Miona Tomić i Hana Čižik

Analiza titelskog lesa i ispitivanje njegovih sorpcionih svojstava jonima teških metala Pb²⁺ i Cd²⁺

Uzorak stene sa Titelskog brega je podvrgnut silikatnoj analizi. Na uzorku je praćena zavisnost sorpcije jona olova i kadmijuma od vremena sorpcije i pH vrednosti. Rezultati silikatne analize pokazuju da stena sa Titelskog brega sadrži: 58% SiO₂, 14% Al₂O₃, TiO₂ i P₂O₅, 5% gvožđa, 0.06% MnO, 5.4% CaO, 1.6% Na₂O, 1.9% K₂O i 1.2% H₂O. Nakon 90 minuta od početka sorpcije, les je adsorbovao 52% jona olova i 95% jona kadmijuma iz njihovih rastvora, a 65% jona olova i 54% jona kadmijuma iz rastvora u kome je bilo jona oba metala (pH vrednost nije merena). Efikasnost sorpcije je ispitivana na pH vrednostima 3.0, 4.0 i 5.0. Za jone olova sorpcija se pokazala najefikasnijom na pH 4 (84%), a za jone kadmijuma na pH 5 (54%), zavisno od kontaktnog vremena. Sorpcija jona olova iz zajedničkog rastvora bila je najefikasnija na pH 4 (91%), a za jone kadmijuma na pH 5 (91%). Titelski les se pokazao kao bolji sorbent kadmijuma iz vodenog rastvora, dok je na optimalnoj pH vrednosti efikasnija sorpcija jona olova.

Uvod

Olovo i kadmijum su hemijski elementi okarakterisani velikim kancerogenim dejstvom. Osim toga što su kancerogeni, olovo negativno utiče i na nervni i reproduktivni sistem čoveka, kao i na bubrege, dok dugotrajna izloženost kadmijumu štetno utiče na bubrege, jetru, kosti i krv (Sheng et al. 2004). Oba metala se koriste u raznim granama industrije, kao što je metalo-

prerađivačka industrija, proizvodnja boja, keramike, celuloze i papira, municije, baterija (Argun *et al.* 2007). Otpadne vode ovih industrija često sadrže povećane količine ova dva metala. Zbog velike postojanosti u životnom okruženju, ovi metali mogu iz otpadnih voda da zagade pijaću vodu, kao i u vodu korišćenu za navodnjavanje, preko kojih dospevaju u žive organizme, gde se akumuliraju i stvaraju neželjene efekte po zdravlje (Sari *et al.* 2007).

Za prečišćavanje otpadnih voda od teških metala koriste se razne tehnike, kao što je taloženje, jonoizmenjivanje, filtracija i adsorpcija jona. Korišćenje većine ovih tehnika ograničava njihova visoka cena, komplikovano izvođenje i nemogućnost korišćenja pri jako niskim koncentracijama metala. Prednost adsorpcije se ogleda u tome što je nezahtevna, jeftina i efikasna tehnika, zbog čega se sve češće koristi u procesima prečišćavanja otpadnih voda. Kao sorbent koristi se aktivni ugalj, zeolit, glina, piljevina. Korišćenje gline u ovim procesima uslovljeno je njenom sposobnošću vezivanja jona metala. Mehanizam adsorpcije zavisi od sastava i strukture gline. Joni teških metala mogu biti adsorbovani uspostavljanjem jon-dipol interakcija sa delovima minerala gline, kao i jonskom izmenom (Bhattacharyya i Gupta 2008). Na sam proces adsorpcije značajno utiče pH vrednost rastvora, jer upravo od pH vrednosti zavisi naelektrisanje površine gline i naelektrisanje jona.

Cilj ovog rada jeste utvrđivanje sastava stene sa Titelskog brega i ispitivanje efikasnosti sorpcije jona teških metala Pb²⁺ i Cd²⁺ ovom stenom u zavisnosti od vremena i pH vrednosti sredine.

Miona Tomić (2000), Leskovac, Janka Veselinovića 5, učenica 1. razreda Gimnazije Leskovac

Hana Čižik (2000), Kovačica, Janka Čmelika 101, učenica 2. razreda Gimnazije "Mihajlo Pupin" u Kovačici

MENTORI:

Jelena Gajić, student 1. godine Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Nikola Obradović, student 3. godine Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Materijal i metode

Analiza stene

Uzorak lesa je uzorkovan na dva mesta na Titelskom bregu. Oba uzorka su mehanički zdrobljena, pomešana u odnosu 1:1 i nakon toga prosejana kroz sito veličine otvora 0.063 mm. Za kvalitativnu i kvantitativnu analizu stene korišćen je prethodno pripremljen i prosejan uzorak sušen dva sata na 120°C. Rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom (EDXRF-om) analizirane su tri probe ovako pripremljenog lesa. Kvantitativna analiza stene je rađena standardnom metodom za analizu silikatnih stena (Kolthoff i Sandell 1951: Milovanović *et al.* 1980).

Razlaganje silikata. U platinski lončić je odmereno 0.5000 g uzorka gline i 4.5000 g smeše natijum-karbonata (Alkaloid Skoplje) i kalijum-karbonata (Centrohem) (u masenom odnosu 1:1). Smeša je homogenizovana i žarena do potpunog stapanja silikata (do crvenog usijanja lončića).

Određivanje silicijuma. Kolač formiran na dnu lončića je prenesen u porcelansku šolju ispiranjem lončića dejonizovanom vodom i razblaženom hlorovodoničnom kiselinom (1:100). Lončić je stavljen u istu porcelansku šolju i zagrevan uz povremeno dodavanje 20 mL koncentrovane hlorovodonične kiseline (Centrohem), radi potpunog rastvaranja kolača. Lončić je ispran iznad porcelanske šolje malom porcijom dejonizovane vode. Rastvor u šolji je uparen do suva, a suvi ostatak je dodatno sušen u sušnici na 110°C. Posle sušenja, ostatak u šolji je pokvašen koncentrovanom hlorovodoničnom kiselinom (Centrohem) i rastvoren u 100 mL dejonizovane vode uz mešanje i zagrevanje. Topla smeša je filtrirana i talog silicijumove kiseline je ispiran razblaženom hlorovodoničnom kiselinom (1:100) i dejonizovanom vodom. Postupak taloženja i ceđenja silicijumove kiseline je ponovljen sa filtratom. Oba taloga su prenesena u izmeren platinski lončić (m_L) i žarena do postizanja konstantne mase (m_1) . U lončić je dodato 1.0 mL koncentrovane sumporne i 3.0 mL koncentrovane fluorovodonične kiseline (Merck). Smeša je zagrevana do suva i žarena do postizanja konstantne mase (m_2) . Masa silicijum dioksida je izračunata iz razlike mase lončića sa silicijum dioksidom i mase lončića posle tretiranja silicijum dioksida fluorovodoničnom kiselinom:

$$m(SiO_2) = m_1 - m_2$$

Određivanje sume oksida. Suma oksida (R₂O₃) predstavlja zbir masa oksida aluminijuma (Al₂O₃), gvožđa (Fe₂O₃), titana (TiO₂) i fosfora (P₂O₅). Određuje se iz filtrata, zaostalog posle ceđenja silicijumove kiseline, taloženjem određivanih elemenata u obliku hidratisanih oksida. U filtrat je dodavan razblaženi amonijak (1 : 1) uz zagrevanje. Izdvojen talog je filtriran, ispran 2% rastvorom amonijum hlorida (Zorka Šabac) i spran sa filter papira toplom razblaženom hlorovodoničnom kiselinom (1 : 1) u istu čašu u kojoj je taložen. Ponovljen je postupak taloženja i ceđenja hidratisanih oksida amonijakom. Talog je prenet u isti platinski lončić, koji je korišćen za određivanje silicijum dioksida i žaren do postizanja konstantne mase (m_3) . Masa sume oksida je izračunata iz razlike mase lončića sa oksidima i mase lončića:

$$m(R_2O_3) = m_3 - m_L$$

Određivanje ukupnog gvožđa. U lončić sa talogom je dodato 3.0000 g kalijum hidrogensulfata (Merck). Lončić je žaren dok se smeša nije stopila i nakon hlađenja zagrevan u razblaženoj hlorovodoničnoj kiselini (1 : 4) do rastvaranja stopljene smeše. Rastvor je prenet u normalan sud, koji je potom dopunjen do crte a gvožde određeno pomoću atomske apsorpcione spektrometrije (Thermo S-Series AA spectrometer).

Određivanje kalcijuma. Kalcijum je određen iz filtrata zaostalog posle ceđenja taloga sume oksida taloženjem u obliku kalcijum oksalata. U filtrat je dodato 5.0 mL koncentrovane hlorovodonične kiseline. Rastvor je zagrevan uz dodavanje 50 mL rastvora amonijum oksalata (Merck), u kome je bilo 3.0 g oksalata. Smeša je ostavljena da stoji sat vremena. Izdvojen talog je filtriran, ispran 0.1% rastvorom amonijum oksalata i nakon toga spran sa filter papira razblaženom hlorovodoničnom kiselinom (1 : 4) u čašu u kojoj je taložen oksalat. Ponovljen je postupak taloženja i filtriranja kalcijum oksalata. Talog je rastvoren u rablaženoj sumpornoj kiselini (1:8) i titrovan standardnim rastvorom kalijum-permanganata (Centrohem) koncentracije 0.0203 mol/dm³. Oksalatni jon reaguje sa permanganatnim jonom prema jednačini:

$$5CaC2O4 + 2KMnO4 + 8H2SO4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2MnSO4 + 5CaSO4 + K2SO4 + 10CO2 +$$

$$+ 8H2O$$

Na osnovu utrošene zapremine standardnog rastvora kalijum permanganata izračunata je masa kalcijum-oksida iz izraza:

$$m(CaO) = \frac{5}{2}c(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(CaO)$$

Određivanje natrijuma i kalijuma. U porcelansku šolju je odmereno 0.500 g uzorka stene, 0.5000 g amonijum-hlorida i 4.0000 g kalcijum karbonata. Smeša je homogenizovana, prekrivena i žarena do usijanja šolje. Ohlađena smeša je rastvorena u vodi i filtrirana. Filtrat je razblažen i analiziran plamenofotometrijski (Thermo S-Series AA spectrometer).

Određivanje mangana. U platinski lončić je odmereno 0.5000 g uzorka stene, dodato je 1.0 mL koncentrovane sumporne i 3.0 mL koncentrovane fluorovodonične kiseline. Smeša je zagrevana do suva. Još dva puta je u lončić dodato 2.0 mL sumporne kiseline i upareno do suva. Talog je rastvoren u razblaženoj sumpornoj kiselini (1:5) i filtriran. Filtrat je razblažen i analiziran atomskom apsorpcionom spektrometrijom.

Sorpcija jona olova i kadmijuma

U toku eksperimenta korišćen je Pb(NO₃)₂ (Hizip; p. a.) i Cd(CH₃COO)₂ (Zorka Šabac; p. a.). Uzorci Pb(NO₃)₂, Cd(CH₃COO)₂ i titelskog lesa sušeni su 90 min na 100°C.

Praćenje efikasnosti sorpcije tokom vremena. Pripremljena su po dva rastvora jona olova i kadmijuma početne koncentracije 200 ppm i po jedan rastvor ovih metala početne koncentracije 50 ppm. Pripremljen je i rastvor u kome je bilo i jona kadmijuma i jona olova ukupne koncentracije 50 ppm. U svaki od rastvora dodato je po 50.0 mg titelskog lesa. Pri konstantnom mešanju rastvora, uzimani su alikvoti od 3 mL na 2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80, 90 minuta, zatim su centrifugirani 5 minuta brzinom 6000 obrtaja u minuti. Aparatura korišćena za konstantno mešanje sastoji se od magnetne mešalice čiji je magnet stavljen u čaše od 200 mL u kojima se nalazi po 100 mL rastvora jona olova odnosno jona kad-

mijuma. Broj obrtaja je podešen na 300 u minuti. Nakon centrifugiranja filtrati su razblaženi i analizirani na atomskom apsorpcionom spektrofotometru (Thermo S-Series AA spectrometer).

Praćenje efikasnosti sorpcije u zavisnosti od pH vrednosti. Pripremljeno je šest rastvora jona olova i deset rastvora jona kadmijuma koncentracije 100 ppm. Podešavana je pH vrednost ovih rastvora i napravljena su po dva rastvora jona olova pH vrednosti 3.0, 4.0 i 5.0 i po dva rastvora jona kadmijuma pH vrednosti 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 i 7.0. Ispitivanje je rađeno na nižim pH vrednostima kako ne bi došlo do taloženja hidroksida. Pripremljeno je i šest rastvora u kojima je bilo i jona olova i jona kadmijuma ukupne koncentracije 100 ppm. U po dva rastvora podešena je pH vrednost 3.0, odnosno 4.0 i 5.0. U svaki od ovih rastvora dodato je po 25.0 mg titelskog lesa i nakon 10 min konstantnog mešanja korišćenjem iste aparature kao i u prvoj proceduri utvrđena je efikasnost sorpcije titelskim lesom.

Praćenje efikasnosti sorpcije na optimalnoj pH vrednosti tokom vremena. Pripremljena su tri rastvora jona olova i tri rastvora jona kadmijuma početne koncentracije 50 ppm. Rastvorima olova podešena je pH vrednost 4.0, a rastvorima kadmijuma pH 5.0. Ove pH vrednosti pokazale su se kao najpogodnije za najefikasniju sorpciju (tabela 3). U rastvore olova dodato je po 100.0 mg lesa, a kadmijuma po 50.0 mg. Uzimani su alikvoti ovih rastvora od 3 mL nakon 2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80, 90 min konstantnog mešanja. Alikvoti su na isti način kao i ranije centrifugirani, filtrati su razblaživani i snimljeni na atomskom apsorpcionom spektrofotometru.

Rezultati i diskusija

Kvalitativna analiza stene. EDXRF spektri tri rađene probe se preklapaju, što ukazuje na relativno identičan kvalitativni sastav proba. Na osnovu rezultata je zaključeno da je uzorak homogen i time pogodan za dalja ispitivanja.

Kvantitativna analiza stene. Rezultati silikatne analize uzorka stene sa Titelskog brega su prikazani u tabeli 1. Određivani elementi čine 88% mase uzorka. Magnezijum-oksid i oksidi neodređivanih elemenata, koji se u stenama nalaze u veoma malim količinama, čine ostalih 12% mase uzorka.

Tabela 1. Hemijski sastav uzorka		
Oksid	Maseni udeo (%)	
SiO ₂	58.22	
R_2O_3	19.28	
ukupno gvožđe	5.00	
MnO	0.06	
MgO	nije određivan	
CaO	5.38	
Na ₂ O	1.58	
K ₂ O	1.88	
$\mathrm{H_2O}^-$	1.23	
Ukupno	87.63	

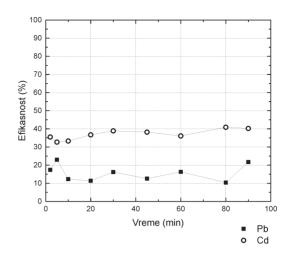
Efikasnost sorpcije. Efikasnosti sorpcije jona olova i kadmijuma iz rastvora pripremljenih više puta biće prikazane u vidu srednjih vrednosti radi veće preciznosti.

Praćenjem efikasnosti sorpcije ustanovljeno je da ona varira tokom vremena. Efikasnost sorpcije jona olova nakon prvog merenog kontaktnog vremena (2 min) iznosila je 17%, a efikasnost sorpcije jona kadmijuma 36% iz njihovih rastvora početne koncentracije 200 ppm pomoću 50.0 mg lesa. Nakon poslednjeg merenog kontaktnog vremena (90 min) efikasnost sorpcije jona olova iznosila je 22%, a jona kadmijuma 40% (slika 1). Ustanovljeno je da je efikasnija sorpcija jona kadmijuma.

Efikasnost sorpcije jona olova iz rastvora početne koncentracije 50 ppm pomoću 50.0 mg titelskog lesa nakon 2 min od početka procesa sorpcije iznosila je 34%, a jona kadmijuma 94%, dok je efikasnost sorpcije jona olova nakon 90 min od početka procesa sorpcije 52%, a jona kadmijuma 95% (slika 2). I pri ovako pripremljenom rastvoru ispostavilo se da je efikasnija sorpcija jona kadmijuma.

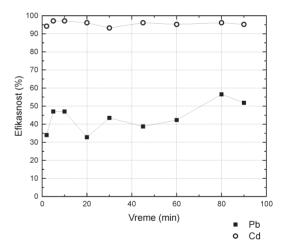
Efikasnost sorpcije jona olova iz rastvora u kome je bilo i olova i kadmijuma ukupne početne koncentracije 50 ppm pomoću 50 mg titelskog lesa iznosila je 62%, a jona kadmijuma 55% nakon 2 min od početka procesa sorpcije, a 65% jona olova i 54% jona kadmijuma nakon 90 min (slika 3). Ovde se sorpcija jona olova pokazala efikasnijom.

Varirana je pH vrednost kako bi se utvrdila najpogodnija za sorpciju jona olova i kadmijuma titelskim lesom. Iz rastvora početne koncen-



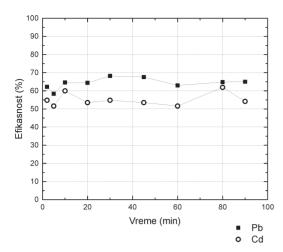
Slika 1. Efikasnost sorpcije jona olova i kadmijuma u zavisnosti od kontaktnog vremena sorbenta i jona iz njihovih odvojenih rastvora koncentracije 200 ppm

Figure 1. Sorption efficiency of lead and cadmium ions, depending on the contact time between sorbent and ions, from separated solutions with a concentration of 200 ppm



Slika 2. Efikasnost sorpcije jona olova i kadmijuma u zavisnoti od kontktnog vemena sorbenta i jona iz njihovih zasebnih rastvora koncentracija 50 ppm

Figure 2. Sorption efficiency of lead and cadmium ions, depending on contact time between sorbent and ions, from separated solutions with a concentration of 50 ppm



Slika 3. Efikasnost sorpcije jona olova i kadmijuma u zavisnosti od kontaktnog vremena iz njihovog zajedničkog rastvora koncentracije 50 ppm

Figure 3. Sorption efficiency of lead and cadmium ions, depending on contact time between sorbent and ions, from the same solution with a concentration of 50 ppm

tracije 100 ppm najefikasnija sorpcija jona olova jeste na pH 4 (25%), a jona kadmijuma na pH 7 (84%) pomoću 25.0 mg lesa (tabela 2).

Tabela 2. Efikasnost sorpcije jona olova i kadmijuma u zavisnosti od pH vrednosti

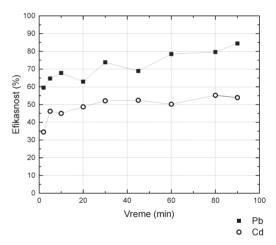
pH vrednost	Efikasnost sorpcije jona olova (%)	Efikasnost sorpcije jona kadmijuma (%)
3	11.3	73.8
4	24.8	68.9
5	21.1	78.5
6	_	79.6
7	_	84.4

Iz rastvora u kome je bilo i jona olova i jona kadmijuma ukupne početne koncentracije 100 ppm ponovo se pokazalo da je sorpcija jona olova, pomoću 25.0 mg titelskog lesa, najefikasnija na pH vrednosti 4, dok se sorpcija jona kadmijuma pokazala najefikasnijom na pH 5, pa je ona i korišćena u nastavku projekta (tabela 3).

Tabela 3. Efikasnost sorpcije jona olova i kadmijuma iz njihovog zajedničkog rastvora u zavisnosti od pH vrednosti

pH vrednost	Efikasnost sorpcije jona olova (%)	Efikasnost sorpcije jona kadmijuma (%)
3	10.5	83.2
4	91.2	61.3
5	18.4	91.0

Kako bi se ustanovilo da li je sorpcija efikasnija ukoliko se podesi i pH vrednost i prati se kroz vreme, napravljeni su rasvori olova na pH 4.0 i kadmijuma na pH 5.0 i sorpcija se pokazala najefikasnijom posle najdužeg merenog kontaktnog vremena (90 min), 84% za jone olova i 54% za jone kadmijuma (slika 4). Ovim je ustanovljeno da promena pH vrednosti pozitivnije utiče na sorpciju jona olova od sorpcije jona kadmijuma.



Slika 4. Efikasnost sorpcije jona olova na pH 4.0 i jona kadmijuma na pH 5.0 u zavisnosti od kontaktnog vremena sorbenta i jona

Figure 4. Sorption efficiency of lead ions on pH value 4.0 and cadmium ions on pH value 5.0, depending on contact time between sorbent and ions

Zaključak

Rezultati silikatne analize pokazuju da stena sa Titelskog brega sadrži: 58% SiO₂, 14% oksida Al₂O₃, TiO₂ i P₂O₅, 5.0% gvožđa, 0.06% MnO, 5.4% CaO, 1.6% Na₂O, 1.9% K₂O i 1.2% H₂O. Na osnovu dobijenih rezultata o sorpciji olova i kadmijuma može se zaključiti da se les može koristiti kao ekonomičan sorbent ova dva metala. Najefikasnija sorpcija jona olova iz vodenog rastvora iznosila je 57%, dok je najefikasnija sorpcija kadmijuma iznosila 96% (pH vrednost nije merena). Iz rastvora oba metala sorpcija olova sa iznosom od 65% se pokazala efikasnijom u odnosu na sorpciju kadmijuma, koja je iznosila 54%. Prilikom variranja pH vrednosti sredine, utvrđeno je da je optimalna pH vrednost za sorpciju olova 4, dok je optimalna pH za sorpciju kadmijuma 5. Na optimalnim pH vrednostima najefikasnija sorpcija olova iznosi 84%, a kadmijuma 54%. Upoređivanjem se dolazi do zaključka da je sorpcija jona kadmijuma efikasnija od sorpcije jona olova pri zanemarenoj pH vrednosti, dok je sorpcija jona olova efikasnija od sorpcije jona kadmijuma na optimalnoj pH vrednosti. Na osnovu podataka o sorpciji jona ova dva metala, može se pretpostaviti da titelski les adsorbuje i jone drugih teških metala.

Literatura

Argun M. E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of hazardous materials*, **141**: 77.

Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science*, **140**: 114.

Kolthoff I. M., Sandell E. B. 1951. *Anorganska kvantitativna analiza*. Zagreb: Školska knjiga

Milovanović G., Nikolić V., Pastor T., Pfendt L., Todorović M. 1980. *Praktikum – analiza prirodnog i tehničkog materijala*. Beograd: Stručni klub "Sima Lozanić" Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M. 2007. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of hazardous materials*, **149**: 283.

Sheng P. X., Ting Y. P., Chen J. P., Hong L. 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of colloid and interface science*, **275**: 131.

Miona Tomić and Hana Čižik

Analysis of Titel Hill Loess and Its Adsorption Abilities for Heavy Metal Ions Pb²⁺ and Cd²⁺

A sample of a rock from Titel hill was analyzed using silicate analysis. The aim was to follow the efficiency of the sorption ratio depending on time of sorption and pH value. Ion concentration of lead and cadmium before the start of sorption was determined and it was measured during the sorption process and after this process. Results of the silicate analysis show that the sample contains: 58% SiO₂, 14% Al₂O₃, TiO₂ and P₂O₅ oxides, 5.0% of iron, 0.06% MnO, 5.4% CaO, 1.6% Na₂O, 1.9% K₂O and 1.2% H₂O. Loess from Titel adsorbed 52% of lead ions and 95% of cadmium ions out of their solutions 90 minutes after the beginning of sorption, and 65% of lead ions and 54% of cadmium ions from the solution where ions from both metals were present (pH value was not measured). In terms of pH value measurement, the most efficient sorption of lead ions proved to be at pH 4 (91%), and the cadmium ions at pH 5 (91%). The Titel loess proved to be a better sorbent for cadmium ions from aqueous solution, while at an optimal pH value it sorbed lead ions more effectively.