VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS

APLINKOS APSAUGOS KATEDRA

Gintarė Čeponytė

NANOKOMPOZITŲ PANAUDOJIMO SUNKIAISIAIS METALAIS UŽTERŠTO VANDENS VALYMUI EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI

NANOCOMPOSITES USE CONTAMINATED WITH HEAVY METALS IN WATER TREATMENT EXPERIMENTAL RESEARCH

Baigiamasis magistro darbas

Aplinkos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621H17004

Aplinkos apsaugos inžinerijos specializacija

Bendrosios inžinerijos studijų kryptis

Vilnius, 2017

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS

APLINKOSAPSAUGOS KATEDRA

TVIRTINU
Katedros vedėjas
_____
(Parašas)
Prof. dr. Saulius Vasarevičius
(Vardas, pavardė)
2017-05-22
(Data)

Gintarė Čeponytė

NANOKOMPOZITŲ PANAUDOJIMO SUNKIAISIAIS METALAIS UŽTERŠTO VANDENS VALYMUI EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI

NANOCOMPOSITES USE CONTAMINATED WITH HEAVY METALS IN WATER TREATMENT EXPERIMENTAL RESEARCH

Baigiamasis magistro darbas

Aplinkos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621H17004

Aplinkos apsaugos inžinerijos specializacija

Bendrosios inžinerijos studijų kryptis

Vadovas	Doc. Aušra Zigmontienė (Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)	(Parašas)	2017 05 14. (Data)
Konsultantas	Doc. Eglė Marčiulaitienė (Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)	(Parašas)	2017-05-22 (Data)
Konsultantas	Doc. Dainius Paliulis (Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)	(Parašas)	2017-05-16 (Data)
Lietuvių kalbos konsultantas	Lekt. Regina Žukienė (Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)	(Parašas)	2017-05-16 (Data)

Vilnius, 2017

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
APLINKOS APSAUGOS KATEDRA

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(Parašas)
Prof. dr. Saulius Vasarevičius
(Vardas, pavardė)
2015-09-30
(Data)

Bendrosios inžinerijos studijų kryptis

Aplinkos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621H17004

Aplinkos apsaugos inžinerijos specializacija

BAIGIAMOJO MAGISTRO DARBO UŽDUOTIS
2015 09 30 Nr. 2
Vilnius

Studentei ***Gintarei Čeponytei***.....
(Vardas, pavardė)

Baigiamojo darbo tema: ***Nanokompozitų panaudojimo sunkiaisiais metalais užteršto vandens valymui eksperimentiniai tyrimai.***.....

patvirtinta 2017 m. kovo 17 d. dekano potvarkiu Nr. 84ap

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas 2017 m. gegužės 22 d.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

Atlikti aplinkos taršos sunkiaisiais metalais analizę, natūralius ir antropogeninius taršos šaltinius, sunkiųjų metalų kaupimosi dėsningumus vandens ekosistemose. Išanalizuoti įvairių aplinkos komponentų valymo nuo SM būdus ir metodus. Aprašyti pagrindinius absorbcijos proceso mechanizmus. Apžvelgti nanokompozitų panaudojimo būdus. Parengti sunkiųjų metalų išvalymo iš vandeninių tirpalų panaudojant sorbentą nanokompozitą tyrimo metodiką. Išanalizuoti gautus tyrimo rezultatus, atlikti statistinį gautų duomenų vertinimą. Parengti išvadas ir rekomendacijas. Dviejų metų laikotarpyje sudalyvauti dviejose jaunųjų mokslininkų konferencijose. Parengti du straipsnius.

.....

Baigiamojo darbo rengimo konsultantai: doc. dr. D. Paliulis, doc. dr. E. Marčiulaitienė, lekt. R. Žukienė
.....
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Vadovas ..... doc. dr. Aušra Zigmontienė.....
(Paraša) (Moksl. laipsnis/pedag.vardas, vardas, pavardė)

Užduotį gavau
.....
(Parašas)
Gintarė Čeponytė
(Vardas, pavardė)
2015-09-30
(Data)

Vilniaus Gedimino technikos universiteto
egzaminų sesijų ir baigiamųjų darbų rengimo
bei gynimo organizavimo tvarkos aprašo
2 priedas

(Baigiamojo darbo sąžiningumo deklaracijos forma)

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Gintarė Čeponytė, 20113597
(Studento vardas ir pavardė, studento pažymėjimo Nr.)

Aplinkos inžinerijos fakultetas
(Fakultetas)

Aplinkos inžinerija, ASmf-15
(Studijų programa, akademinė grupė)

BAIGIAMOJO DARBO (PROJEKTO)
SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

2017 m. gegužės 22 d.

Patvirtinu, kad mano baigiamasis darbas tema „Nanokompozitų panaudojimo sunkiaisiais metalais užteršto vandens valymui eksperimentiniai tyrimai" patvirtintas 2017 m. kovo 17 d. dekano potvarkiu Nr. 84ap, yra savarankiškai parašytas. Šiame darbe pateikta medžiaga nėra plagijuota. Tiesiogiai ar netiesiogiai panaudotos kitų šaltinių citatos pažymėtos literatūros nuorodose.

Parenkant ir įvertinant medžiagą bei rengiant baigiamąjį darbą, mane konsultavo mokslininkai ir specialistai: doc. dr. Eglė Marčiulaitienė. Mano darbo vadovas doc. dr. Aušra Zigmontienė.

Kitų asmenų indėlio į parengtą baigiamąjį darbą nėra. Jokių įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs (-usi).

(Parašas)

Gintarė Čeponytė
(Vardas ir pavardė)

Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Aplinkos inžinerijos fakultetas
Aplinkos apsaugos katedra

ISBN ISSN
Egz. sk. .....
Data .....-.....-.....

Antrosios pakopos studijų **Aplinkos inžinerijos** programos magistro baigiamasis darbas 4 (aplinkos apsaugos inžinerija)

Pavadinimas **Nanokompozitų panaudojimo sunkiaisiais metalais užteršto vandens valymui eksperimentiniai tyrimai**

Autorius **Gintarė Čeponytė**

Vadovas **Aušra Zigmontienė**

Kalba: lietuvių

Anotacija

Tarša sunkiaisiais metalais – visame pasaulyje aktuali ekologinė bei socialinė - ekonominė problema, kuri kyla dėl žmogaus antropogeninės veiklos. Sunkiaisiais metalais užterštoje aplinkoje augantys augalai ir gyvūnai kelia grėsmę žmonių sveikatai, tarša sunkiaisiais metalais atsiliepia ekosistemų stabilumui, rūšinei įvairovei, ypač pakenkia aukštesnio mitybos lygmens organizmams. Yra labai daug įvairių užteršto vandens valymo technologijų, viena iš jų – adsorbcija. Šiame darbe tirtos nanokompozito SiO_2, kaip vienos iš perspektyviausių mokslo krypčių organinių/neorganinių polimerinių nanokompozitų turinčių kompleksines savybes, panaudojimo galimybės sunkiesiems metalams (variui, švinui, kadmiui) šalinti. Valymo efektyvumo analizė atlikta naudojant nesutankintą nanokompozitą SiO_2, kurio cheminė sudėtis: silicio dioksidas (SiO_2) - 99,9 %, geležies trioksidas (FeO_3) - 0,003 %, aliuminio trioksidas (Al_2O_3) – 0,05 %, titano dioksidas (TiO_2) – 0,03 %. Naudoti šešių skirtingų, dirbtinai užteršto vandens ir nuotekų, koncentracijų (5, 10, 20, 30, 50 ir 100 mg/l) vario, švino ir kadmio tirpalai. Atlikti tyrimai parodė, kad geriausiai adsorbcija ant nanokompozito vyksta vario tirpale. Esant vario koncentracijai 30 mg/l adsorbcija siekė 80 %. Varis geriausiai adsorbuojamas, kai sorbento kiekis tirpale 2,0 g. Kadmis geriausiai adsorbuojamas, kai jo koncentacija tirpale 50 mg/l, adsorbcija siekė iki 30 %, kadmis geriausiai adsorbuojamas, kai sorbento kiekiai tirpale 2,0 ir 3,0 g. Švinas geriausiai adsorbuojamas, kai jo koncentacija tirpale 50 mg/l, adsorbcija siekė iki 40 %, švinas geriausiai adsorbuojamas, kai sorbento kiekis tirpale 2,0 g.

Prasminiai žodžiai: Nanokompozitai SiO_2, sorbcija, varis, švinas, kadmis, sunkieji metalai, aplinkos apsauga, vanduo, nuotekos.

Vilnius Gediminas Technical University
Faculty of Environmental Engineering
Department of Environmental Protection

ISBN ISSN
Copies No. .....
Date .....-.....-.....

Master Degree Studies **Environmental Engineering** study programme Master Graduation Thesis 4 (Environmental Engineering)

Title **Nanocomposites Use Contaminated with Heavy Metals in Water Treatment Experimental Research**

Author **Gintarė Čeponytė**

Academic supervisor **Aušra Zigmontienė**

Thesis language: Lithuanian

Annotation

Heavy metal pollution is a relevant worldwide ecological and socio-economic problem, which arises from human anthropogenic activity. Plants and animal who grow in a heavy metal polluted environment pose a threat to human health, such pollutants also impact the stability of ecosystems, species diversity, especially higher food chain organisms. There are many cleaning technologies for polluted water, one of them is – absorbtion. This work investigates nanocomposite SiO_2, one of the most perspective organic/inorganic polymer nanocomposites which has complex properties, and its application to the removal of heavy metals (copper, lead, cadmium). The analysis of filtration effectiveness was done using low-density nanocomposite SiO_2, whose chemical composition is: silicon dioxide (SiO_2) – 99,9%, iron trioxide (FeO_3), aluminum trioxide (Al_2O_3) – 0,05%, titanium dioxide (TiO_2) – 0,03%. 6 different prepared solutions of varying concentration (5, 10, 20, 30, 50 ir 100 mg/l) of copper, lead and cadmium were used. The analysis showed that the best adsorption on the nanocomposite is in the copper solution. When the copper concentration was 30 mg/l adsorption reached 80%. Copper is best adsorbed, when there is 2,0 g of sorbent in the solution. Cadmium is best adsorbed, when its concetration is 50 mg/l, adsorption reached 30%, Cadmium is best adsorbed, when the amount of sorbent is 2,0 g and 3,0 g. Lead is best adsorbed , when its concentration in solution is 50 mg/l, adsorbtion reached 40%, lead is best adsorbed, when the amount of sorbent in solution is 2,0 g.

Keywords: SiO_2 nanocomposites, sorption, copper, lead, cadmium, heavy metals, environmental protection, water, wastewater.

Turinys

ĮVADAS 11
1. LITERATŪROS APŽVALGA 13
1.1. Sunkieji metalai aplinkoje 13
1.1.1. Sunkiųjų metalų kaupimasis vandens ekosistemose 15
1.1.2. Sunkųjų metalų patekimas į dirvožemį 17
1.1.3. Sunkiųjų metalų aerogeninis kaupimasis 18
1.2. Aplinkos ir jos komponentų valymo nuo sunkiųjų metalų metodai 20
1.2.1. Sunkiųjų metalų iš vandeninės terpės valymo metodai 22
1.2.2. Sunkiųjų metalų koncentracijos matavimas 26
1.3. Adsorbentų charakteristikos ir jų pritaikymas 27
1.3.1. Pagrindiniai adsorbentai 29
1.3.2. Adsorbentų fizikinės ir cheminės charakteristikos 30
1.4. Nanokompozitų charakteristikos 35
1.4.1. Tiriamojo nanokompozito savybės 37
1.4.2. Ekstrakcija kietaisiais sorbentais 38
1.4.3. Nano oksidų panaudojimas sunkiųjų metalų valymui iš vandeninės terpės 43
2. TYRIMO METODIKA 52
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APIBENDRINIMAS 60
4. DUOMENŲ ANALIZĖ IR STATISTINIS VERTINIMAS 71
4.1. Švino adsorbcijos statistinė analizė užterštame vandenyje 72
4.2. Kadmio adsorbcijos statistinė analizė užterštame vandenyje 79
4.3. Vario adsorbcijos statistinė analizė užterštame vandenyje 86
4.4. Švino adsorbcijos statistinė analizė užterštose nuotekose 92
4.5. Kadmio adsorbcijos statistinė analizė užterštose nuotekose 96
4.6. Vario adsorbcijos statistinė analizė užterštose nuotekose 100
4.7. Švino, vario ir kadmio mišinio adsorbcijos statistinė analizė užterštame vandenyje 103
IŠVADOS 104
LITERATŪROS SĄRAŠAS 105
PRIEDAI 115

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Sunkiųjų metalų (Cd, Hg, Pb) emisijų kitimo tendencijos atmosferoje 1990 – 2013 m. (Heavy metal... 2015) 20

1.2 pav. Sunkiųjų metalų išvalymo naudojant banano žieves priklausomybė nuo pH. Pradinė metalų koncentracija 15 mg/l. (Juang 2003) 24

1.3 pav. Sunkiųjų metalų išvalymo naudojant apelsinų žieves priklausomybė nuo pH. Pradinė metalų koncentracija 15 mg/l. (Juang 2003) 24

1.4 pav. Sidabro jonų perdavimo donorams ir akceptoriams, schema (Davarani 2015) 26

1.5 pav. Atominės absorbcijos spektrometras (AAS) Buck Scientific 210 VGP 27

1.6 pav. Vandenilinio ryšio schema (Romaškevič 2012) 31

1.7 pav. Adsorbcijos izotermos (Romaškevič 2012) 31

1.8 pav. Lengmuir‘o adsorbcijos izoterma 33

1.10 pav. Dinaminio sorbcinio imlumo priklausomybė nuo sorbuoto baltymo kiekio (Romaškevič 2012) 34

1.11 pav. Gamtinio sluoksniuoto silikato struktūra (Анализ... 2015) 35

1.12 pav. Absorbcijos ir adsorbcijos schema (Vičkačkaitė 2008) 39

1.13 pav. Sorbento makro-, mezo- ir mikroporos (Vičkačkaitė 2008) 40

1.14 pav. Silikagelio dalelė (Vičkačkaitė 2008) 41

1.15 pav. Vario ir nikelio pašalinimo efektyvumas priklausomai nuo nZVI dozes (Supukova et al. 2013) 44

1.16 pav. Adsorbento svorio (Nano CuO) (g) poveikis procentiniam kadmio pašalinimui, kuomet tirpalo pH=6, o Cd koncentracija tirpale 50 mg/l praėjus 2 val. (Taman *et al.* 2015) 45

1.17 pav. Adsorbento dozės poveikis adsorbcinei Fe jonų gebai ant CuO nano-miltelių, kuomet tirpalo pH=3,5, o Fe koncentracija tirpale 50 mg/l ir 100 mg/l praėjus 2 val. (Taman *et al.* 2015) 46

2.1 pav. Adsorbcijos izotermos 52

2.2. pav. SiO_2 nanokompozitai 53

2.3 pav. Skaidiškių nuotekų valyklos (prieš valymą) mėginių paėmimo vieta (autoriaus fotografija) 54

3.1 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Cu koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cu užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus) 61

3.2 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Cu koncentracijos (mg/l) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) dirbtinai Cu užterštose nuotekose ir švariame vandenyje (sudaryta autoriaus) 62

3.3 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Cd koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cd užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus) 62

3.4 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Cd koncentracijos (mg/l) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) dirbtinai Cd užterštose nuotekose ir švariame vandenyje (sudaryta autoriaus) 63

3.5 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Pb koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Pb užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus) 63

3.6 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Pb koncentracijos (mg/l) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) dirbtinai Pb užterštose nuotekose ir užterštame vandenyje (sudaryta autoriaus) 64

3.7 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Cd koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cd užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus) 66

3.8 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Pb koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Pb užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus) 66

3.9 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Cu koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cu užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus) 67

3.10 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Cd koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cd užterštose nuotekose) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus) 68

3.11 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Pb koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Pb užterštose nuotekose) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus) 68

3.12 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Cu koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cu užterštose nuotekose) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus) 69

3.13 pav. Lengmiūro izoterma, Cd, Pb ir Cu priklausomybė nuo sorbcijos talpos dydžio (mg/g) ir tirpalo koncentracijos po sorbcijos proceso (mg/l) 69

4.1 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 5 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 72

4.2 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 73

4.3 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 74

4.4 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 30 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 75

4.5 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 76

4.6 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 100 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 77

4.8 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 5 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 79

4.9 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 80

4. 10 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 81

4.11 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 30 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 82

4.12 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 83

4.13 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 100 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 84

4.14 pav. Tiesinė 50 mg/l kadmio koreliacija tarp adsorbcijos gebos dydžio (%) ir naudojamo adsorbento kiekio (g) (sudaryta autoriaus) 85

4.15 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 5 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 86

4.16 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 87

4. 17 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 88

4.18 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 30 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 89

4.19 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 90

4.20 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 100 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus) 91

4.21 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)..... 92

4. 22 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)..... 93

4.23 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)..... 94

4.24 pav. Tiesinė 20 mg/l švino koreliacija tarp adsorbcijos gebos dydžio (%) ir naudojamo adsorbento kiekio (g) (sudaryta autoriaus)..... 95

4.25 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)..... 96

4. 26 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)..... 97

4.27 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)..... 98

4.28 pav. Tiesinė 10 mg/l kadmio koreliacija tarp adsorbcijos gebos dydžio (%) ir naudojamo adsorbento kiekio (g) (sudaryta autoriaus)..... 99

4.29 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)..... 100

4. 30 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)..... 101

4.31 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)..... 102

4.32 pav. Gautų likutinių švino, vario, kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinės švino, vario ir kadmio koncentracijos 10 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento 103

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose ir lietaus nuotekose (mg/l) (Belevičius 2007) . 15

1.2 lentelė. Sunkiųjų metalų kiekių patekimas į ežerus su paviršiniu vandeniu (%) (Belevičius 2007) . 16

1.3 lentelė. Sunkiųjų metalų didžiausios leidžiamos koncentracijos (DLK) dirvožemyje (HN 60:2004)…. 18

1.4 lentelė. Didžiausia leidžiama cheminių medžiagų (teršalų) koncentracija gyvenamosios aplinkos ore (HN 35:2007). 19

1.5 lentelė. Pagrindinės sąlygos atominei absorbcinei spektroskopijai (sudaryta autoriaus) . 27

1.6 lentelė. Sorbento charakteristikos (gamintojo pateikta sorbento charakteristika, autoriaus sudaryta)… . 37

1.7 lentelė. Techninės sorbento charakteristikos (gamintojo pateikta sorbento charakteristika, autoriaus sudaryta) . 38

1.8 lentelė. Sunkiųjų metalų jonų maksimali adsorbcinė geba naudojantis oksidų turinčias nanomedžiagas (sudaryta autoriaus) (Gupta *et al.* 2015) . 43

2.1 lentelė. Tiriami mėginiai, naudojant užterštą vandenį (sudaryta autoriaus) . 55

2.2 lentelė. Tiriami mėginiai, naudojant užterštas nuotekas (sudaryta autoriaus) . 56

3.1. lentelė. Adorbcinės gebos skaičiavimo rezultatai Cd, Cu ir Pb, užterštame vandenyje (sudaryta autoriaus) . 65

3.2. lentelė. Adsorbcinės gebos skaičiavimo rezultatai Cd, Cu ir Pb, užterštose nuotekose (sudaryta autoriaus) . 67

4. 1 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (5 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) . 72

4. 2 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) . 73

4. 3 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) . 74

4. 4 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (30 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) . 75

4. 5 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) . 76

4. 6 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (100 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) . 77

4. 7 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (5 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) . 79

4. 8 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) . 80

4. 9 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 81

4. 10 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (30 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 82

4. 11 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 83

4. 12 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (100 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 84

4. 13 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (5 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 86

4. 14 lentelė. Statistiniai rodikliai, kaivario koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 87

4. 15 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 88

4. 16 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (30 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 89

4. 17 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 90

4. 18 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (100 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 91

4. 19 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 92

4. 20 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 93

4. 21 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 94

4. 22 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 96

4. 23 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 97

4. 24 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 98

4. 25 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 100

4. 26 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 101

4. 27 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 102

4. 28 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio, švino ir vario koncentracija (10+10+10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus) 103

4.29 lentelė. Duomenų analizės ir statistinio vertinimo gauti rezultatai (sudaryta autoriaus) 104

Santrumpos

Cu – varis;

Pb – švinas;

Zn – cinkas;

Ni – nikelis;

Cd – kadmis;

Cr – chromas;

SM – sunkieji metalai;

PSO – Pasaulinė sveikatos organizacija;

FAO –Jungtinių Tautų maisto ir žemės ūkio organizacija;

ES – Europos Sąjunga;

EEA – Europos Sąjungos Agentūra;

AAS – Atominės absorbcijos spektrometras;

KFE - Kietafazės ekstrakcijos sorbentai;

HFO – Vandenilio geležies oksidas;

HMO – Vandenilio mangano oksidai.

ĮVADAS

Tiriamoji problema

Aplinkos užterštumas sunkiaisiais metalais yra svarbi ir aktuali problema pasaulyje. Pagrindinis atskirų aplinkos komponentų taršos sunkiaisiais metalais šaltinis yra pramonės įmonės, kurios vykdo metalų rūdų kasybą, metalo apdirbimą, baterijų, akumuliatorių, dažų, pigmentų, keramikos ir stiklo gamybą. Gamybos proceso metu susidaro nuotekos, kurios yra užterštos sunkiaisiais metalais, tokiais kaip: varis (Cu), švinas (Pb), cinkas (Zn), nikelis (Ni), kadmis (Cd), ar chromas (Cr) (Seniūnaitė 2014).

Sunkieji metalai yra ,,amžinieji teršalai" – jie yra linkę akumuliuotis ir migruoja iš vienos ekologinės nišos į kitą ir niekada nesuyra. Įvairių šalių mokslininkai (ekologai) teigia, kad nuodingų medžiagų kaupimąsis prilygsta „lėtajai" katastrofai visoje planetoje. Gyvuosiuose organizmuose, taip pat ir žmogaus organizme, vyksta lėtas ir pastovus sunkiųjų metalų kaupimąsis, todėl net ir labai maži kiekiai yra kenksmingi. Dauguma sunkiųjų metalų pasižymi visomis ar bent keliomis neigiamo poveikio gyviesiems organizmams savybėmis: kancerogeniniu, mutageniniu, taip pat neurotoksiniu poveikiais. Neigiamas poveikis pasireiškia vėžiniais susirgimais, biologinių organizmų augimo ir vystymosi sutrikimais, susilpnėjusiu imunitetu, pažeistomis reproduktyviosiomis funkcijomis (Seniūnaitė 2014).

Darbo aktualumas

Kasdien į žmogaus organizmą su įprastu maistu, vandeniu, oru patenka įvairūs sunkiųjų metalų kiekiai. Plėtojantis pramonei ir žemdirbystei, didėjant transporto srautams, į aplinką patenka vis didesni įvairių sunkiųjų metalų kiekiai, vyksta lėtas jų (taip pat ir kitų pavojingų medžiagų) kaupimąsis aplinkoje (Sunkieji metalai… 2011).

Tarša sunkiaisiais metalais – visame pasaulyje aktuali ekologinė bei socialinė-ekonominė problema, kuri kyla dėl žmogaus antropogeninės veiklos. Sunkiaisiais metalais užterštoje aplinkoje augantys augalai ir gyvūnai kelia grėsmę žmonių sveikatai, tarša sunkiaisiais metalais atsiliepia ekosistemų stabilumui, rūšinei įvairovei, ypač pakenkia aukštesnio mitybos lygmens organizmams (Bo *et al.* 2015).

Ypač didelis pavojus žmogaus organizmui kyla dėl to, kad toksiškų elementų poveikį sunku nustatyti. Pasaulinė sveikatos organizacija (PSO), Jungtinių Tautų maisto ir žemės ūkio organizacija (FAO) ir Jungtinė maisto kodekso komisija nurodo, kad maisto produktuose reikia nuolat tikrinti sunkiųjų metalų koncentracijas, atkreipiant ypatingą dėmesį į švino, kadmio ir gyvsidabrio kiekius (Sunkieji metalai… 2011).

Tyrimo objektas – sunkiaisiais metalais užterštas vanduo.

Darbo tikslas – eksperimentinių tyrimų metu įvertinti nanokompozito sorbento panaudojimo galimybes sunkiaisiais metalais užteršto vandens valymo procese.

Darbo uždaviniai:

1. Nustatyti, nanokompozitų gebą adsorbuoti sunkiuosius metalus iš vandens;
2. Ištirti sunkiųjų metalų sorbcijos procesą;
3. Nustatyti nanokompozitų adsorbcijos efektyvumo priklausomybę nuo adsorbento kiekio ir sunkiųjų metalų koncentracijų tirpale.

Darbo naujumas

Silicio pagrindu pagamintų nanokompozitų panaudojimo galimybių tyrimas ir vertinimas sunkiųjų metalų iš vandeninės terpės šalinimui.

Praktinė reikšmė

Toksiški sunkieji metalai, ištirpę būtent vandenyje, turi didžiausią potencialą sukelti didžiausią žalingą poveikį. Todėl atlikus eksperimentinius tyrimus, naudojant nanokompozitus išvalant toksiškuosius metalus, bus galima gautus rezultatus panaudoti aplinkos apsaugos ir sveikatos apsaugos srityse.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Sunkieji metalai aplinkoje

Mus supančioje aplinkoje (ore, dirvoje, vandenyje) yra daugybė cheminių elementų. 53 iš 90 natūralioje aplinkoje aptinkamų elementų yra sunkieji metalai (Weast 1984). Iš šių metalų, geležis, molibdenas ir manganas yra svarbūs kaip mikroelementai, o cinkas, nikelis, varis, kobaltas, vanadis ir chromas yra laikomi toksiškais. Sidabras, arsenas, gyvsidabris, kadmis, švinas ir stibis neatlieka mikroelementų funkcijos ir yra mažiau ar daugiau toksiški augalams ir mikroorganizmams (Niess 1999).

Gamtiniai sunkiųjų metalų šaltiniai

Gamtiniai sunkiųjų metalų (SM) sklaidos šaltiniai – dirvodarinių uolienų dūlėjimas ir vulkanų veikla. Dirvodarinių uolienų dūlėjimas – vienas svarbiausių gamtinių SM šaltinių. Sunkieji metalai yra gamtiniai elementai, todėl skirtingose pasaulio vietose jų foninė koncentracija aplinkoje skirtinga ir priklauso nuo dirvodarinės uolienos tipo ir aplinkos sąlygų, lemiančių erozijos procesų intensyvumą. Nustatyta, kad vulkaninės kilmės uolienos turi didesnes sunkiųjų metalų (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg, Pb) koncentracijas, palyginti su nuosėdinėmis uolienomis.

Kitas svarbus gamtinis metalų sklaidos šaltinis yra vulkanų išsiveržimai. Vulkanai kartu su kenksmingomis SO_2 ir H_2S dujomis išmeta Al, Zn, Mn, Pb, Ni, Cu, Hg. Dažniausiai šie išmetimai veikia fauną ir florą lokaliai, tačiau kartais paplinta ir didesniu atstumu.

Antropogeniniai sunkiųjų metalų šaltiniai

Antropogeninės kilmės sunkiųjų metalų emisijos iš žemės ūkio (trąšos, pesticidai), naftos išsiliejimai, cheminės trąšos, metalurgijos (metalų kasyba ir metalų liejyklų darbai), energijos gamybos ir kuro deginimo, elektronikos produkcijos bei atliekų šalinimo didėja.

Dauguma antropogeninės kilmės SM į aplinką patenka dujų emisijų pavidalu. Pagrindinis šaltinis – metalų kasyba ir jų lydymas. SM kasybos metu į aplinką patenka atliekų pavidalu. Plieno, geležies bei pjautinės medienos gamyba lemia chromo susidarymą. Kitas svarbus antropogeninių sunkiųjų metalų šaltinis atmosferoje – deginimas iškastinio kuro bei komunalinių atliekų, cemento gamyba, ir fosfatų kasyba. Svarbiausias sunkiųjų metalų šaltinis sausumoje ir vandens ekosistemose – nuotekų dumblas, naudojamos trąšos žemės ūkyje, pesticidai, gyvūninės kilmės atliekos ir nuotekų šalinimas (Sunkiųjų metalų... 2011).

Varis (Cu)

Varis priklauso IB (pereinamųjų metalų) periodinės elementų sistemos grupei ir yra 29 lentelės elementas. Jo atominė masė yra 63,54 g/mol, tankis – 8,92 g/cm^3, atomo spindulys 135 pm., molinis tūris 7,11 cm^3/mol., kristalinė gardelė kūbinė, tūriškai centruota. Varis yra raudonai rausvos (plona plėvelė – žalsvai melsvos) spalvos, minkštas ir kalus metalas. Lydymosi temperatūra yra 1083 °C, virimo – 2360 °C (Okieimen 2011; Naudžiūnaitė 2009; Copper... 2013). Cu yra mažai aktyvus ir jo neveikia druskos rugštis bei praskiesta sieros rugštis. Šis sunkusis metalas gamtoje yra vienas iš judresnių elementų, o ypač rugščioje ir oksidacinėje terpėje (Mažvila *ir kt.* 2001).

Varis aptinkamas spausdintinių elektronikos plokščių, vielos, dažų ir medienos konservantų gamybos, dengimo metalais, spausdinimo procesų metu susidariusiose nuotekose. Cu koncentracija nuotekose yra labai įvairi ir gali svyruoti nuo mažiau nei 1 ppm iki tūkst.gr/l (Salmani *et al.* 2012).

Didelis Cu perteklius gali sukelti antiimunines reakcijas, pažeisti centrinę nervų sistemą, kepenis, inkstus, sukelti gastritą, opaligę, plaučių ligas ar kepenų cirozę (Naudžiunaitė 2009; Sunkiųjų metalų... 2013).

Švinas (Pb)

Švinas yra IVA (kitų metalų) grupės periodinės elementų lentelės narys, kurio atominis numeris – 82. Jo atominė masė yra 207,2 g/mol, tankis – 11,34 g/cm^3, atomo spindulys 180 pm., molinis tūris 18,3 cm^3/mol., kristalinė gardelė kūbinė, ribiškai centruota. Grynas švinas yra minkštas, žydrai baltas metalas, kurio lydymosi temperatūra yra 327 °C, o virimo – 1725 °C. Gamtoje Pb yra randamas įvairių junginių pavidalu (Naudžiūnaitė 2009; Wuana and Okieimen 2011; Švinas… 2014). Švinas yra intensyviai naudojamas baterijų, pigmentų, naftos produktų, fotografijos medžiagų gamybai ir spausdinimo procesams.

Švinas priskiriamas I toksiškumo klasei, jis turi savybę akumuliuotis, o susikaupęs per didelis Pb kiekis sukelia žymų neigiamą poveikį gyviesiems organizmams. Nustatyta, kad Pb gali sukelti žmogaus ir gyvūlių organizmuose mažakraujystę, hepatitą, encefalopatiją, paralyžių, dėl jo gali nukentėti kaulai. Pb gali būti smegenų ir inkstų veiklos sutrikimų priežastis. Jaunuoliams šis metalas gali būti protinio atsilikimo priežastis bei sukelti konvulsijas ar mėšlungius vyresniame amžiuje (Wuana and Okieimen 2011; Naudžiunaitė 2009; Sunkiųjų metalų… 2013; Sawyer *et al.* 1994; Zahra 2012).

Kadmis (Cd)

Kadmis priklauso IIB (pereinamųjų metalų) periodinės elementų sistemos grupei ir yra 48 lentelės elementas. Jo atominė masė yra 112,41 g/mol, tankis – 8,65 g/cm^3, atomo spindulys 402 pm.,

kristalinė gardelė-heksogeninė. Kadmis yra sidabriškai pilkos spalvos metalas. Lydymosi temperatūra yra 321,07 °C, virimo – 766,85 °C (Wuana and Okieimen 2011; Naudžiūnaitė 2009).

Sunkusis metalas Kadmis (Cd) kelia didžiausią ekologinę riziką aplinkos komponentams (Bo *et. al.* 2015). Iš pramonės įmonių užterštų nutekamųjų vandenų Cd, patekęs į vandens telkinius, kaupiasi dumble. Kadmis yra toksiškas vandens mikroorganizmams. Kadmis kaupiasi moliuskų ir kitų vandens gyvūnų organizmuose-čia jo kiekis gali šimtus kartų viršyti vandenyje esantį kiekį ir pasiekti net 200-300 mg/kg (Sunkieji metalai… 2011).

Nuolatinis lėtinis apsinuodijimas sukelia inkstų nepakankamumą, sutrikdo jų funkcijas. Jeigu žmogaus organizme yra per didelis kadmio kiekis, pagelsta dantys, prie dantenų susidaro šviesiai rudi kadmio vainikėliai (Urbienė ir Kemežienė... 2011).

1.1.1. Sunkiųjų metalų kaupimasis vandens ekosistemose

Sunkiesiems metalams patekus į vandenį, jų migraciją veikia vandens organizmai, kurie juos akumuliuoja, dideliais kiekiais sukaupia savo organizmuose ir mitybos grandinėmis perduoda aukštesniems trofiniams lygiams.

Pagrindiniai metalų, sutinkamų vandens telkiniuose, šaltiniai:

- Pramonė;
- Kasyba;
- Žemės ūkis;
- Nuotekos.

Daugelis autorių pabrėžia, kad sunkiųjų metalų į paviršinius vandenis patenka su lietaus nuotekomis. Didžiausias kiekis patenka nuo kelių, kiek mažesnis nuo namų stogų ir mažiausias tiesiogiai su krituliais (žr. 1.1 lentelė).

1.1 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose ir lietaus nuotekose (mg/l) (Belevičius 2007)

Parametras	Krituliuose	Nuo stogų	Nuo kelių
Pb	5	104	311
Cd	1	1	6,4
Zn	5	24	603
Cu	1,5	35	108
Ni	5	-	57

Iš 1.1 lentelės matyti, kad didžiausi kiekiai cinko, vario ir švino patenka nuo kelių, t.y. atitinkamai 120, 72 ir 62 kartus daugiau nei su krituliais.

1.2 lentelė. Sunkiųjų metalų kiekių patekimas į ežerus su paviršiniu vandeniu (%) (Belevičius 2007)

Parametras	Taškinė tarša		Išsklaidytoji tarša
	Komunalinės nuotekos	Pramonės nuotekos	
Pb	15	10	75
Cd	10	10	80
Zn	30	10	60
Cu	20	15	65
Ni	20	20	60
Hg	20	20	60

Iš 1.2 lentelės matyti, kad didžioji dalis teršalų (60-80 %) į vandens telkinius patenka su paviršiniu nuotėkiu.

Neorganiniai teršalai į gamtinius vandenis patenka iš dirvožemio išsiplaunant neorganinėms trąšoms bei dirvožemio organinių medžiagų mineralizacijos produktams, su atmosferos krituliais, o taip pat ir mineralizuojantis patekusioms į vandenį organinės kilmės nuotekoms. Sunkieji metalai, kaip ir naftos produktai, į vandens telkinius gali patekti įvairiais keliais.

Aplinkoje dideli švino kiekiai susidaro dėl pramonės veiklos ir įvairių transporto priemonių srautų. Pavojų gali sukelti švinas, esantis geriamajame vandenyje. PSO dokumentuose teigiama, kad leistina švino koncentracija geriamajame vandenyje yra iki 50 μg/l, tačiau daugelio ES valstybių atskirose vietovėse švino kiekis vandenyje viršija normą. Teigiama, kad ir dabar pagrindinis taršos šaltinis-senų vandentiekio vamzdžių sujungimai lydiniais, kurių sudėtyje yra švino (Sunkieji metalai… 2011).

Sunkiųjų metalų ekologinės rizikos vertinimas telkinių nuosedose parodė, kad sunkusis metalas kadmis (Cd) kelia didžiausią ekologinę riziką aplinkos komponentams (Bo *et al*. 2015). Iš pramonės įmonių užterštų nutekamųjų vandenų Cd, patekęs į vandens telkinius, kaupiasi dumble. Kadmis yra toksiškas vandens mikroorganizmams. Jeigu vandenyje kadmio susikaupia apie 2 μg/l, žūsta planktonas. Kadmis kaupiasi moliuskų ir kitų vandens gyvūnų organizmuose-čia jo kiekis gali šimtus kartų viršyti vandenyje esantį kiekį ir pasiekti net 200-300 mg/kg (Sunkieji metalai… 2011).

Toksiniai metalai ir toksinių medžiagų junginiai – nuotekos iš žemės ūkio dažnai turi pesticidų ir herbicidų. Nuotekose iš miesto teritorijų dažnai būna įvairių metalo junginių (pvz. Pb, Cu, Zn, Cd ir pan.). Patekusios į žuvų organimą, toksinės medžiagos, be žalingo poveikio pačiai žuviai, kaupiasi audiniuose, todėl tokios žuvys netinka žmonių mitybai.

1.1.2. Sunkųjų metalų patekimas į dirvožemį

Žemė yra svarbiausias elementas, glaudžiai susijęs su visa gamtine aplinka. Per ją palaikomas ryšys tarp gyvosios ir negyvosios gamtos. Didžioji į atmosferą išmetamų teršalų dalis pernešama aerozolių pavidalu ir nusėda bei kaupiasi dirvožemio paviršiniame sluoksnyje (Radzevičius *ir kt*. 2004).

Pagrindiniai metalų, sutinkamų dirvožemyje, šaltiniai:

- Natūrali pirminė dirvožemio medžiaga, vėjo pernešamos dulkės, vulkanų išsiveržimai, jūriniai aerozoliai ir miškų gaisrai;
- Žemės ūkyje naudojamos trąšos, nuotekų dumblas ir gyvūnų atliekos, naudojamos kaip trąšos, pesticidai ir drėkinimo vanduo;
- Energijos gamyba, pvz., emisijos iš atominių elektrinių;
- Metalų kasyba ir lydymas;
- Antrinė metalų gamyba ir perdirbimo operacijos;
- Miestų/pramonės kompleksai, pvz., atliekų deginimas ar kitoks jų atsikratymas;
- Atomobiliai, pvz., kuro degimas (Reichman 2002).

Nustatyta, kad didelę koncentraciją švino galima aptikti žolėje ir dirvoje netoli automagistralių. Daugiausia sunkiųjų metalų susikaupia skiriamojoje kelio juostoje ir iki 15 metrų atstumu nuo kelkraščio (Adomaitis *ir kt*. 2001).

Degant benzinui švinas išmetamas kartu su dujomis ir nusėda čia pat, ant kelio dangos. Po lietaus su nuo kelių dangos nutekėjusiu vandeniu jis gali patekti į vandens telkinius, geriamojo vandens šaltinius ir taip juos užteršti (Sunkieji metalai… 2011). Švinas dėl savo junginių toksiškumo yra labiausiai vengtinas dirvožemyje, nes lengvai gali pereiti į augalus ir kauptis juos vartojančių gyvūnų organizmuose bei nepalankiai veikti jų gyvybines funkcijas (Zvilnaitė ir Tričys 2009).

Ore pasklidę švino junginiai vėliau nusėda ant žemės. Švinas į dirvožemį patenka taip pat su fosforo, azoto trąšomis, organinėmis trąšomis ir įvairiais pesticidais. Taip švino junginiais užteršiami augalai, vaisiai, daržovės. Teigiama, kad vidutinis švino kiekis daugelyje augalų gali būti 2-3 mg/kg. Per augalinius maisto produktus švinas patenka į žmogaus organizmą, per užterštą vandenį-į gyvūnų, žuvų organizmą ir taip įsijungia į žmonių mitybos grandinę (Sunkieji metalai… 2011).

Dirvožemyje taip pat yra kadmio (Lietuvos dirvožemyje kadmio kiekis - apie 0,6 mg/kg), jis įsijungia į biologinę augalų akumuliaciją. Augalai iš dirvos pasisavina iki 70 % jame esančio kadmio (Sunkieji metalai…2011). G. Wagneris (1993) įvertino, kad neužterštame dirvožemio tirpale kadmio

koncentracija varijuoja nuo 0,04 iki 0,32 mM (0,76-6,08 mg/kg). Dėl kadmio potencialaus toksiškumo dirvožemio organizmams ir mikroorganizmų veiklai, T. Duxburis (1995) kadmį priskyrė elementams, kaip turintiems vidutinį toksiškumą. Kadmis gali keisti mineralų paėmimą augaluose atsižvelgiant į jo poveikį dirvožemyje esantiems mineralams ar jo poveikį mažinant dirvožemio mikroorganizmų populiacijas (Moreno *et al.* 1999).

Dirvožemyje varis yra randamas įvairių formų. Vario kiekis, judrumas dirvožemyje priklauso nuo dirvožemio pH, elektros laidumo, humuso kiekio granuliometrinės sudėties. Kuo sunkesnė granuliometrinė sudėtis, tuo dirvožemyje daugiau vario. Kuo dirvos humusingesnės, tuo daugiau šio elemento.

1.3 lentelė. Sunkiųjų metalų didžiausios leidžiamos koncentracijos (DLK) dirvožemyje (HN 60:2004)

Medžiagos Pavadinimas	CAS nr.	Didžiausia leidžiama koncentracija (DLK), mg/kg	Foninis cheminės medžiagos kiekis, mg/kg	
			Smėlio ir priesmėlio dirvožemyje	Priemolio ir molio dirvožemyje
Kadmis (Cd)	7440-43-9	3	0,15	0,2
Švinas (Pb)	7439-92-1	100	15	15
Nikelis (Ni)	7440-02-0	75	12	18
Chromas (Cr)	7440-47-3	100	30	44
Varis (Cu)	7470-50-8	100	8,1	11
Cinkas (Zn)	7440-66-6	300	26	36

Sunkiųjų metalų kaupimosi intensyvumą augaluose nusako santykis tarp sunkiųjų metalų koncentracijos augaluose ir jų koncentracijos dirvožemyje. Intensyviausiai augaluose kaupiasi kadmis, vidutiniškai intensyviai, mažėjančia tvarka – cinkas, gyvsidabris, varis, švinas, o silpnai – manganas, nikelis, chromas. Intensyvų gyvsidabrio, švino, kadmio, arseno, cinko kaupimąsi galima paaiškinti tuo, kad ši grupė turi didelį panašumą su fiziologiškai augalams labai svarbiais junginiais ir gali juos išaktyvuoti.

1.1.3. Sunkiųjų metalų aerogeninis kaupimasis

Metalai į atmosferą patenka tiek iš antropogeninių šaltinių – pramonės įmonių, šiluminių jėgainių bei transporto priemonių, tiek ir iš natūralių šaltinių – vulkanų, dėl dirvų erozijos, miškų gaisrų. Patekę į atmosferą metalai aerozolio dalelių sudėtyje su oro srautais sklinda įvairiais atstumais ir sauso ar šlapio nusėdimo būdu patenka į žemės bei vandenų paviršių, iš kur jie toliau migruoja dirvožemyje,

patenka į gruntinius vandenis, su upėmis nunešami į jūras ir vandenynus, nusėda vandens telkinių dugne (Sunkiųjų metalų… 2011).

Daugiausia švino į orą patenka degant angliai, su autotransporto išmetamosiomis dujomis, taip pat deginant šiukšles. Į vandens telkinius ir orą - iš pramonės įmonių skleidžiamos taršos. Oro užterštumas švinu priklauso nuo vietovės. Didžiuosiuose miestuose jis sudaro 2 $\mu g/m^3$, mažuose - 1 $\mu g/m^3$, o kaimuose - 0,5 $\mu g/m^3$ (Sunkieji metalai… 2011). Ore pasklidę švino junginiai vėliau nusėda ant žemės.

Iš sunkiųjų metalų kadmis daugiausia naudojamas, todėl labiausiai paplitęs ir aplinkoje. Paprastai ore gali būti iki 0,005 $\mu g/m^3$, pramonės centrų ore - iki 0,350 $\mu g/m^3$.

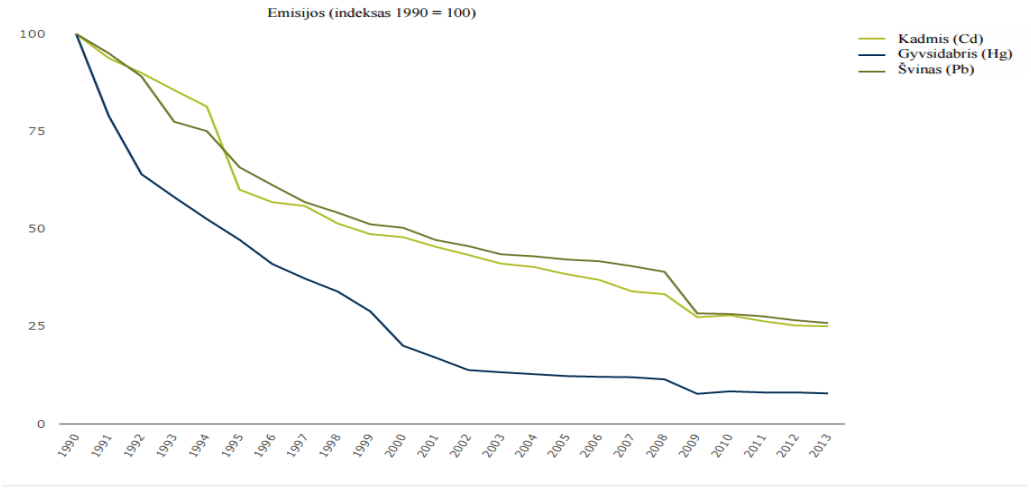
Švino išmetamo kiekio atmosferoje sumažėjimui, įtakos turėjo ES ir kitų EEA šalių narių paskatinimas ir kontroliavimas naudoti bešvinį benziną. Šio tikslo pasiekimas buvo reglamentuojamas direktyva 98/70/EB. 1990 m. švino kiekis atmosferoje sudarė apie 98 %, didžiausią taršą lėmė kelių transporto sektorius. Šiuo metu jo kiekis sumažėjo 99 %, nepriklausomai nuo to, kad kelių transporto sektorius tebėra pagrindinis švino šaltinis (Heavy metal... 2015).

Didžiąją sunkiųjų metalų dalį iš atmosferos išplauna lietus bei sniegas, o likusi metalų dalis iš atmosferos pasišalina sauso nusėdimo būdu (Heavy metal... 2015).

1.4 lentelė. Didžiausia leidžiama cheminių medžiagų (teršalų) koncentracija gyvenamosios aplinkos ore (HN 35:2007)

Medžiagos Pavadinimas	CAS nr.	Didžiausia leidžiama koncentracija (DLK),mg/m^3	
		vienkartinė	paros
Kadmis (Cd)	-	-	0,005 $\mu g/m^3$
Švinas (Pb)	1314-87-0	-	0,0017
Nikelis (Ni)	11099-02-8	-	0,001
Chromas (Cr)	-	0,01	-
Varis (Cu)	-	-	0,002
Cinkas (Zn)	1314-13-2	-	0,05

Europos Sąjungos Agentūros (EEA) šalyse nuo 1990 – 2013 m. sumažėjo SM išmetimų į atmosferą: švino – 92 %, gyvsidabrio – 73 %, kadmio – 75 %. Tam įtakos turėjo sutelktosios taršos šaltinių emisijų mažinimas iš pagrindinių energijos sektorių. Toks rezultatas buvo pasiektas modernizuojant nuotekų valymo įrenginius, šiukšlių deginimo bei metalo perdirbimo ir lydymo pramonės šakų technologijas (Heavy metal... 2011).



1.1 pav. Sunkiųjų metalų (Cd, Hg, Pb) emisijų kitimo tendencijos atmosferoje 1990 – 2013 m. (Heavy metal... 2015)

Pažangesnių technologijų bei valymo įrenginių gamyboje, Vakarų Europoje, įdiegimas turėjo didelės įtakos teršalų koncentracijos sumažėjimui Lietuvos oro baseine, ką rodo ir sunkiųjų metalų koncentracijos samanose mažėjimo tendencijos. Praktiškai visi sunkieji metalai, išskyrus gyvsidabrį, atmosferoje būna aerozolio dalelių sudėtyje. Didžioji gyvsidabrio dalis atmosferoje yra dujinėje būsenoje.

Atmosferoje aptinkamos įvairios gyvsidabrio formos: elementinis gyvsidabris (Hg (0)), neorganiniai ($HgCl_2$) bei organiniai gyvsidabrio junginiai (CH_3Hg). Nuo to, kokioje formoje atmosferoje yra gyvsidabris, priklauso jo išsiplovimo iš atmosferos ypatumai (Sunkiųjų metalų... 2011).

1.2. Aplinkos ir jos komponentų valymo nuo sunkiųjų metalų metodai

Sunkiųjų metalų šalinimui pasaulyje yra sukurta daug įvairių technologijų, tokių kaip filtravimas (tai procesas, kurio metu atskiriamas skystis nuo kietųjų priemaišų, naudojant filtrą), garinimas, nusodinimas (elektro, cheminis), elektrokoaguliacija, membraninis atskyrimas ir kiti. Dėl šių metodų brangumo pradėta ieškoti pigesnių sunkiųjų metalų šalinimo iš vandens (nuotekų, kitų vandeninių tirpalų) technologijų. Kaip alternatyva gali būti naudojama adsorbcija.

Tradiciniai metodai metalų valymo iš vandens yra redukcija, nusodinimas, jonų pasikeitimas, elektrocheminė redukcija ir atvirkštinis osmosas. Dauguma jų yra labai brangūs metodai ir jų negalima panaudoti mažose atskirose pramoninėse gamyklose.

Mokslas apie vandens valymą nuo metalų užterštumo pagaliau atrado adsorbciją, kuri yra efektyvi fizikinio cheminio proceso atžvilgiu. Adsorbcija su aktyvuota anglimi plačiai naudojama

pašalinti sunkiuosius metalus, esant jų nedidelei koncentracijai. Nepaisant universališkumo anglies adsorberių vandens valyme vis tiek yra brangus.

Kitos biologinės medžiagos tokios kaip polimerizuota kukurūzų burbuolė, samanos, selenos, Tropinė lelija, taip pat skelbiama, kad labai gerai išvalo sunkiuosius metalus.

Nors šiuo metu nanotechnologijos turi didelį potencialą didinant vandens ir nuotekų valymo efektyvumą (Xiaolei *et al*. 2013) vienas perspektyviausių metodų nuotekų valymui išlieka sorbcinė technologija.

Adsorbcija – atskyrimo procesas, kurio metu tam tikri skysčio ar dujų komponentai yra perkeliami ant kietųjų sorbentų porėto ir kapiliarinio paviršiaus. Adsorbcijos procesas priklauso nuo pusiausvyros tarp skystosios ir kietosios fazių bei masės mainų normos. Jei masių pernaša vyksta priešinga adsorbcijai kryptimi, tai procesas vadinamas desorbcija (Seniūnaitė 2014).

Dauguma adsorbentų yra porėtosios medžiagos. Elementų atskyrimas vyksta, nes skirtingas sorbuojamųjų elementų molekulių svoris, forma ar poliškumas lemia stipresnį ryšį tarp adsorbento ir adsorbtyvo. Molekulinio lygio adsorbcija vyksta dėl sąveikos tarp paviršiaus ir sorbuojamosios medžiagos.

Išskiriami du molekulinės adsorbcijos tipai:

Fizinė adsorbcija – tai tarpmolekulinių jėgų traukos tarp adsorbento ir adsorbato rezultatas. Šiuo atveju atsiranda fizikinės jėgos, kurios sorbuojamąjį elementą išlaiko ant sorbento paviršiaus. Šios jėgos vadinamos Vander Valso jėgomis. Sąveikos energija tarp sorbuojančiosios medžiagos ir adsorbato dažniausiai yra didesnė nei kondensacijos jėgos, todėl papildoma energija proceso aktyvacijai nėra reikalinga;

Cheminė adsorbcija – tai cheminė sąveika tarp kietosios medžiagos ir sorbuojamojo elemento. Ji dar vadinama aktyvintąja adsorbcija. Šis procesas, skirtingai nei fizikinė adsorbcija, yra negrįžtamas. Tai gali būti egzoterminiai arba endoterminiai procesai. Cheminės sorbcijos procesams prasidėti dažniausiai reikia didelio kiekio aktyvacijos energijos.

Skystųjų teršalų adsorbcijos procesas pritaikomas:

- sunkiųjų metalų atskyrimui;
- ištirpusio vandens pašalinimui iš kuro;
- nemalonių kvapų ir skonio šalinimui iš vandens;
- aromatinių ir parafino angliavandenilių mišinių frakcionavimui;
- naftos produktų ar vandeninių cukraus mišinių spalvos pašalinimui (Seniūnaitė 2014).

Adsorbentai gali būti gamtiniai organiniai, gamtiniai neorganiniai ir sintetiniai. Jais iš paviršinių nuotekų galima pašalinti sunkiuosius metalus (dažniausiai Cu, Zn, Pb ir Cd) ir kitus teršalus. Kai kurie adsorbentai pasižymi gerais jonų mainų procesais, yra lengvai išgaunami, jiems būdingas geras mechaninis ir cheminis atsparumas.

Gamtiniai neorganiniai sorbentai:

Molis, perlitas, smėlis, ugnikalnių pelenai, aktyvinta anglis ir pan. Šie sorbentai nepasižymi geromis įgerties savybėmis naftos atžvilgiu, bet savo paviršiumi labai gerai adsorbuoja sunkiuosius metalus.

Gamtiniai organiniai sorbentai:

Šiaudai, šienas, medžio žievės, pjuvenos, plunksnos, durpės ir kitos panašios medžiagos. Jie gali būti naudojami sunkiesiems metalams ir organiniams teršalams šalinti. Daugelis organinių sorbentų yra birūs, sudaryti iš atskirų laisvų dalelių, todėl juos sudėtingiau surinkti paskleistus ant vandens paviršiaus.

1.2.1. Sunkiųjų metalų iš vandeninės terpės valymo metodai

Adsorbcijos metodas

Mokslininkai atliko nebrangių sorbentų sunkiesiems metalams apžvalgą. Buvo tiriami žemos kainos sorbentai sunkiųjų metalų šalinimui iš vandens pakeičiant šiuo metu palyginti brangius metodus. Gali būti išgaunamos ir panaudojamos tam tikrų pramonių nebrangios natūralios medžiagos ir atliekos. Sorbentų modifikacija taip pat gali pagerinti adsorbcinę gebą. Mokslininkų pateiktas platus literatūros apie sorbentus sąrašas ir pateiktos išvados apie nebrangių sorbentų, kaip žievė, chitosanas, viskozė, ceolitas, molis, durpių samanos, dumbliai, negyva biomasė ir kitos, informacija. Didžiausia adsorbcine geba kadmiui, chromui, švinui ir gyvsidabriui pasižymi: 1587 mg Pb/g ligninas, 796 mg Pb/g chitosanas, 1123 mg Hg/g chitosanas, 1000 mg Hg/g medvilnė, 92 mg Cr(III)/g chitosanas, 76 mg Cr(III)/g durpės, 558 mg Cd/g chitosanas ir 215 mg Cd/g dumbliai (Baileya 1999).

Jonų mainų metodas

Mokslininkai T. Kurniawana, G. Y. S. Chanas, W. Loas, S. Babelbas išanalizavo techninius įvairių fizinių cheminių užterštų vandens nuotekų valymo metodų pritaikomumą tokių sunkiųjų metalų, kaip Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Ni(II) ir Zn(II) išvalymui. Pagrindinį dėmesį mokslininkai skiria cheminiam atskyrimui, koaguliacijai-flokuliacijai, jonų mainams ir membranų filtracijai. Apžvalgų metu mokslininkai atkreipia dėmesį į tokias vykdymo sąlygos, kaip pH, reikiama dozė, pirminė metalų koncentracija ir valymo procesas. Atlikus apžvalgą paaiškėjo, kad jonų mainai ir membranų filtracija yra dažniausiai tyrinėti ir plačiai taikomi metalais užteršto nuotekų valymo metodai. Jonų mainų pagalba

visiškai iš vandens pašalinami Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ir Zn(II) esant 100 mg/L pirminei koncentracijai. Rezultatai gauti panašūs į atvirkštinio osmoso (99 % kadmio pašalinimas esant pirminei koncentracijai 200 mg/L). Kalkių musodinimas laikomas vienu iš perspektyviausių būdu neorganinių nutekamųjų vandenų valymui, kuomet metalų koncentracija viršija 1000 mg/L. Apibendrinant, techninis pritaikomumas, įrangos paprastumas ir rentabilumas yra pagrindiniai faktoriai renkantis tinkamiausią neorganinių nutekamųjų teršalų valymo būdą.

A. Dabrowskia, Z. Hubickia, P. Podkościelnya ir E. Robensbas mokslininkai išanalizavo sunkiųjų metalų jonų pašalinimą iš vandens ir pramonės nuotekų naudojant jonų mainų metodą. Jonų mainų pagalba nepageidautini jonai yra pakeičiami kitais, kurie neprisideda prie aplinkos taršos. Metodas yra technologiškai paprastas ir įgalina net trupininių priemaišų pašalinimą iš tirpalo. Mokslininkai savo darbuose aprašė Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), V(IV,V), Cr(III,VI), Cu(II) ir Zn(II) jonų pašalinimą iš nuotekų naudojant įvairius modernius jonų mainų metodus.

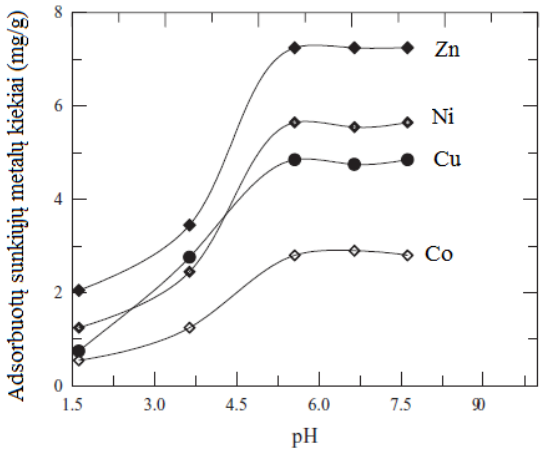
Filtracijos metodas

H. A. Azizas, M. N. Adlanas ir K. S. Ariffinas mokslininkai tyrinėjo sunkiųjų metalų (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu ir Cr(III)) pašalinimą iš vandens Malaizijoje: valymas naudojant aukštos kokybės klintis. Moksininkai savo atliktame darbe pateikė rezultatus apie sunkiųjų metalų pašalinimą iš vandens filtracijos pagalba naudojant nedaug kainuojantį šiukštų dangalą, kuris galėtų būti naudojamas alternatyviu būdu šalinant sunkiuosius metalus iš vandens ar pasirinktų nuotekų. Buvo atliekami vonelės tyrimai naudojant skirtingų dalelių dangalus (dalelių dydis 2,36-4,75 mm), kurios buvo maišomos su skirtingais sunkiųjų metalų tirpalais esant įvairioms pH vertėms tam, kad būtų galima įvertinti kiekvieno metalo pašalinamumą. Kiekvienas tirpalas buvo ruošiamas pridedant 2 mg/L sunkiųjų metalų (kadmio, švino, cinko, nikelio, vario ir chromo) ir dangalų, kurie vėliau buvo maišomi. Pasiekus 8,5 tirpalo pH verčiai, klintys pastebimai pašalino daugiau nei 90 % daugumą metalų, kai tuo tarpu naudojant smulkintą plytą ir žvirgždą metalų pašalinimas atitinkamai siekė 80 % ir 65 %. Naudojant aeracijos ir nusėdimo metodus be kietų dangalų pašalinimas siekė mažiau nei 30 %. Rezultatai rodo, kad sunkiųjų metalų pašalinimui įtakos turėjo dangalai, bet ne tiesioginis tirpalo pH. Tyrimai apie metalų pašalinamumą rodo, kad šiurkštūs kieti karbonatingi dangalai yra naudingi metalų šalinimo procese. Metalų adsorbcija ir metalų oksidų nusodinimas ir greičiausiai metalų karbonatų forma laikomi dviem mechanizmais, turinčiais įtakos metalų iš tirpalo pašalinimui (Aziz 2008).

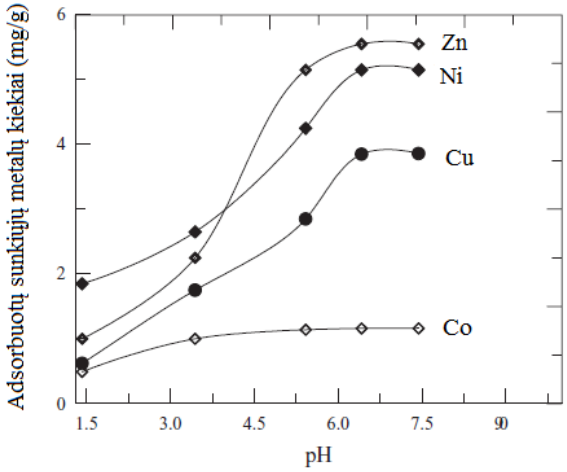
Organinių medžiagų naudojimas

R. Juangas 2003 metais atliko tyrimus su bananų ir apelsinų žievėmis, panaudojant jas sunkiųjų metalų valymui iš vandens. Kadangi banano ir apelsino žievės turi didelį paviršiaus plotą, didelį

sugerties tūrį, puikų mechaninį stiprumą ir turi puikų potencialą adsorbuoti tokius kenksmingus užterštumus, kaip sunkieji metalai. Atlikus trimus paaiškėjo, kad banano ir apelsinų žievės yra geri sunkiųjų metalų adsorberiai. Tyrimo rezultatai pateikiami žemiau esančiuose grafikuose (žr. 1.2 pav. ir 1.3. pav.).



1.2 pav. Sunkiųjų metalų išvalymo naudojant banano žieves priklausomybė nuo pH. Pradinė metalų koncentracija 15 mg/l. (Juang 2003)



1.3 pav. Sunkiųjų metalų išvalymo naudojant apelsinų žieves priklausomybė nuo pH. Pradinė metalų koncentracija 15 mg/l. (Juang 2003)

Kaip matyti iš 1.2 ir 1.3. paveikslų, kuriuose parodyta bananų ir apelsinų žievių adsorbavimo galimybės kintant pH, rūgštinėje terpėje metalus adsorbuoja blogiau, o pH pasiekus 6–7,5 adsorbavimas vyksta geriau. Šie duomenys taip pat puikiai parodo, kodėl žmonių kūnuose kaupiasi į juos patekę sunkieji metalai, kadangi žmogaus organizme normalus pH 6,5–7. Todėl kūnas su visomis savo organinėmis medžaigomis yra natūralus sunkiųjų metalų adsorbentas (Juang 2003).

Rizofiltracijos metodas

M. Ghoshas ir S. P. Singhas mokslininkai tyrinėjo sunkiųjų metalų išvalymą iš vandens naudojant rizofiltracijos metodą. Rizofiltracija – tai tiek sausumos, tiek vandens augalų naudojimas teršalų absorbavimui ir sukaupimui iš užterštų vandenų, sukaupiant nedideles jų koncentracijas šaknyse. Rizofiltracijos būdu galima iš dalies išvalyti pramonės nuotekas, žemės ūkio nutekamuosius vandenis ar rūgštų kasyklų drenažo vandenį. Būdas gali būti naudojamas švino, kadmio, vario, nikelio, cinko ir chromo šalinimui, kurie visų pirma užsilaiko šaknyse. Rizofiltracijos pranašumas yra tai, kad ji gali būti naudojama tiek in-situ, tiek ex-situ valymui ir gali būti naudojamos ne tik hiperakumuliacinės rūšys. Tokie augalai, kaip saulėgrąžos, sareptinis bastutis, tabakas, rugiai, špinatas ir kukurūzai buvo tyrinėjami dėl jų galimybės pašalinti šviną iš tirpalo. Saulėgrąža parodė didžiausią švino pašalinimo gebą. Sareptinis bastutis buvo efektyvus šalinant šviną plačiame jo koncentracijos diapazone (4-500 mg/l). Technologija buvo tiriama uranu užterštame vandenyje, kuomet urano koncentracija siekė 21-874 ug/l (Ghosh and Singh 2005).

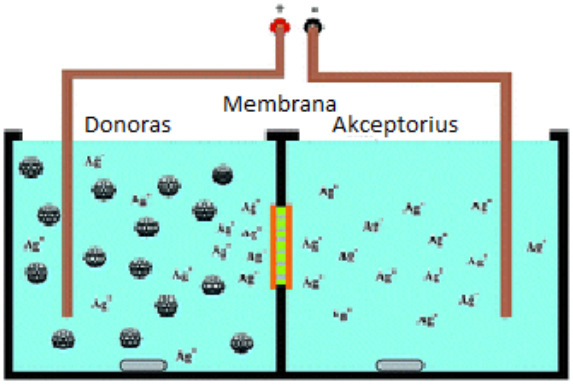
Humuso rūgščių panaudojimo metodas

Toksiškų sunkiųjų metalų, tokių kaip Hg, Pb, Cd, ir Cu pašalinimui iš vandens galima panaudoti humusines rūgštis, kurios padengtos nanodalelėmis. Fe_3O_4/HA pagamintas naudojant pigias ir aplinkai nekenksmingas medžiagas, tokias kaip geležies druska ir humuso rūgštis. Įmagnetintos Fe_3O_4 nanodalelės suteikia galimybę šią medžiagą lengvai atskirti nuo vandens su magnetiniu tirpikliu per kelias minutes. Sunkiųjų metalų adsorbcija pasiekiama mažiau nei per 15 min. Adsorbcijos pajėgumas yra 46,3 – 97,7 mg/g. Fe_3O_4/HA, o pati medžiaga geba absorbuoti apie 99 % Hg, Pb, ir apie 95 % Cu, Cd iš gamtinio vandens ir pramoninių nuotekų (Liu et al. 2008).

Nuotekų valymui nuo sunkiųjų metalų galima panaudoti tų pačių metalų nano metalo oksidu, kurie pasižymi geromis sunkiųjų metalų adsorbavimo savybėmis. Nano metalo oksidų mažos dalelės, gali sugerti sunkiuosius metalus iš vandens, nes jos su vandeniu nereaguoja, o reaguoja tik su sunkiaisiais metalais (Hua *et al*. 2011).

Elektromembraninis metodas (EME)

Šis metodas naudojamas sunkiųjų metalų išskyrimui katijonais iš vandeninių mėginių. Naudojant tuščiavidurį polipropileno pluoštą arba plokščią polipropileno membraną atliekama sunkiųjų metalų išskyrimas iš vandeninių tirpalų. Taikant šią metodiką svarbūs parametrai yra įtampos dydis, membranos skysto tirpiklio palaikymas, pH akceptorius, donoro etapai, atskyrimo laikas, ciklų skaičius, maišymo norma, laikiklio tipas, koncentracijos optimizavimas (Davarani 2015).



1.4 pav. Sidabro jonų perdavimo donorams ir akceptoriams, schema (Davarani 2015)

Aliekant elektromembraninį atskyrimą optimalioms sąlygoms pasiekti turi būti taikoma 60 V įtampa, naudojamas 1-oktanolio, kurio sudėtyje yra 0,5 % v/v bis (2-etilheksil) fosfato, tai yra geriausias membranos skystas tirpiklis. Proceso laikas 10 min., tirpalo maišymo greitis 1000 aps/min., akceptoriaus pH 1,2 (65 Mm HCl), donoro pH 10, gavybos ciklų skaičius - 2. Šios sąlygos yra taikomos laisvųjų sidabro jonų gavybai iš nano-sidabro tirpalo ir kitų gautų katijonų (CO^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) vandeninių tirpalų. Daugiau nei 71,2 % laisvųjų jonų išgaunami iš vandeninių tirpalų mėginių. Be to šis metodas gali būti naudojamas didelėms sunkiųjų metalų katijonų koncentracijoms atskirti iš vandeninių tirpalų (Davarani 2015).

1.2.2. Sunkiųjų metalų koncentracijos matavimas

Atominės absorbcijos spketrometras (1.8 paveikslas) veikia dujinės būsenos atomų optinės spinduliuotės absorbcijos principu. Veikimas yra pagrįstas elektromagnetinės spinduliuotės srauto atrankine absorbcija analizuojamosios medžiagos nesužadintaisiais atomais. Elektromagnetinės spinduliuotės kvanto absorbcijos metu valentinis atomo elektronas sužadinamas ir peršoka iš pagrindinio energijos lygmens į artimiausią leistinąjį energijos lygmenį. Rezonansinė spinduliuotė, einanti per plazmą, susilpnėja.



1.5 pav. Atominės absorbcijos spektrometras (AAS) Buck Scientific 210 VGP

Kad matavimai būtų tikslūs, reikia nustatyti tinkamas matavimo AAS sąlygas. Jos pateikiamos 1.5. lentelėje.

1.5 lentelė. Pagrindinės sąlygos atominei absorbcinei spektroskopijai (sudaryta autoriaus)

Cheminis elementas (metalas)	Bangos ilgis, nm	Liepsnos tipas	Fono korekcija
Švinas (Pb)	217,0	Oksiduojanti oro/acetileno	Deuteris
Kadmis (Cd)	228,8	Oksiduojanti oro/acetileno	Deuteris
Varis (Cu)	222,5	Oksiduojanti oro/acetileno	Deuteris

Sunkiųjų metalų koncentracijoms nustatyti naudojamos kalibracinės kreivės, paruoštos kiekvienam sunkiajam metalui atskirai. Kreivės sudarymui naudojami tiriamų sunkiųjų metalų (švino, kadmio, vario) tirpalai, ruošiami iš standartinių metalų tirpalų (3000 mg/1 metalo, 2 % HNO_3).

Šis analizės metodas tinka tik tiems elementams nustatyti, kurie plazmoje gali egzistuoti kaip laisvi atomai. Atomizacija vyksta apie 2000–3000 ° C temperatūroje. Atliekant analizę registruojama tam tikro bangos ilgio elektromagnetinės spinduliuotės optinio tankio A priklausomybė nuo nustatomojo elemento koncentracijos c. Tiesinė priklausomybė tarp A ir c galioja tik esant mažai nustatomojo elemento koncentracijai. Todėl įprastinei analizei atlikti visuomet sudaromi gradavimo grafikai.

1.3. Adsorbentų charakteristikos ir jų pritaikymas

Pačios svarbiausios adsorbento savybės, nepriklausomai nuo panaudojimo srities, yra: talpa, selektyvumas, regeneravimas, adsorbcijos greitis, suderinamumas, kaina. Retai kuris nors vienas adsorbentas bus tinkamas pagal visas išvardintas savybes (Kent 2011). Adsorbcijos talpa yra pati svarbiausia adsorbento charakteristika. Paprastai tariant, tai yra adsorbato kiekis tenkantis adsorbento

masės vienetui (ar tūriui). Jis priklauso nuo skystosios fazės koncentracijos, temperatūros ir kitų sąlygų (ypač nuo pradinės adsorbento būsenos). Paprastai, adsorbcijos talpos duomenys yra gaunami pastovioje temperatūroje esant skirtingoms adsorbato koncentracijoms. Adsorbcijos talpa yra svarbiausias rodiklis nulemiantis technologijos išlaidas, nes nuo jos priklauso kiek reikės adsorbento, o tai savaime nulemia adsorberio dydį, kuris dažniausiai ir yra brangiausias komponentas.

Adsorbentais naudojamos porėtos medžiagos, turinčios didelį savitąjį paviršių, kurį sudaro išorinis ir vidinis paviršiai. Poringumas paprastai apibrėžiamas kaip porų tūrio santykis su bendru adsorbento tūriu ir skaičiuojamas pagal formulę:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_s \cdot V_p} \qquad (1.1.)$$

Kur:

Vp – porų tūris,
Vs – adsorbento tūris be porų.

Pagal porų dydį adsorbentai skirstomi į :

- mikroporinius (ceolitai, aktyvinta anglis);
- mezoporinius (silikageliai, aliumogeliai, aliumosilikageliai);
- makroporinius (ceolitai, sintetiniai adsorbentai) (Romaškevič 2012).

Mikroporinių adsorbentų diametras yra nuo 0,5 iki 1,5 – 2 nm. Jų santykinis paviršiaus plotas yra 500 – 1000 m^2/g. Mezoporinių su tarpinėmis poromis porų dydžiai yra nuo 2 iki 100 – 200 nm. Jų santykinis paviršiaus plotas yra 10 – 500 m^2/g. Ant porų sienelių, esant mažiems slėgiams, vyksta polimolekulinė garų adsorbcija, kuri didinant slėgį pereina į kapiliarinę kondensaciją. Makroporiniai adsorbentai – tai medžiagos, turinčios poras, didesnes nei 100 – 200 nm. Jų santykinis paviršiaus plotas yra 0,5 – 2 m^2/g. Tokios poros lyginant su adsorbuojančiomis medžiagomis atrodo kaip lygus paviršius, todėl makroporiniams adsorbentams taikoma Lengmiūro adsorbcijos teorija. Makroporos sorbentuose atlieka transportinių kanalų vaidmenį, todėl adsorbcijos jų viduje galima neįskaičiuoti.

Dažnai adsorbentai pasižymi tuo, kad tam tikras molekules adsorbuoja geriau nei kitas. Ši savybė vadinama selektyvumu arba atrankumu. Atrankumas priklauso nuo adsorbento ir adsorbtyvo prigimties, adsorbento porų ir adsorbtyvo molekulių dydžio (Kent 2011).

1.3.1. Pagrindiniai adsorbentai

Silikagelis

Silikageliai paprastai yra skaidrūs arba tūrintys pilką atspalvį adsorbentai. Kai kurie silikageliai yra gaminami įmaišant aliuminatų, todėl tai jiems suteikia išvaizdą panašią į aktyvuotą aliuminio oksidą. Silikagelis pasižymi keliomis formomis, kurioms priklauso įvairūs silikagelio tipai, porėtas borosilikatinis stiklas ir aerogeliai. Pastarieji yra sąlyginai nauji, nepaprastai porėti adsorbentai, kurie turi keletą pritaikymo sričių. Jų unikalios savybes padaro juos daug žadančia ateities perspektyva. Tiek silikagelis, tiek porėti stiklai yra atsparūs dulkėms ir dilimui. Silikagelių paviršiaus plotas priklausomai nuo tankio svyruoja nuo 300 iki 900 m^2/g, – tankesnės medžiagos turi didesnį paviršiaus plotą. Dažniausiai yra gaminamos nuo 1 iki 3 mm skersmens rutulio formos granulės. Silikagelis yra pigus, mechaniškai tvirtas adsorbentas, kurio regeneracija gali būti vykdoma ~120 ^oC temperatūroje (Kent 1984).

Ceolitai

Didžioji dalis ceolitų yra aliumosilikatai, kurie yra stechiometrinai pastarųjų adsorbentų – silikagelių ir aliuminio oksidų – mišiniai. Bendra ceolitų formulė yra $Mx\ [(AlO_2)x(SiO_2)n] \cdot mH_2O$ (M = K, Na, Mg, Ca). Šiuo metu yra žinoma apie 40 gamtinių ir apie 150 sintetinių ceolitų. Šie adsorbentai pasižymi dideliu poringumu, savituoju paviršiumi, didele dujų sorbcine geba, termostabilumu, atsparumu agresyviai aplinkai ir selektyvia adsorbcija (Kent 1984).

Aktyvintosios anglys

Aktyvintosios anglys, tai plačiausiai paplitę adsorbentai, kurie adsorbuoja tiek polines, tiek nepolines adsorbtyvo molekules. Savitasis paviršiaus plotas paprastai svyruoja nuo 300 iki 1500 m^2/g, priklausomai nuo pagrindinės medžiagos, aktyvacijos metodo, tankio ir kt., nors kai kurių, pagamintų iš naftos kokso, gali viršyti 3000 m^2/g. Didžiausias aktyvintųjų anglių trūkumas yra mažas terminis atsparumas – dauguma anglių termiškai atsparios tik iki 200 ^oC (Kent 1984).

Polimerinės medžiagos

Polimeriniai adsorbentai dažniausiai būna skaidrūs apvalūs rutuliukai, kurių spalva priklauso nuo gaminio. Tipiniai polimeriniai adsorbentai yra polistirolo/divinilbenzeno kopolimerai, turintys sferinę formą ir didelį porų tūrį. Kai kurie polimeriniai adsorbentai yra aktyvuoti pirolizės metu (panašiu būdu kaip ir anglių adsorbentai) išlaikydami savo tvirtumą ir sferinę formą. Polimerinių adsorbentų savitasis paviršiaus plotas paprastai yra mažesnis nei aktyvintųjų anglių adsorbentų (nuo 5 iki 800 m^2/g).

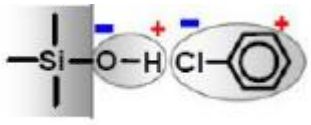
Atitinkamai porų skersmuo svyruoja nuo maždaug 2 iki 200 nm arba nuo 0,3 iki 200 nm, jei adsorbentai aktyvuoti. Pagrindinis šių adsorbentų trūkumas – pakartotinai naudojant, jie yra linkę susitraukti arba išbrinkti. Polimerinių adsorbentų panaudojimo galimybės yra apribotos dėl jų didelės kainos, tačiau kai kuriose srityse jie yra nepakeičiami (Kent 1984).

Diatomitas

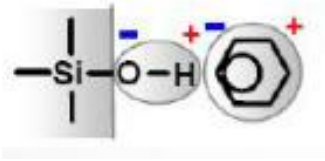
Tai baltos spalvos, panaši į kreidą nuosėdinė uoliena. Pagrindinę uolienos masę sudaro titnagdumblių skeletai. Diatomitą sudaro: 86 % silicis, 5 % natris, 3 % magnis ir 2 % geležis. Jis pasižymi mažu tankiu 2000 kg/m^3, o jo paviršiaus plotas siekia 40 – 90 m^2/g. NaOH apdorotas diatomitas pasižymi gera sunkiųjų metalų (99 mg Pb^{2+}/g, 28 mg Cd^{2+}/g, 55 mg Cu^{2+}/g) adsorbcine geba, todėl gali būti panaudotas nuotekų valymui. Pramonėje diatomitas dažniausiai naudojamas filtravimui (Kent 1984).

1.3.2. Adsorbentų fizikinės ir cheminės charakteristikos

Orientacinė sąveika. Orientacinės jėgos atsiranda sąveikaujant dviem molekulėms, turinčioms nuolatinį dipolinį momentą. Didėjant temperatūrai, orientacinės jėgos silpnėja (Romaškevič 2012).

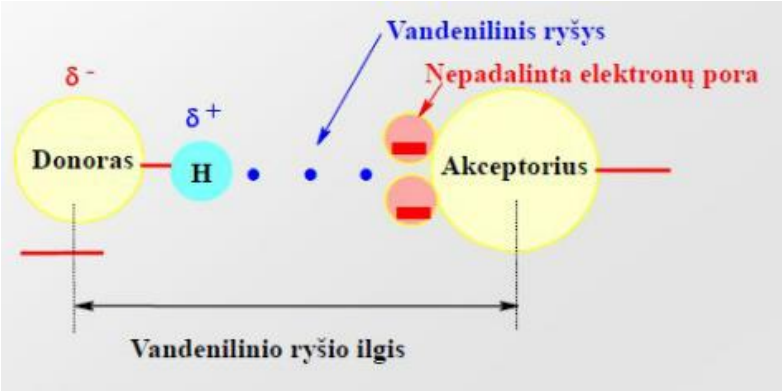


Indukcinė sąveika – tai elektrostatinė sąveika, atsirandanti, kai polinės molekulės indukuoja kitų, nepolinių, molekulių nuolatinį dipolio momentą. Indukcinių jėgų įtaka sudaro 5-10 % bendros adsorbcijos energijos (Romaškevič 2012).



Ant silikagelio sorbuojantis chlorbenzenui, esant mažo poliškumo tirpikliui, tarp sorbento ir sorbato atsiranda dipol-dipolinė (orientacinė) sąveika. O sorbuojant benzeną iš nepolinio tirpiklio (pvz., heksano) ant silikagelio tarp sorbento ir sorbato atsiranda indukcinė sąveika (Romaškevič 2012).

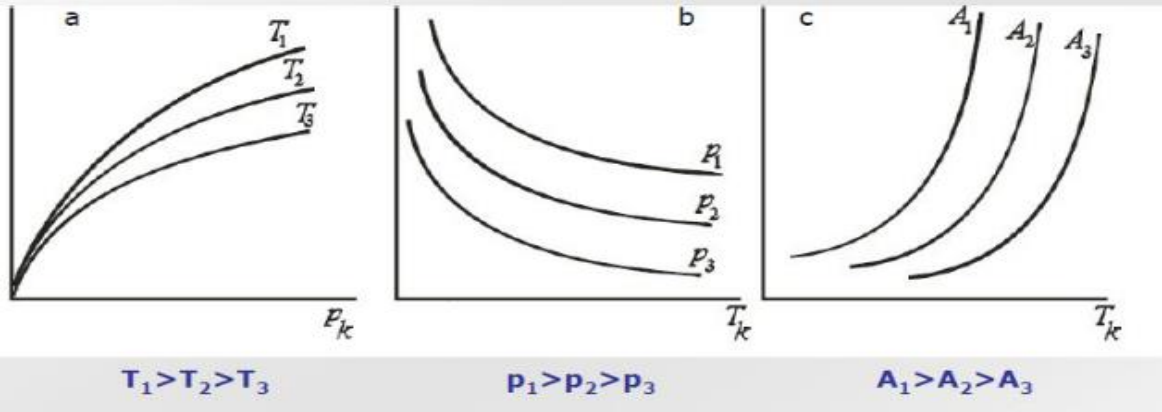
Vandenilinis ryšys – tai ryšys, susidarantis tarp vienos molekulės vandenilio atomų ir kitos molekulės didelio elektrinio neigiamumo elemento (O, N, F ir kt.) atomų (Romaškevič 2012).



1.6 pav. Vandenilinio ryšio schema (Romaškevič 2012)

Vandenilinis ryšys lemia junginių, turinčių protonų donorinę grupę, adsorbciją ant polinio paviršiaus. Toks paviršius būdingas aliuminio oksidui ir silikageliui, kurių paviršiuje išsidėsčiusios hidroksigrupės. Jos gali sąveikauti su silpnomis elektrofilinėmis grupėmis (pvz., =C – O – C =, -C = N). Vandenilinio ryšio energija yra pakankamai didelė ir jos vertė kartais nedaug skiriasi nuo silpno cheminio ryšio energijos.

Adsorbcija yra skirstoma į specifinę ir nespecifinę pagal tai, kaip molekulių poliškumas veikia energijos sąveiką. Nespecifinę adsorbciją lemia tik dispersinės jėgos ir atostūmio jėgos. O specifinę adsorbciją lemia ne šios dvi jėgos, bet dar ir kuloninės (elektrostatinės) jėgos.



1.7 pav. Adsorbcijos izotermos (Romaškevič 2012)

Adsorbcijos izotermos forma priklauso nuo:

- Absorbento ir adsorbato savybių;
- Sąveikos tarp absorbento ir adsorbato;
- Sorbato molekulių tarpusavio sąveikos dujiniame ir adsorbuotame būvyje.

Adsorbcijos dydis priklauso nuo temperatūros ir koncentracijos (jei adsorbcija vyksta tirpale). Bet kurios adsorbcijos teorijos užduotis – remiantis turimu adsorbcijos proceso modeliu sukurti jo

matematinį sprendimą. Idealiausiu atveju adsorbcijos lygtis turi aprašyti adsorbcijos priklausomybę nuo adsorbato koncentracijos tūrio fazėje, esant skirtingoms temperatūroms, taip pat numatyti adsorbcijos šiluminį pokytį, priklausomai nuo adsorbento užsipildymo. Dažniausiai tam naudojamos adsorbcijos izotermos.

Lygtys aprašančios adsorbcijos priklausomybes nuo slėgio ar koncentracijos, esant pastoviai temperatūrai, vadinamos adsorbcijos izotermomis. Adsorbcija didėja, didėjant slėgiui arba koncentracijai. Kadangi adsorbcija yra egzoterminis procesas, tai didinant temperatūrą adsorbcijos dydis mažėja. (Romaškevič 2012).

Monomolekulinės adsorbcijos teorija

Monomolekulinės adsorbcijos teorija leidžia ant kietų sorbentų įvertinti didžiausius nukrypimus nuo Henrio dėsnio, kurie susiję su adsorbuoto tūrio arba sorbento paviršiaus apribojimais.

Lengmuir'o izoterma

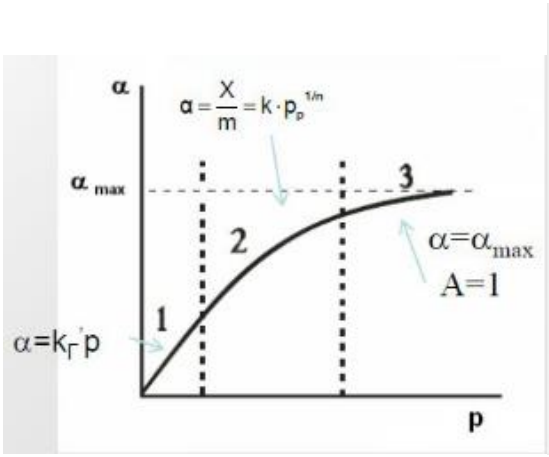
Lengmuir'o teorijos teiginiai:

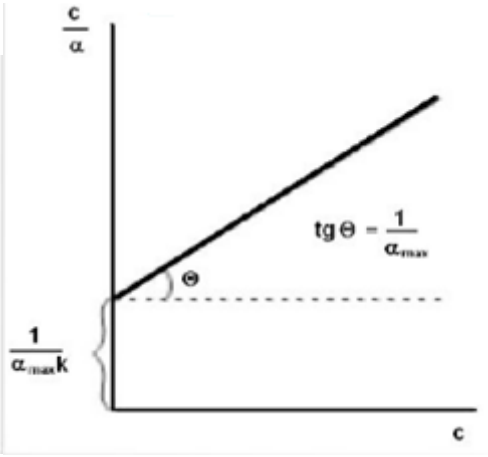
- Adsorbcija yra lokalizuota atskiruose adsorbcijos centruose;
- Molekulių adsorbcija vyksta aktyviuose centruose;
- Kai aktyvus centras sorbuoja molekulę, jis tampa nebeaktyvus;
- Adsorbcijos procesas yra pusiausvyrinis;
- Sąveikos tarp sorbuotų molekulių nėra (Romaškevič 2012).

Remdamasis šiais teiginiais Lengmiūras išvedė adsorbcijos izotermos lygtį. Laikoma, kad vykstant adsorbcijai vyksta kvazicheminė reakcija tarp adsorbato ir adsorbento centrų (Romaškevič 2012).

Iš Lengmiūro adsorbcijos izotermos (1.8 pav.) matyti, kad esant mažoms koncentracijoms (taip pat esant mažiems slėgiams) (1 atkarpa), kai $c \to 0$, ši lygtis tampa Henrio dėsnio lygtimi: kai adsorbcija yra proporcinga koncentracijai ($A=kp$ arba $A=k'c$). Esant didelėms koncentracijoms ir slėgiams (3 atkarpa), kai $k_c >> 1$ ir $k_p >> 1$, adsorbcija tampa nepriklausoma nuo slėgio / koncentracijos ir Lengmiūro adsorbcijos lygtis įgauna tokią išraišką: $\propto = \propto_{max}$ ir $A=1$. Šios lygtys atitinka įsotinimą, kai visas adsorbento paviršius pasidengia adsorbato monosluoksniu. Tiesinė Lengmiūro lygties priklausomybė (1.9 pav.) leidžia grafiškai nustatyti abi konstantas. Žinant $1/(\propto_{max} k)$ ir $\propto_{max}$ lengvai galima paskaičiuoti k.

Grafinis Lengmiūro lygties sprendimas:





1.8 pav. Lengmuir‘o adsorbcijos izoterma **1.9 pav.**Tiesinė Lengmuir‘o adsorbcijos izoterma

Kadangi Lengmiūro teoriją galima taikyti tik monomolekuliniam sluoksniui, ta sąlyga galioja esant chemosorbcijai arba fizikinei adsorbcijai, kai yra maži slėgiai ir temperatūros, aukštesnės už kritines (nesant kondensacijos ant adsorbento paviršiaus). Vis dėlto kai kurių fizikinės adsorbcijos atvejų negalima paaiškinti monomolekulinės adsorbcijos teorija (Romaškevič 2012).

Adsorbcijos greitis

$V_{ads}=\alpha \cdot v_1(1-\Theta)$ (Adsorbcijos greitis);

$V_{des} = v_2 \cdot \Theta$ (Desorbcijos greitis).

Adsorbcijos greitis vientisame paviršiuje susidarant monomolekuliniam sluoksniui (Lengmiūro adsorbcija) susideda iš dviejų priešingų procesų – adsorbcijos ir desorbcijos. Adsorbciją apibūdina paviršiaus užpildymas Θ.

(Ad)sorbcijos greitis nusakomas adsorbato molekulių prijungimo greičiu ant adsorbento paviršiaus (v_1). (Ad)sorbcijos greitis proporcingas:

- Adsorbato molekulių susidūrimo su adsorbento paviršiumi skaičiui, v_1 ;
- laisvo sorbento paviršiaus plotui, (1-Θ);
- molekulių, galinčių prisijungti prie sorbento, paviršiaus skaičiui, α.

Desorbcijos greitis apibūdinamas pagal molekulių pašalinimo nuo adsorbento paviršiaus greitį (v_2). Desorbcijos greitis proporcingas:

- paviršiaus užpildymo laipsniui;
- molekulių, pašalinamų nuo prisotintojo paviršiaus, skaičiui, n_2.

Sorbentų savybės

Kuo mažesnis medžiagos tankis ir kuo smulkesnės dalelės, tuo didesnis santykinis paviršius ir tuo daugiau ji gali sorbuoti.

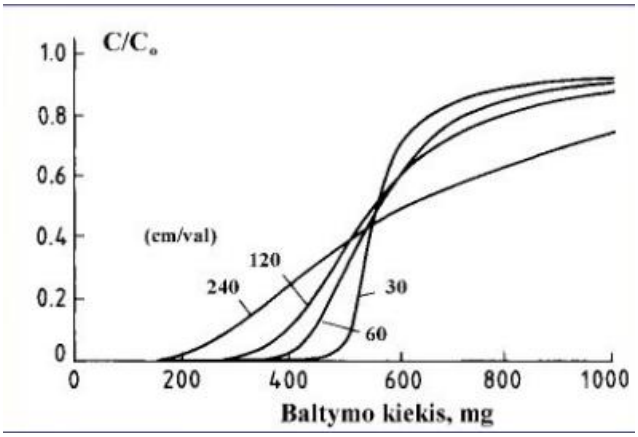
Sorbentų imlumas

Sorbentų imlumas – tai medžiagos kiekis, (mg-ekv/g ar mg-ekv/ml), kurį absorbuoja 1 g. sauso arba 1 ml išbrinkusio jonito. Imlumas skirstomas į statinį (pilną) ir dinaminį.

Pilnas sorbcinis imlumas – tai maksimalus medžiagos kiekis, kurį gali sorbuoti sorbentas.

Sorbentų imlumas dar skirstomas į statinį (pilnutinis) ir dinaminį.

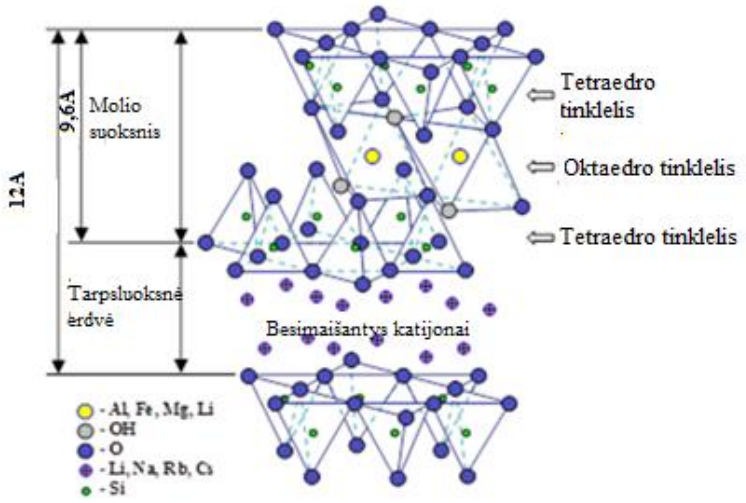
Dinaminis sorbcinis tos medžiagos imlumas nustatomas optimaliomis sąlygomis. Tai gali būti pH, laidumas, koncentracijos. Jis priklauso ne tik nuo sąlygų, bet ir nuo mobilios fazės greičio. Dinaminį imlumą reikia nustatyti, kai pusiausvyra nusistovi greitai.



1.10 pav. Dinaminio sorbcinio imlumo priklausomybė nuo sorbuoto baltymo kiekio (Romaškevič 2012)

Paprastai dinaminis sorbcinis imlumas yra mažesnis už statinį, nes darbinė medžiagos koncentracija mažesnė už įsotinto koncentraciją, be to, dalis sorbento liks iki galo neįsotinta. Su jonitais yra paprasčiau, nes juose aiškiai išdėstytos grupės, per kurias sorbuojama medžiaga. Jonitų sorbcinis imlumas nustatomas prieš mažą priešjonį (pvz., katijonitas – Na^+). Nes jei medžiaga yra didesnė už ekskliuzijos ribą, tai imlumas nebus išnaudotas (Romaškevič 2012).

1.4. Nanokompozitų charakteristikos



1.11 pav. Gamtinio sluoksniuoto silikato struktūra (Анализ... 2015)

Viena perspektyviausių krypčių moksle apie polimerus ir medžiagotyrą paskutiniaisiais metais yra organinių/neorganinių polimerinių nanokompozitų turinčių kompleksines savybes tyrimai.

Nanokompozitai sujungia savyje chemines, fizines ir mechanines savybes, kurių negalima būtų pasiekti naudojant neorganinius užpildus su makrolygiu arba mikroskopine struktūra (Анализ... 2015).

Gamtiniai sluoksniuoti siliktatai dažniausiai naudojami nanokompozituose kaip nano dalelės, kurios priklauso struktūriniam tipui 2:1. Pagrindiniai struktūros elementai – SiO_4 silicio deguonies jonų ir aliuminio jonų $Al(O\ OH)_6$.

Silicio atomo sandara

Periodinėje elementų sistemoje silicis yra IV grupėje betarpiškai po anglies, todėl daugeliu atvejų jis yra anglies analogas. Panašiai kaip anglis, silicis gali tiek atiduoti, tiek prijungti elektronus. Gebėjimas prijungti elektronus jame pasireiškia kiek silpniau, negu anglyje.

Silicio atomai, panašiai kaip ir anglies, gali jungtis į grandines, tačiau tokio tipo junginiai nepatvarūs, silpnai pašildžius suyra. Be to, tokios grandinės yra neilgos. Silicio atomų, galinčių sudaryti grandinę, skaičius neviršija šešių, kai tuo tarpu angliavandeniliai iš 60 anglies atomų dar yra visiškai patvarūs. Todėl gamtoje nesutinkami silicio junginiai panašūs į anglies junginius. Todėl Si^{4+} turėdamas stiprų teigiamą elektrostatinį lauką kontakte su dideliais anijonais juos deformuoja. Šis reiškinys vadinamas elektronine poliarizacija.

Silicio junginiai su metalais

Labai aukštose temperatūrose elementinis silicis lydale reaguoja su daugeliu metalų sudarydamas keleto tipų junginius: MexSiy ir M(xMe((zSiy)). Silicio junginiai su metalais vadinami silicidais. Kai kuriuose išlydytuose metaluose (Zn, Cd, Sn, Al, Au, Ag, Hg) silicis tirpsta, tačiau chemiškai su jais nereaguoja. Svarbiausi pramoniniai silicidų gavimo būdai paremti elementinio silicio redukuojančiomis savybėmis.

Silicio junginiai su deguonimi

Silicis panašiai kaip ir anglis su deguonimi sudaro kelis oksidus. Be SiO_2 žinomi ir mažesnio oksidacijos laipsnio oksidai, kurie yra nepatvarūs ir lengvai pereina į silicio dioksidą. Mažesnio oksidacijos laipsnio silicio oksidams priskiriami SiO, Si_2O_3 ir silicio hidroksidai (silikonas ir leikonas). Jų praktinė reikšmė yra nedidelė. Silicio monoksidas SiO – tai lengvi rusvi arba rudi milteliai, kurie ore oksiduojasi iki SiO_2. Gaunamas redukuojant be oro anglimi SiO_2 1000 ^{0}C temperatūroje arba išgarinant vakuume 1250…1300 ^{0}C silicio dioksido ir silicio mišinį. Naudojamas kaip pigmentas, poliravimo medžiaga, yra šilumos ir elektros izoliatorius. Si_2O_3 – tai aukso-geltonos spalvos plokštelės, kambario temperatūroje nestabilios – pereina į SiO_2. Jis susidaro oksiduojant silaną 900 ^{0}C temperatūroje. Silikonas (silicio hidroksidas) gaunamas skaldant $CaSi_2$ koncentruota sieros arba druskos rūgštimi žemoje temperatūroje ir tamsoje. Tai oranžinės spalvos, lapelių formos kieta medžiaga. Šviesoje net aplinkos temperatūroje yra labai stiprus reduktorius. Energingai redukuoja $AuCl_3$, $AgNO_3$, $CuCl_2$, $PbCl_2$ druskas, susidarant smulkiems metalo milteliams.

Silicio (IV) oksidas $(SiO_2)n$. Silicio dioksidas SiO_2 yra labiausiai paplitęs ir labai stabilus silicio junginys. Silicio dioksido savybės tyrinėtos apie 200 metų. Ilgą laiką silicio dioksidas buvo žymimas įvairiomis formulėmis. Galutinai silicio dioksido formulę SiO_2 nustatė D. Mendelėjevas. Jis iškėlė silicio dioksido polimerinės sandaros hipotezę. Remiantis šiuolaikiniu požiūriu, visos silicio dioksido modifikacijos sudarytos iš silicio tetraedrų, sujungtų tarpusavyje viršūnėmis taip, kad kiekvienas deguonies atomas yra bendras dviem gretimiems tetraedrams ir jungiasi su dviem silicio atomais. Silicio dioksidas – bespalvė sunkialydė medžiaga, gali būti gauta vykdant įvairias chemines reakcijas.

Silicio dioksidą galima gauti ir kitais būdais. Gautam dirbtiniam silicio dioksidui būdingas didelis dispersiškumas, grynumas ir padidintas, palyginus su natūraliu kristaliniu silicio dioksidu, cheminis aktyvumas. Pagal cheminę prigimtį silicio dioksidas yra rūgštinis oksidas. Dėl didelės silicio ryšio energijos su deguonimi, jis atsparus įvairių cheminių reagentų poveikiui. Silicio dioksidas vandenyje praktiškai netirpus, su daugeliu mineralinių ir organinių rūgščių nereaguoja. Šviežiai nusodintas, neiškaitintas pseudokristalinis SiO_2 lengvai reaguoja su šarminių metalų hidroksidais: SiO_2 +

2NaOH ($Na_2SiO_3 + H_2O$). Iškaitintas silicio dioksidas su šarmais reaguoja lėčiau, o kristalinis šarmuose tirpsta nežymiai.

Aukštose temperatūrose SiO_2 reaguoja su žemės šarminių metalų oksidais, karbonatais taip pat su daugelio kitų metalų oksidais sudarydami įvairius silikatus. Silicio jungtis su deguonimi suardoma tik stipriais reduktoriais aukštose temperatūrose, susidarant elementiniam siliciui.

Silicis su daugelio metalų lydinių sudaro junginius – silicidus. Zn, Cd, Sn, Al, Ag, Fg lydiniuose silicis tirpsta, bet nesudaro silicidų.

1.4.1. Tiriamojo nanokompozito savybės

Aerosilas - aktyvus, amorfinis, pirogeninis silicio dioksidas. Produkto pavadinimas-Asil 175. Alternatyvūs pavadinimai: Aerosol, Rosil, Orisil, Silicio dioksidas, Silicio dvianglis, Kremnezem.

Formulė: SiO_2.

Strūktūrinė formulė: O=Si=O

1.6 lentelė. Sorbento charakteristikos (gamintojo pateikta sorbento charakteristika, autoriaus sudaryta)

Rodiklis	175	200	300	380
Išorinis vaizdas	Baltos spalvos milteliai su mėlynu atspalviu			
Santykinis paviršiaus plotas, m^2/g pagal metodą BJT	175±25	200±25	300±30	380±40
Ph 4 % suspensija	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3
Absorbuojamas tankis, g/dm^3 :				
Nesutankinto	50	50	50	50
Sutankinto	110	110	110	110
Masės praradimas, kai yra kaitinamas (2 val 1000 ^oC), %	1	1,5	1,5	1,5
Masės dalis drėgmės atšalimo momentu (laiku) (2 valandos prie 105 ^oC), %	1,5	1,5	1,5	1,5
Masės dalis dioksido silicio (SiO_2) kai įkaitinti milteliai, %	99,9	99,9	99,9	99,9
Masės dalis geležies oksido (Fe_2O_3), %	0,003	0,003	0,003	0,003
Masės dalis aliuminio oksido (Al_2O_3), %	0,05	0,05	0,05	0,05
Masės dalis titano dioksido (TiO_2), %	0,03	0,03	0,02	0,02
Masės dalis stambių dalelių, %	0,04	0,04	0,04	0,04
,,Mega Trade'' RUSIJA siūlo silicio dioksidą gamintojo UAB ,,Gamykla DK Aerosilas'' (Ukraina) prekiniu ženklu 'Orisil'				

1.7 lentelė. Techninės sorbento charakteristikos (gamintojo pateikta sorbento charakteristika, autoriaus sudaryta)

Rodiklio pavadinimas	Norma
Išorinis vaizdas nesutankinto	Birus mėlynai-balti milteliai
Išorinis vaizdas sutankinto	Balta masė iš birių gabaliukų
Masės dalis silicio dioksido (SiO_2) perskaičiuotas į įkaintintos medžiagos, %	99,9
Masės dalis geležies oksido (Fe_2O_3), %	0,003
Masės dalis aliuminio oksido (Al_2O_3), %	0,05
Masės dalis titano dioksido (TiO_2), %	0,03
pH suspenisjos	3,8-4,5
Masės dalis drėgmės, %	1,5
Masės praradimas kaitinant, %	1
Absorbcijos tankis nesutankinto, g/dm^3	40-60
Absorbcijos tankis sutankinto, g/dm^3	120-140
Darbinis paviršius pagal metodą BET, m^2/g	150-200
Masės dalis stambių dalelių (grita), %	0,04

Pagal pateiktas gamintojo charakteristikas (1.6 ir 1.7 lentelė) matyti, kad nanokompozitas turi didelį paviršiaus plotą, kuris daro įtaką sorbcijos efektyvumui. Kuo medžiagos paviršiaus plotas didesnis, tuo pasiekiama sorbcinė geba yra didesnė. Nanokompozito milteliai priskiriami rūgštinei terpei, kadangi pH svyruoja 3,8–4,5 intervale.

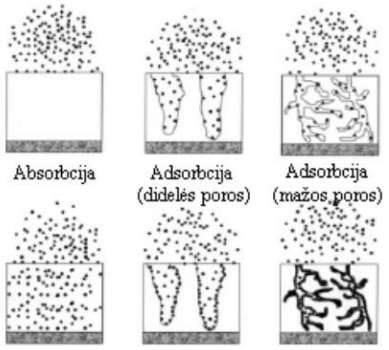
1.4.2. Ekstrakcija kietaisiais sorbentais

Kai skystis ekstrahuojamas kieta faze, Nernsto pasiskirstymą aprašančioje formulėje A žymi skystą fazę, B – kietą ekstrahentą.

$$K_D = \frac{[X]B}{[X]A}$$

Naudojamos šios ekstrakcijos sorbentais technikos: kietafazė ekstrakcija, ir kietafazė mikroekstrakcija.

Skiriama absorbcija – sorbcija į trijų dimensijų matricą, t.y. analitė sorbuojama visų sorbento tūriu ir adsorbcija – sorbcija į dviejų dimensijų matricą, t.y. analitė sulaikoma poringo sorbento paviršiuje (1.12 pav.)



1.12 pav. Absorbcijos ir adsorbcijos schema (Vičkačkaitė 2008)

Absorbcijos metu pasireiškiančios jėgos silpnesnės, negu adsorbcijos metu. Dažnai absorbcija ir adsorbcija pasireiškia tuo pačiu metu, sunku apibrėžti, kuris procesas vyksta. Todėl naudojamas bendras terminas sorbcija. Sorbentu vadinama kieta ekstrahuojančioji fazė. Galima laikyti, kad analitės ekstrakcija kieta faze vyksta keleta pakopų. Kiekviena iš tų pakopų gali būti sorbcijos greitį limituojančia. Analitė gali sąveikauti su sorbentu mažiausiai keturiais būdais:

1. Absorbcija. Analitė prasiskverbia į visą sorbento tūrį. Šio proceso metu analitės nekonkuruoja dėl sorbcinių vietų, todėl absorbentų sorbcinė talpa analitėms gali būti didelė.

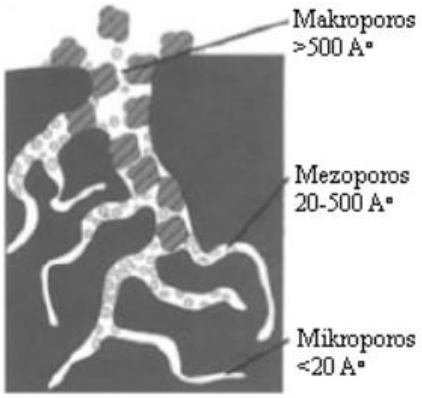
2. Analitės adsorbuojamos sorbento paviršiuje dėl tarpmolekulinių jėgų (van der Valso jėgų arba dipolių sąveikos). Dėl šių sąveikų analitės gali pakeisti sorbento paviršiuje vandens ar kito tirpiklio molekules. Adsorbcijos metu analitės konkuruoja dėl sorbcinių vietų, todėl adsorbentų talpa ribota. Adsorbcija vyksta trimis etapais: difuzija per dviejų fazių riboje esantį paviršinį sluoksnį, difuzija adsorbento porose, adsorbcijos reakcija (analitė prisitvirtina sorbento paviršiuje).

3. Jei analitė vandeniniame tirpale yra jonizuota, gali vykti elektrostatinė sąveika tarp analitės ir sorbento paviršiuje esančių krūvį turinčių grupių. Tokia sąveika pasižymintys sorbentai vadinami jonitais (anijonitais arba katijonitais).

4. Analitės gali reaguoti su sorbentu, kovalentiškai prisijungti prie kietos fazės. Ši sąveika žalinga, nes gali sumažinti ekstrakcijos išgavą (Vičkačkaitė 2008).

Visos šios sąveikos gali pasireikšti kartu.

Daugumos sorbentų paviršius yra ne dalelių išorėje, bet sorbento porų viduje, sudėtingame, tarpusavyje sujungtame mikroporų (skersmuo mažesnis nei 2 nm), mezoporų (2 – 50 nm) ir makroporų (skersmuo didesnis nei 50 nm) tinkle (1.13 pav.).



1.13 pav. Sorbento makro-, mezo- ir mikroporos (Vičkačkaitė 2008)

Didžiąją paviršiaus dalį sudaro mikroporos ir mezoporos. Poringi sorbentai skiriasi porų dydžiu, forma ir vingiuotumu. Sorbentai charakterizuojami dalelių skersmeniu, porų skersmeniu, porų tūriu, paviršiaus plotu ir dalelių pasiskirstymu pagal dydį. Sorbcija priklauso nuo sorbento, skysto mėginio matricos ir analitės prigimties. Kai kurie sorbentai yra skysčiais padengti nešikliai. Jei skysčiai tik paprasčiausiai padengia nešiklį, bet prie jo nepririšami, jie ir elgiasi kaip skysčiai (nors vizualiai atrodo, kad tai kietas sorbentas), t.y. skysčio molekulės gali laisvai judėti trimis kryptimis. Šiuo atveju vyksta analičių absorbcija. Kai skystis kovalentiškai prijungtas prie nešiklio paviršiaus, jis nebesielgia kaip skystis, nes gali judėti tik dvejomis kryptimis, skysčio molekulės negali suktis. Todėl ant tokių fazių sulaikymas vyksta ne tik dėl absorbcijos, bet ir dėl adsorbcijos (Vičkačkaitė 2008).

Kietafazė ekstrakcija

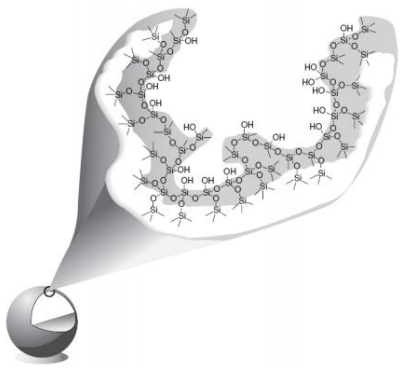
Ypač plačiai kietafazė ekstrakcija (KFE) imta vartoti nuo 1977 m., kai „Waters“ ėmė gaminti kasetes su sorbentais. Kietafazė ekstrakcija, palyginus su skysčių-skysčių ekstrakcija turi keletą privalumų: mažesnė ekstrakcijos trukmė, mažesnė kaina, sunaudojama mažiau tirpiklių, ekstrahuojant nesusidaro emulsija. Kietafazės ekstrakcijos pagalba pasiekiamas didesnis sukoncentravimo laipsnis, analites galima saugoti sorbuotas, ant sorbento analites galima derivatizuoti. Metodas suteikia daugiau galimybių atrankiai perskirti analites, mėginį galima frakcionuoti į keletą junginių grupių (Vičkačkaitė 2008) KFE - nepusiausvirasis procesas. Visos analitės sorbuojamos iš tekančio per kietą sorbentą skysčio, po to analitės eliuuojamos iš sorbento tinkamu tirpikliu.

Kietafazės ekstrakcijos sorbentai

Sorbento pasirinkimas yra lemiamas norint efektyviai atlikti KFE. Sorbcija turi vykti greitai, rezultatai turi pasikartoti, sorbuotos analitės turi būti lengvai ir pilnai eliuuojamos, sorbcijos procesas turi

būti grįžtamas. Sorbentai turi būti porėti, turėti didelį paviršiaus plotą, būti atsparūs matricai ir eliuuojančiam tirpikliui, turi būti geras kontaktas tarp sorbento paviršiaus ir mėginio. Nėra vieno optimalaus sorbento. Sorbentus galima skirstyti į bendros paskirties, specifinius junginių klasėms ir specifinius atskiriems junginiams.

Poliniai sorbentai. Dažniausiai naudojami poliniai KFE sorbentai yra silikagelis $(SiO_2)x$, aliuminio oksidas (AlO_3), magnio silikatas ($MgSiO_3$ arba florizilis) ir modifikuotas silikagelis (silikagelis reaguoja su labai polinėmis funkcinėmis grupėmis ir susidaro aminopropil- $[(SiO_2)x\text{-}(CH_2)_3NH_2]$-, cianopropil- $[(SiO_2)x\text{-}(CH_2)_3CN]$- ir diol- $[(SiO_2)x\text{-}(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2(OH)]$-modifikuotus silikagelio sorbentus. Poliniai sorbentai dažnai naudojami matricos (augalai, gyvūnų audiniai) įtakai pašalinti. Sulaikomi hidrofiliniai matricos komponentai, o analitės eliuuojamos. Tarp sorbento ir sulaikomos medžiagos atsiranda vandeniliniai ryšiai, pasireiškia dipolių, π-π, indukuotų dipolių sąveika. Poringas silikagelis yra neorganinis polimeras (1.14 pav.) naudojamas tiesiogiai kaip sorbentas, o taip pat iš jo gaminamas silikagelis su chemiškai prijungtomis grupėmis.



1.14 pav. Silikagelio dalelė (Vičkačkaitė 2008)

Silikagelis sudarytas iš –Si-O-Si- karkaso ir silanolinių grupių –Si-OH. KFE naudojamos silikagelio dalelės paprastai yra netaisyklingos formos (todėl pigesnės, negu aukšto efektyvumo 28 skysčių chromatografinėse kolonėlėse naudojamos sferinės), dalelių skersmuo 40–60 μm (Vičkačkaitė 2008).

Modifikuoto silikagelio sorbentai

Chemiškai modifikuoto silikagelio sorbentai šiuo metu įprasčiausi sorbentai, naudojami kietafazėje ekstrakcijoje. Šie sorbentai gaminami kovalentiškai prijungiant organinius nepolinius, polinius ar joninius ligandus prie silikagelio silanolinių grupių. Šiuo būdu galima gauti labai hidrofobines fazes. Kovalentiškai prijungtas alkilo grupes turintys atvirkščių fazių modifikuoto silikagelio sorbentai su analitėmis sąveikauja pagrindinai dėl van der Valso jėgų. Šie sorbentai stabilūs, kai pH 1–8,5. Kai pH didesnis, silikagelio karkasas ima tirpti, kai mažesnis - suyra Si-C jungtys. Įprasčiausi pramoniniu būdu

gaminami modifikuoto silikagelio sorbentai yra gaminami remiantis cheminėmis reakcijomis tarp silikagelio ir organosilanų. Susidaro chemiškai patvarus kovalentinis ryšys Si-O-Si-C. Priklausomai nuo pakaitų gaunamos nepolinės, polinės ar joninės fazės. Ligandas prie silikagelio gali prisijungti viena ar keliomis grupėmis.

Jonų mainų sorbentai

Jonų mainų sorbentai gali būti gaminami tiek nepolinių polimerinių dervų, tiek modifikuoto silikagelio pagrindu. Šie sorbentai turi jonizuotas funkcines grupes (ketvirtiniai aminai, sulfoninės rūgštys) arba linkusias jonizuotis funkcines grupes (pirminiai/antriniai aminai, karboksilinės rūgštys). Krūvį turinčios funkcinės sorbento grupės sąveikauja su priešingo krūvio jonais elektrostatiškai arba sudarydami joninę jungtį. Sorbento funkcinės grupės gali turėti teigiamą arba neigiamą krūvį. Kai sorbentas turi teigiamas funkcines grupes ir sorbuoja iš mėginio neigiamus jonus, procesas vadinamas anijonų mainais. Atvirkščiai, kai funkcinės grupės neigiamos, o sorbuojamos analitės yra teigiami jonai, procesas vadinamas katijonų mainais. Mėginio pH turi būti parinktas atsižvelgiant į sorbento pKa ir į analitės pKa taip, kad sorbentas ir analitė turėtų priešingą krūvį. Anijonitai turi silpnai bazines funkcines grupes (pirminiai, antriniai aminai), kurios turi krūvį prie mažų pH arba stipriai bazines ketvirtinio amonio grupes, kurios turi krūvį plačiame pH intervale. Katijonitai turi silpnai rūgštines funkcines grupes (karboksilinės rūgštys), turinčias krūvį prie didelių pH arba stipriai rūgštines aromatinių ar alifatinių sulfoninių rūgščių grupes, turinčias krūvį plačiame pH intervale. Silpnai rūgštines ar bazines grupes turinčių sorbentų sorbcija priklauso nuo pH, o stipriai rūgštines ar bazines grupes turinčių sorbentų sorbcija nepriklauso nuo pH, nes jų funkcinės grupės visada pilnai disocijavusios. Jonitų joninė sąveika su analitėmis stipresnė, negu hidrofobinės sąveikos, kuriomis pasižymi polinės polimerinės dervos arba modifikuotas silikagelis. Pasiskirstymo koeficientas didėja, didėjant analitės dydžiui ir krūviui. Jonų mainų proceso kinetika lėtesnė negu tada, kai pasireiškia nepolinės ar polinės sąveikos. Analičių sulaikymui turi įtakos mėginio joninė jėga, nes kiti jonai kaip ir analitės gali būti sulaikomi dėl jonų mainų mechanizmo, todėl konkuruoja su analitėmis (Vičkačkaitė 2008).

Kontroliuojamo priėjimo sorbentai

Kontroliuojamo priėjimo sorbentai gali turėti dideles ar mažas poras. Didelių porų sorbentuose makromolekulės patenka į vidinę porų struktūrą ir ten sulaikomos. Įprastinių KFE sorbentų poros apie 60 A, o didelių porų kontroliuojamo priėjimo sorbentų 275 – 300 A (Vičkačkaitė 2008).

1.4.3. Nano oksidų panaudojimas sunkiųjų metalų valymui iš vandeninės terpės

Sunkiųjų metalų jonų maksimali adsorbcinė geba naudojantis oksidų turinčias nanomedžiagas

1.8 lentelė. Sunkiųjų metalų jonų maksimali adsorbcinė geba naudojantis oksidų turinčias nanomedžiagas (sudaryta autoriaus) (Gupta *et al.* 2015)

Adsorbentas	q	SA	RP	Sąlygos	Nuoroda
Fe_3O_4	As(V): 16,56 As(III): 46,06	178,48	45	pH: 2-13, poveikio laikas: 24 val.	Feng et al. (2012)
MgO	Cr(VI): 156	38	NI	pH: 4	Gao et al. (2008)
CeO	As(V): 22,4 Cr(VI): 15,4 Pb(II): 9,2	72	NI	pH: 7	Luo et al. (2010)
Fe_3O_4 - NPs	Cu(II): 61,07	NI	80	pH: 4, poveikio laikas: 2,5-5 min.	Yean et al. (2005)
Polimerais modifikuotas Fe_3O_4	Cd(II): 29,6 Zn(II): 43,4 Pb(II): 166,1 Cu(II): 126,9	NI	85 85 97 90	pH: 5,5	Ge at al. (2012)
Fe_3O_4-R6G HMO	Hg(II): 37,4 µmol/g^{-1}	NI	91,6	Poveikio laikas: 60 min.	Wang et al. (2013)
HMO	Pb(II): 1,625 mmol/g^{-1} Cd(II): 1,376 mmol/g^{-1} Zn(II): 1,002 mmol/g^{-1}	100,5	90 85 60	pH: 7	Wang et al. (2011)
FA-TiO_2	Cu(II): 22 Cd(II): 85	37,97	65 35	pH: 10, poveikio laikas: 120 min.	Visa et al. (2009)
TiO_2-NPs	Zn(II): 401,14 Cd(II): 135,14 Ni(II): 114,94	185,5	100 99,9 99,2	pH: 8, poveikio laikas: 120 min.	Engates and Shipley (2011)
ZnO-NPs	Cu(II): 1600 mg/g^{-1}	147	94	pH: 6, poveikio laikas: 10 val.	Wang et al. (2010)
ZnO	Pb(II): 160,7 Cd(II): 147,25	15,75	46,21 34,16	pH: 8, poveikio laikas: 90 min.	Kumar et al. (2013)
ZnO	Zn(II): 357 Cd(II): 387 Hg(II): 714	NI	78 50 40	pH: 5,5, poveikio laikas: 2,5 min.	Sheela et al. (2012)
ZnO	Pb(II): 6,7	NI	NI	Poveikio laikas: 12 val.	Ma et al. (2010)

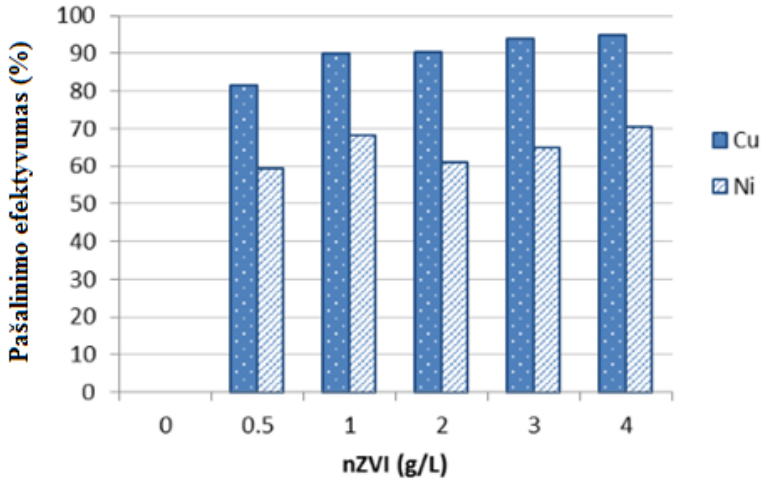
NI: nėra informacijos; q – maksimali adsorbcinė geba (mg/g^{-1}); SA – paviršiaus plotas (m^2/g^{-1}); RP – procentinis pašalinimo efektyvumas (%); NPs – nanodalelės; Fe_3O_4-R_6G – rodaminehidrazidas, modifikuotas Fe_3O_4; HMO – vandenilio mangano dioksidas; FA – skruzdžių rūgštis

Nanoskalės nulinio valentingumo geležies dalelės (nZVI)

Nanoskalės nulinio valentingumo geležies dalelių (nZVI) tyrimui buvo naudojami gryni nutekamieji vandenys iš metalų apdorojimo pramonės labaratoriniams tyrimams. Technologiniai vandenys turėjo aukštas vario, nikelio ir cianido koncentracijas. Tyrimams buvo naudojami komerciškai prieinami nulinio valentingumo geležies nanodalelės (nZVI), turinčios vidutinį 50 nm diametrą. Dėl

nZVI mažų dydžių pasiskirstymo bei proceso stabilizacijos, produktas turi didelį reaktyvingumą bei žemą aglomeracijos laipsnį (Supukova *et al.* 2013).

Rezultatai parodė reikšmingą metalų koncentracijos sumažėjimą naudojant nanoskalės nulinio valentingumo geležies daleles (nZVI). Pastebimi nežymūs koncentracijų skirtumai naudojant skirtingas nZVI dozes (0,5; 0,8; 1; 2; 3; 4 g/l). Žemiausios metalų (Cu ir Ni) koncentracijos tiriamame vandenyje buvo žemiausios, kuomet nZVI dozė siekė 4 g/l ir atliekinės metalų koncentracijos vandenyje siekė 1,23 mg/l Cu bei 0,11 mg/l Ni (1.15 pav.).



1.15 pav. Vario ir nikelio pašalinimo efektyvumas priklausomai nuo nZVI dozes (Supukova et al. 2013)

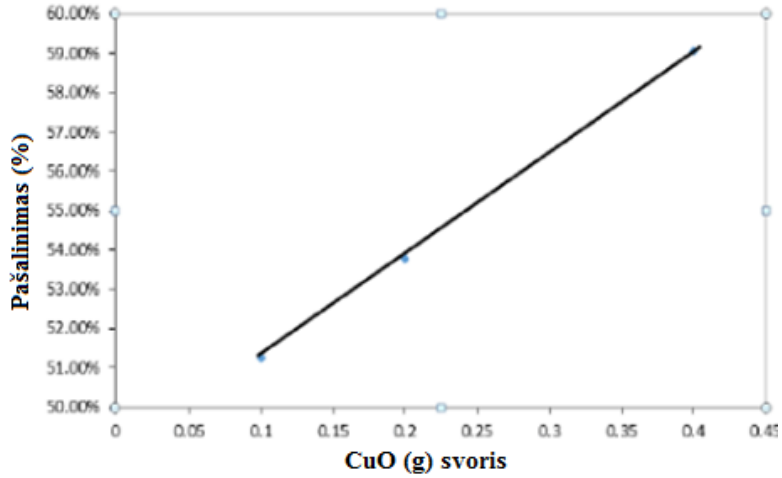
Nikelio koncentracijos sumažėjo iki ribinių verčių net esant mažoms dozėms. Pašalinimo efektyvumas siekė beveik 60 %, kuomet nZVI dozė siekė 0,5 mg/l. Kita vertus, tolimesnis kompozito dozės didėjimas nepadidino šio metalo pašalinimo efektyvumo. Cu atveju nei viena iš naudotų kompozito dozių nesumažino metalo koncentracijų iki ribinių verčių. Kitavertus, pašalinimo efektyvumas, siekiantis iki 95 %, yra pakankamai reikšmingas. Yra tikimasi naudoti nZVI kaip vieną iš valymo žingsnių, kadangi toks didelis Cu šalinimo efektyvumas teikia daug vilčių (Supukova *et al*. 2013).

Apibendrinant, šiame tyrime buvo nagrinėjamas Cu ir Ni pašalinimas iš metalų apdorojimo pramonės nutekamųjų vandenų naudojant nZVI. Metalų koncentracijos neapdorotuose nutekamuosiuose vandenyse siekė 22,4 mg/l Cu ir 1,3 mg/l Ni. 99 % vario buvo pašalinta naudojant 3 g/l nZVI praėjus 73 valandoms, tuo tarpu panašiai didelis nikelio pašalinimo efektyvumas (80 %) buvo pasiektas esant tai pačiai nZVI dozei praėjus 6 valandoms. Reakcijų greičiai buvo palyginti dideli, aukštas pašalinimo efektyvumas buvo pastebėtas praėjus vos 30 minučių. Tolimesnis poveikio laiko didėjimas buvo naudingas vario pašalinimui, tuo tarpu nikelio koncentracijos išliko stabilios jau po 2 valandų. Buvo stebimos tik reakcijų sąlygos, tačiau pH, temperatūros ar laidumo poveikis nebuvo tiriamas. Rezultatai parodė galimybę šalinti sunkiuosius metalus iš pramonės nutekamųjų vandenų naudojant aplinkai

palankų būdą. Tolimesi tyrimai su grynais nutekamaisiais vandenimis yra būtini norint gauti patikimesnius rezultatus (Sukopova *et al.* 2013).

Nanodydžio vario oksidai

Atliktas nano-vario dalelių (CuO) panaudojimas siekiant išsiaiškinti galimą išvalymo efektyvumą, kai kurių metališkų jonų, kaip kad Cd^{2+} ir Fe^{3+}, pašalinimui iš nutekamųjų vandenų po apdorojimo proceso. Šių metališkų jonų pašalinimas vyko naudojantis CuO kaip neorganiniu adsorbentu. Buvo atlikti įvairūs tyrimai pašalinimo proceso efektyvumui įvertinti, kaip kad jonų Cd^{2+} ir Fe^{3+} pašalinimo laikas, nano CuO kiekio poveikis Cd^{2+} ir Fe^{3+} jonų pašalinimui (adsorbento dozavimas), Cd^{2+} ir Fe^{3+} jonų koncentracijos poveikis ir tirpalo pH poveikis šalinant šiuos metališkus jonus. Po to buvo apskaičiuojamas geležies ir kadmio dalelių pašalinimo efektyvumas procentais remiantis ankstesnėmis sąlygomis esant keturioms skirtingoms tirpalų koncentracijoms (Tamar *et al.* 2015).

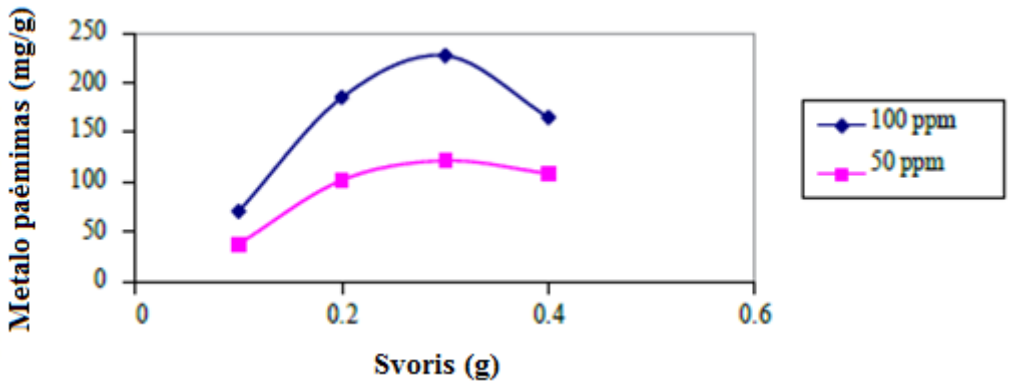


1.16 pav. Adsorbento svorio (Nano CuO) (g) poveikis procentiniam kadmio pašalinimui, kuomet tirpalo pH=6, o Cd koncentracija tirpale 50 mg/l praėjus 2 val. (Taman *et al.* 2015)

Adsorbento dozės poveikis kadmio jonų pašalinimui: kaip parodyta 1.16 paveiksle, didėjant nano CuO sorbento (g) kiekiui, metalų paėmimas (q) bei procentinis pašalinimo efektyvumas taip pat didėja, kadangi didėjant sorbento kiekiui daugėja adsorbcinių vietų dėl ko pašalinama daugiau metalų jonų. Didelė CuO adsorbcinė geba gali būti aiškinama jo nanoskalės dalelių dydžiu, tiekiančiu didesnę prieigą prie didesnio paviršiaus ploto.

Adsorbento dozės poveikis geležies jonų pašalinimui: kaip parodyta 1.17 paveiksle, didėjant nano CuO sorbento (g) kiekiui, metalų paėmimas (q) bei procentinis pašalinimas taip pat didėja iki ribinės vertės (0,3 g), o po to mažėja, kuomet dozė didėja nuo 0,3 iki 0,4, ši tendencija yra tikėtina,

kadangi didėjant sorbento kiekiui, adsorbcinis plotas taip pat didėja ir dėl to daugiau metalų jonų yra pašalinama.



1.17 pav. Adsorbento dozės poveikis adsorbcinei Fe jonų gebai ant CuO nano-miltelių, kuomet tirpalo pH=3,5, o Fe koncentracija tirpale 50 mg/l ir 100 mg/l praėjus 2 val. (Taman *et al.* 2015)

Didelė CuO adsorbcinė geba gali būti aiškinama nanoskalės dalelių dydžiu, kuris teikia didelį apviršiaus plotą. Tą patvirtina ir kitas tyrimas, atliktas Ozero *et al.* (Taman *et al*. 2015).

Nanodydžio geležies oksidai

Sunkiųjų metalų adsorbcijai iš vandens sistemų, plačiausiai tyrinėjamus nanometalų oksidus (NMOs) sudaro geležies oksidas, mangano oksidas, aliuminio oksidas ir titano oksidas. Jie esti įvairių formų, kaip kad dalelės, tūbelės ir kitos. Tiek NMOs dalelių dydis, tiek jų forma yra svarbūs faktoriai, veikiantys jų adsorbcinę gebą. Pastaraisiai dešimtmečiais plačiai tyrinėjami efektyvūs sintetiniai metodai, naudojami išgauti reikiamo dydžio, labai stabilias ir monodispersines metalų oksidų nanomedžiagas. Apibendrinant sintezės metodai gali būti klasifikuojami į dvi kategorijas: 1) fiziniai būdai, įtraukiant vidaus dujų kondensaciją, stiprią plastmasės deformaciją; 2) cheminiai būdai, įtraukiant mikroemulsiją, kontroliuojamą cheminį nusodinimą, cheminę garų kondensaciją, skysčio fazės redukciją, dujų fazės redukciją ir kt. (Li *et al.* 2006). Apibūdinant nanometalų medžiagas, yra tyrinėjamos tokios jų charakteristikos, kaip kad morfologija, dydis, kristalinė struktūra, specifinis paviršiaus plotas ir pH.

Nanodydžio trivalentės geležies oksidai

Geležis yra vienas iš plačiausiai paplitusių elementų visoje žemėje. Dėl didelių išteklių bei lengvos sintezės nanodydžio geležies oksidai (NFeOs) yra laikomi nebrangiais adsorbentais toksiškų metalų adsorbcijai. Kadangi elementinė geležis yra aplinkai palanki, NFeOs gali būti tiesiogiai inkorporuojama į užterštas vietas nesant antrinės taršos rizikai (Deliyanni *et al.* 2004). Intensyviai tyrinėjamus NFeOs sunkiųjų metalų šalinimui iš vandens/nutekamojo vandens sudaro getitas (a-FeOOH),

hematitas (a-Fe_2O_3) (Grossl *et al*. 1994; Chen *et al.* 2010), amorfinis vandens geležies oksidas (Fan *et al.* 2005), magmitas (y-Fe_2O_3) (Hu *et al*. 2005; Hu *et al*. 2006), magnetitas (Fe_3O_4) (Mandavian *et al.* 2010; Wang *et al*. 2010; Badruddoza *et al.* 2011) ir geležis/geležies oksidas (Fe@Fe_xO_y) (Macdonald *et al.* 2008).

Getitas ir hematitas

Cheminė kilmė ir didelis paviršiaus plotas lemia geotito efektyvią sorbciją metalų katijonams (Schwertmann *et al.* 1979). Grosslas nustatė Cu^{2+} kinetinę adsorbciją/desorbciją ant/iš getito (a-FeOOH) naudojant slėgio-šuolio (p-jump) relaksacijos techniką, kuri teikia tiek kinetinę, tiek mechaninę informaciją apie reakcijas, kurios įvyksta milisekundės laiko skalėje. Cu(II) adsorbcija didėjo didėjant pH nuo 4,5 iki 5,5. Procesas intensyviai vyko elektrolitų aplinkoje. Buvo nustatyta, kad Cu(II) sorbuojantis ant nano-getito paviršiaus pradėjo formuotis vidaus-sferiniai paviršiaus kompleksai. Remiantis Eigen ir Tamm modeliu taip pat buvo patvirtinta, kad dvivalentinių metalų katijonai paprastai formuoja vidaus sferinius paviršiaus kompleksus ant oksidų paviršių. Cu^{2+} adsorbcija ant nano-hematito buvo panaši kaip ir ant nano-getito remiantis kinetika ir dinamika, tačiau nano-getitas dėl didesnio paviršiaus ploto parodė didesnę maksimalią Cu^{2+} adsorbcinę gebą nei nano-hematitas (71,49 m^2/g prieš 24,82 m^2/g; 149,25 mg/g prieš 84,46 mg/g) (Chen and Li 2010), Cu^{2+} adsorbcija ant abiejų NFeOs buvo spontaniškas procesas, po kurio sekė pseudoantrinės sekos kinetika. Jų adsorbcijos izotermės buvo geriau aiškinamos Langmuro modeliu (R^2=0,96-0,98), nei Freudlicho (R^2=0,56-0,57), kas rodo, kad aktyvios vietos, esančios ant jų paviršiaus, buvo homogeniškos Cu^{2+} sorbcijai.

Vandenilio geležies oksidai

Vandenilio geležies oksidas (HFO) gali būti pagaminamas amonio nusodinimo su geležies chlorido ar nitrato tirpalais būdu bekarbonatėje aplinkoje, ją išvalant su N_2 (Fan *et al.* 2005). Tokiu būdu Dzombak ir Morel pagamino HFO, kurių vidutinis porų diametras siekė 3,8 nm, o paviršiaus plotas – 600 m^2/g.

Sunkiųjų metalų sorbcija ant HFO yra menkai jautri jonų stiprumo variacijai. Pavyzdžiui, T. Swallowas nustatė, kad Cu^{2+} ir Pb^{2+} sorbcijai ant HFO įtakos neturėjo skirtingas jonų stiprumas nuo 0,005 iki 0,5 M $NaClO_4$ ar elektrolitų sąlygų pokyčiai nuo $NaClO_4$ iki kompleksinio dirbtinio jūros vandens mišinio. P. Trivedis nustatė, kad Pb^{2+} sorbcija ant geležies hidrito nekito priklausomai nuo jonų stiprumo, kuris varijavo nuo 10-3 ir 10-1 M $NaNO_3$. Atsparumas jonų stiprumo variacijai galėtų paaiškinti vidaus sferinių kompleksų formavimąsi tarp sunkiųjų metalų ir HFO. Vidaus dalelių difuzija, natūralus silpninantis procesas, yra laikomas greitį ribojantis žingsnis Pb^{2+} sorbcijos ant HFO nanodalelių procesui. Procesas gali būti apibūdinamas dviejais etapais: greita metalų jonų adsorbcija ant išorinio paviršiaus, po kurio seka lėta vidaus dalelių difuzija per mikroporų sieneles (Fan *et al*. 2005).

Nanodydžio mangano oksidai

Nanodydžio mangano oksidai (NMnOs) teikia geresnę adsorbcinę gebą dėl jų piltinio papildymo iš savo polimorfinės struktūros ir didelio paviršiaus ploto (Wang *et al.* 2011). Paskutiniais dešimtmečiais MNnOs buvo naudojami kationinių ir anioninių teršalų sorbcijai iš natūralių vandenų, kaip kad sunkiųjų metalų jonai, arsenatas ir fosfatas. Toks sorbcinis procesas reikšmingai lemia tam tikrų teršalų vandenyje elgseną ir mobilumą (Fan *et al.* 2005; Zaman *et al.* 2009). Plačiai tyrinėjamus NMnOs aplinkos tyrimuose sudaro vandenilio mangano oksidas (HMO) ir nanoporų/nanotūbelių mangano oksidai.

Vandenilio mangano oksidai

Kaip kad nurodė K. M. Parida (1981) HMO gali būti gaminamas iš $MnSO_4 \cdot H_2O$ jo pridedant į NaClO tirpalą (turinčio aktyvaus chloro). Nuosėdos praplaunamos su HCl perteklinių šarmų pašalinimui, po kurio seka jų praplovimas dijonizuotu vandeniu. BET paviršiaus plotas siekia apie 100,5 m^2/g. Gaddenas ir Laitinenas (1974) pasiūlė kitą būdą HMO sintezei, kaip kad mangano nitrato pridėjimas į šarminį natrio permanganato tirpalą bei dalelių perskirstymas natrio nitrato tirpale. Gaunamo HMOs BET paviršius siekia 359 m^2/g.

Sunkiųjų metalų sorbcija ant HMO, įtraukiant Pb(II), Cd(II) ir Zn(II), paprastai lemia vidaus sferinių kompleksų formavimąsi ir jis galėtų būti apibūdinamas jonų mainų procesu. Dvivalenčių metalų ant HMO sorbcija susideda iš dviejų panašių pakopų kaip ir HFO atveju: greita metalų jonų adsorbcija ant išorinio paviršiaus, po kurios seka lėta vidaus dalelių difuzija per mikroporų sieneles (Fan *et al*. 2005). Adsorbcija gali būti pavaizduojama geriau Freudlicho modeliu nei Langmuro modeliu, numanant, kad aktyvios vietos ant HMO paviršiaus yra heterogeniškos metalų sorbcijai. HMO teikia metalų sorbciją tokia tvarka: $Pb^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}$, kuri turėtų remtis skirtingu šių metalų minkštumu (Misona *et al.* 1967). HMO teikia didesnę selektyvią šių metalų jonų sorbciją esant didelėms Ca^{2+} koncentracijoms (Su *et al*. 2010).

Nanodydžio aliuminio oksidai

Aliuminio oksidas (Al_2O_3) yra tradicinis sunkiųjų metalų adsorbentas ir γ-Al_2O_3 laikomas labiau adsorbciškai aktyviu nei α-AlO_3 (Li *et al.* 2008; Hiraide *et al*. 1995). Nanodydžio γ-Al_2O_3 gali būti gaminamas zolio-gelio metodu ir naudojama kaip medžiaga kietos fazės ekstrakcijai metalų jonų atskyrimui.

Cheminė ar fizinė γ-Al_2O_3 nanodalelių modifikacija su tam tikromis funkcinėmis grupėmis, turinčiomis keletą donorinių atomų, kaip kad deguonies, azoto, sieros ir fosforo, yra manoma, kad gerina jų sorbciją sunkiesiems metalams (Hiraide *et al.* 1994; Ghaedi *et al*. 2008; Dadfarnia *et al*. 2002; Shabani

et al. 2009). Kuomet modifikatorius yra imobilizuojamas ant aliuminio oksido paviršiaus, atitinkamai yra pakeičiamas šalinimo mechanizmas. Tam tikri metalai yra šalinami ne tik adsorbcijos ant aliuminio oksido paviršiaus būdu, bet ir paviršiaus traukos/cheminio surišimo sąveikų ant naujai pridėtų cheminių medžiagų metu.

Nanodydžio titano oksidas

Titano dioksidas yra kitas nanodalelių tipas, kuris yra plačiai naudojamas stiprus ir efektyvus adsorbentas šalinant Cr(VI), Cd(II) ir Cu(II), As(III) bei daugelį kitų metalų (Pb, Cd, Cu, Zn ir Ni) (Eren *et al.* 2010).

Buvo nustatyta, kad TiO_2 anatazo piltinės ir nanodalelės turi skirtingą cheminę elgseną, katalitinį reaktyvingumą ir paviršiaus rūgštingumą remiantis skirtingomis jų paviršiaus plokštumomis. (Engates *et al*. 2011; Martra and Levis 2000; Giammar *et al.* 2007). Nanodydžio ir piltinių dalelių specifinis paviršiaus plotas siekė 185,5 ir 9,5 m^2/g, o BET plotas atitinkamai siekė 8,3 ir 329,8 nm. (Engates *et al*. 2011). Dalelės turėjo gebą tuo pačiu metu pašalinti daugelį metalų (Zn, Cd, Pb, Ni, Cu) iš tirpalo, kurio pH=8 (San Antonio vanduo iš čiaupo). Kuomet adsorbcinę gebą sunormavo masė, nanodalelės adsorbavo daugiau nei piltinės dalelės. Kitavertus, kuomet rezultatus sunormavo paviršiaus plotas, buvo gauta priešinga tendencija. Kuomet po adsorbcinės sunkiųjų metalų kinetikos sekė modifikuotas pirmosios sekos modelis, nanodalelės teikė greitesnę adsorbciją nei piltinės. Langmuro izotermės yra tinkamos charakterizuoti metalų adsorbciją ant TiO_2 anatazo. Lyginant pasiskirstymo koeficientą (K_d), TiO_2 nanodalelės adsorbavo geriau nei kitų metalų oksidų nanodalelės bei komercinė aktyvuota anglis (Engates *et al.* 2011).

Kitame tyrime, kurį atliko P. Liangas (2004), nano-TiO_2 (diametras = 10-50 nm, BET paviršiaus plotas = 208 m^2/g) turėjo adsorbcinę gebą Zn ir Cd iki 15,3 ir 7,9 mg/g atitinkamai, kuomet pH = 9,0. Pagrindiniai katijonai ir anijonai (100-5000 mg/l) neturėjo reikšmingos įtakos tam tikrų metalų (Zn^{2+} ir Cd^{2+} jonų, 1,0 mg/ml) adsorbcijai būdingose sąlygose.

K. Parida (1981) tyrė Cr(VI) pašalinimą TiO_2 imobilizuotu mezoporingu MCM-41. Buvo nustatyta 91 % Cr(VI) absorbcija iš tirpalo, turinčio 100 mg/l Cr(VI) metalo jonų, kurio pH apie 5,5 ir praėjus 80 min. M. Visa (2009) išvystė substratą hidroterminio proceso metu iš skendinčių pelenų, padengtų TiO_2 bei tyrė jo poveikį sunkiųjų metalų (Cu^{2+} ir Cd^{2+}) adsorbcinę gebą iš dirbtinio nuotekų vandens. Jie nustatė, kad šalinimo efektyvumas naudojantis skendinčių pelenų-TiO_2 substratu yra kur kas didesni Cu^{2+} jonų atveju iš tirpalo. C. Jingas (2009) nustatė tuo pačiu metu As(V), As(III), monometilarsoninės rūgšties (MMA) ir dimetilarsininės rūgšties (DMA) pašalinimą iš užteršto požeminio vandens. T. Luonas (2010) taip pat parodė didelę absorbcinę gebą, atstatymą bei pakartotinį TiO_2 nanodalelių panaudojimą As(III) šalinimui iš vario lydymo pramonėje susidarančio nuotekų vandens. Jie

nustatė As(III) sumažėjimą naudojantis regeneruotu TiO_2 iki 59±79 µg/l, kuomet tirpalo pH=7 ir As(III) koncentracija tirpale siekė 3890±142 mg/l. C. Jingas (2009) tyrė pavienių ir daugelio metalų jonų abdosrbciją naudojantis TiO_2 nanodalelėmis ir lygino rezultatus su piltinių dalelių rezultatais. Jie nustatė 100 % Pb, Cd ir Ni jonų pašalinimo efektyvumą esant 0,1 g/l koncentracijai bei praėjus 120 min. ir šis efektyvumas yra penkiais kartais didesnis nei piltinių dalelių esant tai pačiai koncentracijai. Jie taip pat nustatė gerą TiO_2 nanodalelių fotostabilumą praėjus aštuoniems ciklams ir esant pH=8, kai tuo tarpu piltinės dalelės prarado savo stabilumą jau po trijų ciklų. Panašiame tyrime, kurį atliko P. Liangas ir kiti (2004), buvo nustatoma adsorbcinė geba Zn ir Cd naudojantis TiO_2 nanodalelėmis, kurių dydis siekė 10-50 nm. Buvo nustatyta, kad Zn ir Cd koncentracijos sumažėjo atitinkamai iki 15,3 ir 7,9 mg/g, kuomet tirpalo pH siekė 9. Dar daugiau, jie nustatė, kad daugelio katijonų ir anijonų (100-5000 mg/l) buvimas tirpale neturi reikšmingo poveikio Zn^{2+} ir Cd^{2+} jonų adsorbcijai. Todėl remiantis literatūra galima daryti išvada, kad pašalinimo greitis ir adsorbcinė geba pasiekia maksimalią vertę, kuomet pH varijuoja nuo 5 iki 9.

Nanodydžio cinko oksidas

Dėl savo palankumo aplinkai, cinko oksidas (ZnO) gali būti naudojamas katalizinėje pramonėje (Zeng *et al.* 2008; Chen *et al.* 2008) dujų sensoriuose, saulės baterijose ir t.t. Kaip adsorbentas ZnO buvo daugiausiai taikomas šalinant H_2S. Neseniai buvo atrasta, kad nanostruktūros ZnO gali efektyviai šalinti sunkiuosius metalus, J. Leenas ir kiti (2005) paruošė nanodydžio ZnO miltelius naudojant tirpalo degimo metodą (SCM). Lyginant dviejų titano dioksido miltelių tipus, P25 ir kito, paruošto homogeniško nusodinimo proceso metu esant žemai temperatūrai, cinko oksido nanomilteliai parodė didesnį Cu^{2+} šalinimo iš tirpalo greitį.

Plokštelių formos ZnO nanostruktūros, turinčios didelį paviršiaus plotą, buvo gaminamos naudojant įvairius metodus, kaip kad hidroterminį, saulės terminį, cheminio garinimo nuosėdų, elektrocheminių nuosėdų, bei mikrobangų metodą (Jing *et al.* 2008). Tarp keletos panašių savybių į TiO_2, ZnO nanoplokštelės turi daugelį unikalių pranašumų, kaip kad pigus ir paprastas paruošimas, morfologinis pritaikomumas (Ma *et al.* 2010). Saulės terminiu būdu paruoštos ZnO nanoplokštelės yra sudarytos iš dviejų galinių nepolinių keletos mikronų 10-15 nm storio plokštelių. Nanoplokštelės yra poringos struktūros, turinčios 5-20 nm diametro poras ir didelį paviršiaus plotą (147 m^2/g). Šios nanoplokštelės turi >1600 mg/g adsorbcinę gebą Cu(II) jonams. Adsorbcijos izotermė yra priklausoma nuo Freudlicho lygybės ($Kp=324,22\ (mg/g/mg)^{-n}$, n=4,56), kai tuo tarpu komerciniai ZnO nanomilteliai yra apibūdinami Langmuro izoterminiu modeliu.

Dar daugiau, metalas, sorbuotas nano-ZnO, gali būti naudojamas gaminant kitas aplinkos medžiagas. X. Maas ir kiti (2010) išrado naują strategiją gaminant ZnO/PbS heterostruktūros funkcinį

nanokompozitą, remiantis Pb^{2+} sorbcija ant ZnO. Trumpai tariant, ZnO nanolakštai, pagaminti hidroterminiu būdu, buvo naudojami Pb^{2+} adsorbcijai ir po to buvo hidrotermiškai veikiamas vandeniniame tirpale, turinčiame sieros. Dėl paviršiaus hidroksilinių grupių, ZnO nanolakštai teikia gerą adsorbcinę gebą Pb^{2+} iki 6,7 mg/g. Pb^{2+} prisotinti ZnO nanolakštai buvo patalpinti į tefloninę nerūdijančio plieno slėgio kamerą su sieros šaltiniu 120 °C temperatūroje 12 val. ir gautas ZnO/PbS nanokompozitas gali būti potencialiai naudojamas fotokatalitiniuose laukuose, energiją konvertuojančiuose įrenginiuose bei detektoriuose. Ši nauja strategija yra taip pat tinkama kuriant naujas medžiagas, kuomet NMOs yra prisotinami kitais metalais.

Nanodydžio magnio oksidas

Daugelis mokslininkų domisi įvairios morfologijos nanodydžio magnio oksidų gamyba, kaip kad 1-100 nm dydžio dalelės, žuvies kaulo fraktalinės nanostruktūros, paveiktos Co (Zhu *et al.* 2001), 10-9 m nanodalelėmis, nanojuostomis, nanotūbelėmis, 3D objektais (Klug and Dravid, 2002) bei nanokubeliais.

Naujos mikrosferinės struktūros pagerino MgO adsorbcinę gebą. Mezoporingos MgO mikrosferos turi puikią adsrobcinę gebą Cd(II) ir Pb(II) (Gao *et al.,* 2008). Praėjus 120 min., Cd(II) ir Pb(II) koncentracijos sumažėjo nuo 100 mg/l iki 0,007 mg/l ir 0,05 mg/l atitinkamai, kurios yra kur kas žemesnės nei Kinijos Nuotėkinio Teršalo Standartas (Cd(II)<0,01 mg/l, Pb(II)<0,1 mg/l) ir šiek tiek aukštesnės nei ribinės metalų vertės, nustatytos geriamajame vandenyje Aplinkos Apsaugos Agentūros Juntinėse Valstijose (Cd(II)<0,005 mg/l, Pb(II)<0,015 mg/l).

Nanodydžio cerio oksidas

Tarp cerio oksidų, ceris yra dažniausiai naudojamas ir naudingiausias retasis žemės metalo oksidas, kuris yra naudojamas pramonėje, įtraukiant katalizę, UV blokaciją bei kaip apsauginė medžiaga, šlifuojanti medžiaga, kuro elementai, dujų sensoriai, adsorbentai ir liuminiscencijoje. Adsorbcinės cerio savybės reikšmingai varijuoja nuo jo morfologijos, dydžio, formos ir paviršiaus ploto. Nanoskalės poveikis lemia naujas nanodydžio cerio savybes, kaip kad naujas katilitinis aktyvumas (Carrettin *et al.* 2004) mėlynos spalvos perėjimas absorbciniame spektre, gardelės išsiplėtimas, fazės transformacija ir fotovoltinis atsakas. CeO_2 nanodalelės turi vidutinį 12 nm dydį ir 65 m^2/g BET paviršiaus plotą (Hua *et al.* 2012).

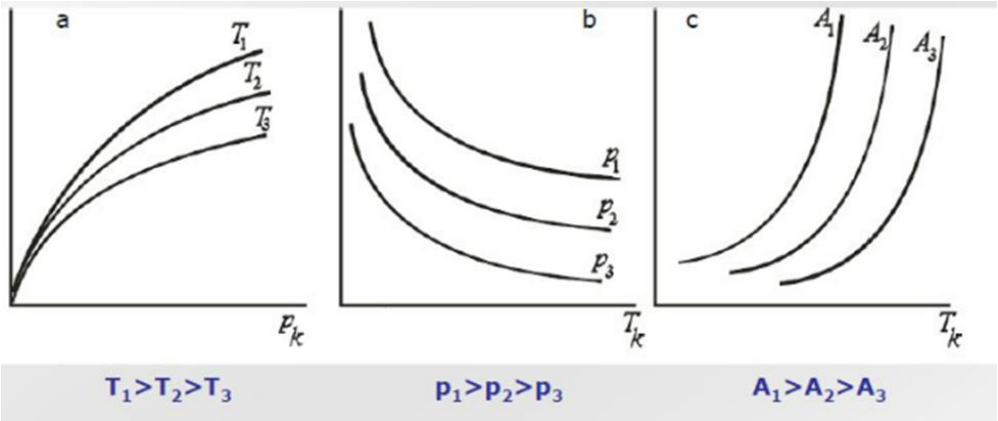
2. TYRIMO METODIKA

Tiriamo adsorbento priklausomybės

Adsorbcijos procesai klasifikuojami pagal sorbento ir adsorbato sąveikos prigimtį. Pagal fizikocheminę klasifikaciją adsorbcijos procesai skirstomi atsižvelgiant į tai, kaip komponentai pasiskirsto tarp tūrio fazės ir paviršinio sluoksnio, tai gali vykti dėl fizinių jėgų arba dėl cheminės reakcijos tarp sorbento ir sorbato.

Adsorbcijos dydis, adsorbcijai vykstant tirpale, priklauso nuo temperatūros ir koncentracijos.

Bet kurios adsorbcijos teorijos užduotis – remiantis turimu adsorbcijos proceso modeliu sukurti jo matematinį sprendimą. Dažniausiai tam naudojamos adsorbcijos izotermos.



2.1 pav. Adsorbcijos izotermos

Lygtys aprašančios adsorbcijos priklausomybes nuo slėgio ar koncentracijos, esant pastoviai temperatūrai, vadinamos adsorbcijos izotermomis. Adsorbcija didėja, didėjant slėgiui arba koncentracijai.

Kuo mažesnis medžiagos tankis ir kuo smulkesnės dalelės tuo didesnis santykinis paviršius ir tuo daugiau ji gali sorbuoti.

Sorbentų imlumas

Sorbentų imlumas – tai medžiagos kiekis, (mg-ekv/g ar mg-ekv/ml), kurį absorbuoja 1 g. sauso arba 1 ml išbrinkusio jonito. Imlumas skirstomas į statinį (pilną) ir dinaminį. Pilnas sorbcinis imlumas – tai maksimalus medžiagos kiekis, kurį gali sorbuoti sorbentas.

Adsorbentų paruošimas

Šiam tyrimui naudojami silicio dioksido SiO_2 nanokompozitai, kurių išorinis vaizdas yra baltos spalvos milteliai (2.2 pav.), pH suspensija 3,8–4,5. Nustatoma nanokompozitų adsorbcijos

priklausomybė nuo adsorbato koncentracijos. Nustatoma nanokompozitų adsorbcijos geba adsorbuoti sunkiuosius metalus, keičiant adsorbato ir adsorbento koncentracijas.



2.2. pav. SiO_2 nanokompozitai

Valymo efektyvumui nustatyti naudojamas nesutankintas nanokompozitas. Tyrimams naudojami šeši skirtingi adsorbentų kiekiai: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. (Mahvi *et al*. 2005). Atliekamas nanokompozitų elementinės analizės tyrimas.

Metalo tirpalų paruošimas

Tyrimams naudojami šešių skirtingų koncentracijų (5; 10; 20; 30; 50; 100 mg/l) kadmio, švino ir vario vandeniniai tirpalai, kurie paruošiami skiedžiant standartinius metalų tirpalus (konc. 1000 mg/l) (Mahvi *et al*. 2005).

Tyrimui pasirinkti kadmio, švino ir vario sunkieji metalai, kadangi sunkiųjų metalų ekologinės rizikos vertinimas telkinių nuosedose parodė, kad sunkusis metalas kadmis (Cd), švinas (Pb) ir varis (Cu) kelia didžiausią ekologinę riziką aplinkos komponentams, šie metalai priskiriami I toksiškumo klasei, jie turi savybę akumuliuotis, o susikaupęs per didelis šių metalų kiekis sukelia žymų neigiamą poveikį gyviesiems organizmams.

Tyrimui pasirinkta naudoti ne tik paruoštus metalo tirpalus, bet ir naudojant Skaidiškių nuotekų valyklos nuotekas. Skaidiškių valykla yra viena seniausių valyklų, dar nerekonstruota pagal naujausias šiuolaikines technologijas, į šią nuotekų valyklą patenka buitinės gyventojų ir lietaus/paviršinės nuotekos. Nuotekų mėginys laboratoriniams tyrimams paimtas atitekančių (prieš valymą) mėginių paėmimo vietoje.

Mėginys patalpintas į šaldytuvą ir iki tyrimo pradžios laikomas 2-5 ^oC temperatūroje. Nustatant kadmio, švino ir vario metalų koncentracijas naudojamas spektrofotometras.



2.3 pav. Skaidiškių nuotekų valyklos (prieš valymą) mėginių paėmimo vieta (autoriaus fotografija)

Tirpalų ruošimas atominės absorbcijos spektrometriniams matavimams atlikti vykdoma traukos spintoje. Atominės absorbcijos spektrofotometras įrenginys, skirtas metalų nustatymui nuotekose, paviršiniame, gruntiniame vandenyje ir dumble.

Adsorbento valymo efektyvumo nustatymas

Paruošiamas 1 litras distiliuoto vandens su 5 mg/l Cd koncentracija, tirpalas. Tirpalas įpilamas į šešias 100 ml matavimo kolbas, į kurias įdedama po 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. nesutankinto nanokompozito adsorbento. Šios kolbos 1 valandai sudedamos į plaktuvą (120–130 rpm). Praėjus kontaktiniam laikui (1 val.) mėginiai nufiltruojami, naudojant filtrini "VWR Qualitative filter paper 413" popierių. Tokiu pačiu būdu paruošiami mėginiai iš Cd tirpalų, naudojant skirtingas koncentracijas t.y. 10 mg/l; 20 mg/l; 30 mg/l; 50 mg/l ir 100 mg/l.

Iš viso vienam metalui naudojant distiliuotą vandenį gaunami 36 mėginiai. Iš viso naudojant tris skirtingus metalus paruošiami 108 mėginiai. Likutinės kadmio, švino ir vario koncentracijos mėginiuose nustatomos atominės adsorbcijos spektrinės analizės metodu (Mahvi *et al.* 2005; Dalal 2012).

Tyrimui naudojamos nuotekos nufiltruojamos naudojant filtrini "VWR Qualitative filter paper 413" popierių. Nuotekos supilstomos į 1 litro tūrio indus. Nuotekos su 10 mg/l Cd koncentracija, įpilamos į tris 100 ml matavimo kolbas, į kurias įdedama po 0,5; 1,0; 2,0 g. nesutankinto nanokompozito adsorbento. Šios kolbos 1 valandai sudedamos į plaktuvą (120–130 rpm). Praėjus kontaktiniam laikui (1 val.) mėginiai nufiltruojami, naudojant filtrini "VWR Qualitative filter paper 413" popierių. Tokiu pačiu būdu paruošiami mėginiai iš Cd tirpalų, naudojant skirtingas koncentracijas t.y. 20 mg/l; 50 mg/l. Iš viso vienam metalui naudojant nuotekas gaunami 9 mėginiai. Iš viso naudojant tris skirtingus metalus paruošiami 27 mėginiai. Likutinės kadmio, švino ir vario koncentracijos mėginiuose nustatomos atominės adsorbcijos spektrinės analizės metodu (Mahvi *et al.* 2005; Dalal 2012).

2.1 lentelė. Tiriami mėginiai, naudojant užterštą vandenį (sudaryta autoriaus)

Metalas	Metalo konc. mg/l	SiO2 kiekis, g	Metalas	Metalo konc. mg/l	SiO2 kiekis, g	Metalas	Metalo konc. mg/l	SiO2 kiekis, g
Cd	5	0,1	**Pb**	5	0,1	**Cu**	5	0,1
Cd	5	0,5	**Pb**	5	0,5	**Cu**	5	0,5
Cd	5	1,0	**Pb**	5	1,0	**Cu**	5	1,0
Cd	5	2,0	**Pb**	5	2,0	**Cu**	5	2,0
Cd	5	3,0	**Pb**	5	3,0	**Cu**	5	3,0
Cd	5	5,0	**Pb**	5	5,0	**Cu**	5	5,0
Cd	10	0,1	**Pb**	10	0,1	**Cu**	10	0,1
Cd	10	0,5	**Pb**	10	0,5	**Cu**	10	0,5
Cd	10	1,0	**Pb**	10	1,0	**Cu**	10	1,0
Cd	10	2,0	**Pb**	10	2,0	**Cu**	10	2,0
Cd	10	3,0	**Pb**	10	3,0	**Cu**	10	3,0
Cd	10	5,0	**Pb**	10	5,0	**Cu**	10	5,0
Cd	20	0,1	**Pb**	20	0,1	**Cu**	20	0,1
Cd	20	0,5	**Pb**	20	0,5	**Cu**	20	0,5
Cd	20	1,0	**Pb**	20	1,0	**Cu**	20	1,0
Cd	20	2,0	**Pb**	20	2,0	**Cu**	20	2,0
Cd	20	3,0	**Pb**	20	3,0	**Cu**	20	3,0
Cd	20	5,0	**Pb**	20	5,0	**Cu**	20	5,0
Cd	30	0,1	**Pb**	30	0,1	**Cu**	30	0,1
Cd	30	0,5	**Pb**	30	0,5	**Cu**	30	0,5
Cd	30	1,0	**Pb**	30	1,0	**Cu**	30	1,0
Cd	30	2,0	**Pb**	30	2,0	**Cu**	30	2,0
Cd	30	3,0	**Pb**	30	3,0	**Cu**	30	3,0
Cd	30	5,0	**Pb**	30	5,0	**Cu**	30	5,0
Cd	50	0,1	**Pb**	50	0,1	**Cu**	50	0,1
Cd	50	0,5	**Pb**	50	0,5	**Cu**	50	0,5
Cd	50	1,0	**Pb**	50	1,0	**Cu**	50	1,0
Cd	50	2,0	**Pb**	50	2,0	**Cu**	50	2,0
Cd	50	3,0	**Pb**	50	3,0	**Cu**	50	3,0
Cd	50	5,0	**Pb**	50	5,0	**Cu**	50	5,0
Cd	100	0,1	**Pb**	100	0,1	**Cu**	100	0,1
Cd	100	0,5	**Pb**	100	0,5	**Cu**	100	0,5
Cd	100	1,0	**Pb**	100	1,0	**Cu**	100	1,0
Cd	100	2,0	**Pb**	100	2,0	**Cu**	100	2,0
Cd	100	3,0	**Pb**	100	3,0	**Cu**	100	3,0
Cd	100	5,0	**Pb**	100	5,0	**Cu**	100	5,0

2.2 lentelė. Tiriami mėginiai, naudojant užterštas nuotekas (sudaryta autoriaus)

Metalas	Metalo konc. mg/l	SiO2 kiekis, g	Metalas	Metalo konc. mg/l	SiO2 kiekis, g	Metalas	Metalo konc. mg/l	SiO2 kiekis, g
Cd	10	0,5	**Pb**	10	0,5	**Cu**	10	0,5
Cd	10	1,0	**Pb**	10	1,0	**Cu**	10	1,0
Cd	10	2,0	**Pb**	10	2,0	**Cu**	10	2,0
Cd	20	0,5	**Pb**	20	0,5	**Cu**	20	0,5
Cd	20	1,0	**Pb**	20	1,0	**Cu**	20	1,0
Cd	20	2,0	**Pb**	20	2,0	**Cu**	20	2,0
Cd	50	0,5	**Pb**	50	0,5	**Cu**	50	0,5
Cd	50	1,0	**Pb**	50	1,0	**Cu**	50	1,0
Cd	50	2,0	**Pb**	50	2,0	**Cu**	50	2,0

Duomenų analizė

Siekiant nustatyti valymo efektyvumo priklausomybes nuo adsorbento kiekio ir metalo koncentracijos, gauti duomenys susisteminami ir įvertinami statistiniais metodais. Gaunama po 36 kiekvieno švino, kadmio ir vario likutinių koncentracijų bandinių rezultatai, užterštame vandenyje. Taip pat po 9 kiekvieno švino, kadmio ir vario likutinių koncentracijų bandinių rezultatai, užterštose nuotekose.

Svarbiausieji statistiniai rodikliai

Kiekvienai likutinei švino, kadmio ir vario koncentracijai, nesutankinto adsorbento bandiniui apskaičiuojami jų įverčiai, t. y. atskirų matavimų aritmetinis vidurkis x :

$$x = \frac{\sum_{i=1}^{2} x_i}{n}, \tag{2.1}$$

čia n – matavimų skaičius; x_i – atskiro matavimo rezultatas.

Gavus aritmetinį vidurkį, apskaičiuojama dispersija (s^2):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - x)^2}{n-1}, \tag{2.2}$$

čia n – matavimų skaičius; x_i – atskiro matavimo rezultatas; x– aritmetinis vidurkis.

Vidutinis kvadratinis nuokrypis randamas pagal formulę:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - x)^2}{n-1}}, \tag{2.3}$$

čia n – matavimų skaičius; x_i – atskiro matavimo rezultatas; x– aritmetinis vidurkis.

Norint patikrinti rezultatų patikimumą, apskaičiuojamas rezultatų sklaidos (variacijos) koeficientas:

$$v = \frac{s}{x} \cdot 100, \% \tag{2.4}$$

čia s – vidutinis kvadratinis nuokrypis ; x– aritmetinis vidurkis.

Jei gautoji variacijos koeficiento reikšmė mažesnė kaip 5 %, laikytina, kad rezultatų sklaida nedidelė, rezultatai patikimi, todėl matavimų kartoti nereikia, jeigu 15–20 % didelė, > 20 % - labai didelė.

Pagal (2.5) formulę apskaičiuojamas adsorbento valymo efektyvumas:

$$r = \frac{C_0 - C_I}{C_0} \cdot 100\%, \tag{2.5}$$

čia C_0–pradinė metalo koncentracija tirpale, mg/l; C_1–likutinė metalo koncentracija tirpale, mg/l. (Mokslinio tyrimo... 2007).

Koreliacinė analizė

Koreliacija – tai dviejų kintamųjų priklausomybės stiprumas. Dviejų kintamųjų tiesinei priklausomybei įvertinti naudojamas koreliacijos koeficientas, kuris parodo, ar matuojamų kintamųjų tiesinė priklausomybė stipri. Kuo koreliacijos koeficiento reikšmė arčiau 1, tuo stipresnis koreliacinis ryšys tarp kintamųjų. Jei koreliacijos koeficiento reikšmė yra maža, tai tiesinis ryšys tarp kintamųjų – nežymus.

Kai yra tiesioginė korieliacinė priklausomybė, tai didėjant vienam dydžiui, didėja kito dydžio grupinės reikšmės arba, kitaip sakant, kito dydžio grupinė vidutinė reikšmė, ir atvirkščiai. Tiesinę koreliacinę priklausomybę apibūdina koreliacijos koeficientas, netiesinę–koreliacijos santykis. Dažniausiai naudojamasi koreliacijos koeficientu.

Koreliacijos koeficientas yra skaičius, nusakantis ryšio tarp dviejų atsitiktinių dydžių glaudumą, stiprumą. Jo savybės:

1) koreliacijos koeficientas *R* gali būti nuo 0 iki 1;

2) R gali būti teigiamas arba neigiamas (0…±1), jei R = 1, tai ryšys tarp dviejų atsitiktinių dydžių x ir y yra funkcinis;

3) jei R = 0, tai ryšio tarp x ir y nėra;

4) jei R tarp 0 ir 1, tuomet laikoma:

a) jei $R = 0 \div 0{,}2$, tai tiesinės priklausomybės tarp x ir y praktiškai nėra;

b) jei $R = 0{,}2 \div 0{,}4$, tai tarp x ir y yra silpna tiesinė priklausomybė;

c) jei $R = 0{,}4 \div 0{,}7$, tai tarp x ir y yra vidutinio stiprumo tiesinė priklausomybė;

d) jei $R = 0{,}7 \div 1$, tai tarp x ir y yra stipri tiesinė priklausomybė.

Koreliacijos koeficientas tarp dviejų skaičių eilių apskaičiuojamas pagal formulę:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{n} C^2 - \sum_{i=1}^{n} B^2 - \sum_{i=1}^{n} A^2}{2 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{n} A^2 \cdot \sum_{i=1}^{n} B^2}} \tag{2.6}$$

čia $\sum_{i=1}^{n} A^2$– vienos skaičių eilės nuokrypio nuo aritmetinio vidurkio kvadratų suma $\sum_{i=1}^{n}(x_{1i} - x_1)^2$;

$\sum_{i=1}^{n} B^2$ – antros skaičių eilės nuokrypio nuo aritmetinio vidurkio kvadratų suma – $\sum_{i=1}^{n}(x_{2i} - x_2)^2$;

$\sum_{i=1}^{n} C^2$– abiejų skaičių eilių suminio nuokrypio nuo aritmetinio vidurkio kvadratų suma $\sum_{i=1}^{n}[(x_{1i} - x_1) + (x_{2i} - x_2)]^2$ (Mokslinio tyrimo... 2007).

Tyrimo rezultatų matematinis aprašymas

Tiesinės priklausomybės empirinės formulės parašymas. Turint eksperimento metu gautus dviejų dydžių tarpusavio priklausomybės duomenis, kurie x–y koordinatėse išsidėsto apie tam tikrą tiesę, kurių apskaičiuotas koreliacijos koeficientas $R>|0{,}5|$ galima parašyti šios priklausomybės empirinę išraišką:

$$y = ax + b \tag{2.7}$$

Vienas iš būdų koeficientams a ir b apskaičiuoti yra mažiausių kvadratų metodas. Taikomos formulės:

$$a = \frac{n\sum_{i=1}^{n} xy - \sum_{i=1}^{n} x \sum_{i=1}^{n} y}{n\sum_{i=1}^{n} x^2 - (\sum_{i=1}^{n} x)^2}; \tag{2.8}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} y \sum_{i=1}^{n} x^2 - \sum_{i=1}^{n} x \sum_{i=1}^{n} xy}{n\sum_{i=1}^{n} x^2 - (\sum_{i=1}^{n} x)^2} \tag{2.9}$$

Aprašymo tikslumas įvertinamas vidutine aproksimacijos paklaida $\delta_{vid.}$ arba neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientu R^2. Neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas skaičiuojamas pagal formulę:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_{isk} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2} \quad (2.10)$$

čia y_{isk} – skaičiuotinė tiriamojo dydžio vertė; y_i – eksperimentinė vertė; $\bar{y}$ – eksperimentinių verčių vidurkis.

Kuo koeficiento R^2 vertė artimesnė vienetui ($R^2 = 0 \div 1$), tuo tiksliau aprašyta. Kai R^2=1, eksperimentinės ir skaičiuotinės vertės sutampa (Mokslinio tyrimo... 2007).

Lengmiūro izoterma

Siekiant prognozuoti sunkiųjų metalų poveikį aplinkai, įvairiais laboratoriniais ir lauko tyrimais ieškomos koreliacijos tarp sunkiųjų metų bendrųjų ir judriųjų jonų koncentracijų įvairiuose ekstrahentuose.

Sunkiųjų metalų sorbcijos procesą vandenyje galima nagrinėti pagal katijonų mainų modelį. Kiekybinė sorbcijos procesų išraiška – sorbcijos izotermės, išreiškiančios pasiskirstymo koeficiento Kd pobūdį esant reakcijų pusiausvyrai pastovioje temperatūroje.

Braižant Lengmiūro izotermą reikia apskaičiuoti Ce (mg/l) ir qe (mg/g) reikšmes:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.11)$$

$$C_e = (C_0 - q) \quad (2.12)$$

Čia: q_e – sorbcijos tapla (mg/g);

C_0 – pradinė tirpalo koncentracija (mg/l);

C_e – tirpalo koncentracija po sorbcijos (mg/l);

V – tūris (l);

m – sorbento masė (g);

q – sorbcijos dydis.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APIBENDRINIMAS

Tiriamojo nanokompozito savybės

Silicio dioksidas – bespalvė sunkialydė medžiaga, gauta vykdant įvairias chemines reakcijas. Gautam dirbtiniam silicio dioksidui būdingas didelis dispersiškumas, grynumas ir padidintas, palyginus su natūraliu kristaliniu silicio dioksidu, cheminis aktyvumas. Pagal cheminę prigimtį silicio dioksidas yra rūgštinis oksidas. Dėl labai patvarios silicio su deguonimi jungties junginys yra atsparus įvairių cheminių reagentų poveikiui. Silicio dioksidas vandenyje praktiškai netirpus, su daugeliu mineralinių ir organinių rūgščių nereaguoja. SiO_2 lengvai reaguoja su šarminių metalų hidroksidais.

Aukštose temperatūrose SiO_2 reaguoja su žemės šarminių metalų oksidais, karbonatais taip pat su daugelio kitų metalų oksidais sudarydami įvairius silikatus. Silicio jungtis su deguonimi suardoma tik stipriais reduktoriais aukštose temperatūrose, susidarant elementiniam siliciui.

Silicio dioksido molinė masė yra 60,08 g/mol, tankis 0,05 g/cm^3, makroporų dydis yra 1-5 μm (1000–5000 nm). Silicio dioksido santykinis paviršiaus plotas yra 200 m^2/g. Kuo mažesnis tiriamos medžiagos tankis ir kuo smulkesnės dalelės, tuo didesnis santykinis paviršius ir tuo daugiau tiriamoji medžiaga gali sorbuoti.

Adsorbento atranka priklauso nuo adsorbento ir adsorbtyvo prigimties, adsorbento porų ir adsorbtyvo molekulių dydžio.

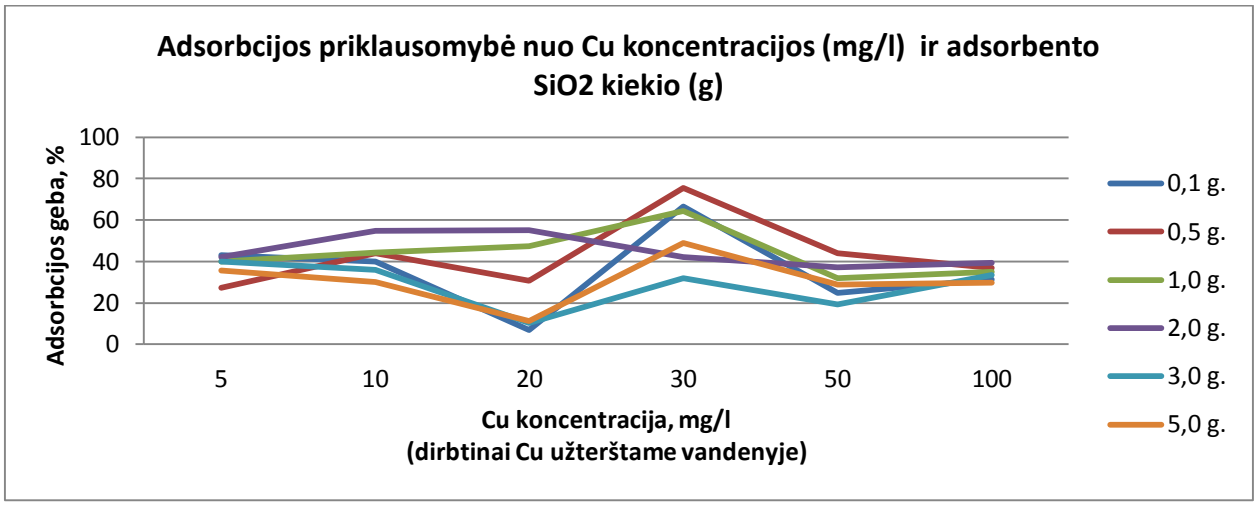
Tiriamųjų metalų fizikinės ir cheminės charakteristikos

Varis (Cu) priklauso IB (pereinamųjų metalų) periodinės elementų sistemos grupei ir yra 29 lentelės elementas. Jo atominė masė yra 63,54 g/mol, tankis–8,92 g/cm^3, atomo spindulys 135 pm., molinis tūris 7,11 cm^3/mol., kristalinė gardelė kūbinė, tūriškai centruota. Varis yra minkštas ir kalus metalas. Lydymosi temperatūra yra 1083 °C, virimo–2360 °C. Šis sunkusis metalas gamtoje yra vienas iš judresnių elementų, o ypač rugščioje ir oksidacinėje terpėje.

Švinas (Pb) yra IVA (kitų metalų) grupės periodinės elementų lentelės narys, kurio atominis numeris‑82. Jo atominė masė yra 207,2 g/mol, tankis‑11,34 g/cm^3, atomo spindulys 180 pm., molinis tūris 18,3 cm^3/mol., kristalinė gardelė kūbinė, ribiškai centruota. Grynas švinas yra minkštas, kurio lydymosi temperatūra yra 327 °C, o virimo‑1725 °C.

Kadmis (Cd) priklauso IIB (pereinamųjų metalų) periodinės elementų sistemos grupei ir yra 48 lentelės elementas. Jo atominė masė yra 112,41 g/mol, tankis–8,65 g/cm^3, atomo spindulys 402 pm., kristalinė gardelė - heksogeninė. Lydymosi temperatūra yra 321,07 °C, virimo–766,85 °C.

Labiausiai linkę sudaryti kompleksinius junginius yra pereinamųjų metalų, t. y. vario ir kadmio, jonai.

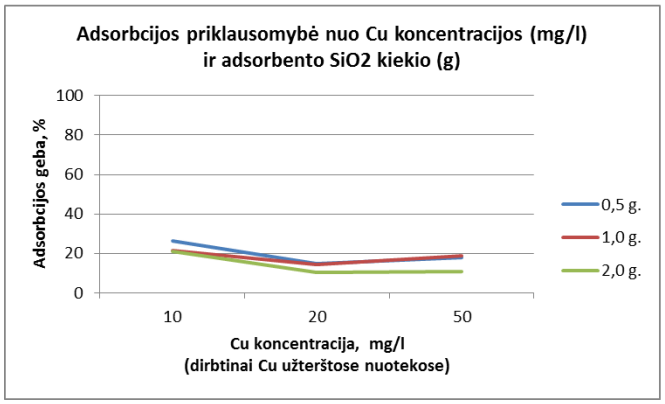


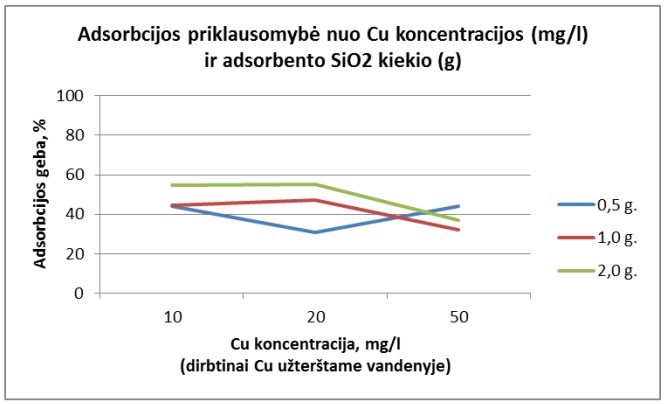
3.1 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Cu koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cu užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Iš 3.1 pav. matyti, kad vario maksimalus pašalinimo iš tirpalo efektyvumas siekė beveik 80 %, kuomet SiO_2 naudojamas 0,5 g. kiekis, o vario koncentracija, dirbtinai užterštame vandenyje siekė 30 mg/l. Tolimesnis nanokompozito kiekio didinimas neįtakojo šio metalo pašalinimo efektyvumo iš tirpalo.

Tyrimais nustatyta, kad variui sorbuojantis ant SiO_2 paviršiaus pradėjo formuotis vidaus-sferiniai paviršiaus kompleksai. Remiantis Eigeno ir Tammano modeliu taip pat buvo patvirtinta, kad dvivalentinių metalų katijonai paprastai formuoja vidaus sferinius paviršiaus kompleksus ant oksidų paviršių, Cu^{2+} adsorbcija ant SiO_2, remiantis kinetika ir dinamika, dėl didesnio paviršiaus ploto parodė didesnę maksimalią Cu^{2+} adsorbcinę gebą. Aktyvios vietos, esančios ant jų paviršiaus, buvo homogeniškos Cu^{2+} sorbcijai.

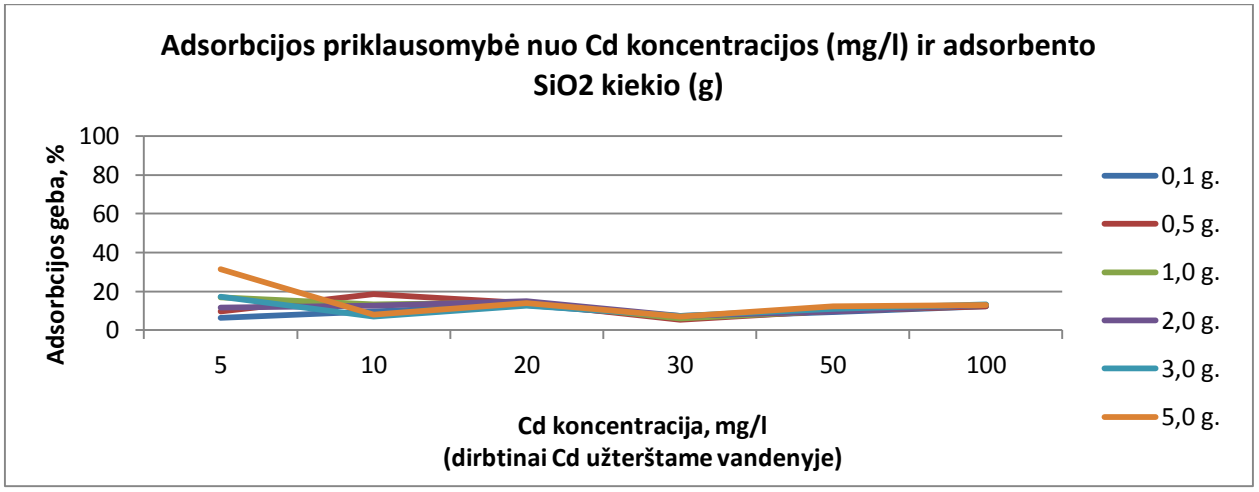
Apibendrinant gautus duomenis (3.2. pav.) matyti, kad varis geriau adsorbuojamas dirbtinai variu užterštame vandenyje, nei užterštose nuotekose, adsorbcija efektyviausiai vyksta prie 10 mg/l vario koncentracijos, nanokompozito dedant užterštose nuotekose – 0,5 g, o užterštame vandenyje–2,0 g.





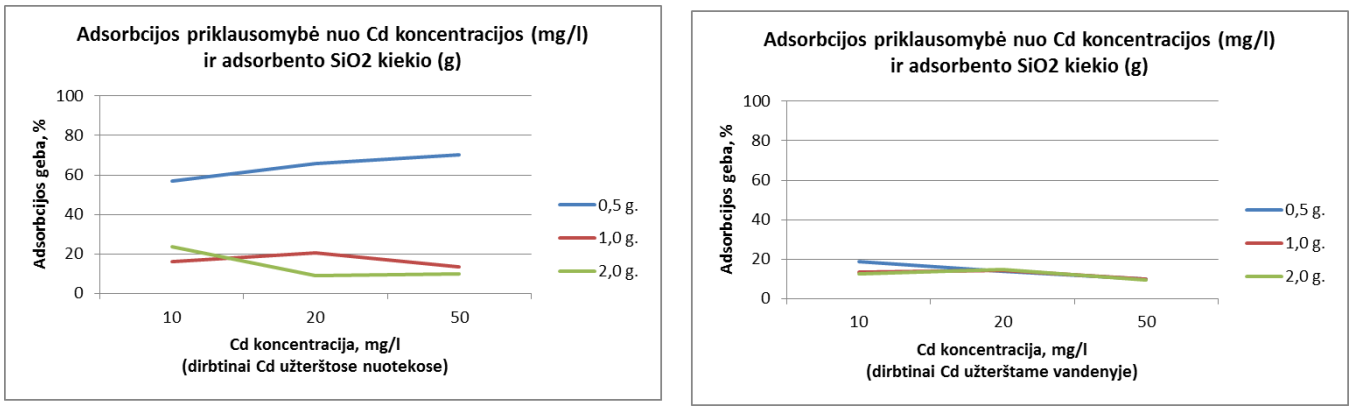
3.2 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Cu koncentracijos (mg/l) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) dirbtinai Cu užterštose nuotekose ir švariame vandenyje (sudaryta autoriaus)

Nustatyta, kad vario adsorbcijos geba užterštose nuotekose–15,87 %, o užterštame vandenyje–30,98 %.



3.3 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Cd koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cd užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

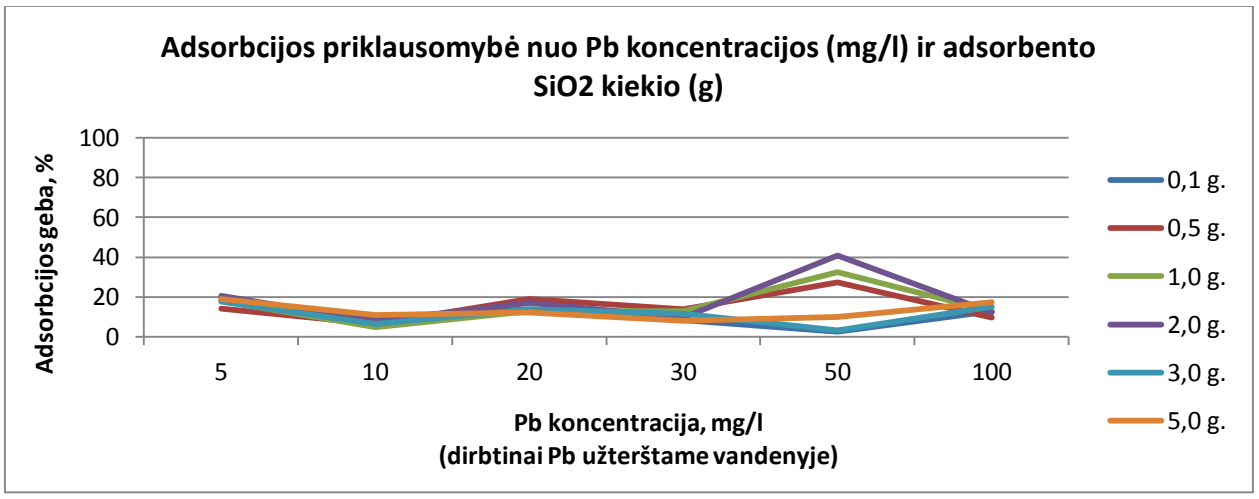
3.3 paveiksle matyti, kad kadmio maksimalus pašalinimo efektyvumas siekė vos 30 %, kuomet SiO_2 naudojamas 5,0 g. kiekis, o kadmio koncentracija, dirbtinai užterštame vandenyje didinant metalo koncentracijas ir nanokompozito kiekius nesiekė didesnio nei 20 % efektyvumo. Tokius rezultatus galėjo nulemti tai, kad kadmio metalo atominė masė, kuri yra 112,41 g/mol, beveik dvigubai didesnė už nanokompozito - 60,08 g/mol. Šiuo atveju makromolekulės nepatenka į sorbento poras, todėl nesulaikomos ir eliuuojamos pirmiausiai. Mažos analičių molekulės patenka į poras ir sulaikomos. Taip pat mažai adsorbcijos gebai įtakos turėjo skirtingos kristalinės gardelės, nanokompozito gardelė kubinė, o kadmio metalo - heksogeninė.



3.4 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Cd koncentracijos (mg/l) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) dirbtinai Cd užterštose nuotekose ir švariame vandenyje (sudaryta autoriaus)

Nustatyta (3.4. pav.), kad kadmio šalinimo efektyvumas tiriant adsorbciją su nuotekų tirpalu yra kur kas didesnis Cd^{2+} jonų adsorbcijos efektyvumas, nei kadmiu dirbtinai užteršto vandens. Kadangi kadmis priskiriamas pereinamųjų metalų grupei, jis pasižymi didesniu kompleksių junginių sudarymu, nei kitų grupių metalai.

Iš 3.4 paveikslo matyti, kad dirbtinai kadmiu užterštose nuotekose, maksimali adsobcijos geba t. y. 70 % pasiekta esant 50 mg/l koncentracijai, kai nanokompozito kiekis yra 0,5 g..

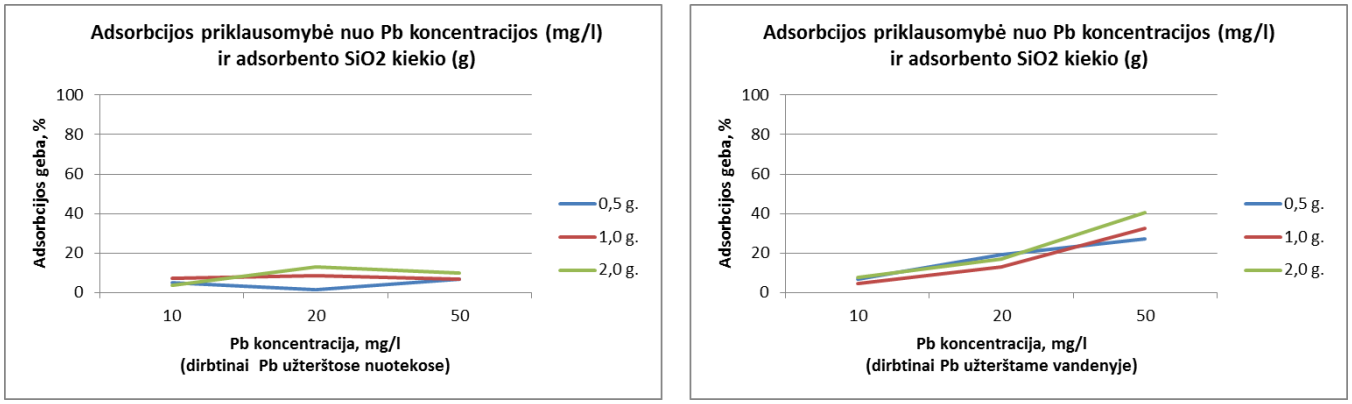


3.5 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Pb koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Pb užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Iš 3.5 paveikslo matyti, kad švino maksimalus pašalinimo efektyvumas siekė 40 %, kuomet SiO_2 sorbento kiekis buvo 2,0 g. tirpale, o švino koncentracija, dirbtinai švinu užterštame vandenyje-50 mg/l. Didinant švino pradinę koncentraciją iki 100 mg/l. ir didinant nanokompozito kiekius iki 5,0 g., adsobcijos efektyvumas didėjo, bet nesiekė maksimalaus efektyvumo. Mažai adsorbcinei gebai įtakos turi švino metalo atominė masė, kuri yra 207,2 g/mol, kai tuo tarpu tiriamo nanokompozito-60,08 g/mol.

Vidaus dalelių difuzija, natūralus silpninantis procesas, yra ribojantis veiksnys Pb^{2+} sorbcijos ant SiO_2 nanodalelių procesui. Procesas apibūdinamas dvejais etapais: greita metalų jonų adsorbcija ant išorinio paviršiaus, po kurio seka lėta vidaus dalelių difuzija per mikroporų sieneles.

Švinas priskiriamas kitų metalų grupei, kurios nėra linkusios sudaryti kompleksinius junginius.



3.6 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Pb koncentracijos (mg/l) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) dirbtinai Pb užterštose nuotekose ir užterštame vandenyje (sudaryta autoriaus)

Apibendrinant gautus duomenis (3.6. pav.) matyti, kad švinas geriau adsorbuojamas dirbtinai užterštame vandenyje, nei nuotekose. Adsorbcija efektyviausiai vyksta esant 50 mg/l švino koncentracijai, kai nanokompozito kiekis užterštame vandenyje–2,0 g, nustatytas 40 % adsorbcijos efektyvumas.

Šiuo atveju adsorbcijos dydis užterštame vandenyje–19,30 %, o užterštose nuotekose–7,81 %. Tiek užterštose nuotekose, tiek užterštame vandenyje adsorbcija vyksta panašiai, didinat adsorbento kiekį, adsorbcija didėja.

Išanalizavus tyrimų rezultatus nustayta, geriausiai adsorbcija ant nanokompozito vyksta vario tirpale. Esant vario koncentracijai 30 mg/l adsorbcija siekė 80 %. Varis geriausiai buvo adsorbuojamas, kai sorbento kiekis tirpale 2,0 g. Kadmis geriausiai adsorbuojamas, kai jo koncentacija tirpale buvo 50 mg/l, adsorbcija siekė iki 30 %, kadmis geriausiai adsorbuojamas, kai sorbento kiekiai tirpale buvo 2,0 ir 3,0 g. Švinas geriausiai buvo adsorbuojamas, kai jo koncentacija tirpale buvo 50 mg/l, adsorbcija siekė iki 40 %, švinas geriausiai buvo adsorbuojamas, kai sorbento kiekis tirpale 2,0 g.

Šiame tyrime buvo stebimos metalų koncentracijų ir sorbentų kiekių priklausomybės adsorbcijos gebai, tačiau pH, temperatūros ar laidumo poveikis nebuvo tiriamas. Pastebėta, kad metalų sorbcija vyksta tokia tvarka: $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}$, kuri turėtų remtis skirtingu šių metalų minkštumu.

Adsorbcijos geba

Skaičiuojant absorbcijos koeficientą metalams naudojama formulė:

$$C_0 - C_1 = \Delta C \quad (3.1)$$

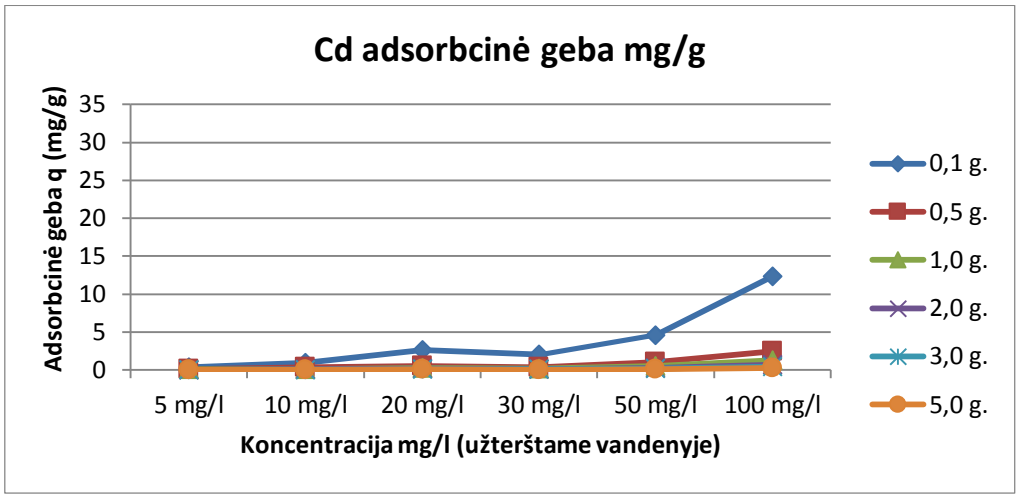
Čia:
C_0 - pradinė metalo koncentracija (mg/l); C_1 – metalo koncentracija po absorbcijos (mg/l); ΔC – absorbuoto metalo kiekis (mg/l).

$$\Delta = \Delta C \cdot V / m \quad (3.2)$$

Čia:
V – tirpalo tūris (l); m – adsorbento masė (g).

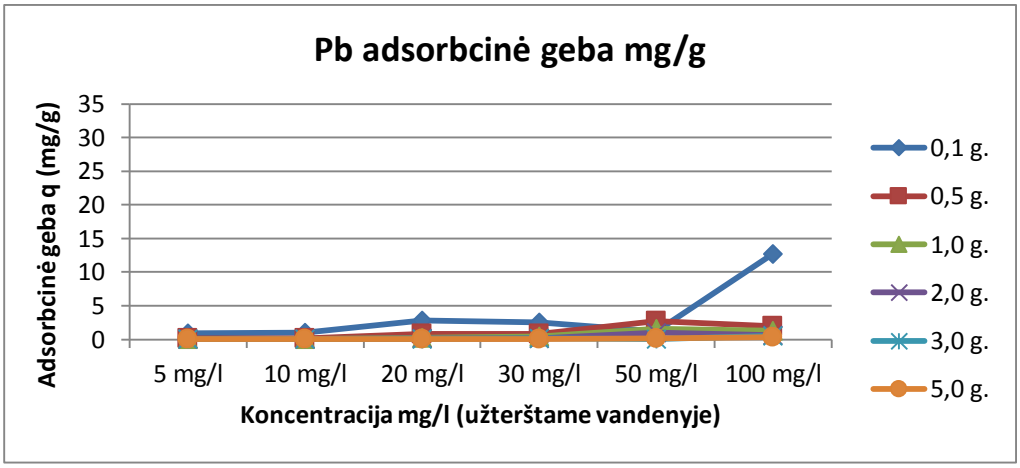
3.1. lentelė Adorbcinės gebos skaičiavimo rezultatai Cd, Cu ir Pb, užterštame vandenyje (sudaryta autoriaus)

Metalas	Metalo konc. (mg/l)	SiO2 kiekis. g	ΔC	Δ (mg/g)	Metalas	Metalo konc. (mg/l)	SiO2 kiekis. g	ΔC	Δ (mg/g)	Metalas	Metalo konc. (mg/l)	SiO2 kiekis. g	ΔC	Δ (mg/g)
Cd	5	0,1	0,03	0,32	**Pb**	5	0,1	0,09	0,92	**Cu**	5	0,1	0,22	2,16
Cd	5	0,5	0,05	0,10	**Pb**	5	0,5	0,07	0,14	**Cu**	5	0,5	0,14	0,27
Cd	5	1,0	0,08	0,08	**Pb**	5	1,0	0,09	0,09	**Cu**	5	1,0	0,20	0,20
Cd	5	2,0	0,06	0,03	**Pb**	5	2,0	0,10	0,05	**Cu**	5	2,0	0,21	0,11
Cd	5	3,0	0,09	0,03	**Pb**	5	3,0	0,09	0,03	**Cu**	5	3,0	0,20	0,07
Cd	5	5,0	0,16	0,03	**Pb**	5	5,0	0,10	0,02	**Cu**	5	5,0	0,18	0,04
Cd	10	0,1	0,10	0,96	**Pb**	10	0,1	0,10	0,95	**Cu**	10	0,1	0,40	4,00
Cd	10	0,5	0,19	0,37	**Pb**	10	0,5	0,07	0,13	**Cu**	10	0,5	0,44	0,88
Cd	10	1,0	0,13	0,13	**Pb**	10	1,0	0,05	0,05	**Cu**	10	1,0	0,44	0,44
Cd	10	2,0	0,13	0,06	**Pb**	10	2,0	0,08	0,04	**Cu**	10	2,0	0,55	0,27
Cd	10	3,0	0,07	0,02	**Pb**	10	3,0	0,06	0,02	**Cu**	10	3,0	0,36	0,12
Cd	10	5,0	0,08	0,02	**Pb**	10	5,0	0,11	0,02	**Cu**	10	5,0	0,30	0,06
Cd	20	0,1	0,26	2,61	**Pb**	20	0,1	0,28	2,77	**Cu**	20	0,1	0,14	1,36
Cd	20	0,5	0,28	0,55	**Pb**	20	0,5	0,38	0,76	**Cu**	20	0,5	0,62	1,23
Cd	20	1,0	0,29	0,29	**Pb**	20	1,0	0,26	0,26	**Cu**	20	1,0	0,95	0,95
Cd	20	2,0	0,30	0,15	**Pb**	20	2,0	0,34	0,17	**Cu**	20	2,0	1,10	0,55
Cd	20	3,0	0,26	0,09	**Pb**	20	3,0	0,28	0,09	**Cu**	20	3,0	0,21	0,07
Cd	20	5,0	0,28	0,06	**Pb**	20	5,0	0,24	0,05	**Cu**	20	5,0	0,23	0,05
Cd	30	0,1	0,20	2,01	**Pb**	30	0,1	0,25	2,50	**Cu**	30	0,1	2,00	20,00
Cd	30	0,5	0,16	0,32	**Pb**	30	0,5	0,42	0,83	**Cu**	30	0,5	2,27	4,53
Cd	30	1,0	0,18	0,18	**Pb**	30	1,0	0,38	0,38	**Cu**	30	1,0	1,93	1,93
Cd	30	2,0	0,22	0,11	**Pb**	30	2,0	0,29	0,14	**Cu**	30	2,0	1,27	0,63
Cd	30	3,0	0,22	0,07	**Pb**	30	3,0	0,34	0,11	**Cu**	30	3,0	0,96	0,32
Cd	30	5,0	0,21	0,04	**Pb**	30	5,0	0,25	0,05	**Cu**	30	5,0	1,47	0,29
Cd	50	0,1	0,46	4,61	**Pb**	50	0,1	0,12	1,20	**Cu**	50	0,1	1,25	12,48
Cd	50	0,5	0,50	1,00	**Pb**	50	0,5	1,36	2,72	**Cu**	50	0,5	2,19	4,39
Cd	50	1,0	0,50	0,50	**Pb**	50	1,0	1,62	1,62	**Cu**	50	1,0	1,59	1,59
Cd	50	2,0	0,48	0,24	**Pb**	50	2,0	2,03	1,02	**Cu**	50	2,0	1,86	0,93
Cd	50	3,0	0,56	0,19	**Pb**	50	3,0	0,16	0,05	**Cu**	50	3,0	0,96	0,32
Cd	50	5,0	0,62	0,12	**Pb**	50	5,0	0,50	0,10	**Cu**	50	5,0	1,44	0,29
Cd	100	0,1	1,24	12,37	**Pb**	100	0,1	1,27	12,73	**Cu**	100	0,1	3,12	31,20
Cd	100	0,5	1,23	2,47	**Pb**	100	0,5	0,96	1,93	**Cu**	100	0,5	3,69	7,38
Cd	100	1,0	1,29	1,29	**Pb**	100	1,0	1,27	1,27	**Cu**	100	1,0	3,50	3,50
Cd	100	2,0	1,29	0,65	**Pb**	100	2,0	1,21	0,61	**Cu**	100	2,0	3,93	1,97
Cd	100	3,0	1,32	0,44	**Pb**	100	3,0	1,52	0,51	**Cu**	100	3,0	3,35	1,12
Cd	100	5,0	1,30	0,26	**Pb**	100	5,0	1,74	0,35	**Cu**	100	5,0	2,98	0,60



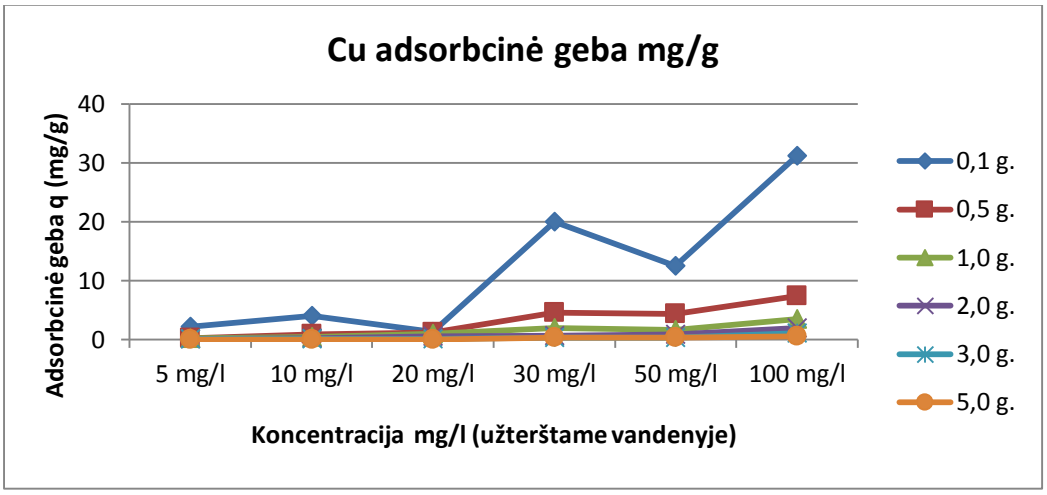
3.7 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Cd koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cd užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Nustatyta (3.7 pav.) maksimali kadmio adsorbcinė geba–12,37 mg/g., kai SiO_2 sorbento kiekis tirpale 0,1 g, o kadmio koncentracija, dirbtinai kadmiu užterštame vandenyje–100 mg/l.



3.8 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Pb koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Pb užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Iš 3.8 pav. matyti, kad maksimali švino adsorbcinė geba–12,73 mg/g., kai SiO_2 sorbento kiekis buvo tirpale 0,1 g, o švino koncentracija, dirbtinai švinu užterštame vandenyje–100 mg/l.



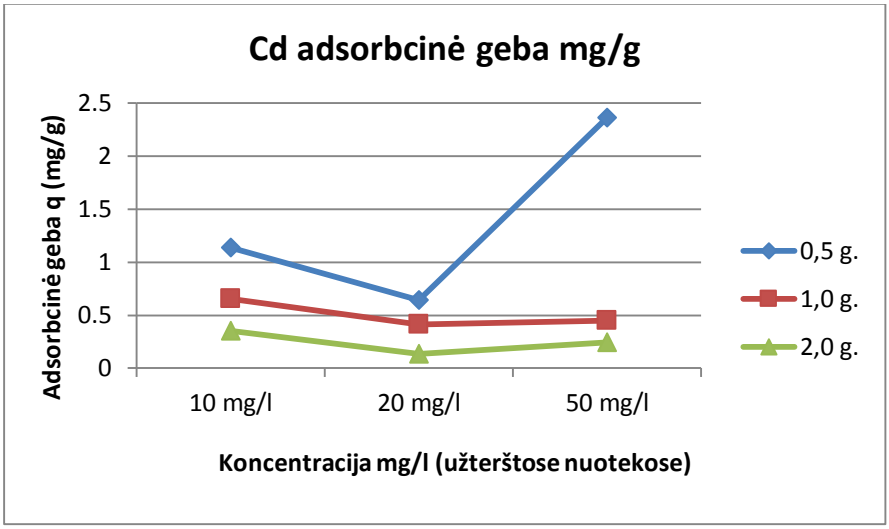
3.9 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Cu koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cu užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Nustatyta (3.9 pav.) maksimali vario adsorbcinė geba–31,20 mg/g., kai SiO_2 sorbento kiekis tirpale 0,1 g, o vario koncentracija, dirbtinai variu užterštame vandenyje–100 mg/l.

Išanalizavus tyrimų rezultatus nustatyta, kad maksimali adsorbcinė geba, dirbtinai užterštame vandenyje, vyksta esant maksimalioms metalų koncentracijoms ir minimaliems adsorbento kiekiams.

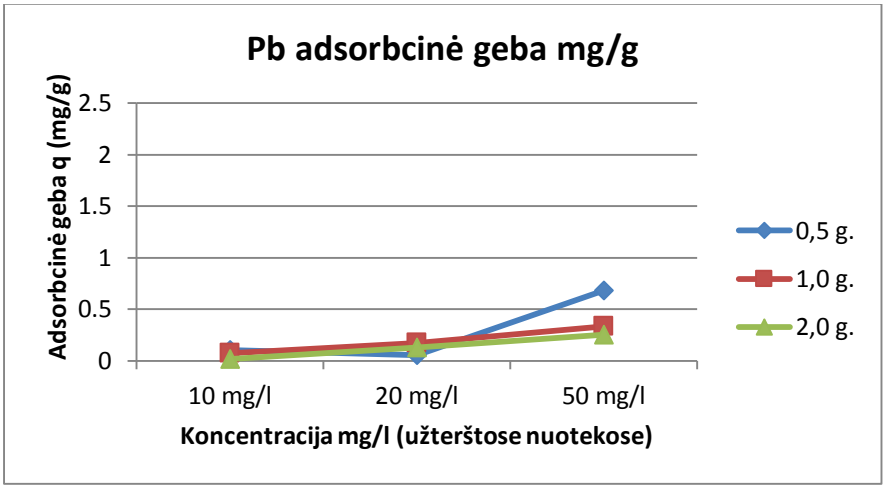
3.2. lentelė Adsorbcinės gebos skaičiavimo rezultatai Cd, Cu ir Pb, užterštose nuotekose (sudaryta autoriaus)

Metalas	Metalo konc. (mg/l)	SiO2 kiekis. g	ΔC	Δ (mg/g)	Metalas	Metalo konc. (mg/l)	SiO2 kiekis. g	ΔC	Δ (mg/g)	Metalas	Metalo konc. (mg/l)	SiO2 kiekis. g	ΔC	Δ (mg/g)
Cd	10	0.5	0.57	1.14	**Pb**	10	0.5	0.05	0.10	**Cu**	10	0.5	0.26	0.52
Cd	10	1	0.66	0.66	**Pb**	10	1	0.07	0.07	**Cu**	10	1	0.21	0.21
Cd	10	2	0.70	0.35	**Pb**	10	2	0.03	0.02	**Cu**	10	2	0.21	0.11
Cd	20	0.5	0.32	0.64	**Pb**	20	0.5	0.03	0.05	**Cu**	20	0.5	0.29	0.58
Cd	20	1	0.41	0.41	**Pb**	20	1	0.17	0.17	**Cu**	20	1	0.29	0.29
Cd	20	2	0.26	0.13	**Pb**	20	2	0.26	0.13	**Cu**	20	2	0.21	0.11
Cd	50	0.5	1.18	2.36	**Pb**	50	0.5	0.34	0.68	**Cu**	50	0.5	0.90	1.80
Cd	50	1	0.45	0.45	**Pb**	50	1	0.33	0.33	**Cu**	50	1	0.93	0.93
Cd	50	2	0.48	0.24	**Pb**	50	2	0.50	0.25	**Cu**	50	2	0.55	0.27



3.10 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Cd koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cd užterštose nuotekose) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

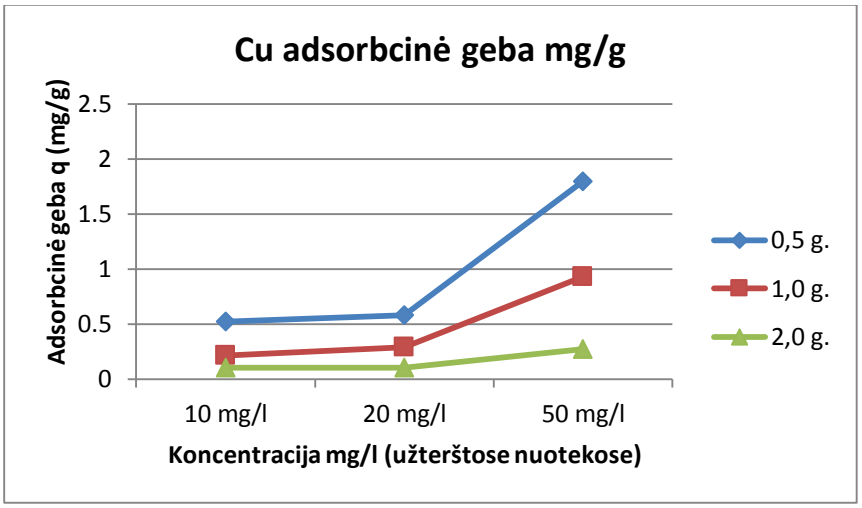
Nustatyta (3.10 pav.) maksimali kadmio adsorbcinė geba–2,36 mg/g., kai SiO_2 sorbento kiekis buvo tirpale 0,5 g, o kadmio koncentracija, dirbtinai kadmiu užterštose nuotekose–50 mg/l.



3.11 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Pb koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Pb užterštose nuotekose) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Iš 3.11 pav. matyti, kad maksimali švino adsorbcinė geba–0,62 mg/g., kai SiO_2 sorbento kiekis buvo tirpale 0,5 g, o švino koncentracija, dirbtinai švinu užterštose nuotekose–50 mg/l.

Nustatyta (3.12 pav.) maksimali vario adsorbcinė geba–1,80 mg/g., kai SiO_2 sorbento kiekis buvo tirpale 0,5 g, o vario koncentracija, dirbtinai variu užterštose nuotekose–50 mg/l.

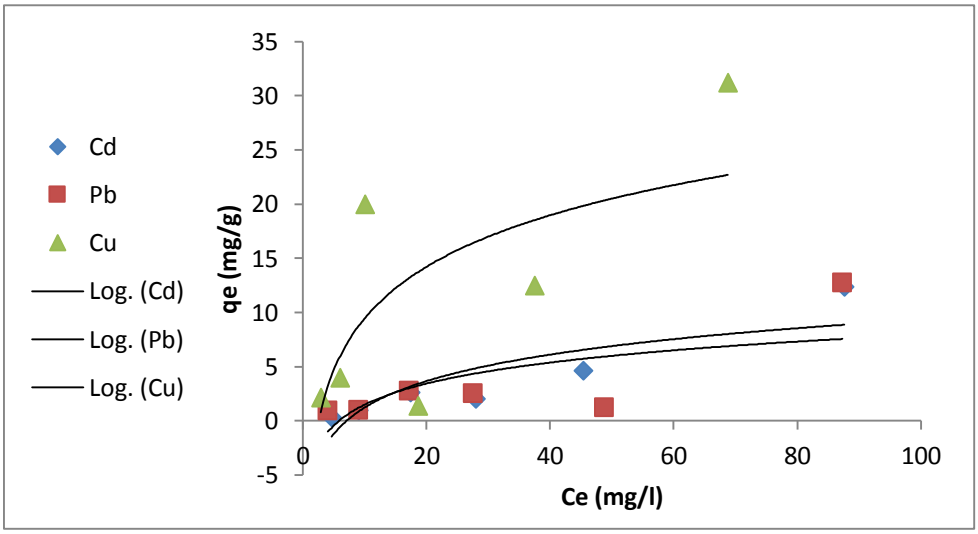


3.12 pav. Adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė nuo Cu koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cu užterštose nuotekose) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Išanalizavus tyrimų rezultatus nustatyta, kad maksimali adsorbcinė geba, dirbtinai užterštose nuotekose, vyksta esant maksimalioms metalų koncentracijoms ir minimaliems adsorbento kiekiams.

Apibendrinant gautus rezultatus, tiek užterštame vandenyje, tiek užterštose nuotekose, pastebima ta pati maksimalios adsorbcinės gebos priklausomybė. Kuo didesnė metalo pradinė koncentracija tirpale ir kuo mažesnis adsorbento kiekis, tuo adsorbcinės gebos rodiklis didesnis.

Lengmiūro izoterma



3.13 pav. Lengmiūro izoterma, Cd, Pb ir Cu priklausomybė nuo sorbcijos talpos dydžio (mg/g) ir tirpalo koncentracijos po sorbcijos proceso (mg/l)

Lengmiūro izoterma yra I tipo izoterma. Šio tipo izotermos būdingos mikroporiams adsorbentams, kurių porų skersmuo artimas adsorbtyvo molekulių dydžiui. Šios izotermės būdingos

adsorbcijos procesams, kurių metu adsorbento paviršiuje susidaro monomolekulinis adsorbato sluoksnis, užpildantis siauras mikroporio adsorbento poras.

Lengmuir modelis yra paremtas prielaida, kad kiekvienas aktyvus homogeniško paviršiaus centras yra užimtas tik vienos molekulės, kurios adsorbcijos energija yra pastovi ir nepriklauso nuo paviršiaus padengimo.

Iš Lengmiūro izotermos matyti, kad efektyviausiai sorbcija vyko vario tirpale, kai tuo tarpu beveik trigubai mažesnė sorbcinė geba nustatyta kadmio ir švino tirpaluose.

4. DUOMENŲ ANALIZĖ IR STATISTINIS VERTINIMAS

Duomenų analizė

Siekiant nustatyti valymo efektyvumo priklausomybes nuo adsorbento kiekio ir metalo koncentracijos, gauti duomenys susisteminami ir įvertinami statistiniais metodais. Gaunama po 36 užtersto vandens ir po 9 užterštų nuotekų kiekvieno švino, kadmio ir vario likutinių koncentracijų bandinių rezultatai.

Svarbiausieji statistiniai rodikliai

Kiekvienai likutinei švino, kadmio ir vario koncentracijai, nesutankinto adsorbento bandiniui apskaičiuojami svarbiausieji statistiniai rodikliai: vidurkis, standartinis nuokrypis, dispersija, adsorbcinė geba, variacijos koeficientas.

Jei gautoji variacijos koeficiento reikšmė mažesnė kaip 5 %, laikytina, kad rezultatų sklaida nedidelė, rezultatai patikimi, todėl matavimų kartoti nereikia, jeigu 15–20 % didelė, > 20 % - labai didelė.

Koreliacinė analizė

Koreliacija – tai dviejų kintamųjų priklausomybės stiprumas. Dviejų kintamųjų tiesinei priklausomybei įvertinti naudojamas koreliacijos koeficientas, kuris parodo, ar matuojamų kintamųjų tiesinė priklausomybė stipri. Kuo koreliacijos koeficiento reikšmė arčiau 1, tuo stipresnis koreliacinis ryšys tarp kintamųjų. Jei koreliacijos koeficiento reikšmė yra maža, tai tiesinis ryšys tarp kintamųjų – nežymus.

Kai yra tiesioginė korieliacinė priklausomybė, tai didėjant vienam dydžiui, didėja kito dydžio grupinės reikšmės arba, kitaip sakant, kito dydžio grupinė vidutinė reikšmė, ir atvirkščiai. Tiesinę koreliacinę priklausomybę apibūdina koreliacijos koeficientas.

Koreliacijos koeficientas R yra skaičius, nusakantis ryšio tarp dviejų atsitiktinių dydžių glaudumą, stiprumą. Jo savybės: jei $R = 0 \div 0,2$, tai tiesinės priklausomybės tarp x ir y praktiškai nėra; jei $R = 0,2 \div 0,4$, tai tarp x ir y yra silpna tiesinė priklausomybė; jei $R = 0,4 \div 0,7$, tai tarp x ir y yra vidutinio stiprumo tiesinė priklausomybė; jei $R = 0,7 \div 1$, tai tarp x ir y yra stipri tiesinė priklausomybė.

Tyrimo rezultatų matematinis aprašymas

Tiesinės priklausomybės empirinės formulės parašymas. Eksperimento metu gautos dviejų dydžių tarpusavio priklausomybės duomenys, kurie x–y koordinatėse išsidėsto apie tam tikrą tiesę, kurių apskaičiuotas koreliacijos koeficientas $R>|0,5|$ šios priklausomybės aprašomos empirine išraiška: $y = ax$

+ *b*. Kuo neapibrėžtumo (determinacijos) koeficiento R^2 vertė artimesnė vienetui ($R^2 = 0 \div 1$), tuo tiksliau aprašyta. Kai $R^2 = 1$, eksperimentinės ir skaičiuotinės vertės sutampa (Mokslinio tyrimo... 2007).

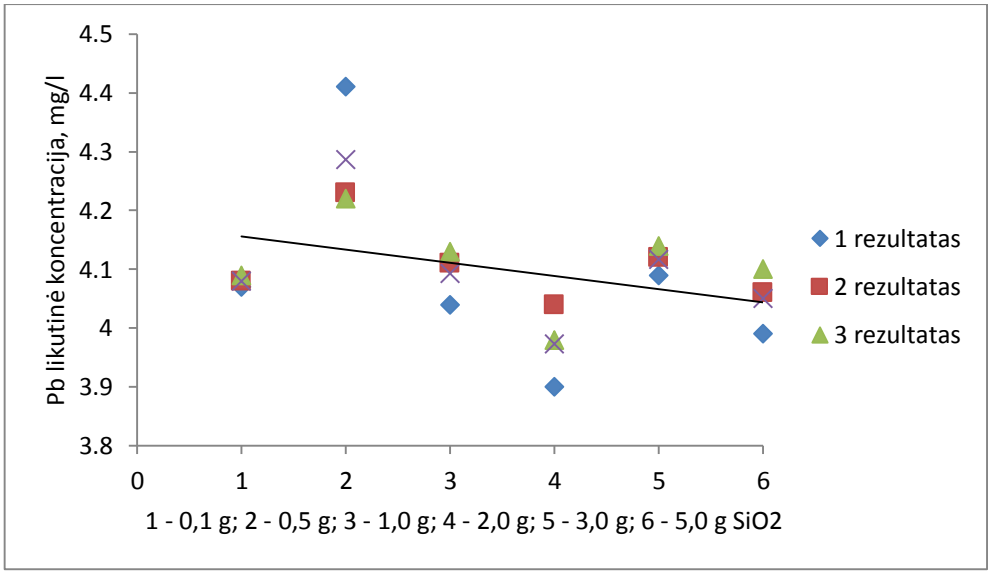
4.1. Švino adsorbcijos statistinė analizė užterštame vandenyje

Apskaičiuotų švino statistinių rodiklių apžvalga

4. 1 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (5 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Pb 5 mg/l SiO2 0,1 g.	Pb 5 mg/l SiO2 0,5 g.	Pb 5 mg/l SiO2 1,0 g.	Pb 5 mg/l SiO2 2,0 g.	Pb 5 mg/l SiO2 3,0 g.	Pb 5 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	4.07	4.41	4.04	3.9	4.09	3.99
2 rezultatas	4.08	4.23	4.11	4.04	4.12	4.06
3 rezultatas	4.09	4.22	4.13	3.98	4.14	4.1
Vidurkis	4.08	4.28666667	4.09333333	3.97333333	4.11666667	4.05
Standartins nuokrypis	0.01	0.10692677	0.04725816	0.07023769	0.02516611	0.05567764
Dispersija	1E-04	0.01143333	0.00223333	0.00493333	0.00063333	0.0031
Variacijos koeficientas	0.002451	0.26671851	0.05456026	0.12416107	0.01538462	0.07654321
Adsorbcijos geba	18.40	14.27	18.13	20.53	17.67	19.00

4.1 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



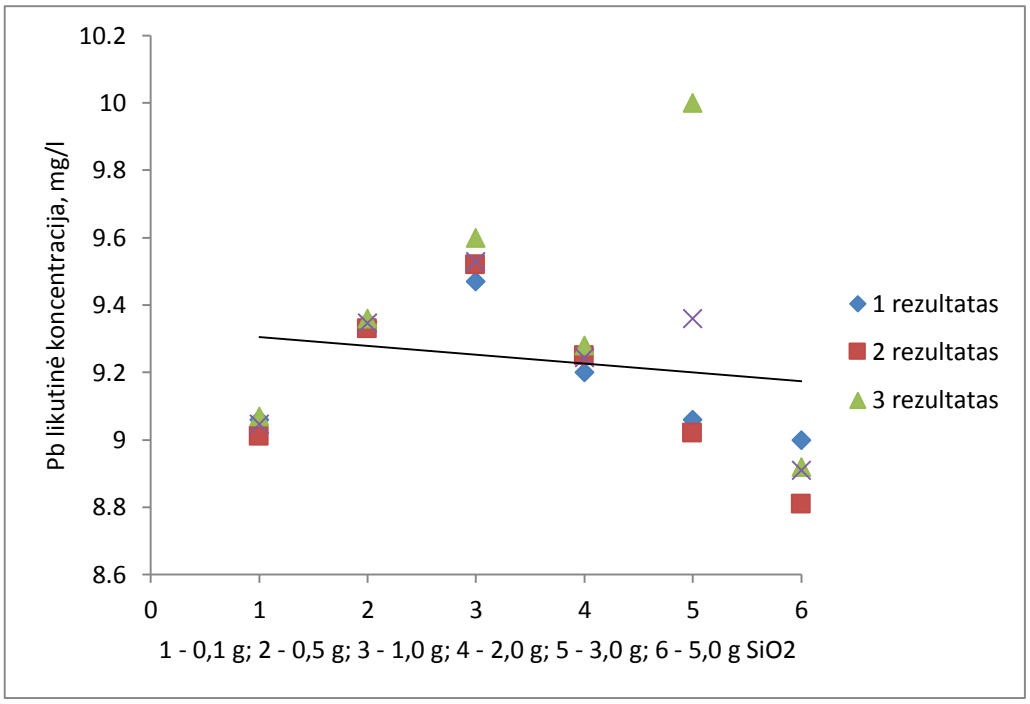
4.1 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 5 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.1 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos yra silpna tiesinė priklausomybė, kadangi koreliacijos koeficientas R=0,3868, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,1496.

4. 2 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Pb 10 mg/l SiO2 0,1 g.	Pb 10 mg/l SiO2 0,5 g.	Pb 10 mg/l SiO2 1,0 g.	Pb 10 mg/l SiO2 2,0 g.	Pb 10 mg/l SiO2 3,0 g.	Pb 10 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	9.06	9.35	9.47	9.2	9.06	9
2 rezultatas	9.01	9.33	9.52	9.25	9.02	8.81
3 rezultatas	9.07	9.36	9.6	9.28	10	8.92
Vidurkis	9.0466667	9.34666667	9.53	9.24333333	9.36	8.91
Standartins nuokrypis	0.0321455	0.01527525	0.06557439	0.04041452	0.55461698	0.09539392
Dispersija	0.0010333	0.00023333	0.0043	0.00163333	0.3076	0.0091
Variacijos koeficientas	0.0114223	0.00249643	0.04512067	0.01767039	3.28632479	0.10213244
Adsorbcijos geba	9.53	6.53	4.70	7.57	6.40	10.90

4.2 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė.



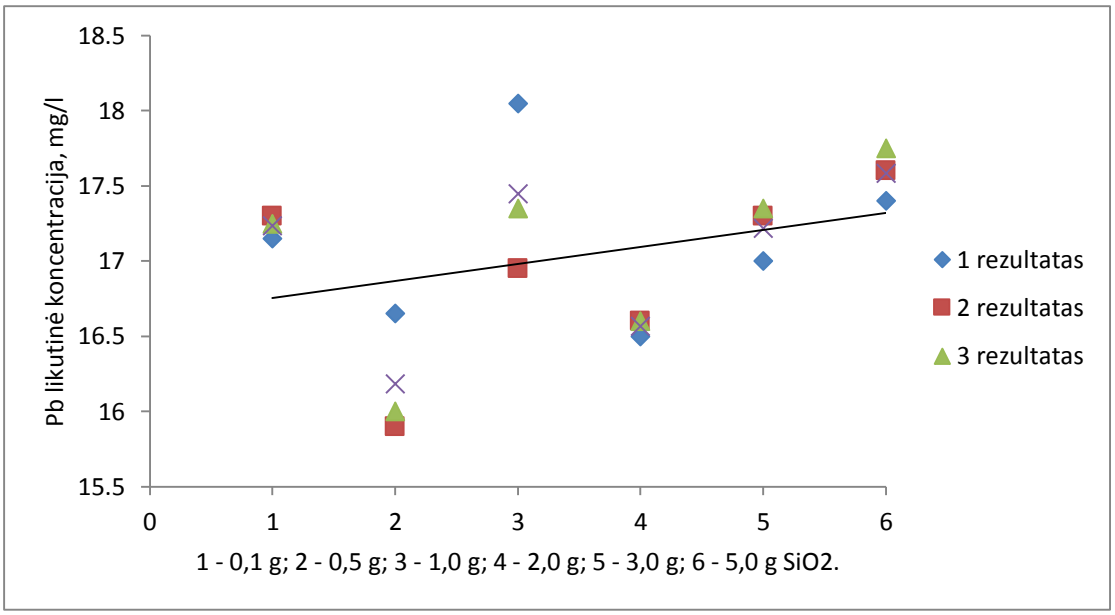
4.2 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.2 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos yra vidutinio stiprumo tiesinė priklausomybė, kadangi koreliacijos koeficientas R=0,4595, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,2111.

4. 3 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Pb 20 mg/l SiO2 0,1 g.	Pb 20 mg/l SiO2 0,5 g.	Pb 20 mg/l SiO2 1,0 g.	Pb 20 mg/l SiO2 2,0 g.	Pb 20 mg/l SiO2 3,0 g.	Pb 20 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	17.15	16.65	18.05	16.5	17	17.4
2 rezultatas	17.3	15.9	16.95	16.6	17.3	17.6
3 rezultatas	17.25	16	17.35	16.6	17.35	17.75
Vidurkis	17.233333	16.1833333	17.45	16.5666667	17.2166667	17.5833333
Standartins nuokrypis	0.0763763	0.40722639	0.55677644	0.05773503	0.18929694	0.17559423
Dispersija	0.0058333	0.16583333	0.31	0.00333333	0.03583333	0.03083333
Variacijos koeficientas	0.0338491	1.02471679	1.7765043	0.02012072	0.20813166	0.17535545
Adsorbcijo geba	13.83	19.08	12.75	17.17	13.92	12.08

4.3 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė.



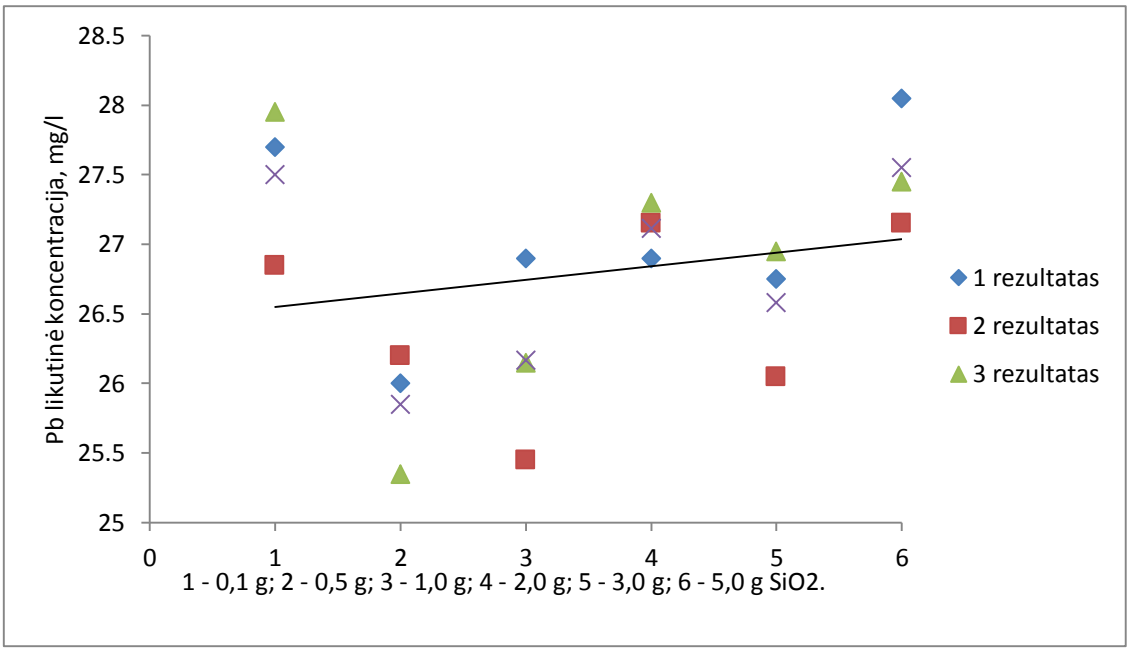
4.3 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.3 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,4618, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,2133.

4. 4 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (30 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Pb 30 mg/l SiO2 0,1 g.	Pb 30 mg/l SiO2 0,5 g.	Pb 30 mg/l SiO2 1,0 g.	Pb 30 mg/l SiO2 2,0 g.	Pb 30 mg/l SiO2 3,0 g.	Pb 30 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	27.7	26	26.9	26.9	26.75	28.05
2 rezultatas	26.85	26.2	25.45	27.15	26.05	27.15
3 rezultatas	27.95	25.35	26.15	27.3	26.95	27.45
Vidurkis	27.5	25.85	26.1666667	27.1166667	26.5833333	27.55
Standartins nuokrypis	0.5766281	0.44440972	0.72514366	0.20207259	0.47258156	0.45825757
Dispersija	0.3325	0.1975	0.52583333	0.04083333	0.22333333	0.21
Variacijos koeficientas	1.2090909	0.76402321	2.00955414	0.1505839	0.84012539	0.76225045
Adsorbcijos geba	8.33	13.83	12.78	9.61	11.39	8.17

4.4 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė.



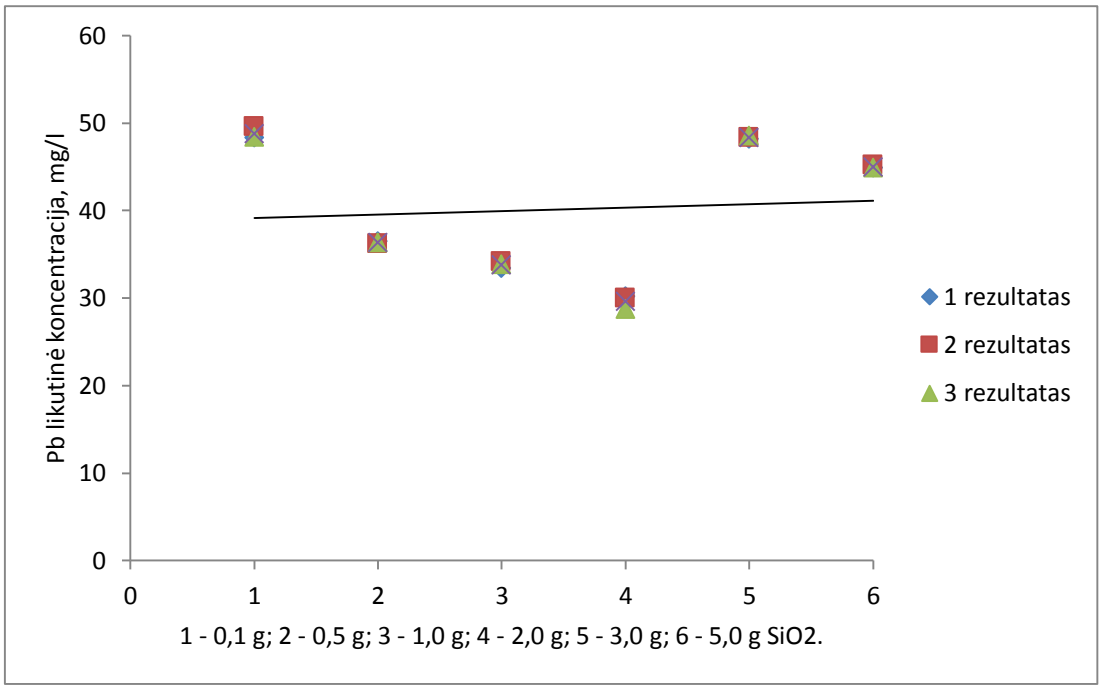
4.4 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 30 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.4 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,4242, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,1799.

4. 5 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Pb 50 mg/l SiO2 0,1 g.	Pb 50 mg/l SiO2 0,5 g.	Pb 50 mg/l SiO2 1,0 g.	Pb 50 mg/l SiO2 2,0 g.	Pb 50 mg/l SiO2 3,0 g.	Pb 50 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	48.35	36.5	33.45	30.25	48.2	44.9
2 rezultatas	49.6	36.25	34.2	30	48.4	45.2
3 rezultatas	48.45	36.4	33.9	28.75	48.55	44.95
Vidurkis	48.8	36.3833333	33.85	29.6666667	48.3833333	45.0166667
Standartins nuokrypis	0.6946222	0.12583057	0.37749172	0.80363756	0.17559423	0.16072751
Dispersija	0.4825	0.01583333	0.1425	0.64583333	0.03083333	0.02583333
Variacijos koeficientas	0.9887295	0.04351809	0.42097489	2.17696629	0.06372718	0.05738615
Adsorbcijos geba	2.4	27.23	32.3	40.67	3.23	9.97

4.5 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė.



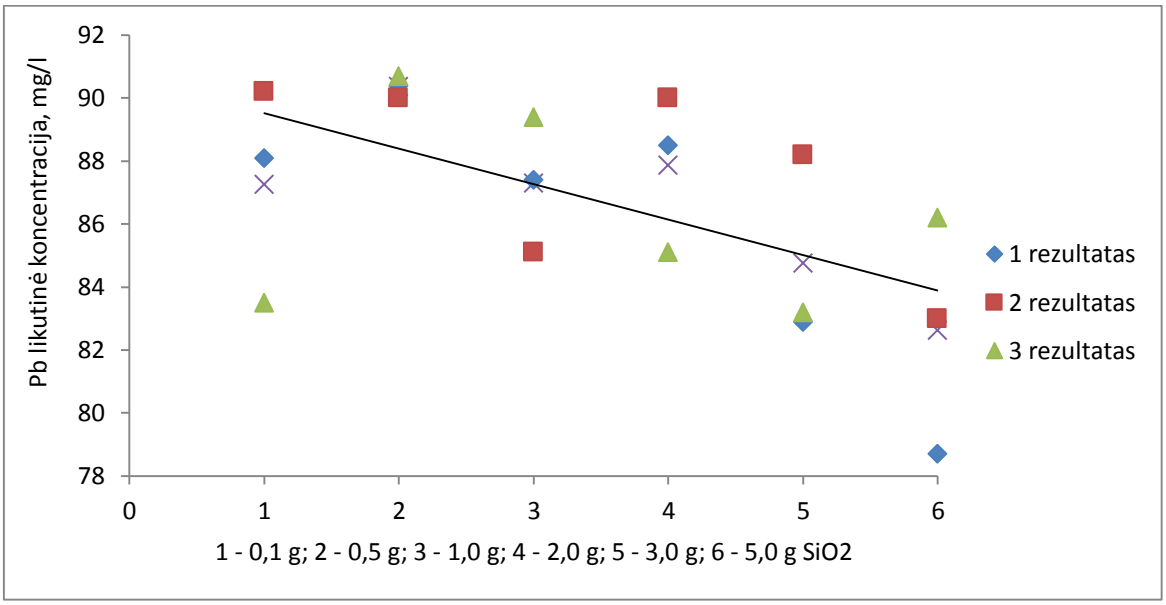
4.5 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.5 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,2472, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,0611.

4. 6 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (100 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Pb 100 mg/l SiO2 0,1 g.	Pb 100 mg/l SiO2 0,5 g.	Pb 100 mg/l SiO2 1,0 g.	Pb 100 mg/l SiO2 2,0 g.	Pb 100 mg/l SiO2 3,0 g.	Pb 100 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	88.1	90.4	87.4	88.5	82.9	78.7
2 rezultatas	90.2	90	85.1	90	88.2	83
3 rezultatas	83.5	90.7	89.4	85.1	83.2	86.2
Vidurkis	87.266667	90.3666667	87.3	87.8666667	84.7666667	82.6333333
Standartins nuokrypis	3.4268547	0.35118846	2.15174348	2.51064401	2.97713509	3.76342043
Dispersija	11.743333	0.12333333	4.63	6.30333333	8.86333333	14.1633333
Variacijos koeficientas	13.456837	0.136481	5.30355097	7.1737481	10.4561541	17.1399758
Adsorbcijos geba	12.73	9.63	12.7	12.13	15.23	17.37

4.6 lentelėje matyti, kad kai naudojamas sorbento kiekis 5,0 g., variacijos koeficientas yra > 15 %, tai reiškia, kad sklaida šiame rezultate yra didelė.



4.6 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 100 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

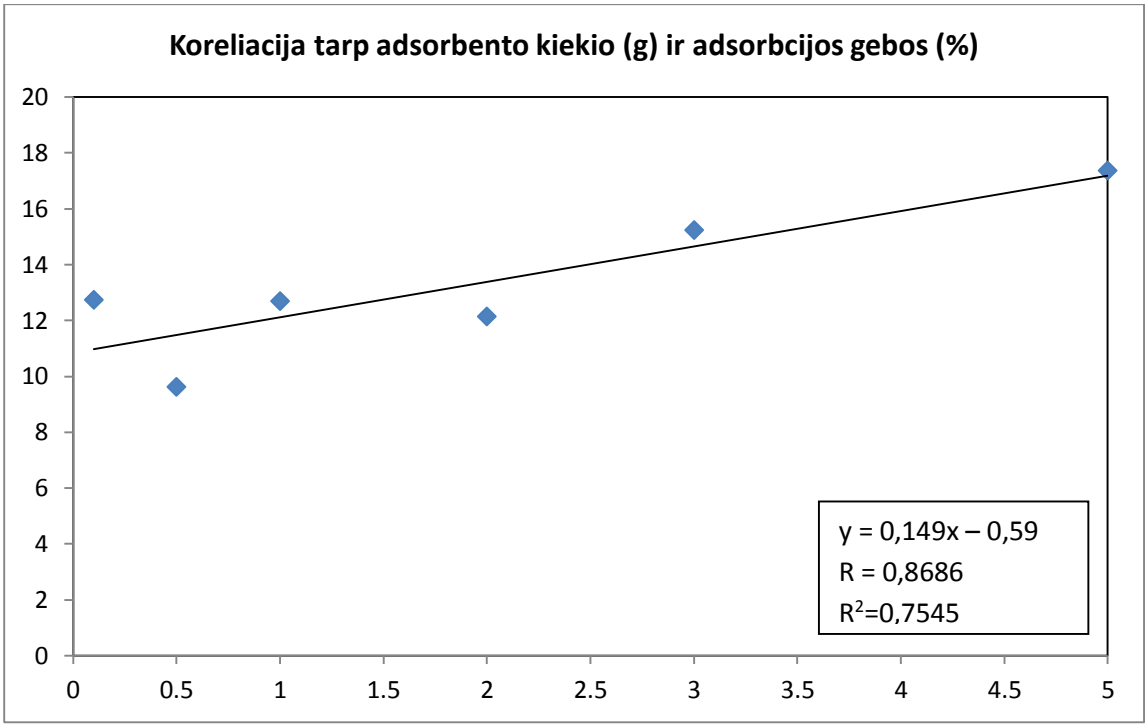
Iš 4.6 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos yra stipri tiesinė priklausomybė, kadangi koreliacijos koeficientas R=08686, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,7545.

Tyrimo rezultatų matematinis aprašymas

Kadangi apskaičiuotas koreliacijos koeficientas R> ׀0,5׀ galima parašyti šios priklausomybės empirinę išraišką:

$$y = ax + b$$

Koreliacinės analizės rezultatai



4.7 pav. Tiesinė 100 mg/l švino koreliacija tarp adsorbcijos gebos dydžio (%) ir naudojamo adsorbento kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Atlikus skaičiavimus tiesinės priklausomybės empirinė formulė:

$$y = 0,149x-0,59$$

Tarp švino koncentracijos ir naudojamo sorbento kiekio nustatyta stipri teigiama koreliacija ir tai rodo, kad x kintamieji priklauso nuo y kintamųjų ir atvirkščiai. Koreliacijos koeficiento reikšmė R – 0,8686, kai švino pradinė koncentracija 100 mg/l. (4.7 pav.) Tarp visų kitų švino koncentracijų (5, 10, 20, 30, 50 mg/l) ir skirtingų sorbentų kiekių koreliacinis Pirsono ryšys buvo silpnas.

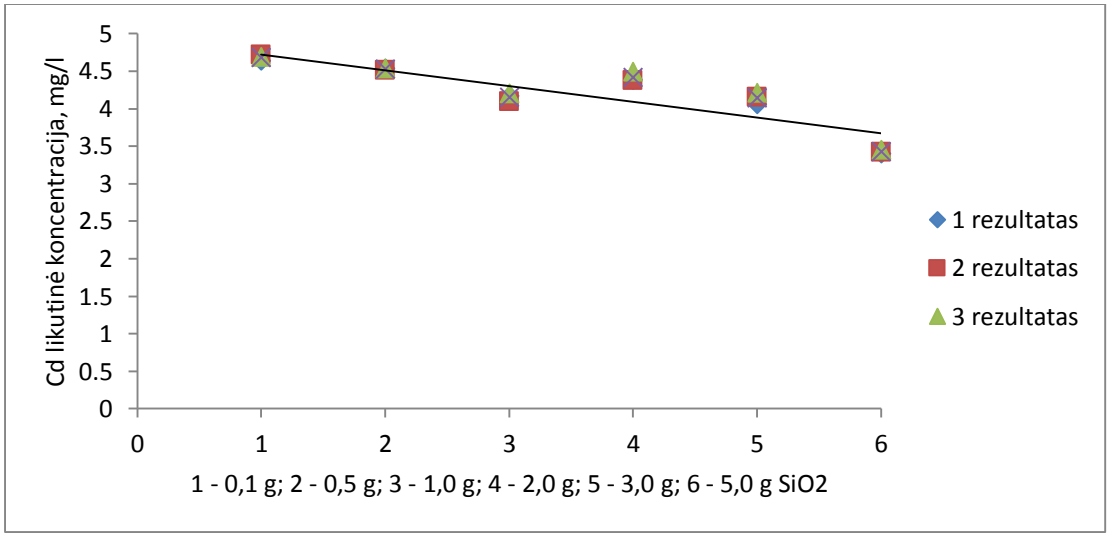
4.2. Kadmio adsorbcijos statistinė analizė užterštame vandenyje

Apskaičiuotų kadmio statistinių rodiklių apžvalga

4. 7 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (5 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cd 5 mg/l SiO2 0,1 g.	Cd 5 mg/l SiO2 0,5 g.	Cd 5 mg/l SiO2 1,0 g.	Cd 5 mg/l SiO2 2,0 g.	Cd 5 mg/l SiO2 3,0 g.	Cd 5 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	4.64	4.53	4.17	4.38	4.06	3.4
2 rezultatas	4.71	4.51	4.09	4.37	4.15	3.42
3 rezultatas	4.69	4.53	4.2	4.49	4.21	3.45
Vidurkis	4.68	4.5233333	4.1533333	4.41333333	4.14	3.4233333
Standartins nuokrypis	0.0360555	0.011547	0.0568624	0.06658328	0.0754983	0.0251661
Dispersija	0.0013	0.0001333	0.0032333	0.00443333	0.0057	0.0006333
Variacijos koeficientas	0.0277778	0.0029477	0.0778491	0.10045317	0.1376812	0.0185005
Adsorbcijos geba	6.40	9.53	16.93	11.73	17.20	31.53

4.7 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



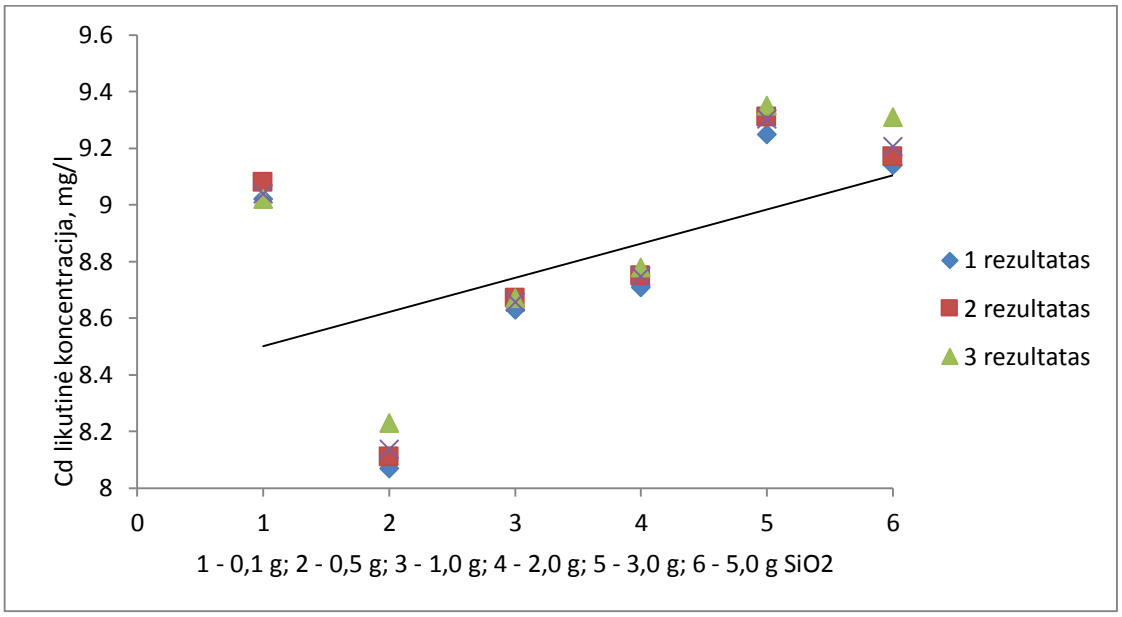
4.8 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 5 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.8 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos yra stipri tiesinė priklausomybė, kadangi koreliacijos koeficientas R=0,9157, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,8385.

4. 8 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cd 10 mg/l SiO2 0,1 g.	Cd 10 mg/l SiO2 0,5 g.	Cd 10 mg/l SiO2 1,0 g.	Cd 10 mg/l SiO2 2,0 g.	Cd 10 mg/l SiO2 3,0 g.	Cd 10 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	9.02	8.07	8.63	8.71	9.25	9.14
2 rezultatas	9.08	8.11	8.67	8.75	9.31	9.17
3 rezultatas	9.02	8.23	8.67	8.78	9.35	9.31
Vidurkis	9.04	8.1366667	8.6566667	8.74666667	9.3033333	9.2066667
Standartins nuokrypis	0.034641	0.0832666	0.023094	0.03511885	0.0503322	0.0907377
Dispersija	0.0012	0.0069333	0.0005333	0.00123333	0.0025333	0.0082333
Variacijos koeficientas	0.0132743	0.085211	0.006161	0.01410061	0.0272304	0.089428
Adsorbcijos geba	9.60	18.63	13.43	12.53	6.97	7.93

4.8 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



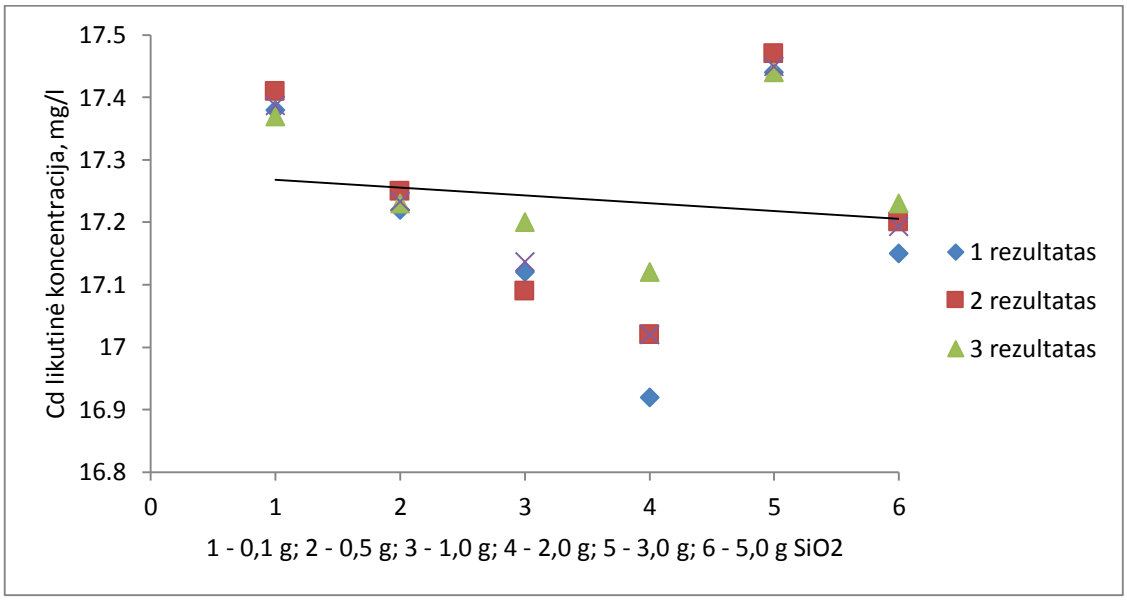
4.9 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.9 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos yra vidutinio stiprumo tiesinė priklausomybė, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,6145, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,3776.

4. 9 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cd 20 mg/l SiO2 0,1 g.	Cd 20 mg/l SiO2 0,5 g.	Cd 20 mg/l SiO2 1,0 g.	Cd 20 mg/l SiO2 2,0 g.	Cd 20 mg/l SiO2 3,0 g.	Cd 20 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	17.38	17.22	17.12	16.92	17.44	17.15
2 rezultatas	17.41	17.25	17.09	17.02	17.47	17.2
3 rezultatas	17.37	17.23	17.2	17.12	17.44	17.23
Vidurkis	17.386667	17.233333	17.136667	17.02	17.45	17.193333
Standartins nuokrypis	0.0208167	0.0152753	0.0568624	0.1	0.0173205	0.0404145
Dispersija	0.0004333	0.0002333	0.0032333	0.01	0.0003	0.0016333
Variacijos koeficientas	0.0024923	0.001354	0.0188679	0.05875441	0.0017192	0.0094998
Adsorbcijo geba	13.07	13.83	14.32	14.90	12.75	14.03

4.9 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



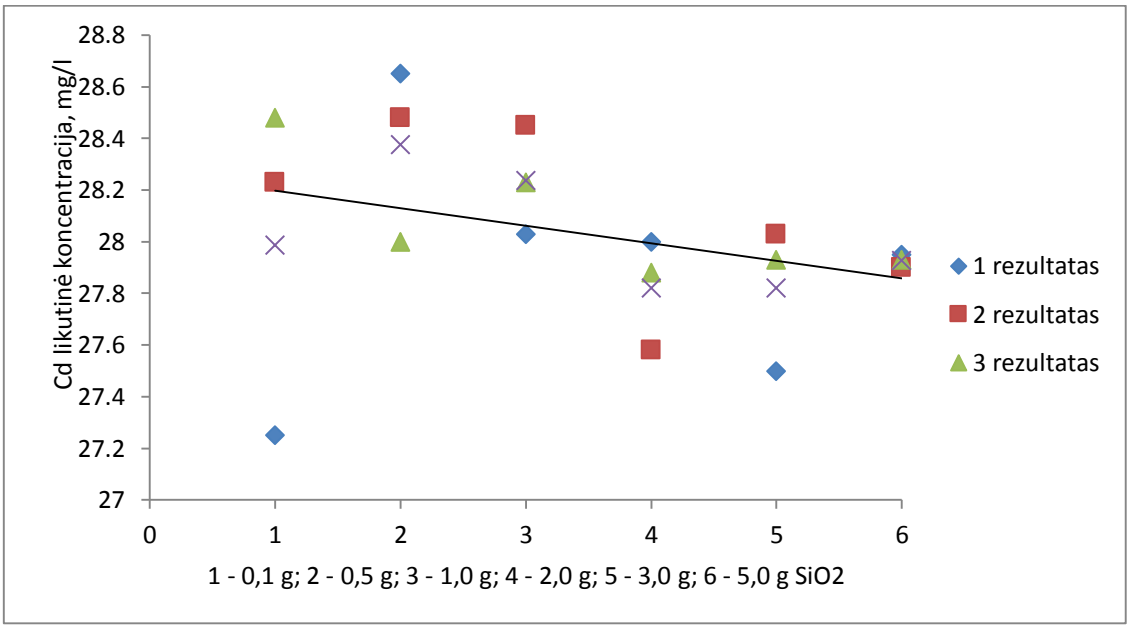
4. 10 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.10 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=0,0642, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,0041.

4. 10 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (30 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cd 30 mg/l SiO2 0,1 g.	Cd 30 mg/l SiO2 0,5 g.	Cd 30 mg/l SiO2 1,0 g.	Cd 30 mg/l SiO2 2,0 g.	Cd 30 mg/l SiO2 3,0 g.	Cd 30 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	27.25	28.65	28.03	28	27.5	27.95
2 rezultatas	28.23	28.48	28.45	27.58	28.03	27.9
3 rezultatas	28.48	28	28.23	27.88	27.93	27.93
Vidurkis	27.986667	28.376667	28.236667	27.82	27.82	27.926667
Standartins nuokrypis	0.6501026	0.3370954	0.2100794	0.21633308	0.2816026	0.0251661
Dispersija	0.4226333	0.1136333	0.0441333	0.0468	0.0793	0.0006333
Variacijos koeficientas	1.5101239	0.4004464	0.156298	0.1682243	0.2850467	0.0022678
Adsorbcijos geba	6.71	5.41	5.88	7.27	7.27	6.91

4.10 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



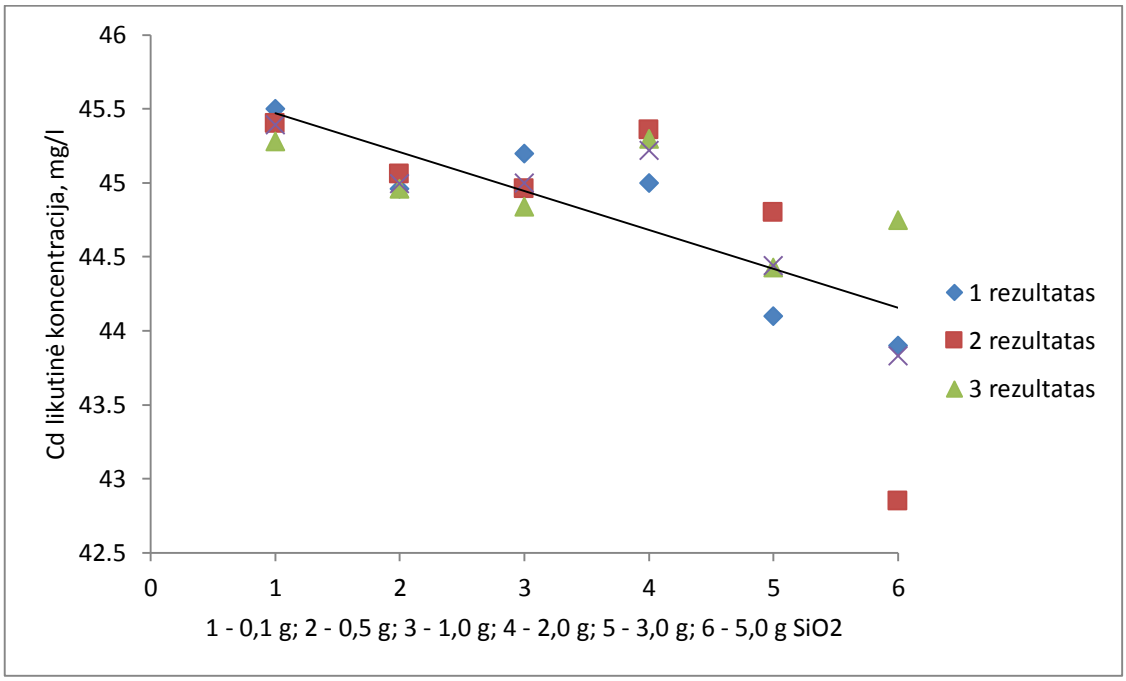
4.11 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 30 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.11 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos yra vidutinio stiprumo tiesinė priklausomybė, kadangi koreliacijos koeficientas R=0,5527, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,3055.

4. 11 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cd 50 mg/l SiO2 0,1 g.	Cd 50 mg/l SiO2 0,5 g.	Cd 50 mg/l SiO2 1,0 g.	Cd 50 mg/l SiO2 2,0 g.	Cd 50 mg/l SiO2 3,0 g.	Cd 50 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	45.5	44.96	45.2	45	44.1	43.9
2 rezultatas	45.4	45.06	44.96	45.36	44.8	42.85
3 rezultatas	45.28	44.96	44.84	45.3	44.43	44.75
Vidurkis	45.393333	44.993333	45	45.22	44.443333	43.833333
Standartins nuokrypis	0.1101514	0.057735	0.183303	0.19287302	0.3501904	0.9517528
Dispersija	0.0121333	0.0033333	0.0336	0.0372	0.1226333	0.9058333
Variacijos koeficientas	0.0267293	0.0074085	0.0746667	0.08226448	0.2759319	2.0665399
Adsorbcijos geba	9.21	10.01	10	9.56	11.11	12.33

4.11 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



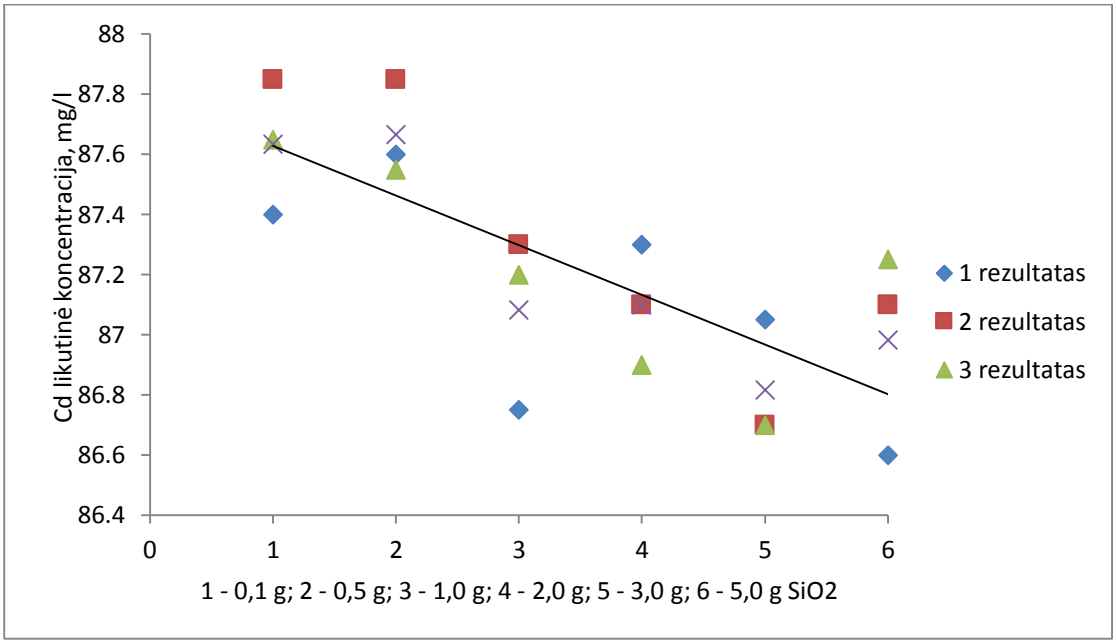
4.12 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.12 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos yra stipri tiesinė priklausomybė, kadangi koreliacijos koeficientas R=0,9195, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,8455.

4. 12 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (100 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cd 100 mg/l SiO2 0,1 g.	Cd 100 mg/l SiO2 0,5 g.	Cd 100 mg/l SiO2 1,0 g.	Cd 100 mg/l SiO2 2,0 g.	Cd 100 mg/l SiO2 3,0 g.	Cd 100 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	87.4	87.6	86.75	87.3	87.05	86.6
2 rezultatas	87.85	87.85	87.3	87.1	86.7	87.1
3 rezultatas	87.65	87.55	87.2	86.9	86.7	87.25
Vidurkis	87.633333	87.666667	87.083333	87.1	86.816667	86.983333
Standartins nuokrypis	0.2254625	0.1607275	0.2929733	0.2	0.2020726	0.340343
Dispersija	0.0508333	0.0258333	0.0858333	0.04	0.0408333	0.1158333
Variacijos koeficientas	0.0580068	0.0294677	0.0985646	0.04592423	0.047034	0.1331673
Adsorbcijos geba	12.37	12.33	12.92	12.9	13.18	13.02

4.12 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



4.13 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 100 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

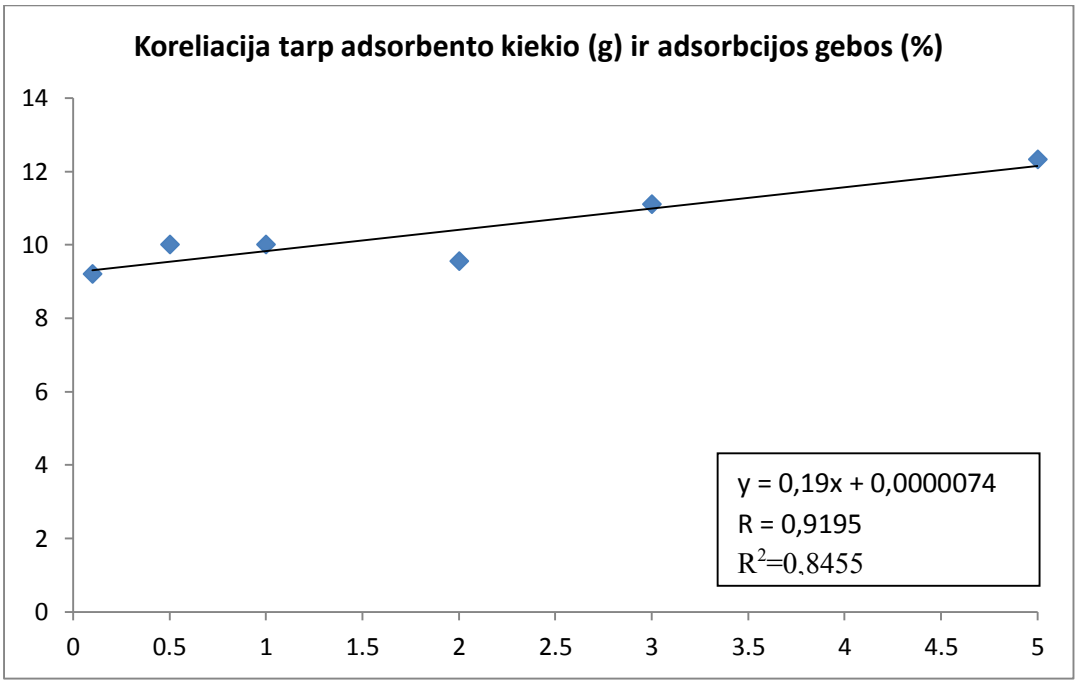
Iš 4.13 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos yra stipri tiesinė priklausomybė, kadangi koreliacijos koeficientas R=0,7531, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,5672.

Tyrimo rezultatų matematinis aprašymas

Kadangi apskaičiuotas koreliacijos koeficientas R> ׀0,5׀ galima parašyti šios priklausomybės empirinę išraišką:

$$y = ax + b$$

Koreliacinės analizės rezultatai



4.14 pav. Tiesinė 50 mg/l kadmio koreliacija tarp adsorbcijos gebos dydžio (%) ir naudojamo adsorbento kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Atlikus skaičiavimus tiesinės priklausomybės empirinė formulė:

$$y = 0,19x+0,0000074$$

Tarp kadmio koncentracijų (5, 50, 100 mg/l) ir naudojamo sorbento kiekio nustatytos stiprios teigiamos koreliacijos ir tai rodo, kad x kintamieji priklauso nuo y kintamųjų ir atvirkščiai. Koreliacijos koeficiento reikšmės R – 0,9157, kai kadmio pradinė koncentracija 5 mg/l., R – 0,9195, kai kadmio pradinė koncentracija 50 mg/l. (4.14 pav.) , R – 0,7531, kai kadmio pradinė koncentracija 100 mg/l. Tarp kitų kadmio koncentracijų (10, 20, 30 mg/l) ir skirtingų sorbentų kiekių koreliacinis Pirsono ryšys buvo silpnas.

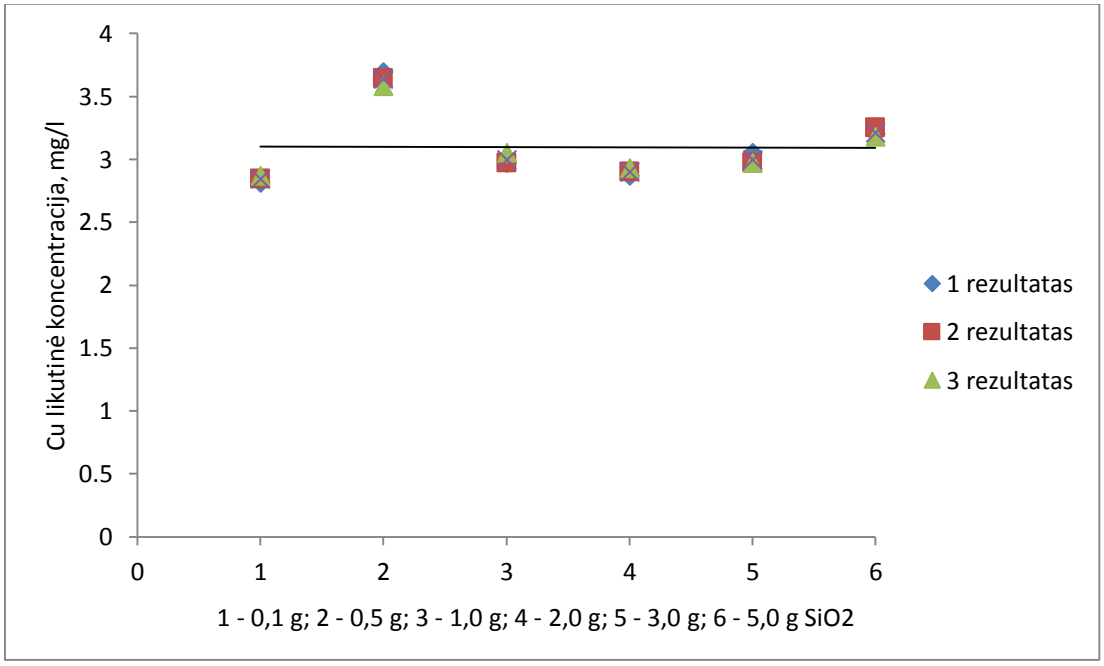
4.3. Vario adsorbcijos statistinė analizė užterštame vandenyje

Apskaičiuotų vario statistinių rodiklių apžvalga

4. 13 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (5 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cu 5 mg/l SiO2 0,1 g.	Cu 5 mg/l SiO2 0,5 g.	Cu 5 mg/l SiO2 1,0 g.	Cu 5 mg/l SiO2 2,0 g.	Cu 5 mg/l SiO2 3,0 g.	Cu 5 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	2.81	3.69	2.97	2.87	3.05	3.2
2 rezultatas	2.84	3.64	2.97	2.9	2.97	3.25
3 rezultatas	2.87	3.58	3.05	2.93	2.97	3.18
Vidurkis	2.84	3.64	3.00	2.90	3.00	3.21
Standartins nuokrypis	0.03	0.055076	0.046188	0.03	0.046188	0.036056
Dispersija	0.0009	0.003033	0.002133	0.0009	0.002133	0.0013
Variacijos koeficientas	0.03169	0.08341	0.07119	0.031034	0.07119	0.040498
Adsorbcijos geba	43.20	27.20	40.00	42.00	40.00	35.73

4.13 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



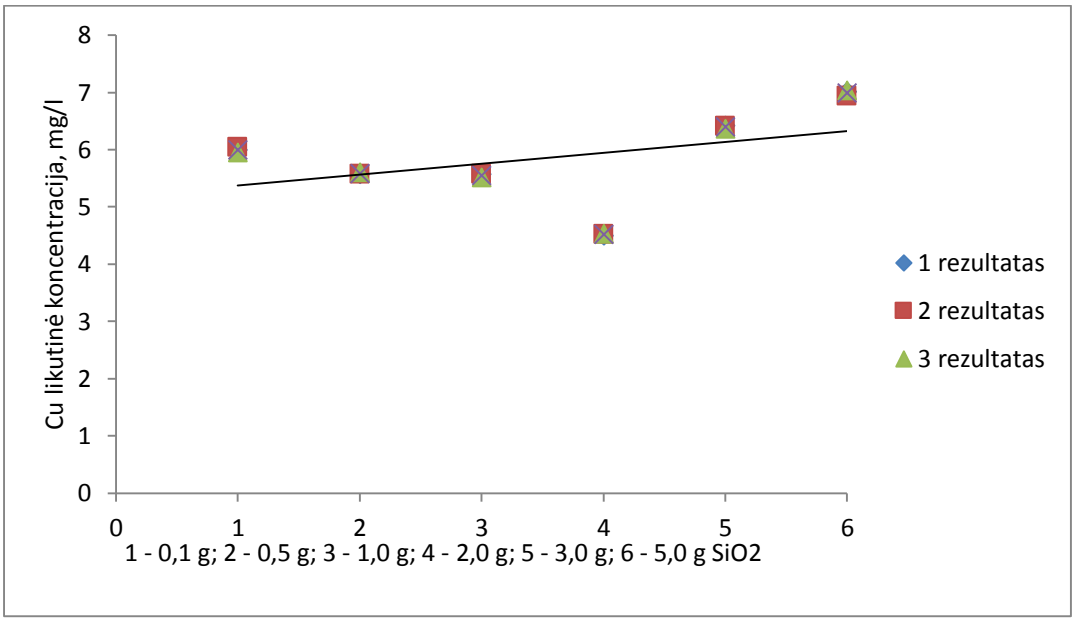
4.15 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 5 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.15 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,0089, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,0001.

4. 14 lentelė. Statistiniai rodikliai, kaivario koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cu 10 mg/l SiO2 0,1 g.	Cu 10 mg/l SiO2 0,5 g.	Cu 10 mg/l SiO2 1,0 g.	Cu 10 mg/l SiO2 2,0 g.	Cu 10 mg/l SiO2 3,0 g.	Cu 10 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	6	5.57	5.58	4.5	6.43	7.02
2 rezultatas	6.04	5.58	5.57	4.52	6.41	6.94
3 rezultatas	5.96	5.61	5.52	4.54	6.37	7.04
Vidurkis	6.00	5.59	5.56	4.52	6.40	7.00
Standartins nuokrypis	0.04	0.020817	0.032146	0.02	0.030551	0.052915
Dispersija	0.0016	0.000433	0.001033	0.0004	0.000933	0.0028
Variacijos koeficientas	0.026667	0.007757	0.018596	0.00885	0.014576	0.04
Adsorbcijos geba	40.00	44.13	44.43	54.83	36.00	30.00

4.14 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



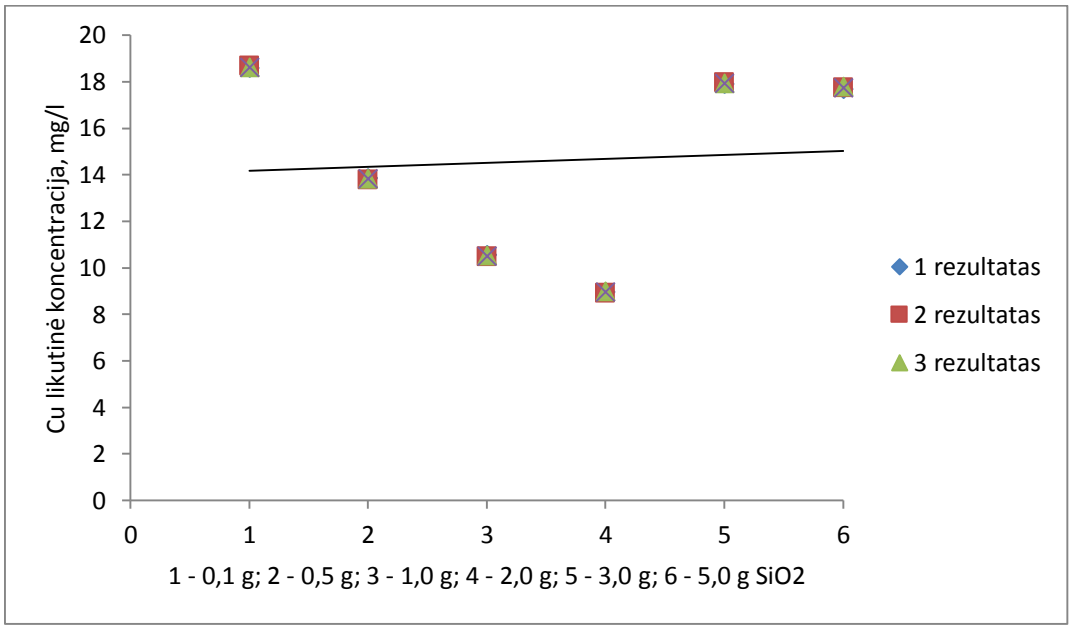
4.16 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.16 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,5668, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,3213.

4. 15 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cu 20 mg/l SiO2 0,1 g.	Cu 20 mg/l SiO2 0,5 g.	Cu 20 mg/l SiO2 1,0 g.	Cu 20 mg/l SiO2 2,0 g.	Cu 20 mg/l SiO2 3,0 g.	Cu 20 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	18.6	13.86	10.56	8.98	17.9	17.7
2 rezultatas	18.68	13.8	10.49	8.93	17.96	17.75
3 rezultatas	18.64	13.84	10.53	8.99	17.93	17.8
Vidurkis	18.64	13.83	10.53	8.97	17.93	17.75
Standartins nuokrypis	0.04	0.030551	0.035119	0.032146	0.03	0.05
Dispersija	0.0016	0.000933	0.001233	0.001033	0.0009	0.0025
Variacijos koeficientas	0.008584	0.006747	0.011716	0.011524	0.00502	0.014085
Adsorbcijo geba	6.80	30.85	47.33	55.15	10.37	11.25

4.15 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



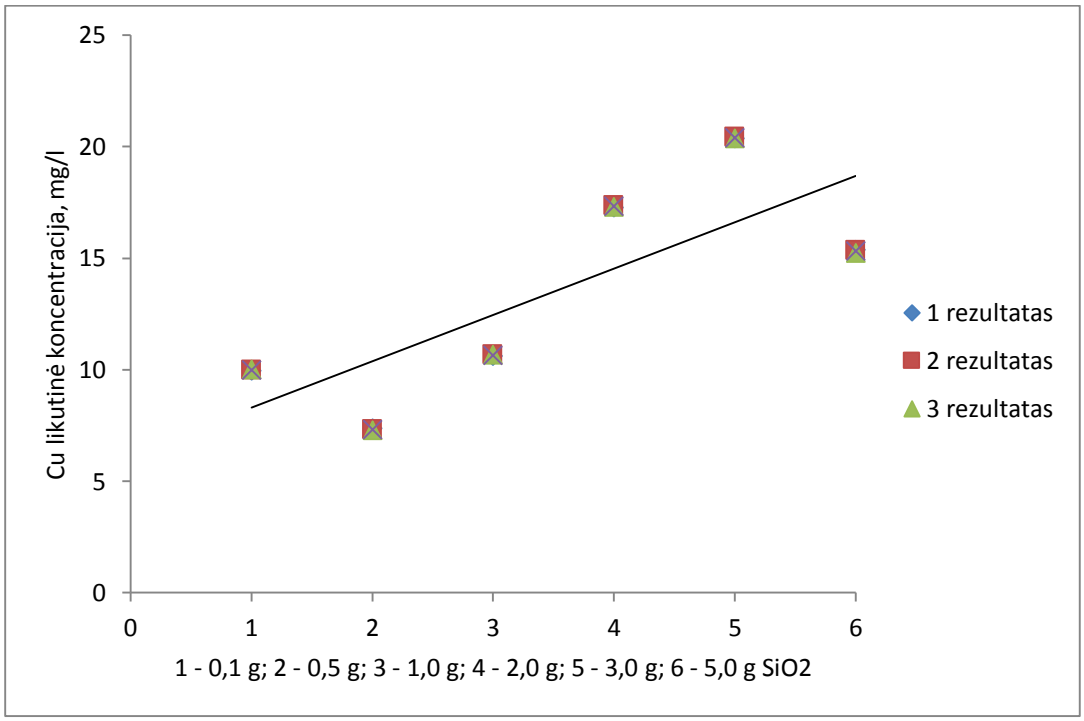
4. 17 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.17 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,2711, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,0735.

4. 16 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (30 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cu 30 mg/l SiO2 0,1 g.	Cu 30 mg/l SiO2 0,5 g.	Cu 30 mg/l SiO2 1,0 g.	Cu 30 mg/l SiO2 2,0 g.	Cu 30 mg/l SiO2 3,0 g.	Cu 30 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	9.98	7.38	10.62	17.29	20.38	15.39
2 rezultatas	10	7.32	10.69	17.38	20.45	15.36
3 rezultatas	10.02	7.3	10.69	17.32	20.38	15.25
Vidurkis	10.00	7.33	10.67	17.33	20.40	15.33
Standartins nuokrypis	0.02	0.041633	0.040415	0.045826	0.040415	0.073711
Dispersija	0.0004	0.001733	0.001633	0.0021	0.001633	0.005433
Variacijos koeficientas	0.004	0.023636	0.015313	0.012118	0.008005	0.035435
Adsorbcijos geba	66.67	75.56	64.44	42.22	32	48.89

4.16 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



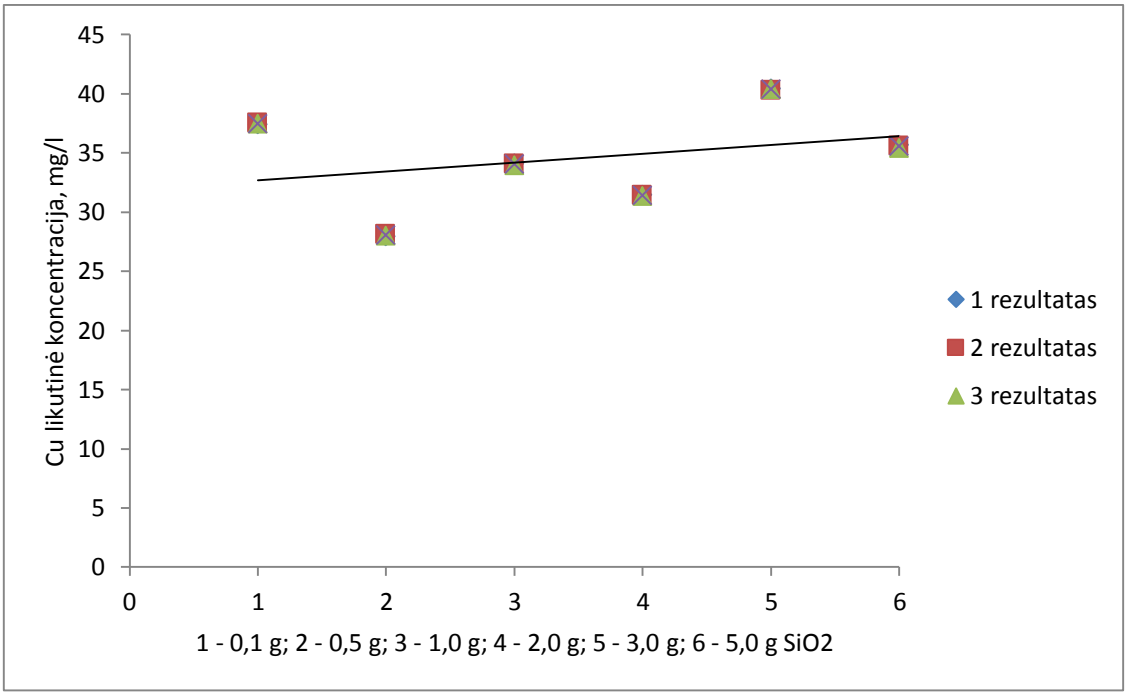
4.18 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 30 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.18 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,6816, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,4646.

4. 17 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cu 50 mg/l SiO2 0,1 g.	Cu 50 mg/l SiO2 0,5 g.	Cu 50 mg/l SiO2 1,0 g.	Cu 50 mg/l SiO2 2,0 g.	Cu 50 mg/l SiO2 3,0 g.	Cu 50 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	37.47	28	34.14	31.49	40.49	35.72
2 rezultatas	37.56	28.16	34.08	31.44	40.29	35.59
3 rezultatas	37.52	28.06	34	31.38	40.39	35.46
Vidurkis	37.52	28.07	34.07	31.44	40.39	35.59
Standartins nuokrypis	0.045092	0.080829	0.070238	0.055076	0.1	0.13
Dispersija	0.002033	0.006533	0.004933	0.003033	0.01	0.0169
Variacijos koeficientas	0.00542	0.023272	0.014479	0.009649	0.024759	0.047485
Adsorbcijos geba	24.96	43.87	31.87	37.12	19.21	28.83

4.17 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



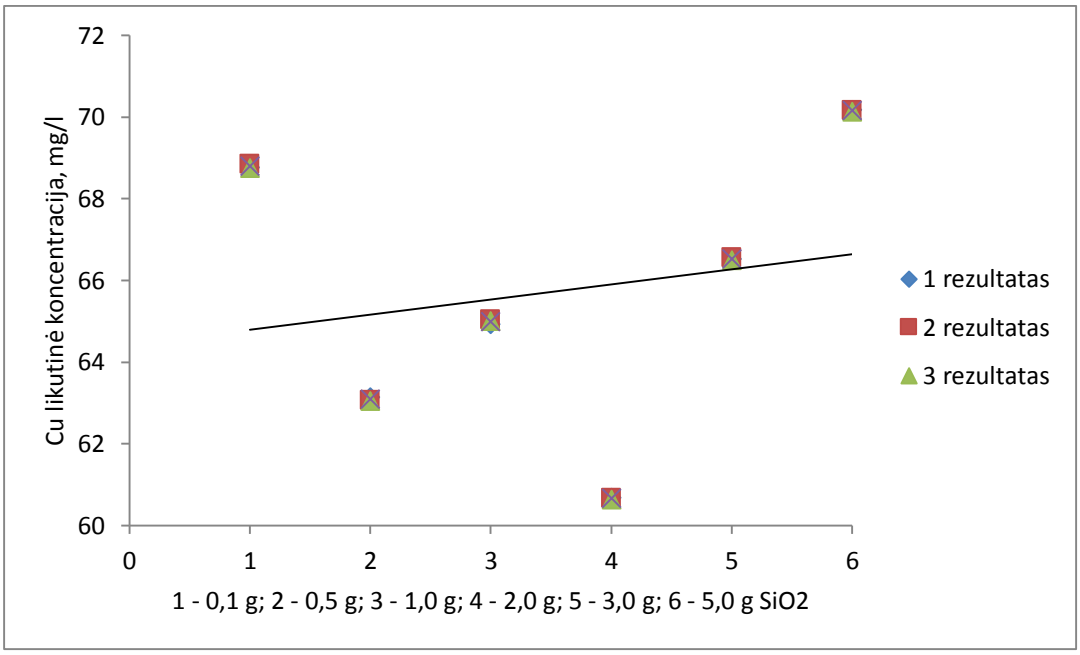
4.19 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.19 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,3359, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,1128.

4. 18 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (100 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cu 100 mg/l SiO2 0,1 g.	Cu 100 mg/l SiO2 0,5 g.	Cu 100 mg/l SiO2 1,0 g.	Cu 100 mg/l SiO2 2,0 g.	Cu 100 mg/l SiO2 3,0 g.	Cu 100 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	68.78	63.15	64.94	60.69	66.53	70.19
2 rezultatas	68.86	63.08	65.04	60.67	66.56	70.17
3 rezultatas	68.76	63.06	65.02	60.65	66.5	70.14
Vidurkis	68.80	63.10	65.00	60.67	66.53	70.17
Standartins nuokrypis	0.052915	0.047258	0.052915	0.02	0.03	0.025166
Dispersija	0.0028	0.002233	0.0028	0.0004	0.0009	0.000633
Variacijos koeficientas	0.00407	0.00354	0.004308	0.000659	0.001353	0.000903
Adsorbcijos geba	31.2	36.9	35	39.33	33.47	29.83

4.18 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



4.20 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 100 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.20 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,3984, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,1586.

Tarp vario skirtingų koncentracijų (5, 10, 20, 30, 50, 100 mg/l) ir naudojamų skirtingų sorbento kiekių (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g.) nustatytas Pirsono koreliacinis ryšys visur buvo silpnas.

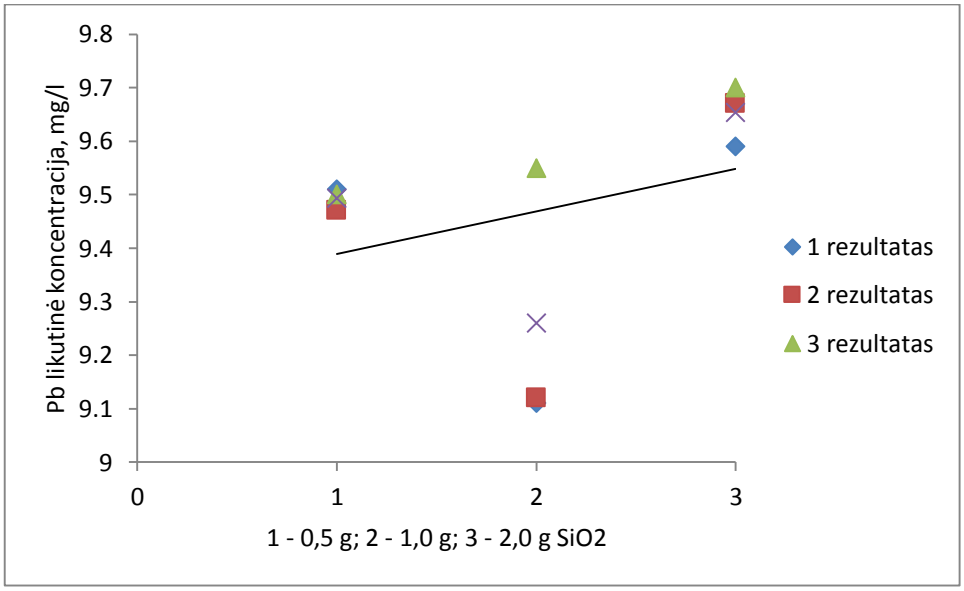
4.4. Švino adsorbcijos statistinė analizė užterštose nuotekose

Apskaičiuotų švino statistinių rodiklių apžvalga

4. 19 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Pb 10 mg/l SiO2 0,5 g.	Pb 10 mg/l SiO2 1,0 g.	Pb 10 mg/l SiO2 2,0 g.
1 rezultatas	9.51	9.11	9.59
2 rezultatas	9.47	9.12	9.67
3 rezultatas	9.5	9.55	9.7
Vidurkis	9.49	9.26	9.65
Standartins nuokrypis	0.020817	0.251197	0.056862
Dispersija	0.000433	0.0631	0.003233
Variacijos koeficientas	0.004565	0.681425	0.033494
Adsorbcijos geba	5.07	7.40	3.47

4.19 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



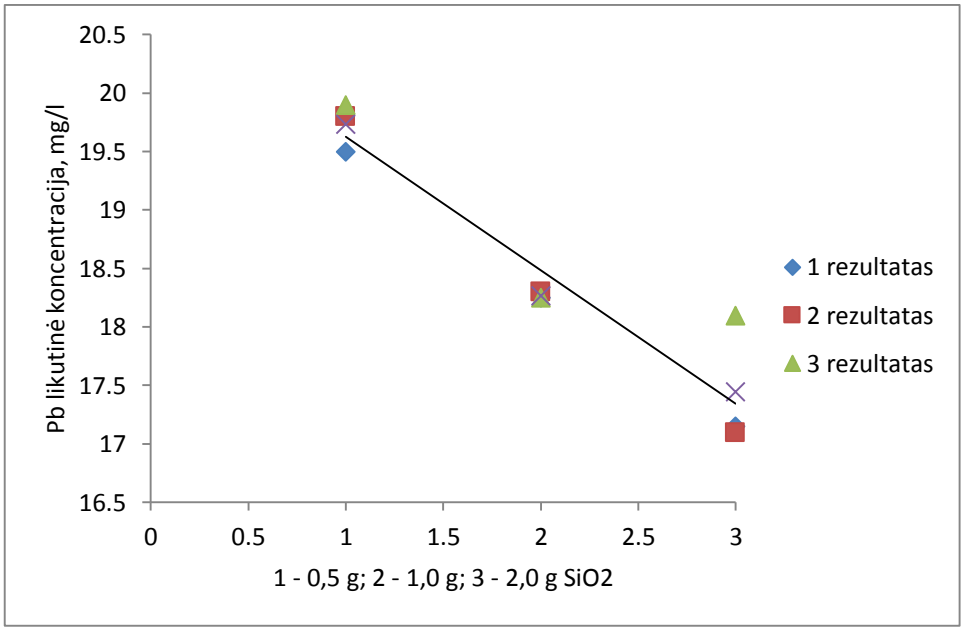
4.21 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.21 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,6159, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,3793.

4. 20 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Pb 20 mg/l SiO2 0,5 g.	Pb 20 mg/l SiO2 1,0 g.	Pb 20 mg/l SiO2 2,0 g.
1 rezultatas	19.5	18.25	17.15
2 rezultatas	19.8	18.3	17.1
3 rezultatas	19.9	18.25	18.1
Vidurkis	19.73	18.27	17.45
Standartins nuokrypis	0.208167	0.028868	0.563471
Dispersija	0.043333	0.000833	0.3175
Variacijos koeficientas	0.219595	0.004562	1.819484
Adsorbcijo geba	1.33	8.67	12.75

4.20 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



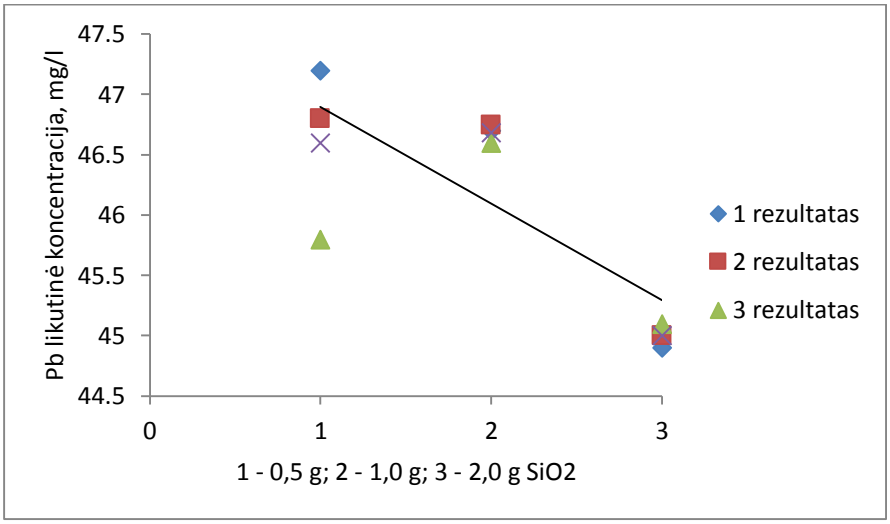
4. 22 pav. Gautų likutinių švino koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė švino koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.22 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos yra stipri tiesinė priklausomybė, kadangi koreliacijos koeficientas R=0,9627, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,9268.

4. 21 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai švino koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Pb 50 mg/l SiO2 0,5 g.	Pb 50 mg/l SiO2 1,0 g.	Pb 50 mg/l SiO2 2,0 g.
1 rezultatas	47.2	46.7	44.9
2 rezultatas	46.8	46.75	45
3 rezultatas	45.8	46.6	45.1
Vidurkis	46.60	46.68	45.00
Standartins nuokrypis	0.72111	0.076376	0.1
Dispersija	0.52	0.005833	0.01
Variacijos koeficientas	1.11588	0.012496	0.022222
Adsorbcijos geba	6.8	6.63	10

4.21 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



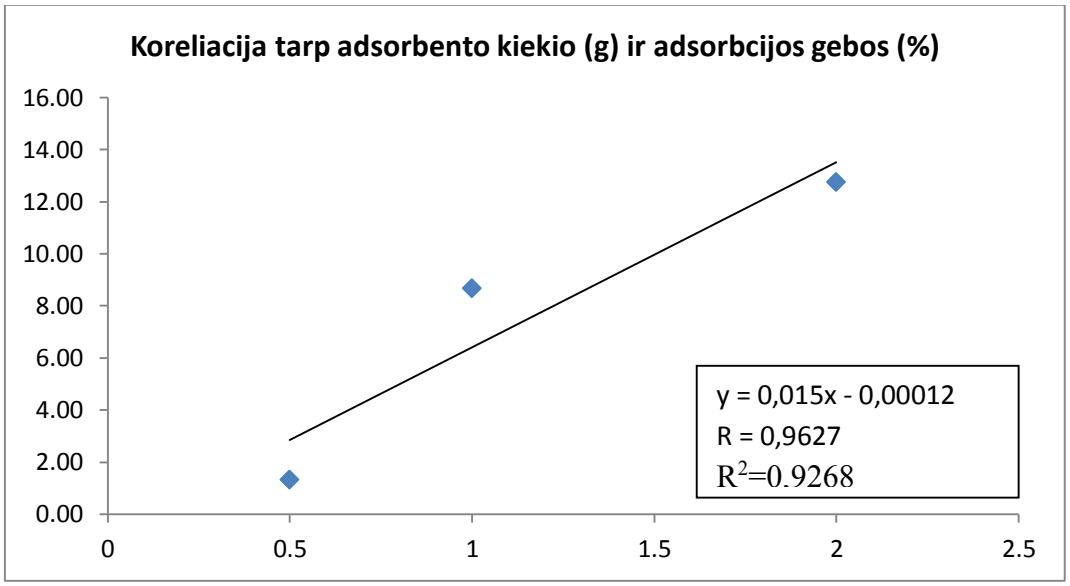
4.23 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.23 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos yra stipri tiesinė priklausomybė, kadangi koreliacijos koeficientas R=0,9520, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,9063.

Tyrimo rezultatų matematinis aprašymas

Kadangi apskaičiuotas koreliacijos koeficientas R> |0,5| galima parašyti šios priklausomybės empirinę išraišką:

$$y = ax + b$$



4.24 pav. Tiesinė 20 mg/l švino koreliacija tarp adsorbcijos gebos dydžio (%) ir naudojamo adsorbento kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Atlikus skaičiavimus tiesinės priklausomybės empirinė formulė:

$$y = 0,15x-0,00012$$

Tarp švino koncentracijų (20, 50 mg/l) ir naudojamo sorbento kiekio nustatytos stiprios teigiamos koreliacijos ir tai rodo, kad x kintamieji priklauso nuo y kintamųjų ir atvirkščiai. Koreliacijos koeficiento reikšmės R – 0,9627, kai švino pradinė koncentracija 20 mg/l. (4.24 pav.), R – 0,9520, kai švino pradinė koncentracija 50 mg/l. Kai buvo naudojama 10 mg/l švino koncentracija ir skirtingi sorbentų kiekiai, nustatytas koreliacinis Pirsono ryšys buvo silpna

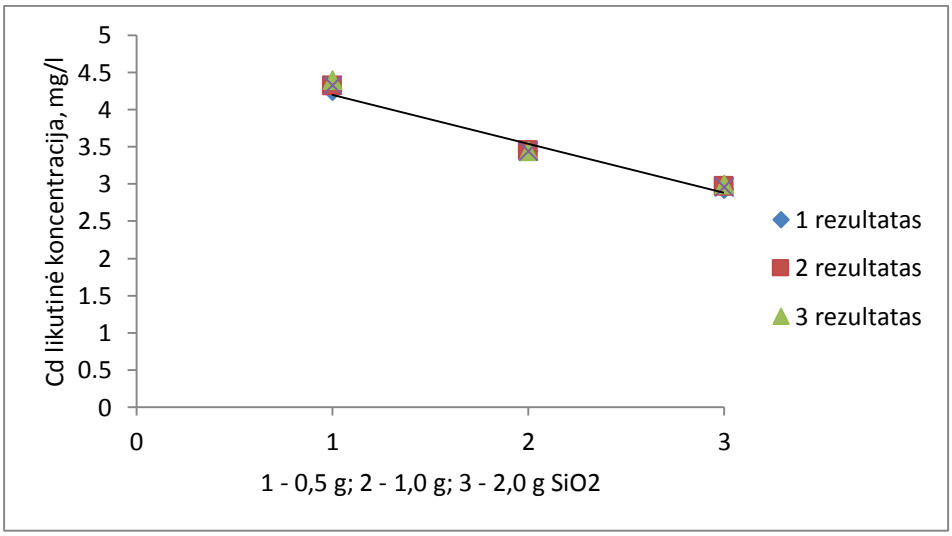
4.5. Kadmio adsorbcijos statistinė analizė užterštose nuotekose

Apskaičiuotų kadmio statistinių rodiklių apžvalga

4. 22 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cd 10 mg/l SiO2 0,5 g.	Cd 10 mg/l SiO2 1,0 g.	Cd 10 mg/l SiO2 2,0 g.
1 rezultatas	4.25	3.44	2.93
2 rezultatas	4.32	3.45	2.97
3 rezultatas	4.4	3.44	2.99
Vidurkis	4.32	3.44	2.96
Standartins nuokrypis	0.075056	0.005774	0.030551
Dispersija	0.005633	3.33E-05	0.000933
Variacijos koeficientas	0.130301	0.000968	0.031496
Adsorbcijos geba	56.77	65.57	70.37

4.22 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



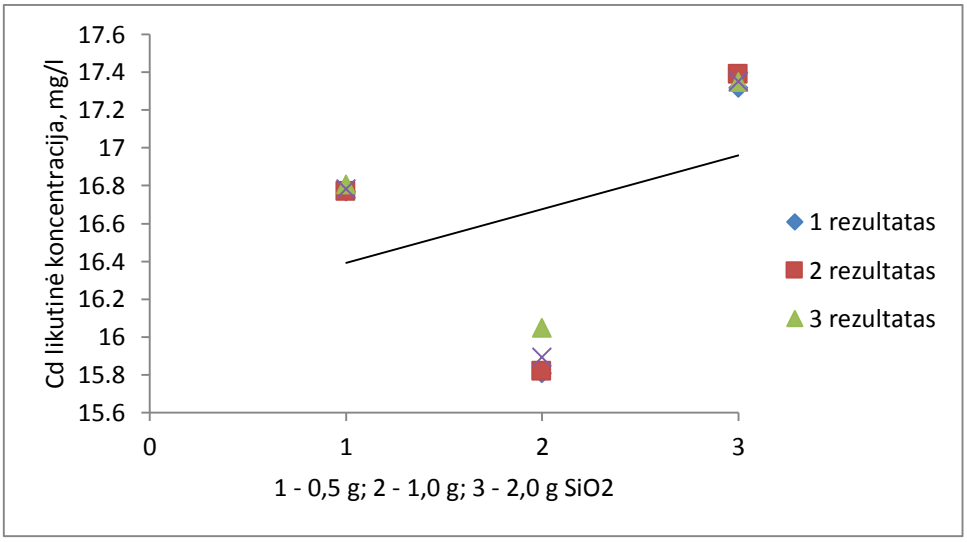
4.25 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.25 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos yra stipri tiesinė priklausomybė, kadangi koreliacijos koeficientas R=0,9617, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,9249.

4. 23 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cd 20 mg/l SiO2 0,5 g.	Cd 20 mg/l SiO2 1,0 g.	Cd 20 mg/l SiO2 2,0 g.
1 rezultatas	16.77	15.81	17.32
2 rezultatas	16.77	15.82	17.39
3 rezultatas	16.81	16.05	17.35
Vidurkis	16.78	15.89	17.35
Standartins nuokrypis	0.023094	0.135769	0.035119
Dispersija	0.000533	0.018433	0.001233
Variacijos koeficientas	0.003178	0.115982	0.007107
Adsorbcijo geba	16.08	20.53	13.23

4.23 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



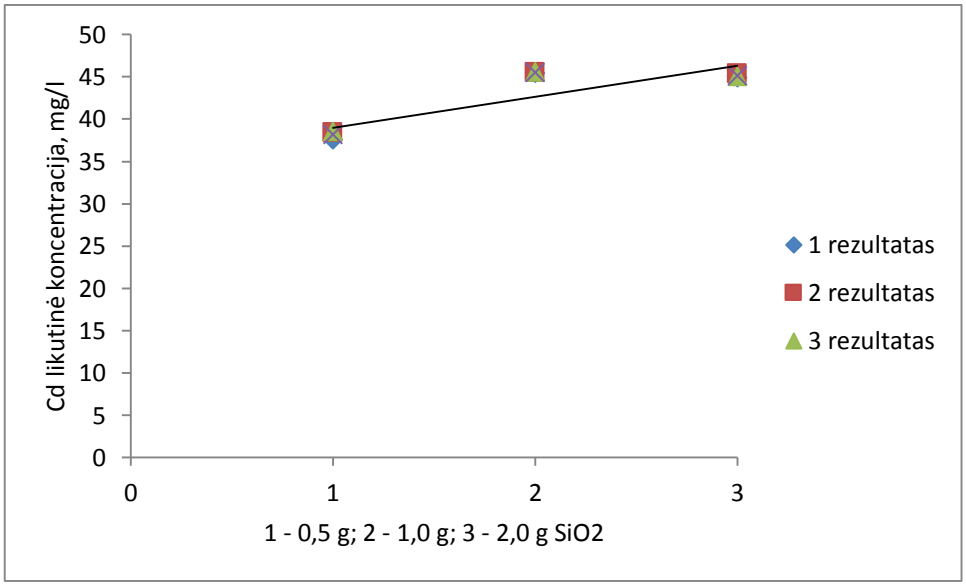
4. 26 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.26 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,5992, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,3590.

4. 24 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cd 50 mg/l SiO2 0,5 g.	Cd 50 mg/l SiO2 1,0 g.	Cd 50 mg/l SiO2 2,0 g.
1 rezultatas	37.58	45.48	44.94
2 rezultatas	38.42	45.52	45.4
3 rezultatas	38.58	45.62	45.12
Vidurkis	38.19	45.54	45.15
Standartins nuokrypis	0.537153	0.072111	0.231805
Dispersija	0.288533	0.0052	0.053733
Variacijos koeficientas	0.755455	0.011419	0.119002
Adsorbcijos geba	23.61	8.92	9.69

4.24 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



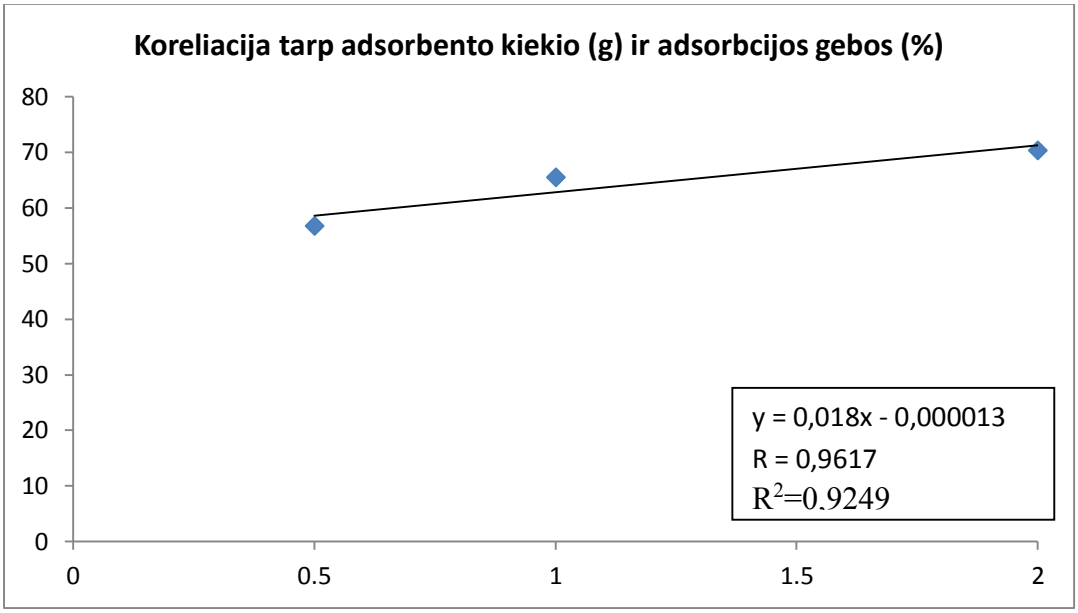
4.27 pav. Gautų likutinių kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė kadmio koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.27 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,8206, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,6734.

Tyrimo rezultatų matematinis aprašymas

Kadangi apskaičiuotas koreliacijos koeficientas R> |0,5| galima parašyti šios priklausomybės empirinę išraišką:

$$y = ax + b$$



4.28 pav. Tiesinė 10 mg/l kadmio koreliacija tarp adsorbcijos gebos dydžio (%) ir naudojamo adsorbento kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Atlikus skaičiavimus tiesinės priklausomybės empirinė formulė:

$$y = 0,18x-0,000013$$

Kai kadmio koncentracija 10 mg/l ir naudojami skirtingi sorbento kiekiai, nustatyta stipri teigiama koreliacija ir tai rodo, kad x kintamieji priklauso nuo y kintamųjų ir atvirkščiai. Koreliacijos koeficiento reikšmės R – 0,9617, kai kadmio pradinė koncentracija 10 mg/l. (4.28 pav.). Tarp kitų kadmio koncentracijų (20, 50 mg/l) ir skirtingų sorbentų kiekių koreliacinis Pirsono ryšys buvo silpnas.

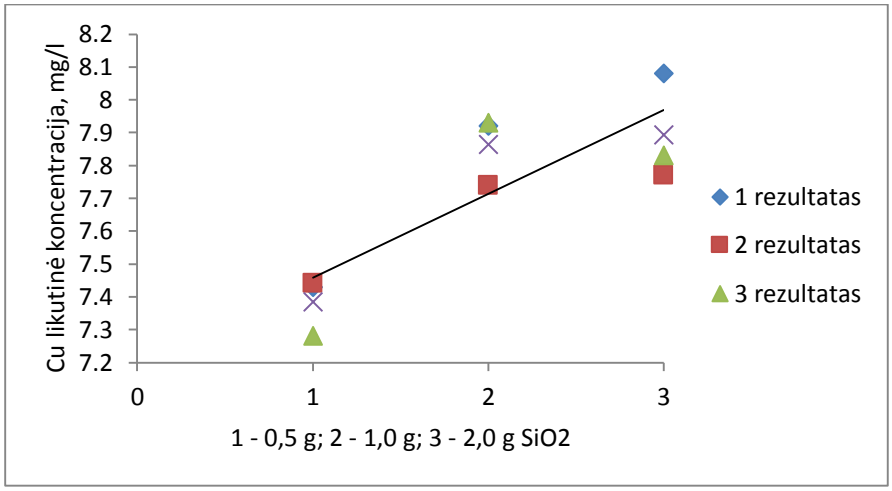
4.6. Vario adsorbcijos statistinė analizė užterštose nuotekose

Apskaičiuotų vario statistinių rodiklių apžvalga

4. 25 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cu 10 mg/l SiO2 0,5 g.	Cu 10 mg/l SiO2 1,0 g.	Cu 10 mg/l SiO2 2,0 g.
1 rezultatas	7.43	7.92	8.08
2 rezultatas	7.44	7.74	7.77
3 rezultatas	7.28	7.93	7.83
Vidurkis	7.38	7.86	7.89
Standartins nuokrypis	0.089629	0.106927	0.164418
Dispersija	0.008033	0.011433	0.027033
Variacijos koeficientas	0.108804	0.145401	0.342483
Adsorbcijos geba	26.17	21.37	21.07

4.25 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



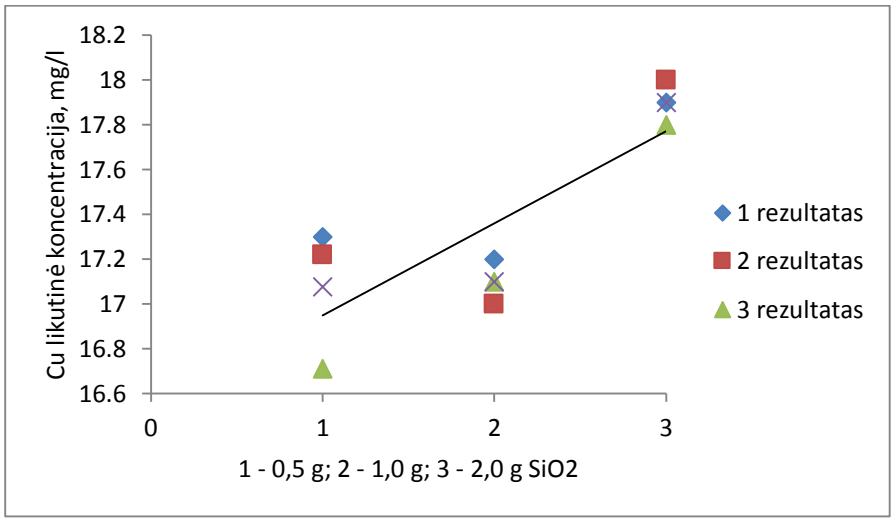
4.29 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 10 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.29 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,866, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,7500.

4. 26 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (20 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cu 20 mg/l SiO2 0,5 g.	Cu 20 mg/l SiO2 1,0 g.	Cu 20 mg/l SiO2 2,0 g.
1 rezultatas	17.3	17.2	17.9
2 rezultatas	17.22	17	18
3 rezultatas	16.71	17.1	17.8
Vidurkis	17.08	17.10	17.90
Standartins nuokrypis	0.320052	0.1	0.1
Dispersija	0.102433	0.01	0.01
Variacijos koeficientas	0.599844	0.05848	0.055866
Adsorbcijo geba	14.62	14.50	10.50

4.26 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



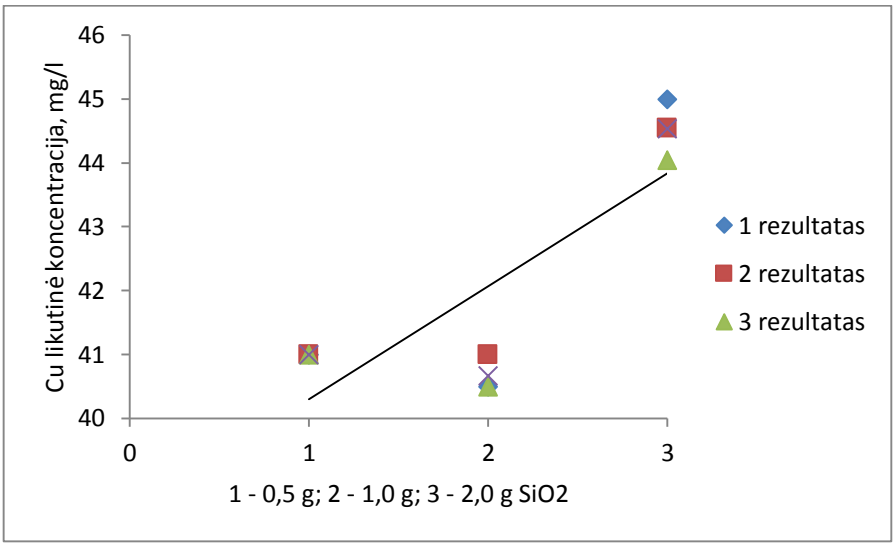
4. 30 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 20 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.30 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,9683, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,9376.

4. 27 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai vario koncentracija (50 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cu 50 mg/l SiO2 0,5 g.	Cu 50 mg/l SiO2 1,0 g.	Cu 50 mg/l SiO2 2,0 g.
1 rezultatas	41	40.5	45
2 rezultatas	41	41	44.55
3 rezultatas	41	40.5	44.05
Vidurkis	41.00	40.67	44.53
Standartins nuokrypis	0	0.288675	0.475219
Dispersija	0	0.083333	0.225833
Variacijos koeficientas	0	0.204918	0.507111
Adsorbcijos geba	18	18.67	10.93

4.27 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



4.31 pav. Gautų likutinių vario koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinė vario koncentracija 50 mg/l, naudojant 0,5; 1,0; 2,0 g. sorbento (sudaryta autoriaus)

Iš 4.31 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi koreliacijos koeficientas R=-0,9419, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,8872.

Tarp vario skirtingų koncentracijų (10, 20, 50 mg/l) ir naudojamų skirtingų sorbento kiekių (0,5; 1,0; 2,0 g.) nustatytas Pirsono koreliacinis ryšys visur buvo silpnas.

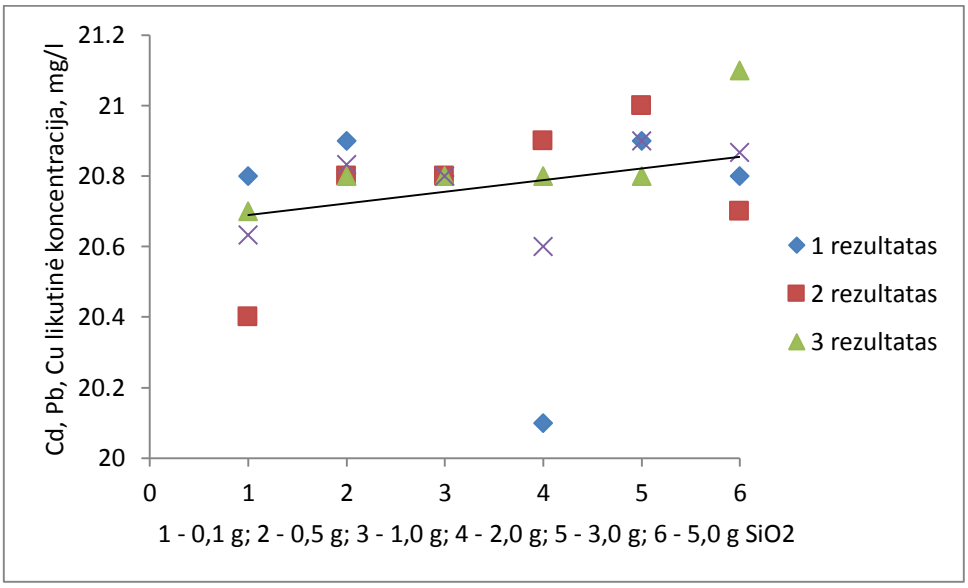
4.7. Švino, vario ir kadmio mišinio adsorbcijos statistinė analizė užterštame vandenyje

Apskaičiuotų kadmio statistinių rodiklių apžvalga

4. 28 lentelė. Statistiniai rodikliai, kai kadmio, švino ir vario koncentracija (10+10+10 mg/l), naudojant skirtingus adsorbento kiekius (g) (sudaryta autoriaus)

	Cu 10 mg/l + Cd 10 mg/l + Pb 10 mg/l SiO2 0,1 g.	Cu 10 mg/l + Cd 10 mg/l + Pb 10 mg/l SiO2 0,5 g.	Cu 10 mg/l + Cd 10 mg/l + Pb 10 mg/l SiO2 1,0 g.	Cu 10 mg/l + Cd 10 mg/l + Pb 10 mg/l SiO2 2,0 g.	Cu 10 mg/l + Cd 10 mg/l + Pb 10 mg/l SiO2 3,0 g.	Cu 10 mg/l + Cd 10 mg/l + Pb 10 mg/l SiO2 5,0 g.
1 rezultatas	20.8	20.9	20.8	20.1	20.9	20.8
2 rezultatas	20.4	20.8	20.8	20.9	21	20.7
3 rezultatas	20.7	20.8	20.8	20.8	20.8	21.1
Vidurkis	20.63	20.83	20.80	20.60	20.90	20.87
Standartins nuokrypis	0.2081666	0.057735027	0	0.435889894	0.1	0.2081666
Dispersija	0.043333333	0.003333333	0	0.19	0.01	0.043333333
Variacijos koeficientas	0.210016155	0.016	0	0.922330097	0.04784689	0.207667732
Adsorbcijos geba	31.22	30.56	30.67	31.33	30.33	30.44

4.28 lentelėje pateikti variacijos koeficientai yra < 5 %, tai reiškia, kad analizuotų rezultatų sklaida yra nedidelė. Rezultatai patikimi.



4.32 pav. Gautų likutinių švino, vario, kadmio koncentracijų rezultatų sklaida apie vidurkį, kai pradinės švino, vario ir kadmio koncentracijos 10 mg/l, naudojant 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. sorbento

Iš 4.32 pav. matyti, kad tarp gautų rezultatų sklaidos tiesinės priklausomybės praktiškai nėra, kadangi bendras koreliacijos koeficientas R=-0,4899, o neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientas R^2=0,2394. Koreliacinis Pirsono ryšys silpnas.

4.29 lentelė. Duomenų analizės ir statistinio vertinimo gauti rezultatai (sudaryta autoriaus)

Metalas	Metalo koncentracija, mg/l	R	R^2
Švinas (užterštame vandenyje)	100	0,8686	0,7545
Kadmis (užterštame vandenyje)	5	0,9157	0,8385
Kadmis (užterštame vandenyje)	50	0,9195	0,8455
Kadmis (užterštame vandenyje)	100	0,7531	0,5672
Varis (užterštame vandenyje)	-	-	-
Švinas (nuotekose)	20	0,9627	0,9268
Švinas (nuotekose)	50	0,9250	0,9063
Kadmis (nuotekose)	10	0,9617	0,9249
Varis (nuotekose)	-	-	-
Vario, kadmio, švino mišinys (užterštame vandenyje)	-	-	-

Atlikus duomenų analizę ir statistinį vertinimą, pagal gautus apibendrintus rezultatus (4.29 lentelė) matyti, kad kadmiui (5, 10, 100 mg/l – užterštame vandenyje; 10 mg/l – užterštose nuotekose) ir švinui (100 mg/l – užterštame vandenyje; 20, 50 mg/l – užterštose nuotekose) nustatytos stiprios teigiamos koreliacijos ir tai rodo, kad metalo adsorbcijos geba priklauso nuo naudojamo adsorbento kiekio. Didinant adsorbento kiekį, atitinkamai didėja adsorbcinė geba.

Pagal gautus rezultatus matyti, kad vario tiek užteštame vandenyje, tiek užterštose nuotekose koreliacinis Pirsono ryšys buvo silpnas, tai rodo, kad metalo adsorbcijos geba nepriklauso nuo sorbento kiekio tirpale.

IŠVADOS

1. Aplinkos užterštumas sunkiaisiais metalais yra svarbi ir aktuali problema visame pasaulyje, kurią nagrinėja įvairių šalių mokslininkai, kadangi sunkieji metalai yra ,,amžinieji teršalai" – jie yra linkę akumuliuotis ir migruoja iš vienos ekologinės nišos į kitą ir niekada nesuyra.

2. Sunkiųjų metalų adsorbcijai iš vandeninės terpės yra naudojami įvairios prigimties adsorbentai (silikageliai, ceolitai, aktyvintos anglys, polimerinės medžiagos, diatomitai), tačiau dabartiniu metu yra paplitęs nanokompozitų naudojimas, kadangi nanokompozitai turi kompleksinių savybių, dėl kurių nanokompozitas savyje gali sujungti chemines, fizines ir mechanines jungtis.

3. Sunkiųjų metalų (Cu, Pb, Cd) adsorbcijai tirti kaip sorbentą naudojant nanokompozitą SiO_2, sukurta metodika, kuri leidiža nustatyti nanokompozito sorbcijos efektyvumą, įvertinti galimas sorbines kreivies.

4. Atlikus eksperimentinius tyrimus nustatyta, kad, variui sorbuojantis ant SiO_2 paviršiaus, formuojasi vidaus-sferiniai paviršiaus kompleksai. Remiantis Eigeno ir Tammano modeliu taip pat buvo patvirtinta, kad dvivalentinių metalų katijonai paprastai formuoja vidaus sferinius paviršiaus kompleksus ant oksidų paviršių, Cu^{2+} adsorbcija ant SiO_2, remiantis kinetika ir dinamika, dėl didesnio paviršiaus ploto parodė didesnę maksimalią Cu^{2+} adsorbcinę gebą. Aktyvios vietos, esančios ant jų paviršiaus, buvo homogeniškos Cu^{2+} sorbcijai.

5. Išanalizavus gautus duomenis nustatyta, kad varis geriau adsorbuojamas dirbtinai variu užterštame vandenyje, nei užterštose nuotekose, adsorbcija efektyviausiai vyksta prie 10 mg/l vario koncentracijos, kai nanokompozito nuotekose – 0,5 g, o užterštame vandenyje–2,0 g.

6. Nustatyta, kad kadmio maksimalus pašalinimo efektyvumas siekė vos 30 %, kuomet SiO_2 kiekis tirpale–5,0 g., o kadmio koncentracija, dirbtinai užterštame vandenyje didinant metalo koncentracijas ir nanokompozito kiekius nesiekė didesnio nei 20 % efektyvumo. Tokius rezultatus galėjo nulemti tai, kad kadmio metalo atominė masė, kuri yra 112,41 g/mol, beveik dvigubai didesnė už nanokompozito–60,08 g/mol. Šiuo atveju makromolekulės nepatenka į sorbento poras, todėl nesulaikomos ir eliuuojamos pirmiausiai. Mažos analičių molekulės patenka į poras ir sulaikomos. Taip pat mažai adsorbcijos gebai įtakos turėjo skirtingos kristalinės gardelės, nanokompozito gardelė kubinė, o kadmio metalo - heksogeninė.

7. Nustatyta, kad kadmio šalinimo efektyvumas tiriant adsorbciją su nuotekų tirpalu yra kur kas didesnis Cd^{2+} jonų adsorbcijos efektyvumas, nei kadmiu dirbtinai užteršto vandens. Kadangi kadmis priskiriamas pereinamųjų metalų grupei, jis pasižymi didesniu kompleksių junginių sudarymu, nei kitų grupių metalai.

8. Išanalizavus gautus duomenis nustatyta, kad švino maksimalus pašalinimo efektyvumas siekė 40 %, kuomet SiO_2 sorbento kiekis tirpale– 2,0 g., o švino koncentracija, dirbtinai švinu užterštame vandenyje-50 mg/l. Didinant švino pradinę koncentraciją iki 100 mg/l. ir didinant nanokompozito kiekius iki 5,0 g., adsobcijos efektyvumas didėjo, bet nesiekė maksimalaus efektyvumo. Mažai adsorbcinei gebai įtakos turi švino metalo atominė masė, kuri yra 207,2 g/mol, kai tuo tarpu tiriamo nanokompozito-60,08 g/mol.

9. Nustatyta, kad vidaus dalelių difuzija, natūralus silpninantis procesas, yra ribojantis veiksnys Pb^{2+} sorbcijos ant SiO_2 nanodalelių procesui. Procesas apibūdinamas dvejais etapais: greita metalų jonų adsorbcija ant išorinio paviršiaus, po kurio seka lėta vidaus dalelių difuzija per mikroporų sieneles. Taip pat švinas priskiriamas kitų metalų grupei, kurios nėra linkusios sudaryti kompleksinius junginius.

10. Švinas geriau adsorbuojamas dirbtinai užterštame vandenyje, nei nuotekose. Adsorbcija efektyviausiai vyksta esant 50 mg/l švino koncentracijai, kai nanokompozito kiekis užterštame vandenyje–2,0 g, nustatytas 40 % adsorbcijos efektyvumas.

11. Išanalizavus eksperimentinių tyrimų rezultatus nustayta, geriausiai adsorbcija ant nanokompozito vyksta vario tirpale. Esant vario koncentracijai 30 mg/l adsorbcija siekė 80 %. Varis geriausiai adsorbuojamas, kai sorbento kiekis tirpale 2,0 g. Kadmis geriausiai adsorbuojamas, kai jo koncentacija tirpale 50 mg/l, adsorbcija siekė iki 30 %, kadmis geriausiai adsorbuojamas, kai sorbento kiekiai tirpale 2,0 ir 3,0 g. Švinas geriausiai adsorbuojamas, kai jo koncentacija tirpale 50 mg/l, adsorbcija siekė iki 40 %, švinas geriausiai adsorbuojamas, kai sorbento kiekis tirpale 2,0 g.

12. Atlikus duomenų analizę ir statistinį vertinimą, pagal gautus apibendrintus rezultatus matyti, kad kadmiui (5, 10, 100 mg/l – užterštame vandenyje; 10 mg/l – užterštose nuotekose) ir švinui (100 mg/l – užterštame vandenyje; 20, 50 mg/l – užterštose nuotekose) nustatytos stiprios teigiamos koreliacijos ir tai rodo, kad metalo adsorbcijos geba priklauso nuo naudojamo adsorbento kiekio. Didinant adsorbento kiekį, atitinkamai didėja adsorbcinė geba.

13. Pagal gautus rezultatus matyti, kad vario tiek užteštame vandenyje, tiek užterštose nuotekose koreliacinis Pirsono ryšys buvo silpnas, tai rodo, kad metalo adsorbcijos geba nepriklauso nuo naudojamo sorbento kiekio.

14. Apibendrinant gautus rezultatus, tiek užterštame vandenyje, tiek užterštose nuotekose, pastebima ta pati maksimalios adsorbcinės gebos (mg/g) priklausomybė. Kuo didesnė metalo pradinė koncentracija tirpale ir kuo mažesnis adsorbento kiekis, tuo adsorbcinės gebos rodiklis q (mg/g) didesnis.

REKOMENDACIJOS

1. Silicio pagrindu pagamintų nanokompozitų panaudojimo galimybės gali būti praplėstos atliekant dirvožemio valymo tyrimus nuo kenksmingų dirvožemiui veiksnių bei augalininkystei, skatinant augalų augimą.
2. Galima būtų atlikti papildomus sunkiųjų metalų sorbcijos efektyvumo nustatymo tyrimus, įvertinant tirpalo pH ir temperatūrų pokyčių įtaką nanokompozito fizikinėms ir cheminėms savybėms.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

Adomaitis, T.; Antanaitis, A.; Eitminavičius, L.; Lubytė, J.; Matusevičius, K.; Mažvila, J.. (2001). Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose ir augaluose. Mokslo monografija. Kaunas: LŽI Agrocheminių tyrimų centras. 343 p.

Анализ возможностей использования сорбентов при очистке сточных вод. [interaktyvus] (2015) Žiūrėta 2016 m. sausio 18 d. Prieiga per internetą: <http://xreferat.com/112/2435-4-analiz-vozmozhnosteiy-ispol-zovaniya-sorbentov-pri-ochistke-stochnyh-vod.html>.

Aziz, H. A.; Adlan, M. N.; Ariffin, K. S. (2008). Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. Journal of bioresource technology. Pages 1578–1583.

Baileya, S. E.; Olinb, Y. J.; Brickab, R. M.; Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Research. Pages 2469–2479.

Badruddoza, A.Z.M.; Tay, A.S.H.; Tan, P.Y.; Hidajat, K.; Uddin, M.S. (2011). Carboxymethyl-beta-cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies, J. Hazard. Mater. 185: 1177–1186.

Belevičius, A.; Ciunys, A.; Bukelskis, E.(2007). Senasis ežerėlis. Vandens telkinių valymas. 11 p.

Bo, L.; Wang, D.; Li, T.; Li, Y.; Zhang, G.; Wang, C.; Zhang, S. (2015). Accumulation and risk assessment of heavy metals in water, sediments, and aquatic arganisms in rural rivers in the Taihu Lake region, China. 22: 6721-6731.

Carrettin, S.; Concepcion, P.; Corma, A.; Nieto, J.M.L.; Puntes, V.F. (2004). Nanocrystalline CeO2 increases the activity of an for CO oxidation by two orders of magnitude, Angew. Chem. Int. Ed. 43: 2538–2540.

Chen, Y.H.; Li, F.A.; (2010). Kinetic study on removal of copper (II) using goethite and hematite nano-photocatalysts, J. Colloid Interface Sci. 347: 277–281.

Chen, G.H; Fu, B.S.; Cai, C.J.; Lu, M.Q.; Yang, Y.; Yi, S.H.; Xu, C.; Li, H.; Wang, G.S.; Zhang, T. (2008). A single-center experience of retransplantation for liver transplant recipients with a failing graft, Transplant. Proc. 40: 1485–1487.

Dąbrowskia, A.; Hubickia, Z.; Podkościelnya, P.; Robensb, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method: A review. Journal of Chemosphere. Pages 91–106.

Dadfarnia, S.; Shabani, A.M.H.; Shirie, H.D. (2002). Determination of lead in different samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dithizone immobilized on surfactant-coated alumina, Bull. Korean Chem. Soc. 23: 545–548.

Davarani, S. S. H.; Sheikhi, N.; Nojavan, S.; Ansarib, R. and Mansoria, S. (2015). Electromembrane extraction of heavy metal cations from aqueous media based on flat membrane: method transfer from hollow fiber to flat membrane. Analytical methods. (7), 2680-2686.

Duxbury, T. (1995). Ecological aspects of heavy metal responses in microorganisms. Advances in microbial ecology, 8: 185-235.

Deliyanni, E.A.; Lazaridis, N.K.; Peleka, E.N.; Matis, K.A. (2004). Metals removal from aqueous solution by iron-based bonding agents, Environ. Sci. Pollut. Res. 11: 18–21.

Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. (1986). Sorption of cadmium on hydrous ferric-oxide at high sorbate/sorbent ratios – equilibrium, kinetics, and modeling, J. Colloid Interface Sci. 112: 588–598.

Eren, E.; Tabak, A.; Eren, B. (2010). Performance of magnesium oxide-coated bentonite in removal process of copper ions from aqueous solution, Desalination 257: 163–169.

Engates, K.E.; Shipley, H.J. (2011). Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Nito titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion, Environ. Sci. Pollut. Res. 18: 386–395.

Ekstrakciniai mėginio paruošimo dujų chromatografinei analizei metodai, Vida Vičkačkaitė [interaktyvus] (2008). [Žiūrėta: 2016 gegužės 26 d.] Prieiga per internetą www.chf.vu.lt/siuntiniai/ekstrakciniai_meginio_paruosimo_budai.pdf .

Feng, L.; Cao, M.; Ma, X.; Zhu, Y. and Hu C. (2012). Superparamagnetic high-surface-area Fe3O4 nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. J. Hazard. Mater., 217: 439-446.

F. Rauquerol, J Rauquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin. (2014). Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications. Poland.

Fan, M.; Boonfueng, T.; Xu, Y.; Axe, L.; Tyson, T.A. (2005). Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings, J. Colloid Interface Sci. 281: 39–48.

Gao, C.L.; Zhang, W.L.; Li, H.B.; Lang, L.M.; Xu, Z. (2008). Controllable fabrication of mesoporous MgO with various morphologies and their absorption performance for toxic pollutants in water, Cryst. Growth Des. 8: 3785–3790.

Gadde, R.R.; Laitinen, H.A. (1974). Studies of heavy-metal sorption by hydrous oxides, Abstr. Am. Chem. Soc. 142.

Ge, F.; Li, M.M.; Ye, H. and Zhao, B.X. (2012). Effective removal of heavy metal ions Cd2+, Zn2+, Pb2+, Cu2+ from aqueous solution by polymermodified magnetic nanoparticles. J. Hazard. Mater., 211: 366-372.

Giammar, D.E.; Maus, C.J.; Xie, L.Y. (2007). Effects of particle size and crystalline phase on lead adsorption to titanium dioxide nanoparticles, Environ. Eng. Sci. 24: 85–95.

Ghaedi, M.; Niknam, K.; Shokrollahi, A.; Niknam, E.; Rajabi, H.R.; Soylak, M. (2008). Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction using modified sodium dodecyl sulfate coated on alumina, J. Hazard. Mater. 155: 121–127.

Ghoshal, T.; Kar, S.; Chaudhuri, S. (2007). ZnO doughnuts: controlled synthesis, growth mechanism, and optical properties, Cryst. Growth Des. 7: 136–141.

Ghosh, M.; Singh, S. P. (2005). A Review on Phytoremediation of Heavy Metals and Utilization of It's by Products. Asian Journal on Energy and Environment. ISSN 1513-4121.

Gupta, V. K.; Tyagi, I.; Sadegh, H.; Shahryari-Ghoshekandi, R.; Makhlouf, A. S. H. and Maazinejad B. (2015). Nanoparticles as Adsorbent; A Positive Approach for Removal of Noxious Metal Ions: A Review ISSN 0254-6418, 195-214.

Grossl, P.R.; Sparks, D.L.; Ainsworth, C.C. (1994). Rapid kinetics of Cu(II) adsorption–desorption on goethite, Environ. Sci. Technol. 28: 1422–1429.

Hiraide, M.; Iwasawa, J.; Hiramatsu, S.; Kawaguchi, H. (1995). Use of surfactant aggregates formed on alumina for the preparation of chelating sorbents, Anal. Sci. 11: 611–615.

Hiraide, M.; Sorouradin, M.H.; Kawaguchi, H. (1994). Immobilization of dithizone on surfactant-coated alumina for preconcentration of metal-ions, Anal. Sci. 10: 125–127.

Hellmut, G. Karge; Weitkamp, J. (2008). Molecular Sieves – Adsorption And Diffusion. Berlin.

Heavy metal (HM) emissions (APE 005) – Assessment published Dec. (2015). [interaktyvus]. European Environment Agency. Žiūrėta 2016 m. sausio 18 d. Prieiga per internetą: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-heavy-metal-hm-emissions 1/assessment-5>.

Hua M., Zhang S., Pan B. (2011) Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. Journal of Hazardous Materials. Pages 317–331.

Hu, J.; Chen, G.H.; Lo, I.M.C. (2005). Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, Water Res. 39: 4528–4536.

Hu, J.; Chen, G.H.; Lo, I.M.C. (2006). Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: Performance and mechanisms, J. Environ. Eng.-ASCE. 132: 709–715.

Yean, S.; Cong, L.; Yavuz, C.T.; Mayo, J.T. and Yu, W.W. (2005). Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. J. Mater. Res., 20: 3255-3264.

Juang, R. S. (2003). Adsorption af Heavy Metals From Water Using Banana and Orange Peels. Water Science and Technology.

Jing, C.; Meng, X.; Calvache, E. and Jiang, G. (2009). Remediation of organic and inorganic arsenic contaminated groundwater using a nanocrystalline TiO2-based adsorbent. Environ. Pollut., 157: 2514-2519.

Kurniawana, T. A.; Chana, G. Y.S.; Loa, W.; Babelb, S. (2006). Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals: A review. Journal of Chemical Engineering. Pages 83–98.

Kumar, K.Y.; Muralidhara, H.B.; Nayaka, Y.A.; Balasubramanyam, J. and Hanumanthappa, H. (2013). Hierarchically assembled mesoporous ZnO nanorods for the removal of lead and cadmium by using differential pulse anodic stripping voltammetric method. Powder Technol., 239: 208-216.

Kent, S.; Knaebel. (2011). Adsorbent Selection. Dublin.

Klug, K.L.; Dravid, V.P. (2002). Observation oftwo- and three-dimensional magnesium oxide nanostructures formed by thermal treatment of magnesium diboride powder, Appl. Phys. Lett. 81: 1687–1689.

Liang, P.; Shi, T. and Li, J. (2004). Nanometer-size titanium dioxide separation/preconcentration and FAAS determination of trace Zn and Cd in water sample. Int. J. Environ. Anal. Chem., 84: 315-321.

Liu, J.; Zhao, Z.; Jiang, G. (2008). Coating Fe3O4 Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. Environmental Science and Technology. 42 (18), pp 6949 – 6954.

Liu, P.; She, G.W.; Liao, Z.L.; Wang, Y.; Wang, Z.Z.; Shi, W.S.; Zhang, X.H.; Lee, S.T.; Chen, D.M. (2009). Observation of persistent photoconductance in single ZnO nanotube, Appl. Phys. Lett. 94.

Li, L.; Fan, M.H.; Brown, R.C.; Van, Leeuwen; J.H., Wang, J.J.; Wang, W.H.; Song, Y.H.; Zhang, P.Y. (2006). Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 36: 405–431.

Li, J.D.; Shi, Y.L.; Cai, Y.Q.; Mou, S.F.; Jiang, G.B. (2008). Adsorption of di-ethyl-phthalate from aqueous solutions with surfactant-coated nano/microsized alumina, Chem. Eng. J. 140: 214–220.

Lee, J.H.; Kim, B.S.; Lee, J.C.; Park, S. (2005). Removal of Cu++ ions from aqueous Cu-EDTA solution using ZnO nanopowder, in: H.S. Kim, S.-Y. Park, B.Y. Hur, S.W. Lee (Eds.), Eco-Materials Processing & Design Vi, Trans Tech Publications, Korea, pp. 510–513.

Luo, T.; Cui, J.; Hu, S.; Huang, Y. and Jing C. (2010). Arsenic removal and recovery from copper smelting wastewater using TiO2. Environ. Sci. Technol., 44: 9094-9098.

Ma, X.; Wang, Y.; Gao, M.; Xu, H. and Li, G. (2010). A novel strategy to prepare ZnO/PbS heterostructured functional nanocomposite utilizing the surface adsorption property of ZnO nanosheets. Catal. Today, 158: 459-463.

Martra, G. (2000). Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO2 anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour, Appl. Catal. A: Gen. 200: 275–285.

Mandavian, A.R.; Mirrahimi, M.A.S. (2010). Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification, Chem. Eng. J. 159: 264–271.

Ma, X.F.; Wang, Y.Q.; Gao, M.J.; Xu, H.Z.; Li, G.A. (2010). A novel strategy to prepare ZnO/PbS heterostructured functional nanocomposite utilizing the surface adsorption property of ZnO nanosheets, Catal. Today 158: 459–463.

Macdonald, J.E.; Veinot, J.G.C. (2008). Removal of residual metal catalysts with iron/iron oxide nanoparticles from coordinating environments, Langmuir 24: 7169–7177.

Matthey J. (2015). Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety. 59, (4), 293-297.

Mahvi, A. H.; Nagipour, D.; Vaezi, F.; Nazmara, S. (2005). Teawaste as An Adsorbent for Heavy Removal from Industrial Wasterwaters, American Journal of Applied Sciences 2(1): 372–375.

Mokslinio tyrimo rezultatai [interaktyvus] (2007). [Žiūrėta: 2016 gegužės 26 d.] Prieiga per interneta:http://www.svako.lt/UserFiles/File/MTV/MOKOM/1%20Mokslinio%20tyrimo%20rezultatai.pdf .

Meitei, MD; Prasad, MNV. (2013). Lead (II) and cadmium (II) biosorption on Spirodelapolyrhiza (L.) Schleiden biomass. J Environ Chem Eng 1: 200-207.

Mishra, S.P.; Dubey, S.S.; Tiwari, D. (2004). Rapid and efficient removal of Hg (II) by hydrous manganese and tin oxides, J. Colloid Interface Sci. 279: 61–67.

Misono, M.; Ochiai, E.I.; Saito, Y.; Yoneda, Y. (1967). A new dual parameter scale for strength of lewis acids and bases with evaluation of their softness, J. Inorg. Nucl. Chem. 29: 2685–2691.

Nano-dalelės, jų toksiškumas aplinkai, sveikatai, ir nanotoksiškumo biožymenys. [interaktyvus] (2015). Žiūrėta 2016 m. sausio 10 d. Prieiga per internetą <http://www.bbk.gf.vu.lt/ikelta/10%20Skyrius%20Nanodaleles%20ir%20ju%20toksiskumas.pdf>

Niess, D. H. (1999). Microbial heavy-metal resistance. Applied microbiology and Biotechnology, 51: 730-750.

Moreno, J. L.; Hernandez, T.; Garcia, C. (1999). Effects of a cadmium-containing sewage sludge compost on Dynamics of organic matter and microbial activity in an arid soils. Biology and fertility of soils, 28: 230-237.

Özer, A.; Özer, D.; Ekiz, HI. (1999). Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using Schizomerisleibleinii. Process Biochem 34: 919-927.

Parida, K.M.; Kanungo, S.B. and Sant, B.R. (1981). Studies on MnO2-I. Chemical composition, microstructure and other characteristics of some synthetic MnO2 of various crystalline modifications. Electrochimica Acta, 26: 435-44.

Radzevičius, A.; Gregorauskienė, V.; Kadūnas V. (2004). Panevėžio apskrities geocheminis atlasas. Panevėžio apskrities administracija. Geologijos ir geografijos institutas. Lietuvos geologijos tarnyba. 123 p.

Reichman, S. M. (2002). The responses of plants to metal toxicity: a review focusing on copper, manganese and zinc. Australian minerals and energy environment foundation, 7.

Romaškevič, T. (2012). Sorbentų Chemija. Vilnius.

Ruthven, D. M. (1984). Principles Of Adsorption And Adsorption Processes. JAV.

Schwertmann, U.; Taylor, R.M. (1979). Natural and synthetic poorly crystallized lepidocrocite, Clay Miner. 14: 285–293.

Seniūnaitė, J.; Vaiškūnaitė, R.; Bolutienė, V. (2014). Biosorbentų taikymas sunkiesiems metalams iš vandens šalinti. 17-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminė konferencija. ISSN 2029-5456 / eISSN 2029-7149.

Shabani, A.M.H.; Dadfarnia, S.; Dehghani, Z. (2009). On-line solid phase extraction system using 1,10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium, Talanta 79: 1066–1070.

Sheela, T.; Nayaka, Y.A.; Viswanatha, R.; Basavanna, S. and Venkatesha, T.G. (2012). Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. Powder Technol., 217: 163-170.

Singh, H. P. (2013). Chromium toxicity and tolerance in plants. Environmental chemistry letters, 11: 229-254.

Sunkiųjų metalų ir policiklinių aromatinių angliavandenilių atmosferos iškritose tyrimai. Ataskaita [interaktyvus]. (2011). Žiūrėta 2016 m. sausio 18 d. Prieiga per internetą: <http://gamta.lt/files/sunkieji%20metalai.pdf>.

Su, Q.; Pan, B.C.; Wan, S.L.; Zhang, W.M.; Lv, L. (2010). Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water, J. Colloid Interface Sci. 349: 607–612.

Sukopova, M.; Matysikova, J.; Škorvan, O.; Holba, M. (2013). Application of iron nanoparticles for industrial wastewater treatment, Institute of Botany Academy of Science of the Czech Republic, Brno, Czech Republic, EU, 16-18.

Swallow, K.C.; Hume, D.N.; Morel, F.M.M. (1980). Sorption of copper and lead by hydrous ferric-oxide, Environ. Sci. Technol. 14: 1326–1331.

Taman, R.; Ossman, ME. (2015). Mansuor MS and Farag HA, Metal Oxide Nano – particles as an Adsorbent for Removal of Heavy Metals. Chemical Engineering Department ISSN: 2090-4568.

Trivedi, P.; Dyer, J.A.; Sparks, D.L. (2003). Lead sorption onto ferrihydrite. 1. A macroscopic and spectroscopic assessment, Environ. Sci. Technol. 37: 908–914.

Visa, M.; Carcel, R.A.; Andronic, L. and Duta, A. (2009). Advanced treatment of wastewater with methyl orange and heavy metals on TiO2, fly ash and their mixtures. Catal. Today, 144: 137-142.

Zaman, M.I.; Mustafa, S.; Khan, S.; Xing, B.S. (2009). Effect of phosphate complexation on Cd2+ sorption by manganese dioxide (beta-MnO2), J. Colloid Interface Sci. 330: 9–19.

Zhu, Y.Q.; Hsu, W.K.; Zhou, W.Z.; Terrones, M.; Kroto, H.W.; Walton, D.R.M. (2001). Selective Co-catalysed growth of novel MgO fishbone fractalnanostructures,Chem. Phys. Lett. 347: 337–343.

Zeng, H.B.; Cai, W.P.; Liu, P.S.; Xu, X.X.; Zhou, H.J.; Klingshirn, C.; Kalt, H. (2008). ZnO-based hollow nanoparticles by selective etching: Elimination and reconstruction of metal–semiconductor interface, improvement of blue emission and photocatalysis, ACS Nano 2: 1661–1670.

Zvilnaitė, J.; Tričys, V. (2009). Dirvožemio užterštumo sunkiaisiais metalais tyrimas.

Wang, X.B.; Cai, W.P.; Lin, Y.X.; Wang, G.Z.; Liang, C.H. (2010). Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental remediation, J. Mater. Chem. 20: 8582–8590.

Wang, J.; Zheng, S.; Shao, Y.; Liu, J.; Xu, Z.; Zhu, D. (2010). Amino-functionalized Fe3O4@SiO2 core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbentfor aqueous heavy metals removal, J. Colloid Interface Sci. 349: 293–299.

Wang, H.Q.; Yang, G.F.; Li, Q.Y.; Zhong, X.X.; Wang, F.P.; Li, Z.S.; Li, Y.H. (2011). Porous nanoMnO2:large scale synthesis via a facile quick-redoxprocedure andapplication in a supercapacitor, New J. Chem. 35: 469–475.

Wang, S.; Sun, H.; Ang, H.M. and Tade M.O. (2013). Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. Chem. Eng. J., 226: 336-347.

Weast, RC. (1984). CRC Handbook of chemistry and physics. CRC press, Boca Raton, 64.

Wagner, G. J. (1993). Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. Advances in agronomy, 51: 173-212.

Xiaolei, Q.; Pedro, J.J.; Alvarez; Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. Nanotechnology for Water and Wastewater Treatment. Pages 3931–3946.

Xu, F.; Yuan, Z.Y.; Du, G.H.; Ren, T.Z.; Bouvy, C.; Halasa, M.; Su, B.L. (2006). Simple approach to highly oriented ZnO nanowire arrays: large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties, Nanotechnology 17: 588–594.

PRIEDAI

NANOKOMPOZITŲ PANAUDOJIMAS APLINKOS APSAUGOJE

Gintarė Čeponytė[1], Aušra Zigmontienė[2]
[1,2]Įstaiga (Vilniaus Gedimino technikos universitetas),
El. paštas: [1]gintare.ceponyte@stud.vgtu.lt; [2]ausra.zigmontiene@vgtu.lt

Anotacija. Straipsnyje nagrinėjamos nanokompozitų rūšys, struktūra ir savybės. Pateikiami mokslininkų atlikti tyrimai panaudojant nanokompozitus įvairiose pramonės srityse. Nagrinėjamas galimas nanokompozitų panaudojimas aplinkos komponentams: litosferai, hidrosferai, atmosferai. Pateikiamas nanokompozitų panaudojimas nuotekų valymui, oro taršos sumažinimui, panaudojimas biotechnologijų srityje, augalininkystės ir gyvūlininkystės ūkiuose. Įvertinama nanokompozitų naudojimo perspektyva sprendžiant įvairias aplinkos apsaugos problemas susidarančias dėl antropogeninės žmonių veiklos ir natūralių gamtoje vykstančių procesų.

Reikšminiai žodžiai: Nanokompozitai, aplinkos apsauga, litosfera, hidrosfera, atmosfera.

Įvadas

Dabartiniu metu viena iš perspektyvių mokslinių tyrimo krypčių - organinių/neorganinių polimerinių nanokompozitų turinčių kompleksines savybes tyrimai ir jų panaudojimo praplėtimas. Nanokompozitai savyje sujungia chemines, fizines ir mechanines savybes, kurių negalima būtų pasiekti naudojant neorganinius užpildus su makrolygiu arba mikroskopine struktūra. (Gailius 2012)

Nanokompozitinės medžiagos, ištyrus jų savybes ir panaudojimo tikslingumą naudojamos pramonės, žemės ūkio, medicinos ir aplinkosaugos srityse.

Nanokompozicinės medžiagos gali sumažinti šiltnamio dujų emisijas, švarinti ir gryninti orą; jos taip pat gali būti naudojamos nuotekų, paviršinių ir požeminių vandenų valymo procese. (Huang et. al. 2015)

Nanokompozitų rūšys, struktūra ir savybės

Kompozitinė medžiaga – tai medžiaga, kuri susideda iš dviejų ar daugiau komponentų, besiskiriančių savo chemine sudėtimi ir viena nuo kitos atskirta aiškiai išreikšta riba. Tokių medžiagų savybės priklauso nuo kiekvieno iš jos komponentų, kurie medžiagoje turi sudaryti tam tikrą optimalią dalį, o pati medžiaga turi tokias eksploatacines savybes, kurių neturi nė vienas atskirai paimtas komponentas. Tokia medžiaga yra nevienalytė mikrotūryje, bet vienalytė makrotūryje. (A. Gailius 2012)

Ceolitų nanokompozitai yra ekologiškai švari, inertinė ir netoksiška medžiaga, pilnai tinkama naudoti daugelyje pramonės, žemės ūkio, buities, gamtosaugos sričių, ekologinių katastrofų pasekmių šalinimui ir kitur.

Be to labai plati ceolito nanokompozitų panaudojimo sritis yra katalizė, čia ceolitas gali vykdyti tik adsorbento vaidmenį, taip pat ceolito nanokompozitas gali būti ir katalizatoriumi.



1pav. Ceolito nanokompozito granulės (ZeoVit, 2016)

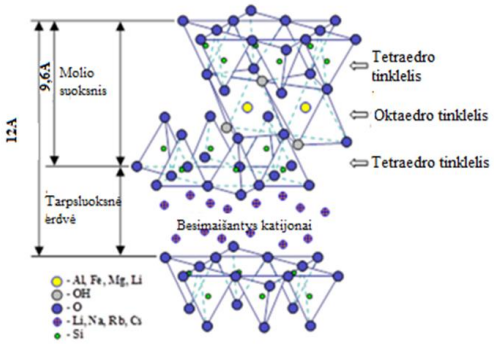
Ceolito nanokompozitai – tai kalnų uolienos mineralai, kristalinės struktūros aliumosilikatai. Ceolito nanokompozitų procentinė cheminė sudėtis:

Silicio dioksidas 71,5 % (SiO_2),
Aliuminio trioksidas 13,1 % (Al_2O_3),
Geležies trioksidas 0,9 % (Fe_2O_3),
Titano dioksidas 0,2 % (TiO_2),
Kalcio oksidas 2,1 % (CaO),
Magnio oksidas 1,07 % (MgO),
Fosforo pentoksidas 0,033 % (P_2O_5),
Kalio šarmas+ Natrio šarmas 5,03 % (K_2O+Na_2O),
Fluoras 0,025 % (F),
Arsenas 0,002 % (As),
Švinas 0,002 % (Pb),
Varis 0,002 % (Cu). (ZeoVit, 2016)

Pagal struktūrą ceolito nanokompozitai priklauso karkasinių grupei. Juose tetraedrai susijungę visomis

© Vilniaus Gedimino technikos universitetas

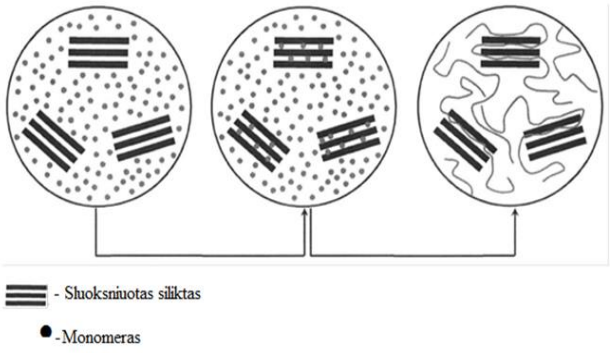
keturiomis viršūnėmis, suformuodami begalinį, trimatį karkasą, su jame esančiomis tuštumomis. Ceolitų nanokompozitų 50 % tūrio sudaro ertmės, tuštumos ir kanalai. Juose patalpinti dideli katijonai (Ca, Na, K), kurie gali keistis katijonais su supančiu tirpalu. Daugelio ceolito nanokompozitų erdvės yra susijungusios į ilgos ir plačios formos kanalus ir kinta atsižvelgiant į mineralų formą. Šie kanalai (2,8 iki 8,0 angstremų) leidžia lengvai judėti būdingiems jonams ir molekulėms į struktūrą ir iš jos. Todėl į juos gali laisvai patekti vandens bei kitos polinės molekulės tokios, kaip NH_3, SO_2, H_2S, CO_2, ir panašiai. Ceolito nanokompozitai savo struktūroje gali turėti vandens, kuris yra pašalinamas kaitinant, tačiau pati struktūra lieka nepakitusi. Unikali ceolitų nanokompozitų savybė – atsparumas aukštų temperatūrų, agresyvių terpių, jonizuojančio spinduliavimo poveikiui, selektyvumas šarminių, žemės šarminių ir kai kurių sunkiųjų metalų stambiems katijonams. Jiems būdingos jonų kaitos ir adsorbcinės savybės, tokios kaip adsorbuoti įvairias medžiagas nuo dirvožemio paviršiaus, iš atliekų, dirvožemio, nuotekų, dumblo, tirpalų, dujų mišinių. (Анализ 2015)



2pav. Gamtinio sluoksniuoto silikato struktūra (Анализ 2015)

Organiškai modifikuoti sluoksniuotieji silikatai yra perspektyvūs nanoužpildytojai, kurie pagerina daugelio polimerų mechanines savybes į kuriuos jie buvo įterpti. Tyrimai patvirtina unikalias fizikines mechanines ir termines savybes, esant ir nedidelei neorganinio komponento daliai medžiagoje (dažniausiai mažiau nei 5 % masės). Nanokompozitai pasižymi šiomis savybėmis: sumažintu dujų pralaidumu, šiluminėmis savybėmis, nedegumu, aukštu jonų pralaidumu, mažu šiluminio plėtimosi koeficientu. (Анализ 2015)

Pagerintos nanokompozitinių medžiagų ribinės savybės aiškinamos tuo, kad silikatiniai sluoksniai yra nelaidūs skysčio ir dujų molekulėms. Todėl nanokompozitų molis – polimeras difuzijos koeficientas, sumažinamas kelis kartus, lyginant su pradiniu polimero difuzijos koeficientu. Padidėjęs silikatinių plokštelių dydis įtakoja pralaidumo sumažinimą. Terminio plėtimosi koeficientas sumažėja, kai į polimerinę matricą pridedamas nedidelis molio kiekis (2-3 %). Standūs silikato sluoksniai blogai deformuojasi ir trukdo šiluminiam plėtimuisi. (Анализ 2015)



3 pav. Nanokompozito gavimo mechaniniu metodu, schema (Анализ 2015)

Nanokompozitai, savo sudėtyje turintys molio dalelių, pasižymi žymiai aukštesne irimo temperatūra nei grynas polimeras ir todėl tampa labiau atsparūs šilumai. Kai polimeruose molio koncentracija yra apie 5% nuo bendros masės, stebima kad ženkliai sumažėja degimo greitis, šilumos išsiskyrimas bei padidėja pelenų kiekis.

Nanokompozitų panaudojimas dirvožemio savybių gerinimui ir apsaugai

Cinko oksido (ZnO) nanokompozitas apima poveikį sveikatai, masei, kiekiui ir pan. Šios savybės teikia platų pritaikomumą maisto pramonėje. Nanokompozitas ZnO gali reikšmingai pagerinti gyvulių produkcijos našumą ir sumažinti paršiukų diarėjos lygį. Ji taip pat gali pagerinti galvijų ir paukščių žarnyno ir skrandžio absorbcinę gebą taip pat kaip ir greitį bei lygį, kurie labai sumažina pašarų kiekį mėsos ir kiaušinių prieaugiui, dėl ko mažėja produkcijos kaina (Zhong and Chen 2005). Mityba, į kurią įeina cinkas, gali apsaugoti nuo diarėjos ir pagerinti paršiukų produkcijos lygį, tačiau kai cinko būna per daug, tai gali sukelti atvirkštinį poveikį aplinkai ir paršiukų sveikatai.

Nanokompozitų plastikinė plokštelė, į kurią įeina nano TiO_2 (1% TiO_2 koncentracija) buvo naudojama kaip antibakterinis agentas. *E. coli* ir *S. aureus* ir *Bacillus subtilisvar* sterilizacijos lygis pasiekė atitinkamai 99,9 ir 97,4% po 24 val. TiO_2/SiO_2 nanokompozitų dalelės turėjo didesnį antibakterinį poveikį. Nano kompozitų medžiagos sukėlė aiškų sterilizacinį poveikį objektų paviršiui, kuomet agento poveikis pasireikšdavo žemose ir normalaus apšviestumo sąlygose, kas teikia nano

kompozitinių medžiagų galimą pritaikymą gyvulių veisimui (Li et al. 2001).

Silicis (Si) yra vienas iš gausiausių elementų, sutinkamų aplinkoje. Šis elementas gali pavirsti į biomineralizuotą nanokompozitą SiO_2 augaluose, taip mažinant augalų grybinių ligų susidarymą (Wang et al. 2001). Rezultatai rodo, kad nano SiO_2 gali apsaugoti ryžius nuo patogeninių grybų. (Liu et al. 2012)

Dviejų tipų neorganinės medžiagos SiO_2, vadinamos nanokompozitine medžiaga A (100 nm diametro) ir nanokompozitinės medžiagos B (60 nm diametro) buvo dirbtinai sintetintos biologinės SiO_2 simuliacijos metu ir laboratorinėmis sąlygomis buvo tirtas slopinantis poveikis kviečių miltelių pelėsiui. Medžiagos A slopinantis poveikis siekė 61 %, o medžiagos B siekė daugiau nei 80 %, kuris buvo pastebimai aukštesnis nei įprasto neorganinio silicio (Wang et al. 2001). Augalų lapų paviršiaus modifikacija, naudojant nanostruktūrinį silicį gali pakeisti originalią topologinę struktūrą ir hidrofobines augalų lapų paviršiaus savybes ir suformuoti specifinį amfifilinį paviršių, kuris savo ruožtu veikia grybų ekstraląstelinį matriksą, blokuoja grybų sporų ir paviršiaus laukų didelio specifiškumo atpažinimo procesų pirmąsias reakcijas ir keičia ankstyvos infekcijos procesą, todėl įvertinamos pasirinktos grybinės ligos kontrolinės priemonės. (Huang et. al. 2015)

Nano silicio-sidabras teikia didelį antimikrobinės veiklos spektrą ir gali kontroliuoti tiek sporų dygimą, tiek grybų hifų augimą. Remiantis faktu, kad sidabras ir SiO_2 yra aplinkai saugūs ir net naudingi žmogaus sveikatai bei nano silicio-sidabro kaina yra žymiai mažesnė nei komercinių fungicidų, yra manoma, kad nanokompozicinių medžiagų naudojimas yra ypatingai naudingas augalų grybinių ligų valdyme bei tvarioje žemdirbystėje. (Huang et. al. 2015)

Nanokompozitų panaudojimas vandenų apsaugai

Nuotekose dažnai yra toksiškų ir žalingų junginių, skendinčių įvairios prigimties medžiagų, rūdžių, bakterijų ir virusų. Nuotekų valymo proceso esmė - toksiškų ir žalingų junginių pašalinimas iš vandens. Nanokompozitinės medžiagos gali būti panaudojamos tam tikrų selektyvių medžiagų, kaip sunkieji metalai, ištraukimui iš vandeninės terpės. Taip galima iš vandens pašalinti auksą, rutenį, paladį, platiną ir kitus tauriuosius ir sunkiuosius metalus. Tokiu būdu žalingi metalai transformuojami į naudingus. Yra naujas nano dydžio gryninantis agentas, kuris turi stiprią absorbcinę gebą; jo adsorbcija ir agregatiškumas yra 10-20 kartų didesnis nei įprasto vandens purifikacijos agento aliuminio chlorido ($AlCl_3$). Dėl to, jis gali visiškai adsorbuoti ir išfiltruoti suspenduotas medžiagas, esančias nuotekose.

Purifikacinis įrenginys, pagamintas iš nano magnetinės medžiagos, skaidulų ir aktyvuotos anglies gali efektyviai iš vandens pašalinti rūdis, sedimentus ir kvapus. Po pirmųjų purifikacijos žingsnių, vanduo tampa švarus ir neturi specifinio kvapo bei tampa malonaus skonio. Po papildomo valymo su procesiniu įrenginiu, naudojant specialias nano medžiagas ir keraminių kamuoliukų membranas su skirtinga nano medžiagos kompozicija, gali būti pašalinama iki 100 % visų bakterijų ir virusų, dėl ko išgaunamas aukštos kokybės geriamasis vanduo. (Huang et. al. 2015)

Moksininkai Liu J., Zhao Z., Jiang G. sukūrė Humuso rūgštį (HA) padengtą Fe3O4 nanokompozitu, kuri naudojama Hg, Pb, Cd, ir Cu pašalinimui iš vandens. Fe3O4/HA pagamintas naudojant pigias ir aplinkai nekenksmingas medžiagas, tokias kaip geležies druska ir humuso rūgštis. Ši medžiaga lengvai įmagnetinama, todėl iš vandens lengva atskirti tauriuosius ir sunkiuosius metalus, naudojant magnetinį tirpiklį ir per kelias minutes. Sunkiųjų metalų adsorbcija pasiekiama mažiau nei per 15 min. Adsorbcijos pajėgumas yra 46,3 – 97,7 mg/g. Fe3O4/HA medžiaga geba absorbuoti apie 99 % Hg, Pb, ir apie 95 % Cu, Cd iš gamtinio vandens ir pramoninių nuotekų. (Liu et. al. 2008)

Nanokompozitų panaudojimas atmosferos apsaugai

Sieros dioksidas (SO_2), anglies monoksidas (CO), azoto oksidai, esantys ore - tai žalingos dujos, turinčios neigiamą poveikį žmogaus sveikatai. Nanokompozitinių medžiagų pritaikymas gali išspręsti ir oro taršos problemas. Nano kobalto titanatas ($CoTiO_3$) yra stiprus naftos desulfurizacijos katalizatorius. Neseniai atlikti tyrimai parodė, kad nano kompozito tombartito junginių milteliai turi stiprų oksidacinį redukcinį poveikį, kuris gali visiškai išspręsti anglies monoksido ir azoto oksidų, išmetamų kaip automobilių dujos, taršos problemas, kurių negali išspręsti jokie kitie automobilių išmetamųjų dujų purifikacijos katalizatoriai.

Formaldehidas, toluenas ir kitos dujos yra pagrindiniai patalpose susidarantys teršalai, susidarantys namų statybos ir dekoracijos metu. Nanokompozitas TiO_2 turi didžiausią degradacijos efektyvumą tarp aukščiau minėtų teršalų, kurio degradacijos lygis siekia arti 100 %. Degradacijos mechanizmas yra paremtas žalingų junginių tranformacija iki anglies dioksido, vandens ir organinių rūgščių esant apšvietimo sąlygoms. Fotokatalizatorius TiO_2 taip pat gali būti naudojamas pramonės atliekinių dujų valymui naftos, chemikalų ir kitose pramonės šakose. (Huang et. al. 2015)

Nanokompozitų panaudojimas biotechnologijų ir pramonės srityse

Titano dioksido nanokompozitas yra fotokatalizatorius, kuris gali perneštii elektronus, esančius ant medžiagos paviršiaus, veikiant ultravioletinių spindulių (UV) radiacijai, tokiu būdu galima paskatinti energijos pernešimą, kas įgalina elektronus išeiti iš esamos ertmės, esant stipriai oksidacijai bei elektronams su stipriu redukciniu potencialu.

Fotocheminė reakcija yra lygi elektronų porai, kurią gamina fotokatalizatorius (TiO_2) esant šviesai: TiO_2 + šviesos energija -> elektronas (e-) + teigiama ertmė (h+). Elektronai reaguoja su objekto paviršiumi ir ore esančiu vandeniu ir po to pasigamina laisvieji radikalai pagal lygtį: (h+) + vandens molekulės (H_2O) -> OH+H+, elektronas (e-) ir deguonis (O_2) -> reaktyvios deguonies formos (O_2^-).

Aktyvūs junginiai turi stiprų oksidacinį poveikį, kurie gali ne tik oksiduoti ir sunaikinti bakterijų ir grybų ląstelių membranas, stingdinti proteinus bei sunaikinti bakterijas, bet taip pat suskaidyti žalingus junginių kompleksus, kuriuos išskiria naikinami mikroorganizmai. Aktyvūs junginiai gali visiškai oksiduoti ir sunaikinti organinius cheminius teršalus, dėl ko galima išvalyti aplinką nuo šių teršalų.

Antibakterinių tyrimų rezultatai rodo apie fotokatalizinių agentų bakteriostazinį poveikį, kuomet po 24 val. jis siekė 97,7, 97,3, ir 93,3 %, po poveikio fotokataliziniais agentais. Lyginant su įprastais antibakteriniais agentais, kaip varis ar sidabras, titano dioksido nanokompozitas TiO_2 turi visapusiškesnį antibakterinį poveikį ir sterilizacijos poveikis gali siekti daugiau nei 99,997 %. (Huang et. al. 2015)

Kitas nanokompozitinių medžiagų pritaikomumas yra skirtingos apsaugos ir pakavimo technikos naudojimas apsaugant jūrinį maistą, sulaikant nuo pelėsių ir mikrobų veisimosi (Can et al. 2011).

Nanokompozitas TiO_2 gali pasiekti priešingą sterilizacinį poveikį trims bakterijoms: *E. coli, Aeromonashydrophila,* ir *Vibrio anguillarum*. Esant ultravioletinei (UV) šviesai, 0,1 g/L nanokompozitas TiO_2 gali pasiekti sterilizacinį lygį po 2 val., siekiantį 98 % ir toliau išlaikyti sterilizacijos lygį, aukštesnį nei 96 % saulės šviesoje. Nano TiO_2 fotokatalizinis sterilizacijos poveikis koreliavo su poveikio koncentracija ir reakcijos laiku. (Can et. al. 2011)

Naturalūs polimerai nanokompozitų pagrindu skirti pakavimo dėžutėms. Naturalios nanokompozitų skalės medžiagos gali būti panaudotos daugelyje dėžučių pakavimo industrijoje. Pagrindinė priežastis sukurti tokį įpakavimą yra ta, kad būtų galima apsaugoti maistą nuo dulkių, dujų, šviesos, patogenų ir dregmės. Šios medžiagos saugios, pigios gaminimui ir lengvai perdirbamos. Papildomos charakteristikos šių nanokompozitų, tokių kaip mechaninės, elektrinės, terminės, optinės ir elektrocheminės savybės skiriasi nuo tų medžiagų iš kurių sudarytos.

Vienas iš praktiškiausių nanokompozitų panaudojimo maisto pakavimo procese yra pridedamas nano dydžių komponentų tradicinėse pakavimo medžiagose, tokių kaip metalas, stiklas, popierius, skirtingi sintetiniai plastikai tokie kaip polietilenas (PE), polipropilenas (PP), polisterenas (PS), polivinilchloridas (PVC). (Tajeddin 2015)

Siekiant pagerinti šilumines savybes polilaktinės rūgšties biopolimeras (PLA) gaminamas iš biologinės kilmės žaliavose esančios dekstrozės (cukraus). Tai populiariausias ir vienintelis pasauliniu mastu gaminamas bioplastikas arba biopolimeras. Šis biopolimeras ypač tinka pluošto gamybai ekstruzijos būdu ir gali pakeisti polipropileną (PP). Tam tikrose aplinkos sąlygose (PLA) yra biologiškai skaidus. Polilaktinės rūgšties biopolimero gijų, nano silicio dioksidas (SiO_2) buvo panaudotas sumaišant su (PLA) medžiaga, šios medžiagos kartu sudarė kompozitinės medžiagos pluoštą.

Nano silicio dioksido (SiO_2) sklaida ir pluošto lūžio paviršių dispersija buvo tiriama skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM). Buvo analizuojamos medžiagų kompozicinio pluošto savybės, pavyzdžiui, orientacijos laipsnis, mechaninių savybių ir paviršiaus trinties savybės. Kompozito pluošto šiluminės charakteristikos buvo analizuojamos diferencinės skenavimo kalorimetrijos (DSC) ir termo Gravimetrinės analizės (TGA) metodais. Rezultatai parodė, kad nano silicio dioksidas SiO_2 pakeitė 5% KH-550 ir gali išsiskirstyti tolygiai ir laisvai nano-mastu, 1 masės % ir 3 masės % . Nano-SiO_2 pasklidęs po visą PLA biopolimerą tolygiai. Trūkimo atsparumas tempimui padidėjo, kai 1 masės % SiO_2 buvo įtraukta į PLA, bet sumažėjo, kai buvo įpilta 3 masės% SiO_2. (Wu et. al. 2016)

Išvados

1. Nanokompozicinės medžiagos gali sumažinti šiltnamio dujų emisijas ir švarinti ir gryninti orą; jos taip pat gali būti naudojamos nuotekų, paviršinių ir požeminių vandenų valymo procese.

2. Nanokompozitai turi savybes sujungti savyje chemines, fizines ir mechanines savybes, kurių negalima būtų pasiekti naudojant neorganinius užpildus.

3. Nanokompozitus galima naudoti kaip dezinfekcijos priemones, naikinant bakterijas, naudojant aplinkos dezinfekcijai ir augalų apsaugai;

4. Nanokompozitus galima naudoti sąvartynų tvarkymui ir rekultivacijai, pramoninių ir buitinių nuotekų valymui, geriamam vandeniui valyti nuo fluoro, fosfatų, sunkiųjų metalų ir kitų junginių, kvapų ir dujų eliminavimui, paukštininkystės ir gyvulininkystės ūkiuose azotinės taršos mažinimui, avarinių padarinių likvidavimui.

5. Remiantis faktu, kad sidabras ir SiO_2 yra aplinkai saugūs ir net naudingi žmogaus sveikatai galima teigti, kad nanokompozicinių medžiagų naudojimas yra ypatingai naudingas augalų ir grybinių ligų valdyme bei tvarioje žemdirbystėje. Nanokompozitinės medžiagos gali ištraukti ir apvalyti tokius metalus, kaip auksas, rutenis, paladis, platina ir kitus metalus esančius nuotekose; tokiu būdu žalingi metalai pakeičiami į naudingus.

6. Kitas nanokompozitinių medžiagų pritaikomumas yra skirtingos apsaugos ir pakavimo technikos naudojimas apsaugant maistą, sulaikant nuo pelėsių ir mikrobų veisimosi.

Literatūra

Анализ возможностей использования сорбентов при очистке сточных вод. [interaktyvus] 2015. Žiūrėta 2016 m. sausio 18 d. Prieiga per internetą: <http://xreferat.com/112/2435-4-analiz-vozmozhnosteiy-ispol-zovaniya-sorbentov-pri-ochistke-stochnyh-vod.html>

Can E, Kizak V, Kayim M, Can S, Kutlu B, Ates M, Kocabasl M, Demirtas N. 2011. Nanotechnological applications in aquaculture seafood industries and adverse effects of nanoparticles on environment. *J Mater Science Eng* 5:605–609

Gailius A. 2012. *Kompozicinės medžiagos ir dirbiniai energetiškai efektyvių pastatų statybai*. Vilnius: Technika. 104 p.

Huang S.& Wang L. & Liu L. & Hou Y. & Li L. 2015. *Nanotechnology in agriculture, livestock, and aquaculture in China. A review* . Agronomy for Sustainable Development. Volume 35, Issue 2, pp 369-400

Liu J, Gao C, Gao J, Ma J, Chang H.. 2012. Efects of silicon on the ultrastructure of Oryza sativa leaves infected by Magnaporthe grisea. J South China Agric Univ 1:40–43

Liu J., Zhao Z., Jiang G. 2008. Coating Fe3O4 Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environmental Science and Technology*. 42 (18), pp 6949 – 6954.)

Matthey J., 2015. Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety. 59, (4), 293-297

ZeoVit sorbentas-ceolitas-ir jo savybės. [interaktyvus]2016. Žiūrėta 2016 m. kovo 28 d. Prieiga per internetą. <http://www.elega.lt/lt/zeovit-sorbentas-ceolitas-ir-jo-savybes>

Zhong G and Chen Y. 2005. Application of nano-ZnO in animal husbandry. Livest Poult Ind 1:20–21.

Li F, Yang Y, Deng G, Yin Q, Fu T. 2001. Nanometer TiO2/SiO2 composite antibacterial materials for foodstuffs. China *Powder Science Technology.* 5:23–26. doi:10.3969/issn.1008-5548.2001.05.006

Tajeddin B. 2015. Natural Nano-based Polymers for Packaging Applications. *Eco-friendly Polymer Nanocomposites*. pp 239-277

Wang L, Wang Y, Zhou Y, Duan X, Li M, Zhang F. 2001. Relationship between nanostructure SiO2 and occurrence of plant fungi. J Huazhong Agric Univ 6:593–597. doi:10.3321/issn: 1000- 2421.2001.06.020

Wu G., Liu S., Jia H., Dai J. 2016. Preparation and properties of heat resistant polylactic acid (PLA)/Nano-SiO2 composite filament. *Organic Materials*. Issue 1, pp 164-171

THE USE OF NANOCOMPOSITES FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION

G. Čeponytė, A. Zigmontienė

Summary

The article examines the cellar nanocomposites, structure and properties . Shown Researchers carried out a study using nanocomposites in various industrial fields . Assess the possible use of nanocomposites factors: the lithosphere , hydrosphere and atmosphere . The nanocomposite in waste water treatment , air pollution , the use of biotechnology , crop and livestock farms. Rated nanocomposite USE prospect of solving various environmental problems resulting prašytojai anthropogenic human activities and natural processes .

Keywords: Nanocomposites , environmental protection, the lithosphere , hydrosphere and atmosphere

NANOKOMPOZITŲ PANAUDOJIMO SUNKIAISIAIS METALAIS UŽTERŠTO VANDENS VALYMUI EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI

Gintarė Čeponytė[1], Aušra Zigmontienė[2]
[1,2]Vilniaus Gedimino technikos universitetas,
El. p.: [1]gintare.ceponyte@stud.vgtu.lt; [2]ausra.zigmontiene@vgtu.lt

Anotacija. Tarša sunkiaisiais metalais – visame pasaulyje aktuali ekologinė bei socialinė - ekonominė problema, kuri kyla dėl žmogaus antropogeninės veiklos. Sunkiaisiais metalais užterštoje aplinkoje augantys augalai ir gyvūnai kelia grėsmę žmonių sveikatai, tarša sunkiaisiais metalais atsiliepia ekosistemų stabilumui, rūšinei įvairovei, ypač pakenkia aukštesnio mitybos lygmens organizmams. Yra labai daug įvairių užteršto vandens valymo technologijų, viena iš jų – absorbcija. Šiame darbe tirtos nanokompozito SiO_2, kaip vienos iš perspektyviausių mokslo krypčių organinių/neorganinių polimerinių nanokompozitų turinčių kompleksines savybes, panaudojimo galimybės sunkiesiems metalams (variui, švinui, kadmiui) šalinti. Valymo efektyvumo analizė atlikta naudojant nesutankintą nanokompozitą SiO_2, kurio cheminė sudėtis: silicio dioksidas (SiO_2) - 99,9 %, geležies trioksidas (FeO_3) - 0,003 %, aliuminio trioksidas (Al_2O_3) – 0,05 %, titano dioksidas (TiO_2) – 0,03 %. Naudoti šešių skirtingų koncentracijų (5, 10, 20, 30, 50 ir 100 mg/l) vario, švino ir kadmio tirpalai. Atlikti tyrimai parodė, kad geriausiai adsorbcija ant SiO_2 nanokompozito vyksta vario tirpale. Naudojant SiO_2 nanokompozitą, vario (Cu) šalinimo maksimalus efektyvumas - 75,56 %, kai metalo pradinė koncentracija 30 mg/l, o sorbento kiekis tirpale - 0,5 g, švino (Pb) - 40,67 %, kai metalo pradinė koncentracija 50 mg/l, o sorbento kiekis tirpale - 2,0 g, o kadmio (Cd) - 31,53 %, kai metalo pradinė koncentracija 5 mg/l, o sorbento kiekis tirpale - 5,0 g.

Reikšminiai žodžiai: Nanokompozitai SiO_2, sorbcija, varis, švinas, kadmis, sunkieji metalai, aplinkos apsauga, vanduo.

Įvadas

Sunkieji metalai aplinkoje

Sunkieji metalai yra “amžinieji teršalai” – jie yra linkę akumuliuotis ir migruoja iš vienos ekologinės nišos į kitą ir niekada nesuyra (Sunkiųjų metalų... 2013).

Dauguma sunkiųjų metalų pasižymi visomis ar bent keliomis neigiamo poveikio gyviesiems organizmams savybėmis: kancerogeniniu, mutageniniu, taip pat neurotoksiniu poveikiais. Neigiamas poveikis pasireiškia vėžiniais susirgimais, biologinių organizmų augimo ir vystymosi sutrikimais, susilpnėjusiu imunitetu, pažeistomis reproduktyviosiomis funkcijomis (Seniūnaitė 2014).

Varis (Cu). Varis priklauso IB (pereinamųjų metalų) periodinės elementų sistemos grupei, kurio atominis numeris – 29. Jo atominė masė yra 63,54 g/mol, tankis – 8,92 g/cm^3. Varis yra raudonai rausvos (plona plėvelė – žalsvai melsvos) spalvos, minkštas ir kalus metalas. Lydymosi temperatūra yra 1083 °C, virimo – 2360 °C (Wuana, Okieimen 2011; Naudžiūnaitė 2009; Copper... 2013). Cu yra mažai aktyvus ir jo neveikia druskos rugštis bei praskiesta sieros rugštis. Šis sunkusis metalas gamtoje yra vienas iš judresnių elementų, o ypač rugščioje ir oksidacinėje terpėje (Mažvila ir kt. 2001).

Varis aptinkamas spausdintinių elektronikos plokščių, vielos, dažų ir medienos konservantų gamybos, dengimo metalais, spausdinimo procesų metu susidariusiose nuotekose. Cu koncentracija nuotekose yra labai įvairi ir gali svyruoti nuo mažiau nei 1 ppm iki tūkst. gr/l (Salmani et al. 2012).

Didelis Cu perteklius gali sukelti antiimunines reakcijas, pažeisti centrinę nervų sistemą, kepenis, inkstus, sukelti gastritą, opaligę, plaučių ligas ar kepenų cirozę (Naudžiunaitė 2009; Sunkiųjų metalų... 2013).

Švinas (Pb). Švinas yra IVA (kitų metalų) grupės periodinės elementų lentelės narys, kurio atominis numeris – 82. Jo atominė masė yra 207,2 g/mol, tankis – 11,34 g/cm^3. Grynas švinas yra minkštas, žydrai baltas metalas, kurio lydymosi temperatūra yra 327 °C, o virimo – 1725 °C. Gamtoje Pb yra randamas įvairių junginių pavidalu (Naudžiūnaitė 2009; Wuana, Okieimen 2011; Švinas...2014). Švinas yra intensyviai naudojamas baterijų, pigmentų, naftos produktų, fotografijos medžiagų gamybai ir spausdinimo procesams.

Švinas priskiriamas I toksiškumo klasei, jis turi savybę akumuliuotis, o susikaupęs per didelis Pb kiekis sukelia žymų neigiamą poveikį gyviesiems organizmams. Nustatyta, kad Pb gali sukelti žmogaus organizme mažakraujystę, hepatitą, encefalopatiją, paralyžių, dėl jo gali nukentėti kaulai. Pb gali būti smegenų ir inkstų veiklos sutrikimų priežastis. Jaunuoliams šis metalas gali būti protinio atsilikimo priežastis bei sukelti konvulsijas ar mėšlungius vyresniame amžiuje (Wuana, Okieimen 2011; Naudžiunaitė 2009; Sunkiųjų metalų... 2013; Sawyer et al. 1994; Zahra 2012).

© Vilniaus Gedimino technikos universitetas

Kadmis (Cd). Kadmis priklauso IIB (pereinamųjų metalų) periodinės elementų sistemos grupei ir yra 48 lentelės elementas. Jo atominė masė yra 112,41 g/mol, tankis – 8,65 g/cm^3. Kadmis yra sidabriškai pilkos spalvos metalas. Lydymosi temperatūra yra 321,07 °C, virimo – 766,85 °C (Wuana, Okieimen 2011; Naudžiūnaitė 2009).

Iš sunkiųjų metalų kadmis daugiausia naudojamas, todėl labiausiai paplitęs ir aplinkoje (Urbienė, Kemežienė 2011).

Sunkusis metalas kadmis (Cd) kelia didžiausią ekologinę riziką aplinkos komponentams (Bo et al. 2015). Iš pramonės įmonių užterštų nutekamųjų vandenų Cd, patekęs į vandens telkinius, kaupiasi dumble. Kadmis yra toksiškas vandens mikroorganizmams. Kadmis kaupiasi moliuskų ir kitų vandens gyvūnų organizmuose - čia jo kiekis gali šimtus kartų viršyti vandenyje esantį kiekį ir pasiekti net 200-300 mg/kg (Sunkieji metalai… 2011).

Nuolatinis lėtinis apsinuodijimas sukelia inkstų nepakankamumą, sutrikdo jų funkcijas. Jeigu žmogaus organizme yra per didelis kadmio kiekis, pagelsta dantys, prie dantenų susidaro šviesiai rudi kadmio vainikėliai (Urbienė, Kemežienė 2011).

Adsorbcija

Dauguma adsorbentų yra porėtosios medžiagos. Elementų atskyrimas vyksta, nes skirtingas sorbuojamųjų elementų molekulių svoris, forma ar poliškumas lemia stipresnį ryšį tarp adsorbento ir adsorbtyvo. Molekulinio lygio adsorbcija vyksta dėl sąveikos tarp paviršiaus ir sorbuojamosios medžiagos.

Molekulinė adsorbcija

Fizinė adsorbcija – tai tarpmolekulinių jėgų traukos tarp adsorbento ir adsorbato rezultatas.

Sąveikos energija tarp sorbuojančiosios medžiagos ir adsorbato dažniausiai yra didesnė nei kondensacijos jėgos, todėl papildoma energija proceso aktyvacijai nėra reikalinga.

Cheminė adsorbcija – tai cheminė sąveika tarp kietosios medžiagos ir sorbuojamojo elemento. Ji dar vadinama aktyvintąja adsorbcija. Šis procesas, skirtingai nei fizikinė adsorbcija, yra negrįžtamas. Tai gali būti egzoterminiai arba endoterminiai procesai. Cheminės sorbcijos procesams prasidėti dažniausiai reikia didelio kiekio aktyvacijos energijos.

Adsorbentai gali būti gamtiniai organiniai, gamtiniai neorganiniai ir sintetiniai. Jais iš paviršinių nuotekų galima pašalinti sunkiuosius metalus (dažniausiai Cu, Pb ir Cd) ir kitus teršalus. Kai kurie adsorbentai pasižymi gerais jonų mainų procesais, yra lengvai išgaunami, jiems būdingas geras mechaninis ir cheminis atsparumas.

Pačios svarbiausios adsorbento savybės, nepriklausomai nuo panaudojimo srities, yra: selektyvumas, regeneravimas, adsorbcijos greitis ir kaina. Retai kuris nors vienas adsorbentas bus tinkamas pagal visas išvardintas savybes (Kent 2011).

Pagal porų dydį adsorbentai skirstomi į:

- mikroporinius (ceolitai, aktyvinta anglis);
- mezoporinius (silikageliai, aliumogeliai, aliumosilikageliai);
- makroporinius (ceolitai, sintetiniai adsorbentai) (Romaškevič 2012).

Adsorbcijos izotermos forma priklauso nuo:

- Absorbento ir adsorbato savybių;
- Sąveikos tarp absorbento ir adsorbato;
- Sorbato molekulių tarpusavio sąveikos dujiniame ir adsorbuotame būvyje.

Adsorbcijos dydis priklauso nuo temperatūros ir koncentracijos (jei adsorbcija vyksta tirpale). Bet kurios adsorbcijos teorijos užduotis – remiantis turimu adsorbcijos proceso modeliu sukurti jo matematinį sprendimą. Dažniausiai tam naudojamos adsorbcijos izotermos.

Adsorbcijos priklausomybes nuo slėgio ar koncentracijos, esant pastoviai temperatūrai, vadinamos adsorbcijos izotermomis. Adsorbcija didėja, didėjant slėgiui arba koncentracijai. Kadangi adsorbcija yra egzoterminis procesas, tai didinant temperatūrą adsorbcijos dydis mažėja.

Nanokompozitų panaudojimas aplinkoje

Dabartiniu metu viena iš perspektyvių mokslinių tyrimo krypčių - organinių/neorganinių polimerinių nanokompozitų turinčių kompleksines savybes tyrimai ir jų panaudojimo praplėtimas. Nanokompozitai savyje sujungia chemines, fizines ir mechanines savybes, kurių negalima būtų pasiekti naudojant neorganinius užpildus su makrolygiu arba mikroskopine struktūra (Gailius 2012).

Nanokompozitinės medžiagos, ištyrus jų savybes ir panaudojimo tikslingumą naudojamos pramonės, žemės ūkio, medicinos ir aplinkosaugos srityse.

Nanokompozitinės medžiagos gali sumažinti šiltnamio dujų emisijas, švarinti ir gryninti orą; jos taip pat gali būti naudojamos nuotekų, paviršinių ir požeminių vandenų valymo procese (Huang et al. 2015).

Nanokompozitų rūšys, struktūra ir savybės

Ceolitų nanokompozitai (1 pav.) yra ekologiškai švari, inertinė ir netoksiška medžiaga, pilnai tinkama naudoti daugelyje pramonės, žemės ūkio, buities, gamtosaugos sričių, ekologinių katastrofų pasekmių šalinimui ir kitur.

Be to labai plati ceolito nanokompozitų panaudojimo sritis yra katalizė, čia ceolitas gali vykdyti tik adsorbento vaidmenį, taip pat ceolito nanokompozitas gali būti ir katalizatoriumi.



1 pav. Ceolito nanokompozito granulės (ZeoVit 2016)

Ceolito nanokompozitai – tai kalnų uolienos mineralai, kristalinės struktūros aliumosilikatai. Ceolito nanokompozitų procentinė cheminė sudėtis:

Silicio dioksidas 71,5 % (SiO_2);
Aliuminio trioksidas 13,1 % (Al_2O_3);
Geležies trioksidas 0,9 % (Fe_2O_3);
Titano dioksidas 0,2 % (TiO_2);
Kalcio oksidas 2,1 % (CaO);
Magnio oksidas 1,07 % (MgO);
Fosforo pentoksidas 0,033 % (P_2O_5);
Kalio + Natrio oksidai 5,03 % (K_2O+Na_2O);
Fluoras 0,025 % (F);
Arsenas 0,002 % (As);
Švinas 0,002 % (Pb);
Varis 0,002 % (Cu) (ZeoVit 2016).

Ceolitų nanokompozitų 50 % tūrio sudaro ertmės, tuštumos ir kanalai. Juose patalpinti dideli katijonai (Ca, Na, K), kurie gali keistis katijonais su supančiu tirpalu.

Unikali ceolitų nanokompozitų savybė – adsorbuoti įvairias medžiagas nuo dirvožemio paviršiaus, iš atliekų, dirvožemio, nuotekų, dumblo, tirpalų, dujų mišinių (Анализ 2015).

Nanokompozitų panaudojimas dirvožemio savybių gerinimui ir apsaugai.

Silicis (Si) yra vienas iš gausiausių elementų, sutinkamų aplinkoje. Šis elementas gali pavirsti į biomineralizuotą nanokompozitą SiO_2 augaluose, taip apsaugant augalus nuo grybinių ligų susidarymo (Wang et al. 2001). Tyrimai rodo, kad nano SiO_2 gali apsaugoti ryžius nuo patogeninių grybų (Liu et al. 2012).

Augalų lapų paviršiaus modifikacija, naudojant nanostruktūrinį silicį gali pakeisti originalią topologinę struktūrą ir hidrofobines augalų lapų paviršiaus savybes ir suformuoti specifinį amfifilinį paviršių (Huang et al. 2015).

Nanokompozitų panaudojimas vandenų apsaugai

Nanokompozitinės medžiagos gali būti panaudojamos tam tikrų selektyvių medžiagų ištraukimui iš vandeninės terpės. Taip galima iš vandens pašalinti auksą, rutenį, paladį, platiną ir kitus tauriuosius ir sunkiuosius metalus. Tokiu būdu žalingi metalai transformuojami į naudingus.

Moksininkai J. Liujis, Z. Zhaonas,ir G. Jiangas sukūrė Humuso rūgštį (HA) padengtą Fe_3O_4 nanokompozitu, kuri naudojama Hg, Pb, Cd, ir Cu pašalinimui iš vandens. Fe_3O_4/HA pagamintas naudojant pigias ir aplinkai nekenksmingas medžiagas, tokias kaip geležies druska ir humuso rūgštis. Ši medžiaga lengvai įmagnetinama, todėl iš vandens lengva atskirti tauriuosius ir sunkiuosius metalus, naudojant magnetinį tirpiklį. Sunkiųjų metalų sorbcijos procesas įvyksta mažiau nei per 15 min. Adsorbcijos geba 46,3 – 97,7 mg/g. Fe_3O_4/HA medžiaga geba adsorbuoti apie 99 % Hg, Pb, ir apie 95 % Cu, Cd iš gamtinio vandens ir pramoninių nuotekų (Liu et al. 2008).

Nanokompozitų panaudojimas atmosferos apsaugai

Nanokompozitinių medžiagų pritaikymas gali išspręsti ir oro taršos problemas. Nano kobalto titanatas ($CoTiO_3$) yra stiprus naftos desulfurizacijos katalizatorius. Atlikti tyrimai parodė, kad nano kompozito tombartito junginių milteliai turi stiprų oksidacinį redukcinį poveikį, dėl kurio galima visiškai išspręsti anglies monoksido ir azoto oksidų, išmetamų kaip automobilių dujos, taršą, kurių negali išspręsti jokie kiti automobilių išmetamųjų dujų katalizatoriai (Huang et al. 2015).

Ceolitai

Šiuo metu yra žinoma apie 40 gamtinių ir apie 150 sintetinių ceolitų. Šie adsorbentai pasižymi dideliu poringumu, savituoju paviršiumi, didele dujų sorbcine geba, termostabilumu, atsparumu agresyviai aplinkai ir selektyvia adsorbcija (Rauquerol et al. 2014).

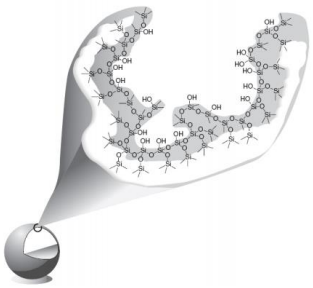
Aerosilas - aktyvus, amorfinis, pirogeninis silicio dioksidas. Jo charakteristikos pateikiamos 1 lentelėje.

1. lentelė. Sorbento charakteristikos

Rodiklis	175	200	300	380
Išorinis vaizdas	Baltos spalvos milteliai su mėlynu atspalviu			
pH 4 % suspensija	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3
Absorbuojamas tankis, g/dm^3 :				
Nesutankinto	50	50	50	50
Sutankinto	110	110	110	110
Absorbcijos tankis nesutankinto, g/dm^3			40-60	
Absorbcijos tankis sutankinto, g/dm^3			120-140	

Poliniai sorbentai.

Poringas silikagelis yra neorganinis polimeras (2 pav.) naudojamas tiesiogiai kaip sorbentas, o taip pat iš jo gaminamas silikagelis su chemiškai prijungtomis grupėmis.



2 pav. Silikagelio dalelė (Vičkačkaitė 2008)

Tyrimo metodika

Tiriamos adsorbentų priklausomybės

Adsorbcijos procesai klasifikuojami pagal sorbento ir adsorbato sąveikos prigimtį. Pagal fizikocheminę klasifikaciją adsorbcijos procesai skirstomi atsižvelgiant į tai, kaip komponentai pasiskirsto tarp tūrio fazės ir paviršinio sluoksnio, tai gali vykti dėl fizinių jėgų arba dėl cheminės reakcijos tarp sorbento ir sorbato.

Adsorbcijos dydis, adsorbcijai vykstant tirpale, priklauso nuo temperatūros ir koncentracijos.

Kuo mažesnis medžiagos tankis ir kuo smulkesnės dalelės tuo didesnis santykinis paviršius ir tuo daugiau ji gali sorbuoti.

Sorbentų imlumas

Sorbentų imlumas – tai medžiagos kiekis, (mg-ekv/g ar mg-ekv/ml), kurį absorbuoja 1 g sauso arba 1 ml išbrinkusio jonito. Imlumas skirstomas į statinį (pilną) ir dinaminį. Pilnas sorbcinis imlumas – tai maksimalus medžiagos kiekis, kurį gali sorbuoti sorbentas.

Paprastai dinaminis sorbcinis imlumas yra mažesnis už statinį, nes darbinė medžiagos koncentracija mažesnė už įsotinto koncentraciją, be to, dalis sorbento liks iki galo neįsotinta.

Adsorbentų paruošimas

Šiam tyrimui naudoti silicio dioksido SiO_2 nanokompozitai (3. pav.).



3. pav. SiO_2 nanokompozitai

Nanokompozito pH suspensija 3,8 – 4,5. Nustatyta nanokompozitų adsorbcijos priklausomybė nuo adsorbato koncentracijos. Taip pat nustatyta nanokompozitų adsorbcijos geba adsorbuoti sunkiuosius metalus, keičiant adsorbato ir adsorbento kiekius.

Valymo efektyvumui nustatyti naudotas nesutankintas nanokompozitas. Tyrimams parinkti šeši skirtingi adsorbentų kiekiai: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. (Mahvi et al. 2005).

Metalo tirpalų paruošimas

Tyrimams naudoti šešių skirtingų koncentracijų (5; 10; 20; 30; 50; 100 mg/l) kadmio, švino ir vario vandeniniai tirpalai, kurie paruošti skiedžiant standartinius metalų tirpalus (konc. 1000 mg/l) (Mahvi et al. 2005).

Tyrimui pasirinkti kadmio, švino ir vario metalai, kadangi sunkiųjų metalų ekologinės rizikos vertinimas telkinių nuosedose parodė, kad metalas kadmis (Cd), švinas (Pb) ir varis (Cu) kelia didžiausią ekologinę riziką aplinkos komponentams, šie metalai turi savybę akumuliuotis, o susikaupęs per didelis šių metalų kiekis sukelia žymų neigiamą poveikį gyviesiems organizmams.

Adsorbento valymo efektyvumo nustatymas

Paruoštas 1 litras distiliuoto vandens su 5 ml/l Cd koncentracija, tirpalas. Tirpalas įpiltas į šešias 100 ml matavimo kolbas, į kurias įdėta po 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 g. nesutankinto nanokompozito adsorbento. Šios kolbos 1 valandai sudedamos į laboratorijoje esantį, mėginiams kratyti, kratytuvą. Praėjus kontaktiniam laikui (1 val.) mėginiai nufiltruojami, naudojant filtrinį "VWR Qualitative filter paper 413" popierių. Tokiu pačiu būdu paruošiami mėginiai iš Cd tirpalų, naudojant skirtingas koncentracijas t.y. 5 ml/l; 10 ml/l; 20 ml/l; 30 ml/l; 50 ml/l ir 100 ml/l. Iš viso vienam metalui gauti 36 mėginiai. Iš viso naudojant tris skirtingus metalus paruošiami 108 mėginiai.

Likutinės kadmio, švino ir vario koncentracijos dirbtinai užterštos vandens mėginiuose nustatytos atominės adsorbcijos spektrinės analizės metodu (Mahvi et al. 2005; Dalal 2012).

Duomenų analizė

Siekiant nustatyti valymo efektyvumą, gauti duomenys susisteminti ir įvertinti statistiniais metodais. Gauta po 6 kiekvienos likutinės kadmio, švino ir vario koncentracijas, atlikus atominės adsorbcijos spektrinę analizę.

Kiekvienai likutinei kadmio, švino ir vario koncentracijai, apskaičiuoti jų įverčiai, t. y. atskirų matavimų aritmetinis vidurkis x :

$$x = \frac{\sum_{i=1}^{2} x_i}{n}, \qquad (1)$$

čia n – matavimų skaičius; x_i– atskiro matavimo rezultatas.

Gavus aritmetinį vidurkį, apskaičiuota dispersija (s^2):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - x)^2}{n-1}, \quad (2)$$

čia n – matavimų skaičius; x_i– atskiro matavimo rezultatas;

x– aritmetinis vidurkis.

Vidutinis kvadratinis nuokrypis rastas pagal formulę:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - x)^2}{n-1}}, \quad (3)$$

čia n – matavimų skaičius; x_i– atskiro matavimo rezultatas; x– aritmetinis vidurkis.

Norint patikrinti rezultatų patikimumą, apskaičiuotas rezultatų sklaidos (variacijos) koeficientas:

$$v = \frac{s}{x} \cdot 100\%, \quad (4)$$

čia s – vidutinis kvadratinis nuokrypis ; x– aritmetinis vidurkis.

Gautos variacijos koeficiento reikšmės mažesnės kaip 5 %, laikytina, kad rezultatų sklaida nedidelė, rezultatai patikimi, todėl matavimų kartoti nereikėjo.

Pagal (5) formulę apskaičiuojamas adsorbento valymo efektyvumas:

$$r = \frac{C_0 - C_I}{C_0} \cdot 100\%, \quad (5)$$

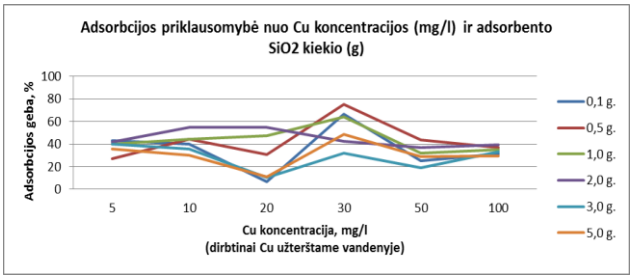
čia C_0 – pradinė metalo koncentracija tirpale, mg/l; C_1– likutinė metalo koncentracija tirpale, mg/l (Mokslinio tyrimo...2007).

Atlikta koreliacinė analizė, apskaičiuoti koreliaciniai koeficientai - R, neapibrėžtumo (determinacijos) koeficientai – R^2. Nubraižytos koreliacinės kreivės.

Rezultatai ir jų analizė

Silicio dioksido molinė masė yra 60,08 g/mol, tankis 0,05 g/cm^3, makroporų dydis yra 1-5 µm (1000–5000 nm). Silicio dioksido santykinis paviršiaus plotas yra 200 m^2/g. Kuo mažesnis tiriamos medžiagos tankis ir kuo smulkesnės dalelės, tuo didesnis santykinis paviršius ir tuo daugiau tiriamoji medžiaga gali sorbuoti.

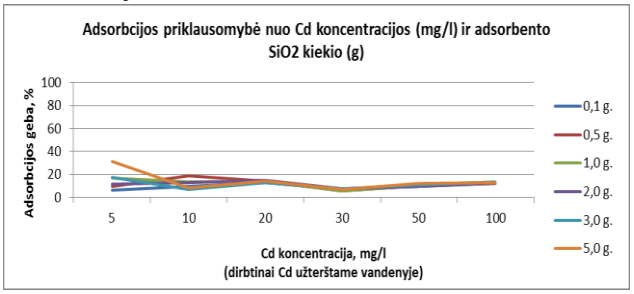
Adsorbento atranka priklauso nuo adsorbento ir adsorbtyvo prigimties, adsorbento porų ir adsorbtyvo molekulių dydžio.



3. pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Cu koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cu užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Iš 3. pav. matyti, kad vario maksimalus pašalinimo efektyvumas siekė beveik 80 %, kuomet SiO_2 naudojamas kiekis 0,5 g., o vario koncentracija, dirbtinai užterštame vandenyje siekė 30 mg/l. Tolimesnis nanokompozito kiekio didinimas nepadidino šio metalo pašalinimo efektyvumo iš tirpalo.

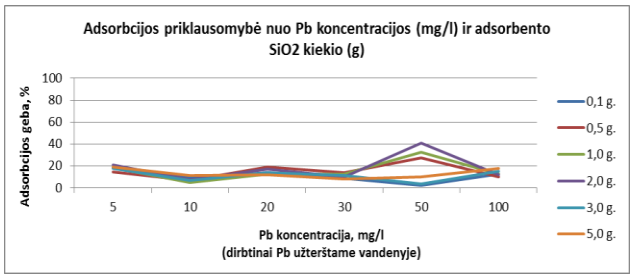
Nustatyta, kad variui sorbuojantis ant SiO_2 paviršiaus pradėjo formuotis vidaus-sferiniai paviršiaus kompleksai. Remiantis Eigeno ir Tammano modeliu taip pat buvo patvirtinta, kad dvivalentinių metalų katijonai paprastai formuoja vidaus sferinius paviršiaus kompleksus ant oksidų paviršių, Cu^{2+} adsorbcija ant SiO_2, remiantis kinetika ir dinamika, dėl didesnio paviršiaus ploto parodė didesnę maksimalią Cu^{2+} adsorbcinę gebą. Aktyvios vietos, esančios ant jų paviršiaus, buvo homogeniškos Cu^{2+} sorbcijai.



4 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Cd koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Cd užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

4 paveiksle matyti, kad kadmio maksimalus pašalinimo efektyvumas siekė vos 30 %, kuomet SiO_2 naudojamas kiekis 5,0 g., o kadmio koncentracija, dirbtinai užterštame vandenyje didinant metalo koncentracijas ir nanokompozito kiekius nesiekė didesnio nei 20 % efektyvumo. Tokius rezultatus galėjo nulemti tai, kad kadmio metalo atominė masė, kuri yra 112,41 g/mol, beveik dvigubai didesnė už nanokompozito - 60,08 g/mol. Šiuo atveju makromolekulės nepatenka į sorbento poras, todėl nesulaikomos ir eliuuojamos pirmiausiai. Mažos analičių molekulės patenka į poras ir sulaikomos. Taip pat mažai adsorbcijos gebai įtakos

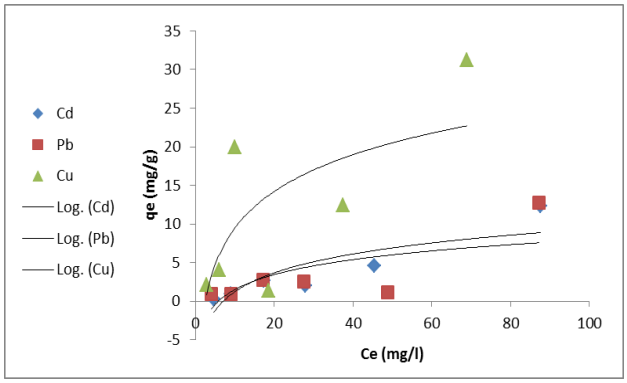
turėjo skirtingos kristalinės gardelės, nanokompozito gardelė kubinė, o kadmio metalo - heksogeninė.



5 pav. Adsorbcijos priklausomybė nuo Pb koncentracijos (mg/l) (dirbtinai Pb užterštame vandenyje) ir adsorbento SiO_2 kiekio (g) (sudaryta autoriaus)

Iš 5 paveikslo matyti, kad švino maksimalus pašalinimo efektyvumas siekė 40 %, kuomet SiO_2 sorbento kiekis buvo tirpale 2,0 g., o švino koncentracija, dirbtinai švinu užterštame vandenyje-50 mg/l. Didinant švino pradinę koncentraciją iki 100 mg/l. ir didinant nanokompozito kiekius iki 5,0 g., adsobcijos efektyvumas didėjo, bet nesiekė maksimalaus efektyvumo. Mažai adsorbcinei gebai įtakos turi švino metalo atominė masė, kuri yra 207,2 g/mol, kai tuo tarpu tiriamo nanokompozito-60,08 g/mol.

Vidaus dalelių difuzija, natūralus silpninantis procesas, yra ribojantis veiksnys Pb^{2+} sorbcijos ant SiO_2 nanodalelių procesui. Procesas apibūdinamas dvejais etapais: greita metalų jonų adsorbcija ant išorinio paviršiaus, po kurio seka lėta vidaus dalelių difuzija per mikroporų sieneles. Švinas priskiriamas kitų metalų grupei, kurios nėra linkusios sudaryti kompleksinius junginius.



6 pav. Lengmiūro izoterma, Cd, Pb ir Cu priklausomybė nuo sorbcijos talpos dydžio (mg/g) ir tirpalo koncentracijos po sorbcijos proceso (mg/l)

Iš Lengmiūro izotermos (6 pav.) matyti, kad efektyviausiai sorbcija vyko vario tirpale, kai tuo tarpu beveik trigubai mažesnė sorbcinė geba nustatyta kadmio ir švino tirpaluose.

Išvados

1. Išanalizavus eksperimentinių tyrimų rezultatus nustayta, geriausiai adsorbcija ant nanokompozito vyksta vario tirpale. Esant vario koncentracijai 30 mg/l adsorbcija siekė 80 %. Varis geriausiai adsorbuojamas, kai sorbento kiekis tirpale 2,0 g. Kadmis geriausiai adsorbuojamas, kai jo koncentacija tirpale 50 mg/l, adsorbcija siekė iki 30 %, kadmis geriausiai adsorbuojamas, kai sorbento kiekiai tirpale 2,0 ir 3,0 g. Švinas geriausiai adsorbuojamas, kai jo koncentacija tirpale 50 mg/l, adsorbcija siekė iki 40 %, švinas geriausiai adsorbuojamas, kai sorbento kiekis tirpale 2,0 g.

2. Atlikus duomenų analizę ir statistinį vertinimą, pagal gautus apibendrintus rezultatus matyti, kad kadmiui (5, 10, 100 mg/l) ir švinui (100 mg/l) nustatytos stiprios teigiamos koreliacijos ir tai rodo, kad metalo adsorbcijos geba priklausė nuo naudojamo adsorbento kiekio. Didinant adsorbento kiekį, atitinkamai didėjo adsorbcinė geba.

3. Pagal gautus rezultatus matyti, kad vario koreliacinis Pirsono ryšys buvo silpnas, tai rodo, kad metalo adsorbcijos geba nepriklausė nuo naudojamo sorbento kiekio.

4. Nustatyta priklausomybė, kad kuo didesnė metalo pradinė koncentracija tirpale ir kuo mažesnis adsorbento kiekis, tuo adsorbcinės gebos rodiklis q (mg/g) didesnis.

Literatūra

Анализ возможностей использования сорбентов при очистке сточных вод. [interaktyvus] 2015. Žiūrėta 2016 m. sausio 18 d. Prieiga per internetą: <http://xreferat.com/112/2435-4-analiz-vozmozhnosteiy-ispol-zovaniya-sorbentov-pri-ochistke-stochnyh-vod.html>

Bo L., Wang D., Li T., Li Y., Zhang G., Wang C., Zhang S., 2015. Accumulation and risk assessment of heavy metals in water, sediments, and aquatic arganisms in rural rivers in the Taihu Lake region, China. 22: 6721-6731.

Dalal, P. 2012. Heavy Metal removal from Tea-waste, International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences 2(4): 109–111.

Gailius A. 2012. *Kompozicinės medžiagos ir dirbiniai energetiškai efektyvių pastatų statybai*. Vilnius: Technika. 104 p.

Huang S.& Wang L. & Liu L. & Hou Y. & Li L. 2015. *Nanotechnology in agriculture, livestock, and aquaculture in China. A review* . Agronomy for Sustainable Development. Volume 35, Issue 2, pp 369-400

Kent S. Knaebel. Adsorbent Selection. Dublin, 2011.

Liu J, Gao C, Gao J, Ma J, Chang H.. 2012. Efects of silicon on the ultrastructure of Oryza sativa leaves infected by Magnaporthe grisea. J South China Agric Univ 1:40–43

Liu J., Zhao Z., Jiang G. 2008. Coating Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environmental Science and Technology*. 42 (18), pp 6949 – 6954.)

Mažvila, J.; Adomaitis, T.; Eitminavicius, L.; Lubyt , J.; Antanaitis, A.; Matusevicius, K. Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose ir augaluose, Mokslo darbai. LŽUU 73: 64–90.

Mahvi, A. H.; Nagipour, D.; Vaezi, F.; Nazmara, S. 2005. Teawaste as An Adsorbent for Heavy Removal from Industrial Wasterwaters, American Journal of Applied Sciences 2(1): 372–375

Mokslinio tyrimo rezultatai [interaktyvus] 2007. [Žiurėta: 2016 kovo 27 d.] Prieiga per interneta: < http://www.svako.lt/UserFiles/File/MTV/MOKOM/1%20Mokslinio%20tyrimo%20rezultatai.pdf.

Sawyer, C. N.; McCarty, P. L.; Parken, G. F. 1994. Chemistry for environmental engineering. JAV, New York. 658 p.

ZeoVit sorbentas-ceolitas-ir jo savybės. [interaktyvus] 2016. Žiūrėta 2016 m. kovo 28 d. Prieiga per internetą.<*http://www.elega.lt/lt/zeovit-sorbentas-ceolitas-ir-jo-savybes*>

Wang L, Wang Y, Zhou Y, Duan X, Li M, Zhang F. 2001. Relationship between nanostructure SiO2 and occurrence of plant fungi. J Huazhong Agric Univ 6:593–597. doi:10.3321/issn: 1000- 2421.2001.06.020

Wuana, R. A; Okieimen, F. E. 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, ISRN Ecology 11: 20 p.

Salmani, M. H.; Ehrampoush, M. H.; Sheikhalishadi, S.; Dehvari, M. 2012. Removing Copper from Cintaminated Water Using Activated Carbon Sorbent by Continouus Flow, Journal of Health Researches 1(1): 11–18.

Seniūnaitė J., Vaiškūnaitė R., Bolutienė V. 2014. Biosorbentų taikymas sunkiesiems metalams iš vandens šalinti. 17-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminė konferencija. ISSN 2029-5456 / eISSN 2029-7149

NANOCOMPOSITES USE CONTAMINATED WITH HEAVY METALS IN WATER TREATMENT EXPERIMENTAL RESEARCH

G. Čeponytė, A. Zigmontienė

Summary

Contamination with heavy metals - rest of the world ecological and social - economic problem, which is caused by human anthropogenic activities. Heavy metals in polluted environments growing of plants and animals a threat to human health, the heavy metal contamination of ecosystem stability, species diversity, undermining a higher nutritional level organisms. There is a very wide range of contaminated water purification technology, one of Their - absorption. This study investigates the SiO_2 nanocomposite as one of the most promising fields of science of organic / inorganic polymer nanocomposites with complex features, application possibilities for heavy metals (copper, lead, cadmium) address. Cleaning Efficiency Analysis Were performed using nesutankintą SiO_2 nanocomposite having a chemical composition: silicon dioxide (SiO_2) - 99.9 %, iron trioxide (FeO_3) – 0003 % of aluminum trioxide (Al_2O_3) - 0.05% titanium dioxide (TiO_2) - 0.03 %. Use six different concentrations (5, 10, 20, 30, 50 and 100 mg / l) of copper, lead and cadmium in solution. Carried out no research has shown That SiO2 nanocomposite is a suitable adsorbent to remove copper from liquids. Using SiO_2 nanocomposites, copper (Cu), maximum removal efficiency is 75.56 % when the initial concentration of metal in the solution is 30 mg / l and an adsorbent is used as 0.5 g of lead (Pb) -. 40.67 %, when the metal initial concentration of 50 mg / l and 2.0 g of adsorbent used and cadmium (Cd) -. 31.53 %, when the metal initial concentration of 5 mg / l The adsorbent used was 5.0 g.

Keywords: SiO_2 nanocomposites, sorption, copper, lead, cadmium, heavy metals, environmental protection, water.