UKLANJANJE ARSENA IZ VODENIH RASTVORA PRIMENOM MODIFIKOVANOG OTPADNOG PET-A

THE REMOVAL OF ARSENIC FROM AQUEOUS SOLUTION USING MODIFIED WASTE PET

Milica KARANAC¹⁾, Jelena RUSMIROVIĆ¹⁾, Zlate VELIČKOVIĆ²⁾,
Dimitrije STEVANOVIĆ¹⁾, Tihomir KOVAČEVIĆ¹⁾, Aleksandar MARINKOVIĆ³⁾

¹⁾ Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Beograd;

²⁾ Vojna akademija Univerziteta odbrane u Beogradu, Beograd;

³⁾ Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd

mkaranac@tmf.bg.ac.rs; jrusmirovic@tmf.bg.ac.rs; zlatevel@yahoo.com; dstevanovic@tmf.bg.ac.rs;
tkovacevic@tmf.bg.ac.rs; marinko@tmf.bg.ac.rs

Prisustvo As(V) u životnoj sredini ima negativan efekat na zdravlje ljudi. Uklanjanje arsena adsorpcijom je često korišćena tehnika. Povećana upotreba poli(etilen tereftalata) (PET-a) uslovlja je povećanu količinu nastalog otpada. Novija istraživanja usmerena su ka ispitivanju mogućnosti upotrebe otpadnih materijala kao adsorbenta. Cilj ovog rada je uklanjanje As(V) jona otpadnim PET-om modifikovanim primenom hibridnog materijala getit/ α -MnO₂. U ovom radu predstavljeni su rezultati adsorpcionih izoterma i termodinamički parametri. Maksimalni adsorpcioni kapacitet dobijen je upotrebom Lengmirovog modela – 16,21 mg g⁻¹. Adsorpcija As(V) jona na modifikovanom PET-u je spontan, egzoterman proces.

Ključne reči: uklanjanje arsena; otpadni PET; adsorpcija; zaštita životne sredine; sekundarna sirovina

The presence of As(V) in an environment may cause adverse health effects. The adsorption process is generally used for As(V) removal. The worldwide increased consumption of poly(ethylene terephthalate) (PET) has caused an increase in the quantity of waste. Recent research has examined the use of waste materials as an adsorbent. The aim of this work is to remove As(V) ion through the use of waste polyethylene terephthalate (PET) modified with hybrid goethite/ α -MnO₂ as an adsorbent material, presenting the results of adsorption isotherms and thermodynamic parameters. The maximum adsorption capacity of As(V) ion was obtained by the Langmuir model 16.21 mg g⁻¹. A thermodynamic study showed that the adsorption of As(V) is a spontaneous, exothermic process.

Key words: removal of As(V); waste PET; adsorption; environmental protection; secondary raw material

1 Uvod

Problem zagađenja vode za piće arsenom je prisutan u velikom broju zemalja Azije, Evrope, Severne i Južne Amerike među kojima je i Srbija i vodi poreklo iz prirodnih i antropogenih izvora. Arsen je prisutan u Zemljinoj kori u prosečnoj koncentraciji od 1,8 mg dm⁻³, ulazi u sastav više od 200 minerala i ne spada u retke elemente [1, 2]. Prirodnim putem, arsen može dospeti u podzemne vode spiranjem sa stena, biološkom i vulkanskom aktivnošću i dr. Arsen je veoma migratoran element i nakon oslobađanja iz stena i zemljišta dolazi do njegove razmene između zemljišta, vazduha i vode [3]. Antropogene aktivnosti usled kojih arsen dospeva do podzemne vode su različite industrijske aktivnosti, sagorevanje goriva, rudarstvo, primena zaštitnih hemijskih sredstava u poljoprivredi, ispuštanje industrijskih otpadnih voda i dr [2]. Arsen ima kancerogeno i toksično dejstvo na zdravlje ljudi. Uzrokuje mnoge bolesti kao što su oboljenja kardiovaskularnog, respiratornog i nervnog sistema, pojavu kancera kože i drugih organa [4]. Prema Američkoj agenciji za zaštitu životne sredine (eng. United States Environmental Protection Agency, USEPA) [5], preporukama Svetske zdravstvene organizacije (eng. World Health Organization, WHO) [6], kao i Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće [7] maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće 10 µg dm⁻³.

Za uklanjanje arsena koriste se brojne metode, među kojima se izdvaja adsorpcija [8]. Adsorpcija je proces koji se zasniva na upotrebi čvrste faze (adsorbenta) za uklanjanje supstanci (adsorbata) iz

gasova ili tečnosti. Kao selektivni adsorbenti za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora najčešće se koriste aktivni ugalj, oksidi minerala, biološki materijali ili polimerne smole [9,10]. Komercijalno su dostupne razne vrste aktivnog uglja, koji se koristi u velikim količinama ali veoma često značajno poskupljuje preradu vode. Stoga, mnoga istraživanja usmerena su ka pronalaženju adekvatne, lako dostupne, jeftine i lako regenerativne zamene za aktivni ugalj. Pri izboru odgovarajućeg adsorbenta pored ekonomičnosti sve više se teži zadovoljenju kriterijuma efikasnosti i biodegradabilnosti materijala. U novijoj praksi adsorpcija se najčešće vezuje za upotrebu prirodno dostupnih materijala i nanočestica koje zahvaljujući razvijenoj specifičnoj površini, a samim tim i velikom broju reaktivnih funkcionalnih grupa ostvaruju veliki kapacitet adsorpcije u tretmanu vode za piće. U ovom radu prikazana je adsorpcija As(V) primenom otpadnog PET-a modifikovanog sa hibridnim materijalom getit/ α -MnO₂.

2 Eksperimentalni deo

Sinteza adsorbenta, odnosno modifikacija PET-a izvršena je postupkom prikazanim u literaturi [11]. Prva faza sinteze novog adsorbenta je predtretman otpadnog PET-a koji obuhvata: mehaničko mlevenje i odvajanje uniformnih frakcija, nepotpunu hidrolizu sumpornom i azotnom kiselinom, tretman sa etilendiaminom uz zagrevanje, a zatim smešom za redukciju koja se sastoji od koncentrovane hlorovodonične kiseline i opiljaka gvožđa (e-PET). Druga faza sinteze je modifikacija e-PET-a getitom i dobijanje adsorbenta, u rastvor FeSO₄*7H₂O koncentracije 1,0 mol dm⁻³ dispergovano je 1,3 g PET-a. Dobijena disperzija je mešana 2 sata, profiltrirana, a zatim u ultrazvučnom kupatilu ponovo dispergovana u vodi. Oksidacija Fe(II) jona izvršena je dodatkom ekvimolarne količine KMnO₄ u neutralnoj sredini sa ciljem precipitacije α -MnO₂ i dobijanja binarne strukture getit/ α -MnO₂ metalnih oksida. Nakon dvočasovnog mešanja, disperzija je profiltrirana, isprana dejonizovanom vodom, a dobijeni materijal je sušen u vakuum sušnici 8 h na 40 °C [11].

Adsorpcioni eksperimenti izvođeni su šaržno u ultrazvučnom kupatilu (Bandelin elektronik, Berlin, Nemačka, 120 W, 35 kHz) na temperaturama od 25, 35 i 45 °C. U eksperimentima adsorpcije korišćeni su početni rastvori As(V) koncentracija 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 i 5,0 mg dm⁻³. Temperaturna zavisnost adsorpcije praćena je u suspenziji koncentracije 100 mg dm⁻³ na pH 5,0, a uzorci su mereni nakon 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 min, 2, 3, i 4 h. Pre analize, vodeni rastvori su profiltrirani kroz 0,2 μ m PTFE membranske filtere i zakišeljani koncentrovanom HNO₃. Određivanje koncentracije arsena je izvršena korišćenjem induktivno spregnute plazme sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) na Agilent 7500ce ICP-MS uređaju (Valdbron, Nemačka). Interakcija između rastvora i adsorbenta može se opisati korišćenjem adsorpcionih izoterma u stanju ravnoteže koje direktno ilustruju uslove na kojima se ostvaruje najveći adsorpcioni kapacitet. Fitovanje eksperimentalnih podataka vršeno je metodom nelinearne regresije korišćenjem izotermnih modela: Lengmira, Jovanovića i Kana. Gibsova slobodna energija (ΔG^0), entalpija (ΔH^0) i entropija (ΔS^0) izračunate su pomoću Vant Hofovih termodinamičkih jednačina:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(b) \quad (1)$$

$$\ln(b) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{(RT)} \quad (2)$$

gde je T apsolutna temperatura u K, R je univerzalna gasna konstanta (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) i b je bezdimenziona Lengmirova konstanta koja se dobija kada se b , izraženo u dm³ mol⁻¹, množi sa 55,5 jer je ispitivanje vršeno iz vodenog rastvora (množi se sa brojem molova vode u dm³ -55,5) [12].

3 Rezultati i diskusija

Kvalitet fitovanja eksperimentalnih podataka ocenjen je na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije R^2 . U tabeli 1 prikazani su parametri adsorpcionih izoterma sa najvećom vrednošću R^2 .

Maksimalni adsorpcioni kapacitet dobijen upotrebom Lengmirovog modela je 16,21 mg g⁻¹ na temperaturi od 25 °C. Najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima pokazao je Kanov izotermni model na temperaturama od 25 i 35 °C, a Jovanovičev model za adsorpciju As(V) jona na temperaturi od 45 °C. Zadovoljavajući stepen uklanjanja As(V) jona verovatno se može pripisati dobrim fizičkim

karakteristikama adsorbenta poput specifične površine, zapremine i prečnika mezopora [13]. Sintetisani hibridni adsorbent sadrži izbalansirane (sinergetičke) karakteristike getita i α -MnO₂.

Tabela 1. Parametri adsorpcionih izoterma
Table 1. Adsorption Isotherm Parameters

Adsorpciona izoterma	Nelinearni metod		
	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir	$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e}$		
q_m (mg g ⁻¹)	16,21	10,58	9,55
b (dm ³ mol ⁻¹)	1132488	263648	137816
R^2	0,9942	0,9940	0,9884
Jovanovich	$q_e = q_m(1 - \exp(-K_j C_e))$		
q_m (mg g ⁻¹)	16,03	14,22	12,25
K_j (dm ³ g ⁻¹)	21,35	1,85	0,94
R^2	0,9792	0,9815	0,9928
Khan	$q_e = \frac{q_m b_k C_e}{(1 + b_k C_e)^{a_k}}$		
q_m (mg g ⁻¹)	15,47	13,45	12,74
a_k	0,98	0,96	0,95
b_k	51,32	3,57	1,42
R^2	0,9950	0,9941	0,9847

Dobijene negativne vrednosti za ΔG^0 (tabela 2.), ukazuju da je adsorpcija As(V) jona na modifikovanom otpadnom PET-u spontan proces. Uočava se povećavanje vrednosti ΔG^0 sa porastom temperature, što znači da je proces spontaniji i efikasniji na nižoj temperaturi. Negativne vrednosti entropije (ΔS^0) ukazuju da proces adsorpcije uključuje asocijativne mehanizme. Tokom adsorpcije dolazi do formiranja aktiviranog kompleksa između adsorbata i adsorbenta [11]. Takođe, pokazuje da se tokom procesa dešavaju značajne promene na unutrašnjoj strukturi adsorbenta. Negativna vrednost entalpije (ΔH^0) ukazuje da je adsorpcija egzoterman proces tj. da je efikasnija na nižim temperaturama.

Tabela 2. Termodinamički parametri za adsorpciju As(V)
Table 2. Thermodynamic Parameters for Adsorption of As(V)

Temperatura (K)	Termodinamički parametri			
	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
298,15	-44,51 ± 0,23	-83,37 ± 1,53	-131,33 ± 5,32	0,961
308,15	-42,27 ± 0,22			
318,15	-41,92 ± 0,29			

Poređenjem maksimalnih adsorpcionih kapaciteta dobijenih na osnovu Lengmirovog modela sa literaturnim podacima za adsorbente koji su modifikovani različitim oblicima gvožđa (tabela 3.) uočava se da PET modifikovan sa hibridnim materijalom getit/ α -MnO₂ ima zadovoljavajuće adsorpcione karakteristike u odnosu na druge slične adsorbente.

Tabela 3. Uporedni pregled maksimalnih adsorpcionih kapaciteta za različite adsorbente sa gvožđem za As(V)

Table 2. Comparative Review of Maximum Adsorption Capacities for Different Adsorbents Using Iron Ions of As(V)

Adsorbent	Kapacitet As(III)/As(V) (mg g ⁻¹)	Opseg koncentracija (mg dm ⁻³)	Ref.
Gvožđe–ugljenik kompozit	-/10,8	10-150	[14]
Magnetitom-dopinirana aktivirana ugljenična vlakna	-/4,18	0,1	[15]
Fe-izmenjen prirodni zeolit	-/3,3	0,511	[16]
Grafen oksid/gvožđe-hidroksid kompozit	-/23,78	51,14	[17]
Magnetitom ukrašene MWCNTs	39,08/53,15	400	[18]
Fe(III)-modifikovani montmorilonit	2,17/3,07	6	[19]
Al ₂ O ₃ /Fe(OH) ₃	-/36,7	7,49-29,96	[20]
Glinica obložena gvožđe hidroksidom	-/36,4	7,49-134	[20]
Celuloza (zrna) sa gvožđe hidroksidom	-/33,2	74,9-7490	[21]
Gvožđe(III) oksid nanešen na etilendiaminom funkcionalizovane MWCNTs	-/24,69	0,05-4	[11]

4 Zaključak

Dobijeni maksimalni adsorpcioni kapacitet prema Lengmirovom modelu od 16,21 mg g⁻¹ ukazuje da se primenjena metoda modifikacije PET-a sa hibridnim materijalom getit/ α -MnO₂ može koristiti za sintezu novog adsorbenta za uklanjanje As(V) jona iz vodenih rastvora. Eksperimenti adsorpcije pokazali su najbolje slaganje rezultata sa Jovanovičevim modelom adsorpcione izoterme na 45 °C, a sa Kanovim modelom na 25 °C i 35 °C. Dobijene vrednosti termodinamičkih parametara ukazuju da je adsorpcija jona As(V) na PET-u sa getitom/ α -MnO₂ spontan i egzoterman proces, a javlja se kao posledica i fisisorpcionih i hemisorpcionih procesa. Egzotermnost procesa ukazuje na mogućnost uklanjanja jona As(V) iz vode na nižim temperaturama bez prethodnog utroška energije na zagrevanje sistema.

Istraživanje u radu ukazuju na mogućnost primene otpadnog PET-a, materijala koji sve više opterećuje životnu sredinu za proizvodnju novog adsorbenta koji će doprineti očuvanju životne sredine. Funkcionalizovani materijal baziran na otpadnom PET-u može se koristiti za uklanjanje As(V) jona iz voda za piće i industrijskih otpadnih voda, kao i za prekoncentrisanje As(V) jona u analitičkoj hemiji i zaštiti životne sredine. Dalji pravci istraživanja biće usmerni su na razvoj novih metoda modifikacije otpadnog PET-a u cilju povećanja adsorpcionih karakteristika, kao i karakterizaciji dobijenih adsorbenata i definisanje optimalnih parametara procesa.

Zahvalnica

Istraživanja u ovom radu izvršena su u okviru aktivnosti na projektu TR 34009 i OI 172057 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

5 Literatura

- [1] Chappell, W.R., C.O. Abernathy, R.L. Calderon, D.J. Thomas, Arsenic Exposure and Health Effects V. Amsterdam: Elsevier, 117–134, (2002).
- [2] Mason, B. Principles of Geochemistry, 2nd. New York: McGraw-Hill, (1966).
- [3] Mason, B. & Berry, L.G. Elements of Mineralogy. New York: Freeman, (1978).
- [4] Yoshida, T., H. Yamauchi, G.F. Sun, Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review. Toxicology & Applied Pharmacology, 198(3) 243,2004).
- [5] USEPA, Controlling Disinfection by-products and microbial contaminants in drinking water, Office of Research and development, EPA/600/R-01/110, Washington, DC, USA, 2001.

- [6] WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition, Vol. 1, Incorporated the first and second addenda, Recommendations (available at: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html, accessed: May, 2010).
- [7] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list SRJ, 42/98.
- [8] Choong, T. S.Y., T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L. Gregory Koay, I. Azni, Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination* (217) 139–166, (2007).
- [9] Benjamin, M.M., R.S. Sletten, R.P. Bailey, T. Bennett, Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand, *Water Res.* 30 (11) 2609–2620, (1996).
- [10] Dambies, L., T. Vincent, E. Guibal, Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performance, *Water Res.* (36) 3699–3710, (2002).
- [11] Veličković, Z., G.D. Vuković, A.D. Marinković, M.-S. Moldovan, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, M.Đ. Ristić, Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylene- diamine functionalized multiwall carbon nanotubes, *Chem Eng J* 181–182 174–181, (2012).
- [12] Milonjić, S. K., A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (12) 1363–1367, (2007).
- [13] Karanac, M., J. Rusmirović, Z. Veličković, M. Đolić, A. Marinković, V. Pavićević, „Primena otpadnog PET-a za uklanjanje arsena“, Konferencija „Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad“, 05-07. april, Pirot, Srbija, pp. 252-256, I ISBN 978-86-82931-80-5, (2017).
- [14] Jang, M., W.F. Chen, F.S. Cannon, Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal, *Environ. Sci. Technol.* (42) 3369–3374, (2008).
- [15] Zhang, S., X. Li, J.P. Chen, Preparation and evaluation of a magnetite-doped activated carbon fiber for enhanced arsenic removal, *Carbon* (48) 60–67, (2010).
- [16] Li, Z., J.S. Jeanc, W.T. Jiangc, P.H. Changc, C.J. Chenc, L. Liao, Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite, *J. Hazard. Mater.* (187) 318–323, (2011).
- [17] Zhang, K., V. Dwivedi, C. Chi, J. Wu, Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water, *J. Haz. Mat.* (182) 162–168, (2010).
- [18] Mishra, K., S. Ramaprabhu, Magnetite Decorated Multiwalled Carbon Nanotube Based Supercapacitor for Arsenic Removal and Desalination of Seawater, *J. Phys. Chem. C* 114 2583–2590, (2010).
- [19] Luengo, C., V. Puccia, M. Avena, Arsenate adsorption and desorption kinetics on a Fe(III)- modified montmorillonite, *J. Haz. Mat.* (186) 1713–1719, (2011).
- [20] Hlavay, J., K. Polyak, Determination of surface properties of iron hydroxide coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water, *J. Colloid Interface Sci.* (284) 71–77, (2005).
- [21] Guo, X., F. Chen, Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater, *Environ. Sci. Technol.* (39) 6808–6818, (2005).