

Milan Milivojević^{1*}, Marija Jocić¹, Zorica Lopičić²,
Jelena Petrović², Mirjana Stojanović²

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd, Srbija, ²Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:546.161.128:661.482

doi: 10.5937/ZasMat1702204M



Zastita Materijala 58 (2)

204 - 211 (2017)

Adsorpcija fluoridnih jona na Al-alginatnim česticama

IZVOD

Antropogeni faktor uslovio je sve veće prisustvo fluoridnih jona u podzemnim vodama. Sa druge strane, povećana svest o štetnosti visokih koncentracija ovog polutanta u pijaćoj vodi, dovela je do strožijih standarda kada su ovi joni u pitanju. Zato se poslednje decenije vrše intenzivna ispitivanja novih metoda za uklanjanje fluoridnih jona iz otpadnih i pijaćih voda. U ovom radu je ispitana mogućnost upotrebe aluminijum alginatnih čestica, jeftinog i efikasnog adsorbenta, za uklanjanje fluoridnih jona. Detaljna karakterizacija primenjenog adsorbenta urađena je pre i nakon adsorpcije primenom FT-IR tehnike. Eksperimenti su izvedeni u šaržnom sistemu sa mešanjem, pri različitim polaznim koncentracijama adsorbenta i adsorbata. Dobijen rezultat od 11,40 mg F/g Al-alginata ukazuje na visok kapacitet adsorbenta, a kinetički parametri pokazuju brzu kinetiku uklanjanja ispitivanog polutanta.

Ključne reči: adsorpcija, fluoridni joni, aluminijum-alginat, FT-IR.

1. UVOD

Čist fluor (F_2) poseduje visoku elektronegativnost, pa spada među najreaktivnije nemetale, što za posledicu ima vrlo korozivna i izražena oksidativna svojstva [1,2]. Veoma se retko može naći u prirodi u gasovitom stanju dok je u zemljinoj kori prisutan uglavnom u vidu fluoridnih jona (F^-). Većina jedinjenja koja fluor gradi sa drugim elementima je visoko rastvorna u vodi pa su fluoridi prisutni i u površinskim i u podzemnim vodama [3]. Na rastvorljivost fluorida u vodi najviše utiču pH vrednost i tvrdoća vode, kao i prisustvo nekih jonoizmenjivačkih supstanci (npr. alumine) [1,4]. Fluoridi su u vodi prirodno prisutni u obliku fluoridnih jona usled rastvaranja različitih minerala koji sadrže fluor (npr. fluorit i apatit), mada grade i stabilne komplekse sa Be^{2+} , Fe^{3+} , kao i najjače sa Al^{3+} [4]. Drugi, ne manje značajan izvor zagađenja vode fluoridnim jonima je ljudska aktivnost gde se vodotokovi najviše zagađuju usled rada postrojenja za dobijanje aluminijuma, bakra, cinka i nikla, obogaćivanje uranijuma, fabrika za proizvodnju stakla, cementa, fosfatnih đubriva, poluprovodnika, solar-nih panela i mnogih drugih [1,4].

*Autor za korespondenciju: Milan Milivojević

E-mail: milanm@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 14. 03. 2017.

Rad prihvaćen: 20. 04. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Što se tiče unosa fluoride u organizam glavni izvor su pijaća voda i hrana ali uz to i neki lekovi, preparati za zubnu profilaktiku i kozmetički preparati [3]. Iako ne postoje pouzdane studije o količini fluorida neophodnim za ljudski organizam, smatra se da je unošenje određenih doza potrebno za održavanje zdravlja zubi i kostiju [5]. Međutim višak fluorida može da smanji aktivnost mnogih enzima prisutnih u organizmu [4,6]. Pored toga, duže korišćenje vode koja sadrži više od 1,5 mg/L može da izazove fluorozu zuba i kostiju [7-9], a u slučaju preteranog unosa i ozbiljne zdravstvene probleme kao što su rak, neplodnost kod muškaraca [10]; lezije na mozgu, tiroidnoj i endokrinim žlezdama [11]; kao i prevremeni porođaj i reproduktivne i imunološke defekte [1,12].

Svetska Zdravstvena Organizacije (SZO-WHO) je zato preporučila nivo fluoridnih jona u vodi za piće u granicama od 0,5 do 1,5 mg/L [3], mada se tolerantnim mogu smatrati doze od 0,073 mg/kg telesne mase, dok su one preko 0,150 mg/kg hronično toksične [4].

Ovakve, relativno niske vrednosti dopuštenih koncentracija fluoridnih jona u vodi, kao i povećani nivoi zagađivanja vodotokova usled intenzivnije industrijske aktivnosti, dovele su poslednjih godina do potrebe za iznalaženjem novih, efikasnijih i jeftinijih metoda za njegovo uklanjanje iz vodenih medijuma.

U cilju sprečavanja zagađivanja vodotokova kao i radi prečišćavanja vode za piće razvijene su

mnoge metode za uklanjanje fluoridnih jona. Najčešće primenjivane metode su koagulacija i hemijsko taloženje, membranski procesi (reverzna osmoza, nanofiltracija dijaliza), elektrohemijski procesi, jonoizmenjivački procesi kao i mnogobrojne vrste adsorpcije [1,13-15]. Međutim, usled visokih investicionih i/ili operativnih troškova, kao i ograničenih radnih uslova, većina ovih metoda i pored često velike efikasnosti ima i značajne nedostatke, naročito pri niskim koncentracijama fluorida, koje su realno prisutne u vodi za piće. Zato se uklanjanje fluorida najčešće vrši adsorpcijom, usled njene jednostavnosti, niske cene, kao i činjenice da se može primeniti i pri niskim koncentracijama fluoridnih jona [1,13,16].

Najčešće korišćeni prirodni i veštački adsorbenti za fluor su aktivni ugalj i razni karbonatni materijali, aktivna alumina, hidroksiapatiti, zeoliti, oksidi cirkonijuma, gvožđa i cerijuma, gline, kao i mnogi drugi materijali [1,14,17]. Poslednjih godina sve veću popularnost stiču i biosorbenti od kojih se najviše ispituju hitin, hitozan, alginat, celuloza, i razne poljoprivredne i biološke otpadne biomase od lišća, algi, kvasaca, bakterija i dr. [5,15,17,18].

Međutim, ono što se javlja kao glavni problem kod adsorpcije fluoridnih jona jeste to što većina adsorbentata ne može da adsorbuje fluoride pri koncentracijama nižim od 2 ppm, ili rade samo pri ekstremnim pH vrednostima [18], pa je iznalaženje jeftinog, efikasnog i ekološki prihvatljivog adsorbenta još uvek pitanje otvoreno za dalja istraživanja.

Alginati se uglavnom dobijaju iz morskih algi i spadaju u veliku grupu prirodnih, vodorastvornih, anjonskih polimera. Njihovu strukturu čine različito raspoređeni blokovi manuronske i guluronske kiseline. Njihovo najbitnije svojstvo, koje je ih učinilo jednim od najprimenljivijih polimera u raznim granama nauke, jeste formiranje gela u kontaktu sa viševalentnim katjonima, kao i mogućnost za različite hemijske modifikacije [19]. Alginati predstavljaju dobru zamenu za skuplje adsorbente jer su jeftini i veoma efikasni [20,21]. Ukoliko se u strukturu formiranog alginatnog gela ugrade pozitivno naelektrisani multivalentni katjoni (npr. Fe^{3+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , La^{4+} , Zr^{4+}) može se povećati adsorpcioni kapacitet alginata [22,23]. Joni aluminijuma pri geliranju alginata daju fizički najstabilnije gelove, a uz to imaju i veliki afinitet prema fluoridnim jonima.

Zbog svega navedenog, u ovom radu ispitivana je mogućnost uklanjanja F^- jona na alginatu pri čemu su joni Al^{3+} korišćeni kao gelirajući agens.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Priprema rastvora

Standardni rastvor fluorida pripremljen je rastvaranjem određene količine NaF analitičke čistoće (Sigma, Sigma-Aldrich CO., St. Louis, MO) u dejonizovanoj vodi. U cilju ispitivanja adsorpcionih

svojstava adsorbenta pri različitim početnim masenim koncentracijama, standardni rastvor je razblaživan na 1,5 i 15 mg/L. Podešavanje pH vrednosti rastvora je vršeno dodavanjem malih količina 0,1 M HNO_3 ili 0,1 M NaOH mikropipetom, a održavanje pH pomoću TISAB-a (Total Ionic Strength Adjustment Buffer).

2.2. Priprema adsorbenta

Rastvor Na-alginata, 2% (m/v), korišćen za pripremu alginatnih čestica je dobijen dodavanjem 2 g alginata u 98 ml destilovane vode koji je zatim intenzivno mešan 1-3 h na mehaničkoj mešalici pri sobnoj temperaturi. Rastvor za geliranje, 4% (m/v) AlCl_3 , dobijen je dodavanjem 4 g AlCl_3 u 96 ml dejonizovane vode. Zatim se rastvor alginata ukapava iz plastičnog šprica zapremine 20 ml u 4% rastvor AlCl_3 uz pomoć infuzione pumpe (Razel, Scientific Instruments, Stamford, CT) pri čemu nastaju aluminijum alginatne čestice koje imaju oblik ispupčenih eritrocita kao što je prikazano na slici 1. Dobijene čestice ostaju u rastvoru AlCl_3 24 h do potpunog geliranja, nakon čega se odvajaju od rastvora i ispiraju destilovanom vodom da bi se uklonio preostali aluminijum hlorid. Čestice su ostavljene 24 h u dejonizovanoj vodi da bi se dovršilo ispiranje, a potom profiltrirane i sušene u sušnici na temperaturi od 60 °C tokom 24 h.



Slika 1. Alginatne čestice nakon ukapavanja u rastvor aluminijum-hlorida.

Figure 1. Alginate particles after being dropped into aluminum-chloride solution

2.3 Merjenja

Praćenje pH vrednosti rastvora vršeno je pH metrom (SensION MM340), a merenje koncentracije fluorida vršeno je kombinovanom fluoridnom elektrodom (9609 BNWP). Nakon završenog procesa adsorpcije izmerena je preostala koncentracija zaostalog adsorbata, C_f , pa je stepen uklanjanja q (mg/g) računat po jednačini (1):

$$q = \left[(C_i - C_f) V \right] / M \quad (1)$$

Procenat uklanjanja, R (%), kao veličina koja opisuje kvalitet, tj efikasnost sorpcije, računat je prema jednačini (2):

$$R(\%) = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] * 100 \quad (2)$$

U jednačinama (1 i 2) V predstavlja zapreminu rastvora adsorbata izraženu u litrima (L), M masu adsorbenta (g), a C_i i C_f koncentracije sorbata na početku odnosno na kraju procesa adsorpcije izražene u mg/L.

Svi eksperimenti opisani u ovom radu rađeni su u duplikatu, a prikazane vrednosti predstavljaju srednju vrednost dobijenih rezultata.

Analiza FTIR spektara ispitivanih uzoraka je urađena na FTIR spektrometru (Bomem-Hartmann & Braun, Kanada). Pripremljeni uzorci su analizirani pri rezoluciji od 4 cm^{-1} u opsegu $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Efikasnost uklanjanja fluorida iz vode zavisi od brojnih faktora kao što su: početna koncentracija fluorida, pH vrednost, prisutnost drugih jona, temperatura, vreme trajanja adsorpcije, granulacija i količina adsorbenta kao i njegov način aktivacije i modifikacije. Svi ovi faktori su međusobno zavisni, pa je neophodno da se utvrde optimalni uslovi za koje je proces ekonomski isplativ i dovoljno efikasan.

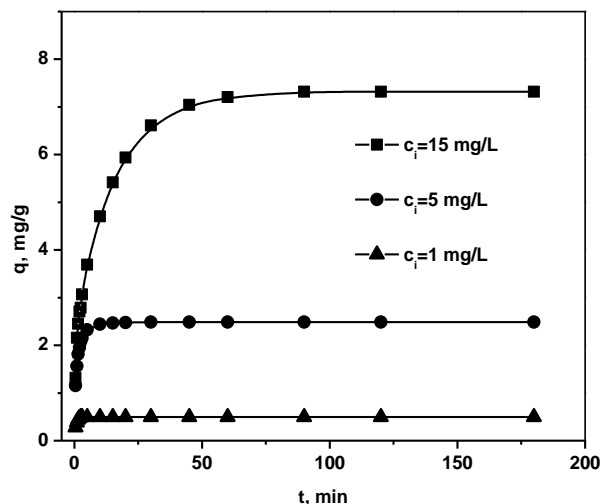
Kao što je poznato pri pH manjim od 4 fluoridna jedinjenja su slabo jonizovana i uglavnom se nalaze u obliku fluorovodonika dok se pri pH vrednostima većim od 7 efekat uklanjanja fluorida smanjuje zbog prisustva negativno naelektrisanih funkcionalnih grupa na površini adsorbenta. U isto vreme dolazi do povećanja koncentracija anjona, najčešće hidroksilnih, koji se ponašaju kao konkurenti F^- jonima, i na taj način smanjuju efikasnost sorpcije [15].

U ovom radu, adsorpcioni eksperimenti su izvođeni na $\text{pH}=6$, obzirom na prethodno pomenute činjenice i uzimajući u obzir da je to srednja vrednost opsega pH koji odgovara adsorpciji fluorida na adsorbentima sličnih karakteristika [11].

3.2. Uticaj početne koncentracije fluorida i vremena kontakta na adsorpciju fluorida

Uticaj koncentracije adsorbata je važan faktor jer se sa porastom koncentracije fluoridnih jona povećava adsorpcioni kapacitet adsorbenta, ali se i smanjuje procenat ukupno uklonjenih fluoridnih jona [24,25].

Adsorpcija fluorida ispitana je pri početnim koncentracijama fluorida od 1, 5, i 15 mg/L. Uticaj početnih koncentracija fluorida na efikasnost adsorpcije ispitan je u šaržnom sistemu sa mešanjem, pri konstantnom odnosu čvrste i tečne faze $M/V=2 \text{ g/L}$, na temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pri $\text{pH}=6$ i 200 rpm. Eksperimentalno dobijeni rezultati prikazani su slici 2.



Slika 2. Zavisnost adsorpcionog kapaciteta od vremena i početne koncentracije fluorida ($C_i=1\text{-}15 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$, $M/V=2 \text{ g/L}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, brzina mešanja 200 rpm)

Figure 2. Biosorption uptake versus time for different initial fluoride concentration ($C_i=1\text{-}15 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$, $M/V=2 \text{ g/L}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring speed 200 rpm)

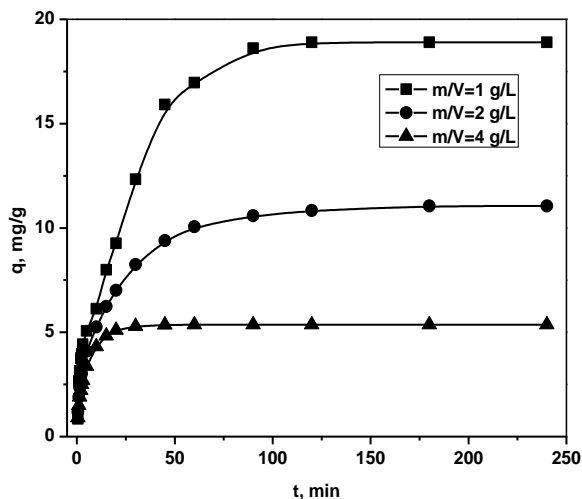
Sa slike 2. se vidi da adsorpcioni kapacitet raste sa povećanjem koncentracije fluorida što je očekivano jer je iskorišćenost adsorbenta veća pri većoj početnoj koncentraciji adsorbata. Ono što se takođe može uočiti sa slike 2 jeste da je proces adsorpcije izrazito brz, naročito pri nižim koncentracijama, pa se upotrebom ovog adsorbenta mogu vrlo efikasno i za kratko vreme postići maksimalno dozvoljene koncentracije fluorida (npr. za manje od 20 minuta pri inicijalnoj koncentraciji od 5 mg/L). Radi poređenja može se navesti da je prilikom adsorpcije fluorida na titanijum dioksidu ravnotežno stanje postignuto posle 180 min [25], a na zeolitu nakon 120 minuta [26]. Međutim, sa porastom koncentracije opada efikasnost uklanjanja (posle 50 minuta pri koncentraciji fluorida od 5 mg/L efikasnost uklanjanja je 99% dok je pri 15 mg/L ona 94%), pa je u izboru optimalnih operativnih parametara potrebno naći balans. Još jedna bitna činjenica koja se može zapaziti sa slike 2. jeste da je ovaj adsorbent izrazito efikasan čak i pri koncentracijama nižim od 1 mg/L jer uklanja skoro stoprocentno fluoridne joni i za ovu koncentraciju a što nije slučaj kod većine drugih adsorbentata [18].

3.3 Uticaj mase adsorbenta na adsorpciju fluorida

Uticaj koncentracije adsorbenta, tj. odnosa čvrste i tečne faze praćen je tokom 240 minuta, pri početnoj koncentraciji fluorida od 22 mg/L, na $\text{pH}=6$ i temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a dobijene vrednosti adsorpcionog kapaciteta su prikazane na slici 3.

Sa slike 3. se može videti da je najveći adsorpcioni kapacitet dobijen pri najmanjoj dozi adsorbenta, ali je, sa druge strane procenat uklanjanja F^- jona nizak (posle 50 min za $M/V=1 \text{ g/L}$ dobija se

R=71%, za M/V=2 g/L L R=83%, a za M/V=4 g/L R=99%). Termodinamički gledano, pri većim koncentracijama adsorbenta, adsorpcija je brža budući da je veća površina dostupna adsorbatu pa se za kraće vreme postiže stanje zasićenosti.



Slika 3. Zavisnost adsorpcionog kapaciteta od doze adsorbenta ($C_f=22$ mg/L, pH=6, $T=25$ °C, brzina mešanja 200 rpm)

Figure 3. Influence of adsorbent dose on sorption uptake ($C_f=22$ mg/L, pH=6, $T=25$ °C, stirring speed 200 rpm)

Takođe, pri manjim koncentracijama adsorbenta, usled veće koncentracije adsorbata veliki broj mesta sa nižom energijom vezivanja biva zauzet jonima fluorida što dovodi do smanjenja celokupne energije vezivanja na površini adsorbenta čime proces vezivanja postaje reverzibilan što nije poželjno, pa je potrebno odrediti optimalnu količinu adsorbenta.

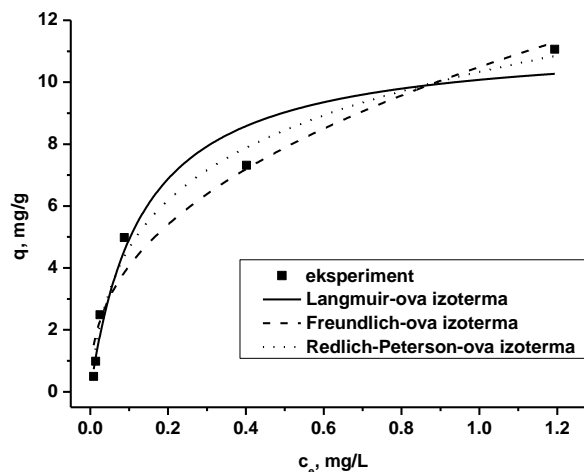
3.4 Određivanje mehanizma adsorpcije fluorida adsorpcionim izotermama

Ravnoteža uklanjanja jona fluora ispitivanim adsorbentom na bazi aluminijum alginata ispitivana je korišćenjem Langmuir-ove [27], Freundlich-ove [28] i Redlich-Peterson-ove [29] adsorpcione izoterme.

Langmuir-ova dvoparameterska jednačina predstavlja najčešće primenjivanu adsorpcionu izotermu, pogodnu za monoslojnu sorpciju na energetski homogenoj površini. U ovom modelu K_L (L/mg) je Langmuir-ova ravnotežna konstanta, koja zavisi od energije sorpcije i odnosi se na afinitet aktivnih mesta. Empirijska Freundlich-ova dvoparameterska izoterma bazirana je na adsorpciji na heterogenoj površini, pri čemu stepen heterogenosti zavisi od vrednosti bezdimenzionih Freundlich-ove konstante, n . Troparameterska Redlich-Peterson-ova izoterma, predstavlja empirijski izveden model koji sadrži elemente i Langmuir-ove i Freundlich-ove krive. Ovaj model pokriva širok opseg koncentracija:

pri visokim koncentracijama adsorbata ($\beta \rightarrow 0$), odgovara Freundlich-ovoj, dok pri niskim koncentracijama ovaj model odgovara Langmuir-ovoj izotermi ($\beta \rightarrow 1$).

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka pomenutim modelima prikazani su na slici 4. Jednačine ovih modela kao i dobijeni parametri prikazani su u tabeli 1.



Slika 4. Adsorpcione izoterme ($C_f=1-25$ mg/L, pH=6, $M/V=2$ g/L, $T=25$ °C, brzina mešanja 200 rpm)

Figure 4. Experimental equilibrium isotherms for fluoride removal ($C_f=1-25$ mg/L, pH=6, $M/V=2$ g/L, $T=25$ °C, stirring speed 200 rpm)

Tabela 1. Rezultati korelisanja eksperimentalnih podataka izotermskim modelima

Table 1. Equilibrium parameters for isotherm models applied

| | | |
|--|--|-------------------|
| Langmuir-ova izoterma $q_s = \frac{q_m K_L C_s}{1 + K_L C_s}$ | q_m , (mg/g) | $11,40 \pm 1,08$ |
| | K_L , (L/mg) | $7,59 \pm 2,51$ |
| | R^2 | 0,956 |
| Freundlich-ova izoterma $q_s = K_f C_s^{1/n}$ | K_f ($\text{mg}^{1-n}/\text{g L}^n$) | $10,50 \pm 0,70$ |
| | $1/n$ | $0,412 \pm 0,054$ |
| | R^2 | 0,954 |
| Redlich-Peterson-ova izoterma $q_s = \frac{K_{RP} C_s}{1 + \alpha C_s^\beta}$ | K_{RP} | $154,2 \pm 92,6$ |
| | α (L/mg) | $13,92 \pm 8,99$ |
| | β | $0,777 \pm 0,122$ |
| | R^2 | 0,973 |

Na osnovu slike 4, kao i na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 1. može se zaključiti da sve tri izoterme dobro opisuju mehanizam adsorpcije, ali da ga najbolje opisuje Redlich-Peterson-ova izoterma, jer je koeficijent R^2 najbliži jedinici. U isto vreme, može se zaključiti da ispitivani adsorbent poseduje značajan kapacitet za adsorpciju fluoridnih jona, jer maksimalni adsorpcioni kapacitet u monosloju dobijen po Langmuir-ovom modelu iznosi 11,4 mg/g. Vrednost Freundlich-ovog parametra $1/n$

ukazuje da je izoterma je konveksna i da sa porastom koncentracije sorbata raste slobodna energija sorpcije. Ako je vrednost $1/n$ bliža nuli, tada je energetska heterogenost površine veća, što je slučaj za ispitivani sistem. Koeficijent β dobijen iz R-P modela bliži je jedinici, što ukazuje na kombinaciju monoslojne i višeslojne adsorpcije na

relativno energetski heterogenoj površini adsorbenta.

U cilju poređenja dobijenih rezultata sa rezultatima drugih autora u tabeli 2. date su vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta za različite adsorbente.

Tabela 2. Poređenje literaturnih vrednosti adsorpcionog kapaciteta različitih adsorbenata sa Al-alginatom
Table 2. Comparison of sorption capacity for fluoride removal found in literature with Al-alginate

| Adsorbent | C_0 , mg/L | pH | T (°C) | Vreme kontakta (min) | Korišćen Model za q_m | q_m , (mg/g) | Ref. |
|-----------------|--------------|------|--------|----------------------|-------------------------|----------------|----------|
| Aktivni ugalj | 5-40 | 7 | 30 | 2160 | Langmuir | 2,3 | [30] |
| Alginat | 21-252 | 2-11 | 30 | 1140 | Langmuir | 39,9 | [31] |
| HAP nanočestice | 10-50 | 2-11 | 25-55 | 60-1440 | Langmuir-Freundlich | 40,82 | [32] |
| Zeolit | 22,1 | 8,1 | t_0 | 1200 | - | 0,47 | [33] |
| Al-alginat | 25 | 6 | 25 | 180 | Langmuir | 11,40 | Ovaj rad |

Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 2. Može se zaključiti da je Al-alginat dobar adsorbent za fluoridne jone koji relativno brzo uklanja ovaj polutant iz vodenih rastvora. Jedina dva adsorbenta koja imaju veće q_m od aluminijum alginata jestu sam alginat, ali pri ekstremno visokim koncentracijama fluorida od 252 mg/L, kao i nanočestice HAP koje zbog svojih malih dimenzija nisu praktične za upotrebu.

Tabela 3. Eksperimentalno određene vrednosti kinetičkih parametara

Table 3. Kinetic parameters for fluoride removal

| Model | Parametar | Vrednost parametra |
|---|------------------|--------------------|
| | q_{exp} (mg/g) | 11,05 |
| Model pseudo-prvog reda $q_t = q_m (1 - \exp(-k_1 t))$ | q_m (mg/g) | 8,07 |
| | k_1 (1/min) | 0,029 |
| | R^2 | 0,990 |
| Model pseudo-drugog reda $q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_m^2}\right) + \left(\frac{t}{q_m}\right)}$ | q_m (mg/g) | 11,62 |
| | k_2 (g/mg/min) | 0,01 |
| | R^2 | 0,991 |
| Elovich-ev model $q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t$ | q_m (mg/g) | 11,5 |
| | a (mg/g min) | 4,42 |
| | b (g/mg) | 0,527 |
| | R^2 | 0,981 |

U tabeli 3. q_m predstavlja adsorpcioni kapacitet dobijen preko modela, dok q_{exp} predstavlja eksperimentalno dobijen adsorpcioni kapacitet u mg/g. Pored ovih parametara, tabela sadrži i konstante brzine pseudo prvog k_1 (1/min) i pseudo-drugog reda k_2 (g/mg/min), kao i parametre Elovich-eve jednačine a (mg/g min) i b (g/mg) koji se odnose na inicijalnu brzinu hemisorpcije, odnosno na brzinu desorpcije.

3.5 Određivanje mehanizma adsorpcije fluorida kinetičkim modelima

Kinetika uklanjanja jona fluora ispitivana je primenom tri reakciona modela: modela pseudo-prvog [34] i pseudo-drugog reda [35], kao i Elovich-evog [36], dok je mehanizam prenosa mase ispitivan primenom Weber-Morris-ovog modela [37]. Dobijeni rezultati su prikazani su u tabeli 3.

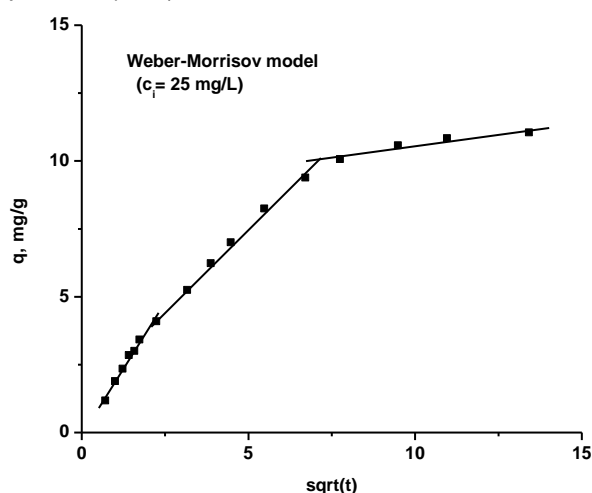
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3. može se zaključiti da sva tri modela relativno dobro opisuju mehanizam adsorpcije, jer je koeficijent R^2 približno jednak jedinici u sva tri slučaja. Međutim, poklapanje eksperimentalno dobijenih vrednosti kapaciteta, q_{exp} , sa vrednostima dobijenih modelom, q_m jako je nisko za slučaj modela pseudo-prvog reda, pa se ovaj model može odmah eliminisati. Sa druge strane, Elovich-ev model pokazuje najbolje

slaganje sa experimentalno dobijenim vrednostima i najviši stepen korelacije, R^2 , pa se može zaključiti da je uklanjanje fluoridnih jona adsorbentom na bazi aluminijum alginata proces hemisorpcije, što je dalje ispitivano FTIR analizom.

Ispitivanje mehanizma prenosa mase urađeno je primenom Weber-Morris-ovog modela koji je dat jednačinom (3) a rezultati su prikazani na slici 5:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (3)$$

gde k_i ($\text{mg/g/min}^{1/2}$) predstavlja konstantu brzine unutarčestine difuzije, a C je konstanta koja se odnosi na debljinu graničnog sloja. Ukoliko je unutarčestična difuzija jedini limitirajući faktor, zavisnost q_t vs. $t^{1/2}$ je linearna i prolazi kroz koordinatni početak ($C=0$).



Slika 5. Weber-Morris-ov kinetički model sorpcije fluoride Al-alginatom ($C_i=25 \text{ mg/L}$, $M/V=2 \text{ g/L}$, $\text{pH}=6$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, brzina mešanja 200 rpm)

Figure 5. Weber-Morris plot of fluoride sorption by Al-alginate ($C_i=25 \text{ mg/L}$, $M/V=2 \text{ g/L}$, $\text{pH}=6$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring speed 200 rpm)

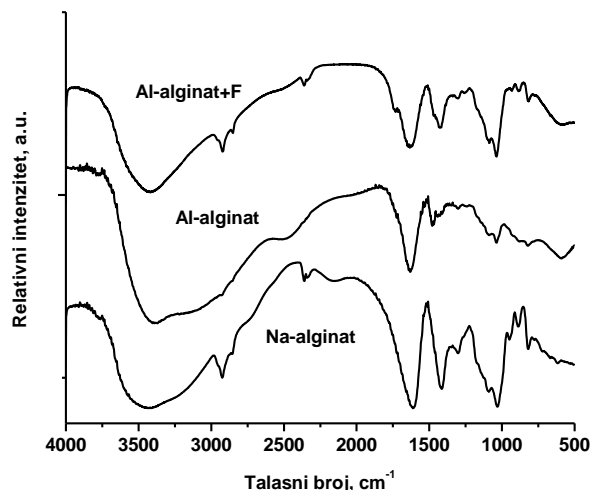
Kao što se sa slike 5. može uočiti, dobijena zavisnost kod Weber-Morris-ovog modela nije pravolinijska već multiliniarna, što ukazuje na to da se proces adsorpcije odvija kroz tri faze i da stoga unutarčestična difuzija nije dominantan mehanizam. Sa ove slike se jasno uočavaju tri različite faze adsorpcije: prva, najbrža faza, odnosi se na brzu adsorpciju na površini, druga predstavlja difuziju jona do aktivnih centara unutar samog adsorbenta, dok treća, najsporija faza, predstavlja vezivanje jona fluora za aktivne centre i uravnoteženje procesa. Multi-linearna zavisnost ukazuje da unutarčestična difuzija nije jedini proces koji kontroliše ukupnu brzinu adsorpcije, već da se tokom vremena smenjuju sorpcioni mehanizmi.

3.6. Karakterizacija adsorbenta pomoću FTIR analize

Tokom adsorpcije fluoridnih jona na Al-alginatnim česticama primećeno je da pri većim koncen-

tracijama fluoridnih jona dolazi do delimične razgradnje čestica pa je urađena karakterizacija dobijenog adsorbenta pre i nakon adsorpcije korišćenjem FTIR metode. Ovo je urađeno da bi se na osnovu razlike ovih spektara dobila jasnija slika o jačini interakcija između komponenata sistema kao i o grupama koje učestvuju u vezivanju komponenata na Al-alginat i na taj način utvrdili razlozi zbog kojih dolazi do pomenute pojave.

Na slici 6. dati su FTIR spektri uzoraka natrijum-alginata i aluminiju-alginata.



Slika 6. FT-IR spektri uzoraka alginata i Al-alginata pre i posle adsorpcije F jona

Figure 6. FT-IR spectrum of alginate and Al-alginate particles before and after F adsorption

Karakteristične adsorpcione trake za Na-alginat se mogu uočiti na 1631 cm^{-1} a koje potiču od O-H deformacionih vibracija u ravni. Uočavaju se takođe i trake na 1078 cm^{-1} i 1030 cm^{-1} koje su posledica asimetričnih i simetričnih vibracija C-O-C grupe koje potiču od poluacetalne i acetalne veze osnovnih jedinica alginatne kiseline, i koje se preklapaju sa C-O vibracijama istezanja u prisutnim hidroksilnim grupama. Osim navedenog može se uočiti jaka široka traka na 3428 cm^{-1} koja potiče od valencione vibracije istezanja O-H grupe, a usled doprinosa intermolekulskih vodoničnih interakcija hidroksilnih grupa. Usled građenja vodoničnih veza između lanaca alginata dolazi do smanjenja frekvencije valencionih vibracija, a dolazi i do povećanja frekvencije deformacionih vibracija. Osim toga uočavaju se i trake na 2924 i 2875 cm^{-1} koje odgovaraju asimetričnim i simetričnim vibracijama metilenske grupe.

Male razlike u pomeranjima apsorpcionih traka se uočavaju u FTIR spektru Al^{3+} jonima geliranog uzorka alginata u odnosu na prethodni spektar (Na-alginata). Najizraženije promene se mogu uočiti u pogledu položaja i oblika traka koje su dodeljene vibracijama istezanja karboksilnih grupa. Asimetrične i simetrične vibracije karboksilatnog anjona javljaju se na približno sličnim frekvencijama kao i

kod Na-alginata, ali se odnos njihovih intenziteta značajno menja, tj. intenzitet simetrične vibracije je značajno manji. Poređenje FTIR spektara Na-alginata i Al-alginata ukazuje da najveći doprinos promeni apsorpcije potiče od jačine veze jon metal-karboksilatni jon i veličine samog katjona metala. Očigledno je da jednovalentni jon natrijuma doprinosi građenju slabih jonskih interakcija bez umrežavanja strukture, dok na površini gelirane čestice dominiraju Al-karboksilatne funkcije koje pokazuju isti redosled jačina veza u tim funkcionalnostima. Takav efekat potiče od većeg elektro-privlačnog efekta jona aluminijuma pri čemu dolazi do pomeranja elektronske gustine prisutne na karboksilatnom anjonu i jače jonske interakcije koja se ostvaruje sa trostrukom naelektrisanim jonom Al^{3+} .

Poređenje FTIR spektara uzoraka Al-alginata pre i posle adsorpcije (Al-alginat i Al-alginat+F) ukazuje da dolazi do određenog stepena preuređenja strukture geliranog Al-alginata pri čemu dolazi do delimičnog raskidanja Al-karboksilatnih veza prilikom adsorbovanja jona fluorida usled građenja Al-F struktura u odredjenom obimu. Pojava nove trake na 1724 cm^{-1} ukazuje na prisustvo adsorbovanog fluoridnog jona na Al-alginat adsorbentu. Takodje dolazi do promena odnosa intenziteta pikova koji odgovaraju asimetričnim i simetričnim vibracijama karboksilatnog anjona, trake uočene na 1633 i 1400 cm^{-1} , i njihov odnos se menja ka vrednostima koje se uočavaju kod natrijum-alginata. Navedena tvrdnja je potkrepljena činjenicom da se uočavaju intenzivniji pikovi na talasnim dužinama 2920 i 2851 cm^{-1} što ukazuje da dolazi do delimične razgradnje površinski umrežene strukture što doprinosi da unutrašnja struktura nije potpuno zaklonjena sa čvrstim površinskim slojem prevažno izgrađenim od Al-karboksilatne strukture.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivani adsorbent na bazi aluminijum alginata pokazao je veoma dobre rezultate pri uklanjanju fluorida u ispitivanom opsegu koncentracija, kako po pitanju adsorpcionog kapaciteta tako i po pitanju kinetike procesa što se vidi poređenjem sa podacima drugih autora. Uz to se na osnovu analize FTIR spektara pre i posle adsorpcije uočava delimično raskidanje veza između metalnih jona aluminijuma i karboksilnih grupa u alginatu, do koga dolazi usled građenja veza Al-F, što ima za posledicu delimičnu razgradnju ispitivanog adsorbenta pri većim koncentracijama fluoridnih jona. Da bi se ovo sprečilo potrebna je dalje istraživanje u cilju nalaženja načina da se ovaj jedini nedostatak Al-alginata kao adsorbenta za fluoridne jone prevaziđe.

Zahvalnost

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja na finansijskoj podršci kroz projekte III 46010 i TR 31003.

5. LITERATURA

- [1] M.Habuda-Stanić, M.E.Ravančić, A.Flanagan (2014) A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution, *Materials*, 7, 6317-6366.
- [2] V.Sivasankar, S.Muruges, S.Rajkumar, A.Darchen (2014) Cerium dispersed in carbon (CeDc) and its adsorption behavior: a first example of tailored adsorbent for fluoride removal from drinking water, *Chem.Eng.J.* 214, 45-54.
- [3] World Health Organization (WHO) (1984) Fluoride and Fluorides: Environmental Health Criteria 36, Geneva, Switzerland.
- [4] M.B.Rajković, I.D.Novaković (2007) Determination of fluoride content in drinking water and tea infusions using fluoride ion selective electrode, *J.A.S.*, 52, 155-168.
- [5] N.K.Mondal, R.Bhaumik, J.K.Datta (2015) Removal of fluoride by aluminum impregnated coconut fiber from synthetic fluoride solution and natural water, *A.E.J.*, 54, 1273-1284.
- [6] E.Adamek, K.Pawlowska-Goral, K.Bober (2005) In vitro and in vivo effects of fluoride ions on enzyme activity, *Arch.Intern.Med.*, 51, 69-85.
- [7] D.Browne, H.Whelton, D.O.Mullane (2005) Fluoride metabolism and fluorosis, *J.Dent.*, 33, 177-186.
- [8] Z.Mandinic, M.Curcic, B.Antonijevic, C.P.Lekic, M.Carevic (2009) Relationship between fluoride intake in Serbian children living in two areas with different natural levels of fluorides and occurrence of dental fluorosis, *Food.Chem.Toxicol.*, 47, 1080-1084.
- [9] Z.Mandinic, M.Curcic, B.Antonijevic, M.Carevic, J.Mandic, D.Djukic-Cosic, C.P.Lekic (2010) Fluoride in drinking water and dental fluorosis, *Sci.Total.Environ.*, 408, 3507-3512.
- [10] D.L.Ozsvath (2009) *Fluoride and environmental health: a review*, *Rev.Environ.Sci. Bio.*, 8, 59-79.
- [11] Q.Zhou, X.Lin, B.Li, X.Luo (2014) Fluoride adsorption from aqueous solution by aluminum alginate particles prepared via electrostatic spinning device, *Chem.Eng.J.*, 256, 306-315.
- [12] L.Valdez-Jiménez, C.Soria Fregozo, M.M.L.Beltrán, O.Gutiérrez Coronado, M.I.Pérez Vega (2011) Effects of the fluoride on the central nervous system, *Neurología.*, 26, 297-300.
- [13] S.Ayoob, A.K.Gupta, V.T.Bhat (2008) A Conceptual Overview on Sustainable Technologies for the Defluoridation of Drinking Water, *Crit.Rev.Environ. Sci.Technol.*, 38, 401-470.
- [14] N.A.Medellin-Castillo, R.Leyva-Ramos, E.Padilla-Ortega, R.Ocampo-Perez, J.V.Flores-Cano, M.S.Berber-Mendoza (2014) Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions, *J.Ind.Eng. Chem.*, 20, 4014-4021.
- [15] P.K.Pandey, M.Pandey, R.Sharma (2012) Defluoridation of water by a biomass: *Tinospora cordifolia*, *J.Environ.Prot.*, 3, 610-616.
- [16] N.K.Mondal, R.Bhaumik, P.Roy, B.Das, J.K.Datta (2013) Investigation on fixed bed column performance of fluoride adsorption by sugarcane charcoal, *J.Env.Biol.*, 34, 1059-1064.
- [17] A.Bhatnagar, E.Kumar, M.Sillanpaa (2011) Fluoride Removal from Water by Adsorption-A Review, *Chem.Eng.J.*, 171, 811-840.

- [18] X.Fan, D.J.Parker, M.D.Smith (2003) Adsorption Kinetics of Fluoride on Low Cost Materials, *Water.Res.*, 37, 4929-4937.
- [19] M.Milivojevic, S.Levic, V.Nedovic, B.Bugarski (2015) Alginic Acid: Sources, Modifications and Main Applications. in: Moore A, ed. Alginic Acid - Chemical Structure, Uses and Health Benefits. New York, Nova Science Publishers, Inc., 45-88.
- [20] T.A.Davis, B.Volesky, A.Mucci (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water.Res.*, 37, 4311-4330.
- [21] K.S.Papageorgiou, K.F.Katsaros, P.E.Kouvelos, W.John, W.J.Nolan, H.Deit, K.N.Kanellopoulos (2006) Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *J.Hazard.Mater.*, 137, 1765-1772.
- [22] P.Loganathan, S.Vigneswaran, J.Kandasamy, R.Naidu (2013) Defluoridation of drinking water using adsorption processes, *J.Hazard.Mater.*, 248-249, 1-19.
- [23] S.Samatya, U.Yüksel, M.Yüksel, N.Kabay (2007) Removal of fluoride from water by metal ions (Al^{3+} , La^{3+} and ZrO^{2+}) loaded natural zeolites, *Sep.Sci.Technol.*, 42, 2033-2047.
- [24] V.Sivasankar, S.Rajkumar, S.Muruges, A.Darchen (2012) Tamarid (*Tamarindus indica*) fruit shell carbon: A calcium-rich promising adsorbent for fluoride removal from groundwater, *J.Hazard. Mater.*, 225-226, 164-172.
- [25] Y.Sun, Q.Fang, J.Dong, X.Cheng, J.Xu (2011) Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe (III), *Desalination.*, 227, 121-127.
- [26] K.Babaeiveli, A.P.Khodadoust (2013) Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength and co-existing ions, *J.Colloid. Interface. Sci.*, 394, 419-427.
- [27] I.Langmuir (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J.Am.Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- [28] H.M.F.Freundlich (1906) Over the adsorption in solution, *J.Phys.Chem.*, 57, 385-470.
- [29] O.Redlich, D.L.Peterson (1959) A useful adsorption isotherm, *J.Phys.Chem.*, 63, 1024-1026.
- [30] V.Hernández-Montoya, L.A.Ramírez-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M.A.Montes-Morán (2012) Optimizing the removal of fluoride from water using new carbons obtained by modification of nut shell with a calcium solution from egg shell, *Biochem.Eng.J.*, 62, 1-7.
- [31] K.Pandi, N.Viswanathan (2015) A novel metal coordination enabled in carboxylated alginic acid for effective fluoride removal, *Carbohydr.Polym.*, 118, 242-249.
- [32] D.Zhang, H.Luo, L.Zheng, K.Wang, H.Li, Y.Wang, H.Feng (2012) Utilization of waste phosphogypsum to prepare hydroxyapatite nanoparticles and its application towards removal of fluoride from aqueous solution, *J.Hazard.Mater.*, 241-242, 418-426.
- [33] L.Gómez-Hortigüela, J.Pérez-Pariente, R.García, Y.Chebude, I.Díaz (2013) Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water, *Sep.Purif.Technol.*, 120, 224-229.
- [34] S.Lagergren (1898) About the theory of so called adsorption of soluble substances, *K.Sven. vetenskakad. handl.*, 24, 1-39.
- [35] Y.S. Ho, G.McKay (1999) Pseudo-second order model for sorption process, *Process.Biochem.*, 34, 451-465.
- [36] M.J.D.Low (1960) Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids, *Chem.Rev.*, 60, 267-312.
- [37] W.J.Weber, J.C.Morris (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J.Sanit.Eng. Div.Am.Soc. Civ.Eng.*, 89, 31-59.

ABSTRACT

FLUORIDE ION ADSORPTION ONTO Al-ALGINATE PARTICLES

Fluoride ions are increasingly present in the groundwater mainly due to the anthropogenic activity. On the other hand, increased awareness of harmful effects caused by high concentrations of F in drinking water, leads to severe standards of water quality. Because of this, intensive researches of new methods for fluoride removal from water streams have been made in last decade. This paper examines the potential of aluminum alginate particles as a cheap and efficient biosorbent for F removal. The adsorbent characterization before and after F adsorption was performed using FT-IR technique. Adsorption experiments were conducted in a stirring batch mode, varying both concentration of adsorbate and adsorbent dose. Obtained result of 11,40 mg F/g Al-alginate indicates a high adsorption capacity, while the kinetic parameters show fast removal kinetics.

Keywords: adsorption, fluoride, aluminum alginate, FT-IR.

Scientific paper

Paper received: 14. 03. 2017.

Paper accepted: 20. 04. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal