Sorpcija olova, kadmijuma i cinka iz sedimenata iz vazduha primenom vlakana prirodne vune

Ljiljana M. Babincev¹, Milana V. Budimir², Ljubinka V. Rajaković³

¹Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, Srbija

²Univerzitet u Prištini, Prirodno–matematički fakultet, Kosovska Mitrovica, Srbija

³Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

Predmet ovog rada je istraživanje mogućnosti uklanjanja olova, kadmijuma i cinka iz sedimenata iz vazduha sorpcijom vlaknima prirodne vune (VPV) sa ciljem da se ocene mogućnosti primene materijala od vune u direktnoj zaštiti vazduha od uticaja teških metala. Određivanje metala je vršeno (pre i nakon procesa sorpcije) potenciometrijskom striping analizom, a sorpcioni eksperimenti su rađeni na dva načina: 1. potapanjem VPV u model rastvora (pripremane od radnih standardnih rastvora i dejonizovane vode) i 2. potapanjem VPV u rastvore sedimenata iz vazduha. Eksperimentalno je ispitivan uticaj: mase sorbenta, vremena sorpcije, pH i temperature na sorpciju olova, kadmijuma i cinka. Uspešnost sorpcije metala vlaknima prirodne vune prikazana je kao kapacitet sorpcije (odnos razlike koncentracije metala pre i posle sorpcije i mase sorbenta). Rezultati eksperimentalnih ispitivanja su pokazali da se može postići visok stepen uklanjanja (oko 70%) pod uslovom da je masa sorbenta 0,06–0,1 g, vreme kontakta dovoljno dugo (30 min) i da ne postoje značajni uticaji temperature i pH.

Ključne reči: teški metali, vlakna prirodne vune, sorpcija, vazduh.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDK 66.081:546.3:677.312:504.5

Hem. Ind. 67 (2) 349–355 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120328072B

Zagađenje vazduha podrazumeva prisustvo hemijskih, fizičkih i bioloških materija iznad graničnih vrednosti [1]. Zagađujuće materije u vazduhu se javljaju u obliku manje ili više postojanih sistema sastavljenih od gasovite faze, kao noseće, i u njoj dispergovanih čvrstih ili tečnih čestica – aerosola [2]. Do stvaranja značajne količine aerosola najčešće dolazi usled sagorevanja goriva u elektranama, različitim industrijskim procesima i vozilima. Na ukupnom nivou, aerosoli koji nastaju na ovaj način obuhvataju oko 10% ukupne količine aerosola u vazduhu [3].

Zagađivači u obliku aerosola mogu da se zadržavaju u vazduhu, prenose strujama vetra sa jednog mesta na drugo i u obliku padavina dospevaju na površinu vode i zemljišta [4]. Brzina sedimentacije, količina i difuzija zagađenja u vazduhu zavise od mesta izvora i rastojanja [5]. Sa aspekta kvaliteta neophodno je uklanjanje teških metala iz vazduha. Jedan od načina uklanjanja metala je sorpcija (uvlačenje, zadržavanje) od strane nekog materijala. Sorpciona svojstva zavise od poroznosti, specifične površine i sadržaja odgovarajućih funkcionalnih grupa na površini materijala. Decenijama je poznato da vlakna prirodne vune veoma efikasno vezuju jone metala. Najveći uticaj na sorpciona svojstva vlakana prirodne vune imaju: hidrofobnost i karakteristična (krljuš-

na) struktura površine, kovrdžavost vlakana i funkcionalne grupe (amino, amido, karboksilne i sulfo). Sedamdesetih godina XX veka Masri i saradnici su ispitivali međusobno dejstvo vune sa različitim jonima metala [6]. Ustanovljeno je da se joni metala relativno brzo sorbuju na vuni, pri čemu se najefikasnije vezuju joni žive. Isti istraživači su ispitivali uticaj obrade redukcionim sredstvima na sorpciona svojstva vlakana vune. Dobru sorpciju na vuni imaju i joni srebra, pri čemu se sorpcija povećava sa povećanjem pH [7]. Ovakvo ponašanje se prevashodno vezuje za karboksilne grupe vlakana. Na adsorpciju jona srebra neznatno utiče pretvaranje cistina (koji je prisutan u velikoj količini u vuni) u lantionin ili S-metil cistin [8]. Zlato se brzo i gotovo kvantitativno sorbuje na vuni [6]. Aluminijum se za vunu vezuje preko karboksilnih grupa, pa se esterifikacijom vune inhibira, a acetilovanjem pospešuje sorpcija aluminijuma. Oko 30% aluminijuma se vezuje za vunu van der Valsovim silama [9]. Bakar se vezuje za vunu kao Cu^+ i Cu^{2+} , a priroda vezivanja bakra u oblasti pH 3–5 ukazuje da se ovi joni prevashodno vezuju za karboksilne grupe u poprečnim lancima proteina [10]. Hemrajani i Narwani su ispitivali sorpciona svojstva vune za Pb^{2+} i Cu^{2+} [11]. Zaključili su da primarne karboksilne i amino-grupe ne učestvuju u izmeni jona, već da su moguća mesta za vezivanje jona $-\text{NH}-$ grupe histidinskog ostatka koje sadrže imidazol grupu, odnosno najverovatnija mesta za vezivanje ovih metala su: $-\text{CO}-\text{NH}_2-$ i $-\text{CO}-\text{NH}-$ grupe. Novija istraživanja su pokazala da i

Prepiska: Lj. Babincev, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Prištini, Kneza Miloša 7, 38220 Kosovska Mitrovica, Srbija.

E-pošta: babincev@ptt.rs

Rad primljen: 28. mart, 2012

Rad prihvaćen: 9. jul, 2012

netkani materijali na bazi vune poseduju zadovoljavajuća sorpciona svojstva [12,13].

Ovaj rad je za cilj imao istraživanja u pravcu primene i efikasnosti vlakana prirodne vune, kao sorpcionog materijala, za uklanjanje olova, kadmijuma i cinka iz sedimentima iz vazduha.

EXPERIMENTALNI DEO

Aparatura

Određivanje olova, kadmijuma i cinka vršeno je korišćenjem aparata Striping analizatora M1 (Tehnološki fakultet, Novi Sad, Symmetry, Leskovac, Srbija) [14–16].

Hemikalije

Svi rastvori za izvođenje ovog eksperimenta su pripremani od hemikalija velike čistoće (suprapur, Merck). Osnovni rastvori pripremani su od standarda olova, kadmijuma, cinka i žive ($1,000 \text{ g dm}^{-3}$) dok su radni rastvori pripremani od osnovnih standarda u koncentracijskom opsegu $50000\text{--}99000 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ i to: za olovo $90000 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$; za cink $75000 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$; za kadmijum $65000 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$. Pored standardnih rastvora korišćeni su i rastvori hloridne kiseline (HCl, 30%), nitratne kiseline (HNO_3 , 65%), acetona (CH_3COCH_3 , 99,5%), bakar sulfata (CuSO_4) i galijum hlorida (GaCl_3). Rastvori su čuvani u polietilenskim bocama.

Uzorkovanje i priprema uzoraka

Uzorci sedimenata iz vazduha uzimani su sa pet mernih mesta na severnom delu Kosova i Metohije, direktno iz sedimentatora koji se sastoje od metalnog stalka, plastične boce zapremine $2\text{--}5 \text{ dm}^3$ i levka sa otvorom prečnika 20 cm. Sedimentatori su postavljani na visini od $150\text{--}190 \text{ cm}$ iznad zemljišta i na rastojanju 15 m od objekata. Pre postavljanja u boce za sedimentaciju je dodavano po $1,0 \text{ cm}^3$ rastvora bakar sulfata koncentracije $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ [17].

Čestice iz vazduha se talože u sedimentatorima usled gravitacije, a taloženje pored mase, veličine i oblika, zavisi od meteoroloških uslova. Uzimanje uzoraka je vršeno nakon određenog vremena uzimanjem boca za sedimentaciju. Pre uzimanja boca levkovi za sedimentaciju su ispirani destilovanom vodom radi sakupljanja eventualno preostalih čestica na levku. Za svaki sedimentator, nakon uzimanja uzorka, postojali su sledeći podaci: vreme uzorkovanja (dužina ekspozicije), količina destilovane vode korišćena za spiranje nataloženih čestica sa levka.

Nakon sakupljanja, vršena je priprema uzoraka za analizu prethodnim uparavanjem $100,0 \text{ cm}^3$ profiltriranog uzorka sedimenta do suva. Prevođenje suvog ostatka u oblik rastvora vršeno je rastvaranjem, prvo sa azotnom, zatim hloridnom kiselinom (konc.), pri čemu je nakon svakog rastvaranja vršeno uparavanje. Zao-

stala masa (nakon uparavanja) je rastvarana u 2% rastvoru hloridne kiseline. Dobijeni rastvori su prenošeni u odmerene sudove i dejonizovanom vodom razblaživani do $100,0 \text{ cm}^3$. Iz ovako pripremljenih uzoraka prenošen je alikvot ($10,0 \text{ cm}^3$) u posude za elektrohemijska određivanja u kojima je podešavana zapremina rastvora na $20,0 \text{ cm}^3$ pomoću dejonizovane vode. Nakon podešavanja uslova analize određivani su sadržaji olova, kadmijuma i cinka. Sadržaji ispitivanih metala određivani su potenciometrijskom striping analizom i to pojedinačno i istovremeno iz kiselih rastvora [18].

Priprema radne elektrode

Svim određivanjima prethodilo je formiranje radne elektrode, nanošenjem tankog sloja žive na staklastom ugljeniku kao inertnom nosaču iz rastvora žive(II) jona, pri konstantnoj struji od $-48,0 \text{ }\mu\text{A}$ i vremenu elektrolize od 240 s. Rastvor žive(II) jona pripreman je od $2,0 \text{ cm}^3$ osnovnog standardnog rastvora $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ u $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ rastvoru HNO_3 ($R_0 = 1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) i dejonizovane vode, tako da je koncentracija rastvora za formiranje elektrode bila $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Formiranje radne elektrode vršeno je na sobnoj temperaturi iz kiselih rastvora, pH 1,60 (HCl, $50 \text{ }\mu\text{l}$) [19].

Istovremeno određivanje olova, kadmijuma i cinka

Uslovi za pojedinačna određivanja olova, kadmijuma i cinka utvrđeni su u prethodnim ispitivanjima [19]. Za istovremeno određivanje navedenih metala predhodno su ispitani uslovi analize. Ispitivanja su vršena u model rastvorima pripremanim od $20,0 \text{ cm}^3$ dejonizovane vode, $17 \text{ }\mu\text{l}$ pomoćnog elektrolita (HCl, pH 2,1) i $10 \text{ }\mu\text{l}$ radnih standardnih rastvora tako da je sadržaj metala u model rastvorima bio: $44,96 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ olova, $32,47 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ kadmijuma i $37,50 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ cinka [18]. Istovremeno izdvajanje metala iz rastvora na radnoj elektrodi vršeno je pri naponu od $-1,40 \text{ V}$. Ostali uslovi izdvajanja su bili: vreme elektrolize 300 s, vreme umirenja 15 s, vreme mešanja rastvora 5 s, brzina mešanja rastvora $4000 \text{ obrt min}^{-1}$. Istovremeno određivanje metala vršeno je uz predhodno dodavanje Ga(III) jona za slučaj nastajanja intermetalnog jedinjenja bakra i cinka [19]. Intermetalno jedinjenje u procesu oksidacije dovodi do smanjenja signala za cink koji zavisi od odnosa sadržaja bakra i cinka. Ispitivanja su vršena u model rastvorima sa sadržajima cinka od: 37,50; 187,50; i $375,00 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$, i sadržajima bakra od: 10, 20, 30 i $35 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$. Utvrđeno je da smetnje pri određivanju cinka mogu da prave i sadržaji bakra manji od $10 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ sa greškom i do 30%. Dodatkom galijuma od $40 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ u rastvore sa sadržajem bakra od $35 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ (s obzirom na to da je sadržaj bakra od dodatog bakar sulfata $32 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ u realnim uzorcima) za široki opseg sadržaja cinka sprečava stvaranje njihovog kompleksa jer nastaje stabilniji kompleks galijuma i bakra.

Sorbent

Za izvođenje ovog eksperimenta testirana su vlakna prirodne vune porekla od domaće ovce (Sjениčka pramenka), gajene u podkopaoničkim selima. Vlakna vune su oprana sa 0,2% rastvorom komercijalnog deterdženta (Meril, Merima, Kruševac) na 30 °C. Nakon nekoliko ispiranja toplom i hladnom vodom, vlakna su sušena na sobnoj temperaturi. Tako pripremljena vlakna su direktno korišćena kao sorpcioni materijal.

REZULTATI

Određivanju metala u sedimentima iz vazduha prethodila su preliminarne ispitivanja i utvrđivanje uslova određivanja korišćenjem model rastvora. Rezultati određivanja olova, kadmijuma i cinka potencijometrijskom stripping analizom u model rastvorima prikazani su u tabeli 1. Za data merenja računata je srednja vrednost, $\bar{X}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), vrednost standardnog odstupanja, S (μg), koeficijent varijacije, K_v (%) i greška određivanja Er (%).

Primena vlakana prirodne vune kao sorpcionog materijala za olovo, kadmijum i cink ispitivana je potapanjem vlakana u erlenmajer posudi (500,0 cm^3) sa 250,0 cm^3 model rastvora sadržaja: 447,50 μg olova, 323,22 μg kadmijuma i 375,00 μg cinka. Ispitivanja su vršena različitim masama sorbenta, vremenima sorpcije, temperaturama i vrednostima pH. Rezultati sorpcije olova, kadmijuma i cinka vlaknima prirodne vune u zavisnosti od mase sorbenta prikazani su u tabeli 2.

Uspešnost sorpcije olova, kadmijuma i cinka vlaknima prirodne vune, izražena kao sorpcioni kapacitet, prikazana je u tabeli 3.

Zavisnost sorpcije olova, kadmijuma i cinka vlaknima prirodne vune od vremena sorpcije prikazana je u tabeli 4.

Uklanjanje olova, kadmijuma i cinka vlaknima prirodne vune ispitivano je i u zavisnosti od pH. Sadržaj ispitivanih metala koji je zadržan vlaknima prirodne vune (izražen u procentima) u zavisnosti od vrednosti pH prikazan je grafički, slika 1.

Tabela 1. Sadržaj olova, kadmijuma i cinka u model rastvoru; X_s – sadržaj metala u model rastvoru, p – pojedinačna određivanja, i – istovremena određivanja; broj merenja: 5

Table 1. The content of lead, cadmium and zinc in model solution

Metal	Sadržaj metala, μg			K_v / %		S / μg		Er / %	
	X_s	$\bar{X}_p$	$\bar{X}_i$	p	i	p	i	p	i
Pb	44,96	45,42	43,84	11,34	11,78	5,15	5,27	1,02	–2,49
Cd	32,47	33,09	33,25	7,54	7,67	2,49	2,55	1,90	2,41
Zn	37,50	38,21	38,24	10,36	10,56	3,96	4,04	1,89	1,97

Tabela 2. Sorpcija metala u zavisnosti od mase VPV sorbenta; C_i – sadržaj metala pre sorpcije, C_f – sadržaj metala posle sorpcije, vreme sorpcije 30 min, sorpcija je vršena na sobnoj temperaturi

Table 2. Metal sorption depending on the NWF sorbent mass

Parametar	Metal	C_i / μg	Masa sorbenta, g							
			0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,15	0,18
C_f / μg	Pb	447,5	419,7	362,97	249,6	186,0	127,7	120,3	89,5	20,9
	Cd	323,2	303,2	262,2	180,3	134,3	98,4	86,9	64,7	15,1
	Zn	373,0	351,7	304,2	209,2	155,8	114,2	100,8	75,0	17,5

Tabela 3. Sorpcioni kapacitet, $q \times 10^2$ / $\mu\text{g g}^{-1}$, VPV sorbenta u zavisnosti od mase; sorpcija je vršena na sobnoj temperaturi

Table 3. Sorption capacity, $q \times 10^2$ / $\mu\text{g g}^{-1}$, NWF sorbent depending on the mass

Metal	Masa sorbenta, g								
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,15	0,18	
Pb	13,90	21,13	32,98	32,68	31,98	27,26	23,86	23,70	
Cd	10,00	15,25	23,82	23,61	22,48	19,69	17,23	17,16	
Zn	10,65	17,20	27,30	27,15	25,88	22,68	19,87	19,75	

Tabela 4. Sorpcija metala, C_f / μg , u zavisnosti od vremena sorpcije

Table 4. Metal sorption, C_f / μg , depending on sorption time

Metal	C_i / μg								
		10 min	X / %	20 min	X / %	30 min	X / %	40 min	X / %
Pb	447,5	340,5	23,9	232,9	47,9	127,7	71,5	126,6	71,7
Cd	323,2	261,79	19,0	215,67	33,3	98,4	69,6	95,99	70,3
Zn	373,0	293,55	21,3	246,14	34,1	114,2	69,4	109,92	70,5

Slika 1. Uticaj pH na sorpciju olova, kadmijuma i cinka vlaknima prirodne vune.

Figure 1. The influence of pH on the sorption of lead, cadmium and zinc by natural wool fibers.

Sorpcija olova, kadmijuma i cinka vlaknima prirodne vune ispitivana je za različite temperature. Uspešnost sorpcije ispitivanih metala u zavisnosti od temperature prikazana je kao sorpcioni kapacitet u tabeli 5.

Sorpcioni eksperimenti su rađeni potapanjem vlakana prirodne vune i u rastvore sedimenta iz vazduha. Ispitivanja su vršena određivanjem sadržaja olova, kadmijuma i cinka u uzorcima pre sorpcije i posle sorpcije. Rezultati ovog određivanja prikazani su u tabeli 6.

DISKUSIJA

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 1 uočeno je da su sadržaji olova, kadmijuma i cinka, određivani po-

jedinačno primenom potenciometrijske stripping analize, bili u granicama tačnosti od $\pm 2\%$, dok su rezultati za olovo i kadmijum dobijeni istovremenom analizom bili manje tačni [18,20]. Sadržaj olova, koji je određivan, imao je manje vrednosti u odnosu na tačne za 2,49%, dok je istovremena analiza pokazala da u rastvoru ima 2,41% više kadmijuma. Cink je i istovremenom analizom određivan u granicama od $\pm 2\%$. Neznatno osipanje rezultata i znatno kraće vreme određivanja omogućili su dobru primenu istovremene potenciometrijske stripping analize za određivanje olova, kadmijuma i cinka u sedimentima iz vazduha.

Slaganjem vlakana prirodne vune stvara se porozna struktura različite debljine sa različitim rastojanjima

Tabela 5. Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja teških metala ($q / \mu\text{g g}^{-1}$) vlaknima prirodne vune; m sorbenta 0,10 g, V model rastvora 250 cm^3 , vreme sorpcije 30 min, sadržaj metala pre sorpcije: olova 447,5 μg , kadmijuma 323,2 μg , cinka 373,0 μg
Table 5. Influence of temperature on natural wool fiber heavy metal removal efficiency ($q / \mu\text{g g}^{-1}$)

$t / ^\circ\text{C}$	Metal		
	Pb	Cd	Zn
20	31,98	22,48	25,88
40	18,41	12,94	14,90
60	19,38	13,62	15,68
80	15,50	10,90	12,54
100	11,63	8,18	9,41

Tabela 6. Sadržaj olova, kadmijuma i cinka u sedimentima iz vazduha, $\mu\text{g dm}^{-3}$
Table 6. The content of lead, cadmium and zinc in air sediments, $\mu\text{g dm}^{-3}$

Mesto uzorkovanja	$C_i / \mu\text{g}$			$C_i / \mu\text{g}$		
	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn
Obdanište, Kosovska Mitrovica	125,2	3,2	103,7	35,7	–	31,8
Elektro distribucija, Kosovska Mitrovica	158,8	2,9	137,1	45,3	–	42,0
Obdanište, Zvečan	121,6	2,9	117,8	34,6	–	36,1
Žitkovac, romski kamp	127,9	3,1	111,9	36,5	–	34,3
Grabovac, benzinska pumpa	319,4	5,5	119,6	91,1	–	36,6

između vlakana. Sorpcija metala na sloju VPV se dešava zadržavanjem na ili u pregradama između vlakana [21,22]. Eksperimentalna ispitivanja u ovom radu su vršena za masu sorbenta 0,02–0,2 g na sobnoj temperaturi i za vreme sorpcije od 30 min. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 2 zaključeno je da što je masa sorpcione strukture veća, poroznost je manja, pa je i efekat difuzionog taloženja veći. Osim toga taloženje čestica na VPV može se objasniti hidrodinamičkim efektom rastvora metala oko vlakana na kojima se postepeno talože čestice. To sprečava klizanje čestica pod dejstvom Braunovog kretanja i sila koje deluju pri kretanju, pri čemu dolazi do sudaranja čestica sa vlaknima i zadržavanja na njima. Proces daljeg zadržavanja čestica mogle bi da karakterišu adhezivne sile, odnosno zadržavanje čestica može se pripisati dejstvu molekulskog, kapilarnog i elektrostatičkog uticaja.

Uspešnost sorpcije metala vlaknima prirodne vune izražena je sorpcionim kapacitetom koji predstavlja odnos razlike koncentracije metala pre sorpcije i posle sorpcije i mase sorbenta (tabela 3). Sorpcioni kapacitet sorbenta od vlakana prirodne vune utvrđen je na osnovu jednačine:

$$q = \frac{C_i - C_f}{m}$$

gde je q – kapacitet sorpcije ($\mu\text{g g}^{-1}$), C_i – koncentracija metala pre sorpcije, inicijalna ($\mu\text{g dm}^{-3}$), C_f – koncentracija metala posle sorpcije, filtriranja ($\mu\text{g dm}^{-3}$), m – masa sorbenta (g).

Sorpcioni kapacitet sorbenta mase 0,1 g za vreme od 30 min iznosio je: 31,98 $\mu\text{g g}^{-1}$ za olovo, 22,48 $\mu\text{g g}^{-1}$ za kadmijum i 25,88 $\mu\text{g g}^{-1}$ za cink. Na osnovu prikazanih rezultata primećeno je da je sorpcioni kapacitet sorbenta od vlakana prirodne vune nešto veći za olovo što se delimično može objasniti njegovom atomskom masom i gravitacionom silom.

Taloženje nadolazećih čestica izraženije je na već istaloženim česticama u odnosu na čistu površinu vlakna i to dovodi do porasta taloga tokom vremena (tabela 4), do spajanja taloga susednih vlakana i popunjavanja slobodnog prostora između vlakana. Primećeno je da nakon tačke zasićenja proces desorpcije postaje dominantan a sorpcioni kapacitet se smanjuje. Sorbent VPV mase 0,1 g za vreme od 30 min adsorbovao je oko 70% sorbujućeg materijala (71,5% olova, 69,6% kadmijuma i 69,4% cinka). Može se reći da je 30 min vreme za koje sorbent mase od 0,10 g postiže maksimalnu efikasnost sorpcije.

Za uticaj pH, analize su vršene u rasponu 1,6–7,0, a pH podešavanja su postignuta dodavanjem hloridne kiseline. Najbolji rezultati su dobijeni u rasponu pH 4,5–7,0, kada je uspešnost sorpcije za sva tri metala bila oko 70% (slika 1). Dakle, sorpcija olova, kadmijuma i cinka, sorbentom od vlakana prirodne vune je pod

znatnim uticajem pH, što je u saglasnosti sa ranijim ispitivanjima koja uticaj pH povezuju sa aktivnim grupama ($-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{NH}_2-$ i $-\text{CO}-\text{NH}-$) vunene površine [23].

Ispitivanja vezana za uspešnost sorpcije olova, kadmijuma i cinka vlaknima prirodne vune u zavisnosti od temperature prikazana su kao kapacitet sorpcije u tabeli 5. Na osnovu prikazanih rezultata zaključeno je da su VPV efikasni sorbenti na temperaturi od 20 °C, ali na višim temperaturama efikasnost opada, što je očekivano zbog degradacije strukture i forme vlakana na višim temperaturama. Za temperature iznad 60 °C efikasnost sorbenta opada, a na temperaturi od 100 °C sorpcioni kapacitet vlakana prirodne vune je za olovo 11,63 $\mu\text{g g}^{-1}$, za kadmijum 8,18 $\mu\text{g g}^{-1}$ i za cink 9,41 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Primena vlakana prirodne vune kao sorpcionog materijala za olovo, kadmijum i cink vršena je i u rastvorima sedimenata iz vazduha. Kao rezultat ove primene dobijeni su manji sadržaji za olovo i cink, dok je za kadmijum posle sorpcije odziv izostao. Sorpcija je vršena na sobnoj temperaturi sa sorbentom mase 0,1 g za vreme sorpcije od 30 min (tabela 6). Utvrđeno je da sorbent iz uzorka sedimenata vazduha može da sorbuje oko 71,5% olova i 69,5% cinka. Za uklanjanje preostalog sadržaja olova i cinka potrebno je povećati masu sorbenta tako da bi 0,2 g ispitivanog materijala u potpunosti uklonili olovo i cink iz rastvora u kojem sadržaj ovih elemenata ne prelazi 150 $\mu\text{g dm}^{-3}$.

Na osnovu prikazanih rezultata može se primetiti da je sadržaj olova u uzorku sedimenata iz vazduha najveći na mernom mestu Grabovac – benzinska pumpa, gde je i najveći izmereni sadržaj kadmijuma. Pojava povećanih sadržaja ovih teških metala na navedenom mernom mestu može se pripisati blizini magistrale i visokoj frekvenciji saobraćaja, dok su ostala merna mesta u okviru gradske zone. Glavni izvori zagađivanja vazduha na severnom delu Kosova i Metohije su: rudne deponije, saobraćaj, produkti individualnih kotlarnica, sagorevanja u domaćinstvima, toplane, smeće kao i nizak stepen javne higijene.

Na osnovu navedenih eksperimentalnih istraživanja u kojima su vlakna prirodne vune korišćena kao sorbent za olovo, kadmijum i cink u sedimentima iz vazduha, smatramo da se isti materijal može koristiti i kao filter za vazduh. Usled strujanja vazduha kroz filter od VPV čestice metala koje lebde u vazduhu zadržavale bi se na ili u površini filtra. Mehanizmi elektrostatičkog i gravitacionog taloženja, kao i mehanizmi difuzije, inercije i u ovom slučaju bi došli do izražaja. Čestice metala koje bi imale dovoljnu masu i linijsku brzinu, samim tim i veći moment inercije u odnosu na molekule gasa, ne bi sledile putanju struje gasa koja obilazi vlakna vune, već bi se kretale manje zakrivljenom putanjom, usled čega bi došlo do njihovog sudaranja sa vlaknima i zadržavanja na njima. Kada bi se još pritom sorpcioni sloj

vune postavio mešovito (redno i paralelno) postojala bi realna mogućnost zamene iskorišćenih segmenata sa svežim u sloju, kao i mogućnost potpunog iskorišćenja kapaciteta vlakana prirodne vune i kao filtrirajućeg materijala.

ZAKLJUČAK

Upotreba VPV za uklanjanje olova, kadmijuma i cinka iz sedimenata iz vazduha je pokazala dobru primenu. Za ispitivanje uslove sorbent od VPV mase 0,1 g u neutralnoj sredini zadrži nakon 10 min 23,9% olova, 19,0% kadmijuma i 21,3% cinka, a nakon 30 min 71,5% olova, 69,6% kadmijuma i 69,4% cinka iz 250,0 cm³ rastvora koji sadrži 447,5 µg olova, 323,2 µg kadmijuma i 373,0 µg cinka. VPV iste mase u kiselj sredini pokazuju manje sorpcione sposobnosti. Za pH 4,5 uspešnost sorpcije je: 68,6% olova, 66,8% kadmijuma i 66,6% cinka, a za pH 2,1 VPV sorbuju 54,6% olova, 53,2% kadmijuma i 52,9% cinka.

Sorpcioni kapacitet VPV zavisi od mase: najveći sorpcioni kapacitet su pokazali sorbenti mase 0,06–0,10 g. Daljim povećanjem mase sorbenta sorpcioni kapacitet opada u zavisnosti od zasićenja.

Sorpcija olova, kadmijuma i cinka VPV u velikoj meri zavisi od pH zbog uticaja na aktivnu grupu površine vlakana. Optimalni pH za primenu ovog sorpcionog materijala je u rasponu 4,5–7,0 u kojem je uspešnost sorpcije oko 70% za sva tri metala. Tokom eksperimentalnog ispitivanja sorpcija je vršena u rastvorima čija je vrednost pH 2,1 zbog uslova primene potenciometrijske striping analize. Uspešnost sorpcije metala za date uslove je veća od 50%.

Temperatura znatno utiče na sorpciona svojstva ispitivanog materijala. Sa blagim povećanjem temperature, bez obzira na oštećenje, VPV zadržavaju svoju funkcionalnost. Za temperature iznad 60 °C efikasnost sorbenta opada, a na 100 °C sorpcioni kapacitet VPV je najmanji: za olovo 11,63 µg g⁻¹, za kadmijum 8,18 µg g⁻¹ i za cink 9,41 µg g⁻¹.

Sorbent od VPV u uzorcima sedimenata iz vazduha može da sorbuje oko 71,5% olova i 69,5% cinka, a sadržaje kadmijuma manje od 10 µg dm⁻³ potpuno uklanja. Na osnovu eksperimentalnih rezultata zaključeno je da bi sorbent od VPV mase 0,2 g u potpunosti uklonio olovo, kadmijum i cink u sedimentima iz vazduha kada bi njihov sadržaj bio u granicama propisanih.

Zahvalnost

U radu su predstavljeni rezultati istraživanja iz okvira projekta br. 37016 TR koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Pravilnik o graničnim vrednostima emisije, načinu i rokovima merenja evidentiranja podataka, Službeni glasnik R. Srbije, br. 30/97 i 35/97.
- [2] M. Đukanović, Ekološki izvori, Elit, Beograd, 1991.
- [3] J. Ayres, R. Maynard, R. Richards, Air Pollution and Health, Imperial College Press, London, 2006.
- [4] T. Godish, Air Quality, 4th ed., Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, FL, 2004.
- [5] B. Đurić, Lj.J. Petrović, Zagađivanje životne sredine i zdravlje čoveka, Ekotoksikologija, Velarta, Beograd, 1996.
- [6] M.S. Masri, F.W. Reuter, M. Friedman, Interaction of wool with metal cations, Textile Res. J. 44 (1974) 298–300.
- [7] M.S. Masri, M. Friedman, Effect of chemical modification of wool on metal ion binding, J. Appl. Polym. Sci. 18 (1974) 2367–2377.
- [8] W.S. Simpson, P.C.R. Mason, Absorption of silver ions by wool, Textile Res. J. 39 (1969) 434–441.
- [9] F.R. Hartley, The uptake of aluminium by wool, Aust. J. Chem. 21 (1968) 1013–1022.
- [10] R.E. Guthrie, S.H. Laurie, The binding of copper(II) to mohair keratin, Aust. J. Chem. 21 (1968) 2437–2443.
- [11] S. Hemrajani, C. Narwani, Polarographic study of metal ion complexes with keratin fibers (wool) at pH 4-5 and at 30 degree. I. Chlorides and nitrated of mercury(II), copper(II), cadmium(II), and lead(II), J. Indian. Chem. Soc. 44 (1967) 704–709.
- [12] M. Radetić, P. Jovanović, D. Radojević, D. Jocić, N. Puač, Z. Petrović, Surface characterization of recycled wool-based nonwoven sorbent, Tekstilna industrija 54(1–3) (2006) 16–22.
- [13] M. Radetić, D. Radojević, V. Ilić, D. Jocić, D. Povrenović, B. Potkonjak, N. Puač, P. Jovančić, Removal of metal cations from wastewater using recycled wool-based nonwoven material, J. Serb. Chem. Soc. 72 (2007) 605–614.
- [14] Z. Suturović, Ispitivanje uslova predelektrolize kao prve faze elektrohemijske striping analize, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1985.
- [15] Z. Suturović, Povećanje osetljivosti potenciometrijske striping analize, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1992.
- [16] Z.J. Suturović, Elektrohemijska striping analiza, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2003.
- [17] Lj. Babincev, Lj. Rajaković, M. Budimir, D. Sejmanović, Voltamperometric determination of lead, cadmium and zinc the air, Ecologica 18 (2011) 510–514.
- [18] Lj. Babincev, Lj. Rajaković, S. Belošević, M. Budimir, Simultaneous voltametric determination of lead, cadmium and zinc water wells, Voda i sanitarna tehnika 41 (2011) 11–14.
- [19] Lj. Babincev, Analiza sadržaja teških metala u vodama oko jalovišta rudnika Suva Ruda, Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2004.

- [20] Lj. Babincev, Lj. Rajaković, M. Budimir, A. Perić-Grujić, D. Sejmanović, Drvenasta biljka Vrba u funkciji zaštite rečnih sistema, *Hem. Ind.* **65** (2011) 397–401.
- [21] D. Nikolić, Lj. Babincev, S. Lazić, B. Radonjić, Zaštita organa za disanje od aerosola, *Revija rada* **298** (2001) 63–71.
- [22] D. Nikolić, Lj. Babincev, S. Lazić, B. Radonjić, Zaštita organa za disanje od toksičnih materijala, *Revija Rada* **297** (2000) 23–27.
- [23] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovancić, Z. Petrović, H. Thomas, Recycled wool-based nonwoven material as an oil sorbent, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 1008–1012.

SUMMARY

SORPTION OF LEAD, CADMIUM AND ZINC FROM AIR SEDIMENTS APPLYING NATURAL WOOL FIBER

Ljiljana M. Babincev¹, Milana V. Budimir², Ljubinka V. Rajaković³

¹University of Priština, Faculty of Technical Sciences, Kosovska Mitrovica, Serbia

²University of Priština, Faculty of natural and mathematical sciences, Kosovska Mitrovica, Serbia

³Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

The aim of this study is to investigate the possibilities of removing lead, cadmium, and zinc from air by sorption with natural wool fibers (NWF), thus evaluating the possible application of wool materials in direct protection of air from the influence of heavy metals. Metal detection was performed (before and after the sorption process) by potentiometric stripping analysis. Sorption experiments were done in two ways: by immersing NWF in model solutions (prepared by the working standard solutions and deionized water), and by immersing NWF in solutions of sediments from the air. The influence of mass sorbent, sorption time, pH, and temperature on the sorption of lead, cadmium, and zinc were experimentally examined. Effectiveness of lead, cadmium, and zinc sorption by applying natural wool fibers is shown as the sorption capacity (a ratio between metal concentration before and after sorption and sorbent mass). Sorbent of 0.1 g NWF mass in neutral environment collected: after 10 min 23.9% of lead, 19.0% of cadmium, and 21.3% of zinc, whereas after 30 min 71.5% of lead, 69.6% of cadmium, and 69.4% of zinc was collected. NWF of the same mass in acidic environment showed lower sorption capabilities. For pH 4.5 the effective sorption was: 68.6% of lead, 66.8% of cadmium, and 66.6% of zinc; whereas for pH 2.1 NWF sorption is 54.6% of lead, 53.2% of cadmium, and 52.9% of zinc. The optimal pH range for application of this sorption during the experiment material was 4.5–7.0. The sorption was made in solutions with pH 2.1 due to potentiometric stripping analysis application conditions. Temperature significantly impacted the tested material sorption characteristics. When the temperature slightly increased, regardless of the inflicted damage, NWF kept its functionality. When the temperature was higher than 60 °C, the sorbent effectiveness was reduced. The NWF sorption capacity was lowest at 100 °C: 11.63 µg g⁻¹ for lead, 8.18 µg g⁻¹ for cadmium, and 9.41 µg g⁻¹ for zinc. The results of the experimental research have shown that a high degree of removal (about 70%) can be achieved provided that the mass of the sorbent ranges from 0.06–0.1 g, contact time is long enough (30 min), and that there are no significant effects of temperature and pH.

Keywords: Heavy metals • Natural wool fibers • Sorption • Air