

# PRIRODNI ADSORBENTI NA BAZI METALNIH OKSIDA ZA UKLANJANJE JONA OLOVA I ARSENA IZ VODENIH RASTVORA

## NATURAL ADSORBENTS BASED ON METAL OXIDE STRUCTURES FOR REMOVAL OF LEAD AND ARSENE IONS FROM AQUEOUS SOLUTION

Tijana STANIŠIĆ\*<sup>1</sup>, Nataša KARIĆ<sup>1</sup>, Milica KARANAC<sup>2</sup>, Maja ĐOLIĆ<sup>3</sup>,  
Mirjana RISTIĆ<sup>3</sup>, Aleksandra PERIĆ-GRUJIĆ<sup>3</sup>,

<sup>1</sup> Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beograd, Beograd, Srbija,

<sup>2</sup> Envico, d.o.o., Beograd

<sup>3</sup> Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

<https://doi.org/10.24094/ptk.021.34.1.43>

*Cilj ovog rada je bio ispitivanje efikasnosti sirovih mineralnih materijala koji imaju dobra adsorpciona i tehnno-ekonomska svojstva primenljiva u realnim sistemima za uklanjanje jona teških metala, pre svega olova i arsena. Adsorpciona ispitivanja su izvršena u šaržnom sistemu. Kako bi se utvrdili optimalni uslovi, ispitana je efikasnost uklanjanja odabranih jona variranjem mase adsorbenta (5, 7,5, 10 i 20 mg). Materijali korišćeni u eksperimentalnom radu su mineralnog porekla, čiji sastav pretežno čine SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Izvršena je njihova karakterizacija primenom rendgenske difrakcione analize (engl. X-Ray Diffraction, XRD), infracrvene spektrometrije sa Furijeovom transformacijom (engl. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) i skenirajuće elektronske mikroskopije (engl. scanning electron microscopy SEM). Maksimalna efikasnost uklanjanja jona olova iznosi 94,8 % na materijalu dominantnog sastava ilovače, dok je za jone arsena efikasnost 47,5 % na materijalu koji se bazira na peskovitoj ilovači.*

**Ključne reči:** adsorpcija; uklanjanje teških metala; prirodni mineralni adsorbenti; oksidi metala.

*The aim of this research is to examine the efficiency of raw mineral materials that possess good adsorption and techno-economic properties applicable in real systems for the removal of heavy metal ions, primarily lead and arsenic. The adsorption studies were conducted in batch system. To determine the optimal conditions, the adsorption efficiency of the selected ions was tested by variation of the adsorbents mass (5, 7.5, 10 and 20 mg). The materials used in the experimental work are of mineral origin, whose composition consists mainly of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The characterization of analyzed materials was performed using X-Ray Diffraction (XRD), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The maximum removal efficiency of lead ions is 94.8 %, on the material predominantly composed of loam, while for arsenic it is 47.5 % on material based on sandy loam.*

**Key words:** adsorption; removal of heavy metals; natural mineral adsorbents; metal oxides.

### 1 Uvod

Nekontrolisanim ispuštanjem neprečišćenih otpadnih voda, različite štetne organske i neorganske zagađujuće materije dospevaju u životnu sredinu. Među glavnim neorganskim zagađujućim materijama su teški metali [1,2]. Postoji veliki broj razvijenih tehnika koje se koriste za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora, ali zbog niske cene (ekonomičnosti), dostupnosti i fleksibilnosti, adsorpcija predstavlja proces koji se široko primenjuje [3,4]. Do sada je ispitan veliki broj materijala koji su se pokazali kao efikasni adsorbenti za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora, ali održivi pristup zahteva upotrebu alternativnih, široko dostupnih, prirodnih i jeftinih materijala poput: zeolita,

\* Corresponding author, e-mail: tstanisic@tmf.bg.ac.rs

glina, minerala, biosorbenata i mnogih drugih [5]. Mineralni materijali, čiji dominantni sadržaj čine oksidi metala, mogu se koristiti kao efikasni adsorbenti, zbog svojih izuzetnih svojstava, kao što su veliki kapacitet uklanjanja, selektivnost prema teškim metalima, velika reaktivnost površine i jedinstvena katalitička aktivnost [6]. Takođe, prirodne materijale najčešće karakteriše silikatna i aluminosilikatna struktura koja pogoduje vezivanju katjonskih i anjonskih jona teških metala [7]. Uklanjanje teških metala pomoću jeftinih, prirodnih i pristupačnih adsorbenata ima velikih prednosti u vidu ekonomičnosti, održivog razvoja i smanjenja zagađenja životne sredine. Cilj ovog rada jeste ispitivanje efikasnosti uklanjanja Pb(II) i As(V) jona iz vodenih rastvora pomoću tri odabrana prirodna mineralna materijala koja se sastoje od oksida nekoliko elemenata, pretežno SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2 Eksperimentalni deo

Eksperimentalna ispitivanja adsorpcionih svojstava izvedena su na sobnoj temperaturi, pri početnoj koncentraciji jona metala u rastvoru od 100 µg/L, početnoj vrednosti pH=6 i variranjem mase adsorbenta, tokom 24 h. Kako bi se odredila optimalna količina adsorbenta, u šaržnim ogledima adsorpcije jona olova i arsena, odmerene su različite mase uzoraka (5, 7,5, 10 i 20 mg) koje su potopljene u 10 mL standardnog rastvora tačno poznate koncentracije jona teških metala.

Radi optimizacije eksperimenta, pH vrednost i koncentracija olova i arsena određene su na osnovu rezultata dosadašnjih naučnih istraživanja čime je izbegnuto izvođenje suvišnih eksperimenata i smanjeno dodatno zagađenje životne sredine [8]–[12]. Nakon završenog procesa adsorpcije (24 h), vršena je filtracija rastvora korišćenjem standardnog membranskog filtera od celuloze (*MF-Millipore*) veličine pora od 0,45 µm i zakišeljavanje sa par kapi HNO<sub>3</sub>. Koncentracija jona nakon procesa adsorpcije određena je primenom masene spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS).

Količina adsorbovanog teškog metala određena je merenjem koncentracije elementa u rastvoru pre i nakon procesa adsorpcije, posle vremena  $t$ . Afinitet adsorbenta prema ispitivanom elementu može se odrediti pomoću adsorpcionog kapaciteta i procenta uklanjanja teških metala iz vodenih rastvora. Adsorpcioni kapacitet,  $q$ , se može izračunati prema jednačini:

$$q = \left( \frac{c_0 - c_t}{m} \right) \cdot V \quad (1)$$

Efikasnost uklanjanja (%) jona teških metala iz vode,  $R$ , se izračunava na osnovu istih podataka prema formuli:

$$\%R = \left( \frac{c_0 - c_t}{c_0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

gde je:  $c_0$  i  $c_t$  – koncentracije jona teških metala na početku i posle vremena  $t$  (µg/L),  $V$  – zapremina rastvora (mL), i  $m$  – masa ispitivanog adsorbenta (mg).

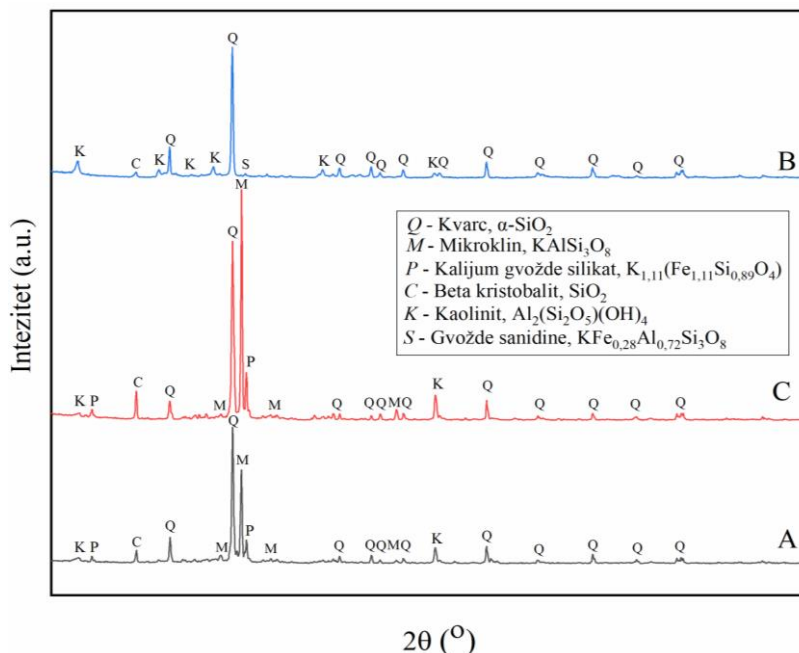
Za karakterizaciju ispitivanih adsorbenata primenjene su sledeće metode: infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (*FTIR*), rendgenska difrakciona analiza (*XRD*) i skenirajuća elektronska mikroskopija (*SEM*).

## 3 Rezultati i diskusija

### 3.1 Strukturna karakterizacija adsorbenata

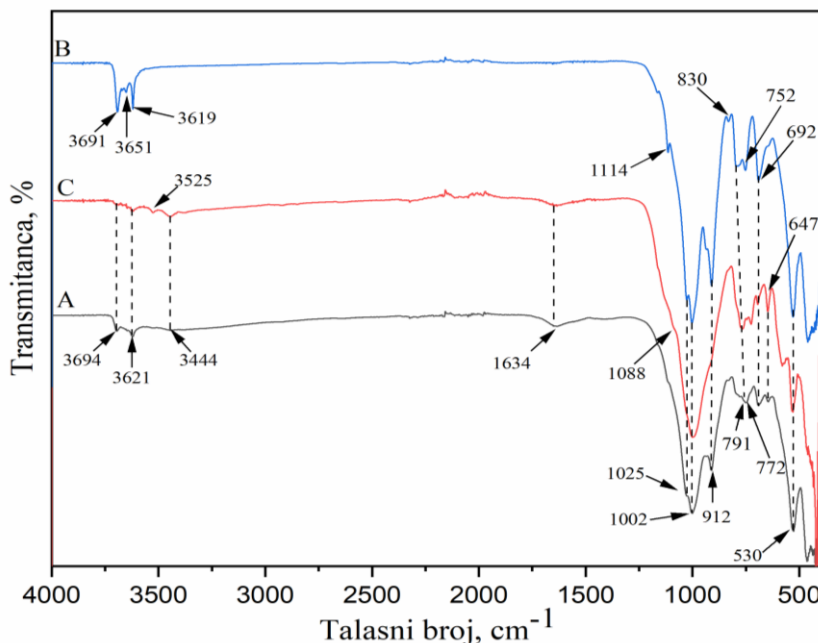
Uzorci A, B i C predstavljaju heterogeni materijal u kojem preovlađuje mineralna struktura na bazi silicijuma i aluminijuma. XRD semikvantitativna difrakciona analiza (slika 1) pokazala je da minerološki sastav uzoraka čini: kvarc ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>), mikroklin (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), kaolinit (Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub>), beta kristobalit (SiO<sub>2</sub>), kalijum gvožđe silikat (K<sub>1,11</sub>(Fe<sub>1,11</sub>Si<sub>0,89</sub>O<sub>4</sub>)) i gvožđe sanidin (KFe<sub>0,28</sub>Al<sub>0,72</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Na difraktogramu uzoraka A i B uočavaju se difrakcioni maksimumi na 20,8° i 27,2° [13] koji odgovaraju kvarcu (Q) kao dominantnoj fazi (kod uzorka A sa sadržajem od 48,2 mas.%, a kod uzorka B 60,9 mas.%). Kod uzorka C difrakcioni maksimum ukazuje na prisustvo mikrokлина (M) sa sadržajem od 20,6 mas.% [14]. Dominantna komponenta kod sva tri uzoraka je kvarc čije je prisustvo

potvrđeno na  $2\theta^\circ = 20,8; 27,2; 50,7$  i  $60,1$ . Prema teksturalnoj klasifikaciji mineralnih uzoraka [15] materijali A, B i C predstavljaju peskovitu ilovaču, ilovaču i ilovasti pesak.



Slika 1. XRD spektri prirodnih mineralnih adsorbenata  
Figure 1. XRD spectra of natural mineral adsorbents

FTIR spektroskopija je primenjena za identifikaciju minerala i strukturnu procenu kao dopunska tehnika za XRD analizu. Dobijeni FTIR spektri sirovih uzoraka A, B i C su prikazani na slici 2. Položaj odgovarajućih pikova ukazuje na prisustvo alumosilikata što je u skladu sa XRD analizom.

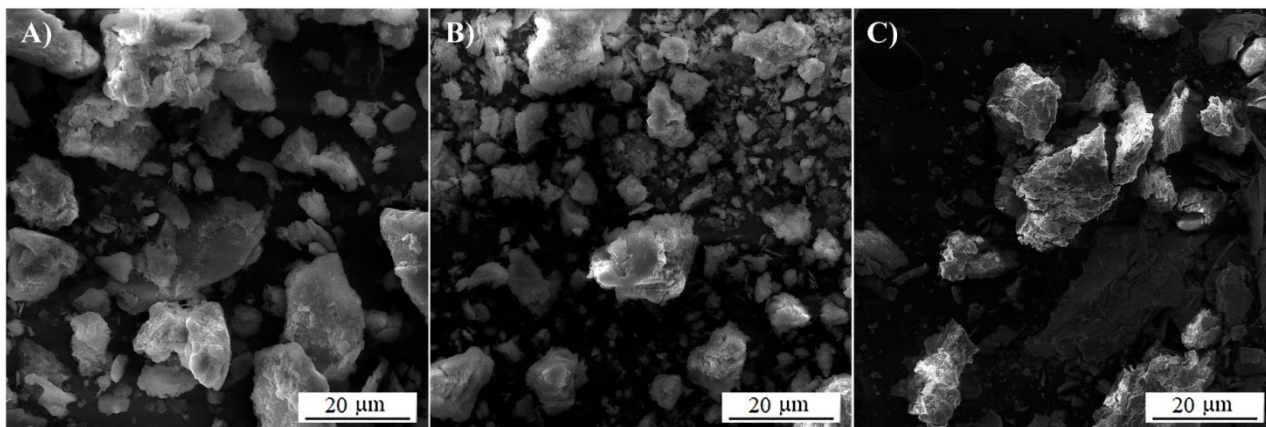


Slika 2. FTIR spektri za prirodne mineralne materijale A, B i C  
Figure 2. FTIR spectra for natural mineral materials A, B and C

Sa slike 2 vidljivo je da se vibracione trake manjeg inteziteta javljaju u području od  $3694 - 3444 \text{ cm}^{-1}$  i predstavljaju vibracije OH grupe [16]. Analizirani materijali imaju dominantne apsorpcione trake koje se nalaze u opsegu  $1025$  do  $530 \text{ cm}^{-1}$  koje ukazuju na prisustvo minerala na bazi silikata/aluminata [17]. Intenzitet apsorpcionih traka ukazuje na zastupljenost funkcionalnih grupa karakterističnih za određenu frekvencu i ukazuje na fizičko-hemijski sastav uzoraka. Apsorpcione trake u

opsegu od 752-795  $\text{cm}^{-1}$  ukazuju na Si–O–Al vibraciju, dok opseg od 1002-1114  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na vibraciju savijanja Si–O veza [18]. Talasni broj od 912  $\text{cm}^{-1}$  odgovara vibraciji savijanja OH grupe prisutne u Al-OH vezi [19].

Oblik i veličina čestica prahova uzorak A, B i C ispitani su metodom skenirajuće elektronske mikroskopije. SEM mikrofografije uzoraka prikazane su na slici 3.



Slika 3. SEM snimak (a) uzorka A, (b) uzorka B i (c) uzorka C  
Figure 3. SEM images of (a) sample A, (b) sample B and (c) sample C

Nepravilna površinska struktura i čestice različite veličine (u rasponu od 5-20  $\mu\text{m}$ ) mogu se uočiti na površini prirodnih uzoraka A i B. Morfologija uzorka C predstavlja konzistentnu hrapavu površinu, što ukazuje na malu specifičnu površinu i malu poroznost materijala što za posledicu ima sprečavanje interakcije između polutanata i adsorbenta - materijal C je najmanje efikasan adsorbent [20]. Strukturno-površinska svojstva testiranih uzoraka direktno određuju njihove adsorpcione karakteristike.

### 3.2 Ispitivanje adsorpcionih svojstava materijala

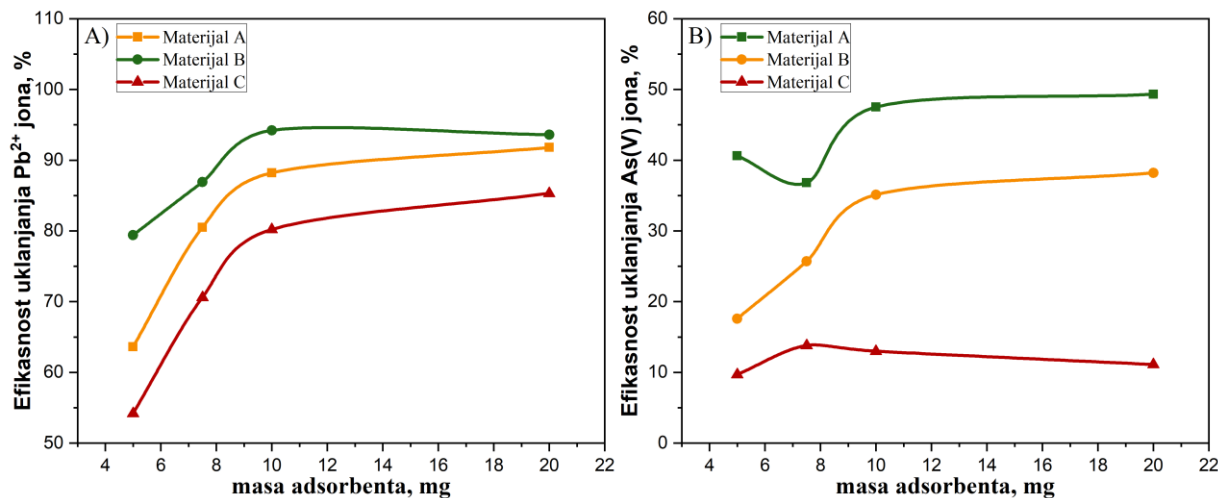
Adsorpcioni kapacitet i efikasnost uklanjanja jona teških metala Pb(II) i As(V) za odabrane optimalne uslove dati su u tabeli 1. Adsorpcioni kapacitet za Pb(II) jone je bio u opsegu od 81,3–91,5  $\mu\text{g/g}$ , dok je za As(V) od 16,3 – 59,6  $\mu\text{g/g}$ . Analizirani materijali pokazali su veći afinitet prema Pb(II) jonima u odnosu na As(V) jone. Poređenjem efikasnosti uklanjanja Pb(II) i As(V) jona, utvrđen je sledeći trend adsorpcionih afiniteta materijala: A>B>C i B>A>C, redom.

Tabela 1. Adsorpcioni kapacitet i efikasnost uklanjanja jona Pb(II) i As(V) nakon 24 h  
Table 1. Adsorption capacity and removal efficiency of Pb(II) and As(V) ions after 24 h

Teški metali	Adsorbent	$C_0$ [ $\mu\text{g/L}$ ]	$m:V$	$pH$	Kapacitet adsorpcije [ $\mu\text{g/g}$ ]	Efikasnost uklanjanja [%]
Pb(II)	A	100	1:1	6	89,7	90,7
	B				91,5	94,8
	C				81,3	82,7
As(V)	A				59,6	47,5
	B				44,0	35,1
	C				16,3	13,0

Utvrđeno je da sa povećanjem količine materijala raste efikasnost uklanjanja jona teških metala, sve do optimalnog odnosa mase adsorbenta i zapremine standardnog rastvora (10mg/10mL), nakon

čega je efikasnost uklanjanja zanemarljiva (dijagram 1) [8]. Na osnovu te činjenice može se zaključiti da veća količina, odnosno da veći broj slobodnih aktivnih mesta, vezuje veću količinu jona teških metala [21]. Maksimalna efikasnost uklanjanja za jone Pb(II) je 94,8 % na materijalu B, dok je za As(V) 47,5 % na materijalu A.



*Dijagram 1. Efikasnost uklanjanja Pb(II) i As(V) jona u odnosu na variranje mase adsorbenta (5; 7,5, 10 i 20 mg)*  
*Diagram 1. Removal efficiency of Pb(II) and As (V) ions by variation the mass of the adsorbent (5; 7.5, 10 and 20 mg)*

Proces adsorpcije jona teških metala na mineralnim materijalima zasniva se na formiranju kompleksa između jona metala i funkcionalnih grupa na površini adsorbenta [19]. Kompleksi koji se mogu ostvariti, u zavisnosti od strukture adsorbenta, su: metalni kompleksi unutrašnje sfere (adsorpcija metala na površini koja formira veze sa atomima kiseonika u okviru tetraedra) i metalni kompleksi spoljašnje sfere (adsorpcija na površini na silanolnim grupama, Si (Al) – OH, koje nastaju cepanjem veza Si(Al) – O – Si) [22].

## 4 Zaključak

U ovom radu ispitana su adsorpciona svojstva tri prirodna mineralna materijala za uklanjanje Pb(II) i As(V) jona iz vodenih rastvora. Sveobuhvatna strukturna analiza pokazala je glavne mineralne komponente, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a najveći udeo u sastavu ovih materijala imaju kvarc, mikrolin i kaolinit. Optimalni uslovi su utvrđeni na osnovu rezultata dosadašnjih istraživanja i variranjem mase ispitivanih adsorbenata. Rezultati su pokazali da sa povećanjem mase materijala raste efikasnost uklanjanja jona, sve do optimalnog odnosa ( $m:V=1:1$ ), nakon čega je efikasnost uklanjanja zanemarljiva. Najbolju efikasnost uklanjanja, pri optimalnim uslovima, pokazao je materijal čija je glavna tekstura ilovača (94,8 %) pri uklanjanju Pb(II) jona i materijal čija je glavna tekstura peskovita ilovača (47,5 %) pri separaciji As(V) jona. Dalja ispitivanja će biti usmerena na ispitivanje simultanog izdvajanja odabranih jona, kao i na određivanje adsorpcionih izoterma, kinetičkih i termodinamičkih parametara procesa adsorpcije, mogućnosti regeneracije upotrebljenih adsorbenata, kao i njihove ponovne upotrebe ili bezbednog zbrinjavanja, nakon adsorpcije.

## Zahvalnica

Ovaj rad podržalo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoje Republike Srbije (Broj ugovora 451-03-9/2021-14/200135 i 451-03-9/2021-14/200287).

## 5 References

- [1] Mihajlović, S., M. Vukčević, B. Pejić, A. Perić-Grujić, and M. Ristić, "Application of waste cotton yarn as adsorbent of heavy metal ions from single and mixed solutions," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 28, pp. 35769–35781, 2020.

- [2] **Pantić, K., Z. J. Bajić, Z. S. Veličković, V. R. Đokić, J. D. Rusmirović, A. D. Marinković, A. Perić-Grujić**, “Adsorption performances of branched aminated waste polyacrylonitrile fibers: Experimental versus modelling study,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 171, pp. 223–249, 2019.
- [3] **Akpomie, K. G., F. A. Dawodu, and K. O. Adebowale**, “Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential,” *Alexandria Eng. J.*, vol. 54, no. 3, pp. 757–767, 2015.
- [4] **Veličković, Z., D. Antanasijević, A. Marinković, G. Vuković, A. Perić-Grujić, P. Uskoković, M. Ristić**, “Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 181–182, pp. 174–181, 2012.
- [5] **Wolowiec, M., M. Komorowska-kaufman, A. Pruss, G. Rzepa, and T. Bajda**, “Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents : A Review,” *Minerals*, vol. 9, no. 8, pp. 1–17, 2019.
- [6] **Wagle, D. and H. J. Shipley**, “Adsorption of Arsenic (V) to Titanium Dioxide Nanoparticles: Effect of Particle Size, Solid Concentration, and Other Metals,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 33, no. 5, pp. 299–305, 2016.
- [7] **Đolić, M., V. N. Rajaković, M. N. Mitrić, A. E. Onjia, and L. J. Janković**, “The effect of different extractants on lead desorption from a natural mineral,” vol. 324, pp. 221–231, 2015.
- [8] **Ogbu, I., K. Akpomie, A. Osunkunle, and S. Eze**, “Sawdust-kaolinite composite as efficient sorbent for heavy metal ions,” *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, vol. 54, no. 1, pp. 99–110, 2019.
- [9] **Mahdavi, S., M. Jalali, and A. Afkhami**, “Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO, and CuO nanoparticles,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 8, pp. 0–18, 2012.
- [10] **Awwad, A. M., M. W. Amer, and M. M. Al-aqarbeh**, “TiO<sub>2</sub>-kaolinite nanocomposite prepared from the Jordanian Kaolin clay : Adsorption and thermodynamics of Pb (II) and Cd (II) ions in aqueous solution,” *Chem. Int.*, vol. 6, no. 4, pp. 168–178, 2020.
- [11] **Agrafioti, E., D. Kalderis, and E. Diamadopoulos**, “Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge,” *J. Environ. Manage.*, vol. 133, pp. 309–314, 2014.
- [12] **Krauklis, A. E., R. Ozola-davidane, and J. Burlakovs**, “FeOOH and Mn8O10Cl3 Modified Zeolites for As(V) Removal in Aqueous Medium,” no. March, 2017.
- [13] **Dewi, R., H. Agusnar, Z. Alfian, and Tamrin**, “Characterization of technical kaolin using XRF, SEM, XRD, FTIR and its potentials as industrial raw materials,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1116, no. 4, pp. 0–6, 2018.
- [14] **Simić, V. and P. Uhlík**, “Crystallite size distribution of clay minerals from selected Serbian clay deposits,” *Geol. Anal. Balk. poluostrva*, no. 67, pp. 109–116, 2006.
- [15] **Schoonover, J. E. and J. F. Crim**, “An Introduction to Soil Concepts and the Role of Soils in Watershed Management,” *J. Contemp. Water Res. Educ.*, vol. 154, no. 1, pp. 21–47, 2015.
- [16] **Margenot, A. J., F. J. Calderón, K. W. Goynes, F. N. Dmukome, and S. J. Parikh**, “IR spectroscopy, soil analysis applications,” *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, pp. 448–454, 2016.
- [17] **Karanac, M., M. Đolić, Z. Veličković, Ž. Kamberović, V. Pavićević, and A. Marinković**, “Primena elektrofilterskog pepela modifikovanog sa getitom za uklanjanje As(v) iz vodenih rastvora,” *Procesna Teh.*, vol. 31, no. 1, p. 28, 2019.
- [18] **Bernier, M. H., G. J. Levy, P. Fine, and M. Borisover**, “Organic matter composition in soils irrigated with treated wastewater: FT-IR spectroscopic analysis of bulk soil samples,” *Geoderma*, vol. 209–210, pp. 233–240, 2013.
- [19] **Karanac, M., M. Đolić, Z. Veličković, A. Kapidžić, V. Ivanovski, M. Mitrić, A. Marinković**, “Efficient multistep arsenate removal onto magnetite modified fly ash,” *J. Environ. Manage.*, vol. 224, no. July, pp. 263–276, 2018.
- [20] **Ivanić, M., N. Vdović, S. de B. Barreto, V. Bermanec, and I. Sondi**, “Mineralogy, surface properties and electrokinetic behaviour of kaolin clays derived from naturally occurring pegmatite and granite deposits,” *Geol. Croat.*, vol. 68, no. 2, pp. 139–145, 2015.
- [21] **Sharifipour, F., S. Hojati, A. Landi, and A. Faz Cano**, “Kinetics and Thermodynamics of Lead Adsorption from Aqueous Solutions Onto Iranian Sepiolite and Zeolite,” *Int. J. Environ. Res.*, vol. 9, no. 3, pp. 1001–1010, 2015.
- [22] **Ishiguro M. and L. K. Koopal**, “Surfactant adsorption to soil components and soils,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 231, pp. 59–102, 2016.