



HETEROGENI PRIRODNI MATERIJALI MINERALNE STRUKTURE KAO EFIKASNI ADSORBENTI ZA UKLANJANJE Pb^{2+} JONA IZ VODE

Tijana Stanišić¹, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu

Maja Đolić², Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Maja Kokunešoski³, Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

Mirjana Ristić⁴, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Aleksandra Perić-Grujić⁵, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Apstrakt: Cilj istraživanja ovog rada bio je ispitivanje mogućnosti primene prirodnih nemodifikovanih materijala kao adsorbenata za efikasno uklanjanje Pb^{2+} jona iz vode. Korišćena su dva materijala čiji sastav čini smeša oksida SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Na osnovu teksturne klasifikacije uzoraka, analizirani materijali spadaju u peskovitu ilovaču i ilovasti pesak. U okviru rada izvršena je karakterizacija materijala primenom rendgenske difrakcione analize (engl. X-Ray Diffraction, XRD) i infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (engl. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR). Proces adsorpcije Pb^{2+} jona na prirodnim materijalima ispitan je u šaržnom sistemu, variranjem mase adsorbenta i pH vrednosti rastvora. Peskovita ilovača i ilovasti pesak pokazali su visoku efikasnost za uklanjanje Pb^{2+} jona iz vode, bez prethodne hemijske modifikacije. Efikasnost uklanjanja jona olova uz pomoć peskovite ilovače i ilovastog pesaka iznosi 88,2 % i 80,2 %, pri optimalnim uslovima ($C_i(Pb^{2+})=100 \mu g L^{-1}$, $m_{ads}=10 mg$ i $pH=5$). Dobijeni rezultati pokazuju i potvrđuju da se prirodni materijali na bazi oksida metala mogu koristiti kao efikasni adsorbenti za uklanjanje katjonskih oblika teških metala iz vode.

Ključne reči: prirodni materijali, oksidi metala, olovo, proces adsorpcije, vodeni rastvori

HETEROGENEOUS NATURAL MATERIALS OF MINERAL STRUCTURE AS EFFECTIVE ADSORBENTS FOR REMOVAL OF Pb^{2+} IONS FROM WATER

Abstract: The aim of this study was to examine the possibility of using natural unmodified materials as adsorbents for efficient removal of Pb^{2+} ions from aqueous solution. Two raw materials composed of SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 , were analyzed. According to the textural classification the tested materials belong to sandy loam and loamy sand. In this research, X-ray diffraction analysis (XRD) and Fourier-Transform infrared spectroscopy (FTIR) were used for structural characterization of the materials. The process of adsorption of Pb^{2+} ions onto natural materials was conducted in a batch system. In order to determine optimal conditions, the mass of the adsorbent and the pH value of the solution were varied. Sandy loam and loamy sand have shown high efficiency for removing Pb^{2+} ions from aqueous solution, without previous chemical modification. The efficiency of removal of lead ions on sandy loam and loamy sand is 88.2% and 80.2%, respectively, under optimal conditions ($C_i(Pb^{2+})=100 \mu g L^{-1}$, $m_{ads}=10 mg$ and $pH 5$). This study

¹ tstanisic@tmf.bg.ac.rs

² mdjolic@tmf.bg.ac.rs

³ majako@tmf.bg.ac.rs

⁴ risticm@tmf.bg.ac.rs

⁵ alexp@tmf.bg.ac.rs

confirms that natural materials based on metal oxides can be used as effective adsorbents to remove cationic species of heavy metals from water systems.

Keywords: natural materials, metal oxides, lead, adsorption process, aqueous solutions

1. UVOD

Olovo je teški metal koji se može akumulirati u organizmima iz kontaminirane hrane, vode i vazduha. U vodi se može naći zbog svoje široke primene u različitim industrijama, kao što su vojna industrija, industrija boja, automobilska industrija i drugim industrijama [1]. U zavisnosti od pH vrednosti vodenog rastvora, olovo se može naći u obliku slobodnog Pb^{2+} jona na pH oko 4, u obliku Pb^{2+} i $Pb(OH)^+$ jona u opsegu pH vrednosti od 4 do 6. U baznoj sredini na vrednosti pH između 7 i 8 dominiraju $Pb(OH)^+$ joni, a iznad pH=8 se nalazi u obliku nerastvornog $Pb(OH)_2$ taloga [2]. U naučnim istraživanjima i industrijskoj praksi koriste se brojne tehnike za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora. Izbor tehnika za tretman otpadnih voda zavisi od početne koncentracije zagađujućih materija u vodenim rastvorima, kapitalnih investicija, operativnih troškova, uticaja na životnu sredinu i pouzdanosti tehnike. Niski troškovi, jednostavnost i visoka efikasnost svrstavaju adsorpciju u optimalnu tehniku za uklanjanje Pb^{2+} jona iz otpadnih voda [3]. Ispitivanje adsorpcionih svojstava se može vršiti na različitim prirodnim, veštačkim i otpadnim materijalima. Hemijski sastav mineralnih adsorbenata (silicijum-oksidi (SiO_2), aluminijum-oksidi (Al_2O_3), gvožđe-oksidi (Fe_2O_3), titan-oksidi (TiO_2)) i fizičko-hemijska svojstva (poroznost, raspodela i veličina čestica i aktivna površina) određuju adsorpciona svojstva materijala [4]. Heterostrukturalni mineralni materijali se mogu efikasno koristiti kao adsorbenti zbog njihove silikatne i alumosilikatne strukture koja pogoduje vezivanju različitih oblika teških metala [5], [6]. Na osnovu teksturalne klasifikacije prema standardu Ministarstva poljoprivrede Sjedinjenih Država (engl. *United States Department of Agriculture (USDA) System*) ispitivani adsorbenti svrstavaju se u peskovitu ilovaču i ilovasti pesak [7]. Cilj istraživanja ovog rada je proučavanje adsorpcije jona olova na nemodifikovanim materijalima iz vodenih rastvora, na temperaturi od 25 °C. Istraživanje se zasniva na konceptu primene zelene ekonomije, gde se upotrebom prirodnih materija, kao održivih adsorbenata, postiže smanjenje količine deponovanog otpada i smanjenje zagađenja otpadnih voda.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Adsorpcioni eksperimenti uklanjanja jona olova vršeni su u laboratorijskim uslovima u šaržnom sistemu na temperaturi od 25 °C. Standardni rastvor olova pripremljen je korišćenjem dejonizovane vode (voda visoke čistoće 18 mΩ) i standardnog rastvora olova (*AccuStandard*[®]). U prvom delu eksperimenata vršena je optimizacija radnih uslova variranjem mase adsorbenata. Pripremljene su suspenzije od 5,0; 7,5; 10,0 i 20,0 mg adsorbenata i 10 mL rastvora olova početne koncentracije rastvora C_i (Pb^{2+})=100 $\mu g L^{-1}$, pri pH vrednosti 5. U drugom delu eksperimentalne procedure analiziran je uticaj promene pH vrednosti rastvora olova. Količina adsorbenta od 10 mg dodata je u 10 mL rastvora olova i urađena su ispitivanja na različitim vrednostima pH = 4, 5 i 6. Nakon procesa adsorpcije u trajanju od 24 h, suspenzije su filtrirane korišćenjem standardnog membranskog filtera od celuloze i alikvoti su zakišeljani sa HNO_3 (1:1). Primenom masene spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) određena je koncentracija olova nakon procesa adsorpcije. Efikasnost uklanjanja (%) jona olova, R , je izračunata prema sledećoj formuli:

$$R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

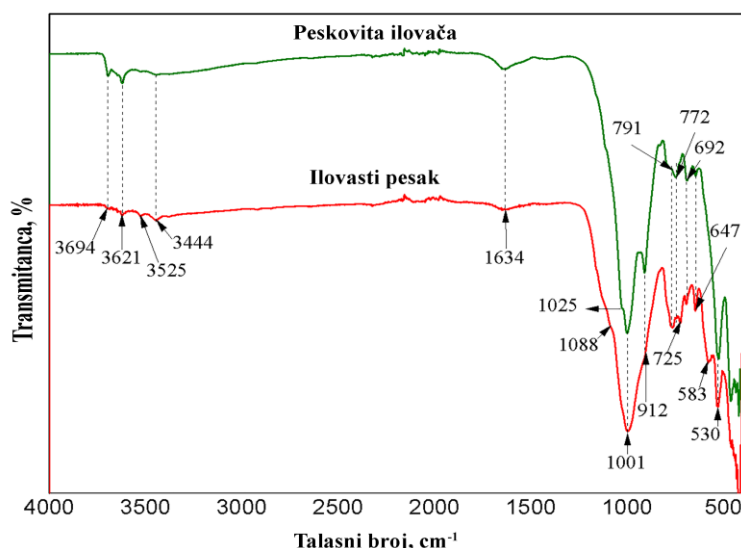
gde je: C_0 i C_t – koncentracije olova na početku i posle vremena t ($\mu g L^{-1}$), V – zapremina rastvora (mL) i m – masa ispitivanog adsorbenta (mg).

Strukturna karakterizacija adsorbenata izvršena je korišćenjem infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (engl. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*) i rendgenske difrakcione analize (engl. *X-Ray Diffraction, XRD*).

3. REZULTATI

3.1 Strukturna karakterizacija materijala

FTIR spektri heterogenih materijala peskovite ilovače i ilovastog peska prikazani su na Slici 1. Analiza je urađena u opsegu talasnih dužina od 500 do 4000 cm^{-1} u okviru kojeg se nalaze apsorpcione trake koje ukazuju na prisustvo minerala na bazi silikata/aluminata. U području 3694-3444 cm^{-1} prisutne su valencione vibracije istežanja O-H grupe, dok se apsorpcioni pik identifikovan na 1634 cm^{-1} pripisuje molekulima vode [8]. Karakteristični pikovi koji ukazuju na prisustvo minerala na bazi silikata se nalaze u opsegu talasnih brojeva 1025-530 cm^{-1} [9]. Apsorpcioni pik na 1025 cm^{-1} potiče od istežanja Si-O veze faze kaolinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), pik na 772 cm^{-1} pripisan je Si-O simetričnim vibracijama faze kvarca ($\alpha\text{-SiO}_2$), dok pik na 530 cm^{-1} odgovara vibraciji faze magnetita (Fe-O/Fe-OH) [10]. Na osnovu FTIR analize (slika 1) može se zaključiti da su ispitani materijali veoma sličnog strukturnog sastava; osnovna razlika se zapaža u intenzitetu apsorpcionih traka, što ukazuje na zastupljenost funkcionalnih grupa karakterističnih za određenu frekvencu.



Slika 1. FTIR spektri materijala mineralne strukture

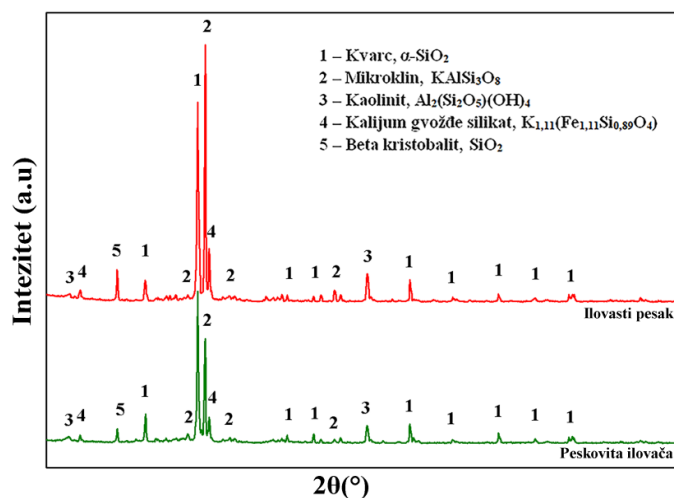
Izvor: Izvorno autorsko

Peskovita ilovača i ilovasti pesak predstavljaju heterogene prirodne materijale mineralne strukture. XRD analizom (Slika 2.) potvrđen je visok sadržaj jedinjenja silicijuma i aluminijuma u ispitivanim adsorbentima. Osnovna strukturna razlika između peskovite ilovače i ilovastog peska prikazana je u sadržaju faza koje ih čine (izražene u masenim %):

- peskovita ilovača (mas. %): kvarc ($\alpha\text{-SiO}_2$, 48,2), mikroklin (KAlSi_3O_8 , 32,2), kalijum gvožđe silikat ($\text{K}_{1,11}(\text{Fe}_{1,11}\text{Si}_{0,89}\text{O}_4)$, 9,5), beta kristobalit (SiO_2 , 6,4) i kaolinit ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, 3,4);
- ilovasti pesak (mas. %): kvarc ($\alpha\text{-SiO}_2$, 57,4), mikroklin (KAlSi_3O_8 , 20,6), kaolinit ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, 4,9), beta kristobalit (SiO_2 , 8,7), kalijum gvožđe silikat ($\text{K}_{1,11}(\text{Fe}_{1,11}\text{Si}_{0,89}\text{O}_4)$, 8,4).

Prisustvo kvarca potvrđeno je pojavom karakterističnih pikova na 2θ ($^\circ$) = 20,8; 26,7; 50,9 i 60,1 [11]. Kod peskovite ilovače difrakcioni maksimum na $26,7^\circ$ 2θ odgovara fazi kvarca (1), dok kod

ilovastog peska difrakcioni maksimum na $27,6^\circ 2\theta$ ukazuje na prisustvo mikroklina (2). Difrakcioni pikovi malog intenziteta na $12,6^\circ$ i $45,5^\circ 2\theta$ ukazuju na prisustvo kaolinita (3) u ispitivanim uzorcima [12]. Uprkos malim razlikama zabeleženim na difraktogramu, ispitivani materijali su pokazali sličan strukturni profil.



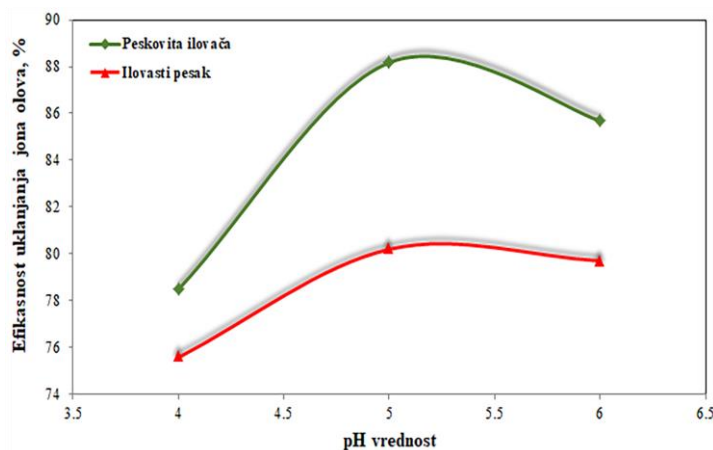
Slika 2. XRD pikovi peskovite ilovače i ilovastog peska

Izvor: *Izvorno autorsko*

3.2 Adsorpciona svojstva materijala

Mogućnost uklanjanja Pb^{2+} jona uz pomoć heterogenih materijala ispitana je pri različitim reakcionim uslovima (variranjem mase adsorbenta i pH vrednosti početnog rastvora).

Adsorpcija Pb^{2+} jona primenom nemodifikovanih adsorbenata u značajnoj meri zavisi od početne vrednosti pH. Efikasnost adsorpcije zavisi od pH vrednosti i stepena jonizacije površine, kao i specijacija jona olova. Odnos efikasnosti uklanjanja jona olova i promene pH vrednosti predstavljena je na slici 3.

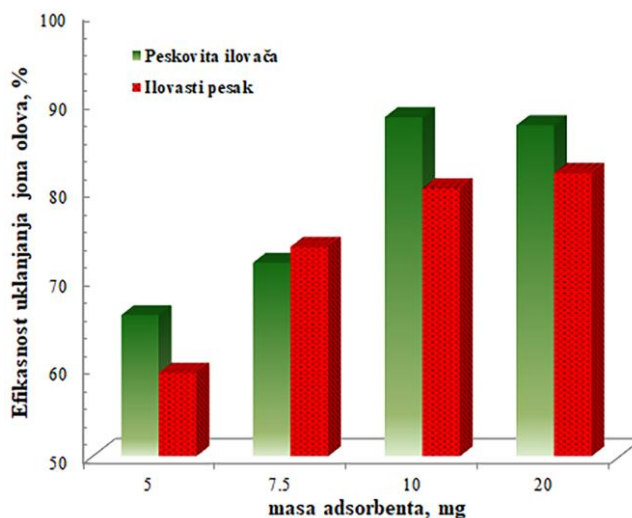


Slika 3. Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanje jona olova ispitanim materijalima

Izvor: *Izvorno autorsko*

Na osnovu dobijenih rezultata (Slika 3.) može se zaključiti da je uklanjanje Pb^{2+} jona najefikasnije na $pH = 5$. Takođe, peskovita ilovača se pokazala kao efikasniji prirodni adsorbent nakon adsorpcionog procesa. Pri optimalnim uslovima: $m_{ads}=10$ mg, $T=25$ °C i $t=24$ h i pH vrednosti 5, maksimalna efikasnost uklanjanja korišćenjem peskovite ilovače je 88,2 %, dok za ilovasti pesak ona iznosi 80,2 %.

Dodatno, ispitana je efikasnost uklanjanja Pb^{2+} jona u zavisnosti od mase adsorbenta (5,0; 7,5; 10,0 i 20,0 mg). Efikasnost uklanjanja jona olova nakon procesa adsorpcije ($t=24$ h) prikazana je na Slici 4.



Slika 4. Efikasnost uklanjanja Pb^{2+} jona u zavisnosti od mase adsorbenta

Izvor: Izvorno autorsko

Na osnovu dobijenih podataka, prikazanih na Slici 4, zaključeno je da je najveća efikasnost uklanjanja postignuta primenom peskovite ilovače pri masi adsorbenta od 10 mg. Najniži stepen uklanjanja jona olova za oba mineralna adsorbenta bio je pri količini od 5 mg, nakon kojeg se taj stepen povećava, sve do optimalnog odnosa mase adsorbenta i zapremine rastvora ($m/V=1:1$).

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana je adsorpciona efikasnost dva prirodna mineralna materijala za uklanjanje Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora. Struktura nemodifikovanih adsorbenata je detaljno analizirana primenom infracrvene spektroskopske analize i rendgenske difrakcione analize. Glavne strukturne faze kod oba materijala su kvarc ($\alpha\text{-SiO}_2$), mikroklin ($KAlSi_3O_8$), kalijum gvožđe silikat ($K_{1,11}(Fe_{1,11}Si_{0,89}O_4)$), beta kristobalit (SiO_2) i kaolinit ($Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$). Heterogeni materijali su pokazali sličan strukturni profil, a razlikovali su se po količini prisutnih oksida u njihovoj strukturi. Maksimalna efikasnost uklanjanja jona olova pri utvrđenim optimalnim uslovima ($C_i(Pb^{2+}) = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $m_{ads}=10$ mg i $pH=5$) iznosila je 88,2 % i 80,2 % za peskovitu ilovaču i ilovasti pesak, redom. Adsorpciona svojstva peskovite ilovače i ilovastog peska ukazuju na moguću, uspešnu primenu ovih materijala u postupcima prečišćavanja otpadnih voda različitog stepena zagađenosti, odnosno uklanjanju jona Pb^{2+} u širokom opsegu koncentracija. Mogućnost regeneracije upotrebljenih adsorbenata, njihove ponovne upotrebe, kao i bezbednog zbrinjavanja, biće predmet daljih istraživanja.

ZAHVALNICA

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

LITERATURA

- [1] Ghorbani, M., Seyedin, O., Aghamohammadhassan, M.: Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: A review, *Journal of Environmental Management*, Vol. 254 (2020), No. November 2019, p. 109814, ISBN 0301-4797
- [2] Lee, J. C., Son, Y. O., Pratheeshkumar, P., Shi, X.: Oxidative stress and metal carcinogenesis, *Free Radical Biology and Medicine*, Vol. 53 (2012), No. 4, pp. 742–757, ISBN 0891-5849

- [3]Largitte, L., Pasquier, R.: A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon,” *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 109 (2016), pp. 495–504, ISBN 0263-8762
- [4]El-Naggar, I. M., Ahmed, S. A., Shehata, N., Sheneshen, E. S., Fathy, M., Shehata A.: A novel approach for the removal of lead (II) ion from wastewater using Kaolinite/Smectite natural composite adsorbent, *Applied Water Science*, Vol. 9 (2019), No. 1, pp. 1-13, ISBN 2190-5487
- [5]Singh, S., Barick, K. C., Bahadur, D.: Functional oxide nanomaterials and nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes, *Nanomaterials Nanotechnology*, Vol. 3 (2013), No. 1, pp. 1–19, ISBN 1847-9804
- [6]Chen, L., Xin, H., Fang, Y., Zhang, C., Zhang, F., Cao, X., Zhang, C., Li, X.: Application of metal oxide heterostructures in arsenic removal from contaminated water, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2014 (2014), pp. 1–10, ISBN 1687-4110
- [7]Schoonover, J. E., Crim, J. F.: An Introduction to Soil Concepts and the Role of Soils in Watershed Management, *Journal of Contemporary Water Research & Education*, Vol. 154 (2015), No. 1, pp. 21–47, ISBN 1936-7031
- [8]Margenot, A. J., Calderón, F. J., Goyne, K. W., Dmukome, F. N., Parikh, S. J.: IR spectroscopy, soil analysis applications, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, (2016), pp. 448–454
- [9]Bernier, M. H., Levy, G. J., Fine, P., Borisover, M.: Organic matter composition in soils irrigated with treated wastewater: FT-IR spectroscopic analysis of bulk soil samples, *Geoderma*, Vol. 209–210 (2013), pp. 233–240, ISBN 0016-7061
- [10]Rawat, A. P., Kumar, V., Singh, P., Shukla, A. C., Singh, D. P.: Kinetic Behavior and Mechanism of Arsenate Adsorption by Loam and Sandy Loam Soil, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, Vol. 00 (2021), No. 00, pp. 1–25, 2021. ISBN 1549-7887
- [11]Dewi, R., Agusnar, H., Alfian, Z., Tamrin: Characterization of technical kaolin using XRF, SEM, XRD, FTIR and its potentials as industrial raw materials, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1116 (2018), No. 4, pp. 0–6, ISBN 1742-6588
- [12]Mustapha, S., Tijani, J.O., Ndamitso, M.M., Abdulkareem, S.A., Shuaib, D.T., Mohammed, A.K., Sumaila, A.: The role of kaolin and kaolin/ZnO nanoadsorbents in adsorption studies for tannery wastewater treatment, *Scientific Reports*, Vol. 10 (2020), No. 1, pp. 1–22, ISBN 2045-2322