



Јелена Димитријевић¹, Јелена Петровић²
Марија Копривица³, Марија Симић⁴
Александар Јовановић⁵
Ивана Микавица⁶, Сања Јевтић⁷

Оригинални научни рад
DOI: 10.5937/VIK25303D

ФУНКЦИОНАЛНИ β -ЗЕОЛИТ СА $-\text{NH}_2$ ГРУПАМА КАО ВИСОКОЕФИКАСАН АДОРБЕНТ ЗА ТРЕТМАН ВОДА КОНТАМИНИРАНИХ КАДМИЈУМОМ И ЦИНКОМ

Резиме: У овом раду испитивана је адсорпциона способност модификованог синтетског β -зеолита за уклањање јона тешких метала, цинка (Zn^{2+}) и кадмијума (Cd^{2+}), из водених раствора. У циљу побољшања површинских карактеристика и повећања броја активних места за везивање металних јона, β -зеолит је функционализован (3-аминопропил)триетоксисиланом (АПТЕС). Резултати експеримената указују на значајно побољшање адсорпционих капацитета модификованог материјала – са 17,5 на 38,7 mg/g за Zn^{2+} , и са 21,2 на 59,3 mg/g за Cd^{2+} . Кинетичка анализа показује да процес адсорпције прати кинетички модел псеудо-другог реда ($R^2 > 0,99$), што сугерише да хемисорпција представља доминантни механизам везивања јона метала на функционализованој површини адсорбента.

Кључне речи: β -зеолит, аминсиланизација, адсорпција, тешки метали, кинетика

FUNCTIONALIZED β -ZEOLITE WITH $-\text{NH}_2$ GROUPS AS A HIGHLY EFFICIENT ADSORBENT FOR THE TREATMENT OF WATER CONTAMINATED WITH CADMIUM AND ZINC

Abstract: This study investigates the adsorption performance of modified synthetic β -zeolite for the removal of heavy metal ions, specifically zinc (Zn^{2+}) and cadmium (Cd^{2+}), from aqueous solutions. To

¹ *Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, j.dimitrijevic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-3830-2392*

² *Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, j.petrovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0003-4841-1899*

³ *Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, m.koprivica@itnms.ac.rs, ORCID 0000-0002-1451-5959*

⁴ *Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, m.simic@itnms.ac.rs, ORCID 0000-0001-9518-7709*

⁵ *Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, a.jovanovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0001-9867-9282*

⁶ *Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, i.mikavica@itnms.ac.rs, ORCID 0000-0001-9533-1360*

⁷ *Универзитет у Београду, Технолошко-металушки факултет, Београд, sanja@tmf.bg.ac.rs*



enhance the surface properties and increase the number of functional sites suitable for metal ion binding, β -zeolite was functionalized with the organosilane agent (3-aminopropyl)triethoxysilane. The obtained results revealed a substantial improvement in adsorption capacity – from 17.5 mg/g to 40.7 mg/g for Zn^{2+} , and from 21.2 mg/g to 62.3 mg/g for Cd^{2+} – following the applied modification. Kinetic analysis indicated that the adsorption process follows a pseudo-second-order model with a high correlation coefficient ($R^2 > 0.99$), suggesting that chemisorption is the dominant mechanism governing the metal ion uptake on the surface of the modified adsorbent..

Key Words: β -zeolite, aminosilanization, adsorption, heavy metals, kinetics

1. Увод

Савремени процеси индустријализације и урбанизације доприносе све већем оптерећењу животне средине, при чему загађење водених екосистема представља једно од најургентнијих питања одрживог развоја. Индустријске отпадне воде, обогаћене токсичним и неразградивим контаминантима, нарочито тешким металима, представљају озбиљан ризик по квалитет површинских и подземних вода, као и по целокупан акватични биодиверзитет. Међу најчешће детектованим контаминантима у отпадним водама налазе се цинк (Zn^{2+}) и кадмијум (Cd^{2+}), који потичу из разноврсних индустријских сектора, укључујући галванизацију, производњу легура, боја, пластике, пестицида, као и из рударских и хемијских процеса. Њихова токсичност, висока мобилност и тенденција акумулације у живим организмима чине их посебно опасним загађујућим материјама, са потенцијално озбиљним последицама по људско здравље, као што су нефротоксичност, остеопатије и канцерогени ефекти [1, 2].

Због наведених проблема, развој ефикасних метода за уклањање Zn^{2+} и Cd^{2+} јона из загађених вода постаје приоритет у савременој екотехнологији. Иако се конвенционалне методе као што су хемијска преципитација, коагулација, јонска размена и мембранске сепарације и даље широко примењују, оне су често праћене високим трошковима, стварањем секундарног отпада и ниском селективношћу према специфичним јонима. У том контексту, адсорпционе технике представљају одрживу алтернативу захваљујући једноставности примене, високој ефикасности и могућности регенерације адсорбента [3]. Међу различитим класама материјала који се истражују као адсорбенти, зеолити заузимају истакнуто место због своје кристалне структуре, велике специфичне површине, способности јонске размене и селективне адсорпције. Посебан значај има β -зеолит, високо-силикатни зеолит са тродимензионалним каналима који омогућавају функционализацију површине са органским молекулима ради повећања афинитета према циљним полутантима. Површинска модификација β -зеолита помоћу силанских агенаса као што је (3-аминопропил)триетоксисилан (АПТЕС) омогућава увођење додатних функционалних група ($-NH_2$), које повећавају број активних места за координацију металних јона и побољшавају његову адсорпциону способност [3–5].

Циљ овог истраживања је испитивање кинетичких карактеристика адсорпције Zn^{2+} и Cd^{2+} јона на АПТЕС-модификованом β -зеолиту, са циљем оптимизације процеса уклањања ових токсичних контаминаната из водених средина и потенцијалне примене у третману индустријских отпадних вода.



2. Материјали и методе

У овом истраживању коришћен је синтетски β -зеолит, произведен од стране компаније Clariant, са молским односом $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ једнаким 25. Пре функционализације, материјал је подвргнут термичком третману на 550°C у трајању од 2 сата, у циљу уклањања присутних нечистоћа и адсорбоване влаге са површине и из пора зеолита. Након калцинације, узорак је хлађен у ексикатору до собне температуре и складиштен у херметички затвореним стакленим посудама како би се очувала стабилност површине. Површинска модификација β -зеолита изведена је употребом (3-аминопропил)триетоксисилана (АПТЕС, 99%, Sigma-Aldrich) ради увођења аминокфункционалних група. Поступак је спроведен тако што је 5,00 g претходно припремљеног зеолита суспендовано у 50 ml апсолутног етанола (99%), након чега је у систем додато 2 ml АПТЕС-а. Реакција је вођена под константним мешањем на магнетној мешалици, на температури од 70°C током 24 сата, како би се омогућило везивање силанских група на површину зеолита. Добијени материјал је потом више пута испиран етанолом, филтриран и сушен у лабораторијској сушници на 50°C током 6 сати. Тако припремљен модификовани узорак чуван је у ексикатору до даље употребе [6, 7].

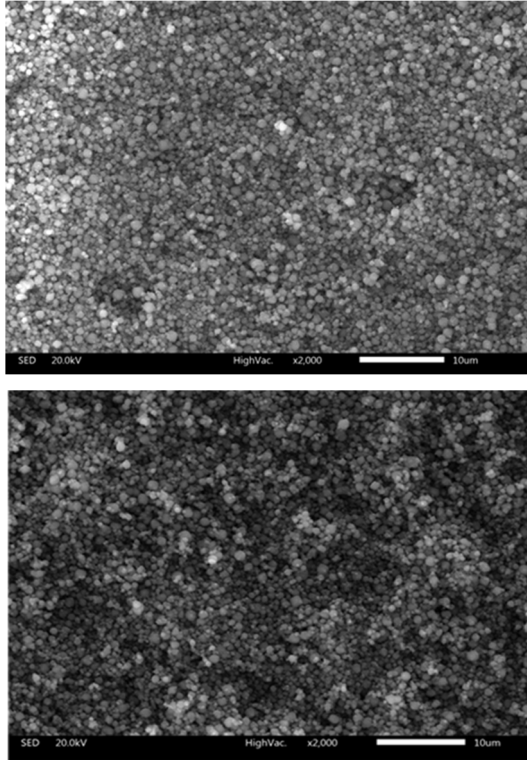
Адсорпциони експерименти су спроведени у шаржним условима при температури од 25°C , уз константну рН вредност 5,0, што одговара оптималним условима за истовремену адсорпцију Zn^{2+} и Cd^{2+} јона. Раствори испитиваних метала припремљени су коришћењем цинк-нитрата $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кадмијум-нитрата $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при чему су коришћене хемикалије биле аналитичког квалитета. Почетне концентрације металних јона у растворима износиле су 50 mg/L за Zn^{2+} и 100 mg/L за Cd^{2+} . Током испитивања, 0,02 g модификованог β -зеолита додавано је у 40 ml припремљеног раствора, а суспензије су биле непрекидно мешане на орбиталном шејкеру брзином од 250 rpm, у временском интервалу од 15 до 1440 минута, ради праћења утицаја контактне времена на ефикасност уклањања метала. Након сваког експерименталног интервала, суспензије су филтриране, а преостале концентрације Zn^{2+} и Cd^{2+} јона у филтратима одређене су помоћу атомске апсорпционе спектро-фотометрије (AAS, PerkinElmer Analyst 300). За испитивање површинске морфологије узорка пре и после модификације, као и након адсорпције, коришћена је скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ) на уређају Tescan Mira 3 FEG.

3. Резултати и дискусија

Морфолошке карактеристике модификованог β -зеолита анализирани су применом скенирајуће електронске микроскопије (СЕМ), с циљем процене евентуалних промена насталих услед функционализације површине. СЕМ снимци су показали да хемијска модификација није довела до видљивих поремећаја у структури честица β -зеолита. Површина је задржала свој препознатљив грануларни изглед, без знакова агломерације, пуцања или деградације морфолошке структуре. Ови налази указују на то да примењени метод модификације успешно уводи функционалне групе без нарушавања структурног интегритета материјала. Очување изворне морфологије и стабилности



честица омогућава поуздану даљу примену модификованог β -зеолита у процесима адсорпције и хетерогене катализе, где је механичка и хемијска постојаност адсорбента кључна за дугорочну ефикасност [8].

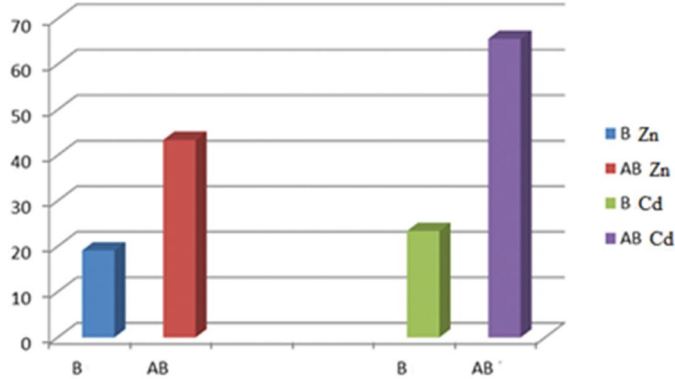


Слика 1. Приказ нативног и модификованог β -зеолита фотокатализатора
Figure 1. Decrease in methyl violet concentration with time, depending on the added mass of photocatalyst

Адсорпциони експерименти спроведени су како би се испитала способност модификованог β -зеолита да ефикасно уклања јоне Cd^{2+} и Zn^{2+} из водених раствора. На основу добијених података након 24 h контакта између адсорбента и раствора, утврђено је да модификовани β -зеолит показује капацитет адсорпције од 62,3 mg/g за Cd^{2+} и 40,7 mg/g за Zn^{2+} јоне. Насупрот томе, резултати добијени коришћењем немодификованог β -зеолита указују на знатно нижу ефикасност – 21,2 mg/g за кадмијум и 17,5 mg/g за цинк. Ове разлике у капацитетима јасно потврђују да функционализација зеолита значајно доприноси повећању броја активних места погодних за везивање металних јона, при чему је ефекат израженији код Cd^{2+} . Повећана афинитетна селективност према кадмијуму може се објаснити већим јонским пречником и јачим интеракцијама са аминок-функционалним групама на површини модификованог адсорбента. Ови резултати потврђују ефикасност модификације у унапређењу адсорпционих

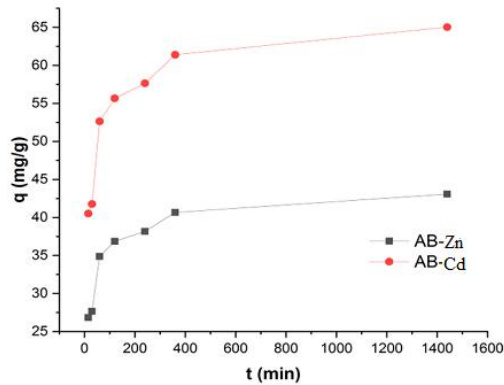


својстава β -зеолита, посебно када је у питању уклањање високо токсичних јона као што је Cd^{2+} .



Слика 2. Резултати адсорпционих тестова за јоне Zn^{2+} и Cd^{2+}
Figure 2. Adsorption test results for Zn^{2+} and Cd^{2+} ions.

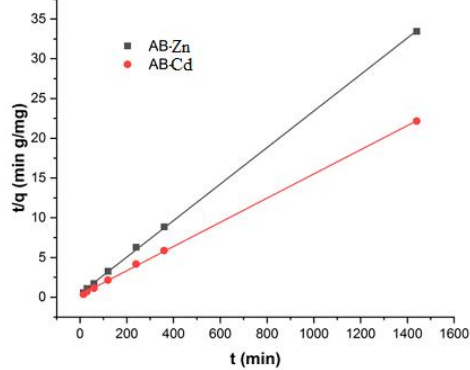
Праћењем промене концентрације Zn^{2+} и Cd^{2+} јона у раствору током времена, у интервалу од 15 до 1.440 минута, уочено је да процес адсорпције започиње интензивно, са израженим порастом адсорпције у првих неколико сати, док се након приближно шест сати успорава и достиже адсорпциону равнотежу. Брза иницијална фаза адсорпције може се приписати високој доступности слободних активних места на површини модификованог β -зеолита. Временом, како се та места прогресивно засићују, брзина адсорпције опада, све док се не успостави динамичка равнотежа између адсорбованих и преосталих јона у раствору [9, 10].



Слика 3. Утицај времена на масу везаних јона Zn^{2+} и Cd^{2+} помоћу модификованог β -зеолита (AB)

Figure 3. Effect of contact time on the mass of bound Zn^{2+} and Cd^{2+} ions using modified β -zeolite (AB)

Ради дубљег разумевања механизма адсорпције Zn^{2+} и Cd^{2+} јона на модификованој површини β -зеолита, спроведена је детаљна кинетичка анализа. Експериментални подаци обрађени су применом најчешће коришћених кинетичких модела – псеудо-првог и псеудо-другог реда – у циљу идентификације процеса који доминира током уклањања јона из раствора.



Слика 4. Криве адсорпције јона Zn^{2+} и Cd^{2+} на модификованом β -зеолиту (AB)
 Figure 4. Adsorption curves of Zn^{2+} and Cd^{2+} ions on modified β -zeolite (AB)

Прикази експерименталних и моделираних кинетичких кривих дати су на слици 4, док су израчунати кинетички параметри сумирани у табели 1. Добијени резултати јасно указују да се кинетика адсорпције за оба метална јона знатно боље описује моделом псеудо-другог реда, што имплицира да је механизам уклањања примарно заснован на хемијској интеракцији између Cd^{2+} и Zn^{2+} јона и функционалних група (нпр. $-NH_2$) присутних на површини функционализованог адсорбента. Ова претпоставка додатно је потврђена изузетно високим вредностима коефицијената корелације ($R^2 \geq 0,998$), као и добром подударношћу експериментално одређених равнотежних капацитета са онима предвиђеним путем модела псеудо-другог реда. Наведени налази снажно подржавају тезу о доминацији хемисорпције као кључног процеса у систему β -зеолит–метални јон [11, 12].

Табела 1. Кинетички параметри
 Table 1. Kinetic parameters

	AB-Zn	AB-Cd
$q_{eq, exp}$ [mg/g]	40,4	62,6
Pseudo-Prvi model		
$q_{eq, cal}$ [mg/g]	39,5	59,4
k_1 [1/min]	41,34	45,72
R^2	0,97759	0,98844
Pseudo-Drugi model		
$q_{eq, cal}$ [mg/g]	46,7	69,9
k_2 [g/mg min ⁻¹]	0,0064	0,0017
R^2	0,9978	0,9998



3. Закључак

У оквиру овог истраживања испитана је могућност примене функционализованог синтетског β -зеолита као ефикасног адсорбенса за уклањање токсичних јона кадмијума (Cd^{2+}) и цинка (Zn^{2+}) из водених раствора. Ради повећања адсорпционог капацитета, β -зеолит је модификован помоћу (3-аминопропил)триетоксисилана, чиме су на његовој површини уведене аминок-функционалне групе са израженом способношћу везивања металних јона.

Експериментални подаци јасно указују на то да модификација значајно унапређује адсорпциону ефикасност у поређењу са немодификованим зеолитом, при чему је израженији афинитет забележен за Cd^{2+} јоне, што је у складу са њиховом већом токсичношћу и хемијском реактивношћу. Резултати кинетичке анализе показали су да се процес адсорпције најпрецизније описује моделом псеудо-другог реда, што сугерише да хемисорпција представља доминантни механизам везивања, условљен специфичним интеракцијама између функционалних група адсорбента и јона метала.

Поред високог адсорпционог капацитета, важна предност модификованог β -зеолита огледа се у очувању његове морфолошке и структурне стабилности након функционализације, што потврђује његову погодност за дуготрајну примену у системима за пречишћавање воде. Добијени резултати истичу значајан потенцијал овог материјала за индустријску употребу у третману отпадних вода контаминираних Zn^{2+} и Cd^{2+} јонима, доприносећи развоју ефикасних и еколошки одрживих технологија за санацију водених ресурса.

4. Литература

- [1] Simić M, Petrović J, Šoštarić T, Ercegović M, Milojković J, Lopičić Z, Kojić M, A Mechanism Assessment and Differences of Cadmium Adsorption on Raw and Alkali-Modified Agricultural Waste, *Processes*, 10(10), 1957, 2022.
- [2] Rajić N, Stojaković Đ, Jevtić S, Zabukovec Logar N, Kovacc J, Kaucić V, Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 172, Issues 2–3, 30 December 2009, Pages 1450-1457, 2009.
- [3] Jevtić S, Arčon I, Rečnik A, Babić B, Mazaj M, Pavlović J, Matijašević D, Nikšić M, Rajić N, The iron(III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxyanions, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 197, Pages 92-100, October 2014.
- [4] Brazovskaya E. Yu, Golubeva O. Yu, Study of the Effect of Isomorphic Substitutions in the Framework of Zeolites with a Beta Structure on Their Porosity and Sorption Characteristics, *Glass Physics and Chemistry*, Volume 43, pages 357–362, 2017.
- [5] Aguilar G. L. D, Rodríguez Miranda P. J, Miller A. X. M, Astudillo M. I. R, Muñoz E. A. J. Removal of Zn(II) in Synthetic Wastewater Using Agricultural Wastes. *Metals*, 10, 1465, 2020.
- [6] Xu H, Dong C, Wang W, Liu Y, Li B, Liu, F. Machine learning prediction of deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass. *Ind. Crops Prod.* 196, 116431, 2023.
- [7] Jelić A, Sekulić M, Travica M, Gržetić J, Ugrinović V, Marinković A. D, Božić A, Stamenović, M, Putić S, Determination of Mechanical Properties of Epoxy Composite Materials Reinforced with Silicate Nanofillers Using Digital Image Correlation (DIC), *Polymers*, 14(6), 1255, 2022.



- [8] Özel C, Akat C, Alosmanov R. A; Kahveci A, M. U, Emir C, Yücel S, Surface modification of zeolite and kaolin with 3-(aminopropyl) triethoxysilane and 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate; *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 53, Issue 4 (pp. 464 - 470), 2021.
- [9] Zendelska A, Golomeova M, Jakupi Š, Kuvendziev S, Lisichkov K, Marinkovski M, Characterization and application of clinoptilolite for removal of heavy metal ions from water resources, *Eologica Macedonica*, Vol. 32, No. 1, pp. 21–32, 2018.
- [10] Dimitrijević J, Jevtić S, Marinković A, Simić M, Koprivica M, Petrović J, Ability of Deep Eutectic Solvent Modified Oat Straw for Cu(II), Zn(II), and Se(IV) Ions Removal. *Processes*, 11(5), 1308, 2023.
- [11] Petrović J, Stojanović M, Milojković J, Petrović M, Šoštarić T, Laušević M, Mihajlović L. M, Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb²⁺ from aqueous solution. *J. Environ. Manag.* 182, 292–300, 2016.
- [12] Jevtić S, Arčon I, Rečnik A, Babić B, Mazaj M, Pavlović J, Matijašević D, Nikšić M, Rajić N, The iron(III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxyanions. *Microporous Mesoporous Mater.* 197, 92–100, 2014.