

**ДРУШТВО ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА
СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ**



**ЗБОРНИК
РАДОВА**

**XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
Сребрно језеро
27- 29. септембар 2017. године**

**Београд
2017. године**

**SOCIETY FOR RADIATION PROTECTION OF
SERBIA AND MONTENEGRO**



PROCEEDINGS

**XXIX SYMPOSIUM DZZSCG
Srebrno jezero
27- 29. September 2017**

**Belgrade
2017**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
27-29.09.2017.

Издавачи:

Институт за нуклеарне науке „Винча“
Друштво за заштиту од зрачења Србије и Црне Горе

За извршног издавача:

Др Борислав Грубор

Уредници:

Др Јелена Станковић Петровић
Др Гордана Пантелић

ISBN 978-86-7306-144-3

©Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Јелена Станковић Петровић, Гордана Пантелић

Штампа:

Институт за нуклеарне науке ”Винча”, Мике Петровића Аласа 12-14, 11351
Винча, Београд, Србија

Тираж:

150 примерака

Година издања:

Септембар 2017.

BIOSORPCIJA Mn^{2+} JONA IZ VODENIH RASTVORA

Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ¹, Mihajlo JOVIĆ¹, Ivana JELIĆ², Alja MARKOVIĆ², Nina CUKON², Vladimir STANOJLOVIĆ², Ivana SMIČIKLAS¹

1) Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, Srbija,
marijasljivic@vin.bg.ac.rs

2) Univerzitet Singidunum, Fakultet za primenjenu ekologiju "Futura", Beograd,
Srbija

SADRŽAJ

U ovom radu je upoređena efikasnost različitih biosorbenata u procesu uklanjanja jona Mn^{2+} iz vodenih rastvora. Efekat inicijalne koncentracije jona Mn^{2+} na sorbovanu količinu je ispitan primenom sledećih sprasjenih materijala: kompost rečne korovske biljke (KB), žarenih goveđih kostiju (ŽK), ljuštura školjki (LJŠ) i pepela pirinčane pleve (PPP). Sorbovane količine Mn^{2+} su rasle sa porastom polazne koncentracije, a maksimalni kapaciteti biosorbenata određeni konstruisanjem sorpcionih izoterma, rasli su u nizu: PPP < KB < LJŠ < ŽK. Pad ravnotežnih pH vrednosti rastvora nakon sorpcije ukazuje na to da je specifična sorpcija (hemisorpcija) jona Mn^{2+} jedan od mehanizama njegovog vezivanja za površinu ispitivanih materijala. Diskutovana je veza između hemijskog sastava biosorbenata i njihovog sorpcionog afiniteta. Kapacitet najefikasnijeg sorbenta ŽK je iznosio 0.53 mmol/g (29.1 mg/g). Rezultati ukazuju na potencijal biosorpcije u imobilizaciji Mn^{2+} jona, koji je značajan polutant i kao teški metal i kao radioaktivni gama emiter ^{54}Mn .

1. UVOD

Mangan (Mn) je dvanaesti najrasprostranjeniji element u zemljinoj kori, prirodno prisutan u stenama, zemljištu, vodi, i hrani i predstavlja element od esencijalne važnosti za pravilan rast i razvoj ljudskog organizma [1]. Sa druge strane, utvrđeno je da Mn pri povišenim nivoima ispoljava neurotoksičan efekat kod izložene populacije, pa se njegovo prisustvo i koncentracija u vodi i drugim segmentima životne sredine moraju kontrolisati. Takođe, Mn se javlja i obliku radioaktivnog ^{54}Mn , koji nastaje aktivacijom korozivnih produkata konstrukcionih elemenata nuklearnog reaktora. Kao relativno kratkoživeći radionuklid (312 dana), njegovo prisustvo u tečnom radioaktivnom otpadu je značajno u periodu od nekoliko godina nakon gašenja reaktora [2].

Sorpcija na pogodnim čvrstim materijalima je jedan od procesa koji se koriste za uklanjanje jona teških metala i radioaktivnih jona iz vodene sredine. Ovim postupkom se polutanti koncentruju iz velike zapremine rastvora u malu zapreminu (masu) čvrste faze, koja se u zatim ili regeneriše ili odlaže na siguran način. Proces sorpcije jona Mn je ispitan u nizu studija, pri čemu su kao sorbenti korišćeni komercijalno dostupni materijali (aktivni ugalj, jono-izmenjivačka smola Amberlit), polimeri, prirodni minerali (zeoliti, kaolinit, vermikulit), industrijski otpad (leteći pepeo) i biosorbenti (lišće, ljuske, koštice različitih biljaka, ostaci životinjskih organizama, mikroorganizmi) [3]. Poređenjem literaturnih podataka, izvodi se zaključak da alternativni materijali, kao što su otpadni materijali mineralnog ili biološkog porekla, pokazuju visok sorpcioni potencijal prema jonima Mn. Poslednjih godina sve je intenzivnije istraživanje procesa biosorpcije korišćenjem materijala kao što su alge, gljive, kvasci i bakterije. Uklanjanje jona Mn iz

vodene sredine otežava činjenica da se on, u zavisnosti od uslova sredine, može naći i u anjonskom i u katjonskom obliku, u oksidacionim stanjima +2, +3, +4, +6 i +7.

U ovom radu su ispitane performanse različitih otpadnih materijala biološkog porekla: kompost rečnih korovskih biljaka, životinjskih kostiju, ljuštura školjki i pepela pirinčane pleve. Kao materijali koji se generišu i akumuliraju u velikim količinama, svi ispitivani biosorbenti ispoljavaju negativan uticaj na životnu sredinu. Invazivne rečne korovske biljke izazivaju eutrofikaciju voda u kojima je nastanjena, utiču na razvoj preostalog živog sveta kao i na kvalitet vode, zbog čega se periodično kose i odlažu. Ostali ispitani materijali nastaju kao otpad u procesu proizvodnje hrane. Cilj rada je bio ispitivanje sorpcionih svojstava datih materijala prema jonima Mn^{2+} u funkciji od početne koncentracije polutanta, definisanje i poređenje maksimalnih sorpcionih kapaciteta.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

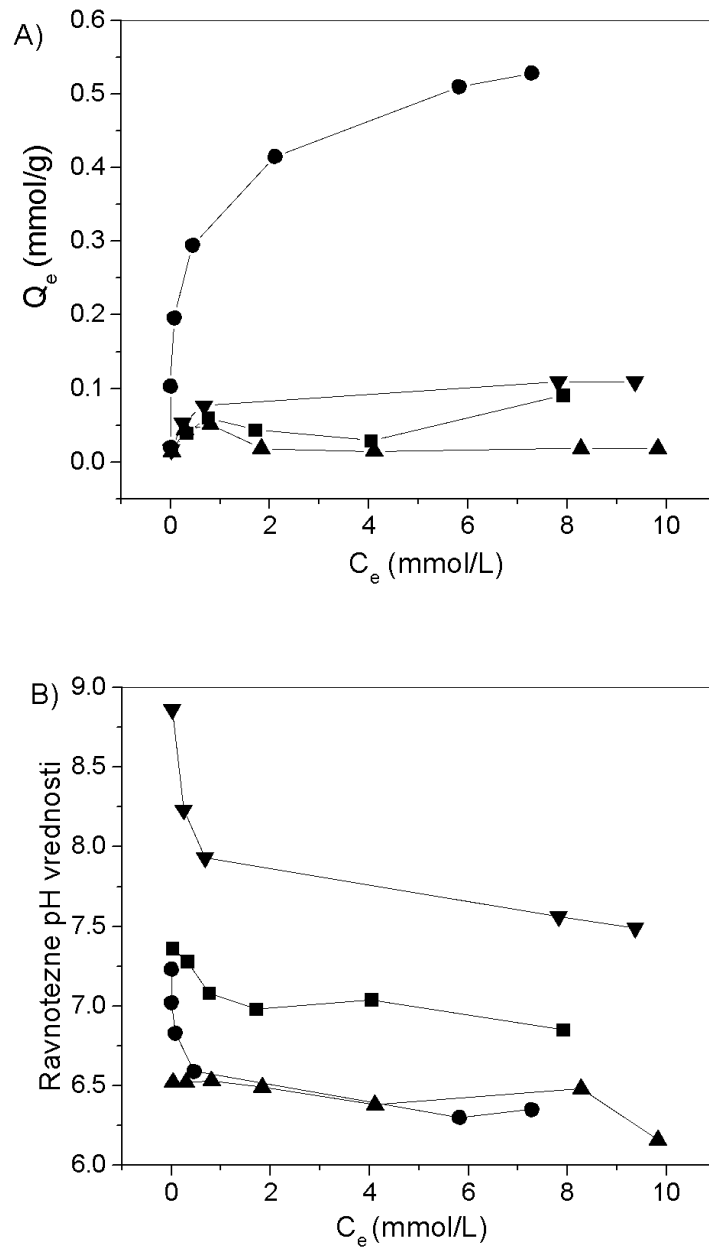
Rastvaranjem tačno određenih količina $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (p.a. Merck) u destilovanoj vodi napravljena je serija rastvora koji su sadržali jone Mn^{2+} u širokom koncentracionom opsegu (10^{-4} mol/L - 10^{-2} mol/L). Ispitana su sorpciona svojstva sledećih biosorbena: termički tretirane životinjske kosti (ŽK), pepeo pirinčane pleve (PPP), ljuštore školjki (LJŠ) i kompost rečne korovske biljka (KB). Uzorak ŽK je dobijen žarenjem govedih kostiju prema proceduri koja je ranije detaljno opisana [4]. Uzorak PPP je komercijalni proizvod, dobijen termičkim tretmanom pirinčane pleve (EV.GE Pistiolas S.A. (AGRINO), Grčka). Ljuštore školjki su sakupljene kao kompozitni otpad na obali Egejskog mora (Grčka), a uzorci komposta korovske biljke *Myriophyllum spicatum* su uzeti sa odlagališta na Adi Ciganliji (Srbija). Pre upotrebe, uzorci LJŠ i KB su osušeni, usitnjeni i homogenizovani.

Sorpcioni eksperimenti su urađeni u pojedinačnim šaržama, uravnotežavanjem rastvora koji sadrži jone Mn^{2+} sa sorbentima u odnosu čvrsto/tečno 1/200. Suspenzije su mućkane 24 h na rotacionom šejkeru pri brzini mešanja od 10 rpm, na sobnoj temperaturi ($20 \pm 0.5^\circ C$). Nakon toga, suspenzije su centrifugirane (9000 rpm, 10 minuta) i odvojene su tečne frakcije. Izmerene su pH vrednosti i koncentracije Mn^{2+} jona u filtratima, kao i u rastvorima pre sorpcije. Korišćen je WTW InoLab pH-metar, a koncentracije Mn^{2+} jona su određene korišćenjem atomskog absorpcionog spektrofotometra (Perkin Elmer 3100). Sorbovane količine Mn^{2+} su izračunate iz razlika polaznih i ravnotežnih koncentracija.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu dobijenih rezultata konstruisane su sorpcione izoterme, koje predstavljaju zavisnost sorbovane količine Mn^{2+} jona u čvrstoj fazi (Q_e) od rezidualne koncentracije u tečnoj fazi (C_e), pri ravnotežnim uslovima. Definisanje zavisnosti su funkcija primenjenog materijala i ukazuju na njihov različit afinitet prema jonima Mn^{2+} (slika 1A). Sorbovane količine opadaju u nizu: ŽK >> LJŠ > KB > PPP.

Izmerene pH vrednosti filtrata su opadale sa porastom sorbovane količine katjona (slika 1B), a pad je bio najizraženiji kod uzorka LJŠ. Ovaj fenomen se pripisuje specifičnoj sorpciji, koju karakteriše supstitucija H^+ jona iz površinskih aktivnih centara sorbenata sa katjonima iz rastvora [4].



Slika 1. A) Biosorbovane količine jona Mn^{2+} i B) finalne pH vrednosti rastvora, u funkciji od ravnotežnih koncentracija Mn^{2+} jona u rastvoru. Simboli: (\blacksquare) KB, (\bullet) ŽK, (\blacktriangle) PPP i (\blacktriangledown) LJŠ

Eksperimentalni rezultati su fitovani Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelom, koji se mogu predstaviti sledećim linearnim jednačinama:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (1)$$

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (2)$$

gde je C_e – ravnotežna koncentracija Mn^{2+} jona u tečnoj fazi (mmol/L), Q_e – ravnotežna koncentracija Mn^{2+} jona u čvrstoj fazi (mmol/g), q_m – maksimalni sorpcioni kapacitet (mmol/g),

K_L – Langmuir-ova konstanta (L/mmol), a K_F (mmol¹⁻ⁿ·dm³ⁿ/g) i n – parametri Freundlich-ove izoterme.

Na osnovu izračunatih vrednosti nagiba i odsečaka datih linearnih zavisnosti, dobijeni su parametri sorpcionih izoterma (tabela 1). Na osnovu koeficijenta determinacije (R^2), eksperimentalni rezultati sorpcije na KB, LJŠ i PPP se bolje opisuju Langmuir-ovom izotermom. Sorpciona izotrma jona Mn^{2+} na ŽK, koja ne pokazuje striktni plato, bolje se fituje Freundlich-ovim modelom. Vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta dobijenih eksperimentalnim putem i određenih Langmuir-ovim modelom su veoma bliske, osim u slučaju uzorka KB, za koji model predviđa 20% nižu vrednost u odnosu na izmerenu. Vrednosti parametra K_L i K_F , koje su u vezi sa afinitetom i kapacitetom sorbenata, najveće su za uzorak ŽK.

Tabela 1. Parametri sorpcije Mn^{2+} jona izračunati korišćenjem Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme

Sorbent	Langmuir-ov model				Freundlich-ov model		
	$Q_{m,exp}$ [mmol/g]	q_m [mmol/g]	K_L [L/g]	R^2	n	K_F [mmol ¹⁻ⁿ dm ³ⁿ g ⁻¹]	R^2
KB	0,091	0,074	0,911	0,995	0,212	0,042	0,562
ŽK	0,520	0,531	5,057	0,987	0,201	0,350	0,995
PPP	0,018	0,018	3,794	0,968	0,037	0,016	0,454
LJŠ	0,109	0,112	4,360	0,999	0,289	0,066	0,928

Uzorak ŽK je sastavljen od neorganske apatitne faze i aktivnog uglja nastalog karbonizacijom organske faze kostiju na visokoj temperaturi [4]. U mehanizmu vezivanja katjona ovim kompozitom učestvuju i jonska izmena i specifična sorpcija (hemisorpcija), a u zavisnosti od polutanta, može doći i do delimičnog rastvaranja polaznog kalcijum-apatita i taloženja novih fosfatnih faza, što ovaj materijal čini efikasnim u uklanjanju niza toksičnih teških metala i radioaktivnih izotopa (Pb, Cu, Zn, Co, Ni) [4,5]. Visoki sorpcioni kapacitet ŽK dobijen u ovom radu, u saglasnosti je sa rezultatima sorpcije jona Mn na Apatitu II, komercijalnom sorbentu koji se dobija tretmanom ribljih kostiju [6]. Rendgenskom difrakcionom analizom je pokazano da u mehanizmu sorpcije učestvuje i precipitacija različitih fosfata mangana u kiselim rastvorima, a pri višim pH vrednostima (pH ~8) se mogu taložiti i oksidi Mn višeg oksidacionog stanja od +2 [6].

Nezavisno od vrste školjki i područja na kojima žive, ljuštore imaju relativno uniforman sastav u kome preovlađuje $CaCO_3$ (>95%) u formi kalcita i/ili aragonita [7]. Dosadašnja istraživanja su pokazala da se uklanjanje Mn^{2+} jona iz vodene sredine primenom $CaCO_3$ zasniva na uspostavljanju specifičnih hemijskih veza, ali i na taloženju novih čvrstih faza $MnCO_3$ i $Mn(OH)_2$ [8].

Pepeo pirinčane pleve generalno ima visokorazvijenu specifičnu površinu (>200 m²/g), međutim odnos njegovih glavnih komponentata, karbonizovane organske materije i SiO_2 , zavisi od uslova tokom termičkog tretmana [9]. Sorpcioni kapacitet belog pepela, sa dominantnim udelom SiO_2 (95%), višestruko je veći (0,272 mmol/g) [9] od kapaciteta crnog PPP koji je korišćen u ovom radu. Razlika ukazuje na dominantno vezivanje jona Mn^{2+} preko površinskih Si-OH grupa, praćeno padom pH vrednosti, dok ugljenična faza ispoljava slab afinitet prema katjonima iz rastvora.

Ispitani kompost se sastoji od lignina i kalcita [10]. Prethodna studija biosorpcije dvovalentnih jona metala na kompostu KB, pokazala je različit afinitet prema jonima Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, pri čemu su se najefikasnije vezivali joni Pb [10]. Jonska izmena i hemisorpcija su definisani kao glavni mehanizmi vezivanja jona Pb. Relativno mali sorpcioni kapacitet KB dobijen u ovom radu ukazuje na potrebu prethodnog tretiranja datog materijala u cilju povećanja njegove reaktivnosti.

4. ZAKLJUČAK

Proces sorpcije jona Mn^{2+} materijalima biološkog porekla je ispitan u ravnotežnim uslovima, korišćenjem tretiranih životinjskih kostiju, pepela pirinčane pleve, komposta slatkovodnih korovskih biljaka i ljuštura morskih školjki. Sorpcioni kapaciteti ispitivanih biosorbenata su značajno varirali usled razlika u hemijskom sastavu. Pod istim eksperimentalnim uslovima, tretirane životinjske kosti su pokazale najveći kapacitet sorpcije, ukazujući na biološki apatit kao pogodnu matricu za imobilizaciju jona Mn^{2+} iz vodene sredine. U cilju povećanja reaktivnosti i kapaciteta manje efikasnih biosorbenata, neophodno je analizirati uticaje različitih tretmana.

5. ZAHVALNICA-

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekat br. III 43009).

6. LITERATURA

- [1] A.B. Santamaria. Manganese exposure, essentiality & toxicity. *Indian J. Med. Res.* 128, 2008, 484-500.
- [2] Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes, No. 389, IAEA, Vienna, 1998.
- [3] D.S. Patil, S.M. Chavan, J.U.K. Oubagaranadin. A review of technologies for manganese removal from wastewaters. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 2016, 468–487.
- [4] S. Dimović, I. Smičiklas, I. Plečaš, D. Antonović, M. Mitrić. Comparative study of differently treated animal bones for Co^{2+} removal. *J. Hazard. Mater.* 164, 2009, 279–287.
- [5] M. Šljivić-Ivanović, A. Milenković, M. Jović, S. Dimović, A. Mraković, I. Smičiklas. Ni(II) immobilization by bio-apatite materials: Appraisal of chemical, thermal and combined treatments. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 22, 2016, 117–126.
- [6] J. Oliva, J. De Pablo, J.-L. Cortina, J. Cama, C. Ayora. The use of Apatite IITM to remove divalent metal ions zinc(II), lead(II), manganese(II) and iron(II) from water in passive treatment systems: Column experiments. *J. Hazard. Mater.* 184, 2010, 364–374.
- [7] N. Seco-Reigosa, L. Cutillas-Barreiro, J.C. Nóvoa-Muñoz, M. Arias-Estévez, M.J. Fernández-Sanjurjo, E. Álvarez-Rodríguez, A. Núñez-Delgado. Mixtures including wastes from the mussel shell processing industry: retention of arsenic, chromium and mercury. *J. Clean. Prod.* 84, 2014, 680–690.
- [8] Y. Wang, S. Pleasant, P. Jain, J. Powell, T. Townsend. Calcium carbonate-based permeable reactive barriers for iron and manganese groundwater remediation at landfills. *Waste Manag.* 53, 2016, 128–135.
- [9] M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Thermodynamics and

- kinetics of the removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash. *J. Mol. Liq.* 211, 2015, 938–947.
- [10] J. Milojković, L. Pezo, M. Stojanović, M. Mihajlović, Z. Lopičić, J. Petrović, M. Stanojević, M. Kragović. Selected heavy metal biosorption by compost of *Myriophyllum spicatum*—A chemometric approach. *Ecol. Eng.* 93, 2016, 112–119.

BIOSORPTION OF Mn^{2+} IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ¹, Mihajlo JOVIĆ¹, Ivana JELIĆ², Alja MARKOVIĆ², Nina CUKON², Vladimir STANOJLOVIĆ², Ivana SMIČIKLAS¹

1) University of Belgrade, Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia,
marijasljivic@vin.bg.ac.rs

2) Singidunum University, Faculty of Applied Ecology – Futura, Belgrade, Serbia

ABSTRACT

In this study, the efficacy of various biosorbents in the process of Mn^{2+} ions removal from aqueous solutions was compared. The effect of the initial concentration of Mn^{2+} ions on the sorbed amount was examined by applying the following powdered materials: river weeds compost (KB), annealed bovine bone (ŽK), seashells (LjŠ) and rice husks ash (PPP). Sorbed amounts of Mn^{2+} increased with the increase of its initial concentration, while the maximum sorption capacities, determined by constructing sorption isotherms, followed the sequence: PPP < KB < LJŠ < ŽK. The decline in equilibrium solution pH values after the sorption indicates the specific sorption (chemisorption) of Mn^{2+} ions, as one of the binding mechanisms to the surface of tested materials. The relationship between the chemical composition of biosorbents and their sorption affinity was discussed. Sorption capacity of the most efficient material ŽK was found to be 0.53 mmol/g (29.1 mg/g). The results indicate the potential of biosorption in the immobilization of Mn^{2+} ion, which is a significant pollutant both as a heavy metal and as a radioactive gamma emitter ⁵⁴Mn.