

SLAVICA S. LAZAREVIĆ¹
IVONA M.
JANKOVIĆ-ČASTVAN¹
MILOJE M. ILIĆ²
DUŠAN M. JOVANOVIĆ³
ĐORĐE T. JANAČKOVIĆ¹
RADA D. PETROVIĆ¹

¹Tehnološko–metalurški fakultet,
Beograd

²Rudarsko–geološki fakultet,
Beograd

³Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju, Beograd

NAUČNI RAD

553.673+66.081:541.183.1:
:546.42'48'673

SORPCIJA JONA OLOVA, KADMIJUMA I STRONCIJUMA IZ VODENIH RASTVORA NA SEPIOLITU

U radu su prikazani rezultati karakterizacije i određivanja sorpcionih svojstava sepiolita sa lokaliteta Slovići. Određena je tačka nultog naelektrisanja sepiolita pri različitim uslovima i ispitano pomeranje tačke nultog naelektrisanja u prisustvu jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} . Utvrđeno je da se tačka nultog naelektrisanja menja sa promenom odnosa čvrsto/tečno i ispiranjem praha. U prisustvu jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} , tačka nultog naelektrisanja se pomera ka nižim pH vrednostima, što ukazuje na specifičnu sorpciju jona. Određene su adsorpcione izoterme za jone Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} i količine ovih jona koji se jonski izmenjuju sa Mg^{2+} jonima iz strukture sepiolita u zavisnosti od ravnotežne koncentracije jona. Najveći afinitet sepiolit ima prema jonima Pb^{2+} , nešto manji prema jonima Cd^{2+} i najmanji za Sr^{2+} jone, kako u slučaju specifične sorpcije tako i u slučaju jonske izmene Mg^{2+} jona iz strukture sepiolita.

Sepiolit je vlaknasti glineni mineral, koji po hemijskom sastavu predstavlja hidratizirani magnezijum–silikat, formule $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot nH_2O$, gde je $n = 6-8$ [1]. Struktura sepiolita se značajno razlikuje od strukture ostalih minerala iz grupe smektitita, jer sadrži naizmenično raspoređene blokove i kanale, koji se pružaju duž vlakana u pravcu c–ose. Svaki strukturni blok je izgrađen od dva tetraedarska silikatna sloja i centralnog oktaedarskog sloja magnezijuma kao kod ostalih silikata sa slojem tipa 2:1, ali nakon svakih šest silikatnih tetraedara dolazi do inverzije pravca ivičnog tetraedra, što dovodi do formiranja kanala u strukturi, koji sadrže molekule zeolitske vode, kao i molekule vezane vode koji stabilizuju strukturu. Zahvaljujući ovakvoj specifičnoj strukturi [2], sepiolit poseduje veliku poroznost i veliku specifičnu površinu, što omogućuje primenu sepiolita kao sorbenta, kako za sorpcije iz gasne faze, tako i za sorpcije iz tečne faze.

Mogućnost sepiolita da sorbuje jone teških metala iz vode od potencionalnog je značaja za uklanjanje ovih toksičnih zagađivača iz životne sredine. Veći broj istraživača poslednjih godina je ispitivao sorpciju jona teških metala na sepiolitima različitog porekla [3–7], određujući pri tome kapacitet i kinetiku sorpcije, uz nastojanje da se utvrdi mehanizam sorpcije različitih jona teških metala na sepiolitu. Imajući u vidu specifičnu strukturu sepiolita i eksperimentalne rezultate, zaključeno je da se joni teških metala iz vode mogu ukloniti sepiolitom procesima adsorpcije i/ili jonske izmene. Adsorpcija se može odigrati na različitim mestima u strukturi, uključujući kiseonične atome u tetraedarskim slojevima, molekule vode na ivicama oktaedarskih slojeva, Si–OH grupe duž ivica u pravcu c–ose, dok u procesu jonske izmene može do-

ći do supstitucije hidratiziranih katjona koji su smešteni u kanalima strukture i/ili Mg^{2+} jona koji se nalaze na ivicama oktaedarskih slojeva u strukturi sepiolita.

U ovom radu je proučavana sorpcija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} iz vodenih rastvora na sepiolitu sa lokaliteta Slovići, da bi se utvrdio kapacitet i mehanizam sorpcije ovih značajnih zagađivača vode na sepiolitu domaćeg porekla. Ležište sepiolita Slovići nalazi se u zlatiborskom masivu i predstavlja žično magnezitsko ležište [8]. Sepiolit se javlja u okviru većih magnezitskih žica, u vidu odelitih žica, sočiva i nepravilnih nagomilavanja.

Da bi se utvrdilo da li dolazi do adsorpcije jona na površini sepiolita, odnosno do specifične sorpcije navedenih jona, određena je tačka nultog naelektrisanja sepiolita i zavisnost tačke nultog naelektrisanja od koncentracije jona. Tačka nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) je ona pH vrednost rastvora pri kojoj je gustina površinskog naelektrisanja jednaka nuli, odnosno broj pozitivno naelektrisanih centara jednak broju negativno naelektrisanih centara [9]. Specifična sorpcija jona pomera tačku nultog naelektrisanja, i to, u slučaju sorpcije katjona ka nižim, a u slučaju anjona ka višim pH vrednostima. Pomeranje tačke nultog naelektrisanja je proporcionalno količini specifično sorbovanih jona, pa veće pomeranje pH_{TNN} ukazuje na veću specifičnu sorpciju jona.

Proces jonske izmene Mg^{2+} jona iz strukture sepiolita jonima Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} , praćen je pri određivanju adsorpcionih izoterma, određivanjem pored ravnotežnih koncentracija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} , i koncentracije Mg^{2+} jona. Na ovaj način može se doći do podataka koliko se jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} iz rastvora uklanja jonskom izmenom a koliko drugim mehanizmima.

EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Karakterizacija sepiolita

U eksperimentalnom radu je korišćen sepiolit sa lokaliteta Slovići, koji je sušen dva sata na $110^{\circ}C$, spravljen i prosejan kroz sito otvora $71 \mu m$.

Adresa autora: R. Petrović, Katedra za neorgansku hemijsku tehnologiju, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd
E–Mail: radaab@elab.tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: Maj 20, 2005

Rad prihvaćen: Novembar 30, 2005

Oblik i veličina čestica praha sepiolita ispitani su metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), na uređaju JEOL-20. Uzorci su napareni legurom Pd-Pb.

Fazni sastav praha ispitani su na difraktogramu za prah Philips PW 1710, sa CuK α zračenjem, u intervalu 2 θ od 3–50° sa korakom 0,02° i vremenskim zadržavanjem na svakom koraku od 0,5 s.

Infracrvena spektroskopska analiza je urađena na uređaju MB Boman Hartmann MB 100 u oblasti talasnih brojeva od 4000–400 cm⁻¹. Priprema uzoraka je izvršena KBr metodom pri odnosu (uzorak : KBr) = (1:100).

Diferencijalna termijska analiza je urađena na uređaju AMINCO, sa kompjuterskim kontrolerom i merenjem temperature, pri brzini zagrevanja od 10°C/min u atmosferi vazduha, do maksimalne temperature od 1000°C.

Specifična površina praha sepiolita je određena adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota i primenom BET (Brunauer-Emett-Teller) jednačine. Za merenje je korišćen instrument SORPTOMATIC 1990 (proizvođač CE INSTRUMENTS). Uzorak je degaziran u vakuumu, na temperaturi 105°C u toku 12 h.

Kapacitet izmene katjona je određen standardnom amonijum-acetatnom metodom. Sepiolit je preveden u NH⁴⁺-oblik tretiranjem viškom amonijum-acetata, a zatim je dodavanjem NaOH oslobođen vezani amonijak, koji je predestilisan i apsorbovan u kiselini poznate koncentracije. Višak kiseline je titrisan standardnim rastvorom NaOH, na osnovu čega je određena količina amonijaka, odnosno izmenljivih jona po jedinici mase sepiolita i preračunata u mmol M⁺/100 g.

Određivanje tačke nultog naelektrisanja sepiolita

Tačka nultog naelektrisanja sepiolita je određena metodom uravnotežavanja posebnih proba [10]. Serija uzoraka od 0,05 g sepiolita i 25 cm³ odgovarajućeg elektrolita (odnos čvrsto/tečno 1:500), kome je prethodno podešena pH vrednost od približno 3 do približno 10 dodatkom malih količina HNO₃, odnosno KOH, uravnotežavana je 24 časa uz mućkanje, na sobnoj temperaturi. Svi rastvori elektrolita pripremani su sa demineralizovanom vodom, u kojoj je koncentracija Ca²⁺ i Mg²⁺ jona manja od 0,01 mg/dm³. Posle uravnotežavanja, filtriranjem je uklonjen prah i određena konačna pH vrednost rastvora. Na osnovu zavisnosti konačne (pH_f) od početne (pH_i) vrednosti, određena je tačka nultog naelektrisanja kao pH vrednost na kojoj se javlja plato, odnosno pH vrednost prevoja na ovoj zavisnosti. Tačka nultog naelektrisanja je određena u rastvorima KNO₃ i KCl, različitih koncentracija, da bi se utvrdila indiferentnost elektrolita i sa različitim masama sepiolita: 0,05 g i 0,0125 g (odnos čvrsto/tečno 1:500 i 1:2000) u cilju utvrđivanja uticaja odnosa čvrsto/tečno na položaj tačke nultog naelektrisanja. Eksperimenti su izvedeni i sa prahom koji je prethodno ispran demineralizovanom

vodom da bi se utvrdio uticaj eventualno prisutnih primesa na položaj tačke nultog naelektrisanja.

Pri određivanju tačke nultog naelektrisanja sepiolita za odnos čvrsto/tečno = 1: 500, u rastvorima koji su dobijeni filtriranjem nakon uravnotežavanja određene su koncentracije Mg²⁺ jona, da bi se utvrdilo da li dolazi do rastvaranja sepiolita i zavisnost rastvorljivosti od pH vrednosti.

Sorpcija jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Sr²⁺ na sepiolitu

Sorpcija jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Sr²⁺ na sepiolitu praćena je preko pomeranja tačke nultog naelektrisanja u rastvorima ovih jona u odnosu na tačku nultog naelektrisanja u indiferentnom elektrolitu. Primenjena je metoda uravnotežavanja posebnih proba sa rastvorima Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, i Sr(NO₃)₂, koncentracije 0,01 mol/dm³, za odnos čvrsto/tečno 1: 500 u slučaju polaznog praha sepiolita i 1:2000 za ispran prah. Sorpcija jona Pb²⁺ i Cd²⁺ posmatrana je u opsegu pH vrednosti 3–6, da bi se izbegla hidroliza ovih jona do koje dolazi pri višim pH vrednostima i rastvaranje sepiolita pri pH < 3. Sorpcija Sr²⁺ jona ispitivana je u opsegu pH vrednosti 3–10.

Količina jona koja je uklonjena iz rastvora sorpcijom na sepiolitu, određena je kao razlika između početne koncentracije jona i koncentracije jona u rastvoru posle uravnotežavanja sa sepiolitom. Uravnotežavano je 0,05 g polaznog praha sepiolita i 25 cm³ rastvora jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Sr²⁺, različitih početnih koncentracija u intervalu 20–200 mg/dm³. U svim slučajevima merene su pH vrednosti pre i nakon uravnotežavanja. Koncentracije jona pre i posle sorpcije određene su metodom atomske apsorpcione spektrometrije (AAS). Na osnovu količine sorbovanih jona na sepiolitu određene su adsorpcione izoterme kao zavisnost q_e(mmol M²⁺/g sepiolita) od ravnotežnih koncentracija jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Sr²⁺. U rastvorima u kojima su određivane ravnotežne koncentracije jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Sr²⁺, određivana je i koncentracija Mg²⁺ jona, na osnovu čega je određena zavisnost q_e(mmol Mg²⁺/g sepiolita) od ravnotežnih koncentracija jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Sr²⁺.

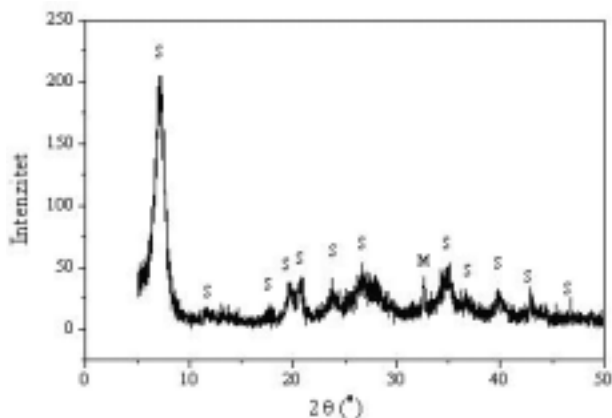
REZULTATI I DISKUSIJA

Karakterizacija sepiolita

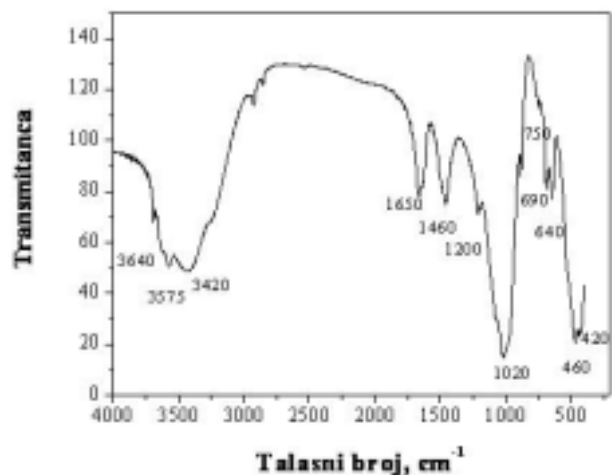
Na slici 1 prikazan je difraktogram sepiolita Slovići, koji pokazuje da u uzorku dominira sepiolit, uz prisustvo malih količina magnezita kao primesa.

Na slici 2 prikazan je FT IR spektar sepiolita Slovići, na kome se uočavaju tri oblasti, karakteristične za sepiolite [11]:

1. Trake u oblasti 4000–3000 cm⁻¹, gde se uočavaju vibracije MgOH grupe (rame na 3687 cm⁻¹), strukturalno vezane vode (3579 cm⁻¹) i zeolitske vode (3422 cm⁻¹);



Slika 1. Difraktogram sepiolita Slovići (S – sepiolit, M – magnezit)
Figure 1. Diffractogram of Slovići sepiolite (S – sepiolite, M – magnezite)



Slika 2. FT IR spektar sepiolita Slovići
Figure 2. FT IR spectrum of Slovići sepiolite

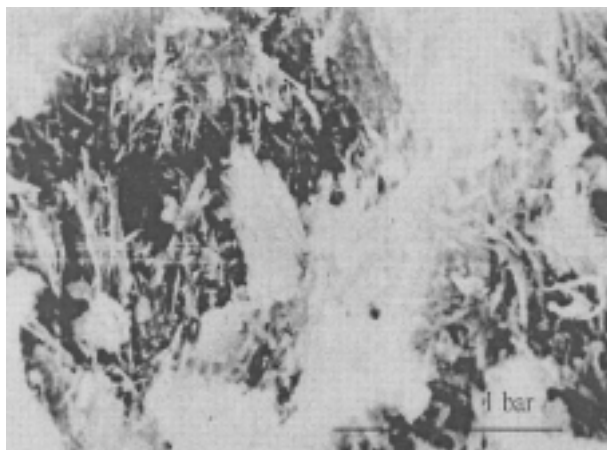
2. Trake u oblasti $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, koje potiču od zeolitske vode (1662 cm^{-1});

3. Trake u oblasti $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, koje potiču od vibracija u rešetki sepiolita: traka na 1220 cm^{-1} od vibracije Si–O veza, traka na 1017 cm^{-1} koja odgovara vibracijama Si–O–Si veza bazne ravni tetraedarskih jedinica i trake na 672 cm^{-1} koja odgovara vibraciji MgOH veze.

Usled prisustva magnezita javljaju se trake na 1442 i 782 cm^{-1} , kao rezultat vibracije CO_3^{2-} grupe.

DTA kriva sepiolita Slovići je pokazala prisustvo nekoliko endotermnih i jedan egzotermni efekat. Endotermni pikovi na DTA krivoj odgovaraju gubicima vode: gubitak zeolitske vode na oko 135°C , gubitak polovine vezane vode na oko 390°C i gubitak druge polovine vezane vode na oko 550°C . Gubitak konstitucione vode i obrazovanje nove kristalne faze – enstatita potvrdio je egzotermni pik na 836°C .

Karakteristična vlaknasta struktura sepiolita uočava se na SEM mikrografiji sepiolita Slovići, koja je prikazana na slici 3.



Slika 3. SEM mikrografija sepiolita Slovići (1 bar = $7\text{ }\mu\text{m}$)
Figure 3. SEM micrograph of Slovići sepiolite (1 bar = $7\text{ }\mu\text{m}$)

Specifična površina praha sepiolita, određena BET metodom, iznosi $339\text{ m}^2/\text{g}$. Zapremina mikropora je $0,145\text{ cm}^3/\text{g}$, a zapremina mezopora iznosi $0,158\text{ cm}^3/\text{g}$. Raspodela veličina pora u mezo oblasti je pokazala da najveći broj mezopora ima veličinu $4\text{--}5\text{ nm}$, dok mikropore u sepiolitu predstavljaju kanale u strukturi, čije su dimenzije približno $1 \times 0,4\text{ nm}$.

Kapacitet izmene katijona (CEC) sepiolita iznosi $26\text{ mmol M}^+/100\text{ g}$. Relativno mala vrednost kapaciteta izmene je karakteristična za sve sepiolite.

Navedeni rezultati pokazuju da je sepiolit Slovići mikro–mezoporozan mineral, velike specifične površine, malog kapaciteta izmene, karakteristične vlaknaste strukture, sa sepiolitom kao dominantnom fazom i malim količinama magnezita, kao primese.

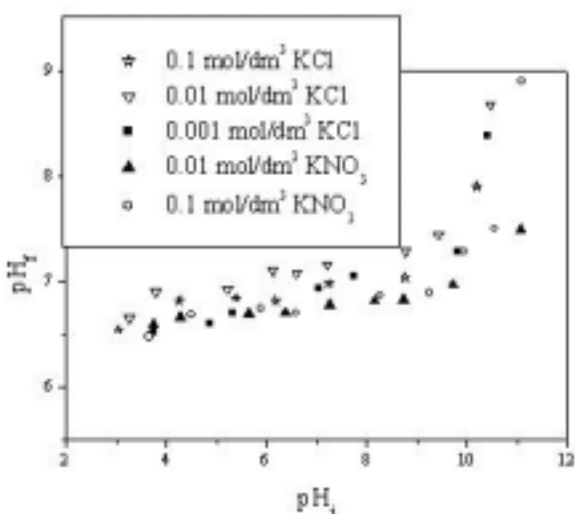
Određivanje tačke nultog naelektrisanja sepiolita

Na slici 4 dati su rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja sepiolita u rastvorima KNO_3 i KCl različitih koncentracija, za odnos čvrsto/tečno $1:500$. Uočava se da se za različite koncentracije različitih elektrolita vrednost platoa na zavisnosti pH_f od pH_i nalazi na $\text{pH} = 6,7 \pm 0,1$. Činjenica da pH vrednost platoa ne zavisi od vrste i koncentracije elektrolita govori da su upotrebljeni elektroliti indiferentni, odnosno da ne dolazi do specifične sorpcije K^+ , Cl^- i NO_3^- jona, a to znači da ustanovljena vrednost platoa predstavlja tačku nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) praha sepiolita.

Tabela 1. Zavisnost koncentracije Mg^{2+} jona od početne pH vrednosti rastvora KNO_3 , koncentracije $0,01\text{ mol}/\text{dm}^3$, pri odnosu čvrsto/tečno $1:500$

Table 1. Dependence of Mg^{2+} ion concentration on the initial pH value of the KNO_3 solution, concentration $0,01\text{ mol}/\text{dm}^3$, at a solid/liquid ratio phase of $1:500$

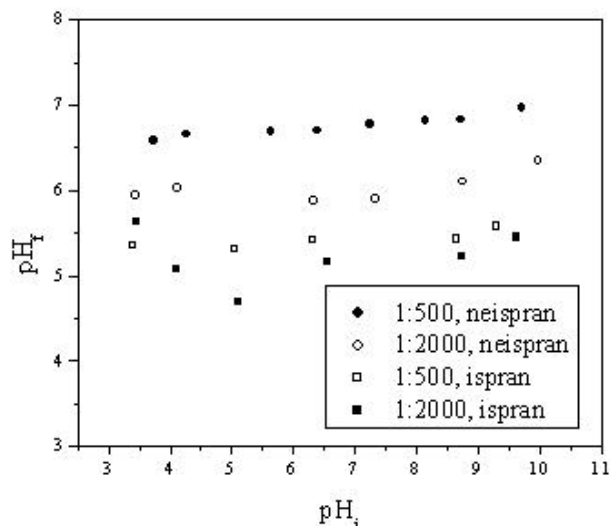
pH_i	2,67	3,86	4,38	4,98	5,82	6,72	8,98
$c(\text{Mg}^{2+})$ (mg/dm^3)	2,5	1,1	1,1	1,0	1,2	1,1	0,95



Slika 4. Određivanje tačke nultog naelektrisanja sepiolita u rastvorima KCl i KNO_3

Figure 4. Determination of the point of zero charge of sepiolite in KCl and KNO_3 solution

Prilikom uravnotežavanja sepiolita i rastvora elektrolita različitih pH vrednosti, u oblasti ispod tačke nultog naelektrisanja dolazi do asocijacije H^+ jona sa površinskim funkcionalnim grupama, što dovodi do smanjivanja koncentracije H^+ jona u rastvoru i povišenja pH vrednosti rastvora. Zbog toga su pri $\text{pH} < \text{pH}_{\text{TNN}}$ finalne pH vrednosti manje od polaznih pH vrednosti. U oblasti iznad tačke nultog naelektrisanja je obrnuto, $\text{pH}_f < \text{pH}_i$, jer dolazi do jonizacije površinskih OH grupa ili do adsorpcije OH^- grupa na površini praha, što dovodi do povećanja koncentracije H^+ jona u rastvoru. Da bi se utvrdilo da li na koncentraciju H^+ jona u rastvoru utiču samo navedeni procesi asocijacije i jonizacije, ili dolazi do trošenja H^+ jona i na rastvaranje sepiolita, pri određivanju tačke nultog naelektrisanja u rastvorima koji su dobijeni nakon uravnotežavanja sa sepiolitom i filtriranja, određivane su koncentracije Mg^{2+} jona. Zavisnost koncentracije Mg^{2+} jona od početne pH vrednosti rastvora KNO_3 , koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$, pri odnosu čvrsto/tečno 1:500, data je u tabeli 1. Očigledno je da je u širokom intervalu pH vrednosti koncentracija Mg^{2+} jona približno konstantna i iznosi $1,1 \text{ mg/dm}^3$, ali pri $\text{pH} < 3$ dolazi do značajnog povećanja koncentracije Mg^{2+} jona, što ukazuje na povećanu rastvorljivost sepiolita i magnezita kao primese pri navedenim pH vrednostima. Povećana rastvorljivost sepiolita i magnezita pri $\text{pH} < 3$ je logična i očekivana, zbog čega su početne pH vrednosti pri određivanju pH_{TNN} bile veće od 3. Očigledno je, međutim, da i pri ostalim pH vrednostima postoji određena rastvorljivost sepiolita ili magnezita koji je prisutan kao primesa, što može imati uticaja na vrednost tačke nultog naelektrisanja.

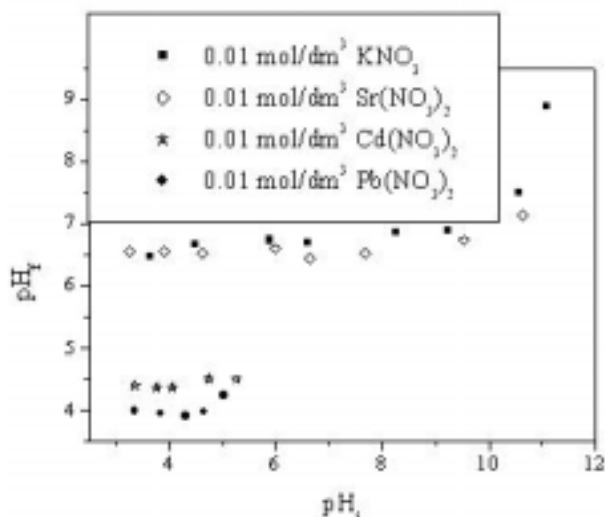


Slika 5. Određivanje tačke nultog naelektrisanja ispranog i neispranog sepiolita pri odnosu čvrsto/tečno 1:500 i 1:2000 u rastvoru KNO_3 , koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$

Figure 5. Determination of the point of zero charge of washed and unwashed sepiolite at the solid/liquid ratios 1:500 and 1:2000 in $0,01 \text{ mol/dm}^3$ KNO_3 concentration

Da bi se utvrdilo da li rastvorljivost sepiolita utiče na vrednost tačke nultog naelektrisanja, određivanja pH_{TNN} izvedena su i pri manjem odnosu čvrsto/tečno, kao i za prah koji je ispran demineralizovanom vodom. Na slici 5 prikazani su rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja polaznog praha sepiolita i sepiolita koji je ispran demineralizovanom vodom, u rastvoru KNO_3 koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$, za odnos čvrsto/tečno 1:500 i 1:2000.

Promenom odnosa čvrsto/tečno, kao i ispiranjem praha sepiolita destilovanom vodom dolazi do pomeranja tačke nultog naelektrisanja ka nižim pH vrednostima. Za odnos čvrsto/tečno 1:500 pH vrednost platoa se sa vrednosti od $6,7 \pm 0,1$ (za neispran prah) pomera do pH vrednosti od $5,8 \pm 0,1$ (za ispran prah), a za odnos 1:2000 od pH vrednosti $5,9 \pm 0,1$ (neispran prah) do $5,1 \pm 0,1$ (ispran prah). Promena tačke nultog naelektrisanja sa promenom odnosa čvrsto/tečno upravo ukazuje da rastvorljivost sepiolita zajedno sa primesama utiče na vrednost pH_{TNN} , jer se rastvorljivost menja sa promenom odnosa čvrsto/tečno. Takođe, pomeranje tačke nultog naelektrisanja ka nižim pH vrednostima za ispran prah govori da se ispiranjem sa površine uklanjaju komponente baznog karaktera, odnosno komponente koje se dobijaju rastvaranjem magnezita i sepiolita. U slučaju ispranog praha sepiolita, pri odnosu 1:2000, uočava se neuobičajena zavisnosti pH_f od pH_i pri nižim početnim pH vrednostima: sa povišenjem pH_i , pH_f opada pa raste. Ovakvo ponašanje se može objasniti povećanom rastvorljivošću i time većom potrošnjom H^+ jona pri nižim pH vrednostima i malim vrednostima odnosa čvrsto/tečno.

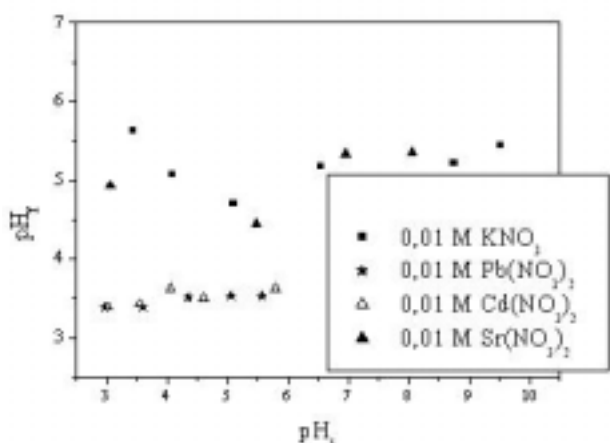


Slika 6. Zavisnost pH_f od pH_i pri uravnotežavanju sepiolita sa rastvorima $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ i $Sr(NO_3)_2$ i KNO_3 pri odnosu čvrsto/tečno 1:500

Figure 6. Plot of pH_f against pH_i during the equilibration of sepiolite by $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ and KNO_3 solution at the solid/liquid ratio 1:500

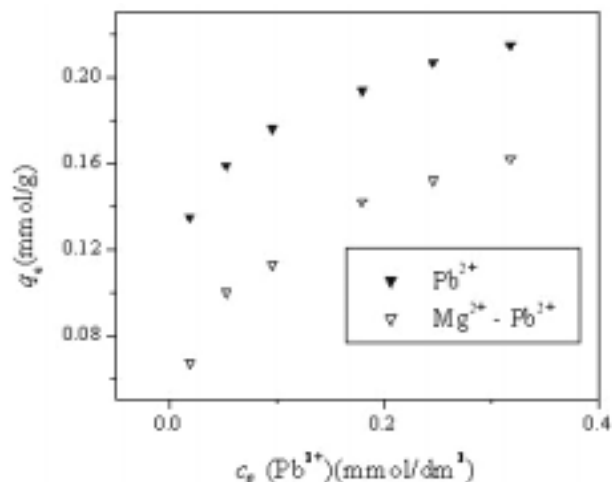
Sorpcija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} na sepiolitu

Na slici 6 prikazana je zavisnost pH_f od pH_i pri uravnotežavanju 0,05 g polaznog, neispranog praha sepiolita sa 25 cm³ rastvora $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ i KNO_3 koncentracije 0,01 mol/dm³. Da bi se utvrdilo da li dolazi do specifične sorpcije katjona, u eksperimentima su korišćeni nitrati, jer su prethodni rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja pokazali da ne dolazi do specifične sorpcije NO_3^- jona na površini sepiolita. Prikazane zavisnosti pokazuju da je došlo do pomeranja tačke nultog naelektrisanja ka nižim pH vrednostima u



Slika 7. Zavisnost pH_f od pH_i pri uravnotežavanju ispranog sepiolita sa rastvorima jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} pri odnosu čvrsto/tečno 1:2000

Figure 7. Plot of pH_f against pH_i during the equilibration of washed sepiolite by $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ and KNO_3 solution at the solid/liquid ratio 1:2000



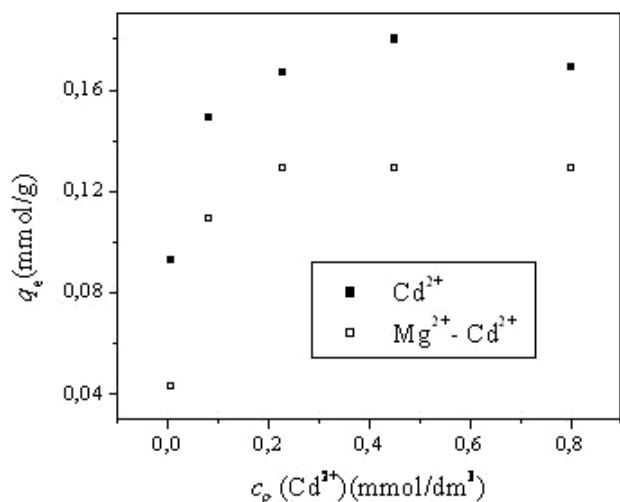
Slika 8. Adsorpciona izoterma za jone Pb^{2+} na sepiolitu
Figure 8. Adsorption isotherms of Pb^{2+} ions on sepiolite

odnosu na vrednost koja je za dati odnos čvrsto/tečno i za polazni, neispran prah sepiolita utvrđena u indiferentnom elektrolitu. Do pomeranja pH_{TNN} ka nižim vrednostima dolazi usled specifične sorpcije katjona i veće je što je veća količina sorbovanih katjona. Specifičnom sorpcijom katjona na površini čvrste faze se smanjuje broj raspoloživih mesta za sorpciju H^+ jona, pa veći broj H^+ jona ostaje u rastvoru, što dovodi do sniženja pH vrednosti rastora, odnosno do niže vrednosti tačke nultog naelektrisanja.

Pomeranje položaja platoa ka nižim vrednostima pokazuje da dolazi do specifične sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} na sepiolitu. Najveće pomeranje a time i najveća sorpcija se uočava u slučaju jona Pb^{2+} , nešto manje u slučaju jona Cd^{2+} , a zanemarljivo malo u slučaju jona Sr^{2+} .

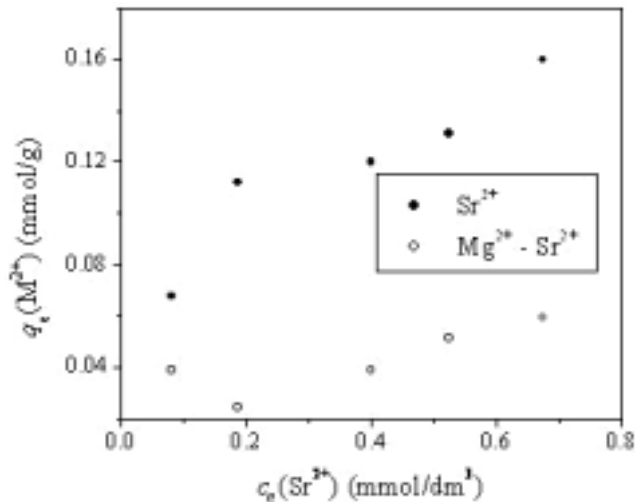
Na slici 7 data je zavisnost pH_f od pH_i pri određivanju tačke nultog naelektrisanja ispranog praha sepiolita u rastvorima $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ i KNO_3 koncentracije 0,01 mol/dm³, za odnos čvrsto/tečno 1:2000. I u slučaju ispranog praha, kao i pri manjem odnosu čvrsto/tečno dolazi do pomeranja pH_{TNN} ka nižim vrednostima, kao i u slučaju neispranog praha pri odnosu 1:500.

Na slikama 8, 9 i 10 prikazane su adsorpcione izoterme za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} jone, odnosno zavisnosti količine navedenih jona koje se sorbuju po jedinici mase sepiolita, q_e (mmol M^{2+} /g sepiolita), od ravnotežne koncentracije jona, c_e (mmol M^{2+} /dm³). Vrednosti q_e su dobijene iz razlike početne i krajnje, ravnotežne koncentracije jona M^{2+} , podeljene masom sepiolita. Uočava se da najveći kapacitet sorpcije sepiolit ima prema jonima Pb^{2+} , zatim prema Cd^{2+} , a najmanji prema jonima Sr^{2+} . Ovakav redosled je u skladu sa zaključkom koji je izveden iz zavisnosti pomeranja tačke nultog naelektrisanja od vrste ispitivanih jona. Međutim, pomera-



Slika 9. Adsorpciona izoterma za jone Cd²⁺ na sepiolitu
Figure 9. Adsorption isotherms of Cd²⁺ ions on sepiolite

nje tačke nultog naelektrisanja sepiolita u rastvoru ispitivanih jona rezultat je specifične sorpcije datih jona, a vrednosti prikazane na adsorpcionim izotermama predstavljaju ukupne količine jona koje se uklanjaju sepiolitom iz vodenih rastvora svim mehanizmima sorpcije. Da bi se utvrdilo koja količina jona iz rastvora biva uklonjena postupkom jonske izmene jona Mg²⁺ iz strukture sepiolita, u rastvorima koji su dobijeni nakon uravnotežavanja sa sepiolitom određene su koncentracije Mg²⁺ jona. Međutim, određene količine Mg²⁺ jona u rastvorima nakon uravnotežavanja nisu rezultat samo jonske izmene, već i procesa rastvaranja sepiolita i magnezita kao primese u sepiolitu. Do količine Mg²⁺ jona koji su rezultat jonske izmene dolazi se kada se od ukupne količine Mg²⁺ jona u rastvoru oduzme količina koja je rezultat rastvaranja, a ta količina je određena pri određivanju tačke nultog naelektrisanja (tabela 1). Količina Mg²⁺ jona u rastvoru usled rastvaranja u širokom intervalu pH vrednosti od ~3,5 do ~9 iznosi 0,023 mmol/g sepiolita. Ova vrednost je dobijena pri istom odnosu čvrsto/tečno kao i pri određivanju adsorpcionih izoterma. Takođe, početne i krajnje pH vrednosti pri određivanju adsorpcionih izoterma bile su u intervalu 4,5–5,5, tako da se količina Mg²⁺ jona u rastvoru usled rastvaranja, određena pri određivanju tačke nultog naelektrisanja, može usvojiti i u slučaju određivanja adsorpcionih izoterma. Na osnovu ovih podataka, određene su količine Mg²⁺ jona koji su rezultat jonske izmene i dobijene zavisnosti q_e (mmol Mg²⁺/g sepiolita) od ravnotežne koncentracije jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Sr²⁺, c_e (mmol M²⁺/dm³), prikazane su na slikama 8, 9 i 10. Prikazane zavisnosti omogućavaju da se, u ispitivanim intervalu početnih i ravnotežnih koncentracija jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Sr²⁺, odrediti količina jona koji se uklanjaju procesom jonske izmene jona Mg²⁺ iz strukture sepiolita i količina jona koji se uklanjaju drugim mehanizmima,



Slika 10. Adsorpciona izoterma za jone Sr²⁺ na sepiolitu
Figure 10. Adsorption isotherms of Sr²⁺ ions on sepiolite

prvenstveno specifičnom sorpcijom, ali i jonskom izmenom izmenljivih jona iz kanala strukture sepiolita.

Procesom jonske izmene Mg²⁺ jona iz strukture sepiolita uklanja se najviše jona Pb²⁺, nešto manje Cd²⁺ jona, a najmanje Sr²⁺ jona. Ovakav redosled je dobijen i u slučaju uklanjanja jona specifičnom sorpcijom, na osnovu pomeranja tačke nultog naelektrisanja. U slučaju jona Sr²⁺, pomeranje tačke nultog naelektrisanja je zanemarljivo malo, što ukazuje na veoma malu specifičnu sorpciju ovih jona. Takođe, procesom jonske izmene jona Mg²⁺ iz strukture sepiolita uklanja se veoma mala količina Sr²⁺ jona, pa se može zaključiti da je u ovom slučaju dominantan neki drugi mehanizam sorpcije, verovatno jonska izmena izmenljivih jona iz kanala strukture sepiolita.

Sorpcija jona Pb²⁺ i Cd²⁺ na sepiolitu je proučavana u radovima Brigatti i saradnika [3,4]. Kapacitet sorpcije sepiolita prema jonima Pb²⁺ i Cd²⁺, određen u ovim radovima, je znatno manji od kapaciteta sorpcije sepiolita Slovići. U jednom radu [3], kapacitet sorpcije jona Pb²⁺ je 0,05 mmol/g, a u drugom [4] skoro dva puta veći – 0,095 mmol/g. Pri proučavanju sorpcije Cd²⁺ dobijene su takođe različite vrednosti kapaciteta sorpcije: 0,062 mmol/g u radu Brigatti i saradnika [3], što je znatno manje nego u ovom radu, i 0,153 mmol/g [6], što je približno vrednosti koja je dobijena u ovom radu. Brigatti i saradnici [3] su došli do zaključka da se joni manjeg radijusa bolje sorbijuju, jer mogu ući u kanale strukture, tako da sepiolit ima veći kapacitet prema jonima Cd²⁺ nego prema Pb²⁺, jer je jon Cd²⁺ manji od jona Pb²⁺. Međutim, za mogućnost ulaska u kanale strukture od značaja su hidratacioni radijusi, koji imaju približno iste vrednosti za navedene jone, pa veličina jonskog radijusa ne može imati uticaja na kapacitet sorpcije prema mogućnosti ulaska u kanale strukture. Jonski radijusi mogu imati uticaja na količinu jona koji se iz

rastvora uklanjaju procesom jonske izmene jona Mg^{2+} iz strukture sepiolita, jer je potrebno da se joni smeste u prostor koji je zauzima jon Mg^{2+} . Jonski radijusi jona [12] za koordinacioni broj 6 su: Pb^{2+} – 0,118 nm, Cd^{2+} – 0,95 nm, Sr^{2+} – 1,16 nm i Mg^{2+} – 0,72 nm. Na osnovu ovoga, očekivano je da će u procesu jonske izmene učestvovati najviše Cd^{2+} , a približno isto Pb^{2+} i Sr^{2+} jona. Međutim, to nije slučaj, pa je očigledno da na proces jonske izmene imaju uticaja i drugi faktori.

Afinitet sepiolita prema ispitivanim jonima, prikazan nizom $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+}$, može se objasniti uzimajući u obzir faktore koji, prema Mc Bridge [13], određuju tendenciju hemisorpcije metalnih jona:

- elektronegativnost metala – što je metal elektro-negativniji, time je sorpcija veća,
- odnos naelektrisanje/radijus – što je ovaj odnos veći, veća je i sorpcija,
- konstanta hidrolize – što je konstanta veća, veća je i sorpcija.

Odnos naelektrisanje/radijus za ispitivane jone je približno isti, a vrednosti konstanti hidrolize: $1,6 \cdot 10^{-8}$ (Pb^{2+}), $6,75 \cdot 10^{-10}$ (Cd^{2+}) i $6,6 \cdot 10^{-14}$ (Sr^{2+}), kao i koeficijenta elektronegativnosti: 1,8 (Pb), 1,7 (Cd) i 1,0 (Sr) dobro objašnjavaju dobijenu zavisnost kapaciteta sorpcije sepiolita prema navedenim jonima.

ZAKLJUČAK

U cilju utvrđivanja kapaciteta i dominantnog mehanizma sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} , i Sr^{2+} na sepiolitu sa lokaliteta Slovići, određena je tačka nultog naelektrisanja sepiolita pri različitim uslovima, zavisnost tačke nultog naelektrisanja od vrste jona, adsorpcione izoterme i količine jona koji učestvuju u procesu jonske izmene sa Mg^{2+} jonima iz strukture sepiolita.

Primenom rendgenske i diferencijalno-termijske analize, infracrvene spektroskopije, skenirajuće elektronske mikroskopije i adsorpcije azota na temperaturi tečnog azota utvrđeno je da je sepiolit Slovići mikro-mezoporozni, vlaknasti glineni mineral, specifične površine 339 m^2/g , koji sadrži male količine magnezita kao primese.

Tačka nultog naelektrisanja, određena metodom uravnotežavanja posebnih proba u indiferentnim elektrolitima različite koncentracije, menja se sa promenom odnosa čvrsto/tečno i ispiranjem praha, što ukazuje da u ispitivanim uslovima dolazi do izvesnog rastvaranja sepiolita i magnezita kao primese, koje utiče na položaj tačke nultog naelektrisanja.

U prisustvu jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} , tačka nultog naelektrisanja se pomera ka nižim pH vrednostima, što ukazuje na specifičnu sorpciju jona. Do najvećeg pomeranja, a time i najveće specifične sorpcije, dolazi u sluča-

ju Pb^{2+} jona, nešto manje za Cd^{2+} jone, a najmanje za Sr^{2+} jone.

Adsorpcione izoterme za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} jone, odnosno zavisnosti količine jona koje se sorbuju po jedinici mase sepiolita, q_e (mmol M^{2+}/g sepiolita), od ravnotežne koncentracije jona, c_e (mmol M^{2+}/dm^3) određene su na osnovu razlike početne i krajnje, ravnotežne koncentracije jona i mase sepiolita. Količina jona koja se iz vodenih rastvora uklanja postupkom jonske izmene sa jonima Mg^{2+} iz strukture sepiolita određena je kao razlika količine Mg^{2+} jona u rastvorima nakon uravnotežavanja sa sepiolitom i količine Mg^{2+} jona koja je rezultat rastvaranja.

Afinitet sepiolita prema jonima Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} , za proces jonske zmene, kao i za proces specifične sorpcije, može se prikazati nizom: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+}$.

LITERATURA

- [1] K. Brauner, A. Preisinger, Struktur und Entstehung des Sepioliths, *Tschermarks Miner. Petz. Mitt.* **6** (1956) 120–140.
- [2] B. Casal, J. Merino, J. Serratos, E. Ruiz-Hitzky, Sepiolite-based materials for the photo- and thermal-stabilization of pesticides, *Applied Clay Science* **18** (2001) 125–254.
- [3] M.F. Brigatti, C. Lugli, L. Poppi, Kinetics of heavy metal removal and recovery in sepiolite, *Applied Clay Science* **16** (2000) 45–57.
- [4] M.F. Brigatti, L. Medici, L. Poppi, Sepiolite and industrial waste-water purification removal of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions, *Applied Clay Science* **11** (1996) 43–54.
- [5] M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M.S. Celik, Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Research*, **37** (2003) 224–232.
- [6] E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc, *The Science of the Total Environment*, **305** (2003) 1–12.
- [7] L.I. Vico, Acid-base behaviour and Cu^{2+} and Zn^{2+} complexation properties of the sepiolite/water interface. *Chemical Geology* **198** (2003) 213–222.
- [8] Đ. Janačković i saradnici, Ispitivanje fizičko-hemijskih svojstava i mogućnosti primene sepiolita sa lokaliteta Slovići, *TMF*, 2004.
- [9] Parks, G.A., de Bruyn, P.L., The zero point of change of oxides, *Journal of Physical Chemistry* **66** (1962) 967–973.
- [10] Milonjić, S., Ruvarac A., Šušić, M., The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solution. *Thermochimica Acta* **11**, (1975) 261–266.
- [11] F.R. Cannings, An infrared study of hydroxyl groups on sepiolite, *Journal of Physical Chemistry* **72** (1968) 1072–1074.
- [12] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to ceramics, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [13] M.B. McBride, Chemisorption and precipitation of inorganic ions. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press, New York, (1994) pp. 121–168.

SUMMARY

THE SORPTION OF LEAD, CADMIUM AND STRONTIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON SEPIOLITE

(Scientific paper)

Slavica S. Lazarević¹, Ivona M. Janković-Častvan¹, Miloje M. Ilić², Dušan M. Jovanović³,
Đorđe T. Janačković¹, Rada D. Petrović¹¹Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Beograd²Faculty of Mining and Geology, Beograd³Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, Beograd

The results of the characterization and the sorption properties of sepiolite from the locality Slovići are presented in this paper. X-Ray diffraction analysis, infrared spectroscopy and differential thermal analysis revealed sepiolite as the main phase and small amounts of magnesite as an impurity. The specific surface area of sepiolite, determined by nitrogen adsorption and by applying the BET equation was found to be 339 m²/g. The point of zero charge was determined by the batch equilibration method, under different conditions, and the shift in the point of zero charge, in the presence of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions, was investigated. It was determined that the point of zero charge changed with modification of the solid/liquid ratio and by washing the powder, which indicated that under the investigated conditions, some dissolution of the sepiolite and impurities took place also influencing the position of the point of zero charge. In the presence of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions, the point of zero charge was shifted toward lower pH values, denoting specific ion sorption. The greatest shift and, therefore the largest specific sorption, appeared in the case of Pb²⁺ ions, somewhat less with Cd²⁺, and the least with Sr²⁺ ions. The adsorption isotherms were determined for the Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions, as well as the amounts of these ions that were removed from aqueous media by the ion exchange of Mg²⁺ ions from the sepiolite structure, depending on the equilibrium ion concentrations. In the case of ion exchange, as in the case of specific sorption, the affinity of sepiolite for the investigated ions can be presented in the following order Pb²⁺ > Cd²⁺ > Sr²⁺. For the removal of Sr²⁺ ions from aqueous media by sepiolite, a third mechanism is important, probably, the ion exchange of exchangeable ions from the sepiolite structure channels. As the result of the action of all the sorption mechanisms, sepiolite is removes mostly Pb²⁺ ions, then Cd²⁺ and least of all Sr²⁺ ions from the aqueous media.

Key words: Sepiolite • Point of zero charge • Specific sorption • Ionic exchange • Adsorption isotherm • Metal ions •

Ključne reči: Sepiolit • Tačka nultog naelektrisanja • Specifična sorpcija • Jonska izmena • Adsorpciona izoterma • Joni metala •