

<i>Angelina Mitrović, Tatjana Đurkić, Danijela Prokić, Jelena Lukić, Dušan Milojkov, Danijela Smiljanić</i>	
Mikroplastika u otpadnim vodama	197
<i>Rada Petrović, Slavica Lazarević, Ivona Janković-Častvan, Željko Radovanović, Đorđe Janačković</i>	
Uklanjanje šestovalentnog hroma iz otpadnih voda primenom nanočestica elementarnog gvožđa sintetisanih korišćenjem ekstrakta lišća hrasta	202
<i>Mladen Popov, Marijana Kragulj Isakovski, Jelena Molnar Jazić, Aleksandra Tubić, Nikica Ivić, Marina Šćiban, Jasmina Agbaba</i>	
Efekti O₃/GAU procesa na zastupljenost različitih klasa jedinjenja u vodi	208
<i>Jovana Blagojević, Goran Orašanin, Stojan Simić</i>	
Tehnički aspekti korišćenja ozona u tretmanu vode za piće sa analizom primjenljivosti na vodovodni sistem „Tilava“	213
<i>Tajana Simetić, Jelena Molnar Jazić, Irina Jevrosimov, Marijana Kragulj Isakovski, Aleksandra Tubić, Srđan Rončević, Jasmina Agbaba</i>	
Ispitivanje uticaja UV/H₂O₂ unapredene oksidacije i adsorpcije na aktivnom uglju za uklanjanje 1,2,3-trihlorbenzena iz vode	219
<i>Aleksandra Porjazoska Kujundziski, Dragica Chamovska</i>	
Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Various Adsorbents	225
<i>Slavica Lazarević, Ivona Janković-Častvan, Đorđe Janačković, Rada Petrović</i>	
Simultana adsorpcija jona bakra i antibiotika ciprofloksacina iz vode na sepiolitu	232
<i>Jelena Petrović, Marija Mihajlović, Marija Simić, Marija Koprivica, Jelena Dimitrijević, Jelena Milojković</i>	
Modifikovana hidročad komine grožđa kao potencijalni adsorbens jona cinka i organskih boja	238
<i>Ivanka Kaut, Jelena Stojić</i>	
Uticaj zamene filterske ispune na odstranjivanje amonijaka iz vode	245
<i>Aleksandra Ivanovska, Mirjana Kostić</i>	
Alkali Modified Waste Jute Fabrics as Efficient Adsorbents for Various Cations and Anthraquinone dye	250
<i>Iva Čurić, Davor Dolar</i>	
Novel Hybrid System for the Treatment of Textile Wastewater	256

**УКЛАЊАЊЕ ШЕСТОВАЛЕНТНОГ ХРОМА ИЗ ОТПАДНИХ
ВОДА ПРИМЕНОМ НАНОЧЕСТИЦА ЕЛЕМЕНТАРНОГ
ГВОЖЂА СИНТЕТИСАНИХ КОРИШЋЕЊЕМ ЕКСТРАКТА
ЛИШЋА ХРАСТА**

**REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM
WASTEWATERS USING NANO ZERO-VALENT IRON
PRODUCED BY OAK LEAF EXTRACT**

РАДА ПЕТРОВИЋ¹, СЛАВИЦА ЛАЗАРЕВИЋ²,
ИВОНА ЈАНКОВИЋ-ЧАСТВАН³, ЖЕЉКО РАДОВАНОВИЋ⁴,
ЂОРЂЕ ЈАНАЊКОВИЋ⁵

Резиме: Наночестице елементарног гвожђа (*nano zero valent iron*, nZVI) се све више користе за уклањање различитих загађујућих материја из воде захваљујући великој активности, нетоксичности и релативно ниској цени. Да би процес синтезе nZVI редукцијом јона гвожђа био што економичнији и еколошки прихватљив, уместо хемијских средстава примењују се екстракти лишћа различитих биљака. У овом раду, nZVI је синтетисан коришћењем екстракта лишћа храста, који је добијен екстракцијом на топло (80°C). Варирани су односи раствора FeCl₃ и екстракта, као и концентрација раствора FeCl₃, да би се утврдили оптимални услови за највећи принос nZVI. Скенирајућа електронска микроскопија је показала да су честице реда величине 20 nm и веома агломерисане. Енергетском дисперзионом спектроскопијом је показано да nZVI садржи мање од 10 мас. % гвожђа, услед великог садржаја компоненти екстракта. Систематска испитивања уклањања шестовалентног хрома, Cr(VI), из раствора у деминерализованој води и реалне отпадне воде су показала велики потенцијал синтетисаног nZVI за третман отпадних вода које садрже Cr(VI), посебно при ниским рН вредностима.

Кључне речи: nZVI, екстракт лишћа храста, шестовалентни хром

¹ Рада Петровић, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет Карнегијева 4, Београд

² Славица Лазаревић, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет Карнегијева 4, Београд

³ Ивона Јанковић-Частван, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет Карнегијева 4, Београд

⁴ Жељко Радовановић, Универзитет у Београду, Иновациони центар Технолошко-металуршког факултета, Карнегијева 4, Београд

⁵ Ђорђе Јанањковић, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет Карнегијева 4, Београд

Abstract: Nano zero-valent iron (nZVI) is recently used for the removal of a wide range of pollutants from water owing to its high activity, non-toxicity and relatively low price. To make the process of nZVI synthesis by reducing ferrous/ferric ions as economical as possible and eco-friendly, leaf extracts of various plants are increasingly used instead of chemical agents. In this work, nZVI was synthesized by using oak leaf extract, obtained by hot extraction (80 °C). Optimal conditions for the maximal yield of nZVI were established by varying the concentration of FeCl₃ solution and the ratio of FeCl₃ solution/extract. Scanning electron microscopy showed that the particles, sizes of approximately 20 nm, were highly aggregated. The content of iron in the nZVI, determined by energy dispersive spectroscopy, was very low (< 10 wt %), probably due to high content of extract components. Systematic investigation of the removal of Cr(VI) from solutions in demineralized water and real wastewater showed a high potential of the nZVI for the treatment of Cr(VI)-containing wastewaters, especially at low pH values.

Key words: nZVI, oak leaf extract, hexavalent chromium

1. Увод

Хром се у воденој средини јавља као тровалентни, у виду Cr³⁺ јона који хидролизују у већој или мањој мери у зависности од рН вредности, и као шестовалентни, у облику CrO₄²⁻ (хроматни јон), HCrO₄⁻ (хидрогенхроматни јон), H₂CrO₄ (хроматна киселина) и Cr₂O₇²⁻ (дихромат јон), зависно од концентрације и рН вредности. Која врста хрома ће бити заступљена у воденој средини зависи пре свега од редокс потенцијала и рН вредности. У киселој средини, висок потенцијал Cr(VI)/Cr(III) фаворизује стабилизацију тровалентног хрома. У базним условима се смањује редокс потенцијал, што фаворизује стабилизацију шестовалентног хрома. Оваква зависност врста хрома од редокс потенцијала и рН вредности говори да су једињења шестовалентног хрома јака оксидациона средства у киселој средини, што значи да се шестовалентни хром може лако редуковати до тровалентног [1].

За разлику од тровалентног хрома, који се сматра есенцијалним микро-елементом, шестовалентни хром је веома токсичан и има канцерогено и мутагено дејство на све живе организме. Међутим, показано је да је и тровалентни хром токсичан у већим концентрацијама. Шестовалентни хром је токсичнији јер, захваљујући великој растворљивости и дифузивности, лакше пролази кроз ћелијске мембране чиме доспева у ћелије где се редукује до тровалентног хрома који затим ступа у интеракције са макромолекулима, те тако испољава и своје токсично и мутагено дејство. Међународна агенција за испитивање рака сврстала је шестовалентни хром у групу 1 као хумани канцероген.

Концентрације хрома у природним водама су генерално веома ниске, не веће од 1 до 2 µg/l. Када је концентрација хрома повећана, то је увек резултат антропогеног утицаја, односно испуштања отпадних вода из различитих индустријских процеса у којима се користе једињења хрома, као што су површинска заштита метала, штављење коже, заштита дрвета, бојење текстила, инхибирање корозије у расхладним системима и др. Развијени су различити поступци за уклањање како шестовалентног, тако и тровалентног хрома из

отпадних вода, да би се достигле законски дозвољене концентрације за испуштање вода у природне реципијенте или у канализационе системе. Поступак који се који се најчешће примењује је редукција различитим хемијским средствима у киселој средини, уз накнадно таложње $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Овај поступак има доста недостатака, као што је мала ефикасност при ниским концентрацијама и настајање талога као секундарног опасног отпада, па су развијани различити унапређени поступци, као што су јонска измена, мембранске технике, електрохемијски поступци и адсорпција [1].

Адсорпција је технолошки једноставан процес, који је и економичан ако се користе адсорбенти ниске цене. Бројна испитивања могућности уклањања $\text{Cr}(\text{VI})$ из воде адсорпцијом су показала да већина јефтиних адсорбената, као што су природни минерали и отпадни материјали, имају веома мали капацитет за хроматне анионе, због чега је пажња усмерена на примену материјала који имају адсорпционо/редукциона својства. Управо захваљујући добрим редукционим и адсорпционим својствима, за уклањање $\text{Cr}(\text{VI})$ су последњих година доста коришћене наночестице елементарног гвожђа (nano zero valent iron, nZVI). Интеракција хроматних јона са nZVI укључује редукцију адсорбованих хромата до Cr^{3+} , при чему се Fe^0 оксидише до Fe^{2+} или Fe^{3+} , и преципитацију Cr^{3+} у облику $\text{Cr}(\text{OH})_3$ или мешовитог (Cr,Fe) -хидроксида. Такође, хроматни јони се могу само адсорбовати на површини nZVI честица.

Наночестице елементарног гвожђа се најчешће синтетишу редукцијом јона гвожђа у воденој средини помоћу различитих хемијских редукционих средстава, као што је натријум-борхидрид. Да би поступак синтезе био економичнији и еколошки прихватљивији, последњих година се све више користе екстракти различитих биљака, који садрже полифеноле као редукциона средства [1]. У овом раду је за синтезу коришћен екстракт лишћа храста, који је добијен екстракцијом на топло. Варирани су односи раствора FeCl_3 и екстракта, као и концентрација раствора FeCl_3 , да би се утврдили оптимални услови за највећи принос nZVI. Ефикасност уклањања хрома је испитана при различитим рН вредностима.

2. Експериментална процедура

Припрема екстракта. Лишће храста (убрано на територији Београда, Миљаквачка шума, у јулу 2020) је опрано, осушено, уситњено и просејано кроз сито са отворима 3 mm. Екстракт је припремљен са 18,5 g лишћа и 500 ml дестиловане воде. Лишће је преливено водом, грејано на магнетној мешалици уз мешање на око 600 rpm, на 80°C у току 15 min. Након загревања раздвојен је још топао екстракт од лишћа филтрирањем на Бихеровом левку.

Синтеза nZVI. За синтезу nZVI је коришћен раствор FeCl_3 , различитих концентрација: 0,1; 0,2 и 0,3 mol/l. У раствор FeCl_3 је додаван екстракт храста у различитим количинама (запремински однос раствор/екстракт је био 1:1, 1:2 и 1:3), уз константно мешање и у атмосфери азота, у току 30 минута. У свим случајевима је формирање nZVI уочено на основу промене боје (из наранџасто-

браон у црну). Након 24 сата суспензије су центрифугиране 5 min на 6000 rpm. Чврста фаза (nZVI) је испирана етанолом до добијања бистре течне фазе и сушена у вакуум сушници у току 24 сата, након чега су добијени прахови су додатно спрашени у ахатном авану.

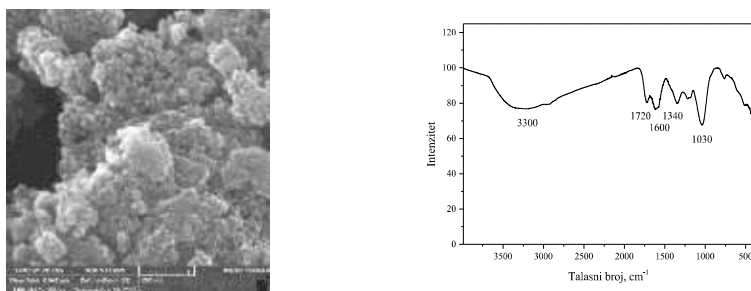
Карактеризација. Облик и величина честица nZVI испитивани су методом скенирајуће електронске микроскопије (СЕМ) на уређају TESCAN MIRA 3, уз претходно напаравање златом. Енергетско дисперзивна спектроскопска (ЕДС) анализа извршена је на СЕМ уређају VEGA TS 5130 MM (Tescan) опремљеним ЕДС детектором INCA PentaFET-x3 (OXFORD Instruments). Пре анализе, узорци су постављени на носаче лепљењем на угљеничну траку и на њих је напаравањем нанет танак слој злата. Инфрацрвена спектроскопска анализа са Фуријеовом трансформацијом (ФТИР) је урађена на уређају Thermo Scientific Nicolet iS10 у тоталној рефлексiji у опсегу 400–4000 cm^{-1} .

Уклањање Cr(VI). У експериментима је коришћена отпадна вода из фабрике ППТ-ТМО Трстеник, настала у процесу испирања производа након хромања. Експерименти су извођени при почетним рН вредностима (рН_i) ~3 и ~6, коришћењем 20 ml воде, са различитим масама nZVI, од 0,01 до 0,125 g. Почетне рН вредности су подешене додатком H₂SO₄. Ради поређења, експерименти су изведени и коришћењем раствора у деминерализованој (ДЕМИ) води, приближно исте концентрације Cr(VI) као у отпадној води. Концентрација Cr(VI) у почетним растворима (c_0) и растворима после уравнотежавања (c_e) је одређивана на UV/VIS спектрофотометру (UV-1800 Shimadzu). На основу добијених концентрација, одређене су количине Cr(VI) уклоњене по јединици масе nZVI (q_e), за сваку масу nZVI. Адсорпционе изотерме су добијене као зависности q_e од c_e .

3. Резултати и дискусија

Познато је да екстракти лишћа садрже компоненте које делују као редукционо средство, али и оне које се адсорбују на површини nZVI честица и обезбеђују њихову стабилизацију. Због тога је потребно оптимизовати однос раствор FeCl₃/екстракт и концентрације раствора FeCl₃ да би се добила или стабилна дисперзија nZVI честица или да би се постигао одређени степен агломерације у циљу издвајања чврсте фазе центрифугирањем, која би била коришћена у експериментима уклањања Cr(VI). Највећа маса чврсте фазе добијена је при запреминском односу раствор FeCl₃/екстракт=1:3 и концентрацији раствора FeCl₃ од 0,1 mol/l (узорак nZVI(1:3)) [1].

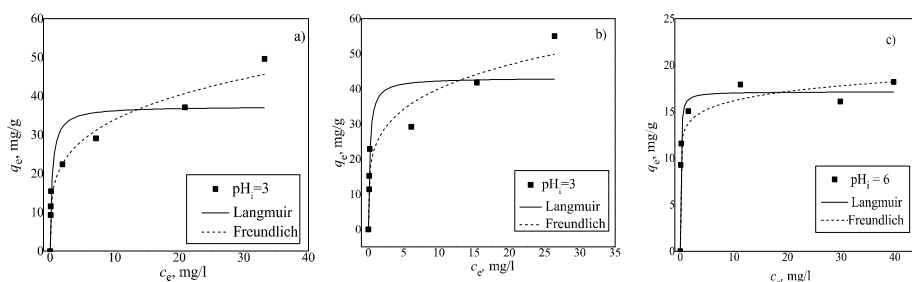
На слици 1а приказана је СЕМ микрографија, а на слици 1б ФТИР спектар узорка nZVI(1:3). СЕМ микрографија показује да су честице nZVI веома агломерисане и веома малих димензија, реда величине 20 nm. Очигледно је да при при-мењеним условима синтезе није било довољно стабилизујућих компоненти да се постигне стабилност ових финих честица у воденој средини, па је дошло до агломерације, а тиме и до могућности издвајања центрифугирањем.



Слика 1. СЕМ микрографија (а) и ФТИР спектар (б) узорка nZVI(1:3) [1]

ФТИР спектар показује присуство различитих веза у структури nZVI(1:3): широка трака на $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ потиче од вибрација О-Н веза у адсорбованим молекулима воде. Траке на $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ се могу приписати C=O, C=C, CO-O-CO групама, редом, што указује на присуство компоненти екстракта у узорку. Додатно, трака на $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ потиче од О-Н групе фенола из полифенолних врста екстракта. Коначно, траке у опсегу $400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ потичу од вибрација Fe-O веза, што говори о присуству оксидних врста гвожђа у узорку, вероватно на површини честица nZVI.

Енергетска дисперзиона анализа је показала изненађујуће мали садржај гвожђа (око 8,8 мас. %) и веома велики садржај угљеника и кисеоника, што је потврда да узорак nZVI(1:3) садржи компоненте екстракта, и то у значајним количинама. Резултати испитивања уклањања Cr(VI) из отпадне воде и раствора у ДЕМИ води приказани су на слици 2, заједно са резултатима фитовања Langmuir-овим и Freundlich-овим адсорпционим моделом. Параметри Langmuir-овог и Freundlich-овог модела дати су у табели 1.



Слика 2. Адсорпционе изотерме: а) отпадна вода, pH_i ~ 3; б) раствор у ДЕМИ води, pH_i ~ 3, в) отпадна вода, pH_i ~ 6 [2]

Резултати приказани на слици 2 показују значајно већи капацитет уклањања Cr(VI) из отпадне воде при pH_i ~ 3 него при pH_i ~ 6, што је и очекивано имајући у виду литературне податке [1]. Капацитет уклањања при pH_i ~ 3 је значајно висок [1] и приближно исти из отпадне и ДЕМИ воде, што указује да примесе из реалне отпадне воде не ометају уклањање Cr(VI) помоћу nZVI.

Иако мањи него при $pH_i \sim 3$, капацитет уклањања при $pH_i \sim 6$ је доста висок с обзиром на релативно високу pH_i .

Табела 1. Параметри Langmuir-овог и Freundlich-овог модела (q_m - максимални адсорпциони капацитет (mg/g); K_L – Langmuir-ова равнотежна константа; K_f и $1/n$ - константе Freundlich-овог модела) [2]

Uzorak	Langmuir-ов модел			Freundlich-ов модел		
	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m}$			$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e$		
	K_L	q_m	R^2	K_f	$1/n$	R^2
Отпадна вода, $pH_i \sim 3$	3,12	37,38	0,800	19,20	0,247	0,967
Отпадна вода, $pH_i \sim 6$	12,37	17,17	0,977	13,27	0,086	0,952
ДЕМИ вода, $pH_i \sim 3$	4,68	43,14	0,820	23,72	0,227	0,929

Резултати уклањања Cr(VI) се могу задовољавајуће добро описати теоријским моделима адсорпционих изотерми (табела 1), па се процес уклањања хромата помоћу nZVI може разматрати као процес адсорпције. Процес уклањања Cr(VI) се боље описује Langmuir-овим моделом при $pH_i \sim 6$, док се при $pH_i \sim 3$, и у случају отпадне воде, и у случају раствора у ДЕМИ води, боље описује Freundlich-овим моделом. Ово може да укаже на већу заступљеност специфичне адсорпције при вишим pH вредностима, а редукције при нижим pH вредностима.

4. Закључак

Варирањем односа раствора $FeCl_3$ и екстракта, као и концентрације раствора $FeCl_3$, утврђени су оптимални услови синтезе за највећи принос nZVI. Синтетисане честице су веома малих димензија (~ 20 nm) и веома агломерисане, а енергетско диспезионом анализом и инфрацрвеном спектроскопијом је утврђено присуство великих количина компоненти екстракта, односно мали садржај гвожђа. Синтетисани nZVI је показао велики капацитет уклањања Cr(VI) из реалне отпадне воде, посебно при почетној pH ~ 3 (око 50 mg/g), али је капацитет значајно висок и при вишим почетним pH вредностима (око 17 mg/g при почетној pH ~ 6).

5. Захвалница

Истраживања су урађена у оквиру пројекта EUREKA E!13305 - INSOLT-CHR, евиденциони број код МНТР Р Србије 451-03-166/2019-09/8.

6. Литература

- [1] Р. Петровић, Техничко-технолошки извештај о реализацији пројекта E!13305 INSOLT-CHR за период 01. 11. 2019. – 31. 10. 2020., Београд, новембар 2020.
- [2] Р. Петровић, Техничко-технолошки извештај о реализацији пројекта E!13305 INSOLT-CHR за период 01. 11. 2020. – 30. 04. 2021., Београд, мај 2021.