

## **EFEKAT IMOBILISANIH TANKIH SLOJEVA PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE NA UKLANJANJE $Mn^{2+}$ IZ VODENIH SISTEMA BENTONITNIM KOMPOZITOM**

**Marjan Randelović, Milovan Purenović**

Prirodno-matematički fakultet, Srbija

U ovom radu je izvršena sinteza kompozitnog materijala na bazi bentonita, nanošenjem tankih prevlaka prirodne organske materije, i ispitana njegova efikasnost uklanjanja  $Mn^{2+}$  jona iz vodenih sistema. Organska materija je izolovana iz prirodnog treseta alkalnom ekstrakcijom i u tankom sloju nanešena na bentonit u vodenoj suspenziji, taloženjem u kiseloj sredini. Materijal je, nakon odvajanja od tečne faze i sušenja, termički tretiran na temperaturi od 400 °C u zaštitnoj atmosferi azota u vremenu od 60 min. Dobijeni adsorbens je potom korišćen za uklanjanje mangana iz vode u šaržnom sistemu, mešanjem 0,3 g materijala sa 50 ml modelnog rastvora, koji sadrži mangan u koncentracijama znatno većim od MDK, sa vremenom kontaktiranja faza od 30 min. Eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi (20 °C). Mangan je određivan ICP-OES metodom. Dobijeni rezultati su pokazali da je mangan uklonjen iz vode do nivoa ispod MDK, dok je stepen uklanjanja iznad 90%.

Ključne reči: Bentonit, kompozitni materijal, uklanjanje mangana.

### **UVOD**

Mangan je jedan od najzastupljenijih metala koji ulazi u sastav zemljine kore i često se nalazi zajedno sa gvoždem. Prisutan je u količini od oko 0,1 % i to u obliku silikata, karbonata, sulfata, oksida, borata, dok se u elementarnom stanju ne nalazi u životnoj sredini. Na zastupljenost mangana u prirodi utiče i antropogeni faktor, najčešće zahvaljujući rudarskim aktivnostima, kao i razlaganjem proizvoda koji sadrže mangan: čelici, đubriva, fungicidi, stočna hrana, bezolovni benzin itd [1]. Količina mangana koja dospeva u vodama zavisi od geohemijskog sastava sredine kroz koju voda protiče ili se nalazi, a u manjoj meri od sastva faune i od mogućih antropogenih faktora. Važna oksidaciona stanja u kojima se mangan javlja u prirodi su II, III i IV, što zajedno sa pH vrednošću i prisutnim anjonima određuje njegovu mobilnost, odnosno rastvorljivost u vodi.

Mangan je esencijalni element za ljude i životinje, jer ima važnu ulogu u metabolizmu kalcijuma i fosfora, kao i održavanju reproduktivnih funkcija organizma [2]. WHO (World Health Organization) je procenila srednju dnevnu potrebu za normalne fiziološke funkcije organizma od 3-5 mg, dok United States Food and Nutrition Board preporučuje dnevni unos od 1,8 mg za žene i 2,3 mg za muškarce [1]. Glavni put

unošenja je najčešće inhalacija i hrana, a rede voda za piće. Međutim, ukoliko se u vodi za piće mangan nalazi u visokoj koncentraciji, njeno svakodnevno konzumiranje može da dovede do ispoljavanja negativnih efekata na zdravlje ljudi, kao što je to slučaj i sa nedostatkom ovog esencijalnog elementa u organizmu. Iz tog razloga, po preporuci EU, granična vrednost za mangan iznosi  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^{-3}$ , a ista vrednost je propisana i našim Pravilnikom za pijaću vodu (Sl. List SRJ 42/98) [2]. Iako spada u red elemenata koji su najmanje toksični, znatno veće koncentracije od propisanih, u toku dugotrajnog izlaganja, mogu da dovedu do oštećenja respiratornog i centralnog nervnog sistema i promena na koži. Takođe, javljaju se i estetski problemi, jer izaziva obojenje i promenu ukusa vode, mrljanje veša i to počevši od koncentracije  $0,15 \text{ mg}/\text{dm}^{-3}$  [2].

Za uklanjanje magana u pripremi pitkih voda koriste se konvencijalni i savremeni postupci i tehnologije[1,3]. Konvencijalni postupci uključuju koagulaciono flokulacione procese, sedimentaciju ili flotaciju za uklanjanje flokula i filtraciju kroz peščane filtre. Od savremenih postupaka izdvajaju se jonska izmena, reversna osmoza, ultrafiltracija, elektrodijaliza, adsorpcija na specifičnim adsorbentima, oksidacija ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  itd.).

Veliki broj materijala je ispitivan u pogledu adsorpcionog kapaciteta u odnosu na teške metale, uključujući aktivni ugalj, aktivirana alumina, jonoizmenjivačke smole, ugljevi, zeoliti, glineni minerali i drugi alumosilikati, treset itd [3]. U ovom radu je izvršena sinteza materijala na bazi bentonita, nanošenjem tankih prevlaka prirodne organske materije, dobijene alkalnom ekstrakcije iz treseta. Zahvaljujući velikoj specifičnoj površini materijala i velikom broju aktivnih površinskih centara, materijal je ispoljio dobre adsorpcione karakteristike prema  $\text{Mn}^{2+}$  jonu i koloidnom  $\text{MnO}_2$  u vodenom rastvoru. Naime, stepen uklanjanja iz modelnih rastvora mangana koncentracija 0,2749, 0,461 i  $5 \text{ mg}/\text{dm}^{-3}$  iznosio je preko 90 %. Posebnim postupkom u toku sinteze, organska materija je čvrsto vezana za površinu gline, tako da materijal ne zagađuje sekundarno vodu prelaskom organske supstance [4,5,6].

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Materijal

#### 1. Karakterizacija bentonitne matrice

S obzirom da je kao matrica u sintezi materijala korišćena bentonitna glina, najpre je izvršena njena fizičko-hemijska karakterizacija. Kvalitativni i kvantitativni sastav uzorka bentonita osušenog na sobnoj temperaturi je određen ICP-OES metodom po sledećem postupku. Odmeren je 1 g uzorka i rastvoren u smeši HF/HCl, a potom je rastvor uparavan do suva nekoliko puta sa HCl da bi se otklonio HF. Ostatak je rastvoren u 100 ml dejonizovane vode i analiziran, pri čemu su kvalitativno detektovani sledeći elementi: Al, B, Ba, Bi, C, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, S (trag), Si, Ti, Zn. Rezultati kvantitativne analize su prikazani u Tabeli 1.

Tabela 1. Kvantitativni sastav bentonita nakon prevođenja 1g uzorka u rastvorno stanje i razblaživanja do 100 ml dejonizovanom vodom

Element	Koncentracija $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Sastav gline u %
Al	519,85	9.82 $\text{Al}_2\text{O}_3$
Mg	113,7	1.89 MgO
Fe	93,68	1.34 $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Ca	29,85	0.42 CaO
K	91,41	1.10 $\text{K}_2\text{O}$
Na	74,94	1.01 $\text{Na}_2\text{O}$
Mn	0,563	0.0073 MnO

Gubitak mase sušenjem na 105 °C iznosio je 7,36%, dok je gubitak žarenjem na 1000 °C bio 15,26 %. Katjonski izmenjivački kapacitet je određen metodom titracije sa metilen plavim i iznosi 54,75 meq/100g, dok je sepecifična površina, određena istom metodom, 470 m<sup>2</sup>/g.

## 2. Alkalna ekstrakcija treseta na vazduhu

- Odmereno je 25 g treseta osušenog na sobnoj temperaturi i dodat 1M rastvor HCl do pH 1-2. Suspenzija je mešana 1 h na magnetnoj mešalici.
- Supernatant je oddekanovan, a ostatku je dodat 1M NaOH do pH = 11.
- Sistem je ostavljen 24 h na sobnoj temperaturi, nakon čega je supernatant odvojen dekantovanjem i zakišeljjen sa 1:1 HCl do pH = 1.
- Suspenzija je ostavljena preko noći, a onda je centrifugiranjem odvojena čvrsta faza i isprana dejonizovanom vodom.
- Sušenje je obavljeno na sobnoj temperaturi.

## 3. Sinteza materijala nanošenjem tankih slojeva ekstrahovane organske materije na bentonit

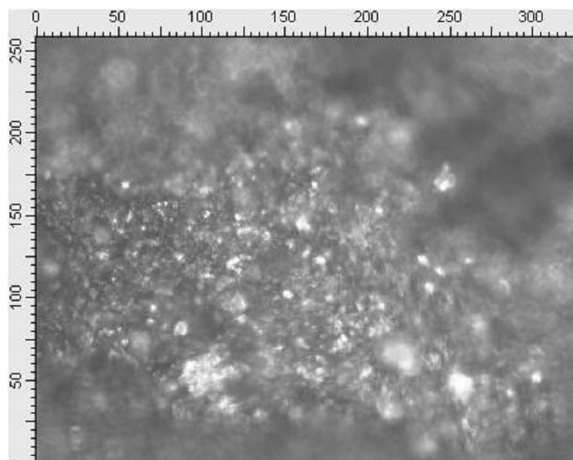
U čaši od 600 ml, napravljena je suspenzija 1,5 g organske materije u 150 ml 0,1 M KOH i mešana oko 30 min, a potom dodato 20 g bentonitne gline koja je nekoliko puta isprana dejonizovanom vodom. Suspenzija je mešana još 16 h, a nakon toga, uz energično mešanje, dodat je u kapima 1:1 rastvor HCl do pH = 2. Čaša je pokrivena aluminijumskom folijom i ostavljena na temperaturi od 70 °C u narednih 2 h. Nakon hlađenja do sobne temperature izvršeno je ceđenje i ispiranje čvrste faze, koja je kasnije osušena i termički tretirana u zaštitnoj atmosferi azota na 400 °C u toku 1 h. Dobijeni materijal je odložen u plastičnoj kutiji sa zatvaračem, koji dobro dihtuje, za dalja ispitivanja.

## 4. Karakterizacija materijala FTIR mikroskopom

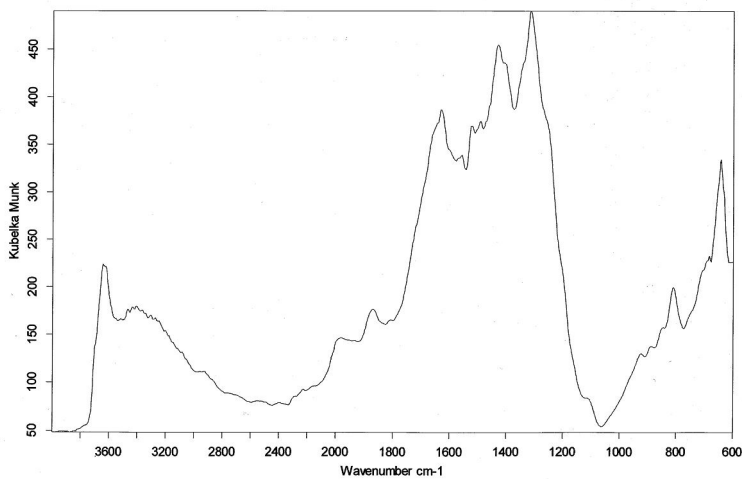
Na Slici 1 je prikazan FTIR spektar površine materijala (600-4000 cm<sup>-1</sup>), a takođe, na Slici 2 je data i fotografija same površine sa koje je spektar snimljen pomoću ATR-

FTIR spektrometra Bruker Tensor-27 sa FTIR Bruker Hyperion-1000/2000 mikroskopskim dodatkom.

Karakteristične vibracije pojedinih funkcionalnih grupa na površini materijala su date u Tabeli 2 [6].



Slika1. Površina materijala snimljena FTIR mikroskopom



Slika 2. FTIR spektar površine materijala

Tabela 2. Pozicija i asignacija vibracionih traka na FTIR spektru površine kompozita

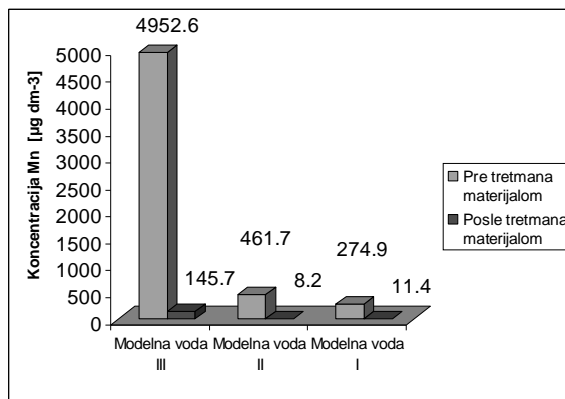
Položaj (cm <sup>-1</sup> )	Asignacija	Položaj (cm <sup>-1</sup> )	Asignacija
3620, 915	Valenciona i deformaciona vibracija Al-Al-OH	1100	C-O vibracije
3430, 1635	OH vibracije i vibracije molekula vode adsorbovanih na površini	1534	C=C vibracija aromatičnog prstena
2950-2920	Valencione vibracije metilenske grupe	792	C-H deformaciona vibracija na aromatičnom prstenu
1630-1760	Karboksilne grupe	624	Kuplovane Al-O i Si-O van ravni

### **Eksperimentalni postupak uklanjanja Mn<sup>2+</sup> iz modelne vode**

Modelna voda je pripremljena rastvaranjem soli MnCl<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O u dejonizovanoj vodi, tako da se dobiju sledeće koncentracije mangana: 0,2749; 0,4617 i 5 mgdm<sup>-3</sup>. Po 50 ml od svakog rastvora je tretirano sa 0,3 g materijala u vremenskom periodu od 30 min, uz povremeno mešanje. Nakon toga, izvršeno je razdvajanje tečne faze ceđenjem kroz filte papir (plava traka), a zatim je određena pH vrednost i koncentracija mangana ICP-OES metodom ICP-OES na aparatu Spectrometar iCAP 6000, Thermo Electron Corporation. Rezultati su dati u Tabeli 3 i histogramom na Slici 3.

Tabela 3. Koncentracija Mn i pH rastvora pre i posle tretmana materijalom

Uzorak	Koncentracija Mn pre tretmana μg dm <sup>-3</sup>	pH vrednost pre tretmana	Koncentracija Mn posle tretmana μg dm <sup>-3</sup>	pH vrednost posle tretmana
Modelna voda I	274.9	5.57	11.4	6.35
Modelna voda II	461.7	5.49	8.2	6.14
Modelna voda III	4952.6	5.30	145.7	6.07

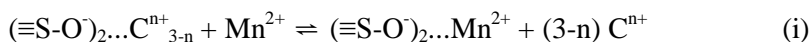


Slika 3. Prikaz uporednih koncentracija magana pre i nakon tretmana modelne vode kompozitnim materijalom

## DISKUSIJA REZULTATA

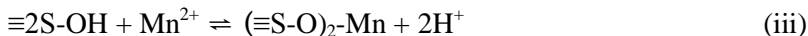
U toku termičkog tretmana na 400 °C u atmosferi azota, dolazi do kondenzacije kiselih karboksilnih i susednih alkoholnih i fenolnih grupa, čime se smanjuje rastvorljivost organske materije i vrši njena imobilizacija na površini bentonitne matrice u vidu slojeva nejednake debljine [5]. Takođe, jedan deo karboksilnih grupa se razlaže reakcijom dekarboksilacije, pri čemu se izdvajaju CO<sub>2</sub> i CO, ali i pored toga na površini ostaje deo kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje se ponašaju kao centri na kojima se vezuje dvovalentni mangan, gradeći komplekse sa unutrašnjom i spoljašnjom koordinacionom sferom. Organska materija smanjuje vrednost tačke nultog naelektrisanja (PZC) bentonitne gline i neutrališe pozitivno naelektrisanje koje potiče od interlamelarnih katjona, čime se povećava afinitet materijala prema manganu čak i na nižim pH vrednostima [7]. Naelektrisanje površine i postojanje velikog broja makro, mezo, mikro i submikropora u strukturi materijala dovodi do elektroforetskog uklanjanja koloidnog mangan dioksida i njegovog deponovanja u porama. Zarobljeni mangan dioksid kasnije igra ulogu katalizatora u oksidaciji dvovalentnog mangana kiseonikom iz vazduha, pri čemu se deponuje sve veća količina MnO<sub>2</sub>.

Pored organskih funkcionalnih grupa, na mestima preloma kristalnih zrna su prisutne, takođe, Si-OH i Al-OH grupe, koje vezujući mangan smanjuju njegovu koncentraciju u rastvoru. Model retencije mangana građenjem kompleksa sa površinom se može prikazati jednačinom (i), za slučaj kada dolazi do građenja kompleksa sa spoljašnjom koordinacionom sferom, koja uključuje jonsku izmenu[3]:



gde C predstavlja katjon koji se izmenjuje.

Gradenje kompleksa sa unutrašnjom koordinacionom sferom predstavljeno je modelom datim jednačinom (ii) i (iii) i obuhvata oslobađanje vodoničnih jona i promenu pH rastvora:



Na osnovu ovih modela, na prvi pogled, može se zaključiti da dolazi do smanjenja pH vrednosti rastvora nakon tretmana. Međutim, eksperimentalno se zapaža suprotna pojava, a objašnjenje leži u tome što vodonični joni, koji se oslobađaju u toku retencije mangana, učestvuju u protonaciji površinskih grupa materijala:



Tako, pH vrednost rastvora nakon tretmana kompozitom ima veću vrednost od pH polaznog modelnog rastvora, što ukazuje na činjenicu da je više vodonikovih jona vezano za površinu nego što je sa nje oslobođeno vezivanjem mangana. Prema tome, na površini postoje slobodni centri sa negativnim naelektrisanjem, za koje nije vezan mangan i mogu adsorbovati dodatne količine pozitivnih jona, koji bi eventualno bili dodati u rastvor.

## ZAKLJUČAK

- Hemijsko-termičkim postupcima dolazi do imobilizacije organske materije na površini bentonitne matrice u vidu slojeva neuniformne debljine.
- Organska materija smanjuje PZC bentonita, tako da kompozit pokazuje izraženi afinitet prema manganu čak i na nižim pH vrednostima.
- Materijal ima razvijenu površinu sa velikim brojem makro, mezo, mikro i submikro pora, u kojima dolazi do deponovanja koloidnog mangana elektroforetskim taloženjem.
- Površinski centri na kojima dolazi do vezivanja mangana su organske kiseonične grupe, kao i aluminolne i silanolne grupe na mestima preloma kristalnih zrna bentonitne matrice.
- Mangan gradi sa površinskim centrima materijala komplekse sa unutrašnjom i spoljašnjom koordinacionom sferom.
- Nakon retencije mangana dolazi do povećanja pH vrednost rastvora jer na površini ostaju slobodni negativno naelektrisani centri koji vezuju vodonične jone (vrši se protonovanje površine) čime se smanjuje njihova koncentracija u rastvoru.

## LITERATURA

- [1] G. Newcombe, D. Dixon, Interface science in drinking water treatment, Elsevier, London, 2006, 179.

- [2] B. Dalmacija, J. Agbaba, Kontrola kvaliteta vode za piće, PMF, Novi Sad, 2006.
- [3] M.K. Doula, Removal of  $Mn^{2+}$  ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system, *Water Research* 40 (2006) 3167-3176.
- [4] C. Kolokassidou, I. Pashalidis, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, G. Buckau, Thermal stability of solid and aqueous solutions of humic acid, *Thermochimica Acta* 454 (2007) 78–83.
- [5] S. Ghosh, Wang Zhen-Yu, S. KANG1, P. C. Bhowmik and B. S. Xing, Sorption and Fractionation of a Peat Derived Humic Acid by Kaolinite, Montmorillonite, and Goethite, *Pedosphere* 19(1): 21–30, 2009.
- [6] F. Ayari, E. Srasra, M. Trabelsi-Ayadi, Characterization of bentonitic clay and their use as adsorbent, *Desalination* 185 (2005) 391-397.
- [7] J. Zhuang, G.R. Yu, Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals, *Chemosphere* 49 (2002) 619-628.

## SUMMARY

### **EFFECT OF IMMOBILIZED THIN LAYERS OF NATURAL ORGANIC MATTER ON $Mn^{2+}$ REMOVAL FROM WATER SYSTEMS BY BENTONITE COMPOSITE**

(Scientific paper)

**Marjan Randjelovic, Milovan Purenovic,**

Faculty of Science and Mathematics, Niš, Serbia

In this work, a composite bentonite material was synthesized by precipitation of thin coatings of natural organic matter on bentonite particles. The goal was to examine the effectiveness of this material for manganese removal. The organic matter was isolated from peat moss using alkali hydroxides, and then deposited onto bentonite under acidic conditions. After that, the material was separated from the solution, dried and thermal treated on 400°C under nitrogen atmosphere during 60 min. The experiments were carried out by using the batch technique at room temperature (20°C), dispersing 0.3 g of material into 50 ml of the manganese solution at the concentration higher 0.05 mg/l (water quality standard for drinking water). The contact time was 30 min. The concentration of manganese was determined by using ICP-OES. The results showed that manganese was removed far below the MAC, with the removal efficiency above 90%.

Key words: Bentonite, composite material, manganese removal.