

# Adsorpcione karakteristike $\text{Fe}_3\text{O}_4$ funkcionalizovanih membrana na bazi celuloze/diatomita za uklanjanje $\text{Pb}^{2+}$ jona iz vodenih rastvora

Zagađenje životne sredine antropogenog porekla predstavlja veliki problem savremenog društva. Ubrzani tehnički i tehnološki razvoj doveo je do povećanja negativnih uticaja na životnu sredinu, koji se manifestuje kroz porast broja izvora zagađenja. U značajne zagađujuće materije spadaju i teški metali koji dospevaju u životnu sredinu iz nekontrolisano ispuštenih industrijskih otpadnih materija. Teški metali nisu biorazgradivi i mogu se akumulirati u tkivima. Većina teških metala (Pb, Cd, Ni, As, Cr, Hg) spada u štetne i opasne materije, koje u većim koncentracijama deluju toksično, kako na biljke i životinje, tako i na čoveka. Najvažniji antropogeni izvori zagađivanja voda su otpadne vode, koje se, nedovoljno prečišćene, nekontrolisano ispuštaju u vodotokove (recipijente). Olovo je jedan od najtoksičnijih metala koji se može naći u otpadnim vodama. Povećan sadržaj olova može se javiti u vodama blizu rudnika olova, puteva i industrijskih gradova. Efikasno uklanjanje olova može se postići savremenim ali i jednako skupim metodama kao što su: reversna osmoza, jonska izmena, ultrafiltracija, elektroliza [1,2]. Poslednjih godina se sve veći akcenat stavlja na alternativne metode koje se baziraju na adsorpciji pomoću prirodnih materijala organskog i neorganskog porekla [3]. Kao odgovarajući adsorbent preporučuje se otpadni materijal, dostupan u većim količinama i ekonomski isplativ [4]. Adsorbenti su najčešće biopolimeri, određeni mikroorganizmi ili izolovani specifični sojevi mikroba koji imaju afinitet prema širem spektru metalnih jona. Adsorpcija teških metala na biomaterijale postiže se zahvaljujući konstituentima koje oni sadrže, i to su uglavnom proteini, ugljeni hidrati i fenolna jedinjenja sa funkcionalnim grupama kao što su karboksilne, hidroksilne i amino grupe. Spomenute grupe u mogućnosti su da vežu jone metala [5-8].

U ovom radu primenjen je adsorbent u formi filera, na bazi celuloze i diatomita. Poslednjih godina celuloza je izuzetno atraktivna sirovina zahvaljujući biorazgradivosti i bioobnovljivosti koju poseduje. Diatomit je široko rasprostranjen i jeftin materijal sa korisnim fizičkim i hemijskim osobinama kao što su velika poroznost, propustljivost, velika površina i niska toplotna provodljivost. Glavni cilj rada bio je transformisati ovu jeftinu i obnovljivu sirovinu u efikasan adsorbent za uklanjanje olova iz vodenih rastvora. Efikasnost membrane ispitana je u šaržnim uslovima nakon funkcionalizacije definisanim hemijskim metodama.

## MATERIJAL I METODE

Kao adsorbent korišćen je komercijalni filter na bazi celuloze i diatomita nabavljen od Rover Pompe Snc Di Chiarello Enzo E C., Italy. Za izvođenje eksperimentalnog dela ovog rada korišćene su hemikalije visokog stepena čistoće: aminopropiltrietsilan, apsolutni etanol, pentetinska kiselina, dimetil sulfoksid (DMSO), piridin, ksilen, gvoždje(II)-sulfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ), kalijum-nitrat ( $\text{KNO}_3$ ) i kalijum-hidroksid (KOH) nabavljene od Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany. Za priprema-nje svih rastvora korišćena je dejonizovana voda.

Merenja koncentracije olova su izvršena na Perkin Elmer PinAAcle 900T Atomsko Apsorpcio-nom Spektrometru, plamenom tehnikom.

### Metode pripreme adsorbenta

I stepen funkcionalizacije - U prvom koraku površina filtera je amino modifikovana laganim ukapavanjem 5 %-tnog etanolnog rastvora aminopropiltrietsilana (APTES) u trajanju od 4 h. Dobijen je CDNH2 modifikovan CD filter.

II stepen funkcionalizacije - U drugom koraku izvršena je modifikacija amino-funkcionalizovanog CDNH<sub>2</sub> filtera dianhidridom pentetinske kiseline, sa ciljem uvođenja karboksilnih grupa. Modifikovani CDNH2 filter ( $\approx 1$  g) ispran je sa 20 ml piridina, potopljen u smešu koja je sadržala 5ml DMSO i 5 ml piridina i zatim tretiran sa 0,25 g dianhidrida pentetinske kiseline. Smeša je zagrevana na magnetnoj mešalici 24 h, na 60°C, u struji azota. Dobijeni CDDANH je zatim ispran dejonizovanom vodom i osušen.

III stepen funkcionalizacije - Uvođenje amino i karboksilnih grupa je efikasan metod koji je obezbedio uspešnu precipitaciju oksida gvožđa ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) u poslednjem koraku. CDDANH ( $\approx 500$  mg) natopljen je ksilenom u perforiranoj koloni sa ventilom za gas ( $\text{N}_2$ ). Nakon uspostavljanja kontinuiranog toka azota kroz sistem započeto je sa sporim dodavanjem  $0.65\text{cm}^3$  rastvora  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  ( $1,80$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) u trajanju od 15 minuta. Taloženje  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  je vršeno stalnim uvođenjem azota na 90°C i dodavanjem  $0.225\text{cm}^3$  rastvora ( $0,026$  g  $\text{KNO}_3$  i  $0,180$  g KOH) u disperziju impregniranu sa odgovarajućom količinom  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  u trajanju od 20 minuta. Nakon taloženja reakcija je zagrevana 60 minuta na 90 °C i ostavljena da se ohladi tokom noći.

Dobijeni adsorbent je ispran nekoliko puta dejonizovanom

vodom i liofilizovan. Ovako pripremljen modifikovan  $CDFe_3O_4$  filter korišćen je kao adsorbent u rastvorima metala u sprovedenim istraživanjima.

**Preliminarni eksperimenti**

Eksperimenti adsorpcije olova na modifikovan CD filter koji je dobijen metodom višestepene funkcionalizacije, izvedeni su pri određenoj koncentraciji rastvora olova ( $12.2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Adsorpcija je izvedena u šaržnom sistemu za različite mase suvog sorbenta (1, 5, 7,5 i 10 mg) i u zapremini od 8 ml rastvora  $Pb^{2+}$ . Adsorbent sa rastvorom olova je tretiran na magnetnoj mešalici prema predviđenom vremenu (5, 15, 30, 60 i 90 minuta). Adsorpcioni termodinamički eksperimenti izvođeni su na temperaturama 25, 35 i 45 °C.

Nakon završenog procesa adsorpcije analitički je određena koncentracija zaostalog sorbenta. Adsorpcioni kapacitet, izražen u jedinici mase  $Pb^{2+}$  adsorbovanog po jedinici mase adsorbata ( $\text{mg g}^{-1}$ ) izračunat je pomoću formule (1):

$$q = \frac{(c_i - c_f) \times V}{S} \tag{1}$$

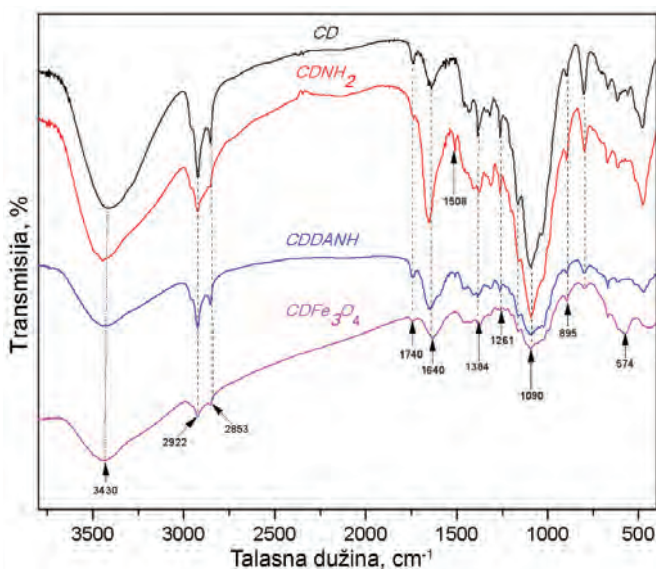
V- zapremina rastvora sorbata ( $\text{dm}^3$ ),

S- masa adsorbenta (g),

$a_i$  i  $c_f$  - koncentracije sorbata na početku odnosno na kraju procesa adsorpcije ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ).

Procenat uklanjanja jona olova, kao veličina koja opisuje efikasnost adsorpcije izračunat je prema formuli (2):

$$\text{Procenat uklanjanja} = \frac{(c_i - c_f)}{c_i} \times 100 \tag{2}$$



**Slika 1:** FTIR spektar CD membrane u osnovnom stanju i spektri funkcionalizovane CD membrane-  $CDNH_2$ ,  $CDDANH$ ,  $CDFe_3O_4$

**REZULTATI I DISKUSIJA**

**Karakteriacija adsorbenta**

FTIR analiza dala je korisne informacije o sorpcionoj sposobnosti površine adsorbenta. Slika 1 prikazuje FT-IR spektre CD,  $CDNH_2$ ,  $CDDANH$  i  $CDFe_3O_4$  od 500 do  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Kao što se vidi iz spektra adsorbenta jaka adsorpcija na  $3430 \text{ cm}^{-1}$  javlja se kao posledica istezanja O-H i Si-OH grupa prisutnih u celulozno-diatomitnom filteru i preklopljena je sa trakom simetričnih vibracija N-H grupe u  $CDNH_2$ . Adsorpcije na  $2922$  i  $2853 \text{ cm}^{-1}$  potiču od valencione vibracije istezanja C-H, a opseg na  $1640\text{-}1384 \text{ cm}^{-1}$  se pripisuje modu savijanja C-H grupa koje potiču od celuloze. Traka na  $1090 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisustvo Si-O-Si iz siloksana i diatomita i C-O grupe u celuloznom polisaharidnom skeletu. Posle procesa modifikacije spektralne trake adsorbenta su pomerene usled uvođenja novih funkcionalnih grupa. Najveće promene se primećuju kod modifikacije celulozno-diatomitnog filtera sa aminopropiltrioksisilanom (APTES-om) i kasnijom modifikacijom sa  $Fe_3O_4$  što je dovelo do pojave pikova na  $1508$  i  $574 \text{ cm}^{-1}$  N-H i Fe-O grupe.

**Uticaoj kontaktnog vremena**

Eksperimenti uticaja vremena kontakta adsorbenta i  $Pb^{2+}$  jona koji se uklanja, rađeni su u rastvoru metala koncentracije  $12,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , sa masom adsorbenta od 1 mg u periodu od 5, 15, 30, 60 i 90 minuta. Rezultati ispitivanja uticaja kontaktnog vremena na uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona iz vodenih rastvora prikazani su u tabeli 1.

**Tabela 1.** Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona iz vodenih rastvora

| -       | 5    | 15    | 30    | 60    | 90    |
|---------|------|-------|-------|-------|-------|
| C       | 4,33 | 3,62  | 2,26  | 0,41  | 0,21  |
| $C/C_0$ | 0,35 | 0,297 | 0,185 | 0,033 | 0,017 |
| X, %    | 35,0 | 29,7  | 18,5  | 3,3   | 1,7   |

Gde su:

- vreme kontakta, minut;

C,  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ - rezidualna koncentracija jona metala u rastvoru;

X - količina metala preostalog u rastvoru izražena u %;

$C_0$ -  $12.2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

Rezultati eksperimenta pokazuju da se adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona odvija u više faza. Može se zapaziti da efikasnost adsorpcije nakon 30 minuta dostiže vrednost od 81,5% dok je nakon 60 minuta njena vrednost čak 96,7%. Nakon toga sledi spora faza uklanjanja metala i do kraja tretmana (90 minuta) procenat uklanjanja dostiže maksimalnu vrednost od 98.3%.

**Ispitivanje kinetike adsorpcije**

U okviru rada ispitana je kinetika adsorpcije. Eksperimenti su rađeni u rastvoru metala koncentracije  $12.2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , sa masom adsorbenta od 1 mg u periodu od 5-90 minuta.

Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Kinetički parametri za Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> funkcionalizovan CD filter

| 15                                   | Reakcija pseudo-prvog reda | Reakcija pseudo-drugog reda | Reakcija drugog reda |
|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| q <sub>e</sub>                       | 8,115                      | 82,875                      | 82,875               |
| k (k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub> ) | 0,0208                     | 0,00719                     | 0,003655             |
| R <sup>2</sup>                       | 0,084                      | 0,999                       | 0,919                |

Na osnovu analize kinetičkih rezultata reakcionim modelima pseudo-prvog, pseudo-drugog i drugog reda može se zaključiti da se kinetika pokorava pseudo-drugom redu što dokazuje visoka vrednost koeficijenta determinacije (R<sup>2</sup>=0,999). Kinetički model pseudo-drugog reda zasnovan je na pretpostavci da se adsorpcija temelji na hemisorpciji drugog reda. Pokretačka sila adsorpcije, koja je razlika između ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta i adsorpcionog kapaciteta u nekom vremenu, t, je proporcionalna broju aktivnih mesta na adsorbensu. Jednačina pseudo-drugog reda uspešno se primenjuje za opisivanje adsorpcionih procesa različitih materija iz vodenih rastvora.

#### Ispitivanje uticaja temperature

U tabeli 3. dati su rezultati adsorpcije Pb<sup>2+</sup> jona u zavisnosti od temperature koji pokazuju da se kapacitet adsorpcije metala (q<sub>e</sub>) i konstanta k<sub>2</sub> povećavaju sa porastom temperature.

Tabela 3. Parametri kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju Pb<sup>2+</sup> jona u zavisnosti od temperature

| -    | q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) | k <sub>2</sub> (g (mg min) <sup>-1</sup> ) | Δq (%) | R <sup>2</sup> |
|------|--------------------------------------|--|--------|----------------|
| 25°C | 82,875                               | 0,003655                                   | 5,03   | 0,919          |
| 35°C | 85,649                               | 0,004768                                   | 3,56   | 0,927          |
| 45°C | 88,388                               | 0,006516                                   | 3,03   | 0,920          |

#### ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitano je uklanjanje Pb<sup>2+</sup> jona primenom adsorbenta na bazi celuloze i diatomita koji je funkcionalizovan taloženjem oksida-gvožđa višestepenim postupkom.

Dobijeni rezultati pokazuju da efikasnost adsorpcije nakon 30 minuta dostiže vrednost od 81,5% dok je nakon 60 minuta njena vrednost čak 96,7%. Nakon toga sledi spora faza uklanjanja metala i do kraja tretmana (90 minuta) procenat uklanjanja Pb<sup>2+</sup> jona dostiže maksimalnu vrednost od 98,3%.

U okviru eksperimenta ispitana je kinetika adsorpcije. Analiza kinetičkih parametara reakcionim modelima pseudo-prvog, pseudo-drugog i drugog reda pokazala je da se kinetika procesa adsorpcije olova na Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> funkcionalizovan CD filter pokorava pseudo-drugom redu (R<sup>2</sup>=0,999).

Nakon ispitivanja parametara kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju Pb<sup>2+</sup> jona u zavisnosti od temperature dobijeni rezultati su dokazali da sa porastom temperature kapacitet adsorpcije olova raste.

Dakle, na osnovu visoke vrednosti procenta uklanjanja od 98,3%, može se zaključiti da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> funkcionalizovana membrana na bazi celuloze/diatomita predstavlja jeftin i efikasan adsorbent za uklanjanje Pb<sup>2+</sup> jona iz vodenih rastvora.

#### LITERATURA

- [1] L. Cantet, M. Ilpide, P. Seta, *Efficient facilitated transport of lead, cadmium, zinc and silver across a flat sheet-supported liquid membrane mediated by lasalocid A*, Separation Science and Technology, 37 (2002), 8, pp. 1851-1860.
- [2] V. J. Inglezakis, M. D. Loizidou, H. P. Grigoropoulou, *Ion exchange of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake*, Journal of Colloid and Interface Science, 261 (2003), 1, pp. 49-54.
- [3] B. Volesky, Z. R. Holan, *Biosorption of heavy metals*, Biotechnol. Progr., 11 (1995), 3, pp. 235-250.
- [4] S. Babel, T. A. Kurniawan, *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*, Journal of Hazardous Materials, 97 (2003), 1-3, pp. 219-243.
- [5] R. H. Vieira, B. Volesky, *Biosorption: a solution to pollution*, International Microbiology, 3 (2000), 1, pp. 17-24.
- [6] D. Sud, G. Mahajan, M. P. Kaur, *Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review*, Bioresource Technology, 99 (2008), 14, pp. 6017-6027.
- [7] W.S. Wan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, *Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents - A review*, Bioresource Technology, 99 (2008), 10, pp. 3935-3948.
- [8] B. Belhallaoui, A. Aziz, E. H. Elandaloussi, M. S. Ouali, L. C. De Ménorva, *Succinate-bonded cellulose: A re-generable and powerful sorbent for cadmium-removal from spiked high-hardness groundwater*, Journal of Hazardous Materials, 169 (2009), 1-3, pp. 831-837.

#### Autori

Jovana Perendija  
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,  
Univerzitet u Beogradu  
jovana\_nikolic@yahoo.com

Jelena Rusmirović  
Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta,  
Univerzitet u Beogradu

Maja Djolić  
Institut za nuklearne nauke Vinča,  
Univerzitet u Beogradu

Milica Karanac  
Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta,  
Univerzitet u Beogradu

Milena Milošević  
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,  
Univerzitet u Beogradu

Milka Vidović  
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,  
Univerzitet u Beogradu

Aleksandar Marinković  
Tehnološko-metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu