

УКЛАЊАЊЕ ФОСФАТА ИЗ ВОДЕ ПРИМЕНОМ АДСОРБЕНАТА НА БАЗИ СЕПИОЛИТА И ОКСИ- ХИДРОКСИДА ЛАНТАНА

REMOVING OF PHOSPHATES FROM WATER USING ADSORBENTS BASED ON SEPIOLITE AND LANTHANUM OXY- HYDROXIDES

ЖЕЉКА МИЛОВАНОВИЋ¹

СЛАВИЦА ЛАЗАРЕВИЋ²

ИВОНА ЈАНКОВИЋ-ЧАСТВАН³

СЛОБОДАН ЦВЕТКОВИЋ⁴ РАДА ПЕТРОВИЋ⁵

Оригинални научни рад

DOI: 10.5937/VIK24181M

Резиме: Повећано присуство фосфора у природним водама изазива еутрофикацију, која представља све већи проблем за водоснабдевање, посебно у случају природних и вештачких језера (акумулација). Еутрофикација се може успорити смањењем уноса овог елемента, пре свега пречишћавањем отпадних вода пре испуштања у реципијенте. Адсорпција је један од најефикаснијих и најекономичнијих поступака за уклањање фосфора из воде, али само уколико се користе адсорбенти великог адсорпционог капацитета и ниске цене. У овом раду су синтетисани композитни адсорбенти коришћењем јефтиног глиненог минерала сепиолита као носача за наночестице окси хидроксида лантана, који има велики капацитет за фосфатне јоне. Капацитети композитног адсорбента и узорка који је добијен термичким третманом на 500°C су

¹ Жељка Миловановић, Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију, Његошева 12, Београд, zeljka.milovanovic@ihm.bg.ac.rs, ORCID: 0000-0002-1998-5239

² Славица Лазаревић, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4, Београд, slazarevic@tmf.bg.ac.rs, ORCID: 0000-0002-9748-9353

³ Ивона Јанковић-Частван, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4, Београд, icastvan@tmf.bg.ac.rs, ORCID: 0000-0002-8434-0058

⁴ Слободан Цветковић, Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију, Његошева 12, Београд, slobodan.cvetkovic@ihm.bg.ac.rs, ORCID: 0000-0003-4417-4443

⁵ Рада Петровић, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Београд, radaab@tmf.bg.ac.rs, ORCID: 0000-0001-9511-5633

упоређени са капацитетом лантан-хидроксида, при $\text{pH} = 4$ и $\text{pH} = 8$. Некалцинисани узорак је имао већи капацитет од калцинисаног, а капацитет овог узорака по јединици масе лантана је био већи него капацитет лантан-хидроксида.

Кључне речи: фосфати, композитни адсорбент, окси-хидроксида лантана, сепиолит

Abstract: The increased presence of phosphorus in natural waters causes eutrophication, which is a growing problem for water supply, especially in the case of natural and artificial lakes (reservoirs). Eutrophication can be slowed down by reducing the input of this element, primarily by treatment of waste water before their discharge into recipients. Adsorption is one of the most effective and economical methods for removing phosphorus from water, but only if adsorbents with high adsorption capacity and low cost are used. In this work, composite adsorbents were synthesized using the cheap clay mineral sepiolite as a carrier for nanoparticles of lanthanum oxy-hydroxide, which has a high capacity for phosphate ions. The capacities of the composite adsorbent and the sample obtained by thermal treatment at 500°C were compared with the capacity of lanthanum hydroxide, at $\text{pH} = 4$ and $\text{pH} = 8$. The uncalcined sample had a higher capacity than the calcined one, and the capacity of this sample per unit mass of lanthanum was higher than the capacity of lanthanum hydroxide.

Key Words: phosphates, composite adsorbents, lanthanum oxy-hydroxide, sepiolite

1. Увод

Фосфор (P) је важан нутријент за раст водених биљака и микроорганизама. У језера доспева као фосфат из отпадних вода и са пољопривредног земљишта, али такође и из језерских седимената. Да би се спречила или успорила еутрофикација, која настаје због повећане концентрације фосфора у води, потребно је смањити унос фосфора из свих извора. Ово се може постићи пречишћавањем отпадних вода пре него што се испусте у водене токове и додавањем средстава за везивање фосфора у седиментима [1].

За уклањање фосфора из отпадних вода најчешће се користе биолошки процеси и хемијско талочење [2]. Међутим, ови процеси имају неколико недостатака: релативно мала ефикасност, настајање отпадног талога и велики оперативни трошкови. Са друге стране, адсорпција се показала као један од најефикаснијих и најекономичнијих поступака за уклањање различитих загађујућих материја из воде, али само уколико се користе адсорбенти великог адсорпционог капацитета и ниске цене [3].

У том циљу, испитивана је могућност примене различитих јефтиних природних и отпадних материјала као адсорбената за уклањање фосфора из отпадних вода, али су адсорпциони капацитети ових материјала веома мали због мале специфичне површине, малог афинитета функционалних група и/или негативног површинског наелектрисања, имајући у виду да је P присутан у воденој средини у облику фосфатних анјона (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} или H_2PO_4^- , у зависности од pH) [4]. Захваљујући могућности специфичне адсорпције

кисело-базним интеракцијама, многи оксиди/хидроксиди метала су коришћени као адсорбенти за фосфате [5]. Због изузетне селективности према фосфатним јонима, високе хемијске стабилности и нешкодљивости по животну средину, оксиди/хидроксиди лантана (La) су показали велики потенцијал за уклањање фосфата из воде [6]. Као и у случају других адсорбената, са смањењем величине честица, повећава се специфична површина, а тиме и адсорпциони капацитет. Међутим, честице веома малих димензија показују велику склоност ка агрегацији, што води смањењу специфичне површине, а тиме и адсорпционог капацитета. Да би се спречила агрегација и обезбедио висок садржај активних врста за адсорпцију фосфата, наночестице оксида/хидроксида La су дисперговане на различите материјале ниске цене, велике специфичне површине и одговарајуће порозности, као што су зеолит [6], бентонит [7], магнетит [8], био-керамзит [9], хитозан [10] итд.

Један од природних минерала који има велику специфичну површину и велику порозност и може се користити за депоновање оксида/хидроксида La у циљу добијања адсорбената за фосфате, је сепиолит, $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, који припада 2:1 триоктаедарским силикатима. Међутим, сепиолит није „прави“ слојевити силикат због дисконтинуалности октаедарског Mg-слоја и инверзије Si-слоја, услед чега настају канали у структури. Структурни канали су испуњени зеолитском водом и изменљивим јонима. Захваљујући оваквој структури, честице сепиолита су у облику влакана, на чијој спољашњој површини се налазе силанолне (Si-OH) групе, преко којих се могу везати функционалне групе La. Велика специфична површина сепиолита је резултат управо присуства структурних канала и влакнасте морфологије честица, али јаке ван дер Валсове интеракција између влакана доводе до формирања снопова, услед чега се смањује специфична површина. Међутим, основни разлог веома малог афинитета сепиолита према анијонима генерално, а тиме и према фосфатима, је негативно површинско наелектрисање. Имајући у виду да оксиди/хидроксиди La не би били економични адсорбенти због релативно високе цене и склоности ка агрегацији честица, у овом раду су синтетисани композитни адсорбенти депоновањем окси-хидроксидних врста La на површину сепиолита у облику неагломерисаних наночестица или танког слоја. Капацитети синтетисаног адсорбента и узорка који је добијен термичким третманом на 500°C су упоређени са капацитетом лантан-хидроксида, при $\text{pH} = 4$ и $\text{pH} = 8$.

2. Експериментални део

Као полазна сировина у експерименталном раду коришћен је сепиолит из лежишта Андрићи код Чачка, фракција честица $< 250 \mu\text{m}$. У суспензију

сепиолита и дејонизоване воде, која је третирана ултразвучном сондом у току 4 минута додат је раствор лантан-нитрата ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) у дејонизованој води. Добијена суспензија је третирана ултразвучном сондом у току 2 минута, а затим мешана на магнетној мешалици током 1 h, при чему је рН вредност суспензије износила 4,5. рН вредност је затим подешена на 10 додавањем амонијака (25% NH_3), након чега је суспензија мешана још 1 h. Тако припремљени узорак (SEP-La) је након 24 h центрифугиран, испран дејонизованом водом и сушен на 105°C. Термичким третманом на 500°C узорка SEP-La добијен је калцинисан узорак (SEP-LaK). Коришћењем наведеног поступка синтезе без присуства сепиолита добијен је лантан-хидроксид ($\text{La}(\text{OH})_3$).

За карактеризацију узорака коришћене су скенирајућа електронска микроскопија (SEM) (Tescan MIRA3), енергетска дисперзиона спектроскопија (EDS) (Oxford instruments INCA x-act) и инфрацрвена спектроскопска анализа са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) (Thermo Scientific Nicolet iS10). Адсорпциони капацитет (q_e) одређен је при почетним рН вредностима $4,0 \pm 0,1$ и $8,0 \pm 0,1$, уравнотежавањем 0,02 g узорка са 20 ml раствора различитих почетних концентрација, у термостату са шејкером, на 25°C, у току 24 h. Концентрација фосфора у полазним и растворима након адсорпције одређена је применом UV-VIS спектофотометрије на таласној дужини од 880 nm (Shimadzu UV 1800).

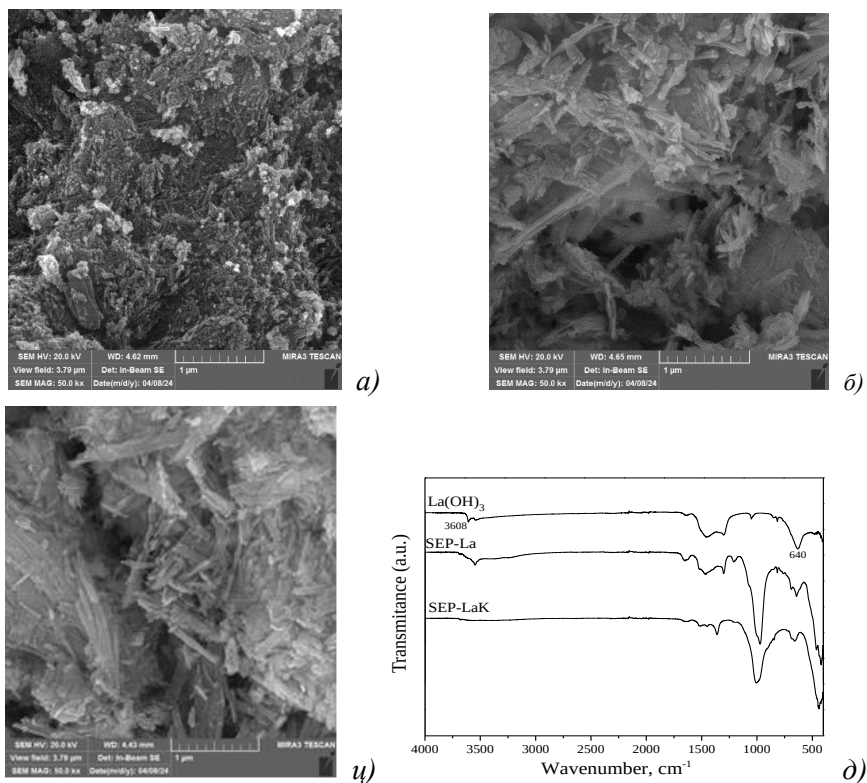
3. Резултати и дискусија

У табели 1 су приказани резултати EDS анализе узорака SEP-La, SEP-LaK и $\text{La}(\text{OH})_3$. Састав $\text{La}(\text{OH})_3$ је приближан теоријском саставу (73,1 мас. % La, 26,9 мас. % O), што указује на чистоћу узорка, без других елемената присутних у значајним количинама. Код узорака SEP-LaK и SEP-La резултати EDS анализе су показали присуство магнезијума, силицијума, кисеоника, гвожђа и калцијума као главних елемената у сепиолиту, као и лантана (La) који је резултат модификације. Такође се уочава да је масени удео La у узорку SEP-LaK већи у односу на узорак SEP-La, док је масени удео кисеоника мањи, што може да буде резултат промене структуре сепиолита током термичког третмана на 500°C, односно губитка зеолитске и везане воде, као и дехидратације $\text{La}(\text{OH})_3$, при чему настаје La_2O_3 .

Табела 1. Резултати EDS анализе узорака $\text{La}(\text{OH})_3$, SEP-La и SEP-LaK (у мас. %)

Table 1. Results of EDS analysis of the $\text{La}(\text{OH})_3$, SEP-La and SEP-LaK (in wt. %)

Sample	O	La	Mg	Si	Ca	Fe
$\text{La}(\text{OH})_3$	25,75	74,25	-	-	-	-
SEP-La	45,56	29,24	9,48	15,20	0,08	0,44
SEP-LaK	39,66	34,27	9,48	16,08	0,07	0,44

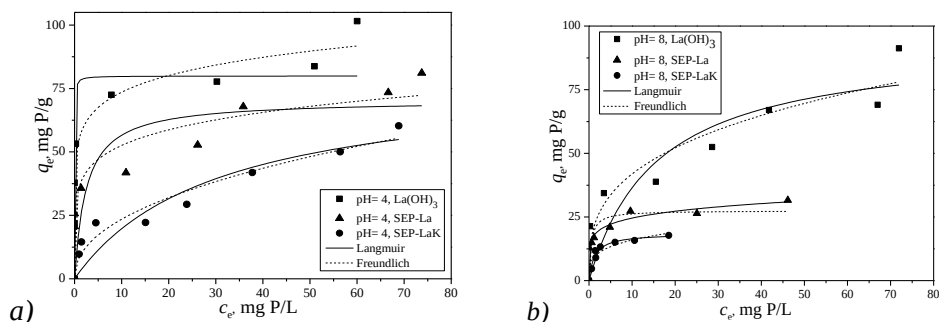


Слика 1. SEM микрографије узорака а) La(OH)_3 , б) SEP-La и ц) SEP-LaK; д) FTIR спектри узорака La(OH)_3 , SEP-La и SEP-LaK

Figure 1. SEM micrographs of samples a) La(OH)_3 , b) SEP-La, c) SEP-LaK; d) FTIR spectra of samples La(OH)_3 , SEP-La and SEP-LaK

На SEM микрографији представљеној на слици 1а јасно се уочава штапићаста структура која је карактеристична за La(OH)_3 , као и да штапићи нанодимензија формирају агрегате. Честице La(OH)_3 распоређене дуж влакана сепиолита уочавају и на SEM микрографији узорка SEP-La (слика 1б). Током термичке обраде, морфологија се није значајно променила (слика 1ц), штапићаста структура која потиче од La_2O_3 се може приметити [11].

На FTIR спектару узорка La(OH)_3 (слика 1д) могу се приметити траке на таласним дужинама 3608 cm^{-1} (вибрација истезања ОН групе La(OH)_3) и на 640 cm^{-1} (вибрација La-O везе). У случају модификованих узорака уочавају се пикови карактеристични за сепиолит, а траке карактеристичне за фазу лантана се преклапају са тракама сепиолита. На основу овога се може закључити да је очувана основна структура сепиолита у композитима.



Слика 2. Адсорпционе изотерме за адсорпцију фосфата на узорцима $\text{La}(\text{OH})_3$, SEP-La и SEP-LaK при рН вредностима: а) $4,0 \pm 0,1$ и б) $8,0 \pm 0,1$

Figure 2. Adsorption isotherms for phosphate onto $\text{La}(\text{OH})_3$, SEP-La and SEP-LaK at pH: а) 4.0 ± 0.1 and б) 8.0 ± 0.1

Адсорпциони капацитети сва три узорка су већи при $\text{pH} = 4,0 \pm 0,1$ у поређењу са вредностима при $\text{pH} = 8,0 \pm 0,1$ (слика 2). У испитиваном опсегу рН раствора, доминантне врсте фосфата у раствору су HPO_4^{2-} или H_2PO_4^- . При ниским рН вредностима долази до протонације површине ($\text{La-OH} + \text{H}^+ = \text{La-OH}^{2+}$) што узрокује да површина постане позитивно наелектрисана, што повећава електростатичку привлачност негативно наелектрисаних фосфата и доводи до уклањања фосфата формирањем унутрашњих комплекса.

Са повишењем рН вредности повећава се удео јона са већим негативним наелектрисањем (HPO_4^{2-}), док се позитивно наелектрисање на површини адсорбента смањује што доводи до смањења електростатичке привлачности између фосфатног анијона и адсорбента и доводи до смањивања адсорпције фосфата. Имајући у виду да је адсорпциони капацитет сепиолита за фосфате практично једнак нули, капацитет SEP-La и SEP-LaK је резултат присуства лантан-(окси)хидроксида. Адсорпциони капацитет је као што је очекивано највећи на узорку $\text{La}(\text{OH})_3$. Узимајући у обзир количину депоноване фазе лантана на сепиолиту, значајан адсорпциони капацитет је постигнут применом узорка SEP-La ($\sim 81 \text{ mg P/g}$ при $\text{pH} = 4,0 \pm 0,1$ и $\sim 31 \text{ mg P/g}$, при $\text{pH} = 8,0 \pm 0,1$) и SEP-LaK ($\sim 60 \text{ mg P/g}$ при $\text{pH} = 4,0 \pm 0,1$ и $\sim 18 \text{ mg P/g}$, при $\text{pH} = 8,0 \pm 0,1$). На основу резултата уочава се већа ефикасност некалцинисаног узорка у поређењу са калцинисаним и поред мањег удела лантана у некалцинисаном узорку, као последица већег присуства La-OH група као главних места за интеракцију са фосфатним врстама из раствора. Према резултатима нелине-арног фитовања (слика 2, табела 3), Freundlich-ов модел описује адсорпцију фосфата на сва три узорка и обе рН вредности боље од Langmuir-овог модела, што указује на закључак да се фосфати адсорбују на функционалним групама различитих енергија на површини La-фазе, вероватно протонираним непротонираним La-OH.

Табела 2. Параметри адсорпције и коефицијенти корелације (R^2) за адсорпцију фосфата на узорцима $\text{La}(\text{OH})_3$, SEP-La и SEP-LaK за Langmuir-ов и Freundlich-ов модел адсорпционе изотерме

Table 2. Adsorption equilibrium constants obtained from Langmuir and Freundlich isotherms for the adsorption of phosphate onto $\text{La}(\text{OH})_3$, SEP-La and SEP-LaK

Узорак	pH _i	Langmuir $q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}$			Freundlich $q_e = K_f c_e^{1/n}$		
		q_m mg/g	K_L dm ³ /mg	R^2	1/n	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	R^2
La(OH) ₃	4,0 ± 0,1	79,93	39,22	0,832	0,123	55,33	0,947
	8,0 ± 0,1	93,57	0,064	0,790	0,315	20,26	0,915
SEP-La	4,0 ± 0,1	70,46	0,407	0,652	0,159	36,40	0,921
	8,0 ± 0,1	27,46	2,11	0,766	0,150	17,37	0,970
SEP-LaK	4,0 ± 0,1	78,75	0,033	0,855	0,446	8,41	0,948
	8,0 ± 0,1	18,55	0,774	0,962	0,256	8,84	0,907

(q_m – максимални адсорпциони капацитет, K_L - Langmuir-ова равнотежна константа, K_f и $1/n$ - константе Freundlich-овог модела, које се односе на адсорпциони капацитет и интензитет адсорпције)

4. Закључак

У овом раду су испитивани композитни адсорбенти базирани на сепиолиту и лантан-(окси)хидроксида за уклањање фосфата из водених раствора. На основу одређивања адсорпционих изотерми за адсорпцију фосфата, утврђено је да је некалцинисан узорак ефикаснији у поређењу са калцинисаним, што се приписује очувању функционалних група које доприносе већој адсорпционој способности. Капацитет овог узорка по јединици масе лантана је био већи него капацитет лантан-хидроксида, што указује на значај употребе носача као што је сепиолит. Већи адсорпциони капацитети композита утврђен су при почетној рН вредности $4,0 \pm 0,1$. Механизам адсорпције укључује електростатичу интеракцију између површинских функционалних група композита и HPO_4^{2-} или H_2PO_4^- из раствора уз формирање унутрашњих комплекса. На основу добијених резултата, може се закључити да се сепиолит може успешно употребити као носач наночестица лантан-(окси)хидроксида, при чему се добијају композити који представљају ефикасно и економично решење за уклањање фосфата из воде, са могућношћу примене за контролу еутрофикације и заштиту водних ресурса.

5. Захвалница

Рад је реализован уз финансијску подршку Министарства науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије (уговор бр. 451-03-66/2024-03/200026, 451-03-65/2024-03/200135).

6. Литература

- [1] Kiani M, Tammeorg P, Niemistö J, Simojoki A, Tammeorg O, Internal phosphorus loading in a small shallow Lake: Response after sediment removal, - *Sci. Total Environ*, 725, 138279, 2020.
- [2] Dong Q, Shi S, Xie Y, Wang Y, Zhang X, Wang X, Guo S, Zhu L, Zhang G, Xu D, Preparation of mesoporous zirconia ceramic fibers modified by dual surfactants and their phosphate adsorption characteristics, - *Ceram. In.*, 46, 14019–14029, 2020.
- [3] Liu T, Zheng S, Yang L, Magnetic zirconium-based metal–organic frameworks for selective phosphate adsorption from water, - *J. Colloid Interf Sci*, 552, 134–141, 2019.
- [4] Ya W, Zhao H. D. L, Liud Q, Tao Q, Zhua Y, Yanga J, Zhang Y. M, Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents, - *Chem. Eng. J*, 236, 191–201, 2014.
- [5] Liu R, Chi L, Wang X, Sui Y, Wang Y, Arandiyan H, Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water, - *J. Environ. Chem. Eng*, 6, 5269–5286, 2018.
- [6] Goscianska J., Ptazkowska-Koniarz M., Frankowski M., Franus M., Panek R., Franus W.: Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash, - *J. Colloid Interf Sci.*, 513, 72–81, 2018.
- [7] Cao Y, Yu Wanga Y, Yue X, Yu Ch, Liu Y, Effect of preparation methods on phosphate removal of lanthanum-modified bentonite, *Desalin. Water Treat*, 297, 2023, 160–168, 2023.
- [8] Song Q, Huang S, Xu L, Wang N, Hu Z, Luo X, Zheng Z, Synthesis of magnetite/lanthanum hydroxide composite and magnetite/ aluminum hydroxide composite for removal of phosphate, *Sci. Total Environ*, 723, 137838, 2020.
- [9] Liu M. Wang Ch, Guo J, Zhang L, Removal of phosphate from wastewater by lanthanum modified bio-ceramisite, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9, 106123, 2021.
- [10] Liu B, Yu Y, Han Q, Lou S, Zhang L, Zhang W, Fast and efficient phosphate removal on lanthanum-chitosan composite synthesized by controlling the amount of cross-linking agent, *Int. J. Biol. Macromol*, 157, 247–258, 2020.
- [11] Karimzadeh I, Aghazadeh M, Safibonab B, Ganjali M. R, Dalvand S, Facile Preparation of $\text{La}(\text{OH})_3$ and La_2O_3 Nanorods Aligned along the Electrode Surface: Pulsed Cathodic Deposition Followed by Heat Treatment, *Russ. J. Electrochem*, 51, 263–270, 2015.