechner, P. (2005). Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. *Thermochimica Acta*, 438(1-2), 22–28.
- Veglio', F., & Beolchini, F. (1997). Removal of Metals by Biosorption: A Review. *Hydrometallurgy*, 44(3): 301–316.

- Vieira, A. P., Santanaa, S. A. A., Bezerra, C. W. B., Silva, H. A. S., Chaves, J. A. P., de Melo, J. C. P., da Silva Filho, E. C., & Aioldi, C. (2009). Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1272–1278.
- Volesky, B. (1990). Removal and recovery of heavy metals by biosorption. In: *Biosorption of Heavy Metals*. Volesky, B. (Ed.). Florida, CRC press, 8–43.
- Yan, C., Li, G., Xue, P., Wei, Q., & Li, Q. (2010). Competitive effect of Cu(II) and Zn(II) on the biosorption of lead(II) by *Myriophyllum spicatum*. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 721–728.
- Yan, G. & Viraraghavan, T. (2003). Heavy-Metal Removal from Aqueous Solution by Fungus Mucor Rouxii. *Water research*, 37(18), 4486–4496.

Naučnom veću Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Predmet Pokretanje postupka za validaciju i verifikaciju tehničkog rešenja

U skladu sa procedurom QMS, Izrada i postupak validacije i verifikacije tehničko-tehnoloških rešenja IP19, obraćamo se Naučnom veću Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina da prema prema Pravilniku o postupku i načinu vrednovanja, i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata istraživača (Sl.glasnik 38/08), pokrene postupak za validaciju i verifikaciju tehničkog rešenja, kategorije M82 – Novi materijal, pod nazivom: Vodeni korov *Myriophyllum spicatum* inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – **MsA-biosorb**

Autori:

1. dr Jelena Milojković dipl.inž.tehn., istraživač saradnik
2. dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik
3. dr Marija Mihajlović, naučni saradnik.
4. dr Milan Kragović, naučni saradnik,
5. Zorica Lopičić, istraživač saradnik
6. Marija Petrović, istraživač saradnik
7. Jelena Petrović, istraživač saradnik
8. Marija Koprivica, istraživač pripravnik

Tehničko rešenje je rezultat realizacije projekta **TR31003**: „Razvoj proizvoda na bazi mineralnih sirovina i biomase i tehnoloških postupaka u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane” (rukovodilac dr Mirjana Stojanović)

Za recezente predlažemo:

Prof.dr. Časlav Lačnjevac, redovni profesor Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Željko Dželetović, naučni saradnik, Institut za primenu nuklearne energije

Podnosič zahteva


dr Jelena Milojković dipl.inž.tehn., istraživač saradnik

**НАУЧНО ВЕЋЕ
ИНСТИТУТА ЗА ТЕХНОЛОГИЈУ НУКЛЕАРНИХ
И ДРУГИХ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА
Булевар Франше д' Епера 86, Београд**

Број:13/5-10
09.11.2015. године

На основу члана 40 Статута Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Научно веће Института је, на седници одржаној 09.11.2015. године донело

ОДЛУКУ

Покреће се поступак за валидацију и верификацију техничког решења под називом „*Водени коров Myriophyllum spicatum инкапсулиран алгинатом као биосорбент за уклањање тешких метала из отпадне воде*“, аутора др Јелене Милојковић, истраживача сарадника, др Мирјане Стојановић, научног саветника, др Марије Михајловић, научног сарадника, др Милана Краговића научног сарадника, Зорице Лопичић истраживача сарадника, Марије Петровић, истраживача сарадника, Јелене Петровић, истраживача сарадника, и Марије Копривице, и бирају рецензенти Проф. др Часлав Лачњевац, редовни професор Пољопривредног факултета Универзитета Београду и др Жељко Целетовић, научни сарадник, Институт за примену нуклеарне енергије.



Naučnom veću Instituta za tehnologiju
Nuklearnih i drugih mineralnih sirovina
Franše d'Epere 86, 11000 Beograd

Predmet: RECENZIJA TEHNIČKOG REŠENJA

Podaci o tehničkom rešenju:

Naziv tehničkog rešenja	Vodeni korov <i>Myriophyllum spicatum</i> inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – MsA-biosorb
Autori	1. dr Jelena Milojković, naučni saradnik ITNMS 2. dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik ITNMS 3. Zorica Lopičić, istraživač saradnik ITNMS 4. dr Marija Mihajlović, naučni saradnik ITNMS 5. Jelena Petrović, istraživač saradnik ITNMS 6. dr Milan Kragović, naučni saradnik ITNMS 7. Marija Petrović, istraživač saradnik ITNMS 8. Marija Koprivica, istraživač pripravnik ITNMS
Kategorija/oblast	M 82 –NOVI PROIZVOD (Sl.Gl.38/2008) / BIOTEHNOLOGIJA
Rezultat projekta	TR 31003, "Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane" (2011-2015), Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, RS
Rukovodilac projekta	Dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik, ITNMS Beograd
Nosilac realizacije projekta	ITNMS, Institut za tehnologiju nuklearnih I drugih mineralnih sirovina Beograd.
Korisnik	
Recenzent/imenovanje	Prof. dr Časlav Lačnjevac , redovni profesor , Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu/Imenovan za recenzenta odlukom Naučnog veća ITNMS od 09.11.2015.

Mišljenje recenzenta:

Tehničko rešenje “Vodeni korov *Myriophyllum spicatum* inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – MsA-biosorb“ autora dr Jelene Milojković, dr Marije Mihajlović, dr Mirjane Stojanović, dr Milana Kragovića, , Zorice Lopičić, Jelene Petrović,Marije Petrović i Marije Koprivice ispunjava sve kriterijume za priznavanje i svrstavanje u kategoriju **M82, novi materijal, a u skladu sa Pravilnikom o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata istraživanja, Sl.Gl.38/2008.**

Obrazloženje recenzenta:

Tehničko rešenje “Voden korov *Myriophyllum spicatum* inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – MsA-biosorb”, dostavljeno je u tekstualnom dokumentu u vidu elaborata na 24 strane, poseduje 4 tabele i 15 slika. Rešenjem je dato stanje rešenosti tog problema u svetu i Srbiji.

Rešenje je rađeno u okviru projekta TR 31003 “Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane”, u okviru teme „Razvoj biosorbenata na bazi otpadne biomase”, čiji je nosilac realizacije Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina iz Beograda, rukovodilac dr Mirjana Stojanović, a rukovodilac teme dr Jelena Milojković, a koji je finasiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, RS, (2011-2015). Korisnik ispitivanja je JP Ada, gde se generiše otpadna biomasa, koja trenutno nema upotrebnu vrednost, predstavlja balast životne sredine i logično je što su podržali istraživanja i prihvatili tehničko rešenje za primenu.

Predmet ispitivanja je dobijanje novog materijala-biosorbenta, MsA-biosorb. na bazi alginatne imobilisane otpadne biomase vodenog korova Savskog jezera, *Myriophyllum spicatum*, namenjen prečišćavanju otpadnih voda kontaminiranih olovom. Osnovni cilj tehnickog rešenja bio je dizajniranje tehnološkog postupka dobijanja novog materijala (na bazi imobilisane otpadne biomase vodenog korova iz Savskog jezera, *Myriophyllum spicatum*) ekološki i ekonomski prihvatljivog, namenjen precišćavanju voda kontaminiranih teškim metalima

Istraživanja su obuhvatila ispitivanje efikasnosti otpadne biomase vodenog korova

Myriophyllum spicatum inkapsuliranog alginatom kao biosorbenta, u vidu perli, u šaržnom i protočnom sistemu.

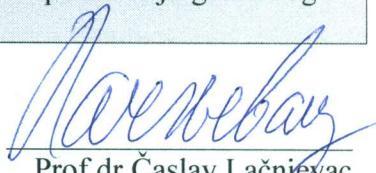
U dokumentaciji je kroz četiri poglavlja detaljno prikazan proces dizajniranja novog proizvoda, tako je :

- Izvršena optimizacija procesnih parametara imobilizacije biomase alginatom kao prirodnim polimerom, visoke efikasnosti određenih fizicko hemijskih karakteristika neophodnih za primenu u relnim sistemima.
- Na osnovu eksperimentalnog rezultata izabran je materijal MsA biosorb koji je dobijen postupkom imobilizacije (4g osušene M. spicatum u 2% rastvoru Naalginata). Osušena biljka M. spicatum je pokazala bolji sorpcioni kapacitet, lakšu pripremu (bez upotreba hemikalija) i primenu kao biosorbent u odnosu na svežu M. spicatum (koja je ispitivana kao biosorbent u istraživanjima razlicitih autora).
- Verifikacija procesnih parametara i efikasnosti primene MsA u šaržnom i protocnom sistemu
- U šaržnom sistemu MsA biosorb je pokazao izuzetan kapacitet uklanjanja jona olova od 229 mg/g.
- Za objašnjenje i analizu rezultata ispitivanja uticaja pocetne koncentracije na efikasnost uklanjanja Pb(II) primenjena su tri sorpciona modela: Lengmirov, Frojndlihov i Sipsov. Sipsova izoterma najbolje opisuje dobijene eksperimentalne podatke.
- Eksperimentalni rezultati u protocnom sistemu su analizirani primenom Yoon- Nelsonovog modela kinetike.
- Primenom MsA kao biosorbentom omogucava se uklanjanje jona olova iz otpadnih voda jeftinim, lako dostupnim, ekološkim, obnovljivim biosorbentom a rešava se i problem otpadne biomase, koja na taj nacin dobija upotrebnu vrednost. Pokazano je da imobilizacijom otpadne biomase *Myriophyllum spicatum* u matrici prirodnog polimera – alginata višestruko se poboljšavaju karakteristike materijala kao biosorbenta: bolje mehanicke karakteristike (potrebne

za primenu u protocnim sistemima), smanjenje otpuštanja organskih materija, poboljšanje biosorpcionog kapaciteta, lakše odvajanje od tehnosti.

Ostvareni rezultati istraživanja su prva te vrste kod nas i osim stručne komponente pružaju originalan teorijski i naučno-istraživački doprinos a u praksi imaju potencijal šire primene u funkciji konverzije otpadne biomase u ekološko-ekonomski isplative proizvode i zatvaranja životnog ciklusa proizvoda, zaštite životne sredine i davanja doprinosa sprečavanju globalnog zagrevanja i sprečavanja klimatskih promena.

U Beogradu, 20.01.2016.



Prof.dr Časlav Lačnjevac

Naučnom veću ITNMS-a

Predmet: Recenzija tehničko-tehnološkog rešenja

Odlukom Naučnog veća ITNMS od 09.11.2015. imenovan sam za jednog od reczenata tehničko-tehnološkog rešenja: **Vodeni korov *Myriophyllum spicatum* inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – MsA-biosorb**

(kategorije M-82) autora: dr Jelena Milojković¹, dr Mirjana Stojanović¹, dr Marija Mihajlović¹, dr Milan Kragović¹, Zorica Lopičić¹, Marija Petrović¹, Jelena Petrović¹ i Marija Koprivica¹.

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina iz Beograda.

Na osnovu toga dajem svoje mišljenje kao recenzenta:

Predstavljeno tehničko-tehnološko rešenje naziva **Vodeni korov *Myriophyllum spicatum* inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – MsA-biosorb**, dato je kroz tekst dokumenta formata A4 na 23 strana sa 4 tabele i petnaest slika (tri difraktograma, osam dijagrama, tri fotografije i flow dijagram). Tekst rešenja prikazan je kroz uvodna poglavља (uvod, predmet i cilj ispitivanja, problem koji se rešava i pregled stanja u svetu), poglavљa sa dobijanjem, karakterizacijom materijala, primenom u šaržnom i protočnom sistemu, zaključkom i korišćenom literaturom koja se sastoji od 27 referenci.

U uvodnom delu određen je **Predmet ispitivanja** kao dobijanje novog materijala-biosorbenta, **MsA-biosorb** namenjen prečišćavanju otpadnih voda kontaminiranih olovom. **Cilj ispitivanja** bio je optimizacija procesnih parametara imobilizacije biomase alginatom i verifikacija procesnih parametara primene dobijene imobilisane biomase u šaržnom i protočnom sistemu. **Problem koji se rešava** primenom **MsA-biosorb** jeste problem otpadne biomase (biljni materijal vodenog korova *Myriophyllum spicatum*, nema upotrebnu vrednost i predstavlja balast za životnu sredinu) i prečišćavanja kontaminiranih voda.

Pregled stanja u svetu navedena su istraživanja gde je korišćena *M. spicatum* kao biosorbent jona olova. Opisan je značaj imobilizacije biosorbenta. U ovom delu je dat i pregled komercijalnih biosorbenata zasnovanih na različitim biomaterijalima.

U trećem delu "**Postupak dobijanja i karakterizacija MsA-biosorb materijala**" opisan je postupak pripreme biomase za imobilizaciju i sam postupak imobilizacije. Karakterizacija dobijenog materijala MsA biosorba urađena je sledećim instrumentalnim analizama: Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakciona analiza (XRD) i termijske analize (TG/DTA).

U četvrtom poglavju opisan je **eksperimentalni postupak ispitivanja efikasnosti MsA biosorba u šaržnom i protočnom sistemu**. Šaržni eksperimenti su urađeni u cilju optimizacije procesa biosorpcije i ispitivanja uticaja vremena kontakta. Određeni su model ravnotežne izoterme i kinetički model, kojima se može najbolje opisati proces biosorpcije jona olova sa MsA-biosorb. Dobijeni eksperimentalni rezultati u protočnom sistemu su analizirani primenom Yoon-Nelsonovog modela kinetike.

Ovo poglavje sadrži opis i **tehnološku šemu (flow dijagram) dobijanja MsA biosorb**

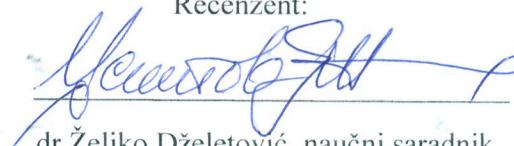
Detaljnim pregledom tehničko-tehnološkog rešenja pod naslovom: „**Vodeni korov *Myriophyllum spicatum* inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – MsA-biosorb**“, konstatujem sledeće:

Tekst predstavljenog tehničkog rešenja napisan je jasno i tehnički razumljivo, i sadrži sve potrebne elemente koji promovišu proizvod MsA **biosorb**. Predloženim rešenjem obezbeđuje se uklanjanje metala (jona olova) iz vode jeftinim, lako dostupnim, ekološkim, obnovljivim biosorbentom a rešava se i problem otpadne biomase, koja dobija upotrebnu vrednost. Imobilizacijom otpadne biomase *Myriophyllum spicatum* u matrici prirodnog polimera – alginata višestruko se poboljšavaju karakteristike materijala kao biosorbenta: bolje mehaničke karakteristike (potrebne za primenu u protočnim sistemima), smanjenje otpuštanja organskih materija, poboljšanje biosorpcionog kapaciteta, lakše odvajanje od tečnosti.

Na osnovu navedenog, predlažem Naučnom Veću ITNMS-a iz Beograda da prihvati tehničko-tehnološko rešenje, pod naslovom „**Vodeni korov *Myriophyllum spicatum* inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – MsA-biosorb**“, M82, dr Jelene Milojković, dr Mirjane Stojanović, dr Marije Mihajlović, dr Milana Kragovića, Zorice Lopičić, Marije Petrović, Jelene Petrović i Marije Koprivice.

U Beogradu 23.12.2015.

Recenzent:



dr Željko Dželetović, naučni saradnik,
Institut za primenu nuklearne energije



EXTRA MIMARK d.o.o.

PREDUZEĆE ZA PROIZVODNJU, INŽENJERING I PROMET

11070 Beograd, Marka Čelebonovića 17/1, Tel: 011/318 28 51, mob: 063/840 95 35, e-mail: mimark@open.telekom.rs
Matični broj: 06189792 • Šifra delatnosti 2041 • PIB: SR100134620 • PDV: 135135502

Министарство просвете , науке и технолошког
развоја Републике Србије
Београд
Немањина 22-26

Предмет: Валидација и верификација техничко технолошког решења, MsA-biosorb, M82

Као резултат пројекта “Развој технологија и производа на бази минералних сировина и отпадне биомасе у циљу заштите ресурса за производњу безбедне хране”, бр. ТР 31003, који финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја, Републике Србије, чији је носилац реализације Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина из Београда, руководилац Др Мирјана Стојановић, научни саветник, у оквиру Теме 2 „РАЗВОЈ БИОСОРБЕНАТА НА БАЗИ ОТПАДНЕ БИОМАСЕ”, освојено је техничко-технолошко решење, категорије М 82 – нови материјал (Сл.Гл.38/2008), под називом:

„Водени коров *Myriophyllum spicatum* инкапсулиран алгинатом као биосорбент за уклањање тешких метала из отпадне воде – MsA-biosorb“

Аутора :

1. Др Јелена Милојковић, истраживач сарадник ИТНМС
2. Др Мирјана Стојановић, научни саветник ИТНМС
3. Др Марија Михајловић, научни сарадник ИТНМС
4. Др Милан Краговић, научни сарадник ИТНМС
5. Зорица Лопичић, истраживач сарадник ИТНМС
6. Марија Петровић, истраживач сарадник ИТНМС
7. Јелена Петровић, истраживач сарадник ИТНМС
8. Марија Копривица, истраживач приправник, ИТНМС

Техничким решењем је дизајниран технолошки поступак добијања новог материјала оптималних карактеристика (на бази имобилисане отпадне биомасе воденог корова из Савског језера, *Myriophyllum spicatum*) еколошки и економски прихватљивог, намењен пречишћавању вода контаминираних тешким металима. Применом MsA као биосорбентом омогућава се уклањање јона олова из отпадних вода јефтиним, лако доступним, еколошким, обновљивим биосорбентом којим се решава и проблем отпадне биомасе, која на тај начин добија употребну вредност. Показано је да имобилизацијом отпадне биомасе *Myriophyllum spicatum* у матрици природног полимера – алгината вишеструко се побољшавају карактеристике материјала као биосорбента: боље механичке карактеристике (потребне за примену у проточним системима), смањење отпуштања органских материја, побољшање биосорpcionог капацитета, лакше одвајање од течности.

Остварени резултати истраживања су први те врсте код нас и у свету и констатујемо да техничко решење „Водени коров *Myriophyllum spicatum* инкапсулиран алгинатом као биосорбент за уклањање тешких метала из отпадне воде – MsA-biosorb“ M82, осим стручне компоненте пружа оригиналан теоријски, иновативан и научно-истраживачки допринос а у пракси има потенцијал шире примене у функцији одрживог управљања отпадном биомасом и заштите животне средине те из наведених разлога EXTRA MIMARK d.o.o. Београд подржава истраживања и у повољнијим привредним и економским условима даће допринос да MsA-biosorb заживи као производ и добије место на тржишту.

У Београду 18.02.2016.

Директор

Милан Марић дипл.инг.



ИНСТИТУТ ЗА ТЕХНОЛОГИЈУ НУКLEARНИХ
И ДРУГИХ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА са п.о.
Број 4/25
19.02.2016 год.
Београд
Булевар Франше Ј. Струве бр. 35, пошт. факс 190

Izjava

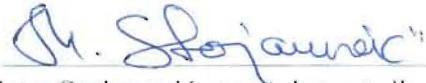
Ovom izjavom potvrđujem da je tehničko-tehnološko rešenje pod nazivom "**Vodeni korov Myriophyllum spicatum inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – MsA-biosorb**" kategorije M82 - novi materijal, autora:

1. dr Jelena Milojković dipl.inž.tehn., istraživač saradnik
2. dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik
3. dr Marija Mihajlović, naučni saradnik
4. dr Milan Kragović, naučni saradnik,
5. Zorica Lopičić, istraživač saradnik
6. Marija Petrović, istraživač saradnik
7. Jelena Petrović, istraživač saradnik
8. Marija Koprivica, istraživač pripravnik

Rezultat projekta TR31003 "Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane" i to Teme 2 pod nazivom "Razvoj biosorbenata na bazi otpadne biomase".

U Beogradu,
19.02.2016.

Rukovodilac projekta TR 31003


Dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik

**НАУЧНО ВЕЋЕ
ИНСТИТУТА ЗА ТЕХНОЛОГИЈУ НУКЛЕАРНИХ
И ДРУГИХ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА**

Франше д' Еперае 86, Београд

Број:13/8-5

25.02.2016. године

На основу Правилника о верификацији и валидацији техничко-технолошких решења и процедуре ИП 19 Израда и поступак верификације и валидације техничко-технолошких решења, Научно веће Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина, на седници одржаној 25.02.2016. год., донело је

ОДЛУКУ

Да се резултат истраживачког рада „*Водени коров Myriophyllum spicatum инкапсулиран алгинатом као биосорбент за уклањање тешких метала из отпадне воде – MsA-biosorb*“ који је проистекао као резултат рада на Пројекту МПНТР

TP 31003

Назив пројекта:

**РАЗВОЈ ТЕХНОЛОГИЈА И ПРОИЗВОДА НА БАЗИ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА И
ОТПАДНЕ БИОМАСЕ У ЦИЉУ ЗАШТИТЕ РЕСУРСА ЗА ПРОИЗВОДЊУ БЕЗБЕДНЕ ХРАНЕ,**

аутора:

1. др Јелене Милојковић, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд,
2. др Мирјане Стојановић, научног саветника, ИТНМС, Београд,
3. др Марије Михајловић, научног сарадника ИТНМС, Београд,
4. др Милана Краговића, научног сарадника ИТНМС, Београд,
5. Зорице Лопичић, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд,
6. Марије Петровић, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд,
7. Јелене Петровић, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд,
8. Марије Копривица, истраживача приправника, ИТНМС, Београд

верификује као техничко решење према индикаторима научне компетентности М 82 – (нови материјали), у складу са Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача (Сл. гласник РС бр. 38/2008), а након усвајања рецензија Проф. др Часлава Лачњевца, Пољопривредни факултет, Универзитет у Београду и др Желька Џелетовића, научног сарадника, Институт за примену нуклеарне енергије.

Коначну одлуку о верификацији доноси надлежни Матични научни одбор МПН Р Србије.

Доставити:

- руководиоцу Пројекта,
- аторима,
- архиви НВ.



ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА

др Мирослав Сокић, виши научни сарадник

Број 2/4

31. 01.

14 год.

Булевар Франше д'Епера бр. 86, пошт. фах 390

ANEX UGOVORA O POSLOVNO TEHNIČKOJ SARADNJI

Zaključen između:

INSTITUTA ZA TEHNOLOGIJU NUKLEARNIH I DRUGIH MINERALNIH SIROVINA, Beograd, Ul.Bulevar Franša d'Epere br. 86, MB 07017669,
PIB 100349635, koga zastupa direktor prof.dr Zvonko Gulišija, (u daljem tekstu ITNMS)

i

PREDUZEĆE ZA PROIZVODNJU INŽENJERING I PROMET EXTRA MIMARK DOO BEOGRAD (NOVI BEOGRAD), Marka Čelebonovića 17, MB 06189792 , PIB 100134620
koga zastupa direktor Milan Marić (u daljem tekstu: EXTRA MIMARK)

OSNOV UGOVORA

Ugovor o poslovno-tehničkoj saradnji zaključen 06.02.2015. godine, broj 352 zavedeno kod ITNMS, odnosno broj 01/15 zavedeno kod EXTRA MIMARK

PREDMET UGOVORA

Prodaja tehničkog rešenja - *Voden korov Myriophyllum spicatum inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – MsA-biosorb*, kao komponente za filtere za prečišćavanje vode kontaminirane teškim metalima, autora dr Jelene Milojković, naučnog saradnika, ITNMS, dr Mirjane Stojanović, naučnog savetnika, ITNMS, dr Marije Mihajlović, naučnog saradnika ITNMS, dr Milana Kragovića, naučnog saradnika ITNMS, Zorice Lopičić, istraživača saradnika, ITNMS, Beograd, dr Marije Petrović, istraživača saradnika, ITNMS, Beograd, Jelene Petrović, istraživača saradnika, ITNMS, Beograd, Marije Koprivice, istraživača pripravnika, ITNMS, Beograd (u daljem tekstu: autori).

Član 1.

U skladu sa ugovorom navedenim u osnovu ovog ugovora ITNMS prodaje tehničko rešenje *Voden korov Myriophyllum spicatum inkapsuliran alginatom kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz otpadne vode – MsA-biosorb*, grupe autora – istraživača ITNMS, preduzeću EXTRA MIMARK. Tehničko rešenje je kategorije M82 - novi materijal, u skladu sa Pravilnikom o postupku i nacinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživackih rezultata istraživanja (Sl. Gl. RS", br. 110/05, 50/06-ispravka, 18/10 i 112/15). Rešenje je rezultat projekta TR 31003 "Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane ", ciji je nosilac realizacije ITNMS., a koje finasira MPNTR RS.

Član 2.

ITNMS izjavljuje da je regulisao prava sa autorima tehničkog rešenja, a koji su u radnom odnosu u ITNMS.

Član 3.

Ugovorne strane su saglasne da se EXTRA MIMARK-u stavi na raspolaganje tehnološko znanje i iskustvo vezano za ovaj proizvod (know-how) i sva kasnija unapređenja tehničkog rešenja.

Član 4.

EXTRA MIMARK je saglasan da po svakom prodatom kilogramu ugrađene mase kao komponente za filtere isplati ITNMS neto iznos od 100(sto) evra u dinarskoj protivvrednosti po srednjem kursu NBS-Narodna Banka Srbije, na dan plaćanja, a što će se detaljnije urediti zajedničkim protokolom.

Član 5.

Za sve što nije predviđeno ovim Ugovorom, primenjivaće se važeći zakonski propisi.

Član 6.

Ugovorne strane su saglasne da se sva sporna pitanja rešavaju dogовором, мирним путем, te ukoliko sporazum ne bude postignut, rešavaće ih Privredni sud u Beogradu.

Član 7.

Ovaj Ugovor je sačinjen u 6 (šest) primeraka, po dva za svaku ugovornu stranu.

Za EKSTRA MIMARK
direktor

Marić Milan, dipl. inž.

Za autore

Rukovodilac projekta MPNTR TR 31003

Dr Mirjana Stojanović
naučni savetnik



Za ITNMS
DIREKTOR INSTITUTA

Prof. dr Zvonko Gulišija
naučni savetnik

