

## ISPITIVANJE ADSORPCIONIH SVOJSTAVA ILOVAČE ZA UKLANJANJE JONA OLOVA I ARSENA IZ VODENIH RASTVORA

Tijana Stanišić<sup>1</sup>, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu  
Maja Đolić<sup>2</sup>, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu  
Mirjana Čujić<sup>3</sup>, Institut za nuklerane nauke "Vinča", Univerzitet u Beogradu  
Mirjana Ristić<sup>4</sup>, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu  
Aleksandra Perić-Grujić<sup>5</sup>, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

**Apstrakt:** Olovo i arsen predstavljaju značajnu grupu neorganskih polutanata koji su prisutni u životnoj sredini, pre svega u vodenim sistemima, pa je njihovo uklanjanje veliki tehničko-tehnološki izazov. Zbog toga se sve više pažnje posvećuje razvoju pristupačnih, efikasnih i ekološki prihvatljivih adsorbenata. Prirodni materijali na bazi oksida metala ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), poput ilovače, predstavljaju efikasne adsorbente za uklanjanje katjonskih i anjonskih vrsta iz vodenih rastvora. U ovom radu adsorpciona svojstva ilovače ispitivana su u šaržnom sistemu, promenom pH vrednosti početnog rastvora, dok su masa adsorbenta, vreme i temperature procesa bili konstantni. Značajnu ulogu u odvijanju adsorpcionog procesa ima pH vrednost rastvora, stoga se eksperiment zasnivao na određivanju efikasnosti procesa pri vrednosti pH rastvora 4, 5 i 6. Strukturne karakteristike ilovače su određene primenom rendgenske difrakcione analize (engl. X-Ray Diffraction, XRD), infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (engl. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) i skenirajuće elektronske mikroskopije (engl. Scanning electron microscopy, SEM). Koncentracija jona nakon procesa adsorpcije određena je pomoću indukovano spregnute plazme sa masenom spektrometrijom (engl. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS). Maksimalna efikasnost uklanjanja jona olova postignuta je na pH vrednosti 5 (94,2 %), dok je za jone arsena optimalna pH vrednost bila 6 (35,1 %).

**Ključne reči:** katjonske i anjonske vrste, prirodni materijali, adsorpcija, ICP-MS

## THE EXAMINATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF LOAM FOR REMOVAL OF LEAD AND ARSENIC IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

**Abstract:** Lead and arsenic represent an important group of inorganic pollutants that can be found in the environment, primarily in aquatic systems. Their removal from water systems is a big environmental problem, but also a significant technological challenge. Therefore, an increasing attention is paid to the development of widely available, efficient and environmentally friendly adsorbents. Natural metal oxide-based materials ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), such as loam, are effective adsorbents for removal of cationic and anionic species. The adsorption experiments were performed in a batch system, varying the pH value of the initial solution, while the mass of the

<sup>1</sup> [tstanisic@tmf.bg.ac.rs](mailto:tstanisic@tmf.bg.ac.rs)

<sup>2</sup> [mdjolic@tmf.bg.ac.rs](mailto:mdjolic@tmf.bg.ac.rs)

<sup>3</sup> [cujicm@tmf.bg.ac.rs](mailto:cujicm@tmf.bg.ac.rs)

<sup>4</sup> [risticm@tmf.bg.ac.rs](mailto:risticm@tmf.bg.ac.rs)

<sup>5</sup> [alexp@tmf.bg.ac.rs](mailto:alexp@tmf.bg.ac.rs)

adsorbent, time and temperature were constant. The influence of pH value has a leading influence to the adsorption process so the process efficiency was determined at the pH values set at: 4, 5 and 6. The structural characteristics of the loam was performed using X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The concentration of ions after their removal was determined using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The maximum removal of lead ions was obtained at pH 5 (94.2%), while for arsenic ions, it was at pH 6 (35.1%).

**Keywords:** cationic and anionic species, natural materials, adsorption, ICP-MS

## 1. UVOD

Olovo i arsen su veoma rasprostranjeni u životnoj sredini i imaju negativan uticaj kako na životnu sredinu, tako i na zdravlje ljudi. Pri niskim koncentracijama su toksični, nerazgradivi, dok akumulacija u organizmu dovodi do teških oboljenja kao što su oštećenje srca, respiratorna oboljenja, bolesti bubrega, reproduktivne probleme, gastrointestinalne bolesti, urođene defekte, negativan uticaj na nervni sistem i drugih [1]. Svetska zdravstvena organizacija, WHO (engl. *World Health Organization*) preporučuje maksimalno dozvoljene koncentracije arsena i olova u vodi za piće od 0,010 mg L<sup>-1</sup> [2]. U Republici Srbiji postoje propisane maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala u vodi u Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće ("Službeni list SRJ", broj 42/98 i 44/99) koje su u skladu sa preporukama Svetske zdravstvene organizacije za olovo i arsen. Prema agenciji za zaštitu životne sredine, EPA (engl. *Environmental Protection Agency*), preporučena koncentracija u vodi za piće za olovo iznosi 0,015 mg L<sup>-1</sup>, a za arsen 0,010 mg L<sup>-1</sup> [3]. Razvijanje ekološki i ekonomski prihvatljivog procesa za prečišćavanje voda predstavlja veliki izazov na međunarodnom nivou. Postoje različite metode za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora: hemijsko taloženje, elektrohemijski tretman, jonska izmena, filtracija, membranski postupci i adsorpcija [4]. Pored ekonomičnosti, jednostavnosti i efikasnosti, prednost primene adsorbenata prirodnog porekla u procesima prečišćavanja vodenih rastvora je nemogućnost dodatne kontaminacije vode štetnim materijama, koja nastaje u slučaju primena drugih hemijskih metoda [5]. Dodatno, postoji veliki broj materijala, sintetičkih i prirodnih, koji se koriste u procesima uklanjanja jona olova i arsena iz vodenih rastvora. Prirodni materijali na bazi oksida metala (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) predstavljaju efikasne adsorbente za uklanjanje katjonskih i anjonskih zagađujućih materija iz vodenih rastvora [6]. Cilj ovog rada je ispitivanje adsorpcionih svojstava prirodnog mineralnog materijala ilovače za uklanjanje jona olova i arsena iz vodenih rastvora.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalna ispitivanja adsorpcionih svojstava ilovače izvedena su u laboratorijskim uslovima u šaržnom sistemu. U vijalama od 50 mL je odmereno po 10 mg uzorka ilovače i 10 mL rastvora olova i arsena početne koncentracije od 100 µg L<sup>-1</sup>. Kako bi se procenio uticaj kiselosti rastvora na adsorpciju, podešene su pH vrednosti početnog rastvora na 4, 5 i 6 pomoću 0,1 M rastvora NaOH i HNO<sub>3</sub>. Zatim je izvršeno mešanje uzoraka pomoću šejkera (tip instrumenta: Heidolph ROTAMAX 120) tokom 24 h na temperaturi od 25 °C. Nakon završene adsorpcije, smeše ilovače i jonskih rastvora olova i arsena su filtrirane, zakišeljene i koncentracija analita iz filtrata analizirana je pomoću masene spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS).

Adsorpcioni kapacitet adsorbenta  $q$  (mg g<sup>-1</sup>) i efikasnost uklanjanja  $R$  (%) jona metala iz vode, izračunati su prema sledećim formulama:

$$q = \left( \frac{C_0 - C_t}{m} \right) \cdot V \quad (1)$$

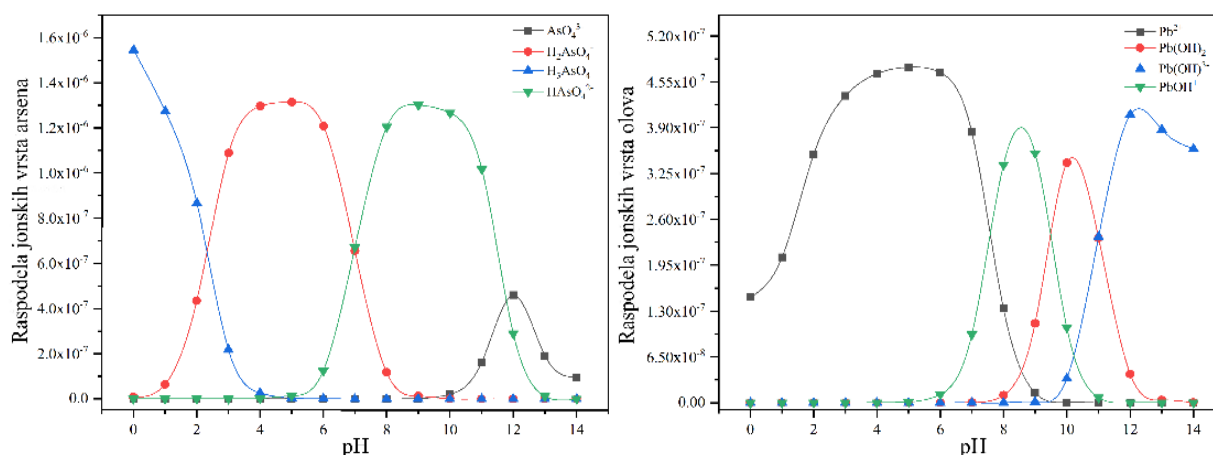
$$R = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

gdje su:  $C_0$  i  $C_t$  – koncentracija jona olova i arsena ( $\text{mg L}^{-1}$ ) u rastvoru u početnom i trenutku  $t$  (min),  $V$  – zapremina rastvora korišćenog za adsorpciju (mL) i  $m$  – masa adsorbenta (mg).

Karakterizacija uzorka ilovače izvršena je primenom rendgenske difrakcione analize (engl. *X-Ray Diffraction*, XRD), infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (engl. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning electron microscopy*, SEM).

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Značajnu ulogu u odvijanju adsorpcionog procesa ima pH vrednost rastvora, uz pomoć koje može da se reguliše uklanjanje jona olova i arsena iz vodenih rastvora. Pri višim pH vrednostima rastvora ( $\text{pH} > 8$ ) dolazi do formiranja kompleksnih jona i taloženja jona metala u vidu hidroksida, karbonata i oksida, dok pri nižim pH vrednostima rastvora ( $\text{pH} < 4$ ) dolazi do konkurentnosti između  $\text{H}^+$  jona i jona teških metala [7]. U zavisnosti od pH rastvora, olovo i arsen se mogu naći u vodi u različitim jonskim oblicima. Primenom programa Mintek (engl. *Visual Minteq*) određena je raspodela jonskih vrsta arsena i olova u zavisnosti od pH vrednosti i primenjena je za analizu uticaja pH vrednosti na efikasnost adsorpcije (Slika 1).

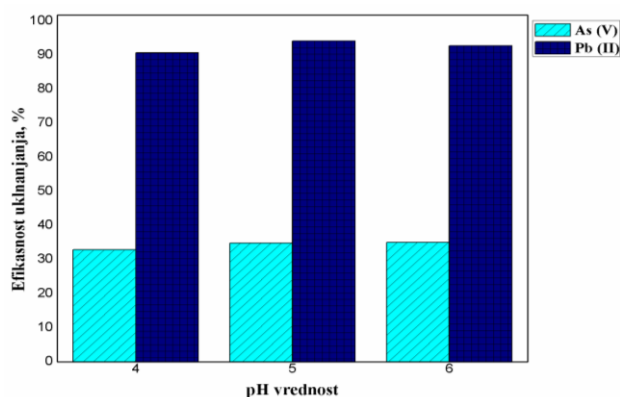


**Slika 1.** Raspodela jonskih vrsta (specijacija) arsena i olova u zavisnosti od Ph

**Izvor:** Izvorno autorsko

Na osnovu analize može se zaključiti da su, u ispitanom opsegu pH vrednosti od 4 do 6, dominantni jonski oblici arsena  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , dok su za olovo dominantne  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Pb(OH)}^+$  jonske vrste. Kako bi se odredila optimalna pH vrednost ispitana je efikasnost adsorpcionog procesa promenom pH vrednosti početnog rastvora jona olova i arsena. Dobijeni rezultati predstavljeni su na Slici 2.

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih na slici 2 može se zaključiti da je efikasnost uklanjanja jona olova u odnosu na jone arsena znatno veća. Efikasnost uklanjanja jona arsena i olova ne menja se značajno za odabrane pH vrednosti početnih rastvora. Maksimalna efikasnost uklanjanja jona olova dobijena je na pH vrednosti 5 (94,2 %), dok je za jone arsena optimalna pH vrednost 6 (35,1 %). Maksimalni adsorpcioni kapacitet ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) ilovače za jone arsena pri različitim pH vrednostima početnog rastvora opada u nizu: pH 6 (44,0) > pH 5 (43,7) > pH 4 (40,5), dok za jone olova prati sledeći trend: pH 6 (91,5) > pH 5 (77,8) > pH 4 (68,1).



**Slika 2.** Efikasnost uklanjanja jona olova i arsena u zavisnosti od početne pH vrednosti rastvora  
*Izvor: Izvorno autorsko*

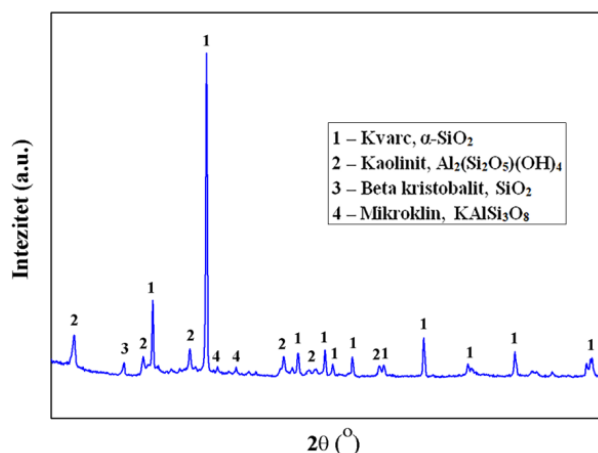
Uzorak ilovače korišćen u eksperimentalnom radu je prirodnog mineralnog porekla, bez prethodne modifikacije, čiji sastav pretežno čine oksidi silicijuma, aluminijuma i gvožđa. Prema granulometrijskoj analizi, uzorak ilovače se uglavnom sastoji od praškastih čestica, pri čemu je prosečan prečnik  $d < 2$  mm. Fizička svojstva ilovače, kao što su specifična površina ( $S_{BET}$ ), zapremina pora ( $V_{pora}$ ), srednji ( $D_{sr}$ ) prečnik pora i vrednosti tačke nultog naelektrisanja ( $pH_{pzc}$ ) predstavljeni su u Tabeli 1.

**Tabela 1.** Fizička svojstva prirodnog materijala ilovače

*Izvor: Izvorno autorsko*

Parametar	$S_{BET}$ , $m^2 g^{-1}$	$V_{pora}$ , $ml g^{-1}$	$D_{sr}$ , nm	$pH_{pzc}$
Vrednost	7,53	0,0230	13,07	4,84

Primenom rendgenske difrakcione analize (XRD) izvršena je strukturna i fazna analiza. XRD analizom utvrđeno je da ilovača ima mešovitu kristalnu strukturu i sastav minerala. Ilovača predstavlja adsorbent sa heterogenom strukturom čiji sastav uglavnom čini kvarc ( $\alpha$ - $SiO_2$ ) sa 60,9 mas. % i kaolinit ( $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ ) sa 22,6 mas. %. Na slici 3 je predstavljen difrakcioni dijagram ilovače, gde se dominantni pikovi za kvarc uočavaju na  $2\theta$  ( $^\circ$ ) = 20,8; 26,7; 50,3 i 60,1, prema redosledu pojavljivanja [8].



**Slika 3.** XRD spektar prirodne ilovače

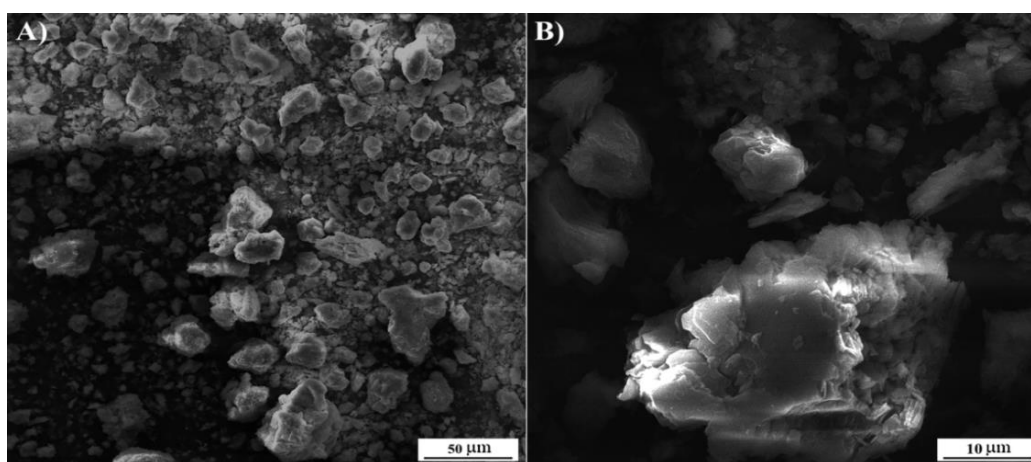
*Izvor: Izvorno autorsko*

Primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) izvršena je analiza funkcionalnih grupa koje su prisutne u strukturi materijala. U Tabeli 2. su dati talasni brojevi karakterističnih funkcionalnih grupa ispitivanog adsorbenta, ilovače.

**Tabela 2.** Talasni brojevi ( $\text{cm}^{-1}$ ) karakterističnih funkcionalnih grupa ispitivanog adsorbenta ilovače određeni FTIR metodom [9]

Talasni brojevi ( $\text{cm}^{-1}$ )	Funkcionalne grupe
795-780	Si-O-Si vibracija rešetke
914	Vibracije Al-OH veze
1114-1025	Vibracije savijanja Si-O veze
3691-3619	Vibracije OH grupe

Primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) određena su morfološka svojstva uzorka ilovače [10]. Na Slici 4. predstavljene su SEM mikrografije na dva različita uvećanja: A – 1000x i B – 5000x  $\mu\text{m}$ , redom. Analiza je pokazala da je struktura ilovače pretežno neuniformna.



**Slika 4.** SEM mikrografije adsorbenta sa uvećanjem od 1000x (A) i 5000x (B)

*Izvor: Izvorno autorsko*

Na Slici 4.(A) uočava se prisustvo frakcija različitih po obliku i veličini, sa nabranim i neravnim površinama, a na slici 4.(B) izražena je slojevita struktura adsorbenta što omogućava vezivanje adsorbata na različitim delovima materijala. Prisustvo sferičnih šupljina koje su karakteristične za konvencionalne mezopozorne adsorbente nije uočeno.

#### 4. ZAKLJUČAK

U radu su prikazani rezultati uklanjanja jona olova i arsena primenom prirodne ilovače pri različitim početnim pH vrednostima rastvora. Maksimalna efikasnost uklanjanja jona olova postignuta je na pH vrednosti 5 (94,2 %), dok je za jone arsena optimalna pH vrednost 6 (35,1 %). Na osnovu strukturne i fazne analize utvrđeno je da mineraloški sastav uzoraka ilovače čine kvarc ( $\alpha\text{-SiO}_2$ , 60,9 mas. %), kaolinit ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ , 22,6 mas. %), mikroklin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , 14,3 wt. %) i beta kristobalit ( $\text{SiO}_2$ , 2,2 mas. %). Konačno, ispitani materijal koji se sastoji od oksida silicijuma, aluminijuma i gvožđa može se koristiti za uklanjanje jona arsena i olova iz vode, kao i za predkoncentrisanje odabranih jona u analitičkoj hemiji i zaštiti životne sredine. Dalji pravci istraživanja biće usmereni na razvoj i primenu metoda za modifikaciju ilovače, kao i na karakterizaciju dobijenih adsorbenata, u cilju povećanja efikasnosti uklanjanja jona arsena, adsorpcionih karakteristika.

#### ZAHVALNICA

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

## LITERATURA

- [1] Ma, Y., Egodawatta, P., McGree, J., Liu, A., Goonetilleke, A.: Human health risk assessment of heavy metals in urban stormwater, *Science of the Total Environment*, Vol. 557–558 (2016), pp. 764–772, ISBN 0048-9697
- [2] World Health Organization (WHO), 2006. *Guidelines for drinking-water quality*. Dostupno na: <https://redirect.is/1gka6oe> (Pristup: 04.10.2021.)
- [3] Environmental Protection Agency (EPA), 2013. *National Primary Drinking Water Regulations*. Dostupno na: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations> (Pristup: 06.10.2021.)
- [4] Lakherwal, D.: Adsorption of Heavy Metals: A Review, *International Journal of Environmental Research and Development*, Vol. 4 (2014), No. 1, pp. 41–48, ISBN 2249-3131
- [5] Kulkarni, S., Kaware, J.: Regeneration and Recovery in Adsorption-a Review, *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, Vol. 1 (2014), No. 8, pp. 61–64, ISBN 2348 – 7968
- [6] Stanišić, T., Karić, N., Karanac, M., Đolić, M., Ristić, M., Perić-Grujić, A.: Prirodni adsorbenti na bazi metalnih oksida za uklanjanje jona olova i arsena iz vodenih rastvora, Zbornik radova pisanih za 34. Međunarodni kongres o procesnoj industriji PROCESING '21, pp. 43–48, ISBN 978-86-85535-08-6, Fakultet tehničkih nauka Univerziteta u Novom Sadu, 3. i 4. jun 2021., Savez mašinskih i elektrotehničkih inženjera i tehničara Srbije (SMEITS)
- [7] Zhang, C., Luan, J., Yu, X., Chen, W.: Characterization and adsorption performance of graphene oxide - montmorillonite nanocomposite for the simultaneous removal of Pb<sup>2+</sup> and p-nitrophenol, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 378 (2019), p. 120739, ISBN 0304-3894
- [8] Flogeac, K., Guillon, E., Aplincourt, M., Marceau E., Stievano, L., Beaunier, P., Frapart, Y. M.: Characterization of soil particles by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR) and transmission electron microscopy (TEM), *Agronomy for Sustainable Development*, vol. 23 (2003) , pp. 407–418, ISBN 1774-0746.
- [9] Saikia, B. J., Parthasarathy, G.: Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India, *Journal of Modern Physics*, Vol. 01 (2010), No. 04, pp. 206–210, ISBN 2153-1196
- [10] Kumar, R., Kumar, R., Mittal, S., Arora, M., Babu, J. N.: Role of soil physicochemical characteristics on the present state of arsenic and its adsorption in alluvial soils of two agri-intensive region of Bathinda, Punjab, India, *Journal of soils and sediments*, Vol. 16 (2016), No. 2, pp. 605–620, ISBN 1439-0108