

Dinamika adsorpcije olovo(II) i bakar(II) jona na glinama

Istraživanje je izvedeno sa ciljem proučavanja adsorpcije olovo(II) i bakar(II) jona na kaolinitskoj i smektitnoj glini uzorkovanim u Bogovini i Rudovcima. Rendgenskom difrakcionom analizom potvrđeno je da je glina uzorkovana u Bogovini smektitnog tipa, a glina uzorkovana u Rudovcima kaolinitskog tipa. Ispitivanjem adsorpcije olovo(II) i bakar(II) jona dobijeno je optimalno kontaktno vreme, koje za oba jona iznosi 10 minuta kod obe gline. Smektitna glina se pokazala kao efikasniji adsorbent, pri čemu se olovo zbog manjeg hidratacionog radijusa bolje uklanja u odnosu na bakar.

Uvod

Specifična struktura glinenih minerala omogućava vezivanje velikog broja polutanata, samim tim i široku primenu glinenih materijala u procesu adsorpcije. Dosadašnja istraživanja (npr. Kumrić *et al.* 2013; Nenadović *et al.* 2015) pokazala su da gline zbog razlike u mineralnom sastavu i prisutnosti velikog broja primesa pokazuju različite efekte u prečišćavanju kontaminiranih voda.

Glineni minerali sačinjeni su od tetraedarskih i oktaedarskih slojeva koji naležu paralelno jedan na drugi, što ovim mineralima daje slojevitost (slika 1). Silikatni tetraedri sačinjeni su od atoma kiseonika smeštenih u uglovima pravilnog tetraedra i atoma silicijuma u centru. Tako izgrađen tetraedar sa susednim deli određen broj atoma kiseonika, gradeći tetraedarski sloj. Oktaedarski

silikatni sloj izgrađen je od oktaedara u kojima su atomi aluminijuma ili magnezijuma koordinisani sa šest atoma kiseonika. Slojevi se međusobno drže Van der Valsovim silama, čime se objašnjava veoma mala tvrdoća ovih minerala i njihova laka cepljivost. Odnos tetraedarskih i oktaedarskih slojeva karakteristika je određenog glinenog minerala. Konkretno, u slučaju kaolinita odnos tetraedarskog i oktaedarskog sloja iznosi 1:1, a u slučaju smektita taj odnos je 2:1 (Bedford 2013; slika 1).

Ranija istraživanja, bazirana na ispitivanju uslova adsorpcije na ovim glinama, ukazala su na mogućnost njihove primene u procesu otklanjanja teških metala. Uspešnost adsorpcije pripisivana je strukturama glinenih minerala, kao i njihovom ponašanju u kontaktu sa vodenim rastvorom (Kumrić *et al.* 2013; Nenadović *et al.* 2015).

Kao posledica velike pristupačnosti glina i odgovarajuće strukture, postoje različite mogućnosti njihove primene. U ovom istraživanju ispitana je dinamika i efikasnost adsorpcije olovo(II) i bakar(II) jona iz vodenih rastvora primenom različitih tipova glina sa područja Bogovine i Rudovaca.

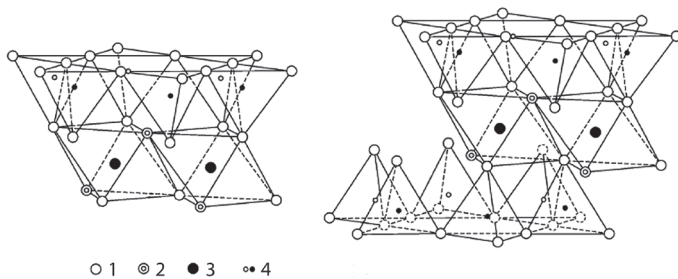
Materijal i metode

Reprezentativni uzorci glina dobijeni su metodom četvrtanja, nakon čega su sušeni na 110°C 24 sata, a potom sprášeni u avanu (Kumrić *et al.* 2013). Mineralni sastav glina određen je difraktometrom za prah PHILIPS PW 1710. Dobijeni intenziteti pikova na difraktogramu su poređeni

Snežana Karanović (1998), Beograd, Glasinačka 11, učenica 2. razreda Farmaceutsko-fizioterapeutske škole

Miloš Vratarić (1996), Obrenovac, Breštanska 51, učenik 4. razreda Poljoprivredno-hemijske škole

MENTOR: Nikola Kljajić, student master studija na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu



Slika 1. Strukture kaolinita (levo) i smektita (desno): 1 – kiseonik, 2 – hidroksidne grupe, 3 – aluminijum, gvožđe ili magnezijum, 4 – silicijum ili aluminijum (prema: Đukić 2015)

Figure 1. Structure of kaolinite (left) and smectite (right): 1 – oxygen, 2 – hydroxide group, 3 – aluminum, iron or magnesium, 4 – silicon or aluminum (Đukić 2015)

sa PDF (Powder Diffraction File) standardima (ICDD – International Centre for Diffraction Data), na osnovu čega je izvršena identifikacija minerala prisutnih u uzorku.

Dinamika adsorpcije ispitana je korišćenjem 200 cm³ radnih rastvora jona teškog metala (Cu i Pb) početne koncentracije 20 mg/dm³, pripremljenih razblaživanjem osnovnih standardnih rastvora. Glina mase 0.52 g tretirana je radnim rastvorima na magnetnoj mešalici pri sobnoj temperaturi. Na početku eksperimenta alikvoti zapremine 20 cm³ uzimani su pri kontaktnim vremenima od 10, 20, 30, 40 i 60 minuta. Potom su, da bi se dobila potpunija slika o adsorpciji pre zasićenja, u prvih 10 minuta procesa alikvoti uzimani na svaka dva minuta. Uzeti alikvoti su profiltrirani kroz filter papir. Koncentracija Pb(II) i Cu(II) jona u filtratima je određena metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije.

Udeo otklonjenog sadržaja metala tokom adsorpcije izračunat je pomoću sledeće formule:

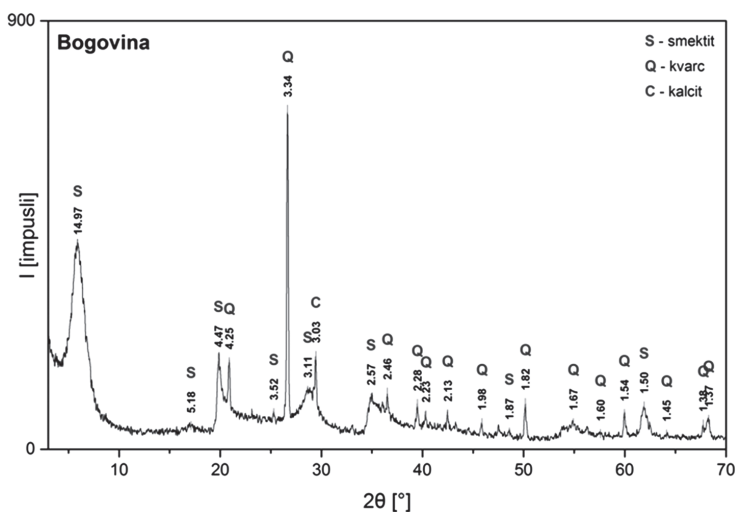
$$E = \frac{(C_i - C_f)}{C_i}$$

gde je E – efikasnost adsorpcije, procenat jona teškog metala koji je otklonjen iz rastvora, C_i – inicijalna koncentracija jona teškog metala u radnom rastvoru, a C_f – koncentracija jona teškog metala u rastvoru nakon procesa uklanjanja glinom.

Rezultati i diskusija

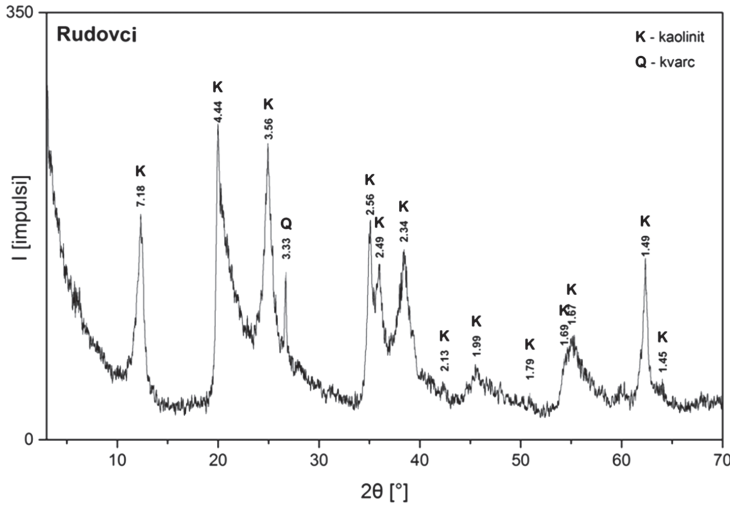
Karakterizacija glina

Karakterizacija glina izvršena je poređenjem podataka dobijenih metodom rendgenske difrakcije sa bazom podataka (Nenadović *et al.* 2015). U uzorku gline sa područja Bogovina identifikovano je da su prisutne tri mineralne faze: smektit, kvarc i kalцит (slika 2). Kvarc i smektit su minerali koji preovlađuju u uzorku,



Slika 2. Difraktogram glina sa područja Bogovina

Figure 2. Diffractogram of clay from the area of Bogovina



Slika 3. Difraktogram gline sa područja Rudovaca

Figure 3. Diffractogram of clay from the area of Rudovci

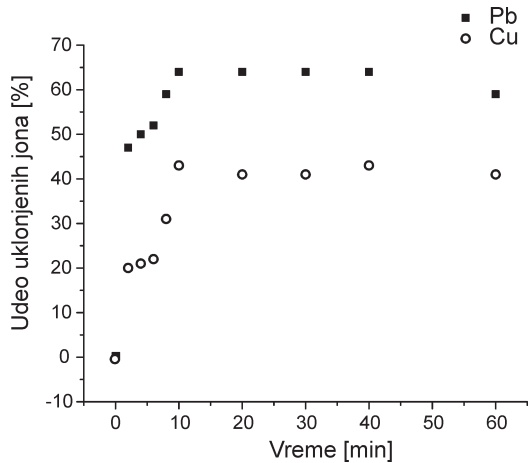
dok se calcit nalazi u tragovima. Uski i jasno definisani pikovi pripadaju kvarcu, što ukazuje na to da ovaj mineral ima visok stepen strukturne uređenosti u uzorkovanim glinama. Nešto širi pikovi smektita ukazuju na prisustvo organskih supstanci u uzorku. U glini sa područja Rudovaca identifikovana su dva minerala: kaolinit i kvarc (slika 3). U samom uzorku preovlađuje kaolinit sa širokim i slabo razdvojenim pikovima, što ukazuje na nizak stepen kristaliniteta i najverovatnije prisustvo organske materije. Kvarc se odlikuje uskim pikovima visokog intenziteta, što ukazuje na dobru strukturnu uređenost ovog minerala.

Uticaj promene vremena kontakta na proces otklanjanja

Dinamika ukljanjanja ispitivanih jona metala iz vodenih rastvora sastoji se iz dve faze. U prvoj fazi adsorpcije, koja traje 10 minuta, dolazi do intenzivnijeg ukljanjanja Pb(II) i Cu(II) jona. U fazi adsorpcione ravnoteže, koja sledi, dalje produžavanje kontaktnog vremena ne povećava efikasnost ukljanjanja ispitivanih jona. Na početku tretmana, koncentracije Pb(II) i Cu(II) jona u rastvoru su visoke, dok je na površini ispitivanih glina veliki broj aktivnih centara slobodan. Usled toga, otklanjanje jona teških metala je najintenzivnije u ovom periodu. Vremenom dolazi do smanjenja koncentracije Pb(II) i Cu(II) jona, pa brzina adsorpcionog procesa, koja zavisi od brzine difuzije jona kroz rastvor i pora adsorbe-

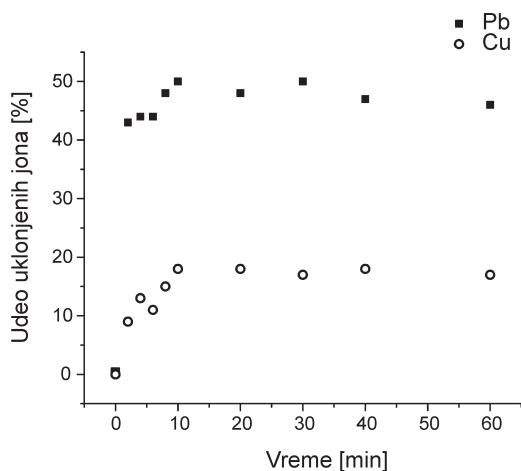
nata, opada. Takođe dolazi i do zasićenja aktivnih centara na površini adsorbenata, što smanjuje mogućnost vezivanja metalnih jona, a samim tim i ukupnu brzinu procesa (Mitić 2013).

Pri kontaktnom vremenu od 10 minuta Pb(II) i Cu(II) joni iz vodenih rastvora uklanjaju se sa efikasnošću od 64%, odnosno 42% tretmanom smektitnom glinom (slika 4). Efikasnost tretmana kaolinitom glinom iznosi 49% za Pb(II), odnosno 18% za Cu(II) jon (slika 5).



Slika 4. Efikasnost ukljanjanja jona bakra i olova smektitnom glinom

Figure 4. Efficiency of adsorption of copper and lead with smectite clays



Slika 5. Efikasnost uklanjanja jona bakra i olova kaolinitiskom glinom

Figure 5. Efficiency of adsorption of copper and lead with kaolinite clays

U prvih deset minuta adsorpcije efikasnije je uklonjen Pb(II) u odnosu na Cu(II) jon (tabela 1). Kako je jonski radijus Pb(II) jona veći od jonskog radijusa Cu(II) jona, a njihove valentnosti su jednake, gustina električnog naelektrisanja kod Pb(II) jona je manja. Stoga joni olova privlače manji broj dipola vode na svoju površinu i obrazuju manji hidratacioni radijus od hidratacionog radijusa Cu(II) jona, a sa smanjenjem hidratacionog omotača povećava se sposobnost gline da adsorbuje te jone (Jakovljević i Pantović 1991).

Tabela 1. Adsorpcioni kapacitet smektitne i kaolinitiske gline

Teški metal	Kapacitet smektitne gline (mg/g)	Kapacitet kaolinitiske gline (mg/g)
Olovo(II) jon	4.94	3.27
Bakar(II) jon	3.81	1.38

Bolja adsorpcija na smektitnoj glini uslovljena je njenom strukturom. Smektiti poseduju veliki kapacitet katjonske izmene (60–150 mmol M⁺/100 g – Mitić 2013) i adsorpcije, kao i sposobnost bubrenja. Usled ugradnje Al³⁺ jona na

mesto Si⁴⁺ jona tokom mineralogeneze (proces izomorfne supstitucije), rešetka postaje negativno naelektrisana, pa dolazi do ugradnje kationa da bi se održala stabilnost. Moguća je i zamena OH⁻ jona drugim jonima, usled čega dolazi do pojave permanentnog negativnog naelektrisanja na česticama smektita i adsorpcije po površini (Mitić 2013). Uprkos sličnim strukturalama, kaolinit, usled konstantnog rastojanja među slojevima u kristalu i niskog kapaciteta katjonske izmene (3-15 mmol M⁺/100 g – Nenadović *et al.* 2015), ima manji adsorpcioni kapacitet od smektita (slika 5). Konstantno rastojanje među susednim slojevima kaolinita onemogućava širenje kristalne rešetke pod uticajem vode, time i ulazak hidratiranih jona u pore. Adsorpcija jona stoga se odvija samo po površini kristala (Nenadović *et al.* 2015).

Zaključak

Rezultati istraživanja adsorpcije olovo(II) i bakar(II) jona na smektitnoj glini iz Bogovine i kaolinitskoj glini iz Rudovaca pokazali su da se najveća efikasnost adsorpcije dostiže u prvih deset minuta, nakon čega dolazi do značajnog usporjenja u uklanjanju ovih jona iz rastvora. Takođe, utvrđeno je da smektitna gлина ima veći adsorpcioni kapacitet u odnosu na kaolinitisku glinu i da je u oba slučaja olovni jon adsorbovan u većoj meri.

U daljim istraživanjima bi trebalo uzeti u obzir veći broj elemenata koji bi u povećanim koncentracijama predstavljali zagađivače koje treba tretirati sa glinama različite granulacije ili u rastvorima različite pH vrednosti. Takođe, kako je u ovom radu adsorpcija glinama testirana na modelu, bilo bi zanimljivo ispitivanja uraditi na realnom uzorku.

Zahvalnost. Veliku zahvalnost dugujemo Predragu Vuliću, profesoru na Rudarsko-geološkom fakultetu na pomoći oko rendgenske difraktometrije uzoraka, kao i Anđelki Đukić, Snežani Nenadović i Miljani Mirković (Institut za nuklearne nauke „Vinča”) na pomoći u obradi rezultata i njihovoj interpretaciji. Želimo da se zahvalimo i Ljubici Perić i Nini Jevtić, rukovodiocima programa hemije, na pomoći pri radu sa atomskim apsorpcionim spektrofotometrom, kao

i saradnicima na programu geonauka Milenku Trijiću, Dejanu Grujuću i Snežani Savić na pomoći u laboratorijskom radu. Iskreno se zahvaljujemo našem mentoru, Nikoli Kljajiću, na nesebičnoj pomoći, sugestijama, strpljenju i podršci.

Literatura

Bedford B. 2013. *Clays in the removal of heavy metals*. London: University College London

Đukić A. B. 2015. Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glinatan. Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Studentski trg, Braće Jugovića 12/16, 11000 Beograd

Jakovljević M., Pantović M. 1991. *Hemija zemljišta i voda*. Beograd: Naučna knjiga

Kumrić K. R., Đukić A. B., Trtić-Petrović T. M., Vukelić N. S., Stojanović Z., Grbović Novaković J. D., Matović Lj. 2013. Simultaneous Removal of Divalent Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Raw and Mechanochemically Treated Interstratified Montmorillonite/Kaolinite Clay. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **52** (23): 7930.

Mitić A. 2013. Priprema sorbenata na bazi montmorionita za uklanjanje neorganskih i organskih polutanata iz vode. Master rad, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet (Departman za hemiju), Višegradska 33, 18000 Niš.

Nenadović S., Kljajević Lj., Nenadović M., Mirković M., Marković S., Rakočević Z. 2015. Mechanochemical treatment and structural properties of lead adsorption on kaolinite. *Environmental Earth Sciences*, **73**: 7669.

Snežana Karanović and Miloš Vratarić

Dynamics of Adsorption of Lead(II) and Copper(II)-ions in Clays

The research was performed in order to examine the dynamics of adsorption of lead(II) and copper(II)-ions in clays. Clays which were used in this study were sampled from the area of Bogovina and Rudovci (Serbia). The methods of this research included: sampling and adsorbent preparation, characterization of sampled adsorbents using diffractometer for powder, preparation of solutions of Pb(II) and Cu(II)-ions and study of adsorption dynamics. The study of adsorption dynamics included the treatment of clay on the magnetic stirrer by working solutions of Pb(II) and Cu(II)-ions and taking aliquots, volume 20 cm³, at contact times of 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40 and 60 minutes. After that, the concentration of ions in the filters was determined by atomic absorption spectrophotometry. It was shown by the diffractograms of sampled clays that the clay sampled in Bogovina is of the smectite type and that the clay sampled in Rudovci is of the kaolinite type. Through the examination of the dynamics of the adsorption of Pb(II) and Cu(II)-ions it was obtained that the optimum contact time is ten minutes for both clays, and after that the absorption equilibrium is established. In the first ten minutes the maximum removal of the tested metal is achieved. Pb(II)-ions, which have a smaller hydration radius in comparison to copper(II)-ions, are better removed from the solution. The results also showed that the smectite clay is a more effective adsorbent with a high adsorption capacity. This is a consequence of the structure of the smectite, which unlike kaolinite has the possibility of implantation of ions in the interlayer. Future research projects should be focused on the influence of pH and concentration of heavy metals on the adsorption process, determining what would result in optimal conditions of adsorption for tested clays. 