

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.190>

<https://orcid.org/0000-0002-6266-1563>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Edita
SODAITIENĖ

Anijoninių ir katijoninių teršalų šalinimas geriamojo vandens ruošimo atliekomis

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija (N 003)

VILNIUS 2021

Disertacija rengta 2016 – 2020 metais Valstybiniame mokslinių tyrimų institute (VMTI) Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Moksliniai vadovai:

Dr. Audronė Gefenienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras; gamtos mokslai, chemija – N 003) nuo 2016 10 01 iki 2019 08 29.

Prof. habil. dr. Rimantas Ramanauskas (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras; gamtos mokslai, chemija – N 003) nuo 2019 08 30 iki 2020 09 30.

Mokslinė konsultantė:

Dr. Audronė Gefenienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras; gamtos mokslai, chemija – N 003) nuo 2019 08 30 iki 2020 09 30.

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. habil. dr. Albertas Malinauskas** (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Nariai:

Prof. dr. Ingrida Ancutienė (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

Prof. habil. dr. Eugenijus Norkus (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija – N 003);

Prof. dr. Ričardas Makuška (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

Dr. Sergei Piskunov (Kietojo kūno fizikos institutas, Latvijos universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2021 m. rugsėjo mėn. 23 d. 13 val. VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centro D 401 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 3, LT-10257, Vilnius, Lietuva. Tel. +370 5 264 8884, faksas +370 5 264 9774, el. paštas: office@ftmc.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro, Vilniaus universiteto bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje adresu: <http://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.190>

<https://orcid.org/0000-0002-6266-1563>

VILNIUS UNIVERSITY

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Edita

SODAITIENĖ

Removal of anionic and cationic pollutants by groundwater water treatment waste

DOCTORAL DISSERTATION

Natural Sciences,

Chemistry N 003

VILNIUS 2021

This dissertation was written between 2016 and 2020 at State research institute Center for Physical Sciences and Technology.

Academic supervisor:

Dr. Audronė Gefenienė (State research institute Center for Physical Sciences and Technology; Natural sciences, Chemistry – N 003) from 2016 10 01 to 2019 08 29)

Prof. Habil. Dr. Rimantas Ramanaukas (State research institute Center for Physical Sciences and Technology, Natural sciences, Chemistry – N 003) from 2019 08 30 to 2020 09 31.

Academic consultant – dr. Audronė Gefenienė (State research institute Center for Physical Sciences and Technology; Natural sciences, Chemistry – N 003) from 2019 08 30 to 2020 09 31.

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman: **Prof. Habil. Dr. Albertas Malinauskas** (State research institute Center for Physical Sciences and Technology, Natural sciences, Chemistry – N 003).

Members:

Prof. Dr. Ingrida Ancutienė (Kaunas University of Technology, Natural sciences, Chemistry – N 003);

Prof. Habil. Dr. Eugenijus Norkus (State research institute Center for Physical Sciences and Technology, Natural sciences, Chemistry – N 003);

Prof. Dr. Ričardas Makuška (Vilnius University, Natural sciences, Chemistry – N 003);

Dr. Sergei Piskunov (Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Natural sciences, Physics – N 002).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 13 h on 23 September 2021 in auditorium D 401 of the Center for Physical Sciences and Technology.

Saulėtekio av. 3, LT-10257 Vilnius, Lithuania. Phone +370 5 264 8884, fax +370 5 264 9774, e-mail office@ftmc.lt

The text of dissertation can be accessed at the libraries of Center for Physical Sciences and Technology and Vilnius University, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

Turinys

Santrumpos.....	9
ĮVADAS.....	11
1. LITERATŪRINĖ DALIS.....	15
1.1. Sunkiųjų metalų jonų šalinimas	15
1.2. Dažiklių šalinimas adsorbcijos būdu.....	18
1.3. Neorganinių teršalų šalinimas naudojant vandens apdorojimo atliekas.	23
1.4. Organinių junginių šalinimas katalizinio skaidymo būdu.....	26
1.5. Hibridiniai sorbentai	28
1.6. Dinaminė adsorbcija	30
1.7. Adsorbcijos kinetika	31
1.7.1. Adsorbcijos-difuzijos modeliai	32
1.7.1.1. Difuzijos per skysčio plėvelę modelis.....	32
1.7.1.2. Vidinės difuzijos modelis.....	33
1.7.2. Adsorbcijos kinetiniai modeliai.....	34
1.7.2.1. Pseudo-pirmojo laipsnio kinetinis modelis	34
1.7.2.2. Pseudo-antrojo laipsnio kinetinis modelis.....	35
1.7.2.3. Elovich kinetinis modelis	37
1.7.2.4. Hiperbolinio tangento kinetinis modelis	38
1.7.2.5. Modifikuotas Lagergren modelis	38
1.7.2.6. Difuzijos - chemisorbcijos modelis.....	39
1.8. Pusiausvirošios adsorbcijos izotermių modeliai	40
1.8.1. Langmuir izotermės modelis	40
1.8.2. Freundlich modelis	41
1.8.3. Langmuir-Freundlich modelis.....	41
1.8.4. Temkin modelis	42
1.8.5. Toth modelis.....	42
1.8.6. Koble–Corrigan izotermė	43
1.8.7. Redlich–Peterson izotermė.....	43

1.8.8. Langmuir pasiskirstymo modelis.....	44
1.9. Literatūros apžvalgos apibendrinimas.....	44
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS	45
2.1. Naudoti sorbentai	45
2.2. Naudotos medžiagos.....	46
2.3. Tirpalų ruošimas ir jų analizė.....	46
2.4. Instrumentiniai tyrimo metodai.....	47
2.4.1. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)	47
2.4.2. Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (TEM)	47
2.4.3. Brunauer-Emmett-Teller sorbento paviršiaus ploto nustatymas (BET)	48
2.4.4. Rentgeno spindulių fluorescencijos spektroskopija (RFS).....	48
2.4.5. Fourier transformacijos infraraudonosios srities spektroskopija (FTIR)	48
2.4.6. Rentgeno spindulių difrakcijos analizė (XRD).....	48
2.4.7. Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (XPS)	49
2.4.8. Dzeta potencialo matavimas.....	49
2.4.9. Indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopija (ICP-OES)	49
2.4.10. UV-regimosios šviesos absorbcinė spektrinė analizė.....	50
2.4.11. Fotometriniis cheminio deguonies suvartojimo (ChDS) nustatymo metodas	50
2.5. Geriamojo vandens ruošimo atliekų paruošimas adsorbcijos tyrimams	51
2.6. Adsorbcijos tyrimai.....	51
2.6.1. pH įtakos nustatymas.....	51
2.6.2. Adsorbcijos kinetikos tyrimas	51
2.6.3. Adsorbcijos pusiausvyros tyrimas.....	52
2.7. Dažiklio <i>Green</i> desorbcijos iš geriamojo vandens ruošimo atliekų tyrimas.....	53
2.8. Dažiklio <i>Green</i> katalizinis skaidymas.....	54
2.9. Statistinis duomenų įvertinimas	54

3.	REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	56
3.1.	Geriamojo vandens ruošimo atliekų fizikinės ir cheminės savybės...	56
3.1.1.	Geriamojo vandens ruošimo atliekų susidarymas ir jų apibūdinimas	56
3.1.2.	GVR atliekų struktūra ir paviršiaus morfologija	58
3.1.3.	Elementinė geriamojo vandens ruošimo atliekų sudėtis.....	58
3.1.4.	Geriamojo vandens ruošimo atliekų paviršiaus plotas ir poringumas	61
3.1.5.	Iškaitintų geriamojo vandens ruošimo atliekų fazinė sudėtis	61
3.2.	Pb(II) ir Cu(II) jonų šalinimas iš vandeninių tirpalų GVR atliekomis	63
3.2.1.	Tirpalo pH įtaka Pb(II) jonų adsorbacijai.....	63
3.2.2.	Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbacijos kinetika	65
3.2.3.	Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbacijos pusiausvyra.....	67
3.2.4.	Pb(II) ir Cu(II) šalinimo geriamojo vandens ruošimo atliekomis mechanizmas	71
3.3.	Dažiklio <i>Green</i> adsorbacija geriamojo vandens ruošimo atliekomis...	77
3.3.1.	Geriamojo vandens ruošimo atliekų po dažiklio <i>Green</i> adsorbacijos charakterizavimas	77
3.3.1.1.	SEM ir EDS tyrimai	77
3.3.1.2.	Azoto adsorbacijos-desorbacijos tyrimai	78
3.3.2.	Geriamojo vandens ruošimo atliekų ir dažiklio <i>Green</i> Fourier transformacijos infraraudonosios srities spektrometrija.....	80
3.3.3.	Geriamojo vandens ruošimo atliekų ir dažiklio <i>Green</i> XPS tyrimai ..	81
3.3.4.	Dažiklio <i>Green</i> adsorbacijos kinetiniai tyrimai.....	82
3.3.4.1.	Dažiklio <i>Green</i> koncentracijos įtaka adsorbacijos greičiui.....	83
3.3.4.2.	pH įtaka dažiklio <i>Green</i> adsorbacijai	88
3.3.4.3.	Temperatūros įtaka dažiklio <i>Green</i> adsorbacijai.....	92
3.3.4.4.	Adsorbento kiekio įtaka dažiklio <i>Green</i> adsorbacijai	95
3.3.4.5.	Dažiklio <i>Green</i> adsorbacijos pusiausvyra.....	98
3.3.4.6.	Dažiklio <i>Green</i> pašalinimo termodinaminiai parametrai	103
3.3.5.	Įvairių sorbentų efektyvumas šalinant dažiklį <i>Green</i>	104
3.3.6.	Dažiklio <i>Green</i> desorbacijos tyrimai.....	105

3.3.7. Realių nuotekų valymas.....	106
3.4. Katalizinis dažiklio <i>Green</i> skaidymas.....	107
3.4.1. Dažiklio <i>Green</i> šalinimas trimis skirtingais būdais	107
3.4.2. pH įtaka dažiklio <i>Green</i> skaidymo efektyvumui	111
3.4.3. Temperatūros įtaka dažiklio <i>Green</i> skaidymo efektyvumui.....	113
3.4.4. Dažiklio <i>Green</i> šalinimo mechanizmas	116
3.4.5. Dažiklio <i>Green</i> šalinimas nekaitintomis ir kaitintomis GVR atliekomis	118
IŠVADOS.....	121
SUMMARY	123
Padėka	177
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS	178

SANTRUMPOS

AB – Rūgštinis Mėlynasis-113
AC – aktyvintoji anglis
Al-Bent – hidroksi-aliuminiu padengtas bentonito sorbentas
ASAC – pagaminta iš abrikosų lukštų aktyvintoji anglis
ATBA – dažiklis Rūgštinis Turko Mėlynasis A
BET – Brunauer-Emmett-Teller paviršiaus ploto nustatymas
BF – dažiklis Bazinis Fuksinas
BG - dažiklis Bazinis Žaliasis
CFA – akmens anglies degimo liekanos
ChDS – cheminis deguonies suvartojimas
CRD – dažiklis Kongo Raudonasis
CMC – karboksimetilceliuliozė
CSB – chitozano Shiff'o bazė
DLK – didžiausias leistinas kiekis
DVB – divinilbenzenas
EDS – energijų dispersijos rentgeno spindulių spektrometrija
FTIR – Fourier transformacijos infraraudonosios srities spektrometrija
Green – chromo kompleksinis dažiklis Sanodure Green LWN
GVR atliekos – geriamojo vandens ruošimo atliekos
GWTW – groundwater treatment waste
HMO – hidratuotas mangano dioksidas
ICP-OES – indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometrija
IOWNP – geležies oksido atliekų nanodalelės
IOWNPs-Alg – geležies oksido atliekų nanodalelių-alginatog nanokompozitas
MB – dažiklis Metileno Mėlynasis
MG – dažiklis Malachito Žaliasis
MO – dažiklis Metiloranžinis
MV – dažiklis Metilo Violetinis
NZVI - nanodydžio nulinio oksidacijos laipsnio geležis
OFI – *Opuntia ficus-indica* (figavaisė opuncija, kaktusinių šeimos augalas)
SE – standartinė paklaida
SEL – savitasis elektrinis laidis
SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija
pH_{pzc} – nulinio krūvio taškas
PVA – polivinilo alkoholis
RR – dažiklis Reaktyvusis Raudonasis 223
R6G – dažiklis Rodaminas 6G

TEM – peršviečiamoji elektroninė mikroskopija

TGA – termogravimetrinė analizė

XPS – Rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometrija

XRD – Rentgeno spindulių difrakcija

XRF-WD – Rentgeno spindulių fluorescencinė spektroskopija su bangų dispersija.

WAC – pagaminta iš medžio aktyvintoji anglis

WSAC – aktyvinta anglis pagaminta iš riešutų kevalų

3-MPTS – 3-merkaptopropiltrimetoksisilano

HATF-SO₃H – sulfonrūgštimi funkcionalizuotos ir šarmu apdorotos akmens anglies degimo liekanos

IVADAS

Požeminiai ir paviršiniai vandenys yra labai svarbus aplinkos komponentas, todėl vandens išteklių priežiūra ir kontrolė rūpinasi kiekviena valstybė. Sukurti teisės aktai padeda reguliuoti vandens tvarkymo klausimus ir apsaugoti šį gamtos turtą nuo taršos, kuriama sistema, kuria nustatomi apribojimai, draudimai bei teisinės atsakomybės [1]. Pramoninės nuotekos gali būti tiesiogiai jungiamos prie natūralių vandens išteklių arba išleidžiamos į miesto kanalizaciją. Tokiu būdu išleidžiamos nuotekos turi įtakos vandens telkiniams arba kanalizacijos ir nuotekų valymo įrenginių veikimui [2]. Lietuvoje nuotekų išleidimą reglamentuoja 2006 m. gegužės 17 d. pasirašytas nuotekų tvarkymo reglamentas (įsakymo Nr. D1-236), kuriame nurodomi reikalavimai tiek buitinių, tiek pramoninių nuotekų išleidimui į aplinką. Tarp kontroliuojamų medžiagų yra ir bendras chromo kiekis, jo DLK į nuotekų surinkimo sistemą yra 2 mg L^{-1} , o į gamtinę sistemą - $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ [3].

Anodavimas yra labai svarbus ir plačiai taikomas elektrocheminis procesas metalo, elektronikos detalių paviršiams apdoroti [4]. Anodavimo procesą sudaro paviršiaus valymas bei paruošimas ir metalinės dangos padengimas bei apdaila [5]. Norint suteikti anoduotoms dangoms spalvą, paviršiai yra dažomi, šis procesas nuolatos tobulinamas dažų įsiskverbimui į poras pagerinti [4]. Viso proceso metu susidarę nuotekų srautai prieš valymą sumaišomi, tad susidaro spalvotos, įvairių metalų jonų turinčios nuotekos [5]. Tokias nuotekas labai svarbu išvalyti, kad būtų tenkinami griežti aplinkos apsaugos reikalavimai.

Azodažikliai yra didžiausia azojunginių grupė ir pramonėje plačiausiai naudojami dažikliai. Jie tinka pluoštams dažyti, fotoelektronikoje, spausdinimo sistemoms, maisto pramonės technologijoms bei biologinėms reakcijoms [6].

Šiuo metu yra gana didelis pasirinkimas dažiklių, kurie naudojami anoduoto aliuminio dažymui. Metalų kompleksinių dažiklių naudojimas kelia didelį susirūpinimą dėl jų poveikio aplinkai, nes dažiklių sudėtyje esantys sunkieji metalai laikomi biologiškai neskaidžiais teršalais. Siekiant sumažinti aplinkos taršą spalvotomis nuotekomis, labai svarbi pigių ir efektyvių adsorbentų paieška. Aplinkos tvarumo poreikis palaiko idėją užteršto vandens valymui kaip adsorbentą naudoti medžiagą, kuri susidaro švaraus požeminio vandens ruošimo metu. Jo paskirtis ir tikslas – užtikrinti geriamojo vandens kokybę, kad jis būtų gero skonio ir saugus vartoti. Proceso metu kaip šalutinis produktas gaunama natūrali geležies(III) junginiais turtinga nanomedžiaga (geriamojo vandens ruošimo (GVR) atliekos), kuri savo fizikinėmis ir

cheminėmis savybėmis panaši į specialiai sintetinamus Fe(III) turinčius adsorbentus ir katalizatorius.

Šioje disertacijoje pateikti tyrimai apie tvarius anijoninio chromo kompleksinio dažiklio (*Green*) šalinimo iš vandeninių tirpalų ir tikrų anoduoto aliuminio dažymo nuotekų procesus, kaip adsorbentą ar katalizatorių naudojant GVR atliekas. Kadangi dažiklio sudėtyje yra chromo, po anoduoto aliuminio dažymo susidaranti nuotekos turi būti valomos pašalinant ne tik spalvą, bet ir sunkiojo metalo jonus. Dėl šios priežasties dažiklio pašalinimo efektyvumas buvo vertinamas ne tik pagal tirpalo spalvos, bet ir chromo koncentracijos valomame tirpale pokytį. Be to, dažiklio šalinimo metu buvo stebima visos adsorbicijos sistemos cheminė elgsena: tirpalo pH, geležies, kalcio ir aliuminio koncentracijų kitimas. Geriamojo vandens ruošimo (GVR) atliekų adsorbicinės savybės taip pat tirtos valant katijoniniais teršalais (Pb(II) ir Cu(II) jonais) užterštus vandenius. Katalizinės GVR atliekų savybės nagrinėtos chromo kompleksinio dažiklio (*Green*) oksidacinio skaidymo Fenton reakcijoje. Katijoninių ir anijoninių teršalų šalinimo procesų efektyvumas įvertintas atliekant kinetinius, pusiausvyros ir termodinaminius tyrimus.

Mokslinis naujumas

- Pasiūlytas tvarus chromo kompleksiniu anoduoto aliuminio dažikliu (*Green*) bei Pb(II) ir Cu(II) jonais užteršto vandens valymo procesas naudojant nanomedžiagą – vietines geriamojo vandens ruošimo (GVR) atliekas, kurios susidaro savaimė aeruojant ir filtruojant požeminį vandenį.
- Remiantis adsorbicinės sistemos tyrimų, naudojant ICP-OES, XPS, XRD ir FTIR metodus, rezultatais išsiaiškintas sunkiųjų metalų jonų (Pb (II) ir Cu (II)) bei dažiklio *Green* šalinimo GVR atliekomis mechanizmas ir nustatytos optimalios proceso sąlygos.
- Anoduoto aliuminio dažiklio *Green* šalinimo GVR atliekomis efektyvumas nustatytas naudojant modelinius tirpalus ir realias nuotekas bei atsižvelgiant ne tik į spalvos pokytį, bet ir į chromo sulaikymo laipsnį.
- Įvertintas GVR atliekų kaip bifunkcinės medžiagos (adsorbento ir heterogeninio Fenton katalizatoriaus) efektyvumas anoduoto aliuminio dažiklio *Green* spalvos šalinimo procese.

Pagrindinis tikslas

Šio darbo tikslas - ištirti GVR atliekų tinkamumą katijoniniams (Pb(II), Cu(II)) ir anijoniniams (chromo kompleksiniam dažikliui *Green*) teršalams šalinti iš vandeninių tirpalų.

Uždaviniai:

- Nustatyti GVR atliekų sandarą ir cheminę sudėtį skirtingais medžiagų tyrimo ir analizės metodais.
- Apibūdinti GVR atliekų adsorbcines savybes atliekant kinetinius, adsorbcijos pusiausvyros, termodinaminius tyrimus bei taikant įvairius adsorbcijos kinetikos ir pusiausvyros modelius.
- Nustatyti optimalias proceso sąlygas didžiausiai sorbcinei gebai pasiekti.
- Išsiaiškinti katijoninių ir anijoninių teršalų šalinimo GVR atliekomis mechanizmą.
- Įvertinti GVR atliekų katalizinį aktyvumą heterogeninėje dažiklio *Green* oksidacinio skaidymo reakcijoje

Ginamieji teiginiai

- Dėl unikalių GVR atliekų fizikinių savybių ir cheminės sudėties, ši natūraliai susidaranti netoksiška medžiaga be papildomo apdorojimo gali būti naudojama vandenims, užterštiems Pb(II), Cu(II) jonais ar anijoniniu chromo kompleksiniu azodažikliu *Green*, valyti.
- Katijoninių ir anijoninių teršalų (Pb (II), Cu (II) ir chromo kompleksinio azodažiklio *Green*) šalinimas poringu nanoadsorbentu – GVR atliekomis vyksta greitai: daugiau kaip 95 % Pb(II) ir Cu(II) jonų pašalinami per 3 min iš 2,5 mM tirpalų ir iki 90 % dažiklio pašalinama per 20 min iš 150 mg L⁻¹ tirpalo. Pagrindinis veiksnys apsprendžiantis sorbcijos efektyvumą yra pH.
- Adsorbcinės sistemos (kietosios ir skystosios fazės) tyrimai parodė, kad adsorbcijos mechanizmą ir GVR atliekų adsorbcinę gebą nulemia ne tik pagrindinė sudėtinė dalis – Fe(III) oksidas/hidroksidas, bet ir jų sudėtyje esantys kalcio, fosfato, vandenilio karbonato ir karbonato jonai.
- Pb(II) ir Cu(II) jonai GVR atliekomis šalinami vykstant jonų mainų, nusodinimo ir kompleksinių junginių susidarymo reakcijoms. Chromo kompleksinis azodažiklis *Green* adsorbuojasi dėl elektrostatinės

sąveikos tarp jo anijonų ir teigiamą krūvį turinčio GVR atliekų paviršiaus.

- GVR atliekos pasižymi katalizinėmis savybėmis heterogeninėje Fenton-tipo reakcijoje skaidant organinį chromo kompleksinį azodažiklį *Green*.
- Teršalų adsorbcijos GVR atliekomis kinetiką apibūdina difuzijos-chemosorbcijos, hiperbolinio tangento, Elovich kinetiniai modeliai, adsorbcijos pusiausvyrą – Langmuir-Freundlich bei Langmuir-pasiskirstymo izotermės modeliai.

1. LITERATŪRINĖ DALIS

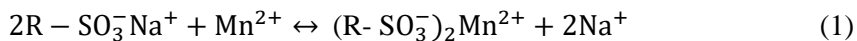
1.1. Sunkiųjų metalų jonų šalinimas

Sunkieji metalai yra mikroelementų grupė, kurių tankis didesnis nei $4 \cdot 10^6$ mg L⁻¹. Jiems priskiriami metalai yra arsenas, varis, kadmis, chromas, švinas, manganas, gyvsidabris ir kiti. Taršos sunkiaisiais metalais šaltiniai – natūralūs ir antropogeniniai [7]. Sunkieji metalai natūraliai atsiranda dėl aplinkos poveikio uolienoms ir mineralams, dirvožemio erozijos ir kitų gamtoje vykstančių procesų [8]. Antropogeniniai šaltiniai yra kuro deginimas, žemės ūkio veikla ir įvairios pramonės sritys: metalų apdorojimas, galvanizacijos procesas, tekstilės ir dažų pramonė, odos rauginimas. Įvairūs sunkieji metalai (varis, kadmis, švinas ir cinkas) patekę į aplinką gali turėti neigiamą įtaką aplinkai ir žmonių sveikatai. Jie gali kauptis audiniuose ir sukelti įvairias ligas. Nuotekoms, užterštoms sunkiaisiais metalais, valyti gali būti taikomi oksidacijos-redukcijos, elektrocheminio ir cheminio nusodinimo, ekstrakcijos tirpikliais [9] jonų mainų [10], atvirkštinio osmoso [11], atskyrimo membranomis ir adsorbcijos metodai [12]. Adsorbcija pasirenkama teršalams šalinti dėl proceso paprastumo ir ekonomiškumo. Vis dažniau kaip sorbentai naudojamos gamtai draugiškos medžiagos, tokios kaip aktyvintosios anglis gautos iš kvapiojo auksabarzdžio (*Chrysopogon zizanioides*) šaknų [13], celiuliozės klasteriai [14], hidroksiapatitas, gautas iš žuvų kaulų atliekų [15], celiuliozė gauta iš ananasų atsijų [16]. Susintetintos tiolintos magnetinės geležies oksido nanodalelės (Fe₃O₄-SH) buvo panaudotos Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ ir Ni²⁺ jonų adsorbcijos ir desorbcijos procesams tiek atskirose, tiek mišriose sistemose. Sunkiųjų metalų jonai gali būti greitai pašalinti priklausomai nuo SH-grupių kiekio Fe₃O₄-SH paviršiuje, taip pat įtakos turi pH ir joninė jėga. Didžiausia sorbcine geba sorbentas pasižymi Ni²⁺ jonų atžvilgiu. Adsorbcijos procesas buvo greitas visais atvejais. Atlikus eksperimentinius tyrimus mišriose sistemose nustatyta, kad didžiausiu gimingumu šioms nanodalelėms pasižymi Pb(II) jonai, po jų Ni(II), Cu(II) ir Zn(II) jonai [17].

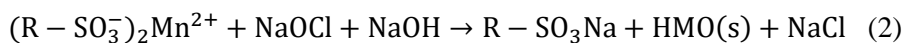
Pastaraisiais dešimtmečiais daug metalų oksidų/hidroksidų buvo naudojami kaip sorbentai toksiškiems metalų katijonams šalinti. Tačiau tokie sorbentai paprastai yra smulkių ar labai smulkių dalelių pavidalo ir negali būti naudojami kolonėlėse dėl mažo mechaninio atsparumo ir dėl blogo pratekėjimo kolonėlėje. Siekiant išvengti šių techninių kliūčių, sumanyta kurti hibridinius sorbentus, šiuos metalų oksidus impregnuojant ant įprastinių poringų medžiagų, pavyzdžiui, alginato, aktyvintųjų anglių, ceolitų, diatomitų, celiuliozės, poringų polimerinių medžiagų. Tarp kitų kietam pagrindui naudojamų medžiagų, kaip viena iš geriausių alternatyvų,

naudojami poringi polimeriniai anijonitai ar katijonitai. Jų polimerinis karkasas pasižymi mechaniniu atsparumu, be to, juose yra funkcinių grupių, kurios leidžia sukoncentruoti metalų jonus, prieš surišant juos oksido dalelėmis. Naujas hibridinis adsorbentas buvo paruoštas impregnuojant poringas polistireninio katijonito granules nanodydžio hidratuoto mangano dioksido (HMO) dalelėmis [18]. Paruošimo procedūra sudaryta iš trijų etapų:

1. Polimerinis katijonitas D-001 prisotinamas Mn^{2+} jonais.



2. Mn(II) jonų, adsorbuotų jonitu, oksidavimas iki hidratuoto mangano dioksido, kaip oksidatorių naudojant NaOCl.



Hidratuoto mangano oksido dalelės pasiskirstė vidiniame jonito dalelių paviršiuje.

3. Terminis apdorojimas. Gauta kompozicinė medžiaga praplauta 0,1 M HCl tirpalu likusiam šarmui neutralizuoti, o po to distiliuotu vandeniu. Iškaitinus vakuume 50 °C temperatūroje 12 val. gautas hibridinis sorbentas.

Gautas adsorbentas apibūdintas taikant SEM, TEM ir XRD metodus. Nustatyta mangano masė hibridiniame adsorbente, kuri sudarė apie 7,3 %. TEM tyrimai parodė, kad hidratuoto mangano oksido nanodalelės padengė ir vidinį katijonito granulių paviršių. XRD tyrimais buvo nustatyta, kad jonite esantis HMO yra amorfinės būsenos. Hibridinis adsorbentas panaudotas švino(II) jonams šalinti, jo didžiausia sorbcinė geba siekė 395 mg g⁻¹. Lyginant su neimpregnuotu katijonitu, hibridinis adsorbentas pasižymėjo didesniu atrankumu švino(II) jonams iš tirpalų, kuriuose yra Ca²⁺, Mg²⁺ ir Na⁺ jonų. Valant švino(II) jonais užterštą vandenį hibridiniu adsorbentu, patalpintu į kolonėlę, švino(II) jonų koncentraciją pavyko sumažinti nuo 1 mg L⁻¹ iki mažiau nei 0,01 mg L⁻¹. Pasiūlytas ir prisotinto adsorbento regeneravimas natrio acetato – acto rūgšties tirpalu [18].

Biologinės kilmės aktyvintoji anglis, gauta iš *Opuntia ficus-indica* (OFI) augalo, surinkto iš IIT Kharagpur, Indijoje, panaudota Ni(II) ir Cu(II) jonų ir dažiklio Malachito Žaliojo (MG) dažiklio adsorbicijai. OFI augalas yra kaip atsinaujinantis adsorbentas, kurį galima panaudoti organiniams ir neorganiniams teršalams pašalinti iš vandens. Surinkti OFI augalai buvo plaunami distiliuotu vandeniu, smulkinti, džiovinami 80 °C temperatūroje drėgmei pašalinti. Toliau biomasė buvo malama, sijojama ir karbonizuojama

400 °C temperatūroje nepertraukiamame azoto sraute. Gauta anglis buvo aktyvinama impregnuojant natrio hidroksidu, siekiant padidinti deguonies turinčių funkcinų grupių skaičių. Paruoštas sorbentas buvo išbandytas dvinarėje Cu-Ni ir trinarėje MG-Cu-Ni sistemose. Nustatyta didžiausia adsorbcinė geba MG atžvilgiu 1341 mg g⁻¹, Cu(II) – 49,9 mg g⁻¹, Ni(II) – 44 mg g⁻¹ [19].

Sunkiesiems metalams (švinui bei gyvsidabriui) šalinti iš vienkomenčių bei dvikomenčių modelinių vandeninių tirpalų buvo paruoštas ir panaudotas nanokristalinės celiuliozės ir bentonito nanokompozitinis sorbentas. Kaip nanokristalinės celiuliozės šaltinis panaudotos makulatūros atliekos. Celiuliozė yra natūralus polimeras sudarytas iš linijinių polisacharidų, kuriuose yra pakartotinai susijungę β-1,4 glikozidiniai ryšiais du anhidroglukoos žiedai. Siekiant padidinti celiuliozės adsorbcines savybes, joje esančios hidroksilo funkcinės grupės gali būti modifikuojamos įvairiais būdais: esterinimo, oksidacijos, amidinimo. Pagamintas nanokompozitas buvo charakterizuojamas atliekant FTIR, SEM, XRD, termogravimetrinę analizę (TGA) bei išmatuotas dzeta potencialas. Pastarasis labai svarbus nustatant adsorbento izoelektrinį tašką, t.y. pH vertę, kurioje adsorbentas neturi krūvio. Nustatyta, kad nanokompozito izoelektrinis taškas pasiekiamas, kai pH yra 3,6. Švino(II) ir gyvsidabrio(II) jonų adsorbcijai palankios pH vertės didesnės nei izoelektrinio taško pH vertė, nes adsorbento paviršius įkrautas neigiamai ir vyksta elektrostatinė sąveika [20].

Kitame darbe [21] švino(II) ir vario(II) jonų šalinimas buvo tiriamas naudojant mangano oksidu padengtą smėlį kaip adsorbentą statinėmis sąlygomis. Adsorbentas paruoštas iš kvarcinio smėlio pilant ant jo verdantį kalio permanganato tirpalą ir lašinant koncentruotą druskos rūgštį. Mišinys maišomas 1 val., po to filtruojama, plaunama distiliuotu vandeniu ir džiovinama kambario temperatūroje. Nustatyta, kad mangano oksidu padengtas smėlis pasižymi didesniu savituoju paviršiaus plotu, o mangano oksidacijos laipsniai adsorbente, nustatyti Rentgeno spindulių fotoelektroninės spektroskopijos (XPS) būdu, yra Mn⁺³ ir Mn⁺⁴. Ištirta ir tirpalo pH įtaka. Nustatyta, kad adsorbuoto vario(II) ir švino(II) kiekis didėja, didėjant pH. Didėjant pH nuo 1,4 iki 5, vario(II) ir švino(II) jonų sorbcija didėja, o toliau didėjant, nekinta. Po sorbcijos tirpalų pH sumažėja, tai galima paaiškinti jonų mainais tarp H⁺ bei Cu²⁺ ir Pb²⁺ jonų. Ištirta temperatūros bei pašalinių druskų koncentracijos įtaka. Didėjant temperatūrai adsorbcinė geba didėja, tačiau mažėja didėjant druskų koncentracijai. Nustatyta, kad vario(II) ir švino(II) jonų adsorbcijos kinetikai apibūdinti labiausiai tinkantis modelis yra pseudo-antrojo laipsnio modelis. Šiuo tyrimu norima parodyti, kad gautas sorbentas gali būti naudojamas sunkiųjų metalų jonams šalinti iš nuotekų.

Didelis sorbcijos greitis leidžia nuotekas valyti dinaminėmis sąlygomis, užpildant kolonėlę mangano oksidu padengtomis smėlio dalelėmis [21].

Tarp dažnai naudojamų adsorbentų gamtiniai polimerai yra vieni iš labiausiai žinomų, nes yra atsinaujinantys, nekenksmingi, ekologiški ir bioskalūs. Chitozanas, po celiuliozės, yra antras pagal gausumą organinis junginys gamtoje, kurį galima išskirti iš vėžiagyvių kiautų. Chitozanas gaunamas deacetilinant chitiną ir įvairiais fizikiniais bei cheminiais metodais gali būti modifikuotas paruošiant naujus junginius. Kinų mokslininkai susintetino naują kompozicinę medžiagą pasižyminčią adsorbcinėmis savybėmis. Ji buvo gauta iš chitozano, jį veikiant 2-tiofenkarboksaldehidu ir gauta Schiff'o bazė. Atskirai iš FeCl_3 ir FeCl_2 tirpalų mišinio nusodinimo metodu paruošiamos Fe_3O_4 nanodalelės. Gautos juodos nuosėdos pasižymėjo magnetinėmis savybėmis. Susidaręs Fe_3O_4 buvo dedamas į chitozano Schiff'o bazės (CSB) tirpalą. Šis tirpalas buvo lašinamas į praskiestą vandeninį NaOH tirpalą, kuriame tuoj pat nusėdo CSB turinčios nanodalelės. Gautas juodos spalvos produktas, pavadintas CSB@ Fe_3O_4 , buvo panaudotas Pb(II) jonams šalinti iš vandeninio tirpalo. Nustatyta, kad Pb(II) jonų sorbcinė geba priklauso nuo tirpalo pH, adsorbento kiekio, sąveikos laiko, pradinės koncentracijos ir temperatūros. Švino(II) jonų adsorbcijos pusiausvyra nusistovėjo per 105 min. Pb(II) jonų sorbcijos kinetikai apibūdinti geriausiai tiko pseudo-antrojo laipsnio modelis. Tyrimo rezultatai parodė, kad šis ekologiškas ir nebrangus sorbentas gali būti naudojamas kaip alternatyvi medžiaga švino(II) jonams šalinti iš vandeninių tirpalų [22].

1.2. Dažiklių šalinimas adsorbcijos būdu

Dažikliai yra spalvotos medžiagos, kurios naudojamos įvairioms medžiagoms suteikti norimą atspalvį. Po to, kai 1856 m. W. H. Perkinsui netyčia pavyko susintetinti pirmąjį sintetinį dažiklį, šių produktų pramonė pradėjo sparčiai vystytis. Tai išsprendė natūralių dažiklių trūkumo problemą, bet sukėlė kitą – neišvalytos nuotekos išleistos į aplinką ją užteršia. Net ir naudojant natūralius dažiklius aplinka yra teršiama. Dažų sukibimui su audiniais užtikrinti, naudojami mordantai, t.y. tam tikros rišančios medžiagos padedančios natūraliems dažikliams prisitvirtinti prie audinio. Šios rišančios medžiagos yra daug pavojingesnės nei sintetiniai dažikliai. Spalvotos nuotekos susidaro įvairiose pramonės šakose, kuriose reikalingas dažymo procesas (popieriaus, tekstilės, odos pramonė). Dažnai susidariusios atliekos yra kenksmingos aplinkai ir gyviems organizmams, todėl nuolat ieškoma ilgalaikių ir efektyvių nuotekų valymo būdų. Vis dar sunku parinkti vieną efektyvų metodą, kuris išspręstų dažymo metu susidarantių nuotekų

problema. Aišku viena, kad prieš išleidžiant nuotekas į aplinką, jos turi būti išvalomos. Vienas tinkamiausių būdų nuotekoms išvalyti yra adsorbicija. Adsorbicijos procesui įtakos turi sorbento kiekis, nuotekų pH ir dažiklio koncentracija jose, kontakto tarp adsorbento ir adsorbato laikas ir temperatūra [23].

Zolių gelių metodu susintetintas neorganinis-organinis kompozitas modifikuotas poliamidoaminu buvo naudojamas dažiklio Acid Blue 62 sorbcijai iš vandeninių tirpalų tirti. Šio dažiklio sorbcijos kinetikai apibūdinti tiko pseudo-antrojo laipsnio modelis, o pusiausvyros izotermėms – Langmuir modelis. Nustatyta, kad optimalios adsorbicijos proceso sąlygos – rūgštinė terpė (pH 2), sorbcijos laikas 60 min, temperatūra – 25 °C, adsorbento koncentracija – 0,03 g L⁻¹. Adsorbento koncentracijos įtaka tirta 0,01 – 0,1 g L⁻¹ intervale. Aukščiausias pašalinimo laipsnis (94,07 %) buvo pasiektas, kai adsorbento koncentracija 0,03 g L⁻¹. Manoma, kad tolesnis sorbento masės didinimas neturėjo teigiamos įtakos dėl sorbcijos vietų akumuliacijos [24].

Vienas populiariausių sorbentų yra aktyvintoji anglis (AC) [25]. Viename iš darbų naudota trijų rūšių aktyvintoji anglis, kuri buvo pagaminta iš abrikosų lukštų (ASAC), medžio (WAC) ir riešutų kevalų (WSAC). Šie sorbentai buvo panaudotas atrazinui ir Cr(III) šalinti iš vienkomponenčių ir dvikomponenčių tirpalų. Temperatūros didinimas turėjo teigiamos įtakos adsorbicijos procesui. Adsorbicinė geba Cr(III) jonų atžvilgiu, esant 50 °C temperatūrai ir naudojant WAC, ASAC ir WSAC buvo atitinkamai 193,45; 172,99 ir 136,36 mg g⁻¹. Atrazino adsorbicijos atveju, adsorbicinė geba tokiomis pačiomis sąlygomis kaip ir Cr(III) jonų, yra atitinkamai 166,76; 60,74 ir 159,26 mg g⁻¹. Tarp atrazino ir Cr(III) jonų vyksta konkurencinė adsorbicija, kai jie abu yra tirpale. Atrazino adsorbicijos procesui mažai įtakos turi pH vertė, bet ji svarbi Cr(III) jonų adsorbicijai. Adsorbuotų Cr(III) jonų kiekis didėja didėjant pH vertei iki pH 6. Savitasis sorbento paviršiaus plotas, poringumas ir adsorbentų poliškumas turi įtakos atrazino adsorbicijai. Adsorbicijos pusiausvyra buvo pasiekta per 5-8 val., didžiausias adsorbicijos greitis buvo stebimas pirmąją valandą, vėliau adsorbicijos greitis sumažėjo. Nustatyta, kad Cr(III) jonų ir atrazino adsorbicijos greitį nulemia adsorbatų difuzija per skysčio plėvelę ir difuzija dalelių viduje (vidinė difuzija) [25].

Pastaraisiais metais daug dėmesio skiriama ekologiškų, pigių ir efektyvių sorbentų paieškoms. Dash ir kt. [26] kaip adsorbentą tyrė akmens anglies degimo liekanas (CFA) toksiškiems dažikliams Malachito Žaliajam (MG) ir Rodaminui 6G (R6G) šalinti. Adsorbentas (CFA) buvo sulfonrūgštimi funkcionalizuotas ir apdorotas šarmu (HATF-SO₃H), modifikuotas 3-merkaptopropiltrimetoksilanu (3-MPTS). Paruoštas sorbentas panaudotas MG ir R6G dažiklių tirpalams valyti. Dažiklių adsorbicija vyko pagal pseudo-

antrojo laipsnio kinetinį modelį, o sorbcijos proceso pusiausvyrai apibūdinti buvo tinkamiausias Langmuir izotermės modelis. Didžiausia adsorbcinė geba 233,30 mg g⁻¹ (MG) ir 381,70 mg g⁻¹ (R6G) buvo pasiekta, kai tirpalų pH 8. Apskaičiuotų termodinaminių parametrų ΔH° ir ΔG° vertės reiškia, kad dažiklių MG ir R6G adsorbcija HATF-SO₃H sorbentu buvo fizikinis procesas.

Dažiklių Bazinio Fuksino (BF), Bazinio Žaliojo (BG) ir Rūgštinio Turko Mėlynojo A (ATBA) sorbcija buvo tiriama hidroksi-aliuminiu padengto bentonito (Al-Bent) sorbentu [27]. Pasiiekta BF ir BG dažiklių adsorbcinė geba modifikuotu bentonitu buvo 6,5 mg g⁻¹ ir 9,9 mg g⁻¹. Adsorbento paviršiaus krūvis yra svarbus veiksnys adsorbato kaupimui. Tirpalo pH nulemia adsorbento paviršiaus krūvį. Neigiamai įkrautas bentonito paviršius subalansuotas šarminių metalų ir šarminių žemių katijonų (Na⁺ ir Ca²⁺) krūviui. Šiuos katijonus galima pakeisti neorganiniais hidroksi-metalo polikatijonais, kurie sumažina modifikuoto sorbento Al-Bent pH_{PZC}. Taigi, adsorbentų paviršius turi neigiamo krūvio perteklių kai pusiausvyros tirpalo pH yra didesnis nei jų pH_{PZC}. Adsorbcijos geba pasikeitė nežymiai pH vertei padidėjus nuo 2 iki 8. Dažiklių adsorbcijos eksperimentiniams duomenims įvertinti labiausiai tiko pseudo-antrojo laipsnio kinetinis modelis, BF ir BG dažiklių adsorbcijos greitis buvo didesnis nei dažiklio ATBA. Henry ir Freundlich izotermių modeliai buvo panaudoti adsorbcijos duomenims apibūdinti. Pasiiekta aukšta dažiklių BF, BG ir ATBA sorbcinė geba sorbentu Al-Bent plačiame dažiklių vandeninių tirpalų koncentracijų diapazone.

Metilo violetinis (MV) yra vienas iš toksiškų dažiklių naudojamų popieriaus ir tekstilės pramonėje. Šio dažiklio šalinimui iš nuotekų naudojami įvairūs sorbentai: chitozanas, žemės ūkio atliekos, aktyvintųjų anglių milteliai, akmenis anglies degimo liekanos, perlitas ir kiti. [28] tyrė dažiklio MV adsorbciją kalcio alginato hidrogelio granulėmis ir magnetiniais hidrogelio rutuliukais. Sorbento paruošimui buvo naudojamas natrio alginatas, kuris yra natūralus polimeras sudarytas iš α -L-gulurono ir β -D-manurono rūgščių liekanų, todėl gali susidaryti ryšius su kitomis medžiagomis. Hidrogelių susidarymas yra viena iš pagrindinių natrio alginato savybių. Jie susidaro, kai gulurono rūgštyje esančius natrio jonus pakeičia katijonai, turintys krūvį 2+ (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ ir t.t.). Šiame darbe susintetinto geležies oksido nanodalelės buvo įvestos į kalcio alginato matricą. Atlikus adsorbcijos tyrimus nustatyta, kad dažiklio MV adsorbcijos procesas, naudojant kalcio alginato hidrogelio ir magnetinio hidrogelio granules, yra greitas. Adsorbcija įvyksta per maždaug 10 min. Didžiausia gauta dažiklio MV sorbcinė geba iš vandeninių tirpalų kalcio alginato hidrogelio ir magnetinio hidrogelio granulėmis atitinkamai yra 889 ir 713 mg g⁻¹. Paruošti

sorbentai pasižymi didele sorbcine geba, patogiu atskyrimu nuo valomo tirpalo ir yra draugiški aplinkai.

Kempininių grybų Trogo virvuotės (*Funalia trogii*) biomasė buvo išbandyta kaip adsorbentas dažiklio Kongo Raudonojo (CRD) šalinimui iš jo vandeninių tirpalų. *Funalia trogii* biomasės savybėms pagerinti, ji buvo modifikuojama iminodiacto rūgštimi arba trietilentetraaminu. Nustatyta, kad amino-, hidroksilo- ir karboksi- grupės dalyvauja dažiklio CRD adsorbcijos procese. Didžiausia neapdorotos biomasės sorbcinė geba 90,4 mg g⁻¹, o aminodiacto rūgštimi ir trietilentetraaminu modifikuotų sorbentų – atitinkamai 153,6 ir 193,7 mg g⁻¹ [29].

Šiandienines nuotekų valymo problemas būtų galima išspręsti naudojant nanosorbentus. Atlikti tyrimai kuriant įvairius nanokompozitus. Vienas jų yra zolių-gelių būdu gautas kubinės struktūros γ -Fe₂O₃-aktyvintųjų anglių nanokompozitas (γ -Fe₂O₃-NP-AC), kuris buvo panaudotas dažiklių Reaktyviojo Raudonojo 223 (RR) ir Malachito Žaliojo (MG) mišinio selektyviajai adsorbcijai naudojant ultragarsą. Ultragaras naudojamas mėginyje esančioms dalelėms sužadinti, šiuo atveju buvo naudotas >20 kHz ultragarso dažnis. Nustatyta, kad pasiekus optimalias sąlygas dažiklio RR sorbcijai (pH 11; adsorbcijos laikas 0,4 min; nanokompozito kiekis – 0,02 g ir 25 mg L⁻¹ dažiklio koncentracija) iš mišraus dažiklių tirpalo buvo pašalinta 92,12 % RR ir 10,05 % MG dažiklių. Pasiekus optimalias sąlygas dažiklio MG sorbcijai (sorbcijos laikas 6,80 min; nanokompozito masė – 0,016 g; pH 11; 25 mg L⁻¹ dažiklio koncentracija, jo pašalinimo laipsnis iš mišinio buvo 85,32 %, o dažiklio RR – 32,13 % [30].

Dažiklio rodaminio skaidymui veikiant matoma šviesa bei H₂O₂ ir dažiklio Kongo raudonojo (CRD) adsorbcijai buvo susintetintos α -Fe₂O₃ žiedinio kopūsto formos mikrostruktūros, sudarytos iš nanodydžio pumpurų. Dalelių sintezė atlikta naudojant vieno žingsnio „toluenas – vanduo“ tarpfazinių reakcijų metodą. Šios struktūros pasižymi puikiais vandens valymo rezultatais, aukštu organinių dažiklių ir sunkiųjų metalų pašalinimo laipsniu bei didesniu fotokatalitiniu aktyvumu skaidant dažiklį rodaminą (esant H₂O₂) lyginant su komerciniais α -Fe₂O₃ milteliais. Buvo atlikti azodažiklio CRD adsorbcijos kinetikos tyrimai. Adsorbcijos tyrimo rezultatai gauti naudojant UV-regimosios šviesos sprektrofotometrijos metodą, Kongo raudonajam būdinga smailė yra ties 498 nm. Kai dažiklio koncentracija yra 80 mg L⁻¹, o susintetintos žiedinio kopūsto struktūros α -Fe₂O₃ masė 20 mg, pasiekiamas 80 % dažiklio pašalinimo laipsnis. Sorbento struktūra po adsorbcijos proceso nepakito. Po adsorbcijos sorbentas buvo regeneruotas kalcinuojant ore 400 °C temperatūroje 2 val. Padarytos FESEM nuotraukos parodo, kad struktūroje pakitimų nebuvo. Toliau susintetintos dalelės buvo naudojamos Cr(VI) ir

Pb(II) jonams šalinti. Buvo pasiekta 17,27 mg g⁻¹ sorbcinė geba Cr(VI) ir 32,54 mg g⁻¹ Pb(II) jonams. Fotokatalizinės α -Fe₂O₃ žiedinio kopūsto mikrostruktūrų savybės buvo ištirtos dažiklio rodamino skaidymui veikiant regimajai šviesa ir vandenilio peroksidu. Dažiklio Rodamino fotokatalizinio skilimo procesas sekamas pagal absorbcijos smailės intensyvumo pokytį ties 553 nm, po 120 min ji praktiškai dingsta [31].

Dažiklio Metileno Mėlynojo (MB) šalinimui gali būti naudojami įvairūs sorbentai: ryžių lukštai, karvių mėšlas (CDB) ir aktyvintosios anglis, gautos buitinių nuotekų dumblą (SB) pirolizuojant 500 °C temperatūroje [32], Alžyro kaolinas [33], aktyvintosios anglis, gautos iš *Ficus carica* plaušų [34], riešutų lukštai [35]. Buvo nustatytos optimalios dažiklio MB sorbcijos riešutų lukštais sąlygos: sorbcijos laikas – 2 val. MB koncentracija 20 mg L⁻¹, pH 6, 1,25 g L⁻¹ adsorbento. Šiomis sąlygomis pasiektas 97,1 % dažiklio MB pašalinimo laipsnis iš jo vandeninio tirpalo [35]. Dažiklių MB, metiloranžo (MO) ir Rūgštinio Mėlynojo-113 (AB) šalinimui taip pat buvo paruoštos milimetro dydžio tuščiaavidurės kapsulės, kuriose chitozano/karboksimetilceliuliozės (CTS/CMC) molinis santykis buvo 1/1 ir 1/1,5. Šis sorbentas buvo paruoštas maišant teigiamai įkrautą CTS su neigiamai įkrauto CMC tirpalu, veikiant elektrostatinei sąveikai. Dažiklių adsorbcija vyko ant tuščiaavidurės kapsulės membranos. Buvo pasiektas mažas šio sorbento efektyvumas teigiamai įkrauto dažiklio MB atžvilgiu, bet aukštas efektyvumas šalinant neigiamai įkrautą AB dažiklį. Nustatyta, kad sorbento CTS/CMC sorbcinė geba MB, MO ir AB atžvilgiu yra atitinkamai 64,6, mg g⁻¹, 334,8 mg g⁻¹ ir 526,8 mg g⁻¹ [36].

Organinių junginių MG, MO, p-chlorofenolio šalinimui iš modelinių sistemų buvo panaudotas Ca-alginato hidrogelis, o hidrogelis su įterpta nanodydžio nulinio oksidacijos laipsnio geležimi (NZVI-alginatas) bei gryna NZVI taikyti teršalų degradacijos (skilimo) kinetikai tirti. Teršalų adsorbcijai Ca-alginatu apibūdinti labiausiai tiko Langmuir'o izotermės modelis. Vadinasi, vyksta monosluoksnė adsorbcija išorinėje Ca-alginato hidrogelio dalyje, be to, difuzijos greitis hidrogelio granulėje mažėja kintant tirpinio krūviui iš teigiamo į neigiamą. Teršalų krūvis taip pat turi įtakos ir degradacijos procesui, kurį sukelia NVZI-alginato hidrogelis. Hidrogelyje esantys laisvi kalcio jonai mažina organinių teršalų skaidymo ir adsorbcijos efektyvumą [37].

1.3. Neorganinių teršalų šalinimas naudojant vandens apdoravimo atliekas

Visame pasaulyje geriamojo vandens šaltinis yra paviršinių vandens telkinių arba požeminis vanduo, kuris prieš vartojimą turi būti valomas. Valymo metu susidaro kietos atliekos, kurių tolimesniu pritaikymu pastaruoju metu aktyviai domimasi.

Lietuvoje geležies koncentracija požeminiame vandenyje yra nuo 0,5 iki 3,5 mg L⁻¹, kartais net didesnė. Pagal Lietuvos higienos standartus (HN 24:2003) geležies koncentracija geriamajame vandenyje negali būti didesnė nei 0,2 mg L⁻¹, todėl vanduo gerinamas aeracijos metodu. Pagrindinė kietosios medžiagos, susidarančios vandens ruošimo įmonėse, dalis yra amorfinis Fe₂O₃, kuris nekenksmingas, atsinaujinantis, pasižymi stabilia chemine sudėtimi. Lietuvių autoriai [38] pasiūlė šias atliekas naudoti keramikos produktų gamyboje. Fe₂O₃ oksidas suteikia intensyvią spalvą keramikos produktams dėl jose esančio hematito.

Geležies junginiai iš geriamojo vandens dažnai šalinami vandens aeravimo procesu, kurio metu vyksta Fe(II) oksidacija iki Fe(III), o Mn(II) – iki Mn(IV) jonų, taip pat vyksta šių jonų hidrolizė. Gautose nuosėdose dažniausiai vyrauja geležies hidroksidai, okso-hidroksidai ir mangano dioksidas, o jų struktūra – amorfinė. Šios atliekos pasižymi gera adsorbcine geba arsenato jonų atžvilgiu, nustatyta, kad šias atliekas galima regeneruoti [39]. Vandens nugeležinimo atliekos susidariusios „Na Grobi“ vandens ruošimo stotyje (Wrocław, Lenkija) buvo panaudotos hibridiniam sorbentui gaminti. Fe-Mn atliekos buvo patalpintos į chitozono matricą, kad sorbentas būtų tinkamas naudoti srauto sistemoms (kolonėlėje). Atliekų suspensija buvo maišoma su chitozanu, kuris buvo ištirpintas druskos rūgštyje. Gaunama klampi suspensija. Sferinėms granulėms gauti, suspensija lėtai lašinama į 0,5 M natrio šarmo tirpalą. Toliau seka atskyrimas, plovimas distiliuotu vandeniu, veikiama 0,25 % glutaraldehido tirpalu santykiu 3:1 (rišančioji medžiaga : chitozanas). Gautas hibridinis polimeras buvo panaudotas As(III) ir As(V) jonams šalinti. Didžiausia adsorbcinė geba, nustatyta remiantis Langmuir izoterinės modeliu esant neutraliai ir rūgštinei terpėms, atitinkamai buvo 44,17 mg As(III)/g arba 26,80 mg As(V)/g ir 50,73 mg As(III)/g arba 82,99 mg As(V)/g [40].

Natūraliai vandens valymo metu susidarančios atliekos išbandytos kaip adsorbentai sunkiųjų metalų šalinimui iš sintetinių tirpalų, paviršinių vandenių ir nuotekų. Šių atliekų pagrindinė sudedamoji dalis yra geležies (hidr)oksidas. Atlikus vandens nugeležinimo atliekų BET ploto matavimą, buvo nustatytas 170,7 m² g⁻¹ plotas bei paviršiaus porėtumas, atliekose vyrauja mikro ir

mezoporos. Gauti adsorbcijos ir regeneravimo rezultatai buvo lyginami su getitu. Atliekų sorbcinė geba As(V) , Cd^{2+} , Pb^{2+} ir Zn^{2+} jonų atžvilgiu iš vandeninių tirpalų pralenkia komerciškai parduodamo getito sorbcinę gebą 100–400 % šalinant metalus iš vienkomponenčių sistemų ir 240 % šalinant teršalus iš daugiakomponenčių sistemų. Didžiausia adsorbcinė geba gauta šalinant As(V) , Pb^{2+} ir Zn^{2+} jonus [41].

Paskelbta daug tyrimų, kurie rodo, kad vandens apdorojimo atliekos gali kaupti As(V) ir P(V) anijonus, tačiau tik keletas darbų skirta šių atliekų giminingumui metalų jonams tirti. Be to, nežinomas atliekų neorganinės ir organinės frakcijos vaidmuo metalų ir nemetalų adsorbcijos procesuose. Vario(II) ir švino(II) jonams adsorbuoti buvo panaudotos dviejų skirtingų rūšių vandens apdorojimo atliekos. Pirmosiose vyravo geležies (oksi)hidroksidai, o antrosiose – aliuminio. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė parodė, kad atliekos amorfinės. Taip pat jose buvo humuso ir fulvo rūgščių bei kitų organinių medžiagų. Nustatyta, kad vario(II) ir švino(II) jonai sorbuojami susidarant paviršiniams kompleksams. Didelę įtaką adsorbcijai turi organinės medžiagos, esančios atliekų sudėtyje. Ekstrakcijos procedūra parodė, kad tik maža adsorbuotų švino(II) ir vario(II) jonų dalis yra vandenyje tirpios formos. Didžioji dalis yra stipriai surišta ir gamtinėmis sąlygomis negalėtų lengvai išsiskirti į aplinką. Tyrimo autoriai mano, kad tokios atliekos gali būti naudojamos kaip metalus surišančios medžiagos rūgščiuose dirvožemiuose bei vandeniui, užterštam švino(II) bei vario(II) jonais, valyti [42].

Statinėmis sąlygomis buvo ištirtas Co(II) jonų šalinimas iš vandeninių tirpalų, kaip sorbentą naudojant vandens apdorojimo atliekas. Šios atliekos buvo gautos iš vandens apdorojimo gamyklos, kurioje kaip flokulantai naudojamos geležies(III) ir aliuminio druskos. Nustatyta, kad šių atliekų savitasis paviršius $81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, jos sudarytos iš netaisyklingos formos amorfinės struktūros dalelių. Ištirta, kad Co(II) adsorbcijos greitis didelis, 90 % pusiausvrios adsorbcijos gebos išnaudota per pirmąsias 12 valandų. Adsorbcijos pusiausvyra pasiekta po 30 valandų ir didžiausia adsorbcinė geba lygi $16,6 \text{ mg g}^{-1}$. Kobalto(II) adsorbcijai įtakos turėjo pH ir tirpalo joninė jėga. Nustatyta, kad Co(II) adsorbcija – tai savaiminis, endoterminis procesas, kuriam vykti palanki aukštesnė temperatūra. Atlikti ir desorbcijos eksperimentai, kurių metu išsiaiškinta, kad desorbcijos laipsnis susijęs su tirpalo pH verte: didėjant pH, desorbuoto Co(II) kiekis sumažėja [43].

Pastaruoju metu labai daug dėmesio skiriama švaresnės aplinkos ir pramonės be atliekų kūrimui. Būtent dėl to kuriami būdai, kaip perdirbti arba panaudoti pakartotinai savaime susidarantčius pašalinius produktus kituose procesuose. Pramoninės plieno gamybos atliekos, smulkūs geležies oksido

milteliai, buvo surinkti ir sumalti, kad susidarytų nanodalelės (IOWNP), tada jie buvo sujungti su biologiškai skylančiu polimeru – alginatu. Susidaręs nanokompozitas IOWNPs-Alg panaudotas švino(II), kadmio(II) ir vario(II) jonų sorbcijai. Sorbcijos pusiausvyra pasiekta po 30 minučių, o sorbcinė geba švino(II), vario(II) ir kadmio(II) jonų atžvilgiu atitinkamai 564 mg g⁻¹, 158 mg g⁻¹ ir 102,2 mg g⁻¹. Naudoti skirtingi kinetiniai modeliai adsorbcijos greičiui apibūdinti: pseudo-pirmojo ir pseudo-antrojo laipsnių modeliai, Elovich, dalelių difuzijos ir Banghamo modeliai. Kadmio(II) jonų sorbcijai IOWNPs-Alg nanokompozitu apibūdinti labiausiai tiko pseudo-pirmojo laipsnio modelis, o vario(II) ir švino(II) jonų sorbcijai – pseudo-antrojo laipsnio modelis [44].

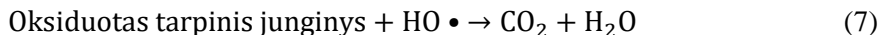
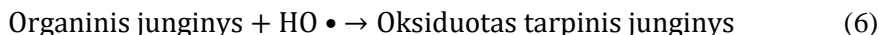
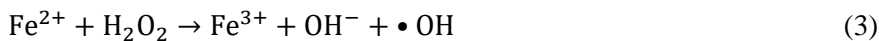
Mokslininkas X. Li su bendradarbiais [45] vandens apdorojimo atliekas panaudojo fosfatų šalinimui ir nustatė, kad norint panaudoti šias atliekas kaip filtrą, negalima panaudoti miltelių, bet reikia suteikti jiems formą. Mokslininkai siūlo šiuo tikslu įterpti atliekų miltelius į polivinilo alkoholio (PVA) matricą naudojant pakartotinį atšildymą ir užšaldymą. PVA medžiaga tirpinama vandenyje, mišinys kaitinamas apie 85 °C temperatūroje, kol ištirpsta PVA, atvėsinama iki kambario temperatūros ir sudedamos atliekos. Gautas mišinys išpilstomas į formas ir šaldoma 20 °C temperatūroje 12 val., po jų 4 val. atšildomas kambario temperatūroje, šis procesas pakartojamas 3 kartus. Paruoštam sorbentui atliekamas ir sunkiųjų metalų labilumo testas. Atlikti sorbcijos kinetikos tyrimai naudojant negranuliuotas ir granuliuotas atliekas fosfatams šalinti parodė, kad pradinis sugerties proceso greitis didelis ir pasiekama net iki 93,4 % sorbcinė geba per pirmąsias 12 val. Pusiausvyra pasiekta po 48 val. Pastebėta, kad granuliuotas sorbentas pasižymi šiek tiek mažesne sorbcine geba nei miltelių pavidalo atliekos. Manoma, kad tam įtakos turi PVA įterpimas, kuris sumažina granulių sorbcinę gebą. Tirpalo pH yra vienas iš svarbių parametrų sorbcijos procesui reguliuoti. Fosfato jonams šalinti granuliuotomis ir negranuliuotomis atliekomis palankus yra rūgštinis pH: kai tirpalo pH 3, atitinkamai pasiekama 7,76 mg g⁻¹ ir 8,68 mg g⁻¹ sorbcinė geba. Kadangi, granuliuotų ir negranuliuotų atliekų pH_{pzc} buvo atitinkamai 7,2 ir 7,6, galima teigti, kad rūgščioje terpėje sorbento paviršius būna įkrautas teigiamai, kas yra palanku neigiamų fosfato jonų sorbcijai.

Fluorido jonų adsorbcijai iš pramoninių atliekų buvo panaudotos į kalcio alginatą įterptos vandens gerinimo metu susidarančios atliekos. Šios atliekos buvo gautos iš vandens gerinimo stoties esančios Seoul, Pietų Korėjoje. Šioje valymo stotyje kaip koaguliantas naudojamas polialiuminio chloridas. Gautos atliekos išdžiovinamos, smulkinamos bei sijojamos. Šiose atliekose vyrauja anglis, silicis ir aliuminis, gerokai mažesnis kiekis yra geležies, kalio, kalcio ir kitų elementų. Termiškai apdorotos (450 °C temperatūroje 4 val.) atliekos

sumaišomos su natrio alginato tirpalu, gerai išmaišoma, kad atliekų dalelės pasiskirstytų natrio alginate, tada sulašinamas kalcio chlorido tirpalas. Pagamintos granulės plaunamos distiliuotu vandeniu ir džiovinamos. Fluorido jonų pašalinimo efektyvumui nustatyti termiškai apdorotomis atliekomis ir granuliuotu sorbentu buvo atlikti tyrimai reguliuojant tirpalo pH, kinetikos ir pusiausvriosios adsorbcijos tyrimai. Nustatyta, kad palanki fluorido jonų adsorbcijai pH vertė buvo 6, pasiekta 28,15 mg g⁻¹ sorbcinė geba. Per pirmąsias 20 min pasiekta maždaug 90 % sorbcinė geba, o pusiausvyra nusistovėjo po 2 valandų. Abu sorbentai buvo išbandyti realių nuotekų valymui. Tuo tikslu atlikti eksperimentai kolonose ir buvo iširta, kad didėjant fiksuoto sluoksnio aukščiui, didėja ir dinaminė sorbcinė geba iki proveržio. Kai fiksuoto sluoksnio aukštis yra 60 cm, pasiekama didžiausia sorbcinė geba 19,36 mg g⁻¹. Kiti nuotekose esantys anijonai (nitrato, chlorido, sulfato) neturėjo įtakos fluorido jonų šalinimui [46].

1.4. Organinių junginių šalinimas katalizinio skaidymo būdu

Organiniams teršalams iš nuotekų šalinti naudojami pažangūs oksidacijos procesai. Organinių junginių oksidacijos procesą skatina susidarę aktyvūs hidroksilo radikalai. Šie radikalai gali susidaryti Fenton proceso metu vykstant reakcijai tarp vandenilio peroksido ir geležies(II) jonų katalizatoriaus, kuris regeneruojamas vykstant reakcijai tarp vandenilio peroksido ir geležies(III) jonų [47]:



Hidroksilo radikalų atsiradimą skatina tirpalo pH savireguliacija išsiskiriant Fe²⁺ ir vykstant Fe²⁺/Fe³⁺ ciklui [48]. Siekiant sumažinti sunaudojamų geležies tirpalų kiekius bei išvengti geležies nuosėdų susidarymo, tiriama galimybė naudoti įvairias geležies turinčias medžiagas panašiuose į Fenton procesuose. Heterogeninei Fenton katalizei reikalingi kieti katalizatoriai. Tokiais katalizatoriais bandoma naudoti tiek gamtoje randamas medžiagas, tiek susintetintas nanodaleles.

Įvairios geležies turinčios medžiagos (oksidai, hidroksidai, oksihidroksidai) priskiriamos perspektyviems heterogeniniams katalizatoriams [49, 50]. Jų gausa, nežymus toksiškumas, pigumas ir geras katalizinis aktyvumas yra jų pagrindinės teigiamos savybės [49]. Heterogeninių Fenton katalizatorių katalizinis efektyvumas priklauso nuo jų fizikinių ir cheminių, struktūrinių ir paviršiaus savybių [50, 51]. Be to, H_2O_2 ir katalizatoriaus koncentracija, temperatūra, tirpalo pH ir teršalų pobūdis turi įtakos skilimo procesui [52]. Heterogeninių katalizatorių pranašumas yra jų aktyvumas ne tik rūgštinėje terpėje, bet ir beveik neutralioje [52]. Kataliziniam dažiklių CRD, Eozino raudonojo, MB [53] bei Rūgštinio raudonojo G [54] skaidymui esant matomoje šviesoje susintetintos $\alpha-Fe_2O_3$ žemės riešutų formos nanodalelės [53] ir $\alpha-Fe_2O_3$ mėšainių formos nanodalelės [54]. Nustatytas $\alpha-Fe_2O_3$ miltelių [51] bei iš getito ir akaganeito gautų nanokompozitų [55] fotokatalizinis aktyvumas skaidant MO. Labai dažnai, ypatingai rūgštinėje terpėje, homogeninė ir heterogeninė Fenton reakcijos vyksta tuo pačiu metu. Homogeninį procesą gali inicijuoti geležis, kuri nuo kieto paviršiaus pereina į tirpalą [49]. Dėl to įvairios geležies turinčios medžiagos pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu [56]. Homogeninio ir heterogeninio procesų indėlių tyrė mokslininkas Prucek ir kt. [57]. Išnagrinėtas ir homogeninio proceso vaidmuo hidroksilo ($\bullet OH$) radikalų susidaryme, kaip katalizatorių naudojant $\alpha-FeOOH$ [58]. Vykstant homogeniškam UV-Fenton procesui hidroksilo radikalai formuojasi aktyviau į heterogeninę UV-Fenton sistemą pridėjus oksalato [58]. Geležies junginiais taip pat gali būti padengti įvairūs kieti paviršiai [49, 50]. Dažų skaidymą paspartino geležies junginiais padengtos aktyvintosios anglis [59] arba jais modifikuotas silicio dioksidas [60]. Plačiai ištirtas adsorbcijos ir Fenton proceso sinergetinis veikimas [61]. Dažiklio spalvos pašalinimui sujungti adsorbcijos ir katalizės procesai, naudojant aktyvintąsias anglias bei H_2O_2 [62]. Pastaruoju metu išbandomas įvairios sudėties atliekų, kurios susidaro pramoninių procesų metu, katalizinis aktyvumas. Geležies turinčios kietos medžiagos tinkamos vandenilio peroksido aktyvavimui. Metiloranžu ir kitais dažikliais užterštų nutekamųjų vandenų valymo sąnaudas, nepakenkiant proceso efektyvumui, galima sumažinti kaip katalizatorius vietoje geležies druskų naudojant plieno arba aukso kasyklose susidarancias atliekas [63, 64, 65]. Elektrinio lanko krosnyje plieno gamybos metu susidarantis šlakas suaktyvinamas sieros rūgštimi ir panaudojamas kaip katalizatorius tamsoje vykstančiame Fenton procese, dažikliams MB ir Rūgštiniam Mėlynajam 29 (AB29) skaidyti [66]. FeO turinčios atliekos buvo panaudotos dažikliui Reaktyviajam Raudonajam 24 skaidyti jo vandeniniame tirpale [67].

Kaip katalizatorius buvo panaudotas natūralus piritas [48], iš stambiojo duonmedžio (*Artocarpus heterophyllus*) žievelių ekstrakto [68], iš tikrojo longano (*Dimocarpus longan*) [69] susintetintos Fe nanodalelės ir Fe₃O₄ nanodalelės modifikuotos jas sulfidinant [70] ir kt. Taip pat kaip katalizatorius gali būti panaudojamos ir vandens valymo vietose susidaranti atliekos, kuriose yra geležies. Apdorojus geležies turintį dumblą, jis buvo panaudotas kaip katalizatorius toluenui, propanui ir jų mišiniui oksiduoti. Gauti rezultatai parodė, kad šių atliekų katalizinis aktyvumas yra didesnis nei komerciškai išsijyamo geležies oksido [71].

1.5. Hibridiniai sorbentai

Polimeriniai-neorganiniai hibridiniai jonitai yra nauja jonitų klasė. Tai poringos medžiagos, sudarytos iš dviejų heterogeniškai sujungtų fazių: funkcionalizuotos polimerinės fazės, kuri, paprastai, yra pagrindinė, ir neorganinės metalo ar metalo oksido fazės, kuri yra smulkiai pasiskirsčiusi pagrindinėje fazėje. Tokios hibridinės medžiagos savybės dažnai priklauso nuo polimerinėje fazėje esančių funkcinių grupių prigimties, o taip pat ir nuo joje pasiskirsčiusių nanodalelių dydžio ir prigimties. Dėl funkcinių grupių įvairovės ir įvairių veiksnių nulemiančių nanodalelių dydį, galima kontroliuoti hibridinės medžiagos savybes. Hibridinė medžiaga išsaugo abiejų fazių savybes, tačiau tuo pačiu pasižymi ir sinergetiniu abiejų fazių veikimu. Hibridinė medžiaga gali būti palyginta su lydiniu, kuris pagamintas iš skirtingų metalų, kurie išsaugo savo individualias savybes mikroskopiniu lygiu, tačiau visumoje lydinio savybės pagerėja ir gali žymiai skirtis nuo individualių metalų savybių. Hibridinių nanosorbentų sorbcinė elgsena gali būti pakreipta norima linkme, pakeičiant polimerinių funkcinių grupių prigimtį taip, kad vyktų atranki tam tikrų dalelių sorbcija, arba priešingai, jos visiškai nesisorbuotų. Be to, hibridiniai sorbentai lengvai regeneruojami, kas nėra įmanoma naudojant metalų oksidų nanodaleles. Įvairiai komponuojant skirtingos cheminės prigimties, fizikinių savybių ir morfologijos fazes, pavyzdžiui, funkcionalizuotus polimerus ir neorganines nanodaleles, galima paruošti įvairių tipų hibridinius jonitus, kurie galėtų būti taikomi aptinkant toksiškus metalus ir aplinkos taršai mažinti [72].

Aplinkai draugiškas hibridinis sorbentas buvo gautas iš sintetinio katijonito su funkcinėmis sulfogrupėmis. Naudojant FeCl₃ tirpalą, jis paverčiamas Fe³⁺ formos jonitu. Tuomet Fe³⁺ jonai desorbuojami ir tuo pačiu metu nusodinami jonito dalelių viduje, jį veikiant NaCl ir NaOH tirpalų mišiniu. Hibridinis anijonitas paruoštas iš sintetinio anijonito, veikiant jį kalio permanganato arba kalcio hipochlorito (CaOCl) tirpalu, paverčiant anijonitą

MnO_4^- arba OCl^- formos sorbentu. Po to jonitas maišomas FeCl_3 tirpale, chlorido jonai pakeičia MnO_4^- arba OCl^- jonus, o Fe^{2+} jonai jonito viduje oksiduojasi iki Fe^{3+} jonų, reaguodami su MnO_4^- ar OCl^- jonais, kurie išsiskiria iš jonito. Galiausiai, veikiant NaOH tirpalu, nusodinamos Fe(III) hidroksido dalelės, išsidėstančios jonito porų viduje [72].

Pastaruoju metu daug kalbama apie vandens valymą naudojant paruoštas nanodaleles, kurios pasižymi dideliu savituoju paviršiaus plotu ir dideliu cheminiu aktyvumu. Ypač geležies oksido nanodalelės yra perspektyvus labai reaktyvus adsorbentas. Geležis kaip elementas yra netoksiškas, Žemės plutoje jo yra palyginti daug (apie 6 %). Anksčiau atliktais tyrimais įrodyta, kad geležies oksido nanodalelėmis galima efektyviai šalinti neorganinius anijonus: arsenatus, perchloratus, bromatus. Tačiau praktikoje tiesiogiai dėti nanodaleles į valomą vandenį neįmanoma, nes sunku jas atskirti iš išvalyto vandens, be to, jų poveikis sveikatai dar nėra gerai išsiaiškintas. Iš kitos pusės, granuliuotos aktyvintosios anglis menkai adsorbuoja neorganinius anijonus iš vandens, nors yra efektyvios šalinant įvairius organinius teršalus. Tačiau anglis gali būti puiki atraminė medžiaga, nes yra chemiškai stabilios, mechaniškai tvirtos, pasižymi dideliu savituoju paviršiaus plotu, gaminamos pramoniniu būdu. Sujungus geležies oksido nanodalelių ir aktyvintųjų anglių fazes, turėtų būti gauta puiki medžiaga, pasižyminti abiejų sudėtinių dalių gerosiomis savybėmis. Dažniausiai tokio tipo sorbentai ruošiami granuliuotas aktyvintąsias anglis impregnuojant geležies druskų tirpalais. Gauti hibridiniai adsorbentai sugeria įvairius anijonus: arsenatus, selenitus, dichloretaną. Galimas šių medžiagų pašalinimo mechanizmas susijęs su elektrostatische trauka, jonų mainais, paviršinių kompleksų susidarymu. Viename iš darbų aprašyta adsorbento, gauto iš nanodydžio geležies hidroksido, įterpto ant granuliuotos aktyvintosios anglies, sintezė ir jo adsorbcinė elgsena perchlorato anijonų atžvilgiu. Adsorbentas gautas geležies sulfato tirpalo hidrolizės būdu, tirpale maišant aktyvintųjų anglių granules 100 – 120 °C temperatūroje. Papildomai buvo lašinama 0,5 M NaOH tirpalas. Nustatyta, kad perchlorato jonų sorbcijos procese lemiamas vaidmuo tenka geležies oksido nanodalelėms: 1 gramu geležies galima adsorbuoti 17,5 mmol perchlorato jonų. Tačiau sorbcijos metu į tirpalą pereina sulfato jonai, todėl adsorbcijos procesas, naudojant tokį adsorbentą, negali užtikrinti visiško druskų pašalinimo iš vandens, reikėtų papildomų procedūrų [73].

Al/Fe oksido-oksihidroksido kompozicinės medžiagos milteliai buvo susintetinti hidroterminiu metodu, naudojant šių metalų druskų tirpalus ir karbamidą, kaip pradines medžiagas. Nustatytas $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ santykio ir paviršinio aktyvumo medžiagos acetiltrimetilamonio bromido (CTAB) įtaka fazinei sudėčiai, tekstūrai, morfologijai. Sorbcinės kompozitinės medžiagos

savybės buvo tiriamos naudojant kalio dichromato tirpalus. Nustatyta, kad adsorbcijos pusiausvyra pasiekama gana greitai (per 5 – 20 minučių). Mėginiai, iškaitinti 700 °C temperatūroje, pasižymėjo didesne sorbcine geba negu nekaitinti. Nustatyta, kad α -Fe₂O₃ / γ -Al₂O₃ kompozicinės medžiagos milteliai pasižymi didesne sorbcine geba lyginant su atskirai paimtomis grynomis medžiagomis t.y. α -Fe₂O₃ ir γ -Al₂O₃ [74].

1.6. Dinaminė adsorbcija

Kai adsorbcija vyksta dinaminėmis sąlygomis, tą patį adsorbentą galima naudoti daug kartų ir nukenksminti didelius nuotekų kiekius. Regeneracijos ciklo metu gaunamas adsorbuotos medžiagos koncentratas.

Dinaminė adsorbcija paprastai vyksta atviroje sistemoje, kurioje adsorbato tirpalas pastoviai keliauja adsorbentu užpildyta kolonėle. Šiuo atveju svarbiausias dalykas yra nustatyti proveržio kreivę, kuri suteikia būtiną informaciją projektuojant dinaminę adsorbcinę sistemą. Proveržio kreivę tam tikrai adsorbcinei sistemai galima gauti dviem būdais: eksperimentiniu arba matematiniu modeliavimu. Eksperimentiniu metodu gaunama proveržio kreivė apibūdina konkrečią sistemą. Tačiau šis procesas reikalauja daug laiko ir ekonomiškai nepageidautinas, ypač, jei teršalų koncentracijos labai mažos ir procesas užtrunka ilgai. Be to, proveržio kreivė labai priklauso nuo eksperimentinių sąlygų (temperatūros, tekėjimo greičio). Naudojant matematinius modelius nebūtina eksperimentinė aparatūra, todėl pastaraisiais dešimtmečiais jais vis labiau domimasi. Tačiau kiekvienas modelis turi tam tikrų apribojimų ir reikalauja tolimesnio vystymo. Be to, jeigu proveržio kreivė nukrypsta nuo idealios S raidės formos, ją numatyti teoriškai tampa sudėtinga [18].

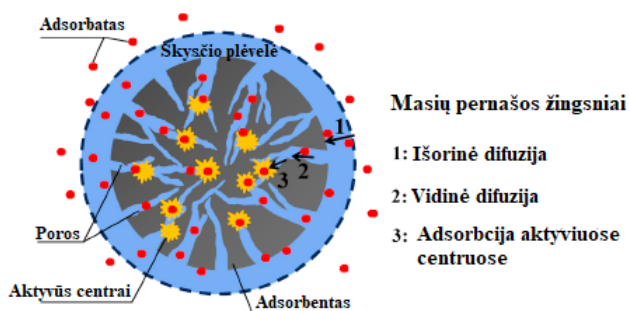
Eksperimentines proveržio kreives bandoma aprašyti taikant matematinius modelius. Daugeliu atvejų būtina nustatyti sorbcijos izotermę ir masės pernašos rodiklius, o tam reikia papildomų eksperimentų, todėl tokie modeliai nelabai tinka praktiniam taikymui. Dėl šios priežasties sukurti keli skirtingi empiriniai matematiniai modeliai dinaminės adsorbcijos elgsenai numatyti: Bohart-Adams, Wolborska, Thomas ir Yoon-Nelson. Šie modeliai buvo pritaikyti viename iš darbų, skirtų švino(II) jonų sorbcijai iš vandeninio tirpalo kolonėlėje, užpildytoje gamtiniu ceolitu. Nustatyta, kad apskaičiuotos adsorbcinės gebos, kurios nustatomos grafiškai integruojant plotą virš proveržio kreivės yra labai artimos eksperimentiškai nustatytoms geboms. Thomas ir Yoon-Nelson modeliai puikiai tiko visoms proveržio kreivės sritims, kai kolonėlės užpildo aukštis 115 mm. Atlikti eksperimentai patvirtino pagrindinio rodiklio svarbą atliekant skaičiavimus [75].

Skirtingai nei dujų sorbciją kietu sorbentu, adsorbciją iš skystos fazės teoriškai aprašyti yra sunkiau, nes tirpiklis taip pat sąveikauja su adsorbentu ir adsorbatu. Modeliuojant adsorbciją dinaminėmis sąlygomis kietu adsorbentu iš skystos fazės, procesas skirstomas į keturis pagrindinius etapus:

1. masės pernaša skystoje fazėje;
2. tarpfazinė difuzija iš skystos fazės prie adsorbento išorinio paviršiaus (plėvelinė difuzija);
3. masės pernaša adsorbento dalelės viduje, apimanti difuziją porose ir paviršinę difuziją;
4. adsorbcijos-desorbcijos reakcija.

1.7. Adsorbcijos kinetika

Adsorbcijos kinetikos tyrimas suteikia informacijos apie naudojamo adsorbento veikimą, adsorbcijos proceso greitį bei masės pernašos mechanizmą. Tirpinio buvimo laikas ant sorbento paviršiaus yra svarbus nustatant adsorbcijos proceso baigtumą bei sorbato kaupimąsi adsorbento paviršiuje. Medžiagų adsorbcija ant kietų paviršių apima tris etapus (1 pav.).



1 pav. Adsorbcijos masių pernaša [76].

Pirmasis žingsnis yra išorinė difuzija. Šiame etape adsorbatas pereina per skysčio plėvelę, supančią adsorbentą. Sorbato koncentracijų tirpale ir adsorbento paviršiuje skirtumas yra išorinės sorbato difuzijos varomoji jėga. Antrasis žingsnis yra vidinė difuzija. Vidinė difuzija apibūdina adsorbato difuziją adsorbento porose. Trečiasis žingsnis yra adsorbato adsorbcija aktyviuose adsorbento vietose [76, 77]. Tai yra adsorbato sąveika su adsorbento medžiagos atomais, nulemianti chemisorbciją (stipri sąveika, ekvivalentiška kovalentinių ryšių susidarymui) arba fizikinę adsorbciją (silpna adsorbato-adsorbento sąveika, panaši į Van der Valso jėgas). Bet kuris iš šių žingsnių gali vykti lėtai ir nulemti adsorbcijos proceso greitį. Jeigu proceso greitį

nulemia adsorbato jonų pernaša iš tirpalo prie sorbento paviršiaus, tai adsorbacija bus ribotos pernašos fizikinis procesas ir reali sorbato sąveika su kieta faze gali būti nesvarbi nustatant adsorbento efektyvumą. Lėta adsorbato pernaša gali būti dėl labai mažos jo koncentracijos, nepakankamo sistemos maišymo ir kitų veiksnių. Įtakos adsorbacijos rezultatams gali turėti fizikinis adsorbato difuzijos per skysčio plėvelę procesas, jei jis vyksta lėčiausiai. Tokiu atveju kietos fazės efektyvumas gali būti sunkiai pagerinamas. Procesą limituos cheminė reakcija, kai lėčiausiai vyks adsorbato sąveika su adsorbentu aktyviuose centruose. Parametrai, apskaičiuojami remiantis kinetiniais modeliais, yra labai svarbūs projektuojant įrenginius realių nuotekų valymui. Reikia tiksliai nustatyti adsorbento-adsorbato sąveiką molekulinio lygiu, įskaitant stereocheminius aspektus, energetinius pokyčius ir kitus veiksnius lemiančius tam tikrą adsorbacijos mechanizmą. Būtina įvertinti ir tirpinio molekulių difuzijos į poras įtaką. Dėl to vienareikšmiškai teigti, kad adsorbacijos procesas vyksta tik pagal vieną kinetinį modelį dažnai yra sudėtinga [78]. Vienuose modeliuose daroma prielaida, kad sorbcijos proceso greitį riboja difuzija, o kituose – adsorbacija. Būtent todėl skirtingų kinetinių modelių taikymas leidžia geriau suprasti adsorbacijos tiriamoje sistemoje mechanizmą [77].

Kinetiniai modeliai, kurie taikomi eksperimentiniams duomenims nagrinėti, gali būti suskirstyti į adsorbacijos-reakcijos ir adsorbacijos-difuzijos modelius. Adsorbacijos-difuzijos modeliai remiasi trimis žingsniais: (1) išorine difuzija; (2) vidine difuzija; (3) adsorbacijos ir desorbacijos procesais aktyviuose centruose. Adsorbacijos-reakcijos modeliuose dėmesys sutelkiamas į adsorbacijos procesą, neatsižvelgiant į prieš tai išvardintus žingsnius [79].

1.7.1. Adsorbacijos-difuzijos modeliai

Medžiagų adsorbacija sistemoje „tirpalas-kieta medžiaga“ apima adsorbato difuziją per skysčio plėvelę, vidinę difuziją ir sąveiką adsorbacijos vietoje. Fizikinės adsorbacijos atveju, sąveika adsorbacijos vietoje vyksta labai greitai, todėl greitį nulemia difuzija [79].

1.7.1.1. Difuzijos per skysčio plėvelę modelis

Šis modelis remiasi linijinės varomosios jėgos greičio dėsnium, kurį pasiūlė Gleuckauf ir Coates [80] chromatografijos procese vykstančiai adsorbacijai aprašyti. Šis dėsnis yra paprastas aprašyti, nes yra paprastas ir fizikine prasme nuoseklus. Pagal linijinės varomosios jėgos dėsnį adsorbuojantis tam tikram

adsorbatui (grynomis dujoms arba mišinyje su inertinėmis dujomis) adsorbcijos greitis į adsorbento dalelę išreiškiamas lygtimi:

$$\frac{d\bar{C}(t)}{dt} = k_L[\bar{C}^*(t) - \bar{C}(t)] \quad (8)$$

čia $\bar{C}(t)$ yra vidutinė adsorbato koncentracija (mol cm^{-3}) adsorbento dalelėje laiko momentu t , $\bar{C}^*(t)$ yra adsorbato koncentracija dalelėje, kuri būtų esant pusiausvyrai tarp kietos ir dujinės fazių. k_L yra masės pernašos koeficientas.

Vykstant adsorbcijai iš skysčių ant kietų medžiagų, tirpios medžiagos kaupimosi kietoje fazėje greitis yra priklauso nuo tirpinio pernašos per skysčio plėvelę pagal masės tvermės dėsnį.

1.7.1.2. Vidinės difuzijos modelis

Remiantis Weber ir Morris vidinės difuzijos modeliu, paskelbtu 1962 metais, išvesta pradinės adsorbcijos lygtis ir apibūdintas pradinės adsorbcijos faktorius R_i . Pradinės adsorbcijos lygtis gauta naudojantis Veber-Morris lygtimi:

$$q_{ref} = k_p t_{ref}^{1/2} + C \quad (9)$$

Čia t_{ref} – tai didžiausia adsorbcijos trukmė; q_{ref} – adsorbato koncentracija kietoje fazėje, kai $t = t_{ref}$.

Pradinės adsorbcijos faktorius R_i išreiškiamas kaip:

$$\left(\frac{q_t}{q_{ref}}\right) = 1 - R_i\left[1 - \left(\frac{t}{t_{ref}}\right)^{1/2}\right]; \quad (10)$$

Būdingoji kreivė, kuri remiasi vidinės difuzijos modeliu, gaunama iš 10 lygties ir pradinės adsorbcijos faktorius R_i išreiškiamas kaip:

$$R_i = \frac{q_{ref} - C}{q_{ref}} = 1 - \left(\frac{C}{q_{ref}}\right) \quad (11)$$

Pagal pradinės adsorbcijos kiekio (C) ir viso adsorbcijos kiekio (q_{ref}) santykį, kinetinis adsorbcinės sistemos elgesys gali būti suskirstytas į:

- a) nėra pradinės adsorbcijos;
- b) silpna pradinė adsorbcija;
- c) vidutinė pradinė adsorbcija;
- d) stipri pradinė adsorbcija;

e) beveik visa adsorbicija įvyksta pradinio momentu.

Kai $R_i = 1$, $C = 0$. Šiuo atveju, Weber-Morris lygties tiesė eina per koordinatinių pradžių.

Tai būdinga sintetiniams jonitams, kurių dalelės gana didelės, o poros yra vienodo dydžio. Kai $R_i = 0$ ($C = q_{ref}$), matyti, kad vyksta ne tik adsorbicija, bet ir kiti procesai (agregacija, koaguliacija), nors kai kuriems miltelių pavidalo adsorbentams tai taip pat būdinga [81].

1.7.2. Adsorbicijos kinetiniai modeliai

Adsorbicijai iš skystų tirpalų apibūdinti dažnai naudojami du kinetiniai modeliai (pseudo-pirmojo ir pseudo-antrojo laipsnio), neatsižvelgiant į adsorbicijos specifiką ir sąlygas. Azizian [82] pasiūlė bendrąją kinetinę lygtį, kuri priklausomai nuo sorbcijos sąlygų transformuojasi į tam tikro laipsnio kinetinę lygtį. Jis nustatė, kad kai pradinė adsorbato koncentracija nedidelė (t.y. adsorbento paviršiaus padengimo laipsnis mažas), sorbcijos procesui apibūdinti tinka pseudo-antrojo laipsnio modelis, o šio modelio greičio konstanta k_2 yra sudėtinga adsorbato pradinės koncentracijos funkcija. Kai adsorbato pradinė koncentracija didelė, sorbcijos kinetikai apibūdinti geriau tinka pseudo-pirmojo laipsnio modelis. Greičio konstanta yra tiesinė pradinės adsorbato koncentracijos funkcija, o tiesės nuolinkis ir atkertama atkarpa ordinatinių ašyje yra atitinkamai adsorbicijos ir desorbicijos greičių konstantos.

1.7.2.1. Pseudo-pirmojo laipsnio kinetinis modelis

Sorbicijos ant kietų paviršių iš skystos fazės kinetikai aprašyti įdėta daug mokslininkų pastangų. Manoma, kad Lagergren modelis buvo pirmasis modelis, kuriame sorbcinė geba susieta su sorbcijos greičiu. Lagergren [83] pirmojo laipsnio greičio lygtį panaudojo malono ir oksalo rūgščių adsorbicijai ant medžio anglies apibūdinti. Pseudo-pirmojo laipsnio kinetinę lygtis sudaryta remiantis prielaidomis, kad sorbcija vyksta tik tam tikrose vietose ir nėra sąveikos tarp sorbuotų jonų, sorbento paviršiaus padengimas neturi įtakos adsorbicijos energijai, metalų jonų sugerties aktyvintąja anglimi procesą reguliuoja pirmojo laipsnio greičio lygtis. Taip pat laikoma, kad sugeriamos medžiagos koncentracija yra pastovi bei adsorbicijos metu ant kietos fazės paviršiaus susidaro adsorbato molekulių monosluoksnis [79, 83]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

čia q_t (mg g^{-1}) ir q_e (mg g^{-1}) yra adsorbuotų teršalų masė, tenkanti adsorbento masės vienetui laiku t ir nusistovėjus pusiausvyrai; k_1 (min^{-1}) yra pseudo-pirmojo laipsnio greičio konstanta; t (min) – adsorbcijos laikas. Integravus (12) lygtį, esant ribinėms sąlygoms $q_t = 0$, kai $t = 0$, gauname (13) lygtį. Šia lygtimi apibūdinamas adsorbcinės gebos pokytis bėgant laikui (q_t , mg g^{-1}) [84, 85].

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (13)$$

Logaritmė tiesinė pseudo-pirmojo laipsnio modelio lygties forma:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (14)$$

Ši lygtis (14) naudojama kinetiniams duomenims analizuoti braizant priklausomybę $\ln(q_e - q_t)$ nuo t . Iš grafiko galima apskaičiuoti q_e ir k_1 vertes [76].

Norint pritaikyti šį modelį eksperimentinių duomenų apdorojimui, reikia žinoti q_e vertę, o tai gali būti sudėtinga. Dažnai vykstanti sąveika tarp adsorbato ir adsorbento yra cheminė, tad jos greitis pradžioje būna didelis, o vėliau procesas vyksta lėtai. Dėl šios priežasties sunku nustatyti pusiausvyros nusistovėjimą. Tokiu atveju skaičiuojant pusiausvirąją sorbcinę gebą q_e yra įvedamas neapibrėžtumo elementas. Daugeliu atveju, pseudo-pirmojo laipsnio kinetinis modelis tinkamas tik adsorbcijos proceso pradžiai (20-30 min) apibūdinti. Pseudo-pirmojo laipsnio greičio konstanta priklauso nuo pradinės adsorbato koncentracijos, o pastaroji mažėja viso proceso metu [78].

1.7.2.2. Pseudo-antrojo laipsnio kinetinis modelis

Literatūros analizė rodo, kad yra pasiūlyti keli pseudo-antrojo laipsnio kinetiniai modeliai. Tai Ritchie, Sobkowsk ir Czerwinski, Blanchard su kitais. Ritchie modelis daro prielaidą, kad adsorbcijos greitis priklauso nuo neužimtų adsorbcijos centrų dalies laiko momentu t . Sobkowsk ir Czerwinski pasiūlė kinetinę išraišką, paremtą didžiausia sorbentų sorbcine geba. Jie taikė šią lygtį CO_2 adsorbcijai ant platinos elektrodo aprašyti. Blanchard su kitais [86] pasiūlė greičio lygtį mainų reakcijai tarp divalenčių metalų jonų ir NH_4^+ jonų, esančių ceolito dalelėse, aprašyti. Ho ir McKay [87] paskelbė antrojo laipsnio kinetinę lygtį divalenčių metalų jonų sorbcijai ant durpių dalelių apibūdinti. Kumar ir Sivanesan [88] tyrė Malachito žaliojo (MG) adsorbciją aktyvintosiomis anglimis. Adsorbcinei sistemai apibūdinti pritaikė visus keturis anksčiau išvardintus pseudo-antrojo laipsnio modelius. Palyginimui jie naudojo tiesinį ir netiesinį analizės metodą kinetiniams parametrams gauti. Ši

analizė parodė, kad Ho pseudo-antrojo laipsnio išraiška geriausiai padeda numatyti MG – aktyvintųjų anglių sorbcinės sistemos kinetiką [88].

Pirmą kartą pseudo-antrojo laipsnio kinetinis modelis buvo panaudotas švino adsorbacijai ant durpių aprašyti [89]. Šiame modelyje daroma prielaida, kad adsorbcijos greitis, laisvų paviršiaus vietų atžvilgiu, yra antrojo laipsnio [87]. Pseudo-antrojo laipsnio modelio bendroji forma remiasi kietos medžiagos geba sorbuoti kitas medžiagas [90], šios lygties diferencialinė forma yra:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (15)$$

čia k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) yra greičio konstanta, q (mg g^{-1}) ir q_e (mg g^{-1}) yra adsorbuotų teršalų masė, tenkanti adsorbento masės vienetui laiku t ir nusistovėjus pusiausvyrai, atitinkamai. Pseudo-antrojo laipsnio greičio konstantos skaitinė vertė priklauso nuo adsorbcijos sąlygų: temperatūros, tirpalo pH, pradinės adsorbato koncentracijos ir kt. [78]. Ši lygtis neturi trūkumo, susijusio su q_e dydžiu. Šio modelio privalumas yra tas, kad nebūtina eksperimentiškai nustatyti pusiausvirošios adsorbcinės gebos q_e , nes ji gali būti apskaičiuota remiantis modeliu. Jeigu pseudo-antrojo laipsnio kinetika tinka, tai priklausomybė $t/q_t = f(t)$ yra tiesinė, iš kurios galima nustatyti q_e , k , ir h . h yra vadinamas pradiniu sorbcijos greičiu ir yra lygus:

$$h = kq_e^2 \quad (16)$$

Pastaraisiais metais pseudo-antrojo laipsnio greičio lygtis plačiai naudojama teršalų adsorbcijai iš vandeninių tirpalų aprašyti.

Integravus (16) lygtį, esant pradinėms sąlygoms $q = 0$, kai $t = 0$ ir toliau pertvarkant gaunama tiesinė forma (17):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (17) \quad [91]$$

(17) lygties pertvarkymas į tiesinę formą pakeičia q vertę, dėl to modelio parametrai apskaičiuoti remiantis tiesine forma gali būti ne visai tikslūs [76]. Pseudo-antrojo laipsnio (PAL) reakcijos greičiui apibūdinti naudojama k_2 , tačiau PAL greitis susijęs dar ir su $(q_e - q_t)^2$. Pseudo-antrojo laipsnio reakcijos greitis apskaičiuojamas pagal netiesinę lygtį:

$$PAL = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (18)$$

Mokslininkai Guo ir Wang [92] padarė išvadas, kad šis modelis labiausiai tinkamas adsorbcijos proceso greičiui apibūdinti, kai pradinė adsorbato

koncentracija yra maža. Taip pat PAL modelis tinkamas naudoti, priešingai nei pseudo-pirmojo laipsnio modelis, galutinėse adsorbcijos stadijose. Daroma prielaida, kad adsorbento paviršiuje yra daug aktyviųjų centrų.

1.7.2.3. Elovich kinetinis modelis

Dujų heterogeninei chemisorbcijai ant kieto paviršiaus apibūdinti dažnai naudojamas empirinis Elovich kinetinis modelis, kuris neturi aiškios fizikinės prasmės [93]. Šis modelis gali būti naudojamas dirvožemyje vykstantiems sorbcijos ir desorbcijos procesams tirti [91]. Pagrindinės Elovich modelyje daromos prielaidos: adsorbcijos aktyvacijos energija didėja didėjant adsorbcijos laikui, adsorbento paviršius yra nevienalytis, sorbcija vyksta lokalizuotai, yra sąveika tarp adsorbuotų jonų [94]. Elovich modelis gali būti išreiškiamas lygtimi:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (19)$$

Chien ir Clayton supaprastino Elovich lygtį, darydami prielaidą, kad $\alpha \beta t \gg 1$ ir gavo tiesinę lygtį:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \ln(t) \quad (20)$$

Anksčiau ši lygtis buvo taikoma dujų sorbcijai kietais adsorbentais apibūdinti, o pastaruoju metu ir teršalų adsorbcijai iš vandeninių tirpalų aprašyti [95], [96].

Integruota Elovich lygties forma yra:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (21)$$

čia α yra pradinis adsorbcijos greitis ($\text{mg} (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$); β – desorbcijos konstanta, kuri susijusi su paviršiaus padengimo laipsniu ir chemisorbcijos aktyvacijos energija; t – adsorbcijos laikas (min), q_t sorbcinė geba laiko momentu t (mg g^{-1}) [91].

Adsorbcijos aktyvacijos energija E_a didėja tiesiškai, priklauso nuo paviršiaus padengimo ir apskaičiuojama:

$$E_a = E_{a0} + RT\beta Q \quad (22)$$

čia β – konstanta, kuri susijusi su paviršiaus padengimu bei aktyvacijos energija (g mg^{-1}); E_a – aktyvacijos energija (J mol^{-1}); T – temperatūra (K); R –

dujų konstanta ($8,314 \text{ J (mol}\cdot\text{K)}^{-1}$); Q – adsorbcinė geba laiko momentu t (g mg^{-1}) [77].

1.7.2.4. Hiperbolinio tangento kinetinis modelis

Hiperbolinio tangento modelis buvo sukurtas remiantis hiperbolinio tangento funkcija [97]. Naudojantis šiuo modeliu galima apskaičiuoti tikslių adsorbcijos pusiausvyros laiką [98]:

$$k = \frac{\pi}{q_e} \quad (23)$$

$$\frac{q}{q_e} = \left[\tan\left(\pi \frac{t}{t_e}\right) \right]^n \quad (24)$$

čia k yra greičio konstanta, bedimensinis dydis, q_e ir q adsorbuotos medžiagos kiekis, tenkantis adsorbento masės vienetui, pasiekus pusiausvyrą ir bet kuriuo laiko momentu t ; t_e adsorbcijos laikas, reikalingas pasiekti pusiausvyrą [97].

Tiesinė šio modelio forma:

$$\ln \frac{q_e+q}{q_e-q} = 2kt \quad (25)$$

Brėžinyje išraiškos $\frac{q_e+q}{q_e-q}$ priklausomybė nuo laiko yra tiesė, iš kurios nuolinkio nustatoma greičio konstanta k .

Nubrėžus q/q_e priklausomybės nuo t grafikus, pastebima, kad kreivių nuolinkis yra skirtingo laipsnio. Tai galima paaiškinti skirtingų funkcinių grupių buvimu, adsorbento paviršiaus heterogeniškumu, difuzijos poveikiu bendram adsorbcijos greičiui [97].

1.7.2.5. Modifikuotas Lagergren modelis

Shahwan [99] modifikavo pseudo-pirmojo laipsnio kinetikos modelį ir pasiūlė Lagergren modelį, kuriame q_e parametras pakeičiamas fiksuota verte, kuri apskaičiuojama naudojant tirpalo pradinę koncentraciją, tūrį ir sorbento masę. Ši apskaičiuota vertė atitinka sorbato sugertį, kai sorbcijos procesas baigiasi, ir yra vadinamas q_{max} :

$$q_{max} = C_0 \frac{V}{M} \quad (26)$$

čia V yra tirpalo tūris; M – sorbento masė; C_0 – pradinė adsorbato koncentracija.

Tiesinė šio modelio lygties forma:

$$\ln\left(1 - \frac{q}{q_{max}}\right) = -k_1 t \quad (27)$$

Lygties netiesinė forma yra:

$$q_t = q_{max}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (28)$$

čia q_t sorbcinė geba laiko momentu t (mg g^{-1}), q_{max} – didžiausia sorbcinė geba (mg g^{-1}), kuri apskaičiuojama pagal (26) lygtį, k_1 tariamoji pirmojo laipsnio greičio konstanta, t – bet kuris laikas sorbcijos proceso metu (min) [99].

1.7.2.6. Difuzijos - chemisorbcijos modelis

Empirinį difuzijos-chemisorbcijos modelį sukūrė Sutherland [100] sunkiųjų metalų sorbcijai ant heterogeninio paviršiaus apibūdinti. Adsorbato koncentracija kietoje fazėje (q_t , mg g^{-1}) yra adsorbato masės pernašos iš skystos fazės į sorbcijos centrą greičio (K_{DC} , $\text{mg/g}\cdot\text{t}^{0.5}$), pusiausvirosios sorbcinės gebos (q_e , mg g^{-1}) ir laiko laipsnyje $n-1$ (t^{n-1}) funkcija [100]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{nK_{DC} t^{n-1}}{q_e^2} (q_e - q_t)^2 \quad (29)$$

Atskyrus kintamuosius (29) lygtyje, gaunama:

$$\frac{q_e^2 \cdot dq_t}{(q_e - q_t)^2} = nK_{DC} dt \cdot t^{n-1} \quad (30)$$

Integravus (30) lygtį nuo $t = 0$ iki $t = t$ ir nuo $q_t = 0$ iki $q_t = q_t$, gauname:

$$\frac{q_e^2}{(q_e - q_t)} = K_{DC} t^n + q_e \quad (31)$$

Sutherland, apžvelgęs eilę kinetinių adsorbcijos tyrimų, nustatė, kad vidutinė laipsnio n vertė yra 0,5. Todėl pertvarkęs (31) lygtį ir vietoje n įrašęs 0,5, gavo lygtį:

$$\frac{t^{0.5}}{q_t} = \frac{1}{q_e} t^{0.5} + \frac{1}{K_{DC}} \quad (32)$$

Sutherland empiriškai nustatė, kad eksperimentinės kinetinės kreivės pradinis nuolydis yra difuzijos-chemisorbcijos konstantos K_{DC} ir pusiausvirosios sorbcinės gebos q_e funkcija. Kai $t \rightarrow 0$, pradinis greitis išreiškiamas santykiu:

$$K_i = K_{DC}^2/q_e \quad (33)$$

čia K_i yra pradinis sorbcijos greitis ($\text{mg (g}\cdot\text{t)}^{-1}$); q_e – pusiausviroji sorbcinė geba (mg g^{-1}), q_t – sorbcinė geba laiko momentu t (mg g^{-1}) [100].

1.8. Pusiausvirošios adsorbcijos izotermių modeliai

Adsorbcija yra procesas naudojamas nuotekų valymui ar dujų gryninimui [97]. Kaip adsorbentai naudojamos įvairios medžiagos: aktyvintosios anglis, įvairūs nano-adsorbentai (ceolito-akrilo rūgštis nanokompozitas), nanopluoštai, kurių privalumas yra didelis paviršiaus plotas ir daug cheminių funkcinių grupių [101]. Sorbcija bendrai apibūdinama kaip cheminių medžiagų sugertis kietomis dalelėmis. Skirtumas tarp adsorbcijos ir adsorbcijos yra tas, kad adsorbcijos metu molekulės įsiskverbia į trijų matmenų matricą, o adsorbcijos metu – į dviejų [102]. Adsorbcija gali būti chemisorbcija arba fizikinė sorbcija. Fizikinė sorbcija įvyksta veikiant silpnoms elektrostatinėms jėgoms.

Adsorbcijos izotermių modeliai dažnai naudojami sistemų „dujos-kieta medžiaga“ ir „skystis-kieta medžiaga“ pusiausvyrai apibūdinti. Sistemoje „skystis-kieta medžiaga“ adsorbcijos metu teršalas (adsorbato) iš skystos fazės pereina ant kieto adsorbento paviršiaus. Adsorbcijos mechanizmui paaiškinti naudojami įvairūs adsorbcijos izotermių modeliai. Bet kuriai adsorbcijos sistemai izotermių modeliai leidžia numatyti adsorbcinę gebą (adsorbato masę ar kiekį kieto adsorbento masės vienetu) esant tam tikrai adsorbato pusiausvirajai koncentracijai tirpale [103]. Adsorbcijos pusiausvyrai sistemoje „kietas adsorbentas - tirpalas“ apibūdinti, taikomi įvairūs modeliai. Šiame tyrime, siekiant įvertinti vandens nugeležinimo atliekų adsorbcinę gebą, taikyti vienasluoksnės adsorbcijos dviejų ir trijų parametrų izotermių modeliai. Šių modelių tinkamumas tyrinėtus naudojant dažiklio ir Cr(III) jonų adsorbcinės gebos ir pusiausvirošios koncentracijos duomenis. Keturi populiariausi dviejų parametrų vienasluoksnės adsorbcijos izotermių modeliai trumpai aptarti tolesniuose skyriuose.

1.8.1. Langmuir izotermės modelis

Langmuir adsorbcijos modelis, kuris istoriškai buvo skirtas dujų adsorbcijai kietos fazės sorbentais apibūdinti [104] pastaruoju metu plačiai naudojamas įvairių adsorbentų adsorbcinei gebai įvertinti. Pagrindinės Langmuir izotermės modelio prielaidos yra šios: a) adsorbentas pasidengia adsorbato monosluoksniu, tai yra šio sluoksnio storis yra viena molekulė; b) adsorbcija vyksta identiškuose adsorbcijos centruose; c) adsorbcijos energija

visuose centruose vienoda; d) sąveika tarp adsorbuotų molekulių yra nežymi. Ši izotermė atspindi būseną, kai adsorbcijos ir desorbcijos greičiai tampa lygūs (pasiekta dinaminė pusiausvyra). Adsorbcija yra proporcinga nepadengtai adsorbento paviršiaus daliai ir adsorbato koncentracijai tirpale, o desorbcija - padengto adsorbento paviršiaus daliai. Šio modelio rodikliai padeda įvertinti didžiausią adsorbcinę gebą bei adsorbento paviršiaus savybes [76, 105, 106]. Matematiškai Langmuir izotermę galima išreikšti lygtimi:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (34)$$

čia q_e ir q_m (mg g^{-1}) yra atitinkamai adsorbato kiekis, tenkantis adsorbento masės vienetui ir didžiausia monosluoksnio adsorbcinė geba, K_L (L mg^{-1}) yra Langmuir'o pusiausvyros konstanta, kuri susijusi su adsorbato ir adsorbento giminingumu, ir adsorbcijos energija; C_e adsorbato koncentracija tirpale esant pusiausvyrai (mg L^{-1}).

1.8.2. Freundlich modelis

Freundlich'o modelis taikomas apibūdinti adsorbcijos procesus, vykstančius naudojant adsorbentus, kurių paviršius yra heterogeninis. Šiame modelyje daroma prielaida, kad adsorbento paviršiuje yra įvairaus giminingumo vietų ir pirmiausiai užimamos stipresnės sąveikos vietos. Didėjant užimtų adsorbcijos vietų skaičiui, mažėja ryšio energija. Šis modelis [107, 108] gali būti išreiškiamas lygtimi:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (35)$$

čia K_F yra Freundlich konstanta, kuri parodo adsorbcinę gebą ($(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-n}$), n yra Freundlich adsorbcijos intensyvumo parametras (neturi matavimo vienetų), kuris parodo adsorbcijos varomosios jėgos dydį arba paviršiaus heterogeniškumą [109].

1.8.3. Langmuir-Freundlich modelis

Langmuir-Freundlich izotermė, dar žinoma kaip Sips lygtis (36), gauta iš Langmuir ir Freundlich izotermių siekiant atsižvelgti į sorbento paviršiaus heterogeniškumo įtaką [110, 111]:

$$q = \frac{Q_m (K_a C_{eq})^m}{(K_a C_{eq})^m + 1} \quad (36)$$

čia q pusiausviroji sorbcinė geba (mg g^{-1}), Q_m didžiausia sistemos sorbcinė geba (mg g^{-1}), C_{eq} yra vandeninės fazės pusiausviroji koncentracija (mg L^{-1}), K_a yra giminingumo konstanta (L mg^{-1}), m yra heterogeniškumo rodiklis (neturi matavimo vienetų).

1.8.4. Temkin modelis

Temkin izotermės modelis parodo adsorbento adsorbcinį potencialą. Jis remiasi prielaida, kad laisvoji adsorbcijos energija yra adsorbento paviršiaus padengimo funkcija, t.y. visų sluoksnyje esančių molekulių adsorbcijos šiluma tiesiškai mažėja dėl adsorbento ir adsorbato sąveikos kitimo (didėjant sorbento paviršiaus pasidengimo adsorbatu laipsniui) [112]. Pagal Temkin adsorbcijos izotermės modelį adsorbuoto komponento kiekis pusiausvyros sąlygomis yra proporcingas komponento pusiausvyrosios koncentracijos skystoje fazėje logaritmui [113]. Temkin lygtis parodo pusiausvirą adsorbcinę gebą:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) = B \ln(AC_e) \quad (37)$$

čia b_T - Temkin izotermės konstanta, R universalioji dujų konstanta ($8.314 \text{ J (mol K)}^{-1}$), T temperatūra (K), A_T Temkin izotermės pusiausvyros konstanta (L mg^{-1}), C_e pusiausviroji koncentracija (mg L^{-1}) [114].

1.8.5. Toth modelis

Toth izotermė gauta empiriškai modifikuojant Langmuir'o lygtį siekiant sumažinti skirtumą tarp eksperimentinių duomenų ir numatomos adsorbcijos pusiausvirosiomis sąlygomis duomenų verčių [115, 116]. Daroma prielaida, kad daugumoje adsorbcijos vietų adsorbcijos energija yra mažesnė nei vidutinė energija [76]. Šis modelis labiausiai tinka heterogeninėms (nevienalytėms) adsorbcijos sistemoms apibūdinti nuo mažiausių iki didžiausių adsorbato koncentracijų [117]. Lygtis išreiškiama:

$$q_e = \frac{K_T C_e}{[a_T + C_e^t]^{\frac{1}{t}}} \quad (38)$$

K_T yra Toth izotermės pusiausvyros konstanta (mg g^{-1}) ir t yra Toth izotermės konstanta.

Logaritminė tiesinė lygties forma:

$$\ln \left[\frac{q_e}{k_T} \right] = \ln C_e - \frac{1}{t} \ln (\alpha_T + C^t) \quad (39)$$

čia q_t didžiausia adsorbcinė geba (mg g^{-1}), K_t yra Toth pusiausvyros konstanta. Toth izotermės parodo adsorbento paviršiaus heterogeniškumą. Kai jos vertė lygi vienetui, adsorbcijos procesas vyksta ant homogeninio paviršiaus.

Kai $n = 1$, ši lygtis tampa Langmuir izotermės lygtimi.

1.8.6. Koble–Corrigan izotermė

Koble–Corrigan izotermės modelis yra Langmuir ir Freundlich izotermių derinys. Jis apibūdina adsorbciją ant heterogeninio paviršiaus. Izotermėje laipsninė priklausomybė nuo koncentracijos yra tiek skaitiklyje, tiek vardiklyje. Tai trijų parametrų lygtis [114, 118, 119]:

$$q_e = \frac{Ac_e^n}{1 + Bc_e^n} \quad (40)$$

čia c_e yra adsorbato pusiausvyros koncentracija; A yra rodiklis susijęs su termodinaminės pusiausvyros konstanta, B yra rodiklis susijęs su aktyvių centrų skaičiumi, n yra Koble–Corrigan izotermės rodiklis.

1.8.7. Redlich–Peterson izotermė

Redlich–Peterson izotermė [120] yra empirinis modelis, kuris apima Langmuir ir Freundlich izotermių savybes. Šiame modelyje yra tiesinė priklausomybė nuo adsorbato koncentracijos skaitiklyje ir eksponentinė – vardiklyje, todėl juo naudojantis patogiau apibūdinti adsorbcijos pusiausvyrą plačiame koncentracijų intervale bei interpretuoti adsorbcijos mechanizmą, kai adsorbcija neapsiriboja monosluoksniu susidarymu [76, 119]. Redlich–Peterson izotermė naudojama ir heterogeninei, ir homogeninei adsorbcijai apibūdinti:

$$q_e = \frac{Kc_e}{1 + ac_e^g} \quad (41)$$

čia K yra Redlich-Peterson konstanta (L g^{-1}), a yra Redlich-Peterson konstanta (mg L^{-1})^g ir g yra heterogeniškumo indeksas, kurio vertė nuo 0 iki 1. Kai $g = 1$, Redlich–Peterson lygtis įgyja Langmuir lygties formą, o kai $g = 0$, ji virsta Henrio dėsniumi.

1.8.8. Langmuir pasiskirstymo modelis

Ekspirimentiniams duomenis modeliuoti buvo taikomas Langmuir pasiskirstymo izotermės modelis (lygtis (42)). Šis modelis apima tiek nusodinimą adsorbato, tiek adsorbciją [121, 122]:

$$q_e = K_d C_e + \frac{b Q C_e}{1 + b C_e} \quad (42)$$

čia q_e bendroji adsorbcija (mmol g^{-1}), C_e yra pusiausviroji koncentracija tirpale (mmol L^{-1}), K_d pasiskirstymo koeficientas (L mmol^{-1}) susijęs su nusodinimu, b yra Langmuir afiniškumo konstanta (L mmol^{-1}), Q Langmuir didžiausia sorbcinė geba (mmol g^{-1}).

1.9. Literatūros apžvalgos apibendrinimas


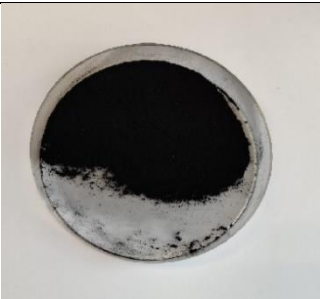
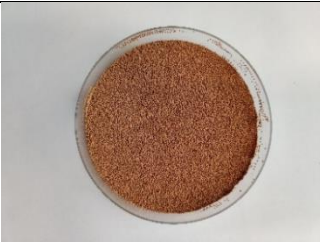
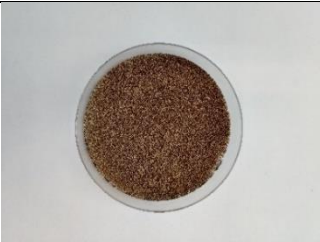
Literatūros apžvalga parodė, kad dedama daug pastangų siekiant sukurti efektyvius adsorbentus ar katalizatorius, leidžiančius per trumpą laiką kokybiškai išvalyti kenksmingomis medžiagomis užterštus vandenius. Dauguma jų sintetiniams laboratorijose, naudojant cheminius reagentus, eikvojant energijos išteklius. Nors pastaruoju metu daug dėmesio skiriama pramonės be atliekų kūrimui ir ieškomi būdai, kaip pakartotinai panaudoti susidarantį šalutinius produktus kituose procesuose, tačiau dažnai neapsieinama be perdirdimo ar modifikavimo procedūrų. Pastaruoju metu aktyviai domimasi geriamojo vandens ruošimo atliekų tolimesniu pritaikymu. Šių atliekų cheminė sudėtis labai priklauso nuo vandens ruošimo būdo ir jo kilmės, tai yra, ar vanduo imamas iš gilių gręžinių, ar naudojamas paviršinių telkinių vanduo. Lietuvoje centralizuotai tiekiamas tik požeminis vanduo, kuris yra didelis gamtos turtas. Geriamojo vandens kokybei pagerinti, vandenį aeruojant iš jo šalinami geležies ir mangano junginiai. Tokiu būdu šalia gryno ir gero skonio vandens susidaro kieta medžiaga, kuri gali būti panaudota vandenims, užteršiamiems įvairių pramoninių procesų metu, valyti. Gamta dovanoja medžiagą, kuria galime bent iš dalies apsaugoti gamtą nuo taršos. Šios disertacijos idėja ir tikslas – išsiaiškinti Lietuvoje, Vilniaus regione, susidarantį geriamojo vandens ruošimo atliekų tinkamumą vandenims užterštiems katijoniniais ar anijoniniais teršalais valyti, išvengiant bet kokių papildomų apdorojimo ar modifikavimo procedūrų. Katijoninių teršalų šalinimo ypatumams išsiaiškinti, pasirinkti pramonėje plačiai naudojami neorganiniai Pb(II) ir Cu(II) junginiai, o anijoninių organinių teršalų šalinimo galimybės tirtos naudojant anijoninį chromo kompleksinį azodažiklį, skirtą anoduotam aliuminiui dažyti.

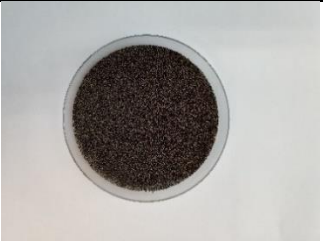
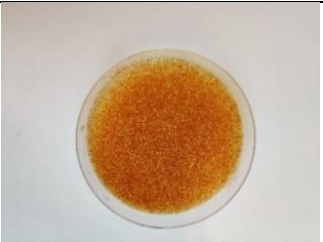
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Naudoti sorbentai

Darbe kaip pagrindinis sorbentas naudotos geriamojo vandens ruošimo metu susidarančios atliekos. Jos buvo gautos iš UAB „Vilniaus vandenys“ Antavilių vandenvietės (1 lentelė, 1). Palyginimui naudoti ir penki skirtingo tipo komerciniai sorbentai (1 lentelė, 2-6).

1 lentelė. Naudoti sorbentai

	Geriamojo vandens ruošimo (GVR) atliekos.
	Susmulkintos aktyvintosios anglys NORIT PK 1-3 (Cabot Europe).
	<i>Macronet</i> MN 150 – tai silpnai bazinis makrotinklinis anijonitas su polistireno-DVB matrica, funkcinė grupė $-NH^+(CH_3)_2$ (Purolite Ltd.).
	<i>Macronet</i> MN 200 – tai nejoninis makrotinklinis polimerinis sorbentas su polistireno-DVB matrica, funkcinių grupių neturi (Purolite Ltd.).

	<p><i>Macronet MN 500</i> – tai stipriai rūgštinis makrotinklinis katijonitas su polistireno-DVB matrica, funkcinė grupė $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ (Purolite Ltd.).</p>
	<p>PMB 101 – tai stipriai rūgštinio katijonito ir stipriai bazinio anijonito mišinys (40:60), funkcinės grupės: $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$, $\text{R}_4\text{N}^+ \text{OH}^-$.</p>

2.2. Naudotos medžiagos

Eksperimentiniuose tyrimuose buvo naudojami chemiškai arba analitiškai grynai reagentai:

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich ACS reagent, $\geq 99,0\%$; CAS Nr: 10099-74-8

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$; CAS Nr: 10031-43-3

NaOH, Reachem, Slovakija, 99%; CAS Nr: 1310-73-2

Konc. HCl, Sigma-Aldrich, Cas Nr: 7647-01-0,

35% H_2O_2 , Sigma-Aldrich, CAS Nr. 7722-84-1

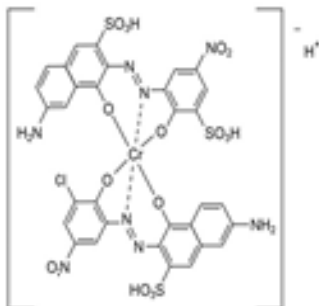
Sanodure Green LWN dažiklis (*Green* dažiklis) skirtas anoduotam aliuminiui dažyti. Jis priskiriamas azo/chromo kompleksinių cheminių dažiklių grupei (Clariant® International Ltd., Šveicarija).

2.3. Tirpalų ruošimas ir jų analizė

Pradiniai $\text{Pb}(\text{II})$ ir $\text{Cu}(\text{II})$ tirpalai (0,05 M) paruošti tirpinant reikiamą kiekį $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ druskų dejonizuotame vandenyje, mažesnės koncentracijos tirpalai gauti skiedžiant pradinį tirpalą. Tirpalų pH buvo reguliuojamas naudojant 0,1 M HNO_3 arba 0,1 M NaOH tirpalus. Mišrūs $\text{Pb}(\text{II})$ ir $\text{Cu}(\text{II})$ jonų tirpalai paruošti sumaišant ekvivalentiškus kiekius $\text{Pb}(\text{II})$ ir $\text{Cu}(\text{II})$ druskų. Komercinis Sanodure Green LWN (2 pav.) (*Green*) dažiklis (Clariant) prieš naudojimą nebuvo gryninamas, pradinis jo tirpalas paruoštas 1000 mg dažiklio ištirpinant 1 L dejonizuoto vandens. Jis buvo skiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki norimos koncentracijos. Tirpalų pH reguliuotas 5 M HCl arba 0,1 M ir 1 M NaOH tirpalais.

Pb(II), Cu(II) ir dažiklio *Green* tirpalų pH matuotas pH-metru inoLab 7110 (WTW-Vokietija).

Anoduoto aliuminio dažymo nuotekos gautos iš FTMC atviros prieigos centro, anoduoto aliuminio dažymo cecho. Pradinis nuotekų pH 5,7, nuotekos rūgštintos 5 M HCl tirpalu iki pH 2.



2 pav. Anoduoto aliuminio dažymui naudojamo chromo kompleksinio anijoninio azodažiklio struktūra [123].

2.4. Instrumentiniai tyrimo metodai

2.4.1. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)

GVR atliekų bandinių paviršiaus morfologija ir dalelių dydis tirti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) Helios Nanolab 650 (FEI). Bandiniai dėl blogo paviršinių sluoksnių laidumo buvo dengiami anglies sluoksneliu vakuuminiame įrenginyje Quorum Q150T ES (Quorum). Greitinanti įtampa 2 kV. Paviršiaus vaizdas buvo formuojamas iš antrinių elektronų.

Dalelių elementinė sudėtis buvo tiriama SEM-EDS metodu, naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą Helios Nanolab 650 (FEI) su energijų dispersijos rentgeno spindulių spektrometru (Oxford Instruments, Xmax 20 mm² detektorius, INCA programinė įranga).

Tyrimus atliko dr. Aušra Selskienė, FTMC.

2.4.2. Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (TEM)

GVR atliekų bandinių vidinė sandara tirta peršviečiančiuoju elektroniniu mikroskopu Tecnai G2 F20 X-TWIN (FEI, Olandija, 2011 m.) su Šotki tipo lauko emisijos elektronų šaltiniu. Greitinanti įtampa 200 kV.

Tyrimus atliko dr. Audrius Drabavičius, FTMC.

2.4.3. Brunauer-Emmett-Teller sorbento paviršiaus ploto nustatymas (BET)

GVR atliekų BET paviršiaus plotas ir porų pasiskirstymas pagal dydį nustatytas matuojant N₂ adsorbcijos ir desorbcijos izotermes. Analizuojami GVR atliekų mėginiai yra pasveriami ir iškaitinami. Nenaudotų atliekų mėginio masė – 1,8723 ± 0,0001 g, o atliekų po dažiklio *Green* sorbcijos – 0,9325 ± 0,0001 g. Prieš atliekant N₂ adsorbcijos/desorbcijos tyrimus, mėginiai vakuume kaitinami 250 °C temperatūroje kelias valandas. N₂ dujų adsorbcija buvo atlikta naudojant „Micromeritics TriStar II Plus“ instrumentą, turintį molekulinį vakuuminį siurbį („Edwards T-Station 75“). Adsorbcijai naudotos N₂ (99,999%, BOC) 77,3 K temperatūroje. GVR atliekų adsorbcijos izotermės buvo matuojamos 0–1 P/P₀ intervale. Porų pasiskirstymo pagal dydį kreivė gauta naudojant Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodą.

2.4.4. Rentgeno spindulių fluorescencijos spektroskopija (RFS)

GVR atliekų bandinių elementinė sudėtis nustatyta naudojant Rentgeno spindulių fluorescencijos spektrometrą su bangų dispersija Axios mAX (PANalytical, Olandija) su 4 kW Rentgeno spindulių vamzdžiu ir Rh anodu. Tyrimui bandiniai 5 minutes smulkinami rotaciniame malūne 550 aps./min greičiu iki mikroninio dydžio dalelių. 37 mm skersmens tabletės formuojamos hidrauliniu presu naudojant 150 kN/cm² jėgą. Tyrimų rezultatai apdoroti beetaloninės kiekybinės elementinės analizės programine įranga Omnia (PANalytical). Cheminė sudėtis patikslinta naudojant etalonus: ESK, IMZ-267, PI 3.13, NCSDC18013 ir NCSD60105.

Tyrimus atliko dr. Vidas Pakštas, FTMC.

2.4.5. Fourier transformacijos infraraudonosios srities spektroskopija (FTIR)

FTIR spektrai užrašyti spektrometru ALPHA (Bruker, Vokietija) KBr tabletėse. Analizei naudotos tabletės su optiškai švairiu KBr. Bandiniai buvo tirti infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 600 cm⁻¹.

Tyrimus atliko dr. Martynas Talaikis

2.4.6. Rentgeno spindulių difrakcijos analizė (XRD)

Prieš analizę GVR atliekų mėginys kaitintas 5 val. 800 °C temperatūroje. XRD analizės duomenys gauti Rentgeno spindulių difraktometru SmartLab (Rigaku, Japonija) su 9 kW besisukančiu Cu anodo Rentgeno spindulių

vamzdžiu. Rentgenogramos užrašytos 2θ skalėje, intervale nuo 10 iki 70 °, matavimo žingsnis 0,02°. Fazės identifikuotos naudojant duomenų apdorojimo programą PDXL2 (Rigaku) ir PDF-4+ (2013) kristalinių junginių difrakcijos duomenų bazę.

Tyrimus atliko dr. Vidas Pakštas, FTMC.

2.4.7. Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (XPS)

GVR atliekų paviršiaus sudėtis ir elementų cheminiai būviai tirti Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos (XPS) metodu naudojant Vacuum Generator (VG) ESCALAB MKII spektrometrą su XR4 dvigubu anodu. Rentgeno spindulių šaltinis - MgK_{α} Rentgeno spinduliai. Matavimai atlikti bandinius apšvitinus Rentgeno fotonais, kurių energija $h\nu = 1253,6$ eV su 300 W galingumu (20 mA / 15 kV). Spektrai gauti, kai slėgis analizės kameroje mažesnis nei $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Apžvalginiai spektrai gauti naudojant 100 eV energiją, o detalieji – 20 eV su 0,05 eV skiriamąja geba. Visi spektrai užrašyti 90° kampu. Ryšio energija kalibruota naudojant C1s smailę ties 284,8 eV. Advantage programinė įranga (v5,962) (Thermo VG Scientific) naudota spektrams kalibruoti, gauti ir analizuoti. C 1s pagrindinio lygmens spektras buvo derintas su 70 % Gauss–30% Lorentz funkcija, visi spektrai analizuoti atėmus Shirley foną.

Tyrimus atliko dr. Vitalija Jasulaitienė, FTMC.

2.4.8. Dzeta potencialo matavimas

GVR atliekų paviršiaus Dzeta potencialas buvo išmatuotas dzeta potencialo matuokliu Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Didžioji Britanija) prietaisu.

Matavimus atliko dr. Medeina Steponavičiūtė.

2.4.9. Indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopija (ICP-OES)

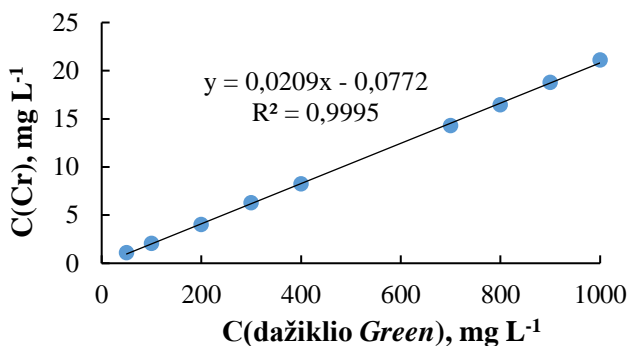
Švino(II), vario(II), chromo(III), aliuminio, kalcio, geležies(III) koncentracijoms vandeniniuose tirpaluose nustatyti buvo naudojamas indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometras (Perkin Elmer Optima 7000DV, JAV). Matavimai atlikti naudojant bangos ilgus: $\lambda_{Pb} = 220,353$ nm, $\lambda_{Cu} = 327,393$ nm, $\lambda_{Cr} = 267,716$ nm, $\lambda_{Al} = 396,153$ nm, $\lambda_{Fe} = 238,204$ nm, $\lambda_{Ca} = 317,933$ nm. Prietaiso kalibravimui naudoti standartizuoti 1,00 mg L⁻¹ ir 10,0 mg L⁻¹ daugiaelementiniai kalibravimo tirpalai (Perkin Elmer, JAV), kalibravimo kreivės koreliacijos koeficientas (R^2) 0,999999.

Tyrimus atlikau pati prižiūrint dr. Jūratei Vaičiūnienei.

2.4.10. UV-regimosios šviesos absorbcinė spektrinė analizė

Dažiklio *Green* tirpalai buvo analizuojami naudojant UV-regimosios šviesos spektrofotometrą Variant Cary 50 (Agilent Technologies). Dažiklio koncentracija apskaičiuota iš kalibravimo kreivės (bangos ilgis 630 nm).

Remiantis ICP-OES ir UV-regimosios šviesos absorbcijos spektrofotometrijos analizių rezultatais, nustatytas ryšys tarp dažiklio *Green* koncentracijos ir chromo kiekio dažiklio tirpale (3 pav.).



3 pav. Ryšys tarp dažiklio *Green* koncentracijos ir chromo kiekio dažiklio *Green* tirpale.

2.4.11. Fotometrinis cheminio deguonies suvartojimo (ChDS) nustatymo metodas

Mėginys (3 ml) oksiduojamas karštu kalio dichromato tirpalu koncentruotoje sieros rūgštyje, kaip katalizatorius naudojamas sidabro sulfatas. Neredukuotą geltonos spalvos $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jonų koncentracija arba atitinkamai žalios spalvos Cr^{3+} jonų koncentracija buvo nustatyta fotometriškai. Mėgintuvėliai su mėginiais ir reagentais dedami į termoreaktorių (Spectroquant® TR 320) ir kaitinami 120 min 180 °C temperatūroje. Iškaitinti ir atvėšę mėginiai buvo tirti fotometru (Spectroquant® Picco). Prieš matavimus fotometras buvo kalibruotas.

Tyrimus atlikau prižiūrint dr. Rimai Binkienei.

2.5. Geriamojo vandens ruošimo atliekų paruošimas adsorbcijos tyrimams

GVR atliekos gautos iš Vilniaus miesto teritorijoje esančios Antavilių vandenvietės. Jos keturias savaites buvo džiovinamos kambario temperatūroje, sutrintos grūstuvėje ir laikomos eksikatoriuje. GVR atliekų suspensijos pH nustatytas naudojant dejonizuotą vandenį, kurio pH 7,0, atliekų ir vandens santykis suspensijoje 1:100 (m/V). Savitasis elektrinis laidis išmatuotas 1 % vandeninėje GVR atliekų suspensijoje konduktometru inoLab Cond 7110 (WTW, Vokietija). GVR atliekų paviršiaus nulinio krūvio taškas (pH_{PZC}) nustatytas statinėmis sąlygomis pH slinkio metodu.

Katalizinio dažiklio *Green* skaidymo eksperimentams atlikti, GVR atliekos buvo kaitinamos 5 val. 800 °C temperatūroje.

2.6. Adsorbcijos tyrimai

2.6.1. pH įtakos nustatymas

Tirpalo pH įtakai ištirti dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis tyrimai atlikti naudojant 100 mg L⁻¹ koncentracijos tirpalą, kurio pradinė pH vertė 1, 2, 3, 4. Tirpalų pH reguliuotas naudojant 5 M HCl tirpalą. Sorbento masės (g) ir tirpalo tūrio (ml) santykis 1 : 125. Terpės pH įtaka Pb(II) jonų adsorbcijai nustatyta naudojant 0,005 M Pb(NO₃)₂ tirpalus, kurių pH nuo 2 iki 6, sorbento masės (g) ir tirpalo tūrio (ml) santykis 1 : 125.

2.6.2. Adsorbcijos kinetikos tyrimas

Kinetiniams tyrimams naudoti Pb(II) ir Cu(II) 2,5 – 9,5 mM tirpalai. 0,5 g GVR atliekų maišoma magnetine maišykle su 100 ml Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ arba jų mišinio tirpalo. 2 ml tirpalo mėginiai buvo imami po 3, 5, 10, 20, 40, 60, 120 ir 240 minučių nuo sąveikos pradžios, filtruojami, filtratai skiedžiami 1 % HNO₃ ir analizuojami.

Kinetiniams dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis tyrimams imama 0,2 – 0,35 g GVR atliekų ir 50 ml *Green* dažiklio tirpalo, maišoma magnetine maišykle 500 aps. min⁻¹ greičiu. Mėginiai imami po 3, 5, 10, 20, 40, 60, 120, ir 180 min. Atliekant kinetinius tyrimus nustatyta pradinės *Green* dažiklio koncentracijos, tirpalo pH, temperatūros ir adsorbento (GVR atliekų) masės įtaka dažiklio pašalinimo proceso kinetiniams parametrams. Eksperimentinės šių tyrimų sąlygos nurodytos 2-oje lentelėje.

2 lentelė. Dažiklio *Green* adsorbcijos kinetinių tyrimų eksperimentinės sąlygos.

Tirti parametrai	Pradinė koncentracija, mg L ⁻¹	Ads. masė, g	pH	Temperatūra, °C	Sąveikos laikas, min
Masė, g	150,0	0,20 – 0,35	2	20	40
pH	150,0	0,20	1,5 – 4,0	20	40
Temperatūra, °C	150,0	0,25	2	20-60	180
Koncentracija, mg L ⁻¹	168 – 635	0,25	2	20	180

Atlikus filtratų analizę ICP-OES ir UV-regimosios šviesos spektrometrijos metodu apskaičiuota chromo kompleksinio dažiklio (*Green*), Pb(II), Cu(II) ir Cr(III) adsorbcinė geba:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad (43)$$

čia: q_t – adsorbcinė geba (sorbuotos medžiagos kiekis), mmol g⁻¹ arba mg g⁻¹; V – tirpalo tūris, L; c_0 – pradinė tirpalo koncentracija, mmol L⁻¹ arba mg L⁻¹; c_t – tirpalo koncentracija laiko momentu t , mmol L⁻¹ arba mg L⁻¹; m – adsorbento masė, g.

Teršalo pašalinimo laipsnis (*PL*) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$PL = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100 \% \quad (44)$$

čia: c_0 – pradinė tirpalo koncentracija, mmol L⁻¹ arba mg L⁻¹; c_t – tirpalo koncentracija laiko momentu t , mmol L⁻¹ arba mg L⁻¹.

Eksperimentiniams duomenims apdoroti naudoti matematiniai kinetiniai modeliai pateikti literatūros apžvalgoje (skyriuje 1.7. Adsorbcijos kinetika).

2.6.3. Adsorbcijos pusiausvyros tyrimas

Pb(II) ir Cu(II) adsorbcijos pusiausvyra tirta naudojant Pb(II) ir Cu(II) tirpalus, kurių koncentracija nuo 0,5 iki 19,5 mM. Adsorbcijos izotermėms gauti imta 0,2 g GVR atliekų ir 25 ml vienkomponenčio ar dvikomponenčio Pb(II) ir/ar Cu(II) tirpalo. Adsorbcijos pusiausvyros tyrimai atlikti 20, 40 ir 60 °C temperatūroje.

Dažiklio *Green* pusiausviroji adsorbcinė geba tirta sistemose, kuriose GVR atliekų masė 0,25 g, dažiklio tirpalo tūris 50 ml, tirpalų koncentracija nuo 50,00 iki 1000 mg L⁻¹. Adsorbcijos pusiausvyros tyrimai atlikti 20, 40 ir 50 °C temperatūroje.

Pusiausviroji adsorbcinė geba apskaičiuota naudojant formulę:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (45)$$

čia: q_e – pusiausviroji adsorbcinė geba, mmol g⁻¹ arba mg g⁻¹; V – tirpalo tūris, l; c_0 – pradinė tirpalo koncentracija, mmol L⁻¹ arba mg L⁻¹; c_e – pusiausvirojo tirpalo koncentracija, mmol L⁻¹ arba mg L⁻¹; m – adsorbento masė, g.

Teršalo pašalinimo laipsnis (*PL*) pasiekus pusiausvyrą apskaičiuojamas pagal formulę :

$$PL = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100\% \quad (46)$$

čia: c_0 – pradinė tirpalo koncentracija, mmol L⁻¹ arba mg L⁻¹; c_e – pusiausvirojo tirpalo koncentracija, mmol L⁻¹ arba mg L⁻¹.

Ekperimentiniams duomenims apdoroti naudoti matematiniai adsorbcijos pusiausvyros izotermių modeliai pateikti literatūros apžvalgoje (skyriuje 1.8. Pusiausvirojos adsorbcijos izotermių modeliai).

2.7. Dažiklio *Green* desorbcijos iš geriamojo vandens ruošimo atliekų tyrimas

GVR atliekų prisotintų dažikliu *Green* regeneravimas atliktas naudojant 0,05 M NaOH tirpalą. Desorbcijos metu adsorbento masės (g) ir NaOH tirpalo tūrio (ml) santykis 1:40. Desorbuotos GVR atliekos plaunamos dejonizuotu vandeniu tol, kol plovimo vandens pH tampa lygus pH 7 ir džiovinamos 60 °C temperatūroje džiovinimo krosnyje. Desorbcinė geba ($q_{e,desorb}$, mg g⁻¹) ir desorbcijos efektyvumas (Q) apskaičiuoti pagal formules [124]:

$$q_{e,desorb} = V \left(\frac{C_f}{M} \right) \quad (47)$$

$$Q = \frac{q_{e,desorb}}{q_{e,sorb}} \cdot 100 \quad (48)$$

čia V yra NaOH tirpalo tūris (L), M yra GVR atliekų masė (g) ir C_f – dažiklio *Green* koncentracija eliuate (mg L⁻¹).

2.8. Dažiklio *Green* katalizinis skaidymas

Adsorbcijos/katalizinio skaidymo eksperimentai buvo atlikti taip: į 10 ml vandeninio dažiklio *Green* tirpalo (100 mg L^{-1}) $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ arba $60 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje buvo įberta 5 mg GVR atliekų. Sistemos pH reguliuojamas 5 M HCl tirpalu ir nedelsiant pridedama 1 ml 35 % vandenilio peroksido H_2O_2 . Reakcijos metu mišinys buvo nuolat maišomas magnetine maišykle. Praėjus tam tikram laikui (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90 ir 120 min), 5 ml mėginys centrifuguojamas ir supilamas į kvarco kiuvetę spektrofotometriniams matavimams. Po to mėginys vėl gražinamas į katalizinės reakcijos indą. Palyginimui, tomis pačiomis sąlygomis buvo atlikti adsorbcijos bandymai su GVR atliekomis be H_2O_2 ir nekatalizinės dažiklio *Green* oksidacijos tyrimai su H_2O_2 be kietosios fazės (GVR atliekų).

Katalizinių eksperimentų serija taip pat atlikta su įžangine adsorbcijos stadija, kurios metu dažiklio *Green* tirpalai kartu su GVR atliekomis buvo maišomi 30 min tamsoje nepridėjus H_2O_2 [54]. GVR atliekų sorbcinė geba ir dažiklio *Green* pašalinimo laipsnis apskaičiuoti atitinkamai pagal formules (43) ir (44).

2.9. Statistinis duomenų įvertinimas

Eksperimentiniai Pb(II), Cu(II), dažiklio *Green* adsorbcijos ir dažiklio *Green* katalizinio skaidymo duomenys yra trijų lygiagrečių mėginių serijų analizės rezultatų aritmetinis vidurkis.

Netiesinių izotermių modelių taikymas atliktas naudojantis Solver priedą, Microsoft Excel. Modelių tinkamumas nustatytas pagal koreliacijos koeficientą R^2 , kuris apskaičiuojamas pagal lygtį [109], [125]:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_e - q_{e,model})^2}{\sum_{n=1}^n (q_e - q_{e,vid})^2} \quad (49)$$

čia q_e – eksperimentiškai gauta sorbcinė geba (mg g^{-1}); $q_{e,vid}$ – eksperimentiškai gauta vidutinė sorbcinė geba (mg g^{-1}); q_{model} – pagal izotermės modelį apskaičiuota sorbcinė geba (mg g^{-1}), n – eksperimentinių taškų skaičius.

Standartinė skaičiavimų paklaida apskaičiuojama pagal lygtį (50):

$$SE = \sqrt{\frac{1}{m-p} \sum_{i=1}^m (q_{e,eksp} - q_{e,apusk})^2} \quad (50)$$

čia m – eksperimentinių taškų skaičius, p – modelio parametrų skaičius [126].

Netiesinis Chi-kvadrato (χ^2) kriterijus naudotas skirtumui tarp eksperimentinių duomenų ir apskaičiuotų pagal izotermių modelius palyginti. Chi-kvadrato kriterijus, χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{eksp} - q_{aprk})^2}{q_{aprk}} \quad (51)$$

čia q_{eksp} – eksperimentiškai gauta sorbcinė geba (mg g^{-1}); q_{aprk} – pagal izotermės modelį apskaičiuota sorbcinė geba (mg g^{-1}).

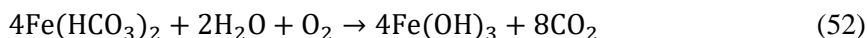
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Geriamojo vandens ruošimo atliekų fizikinės ir cheminės savybės

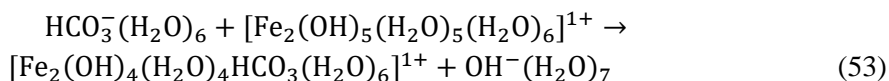
3.1.1. Geriamojo vandens ruošimo atliekų susidarymas ir jų apibūdinimas

Kalcio-magnio-vandenilio karbonato tipo požeminis vanduo yra vienintelis geriamojo vandens šaltinis Lietuvoje. Geležis yra pagrindinis komponentas, turintis neigiamos įtakos jo kokybei [127]. Todėl UAB „Vilniaus vandenys“ yra išsigijusi geriamojo vandens ruošimo įrenginius bei įdiegusi nereagentinio požeminio vandens valymo bei geležies ir mangano šalinimo technologiją.

Požeminiame vandenyje, kuris pumpuojamas iš gilių 40–180 m gylio šulinių, geležies koncentracija prieš apdorojimą apie 1 mg L⁻¹. Vandeniui tekant pro aeravimo slenksčius jis prisotinamas deguonimi, sukuriama palankios sąlygos homogeninei Fe(II) jonų oksidacijai, susidarant netirpiems Fe(III) junginiams [128]. Šį procesą galima aprašyti lygtimi:



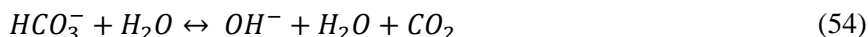
Susidaręs geležies(III) hidroksidas gali adsorbuoti vandenyje esančius vandenilio karbonato jonus vykstant reakcijai [129]:



Kai vanduo košiamas per smėlio filtrą, vyksta ir heterogeninė bei biologinė Fe(II) oksidacija [130, 131]. Smėlio filtras tam tikrais laiko intervalais praplaunamas, plovimo vandens nukreipiami į presą, taip susiformuoja sausas dumblas, kuris šiame darbe pavadintas geriamojo vandens ruošimo atliekomis (GVR atliekomis).

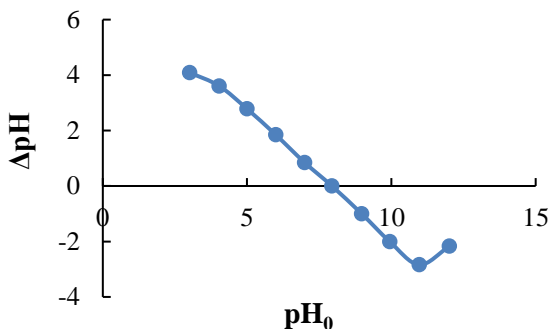
Ištirta, kad GVR atliekų vandeninės suspensijos (1:100, m/V) terpė yra silpnai šarminė, pH svyruoja nuo 8,15 iki 8,20. Vadinasi, GVR atliekos yra bazinio tipo adsorbentas. Chiang ir kt. [41] gavo panašų rezultatą (pH 8,1), tirdami Belgijoje, Vakarų Flandrijoje, esančioje vandens ruošimo įmonėje susidarančių atliekų suspensijas.

Galima manyti, kad GVR atliekų suspensijos dejonizuotame vandenyje terpė yra bazinė dėl vykstančių reakcijų [39, 132]:





GVR atliekų suspensijos (1:5, m/V) savitasis elektrinis laidis $1,12 \text{ mS cm}^{-1}$ (3 lentelė). Nustatytas GVR atliekų paviršiaus nulinio krūvio taškas pH_{PZC} , kuris taip pat apibūdina adsorbento savybes. Šis parametras parodo tirpalo pH vertę, kuriai esant GVR atliekų paviršius yra elektriškai neutralus. Kai $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, adsorbento paviršiuje yra neigiamo krūvio perteklius, o kai $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, – teigiamą. GVR atliekų paviršiaus krūvis turi įtakos krūvį turinčių dalelių, tokių kaip sunkiųjų metalų katijonai ar dažiklio anijonai, sorbcijai, nes nulemia elektrostatiinių traukos ar atostūmio jėgų tarp adsorbento ir adsorbato stiprumą. Iš 4 pav. pateiktos kreivės matyti, kad GVR atliekų nulinio krūvio taškas $\text{pH}_{\text{PZC}} = 8,0$. Tai reiškia, kad esant tirpalo $\text{pH} > 8,0$, šio adsorbento paviršius bus įkrautas neigiamai, o kai $\text{pH} < 8,0$ – teigiamai.



4 pav. GVR atliekų paviršiaus nulinio krūvio taško nustatymas pH slinkio metodu. *Sąlygos: 0,1000 g GVR atliekų, 50 ml 0,1 M KNO_3 tirpalo (pH_0 3 – 12).*

Kosmulskis [133] nurodo, kad metalų (hidr)oksidai paviršiaus krūvį įgyja protonuojantis/deprotonuojantis paviršiaus deguonies atomams, taip pat pereinant neutralioms, anijoninėms ir katijoninėms dalelėms iš (hidr)oksidų į tirpalą ir (arba) vykstant jų readsorbacijai. Hidratuoto geležies oksido nulinio krūvio taškas pH_{PZC} , kaip nurodo Dzombak ir Morel [134], gali būti nuo 7,9 iki 8,2, o vidutinė vertė 8,0. Ferihidritui būdingas nulinio krūvio taškas pH_{PZC} , nustatytas skirtingų autorių [135, 136, 137, 138], svyruoja nuo 7,91 iki 8,3. Išanalizavus literatūros duomenis ir remiantis tyrimo rezultatais, galima daryti išvadą, kad visos kitos Vilniaus regiono GVR atliekų sudėtinės dalys, be hidratuoto geležies oksido, neturi pastebimo poveikio pH_{PZC} vertei.

3 lentelė. GVR atliekų fizikocheminės savybės

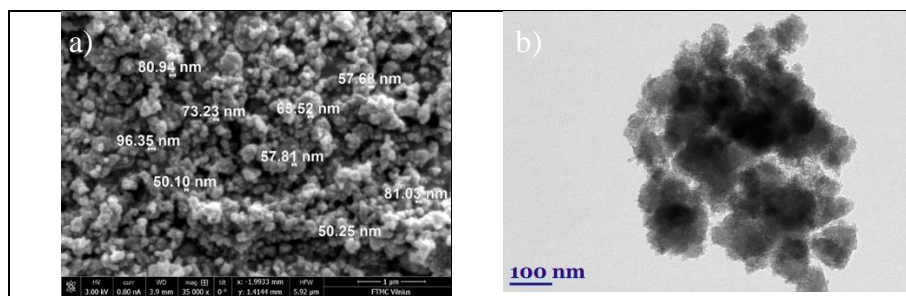
Parametras	Vertė
pH	8,2
SEL mS cm ⁻¹	1,12

Pagrindinės sudedamosios dalys (w %)

Fe ₂ O ₃	77,99
SiO ₂	5,23
CaO	7,37
P ₂ O ₅	7,42

3.1.2. GVR atliekų struktūra ir paviršiaus morfologija

SEM ir TEM metodais apibūdinta medžiagos paviršiaus morfologija ir dalelių dydis. Kaip parodyta 5a pav., kambario temperatūroje išdžiovintų GVR atliekų milteliai susideda iš beveik sferinių susijungusių 50-96 nm dydžio dalelių. Nanodalelių aglomeracija sukuria porėtą struktūrą, pasižyminčią puikiomis sorbcinėmis savybėmis. Peršviečiamosios elektroninės mikroskopijos metodu taip pat ištirta GVR atliekų dalelių morfologija ir dydis (5b pav.). Kaip matyti iš TEM gauto GVR atliekų vaizdo (5b pav.), adsorbento paviršiaus struktūra yra akyta, o dalelių dydis yra nuo 40 iki 90 nm.



5 pav. GVR atliekų, išdžiovintų kambario temperatūroje, paviršiaus morfologija: (a) SEM nuotrauka; (b) TEM nuotrauka.

3.1.3. Elementinė geriamojo vandens ruošimo atliekų sudėtis

Elementinė GVR atliekų sudėtis nustatyta SEM-EDS ir Rentgeno spindulių fluorescencinės analizės metodu. Kaip matyti iš duomenų, pateiktų 4-oje lentelėje, dviem skirtingais metodais atlikta GVR atliekų analizė rodo, jog vyraujantys cheminiai elementai yra Fe, O, Ca, P ir Si. Geležies ir

deguonies yra daugiau kaip po 40 % (pagal masę). Taip pat atliekose yra Mn, Mg ir S, jų kiekis svyruoja tarp 0,15 – 0,30 %. Likusių rastų elementų – Al, Cl, K, Ti, As, Sr, Ba – mažiau negu 0,1 %. Šių elementų buvimas GVR atliekose susijęs su jų egzistavimu požeminiame vandenyje bei netirpių junginių susidarymu tam tikromis sąlygomis. GVR atliekų sudėtis oksidų pavidalu pateikiama 3 lentelėje, iš kurios matyti, kad geležies(III) oksido šiame mišinyje yra apie 78 %. Nustatyta GVR atliekų sudėtis parodė, kad tai nepavojinga ir aplinkai nekenksminga medžiaga. Panaši atliekų, susidariusių ruošiant požeminį vandenį, sudėtis nurodyta ir [139] darbe.

4 lentelė. Elementinė GVR atliekų sudėtis nustatyta EDS ir WDXRF metodais.

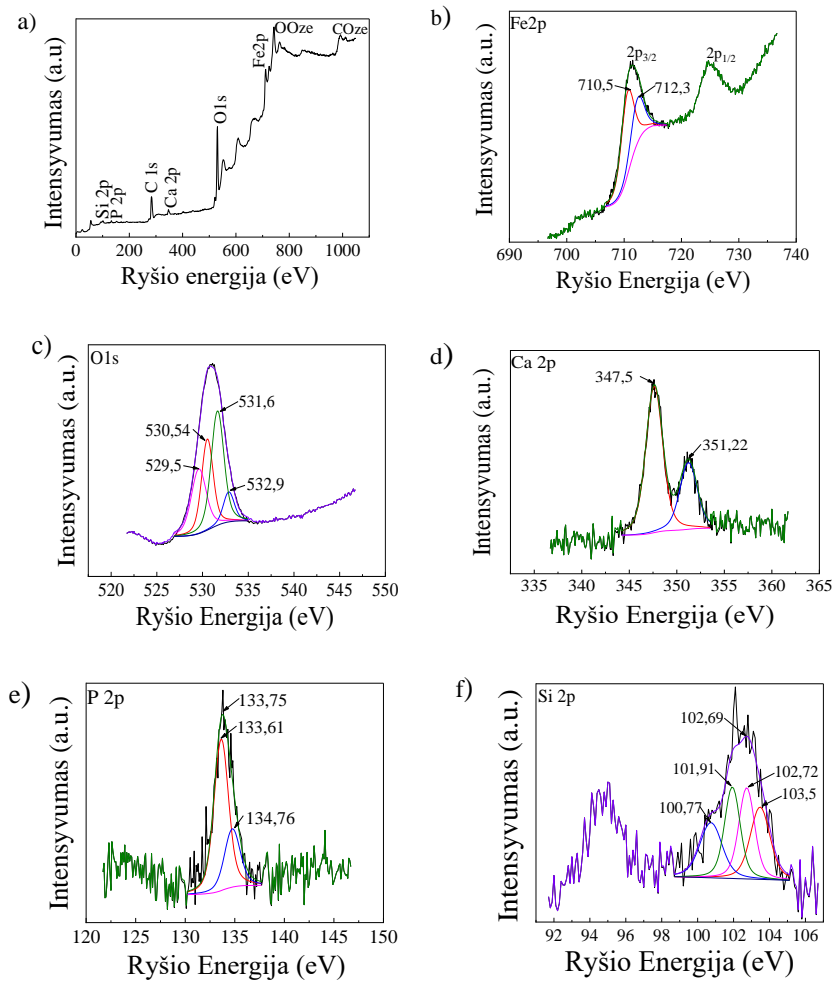
Elementai	Masės %	
	WDXRF	EDS
O	44,91	46,02
Fe	43,53	42,85
Ca	3,961	4,570
P	2,513	3,002
Si	1,914	2,740
S	0,174	0,297
Mn	0,266	0,280
Mg	0,150	0,252
Cl	0,009	0,005

Atlikti XPS tyrimai ne tik leido patvirtinti GVR atliekų elementinę sudėtį, bet ir nustatyti elementų chemines būsenas. GVR atliekų pilname XPS spektre matyti vyraujantys O, Fe, C ir Ca elementai (6a pav.) ir nedideli Si, S ir P kiekiai. Didelės skiriamosios gebos Fe, O, Ca ir P XPS spektrai pateikiami 6b, 6c, 6d ir 6e paveiksluose.

Aukštos rezoliucijos GVR atliekų Fe 2p spektre (6b pav.) matomos dvi Fe 2p_{3/2} būdingos smailės ties 710,5 ir 712,3 eV. Jos atitinka Fe-O ryšio energijas α -Fe₂O₃ (hematite) ir Fe(OH)O (getite, lepidokrocite) [140, 141]. Ryšio energijų skirtumas tarp O 1s (pav. 6c) ir Fe 2p_{3/2} smailių XPS spektruose yra patikimas geležies oksidacijos laipsnio matas. Skirtumas tarp O 1s ir Fe 2p_{3/2} ryšio energijų yra 181 eV, tai reiškia, kad pagrindinis geležies oksidacijos laipsnis GVR atliekose yra +3 [142].

GVR atliekų O 1s spektre (6c pav.) matomos keturios smailės ties 529,5 eV, 530,54 eV, 531,6 eV ir 532,9 eV atitinkančios Fe-O, Fe-OH ir C-O ryšius arba chemiškai/fiziškai adsorbuotą vandenį [140, 141, 143]. Nustatyta 532,9 eV ryšio energija būdinga SiO₂ esančiam silicis-deguonis ryšiui. Aukštos

rezoliucijos Ca 2p spektre (6d pav.) stebimos dvi smailės ties 347,52 ($2p_{3/2}$) ir 351,22 eV ($2p_{1/2}$), kurios gali būti priskirtos CaCO_3 ar kalciumi fosfatų aplinkoje ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaHPO_4 ; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) [144, 145].

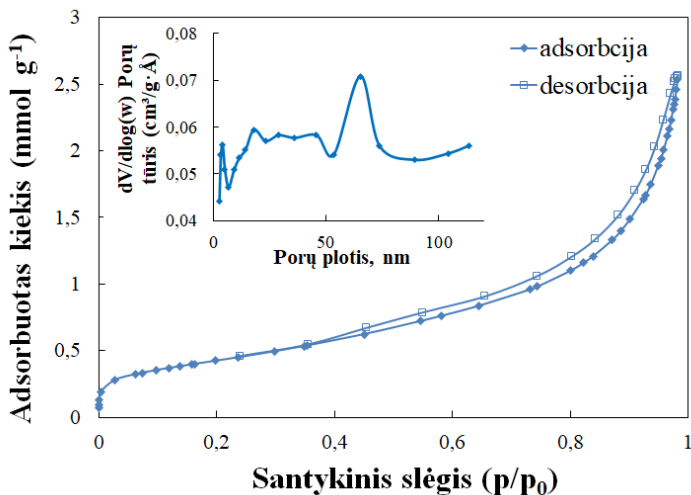


6 pav. GVR atliekų pilnas XPS spektras (a); GVR atliekų aukštos rezoliucijos XPS spektrai: Fe 2p (b); O 1s (c); Ca 2p (d); P 2p (e); Si 2p (f).

Smailės detalajame P 2p spektre atitinka P $2p_{3/2}$ ir P $2p_{1/2}$ energetines būsenas, būdingas P-O ryšiui fosfatuose, taip pat ir FePO_4 junginiui [146]. Si 2p detalusis XPS spektras (6f pav.) parodo Si 2p elektroninę būseną silicio dioksido SiO_2 [147] ir silikatuose [148].

3.1.4. Geriamojo vandens ruošimo atliekų paviršiaus plotas ir poringumas

Gautos GVR atliekų N_2 adsorbcijos-desorbcijos izotermės pateiktos 7 paveiksle. Pagal Tarptautinės teorinės ir taikomosios chemijos sąjungos (IUPAC) klasifikaciją [149], gautos izotermės galima priskirti IV(a) tipo izotermėms su H3 tipo histerezės kilpa aukšto santykinio slėgio p/p_0 diapazone 0,45-0,98 (7 pav.). Tokios izotermės būdingos daugeliui mezoporinių pramoninių sorbentų ir neorganinių oksidų kserogeliams [149]. GVR atliekų akučių dydis labai įvairus, svyruoja nuo 3 iki 120 nm (7 pav.), pastebima smailė ties 65 nm.



7 pav. Azoto adsorbcijos (pilni simboliai) – desorbcijos (tušti simboliai) izotermės ir porų dydžio pasiskirstymas GVR atliekose.

Tai rodo, kad GVR atliekos yra mezoporinė-makroporinė medžiaga. Savitasis GVR atliekų BET paviršiaus plotas yra $34,76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Palyginimui, komercinių $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ miltelių BET plotas lygus $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [150]. Vandens ruošimo atliekų, susidariusių naudojant koaguliantą $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, BET paviršiaus plotas lygus $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [42]. Tačiau šviežių GVR atliekų savitasis paviršiaus plotas gali siekti ir $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [39].

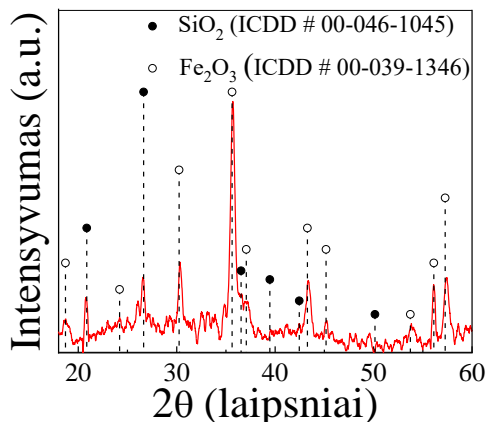
3.1.5. Iškaitintų geriamojo vandens ruošimo atliekų fazinė sudėtis

GVR atliekos buvo tiriamos XRD metodu. Išsiaiškinta, kad šviežiai susidariusios atliekos yra amorfinė medžiaga, todėl jų fazinė sudėtis nustatyta iškaitinus 5 val. $800 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Žinoma, kad hidratuoto geležies(III) hidroksido savybės kaitinimo metu kinta [151]. Higroskopinis vanduo

išgaruoja esant 96–174 °C temperatūrai, o kristalizacinis vanduo išsiskiria esant 400–700 °C temperatūrai pagal lygtį:



Po iškaitinimo GVR atliekų išvaizda ir sandara taip pat pakito. Miltelių spalva pasikaitė iš rudos į tamsiai raudoną.



8 pav. GVR atliekų difraktograma, gauta po 5 val. kaitinimo 800 °C temperatūroje.

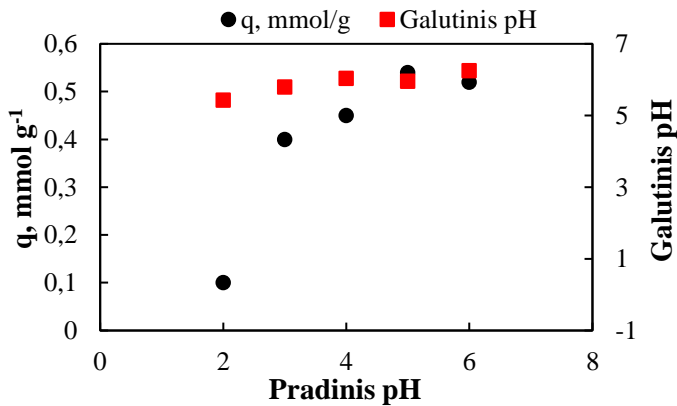
Iš gautos difraktogramos (8 pav.) matyti, kad iškaitinus GVR atliekų bandinį 800 °C temperatūroje, susidaro kristalinės kubinės struktūros, kurių atspindžio smailės atitinka maghemito smailes ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ICDD # 00-039-1346), bei heksagoninės SiO_2 struktūros (ICDD # 00-046-1045). Silicio dioksido priemaišos gali atsirasti dėl aeruoto vandens tekėjimo per smėlio filtrą.

Medžiagos panaudojimo galimybių vertinimas prasidėjo nuo jos pažinimo. Pasitelkus įvairius medžiagų tyrimo ir analizės metodus, išsiaiškinta geriamojo vandens ruošimo atliekų sudėtis ir struktūra, paviršiaus morfologija. Nustatyta, kad tai nepavojinga ir aplinkai draugiška medžiaga, sudaryta iš įvairių cheminių junginių, tarp kurių vyraujantys yra geležies(III) junginiai. Rudos spalvos milteliai yra nanomedžiaga, sudaryta iš beveik sferinių 50-100 nm dydžio dalelių, kurių aglomeracija sukuria apie $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ BET paviršiaus ploto porėtą struktūrą. Po terminio apdorojimo GVR atliekų fazinė sudėtis pakinta. Ištirta, kad GVR atliekų gryname dejonizuotame vandenyje suspensija yra silpnai šarminė, pH svyruoja nuo 8,15 iki 8,20. Įvairiapusis medžiagos ištyrimas leido daryti prielaidą, kad ji galėtų pasižymėti sorbcinėmis ir katalizinėmis savybėmis.

3.2. Pb(II) ir Cu(II) jonų šalinimas iš vandeninių tirpalų GVR atliekomis

3.2.1. Tirpalo pH įtaka Pb(II) jonų adsorbicijai

Jau anksčiau pastebėta, kad tirpalo pH turi įtakos metalų jonų adsorbicijai [42, 43, 152, 153]. Taigi, norint apibrėžti optimalias adsorbicijos sąlygas, būtina tirti ir šio rodiklio poveikį adsorbicijos efektyvumui. Tirpalo pH įtakai nustatyti, švino(II) jonų pusiausvrosios adsorbicijos tyrimai buvo atlikti naudojant $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tirpalus, kurių pradinė pH vertė svyravo nuo pH 2,0 iki pH 6,0. Adsorbicijos metu terpės pH nebuvo papildomai reguliuojamas. Ryšys tarp švino(II) jonų pusiausvrosios adsorbicinės gebos ir pradinio bei pusiausvrosio tirpalo pH verčių pateiktas 9 pav. Kaip matyti iš 9 pav., tirpalo pH vertė turi didelės įtakos Pb(II) jonų adsorbicijai GVR atliekomis.



9 pav. Ryšys tarp pusiausvrosios Pb(II) jonų adsorbicijos ir pradinio bei pusiausvrosio tirpalo pH. *Sąlygos: pradinė Pb(II) jonų koncentracija 5 mmol L⁻¹, adsorbento masės koncentracija 8 g L⁻¹, T = 20 °C.*

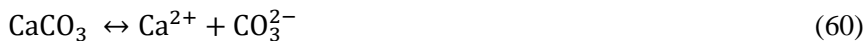
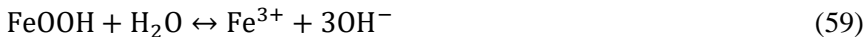
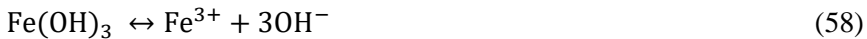
Iš 9 pav. matyti, kad didžiausias Pb(II) jonų kiekis pašalinamas, kai pradinė ir pusiausvrosioji tirpalo pH vertė yra nuo 5 iki 6. Visais eksperimento atvejais tirpalo pH < p_{H_{PZC}}. Vadinasi, nespecifinė Pb(II) jonų adsorbicija veikiant elektrostatinėms traukos jėgoms nėra vyraujantis Pb(II) jonų koncentravimosi GVR atliekų paviršiuje mechanizmas. Adsorbicinė geba palaipsniui mažėja nuo 0,5 iki 0,4 mmol g⁻¹ mažinant pradinio tirpalo pH nuo pH 5 iki pH 3, tačiau drastiškai pakinta, kai p_{H₀} = 2. Šiuo atveju Pb(II) jonų adsorbicinė geba sumažėja iki 0,1 mmol g⁻¹. Tai galima paaiškinti didele H⁺ jonų koncentracija tirpale ir jų konkurencine adsorbicija ant GVR atliekų paviršiaus. Kai adsorbicijos centrai protonizuoti (57 lygtis) ir adsorbento paviršius yra įgijęs

didelį teigiamo krūvio perteklių, elektrostatinės stūmos jėgos trukdo Pb(II) jonų adsorbicijai.

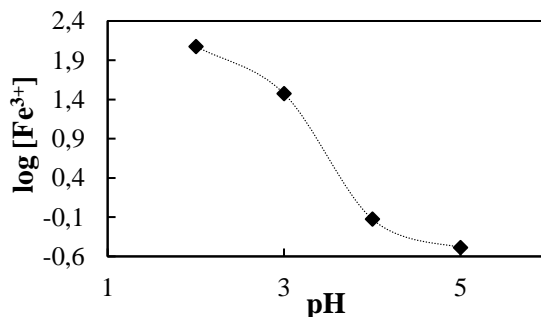


Panaši tendencija pastebėta tiriant Pb(II) jonų sorbciją geležies oksido/hidroksido nanodalelėmis [154]. Atliekant tyrimus buvo nustatyta, kad vykstant Pb(II) jonų adsorbicijai GVR atliekomis, pasikeičia tirpalo pH vertė (9 pav.). Kuo mažesnė pradinė tirpalo pH vertė, tuo ryškesnis pH pokytis. Tai parodo didelį GVR atliekų afiniškumą H^+ jonams. Kai pradinio tirpalo pH = 2, o Pb(II) jonų koncentracija 5 mmol L^{-1} , abiejų teigiamų dalelių molinė ekvivalentų koncentracija tirpale yra vienoda. Tačiau po sąveikos su GVR atliekomis, H^+ jonų koncentracija tirpale sumažėjo daugiau kaip šešis kartus. Bahar ir kt. [155] taip pat pažymi, kad bazinis adsorbentas (kokoso riešutų degimo liekanos) neutralizavo valomą rūgštinį tirpalą, padidindamas sistemos pH.

Labai svarbi sorbentų charakteristika yra jų cheminis stabilumas, ypačingai kai jie sudaryti iš metalo oksidų ir hidroksidų, nes rūgštinė terpė gali sukelti sorbento tirpimą [56]. Rūgštinant tirpalą (58-60) reakcijų pusiausvyrą slenkasi į dešinę, tirpale didėja Fe^{3+} ir Ca^{2+} jonų koncentracija [132]:



Siekiant įvertinti GVR atliekų stabilumą rūgštinėje terpėje, nustatyta Fe(III) koncentracija tirpaluose po Pb(II) adsorbicijos. Pusiausvirųjų tirpalų analizė ICP-OES metodu parodė, kad Fe(III) kiekis skystoje fazėje kinta priklausomai nuo pradinės tirpalo pH vertės (10 pav.).

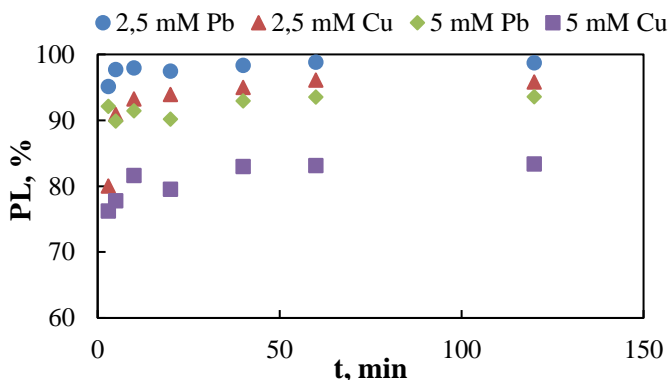


10 pav. Fe(III) jonų išsiskyrimas iš GVR atliekų į vandeninį tirpalą, priklausomai nuo pradinės tirpalo pH vertės. *Sąlygos: pradinė Pb(II) jonų koncentracija 5 mmol L^{-1} , adsorbento masės koncentracija 8 g L^{-1} , $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$.*

Geležies(III) koncentracija pusiausvirajame tirpale, kurio pradinis pH = 2,0, yra apie 120 mg L⁻¹, o tai reiškia, kad maždaug 3,4 masės % geležies, buvusios kietojoje fazėje, ištirpsta. Veikiami rūgščios terpės, tirpsta GVR atliekų sudėtyje esantys Fe(III) karbonatai, hidroksidai ir oksihidroksidai, kurių buvimą įrodė XPS ir FTIR analizė. Didinant pradinio tirpalo pH nuo 2,0 iki 4,0, pusiausvirajame tirpale Fe(III) koncentracija sumažėja iki 0,75 mg L⁻¹. Taigi silpnai rūgščioje terpėje netenkama tik apie 0,02 masės % adsorbente buvusios geležies. Be to, mažiau užteršiamas Fe(III) jonais valomas tirpalas. Fe(III) junginių tirpumą galima sumažinti dar daugiau nei du kartus padidinus pradinio Pb(NO₃)₂ tirpalo pH iki 5,0. Apibendrinant galima teigti, kad GVR atliekos išlieka praktiškai stabilios ir gali būti naudojamos sunkiųjų metalų jonams šalinti iš tirpalų, kurių pradinis pH > 3.

3.2.2. Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijos kinetika

Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijos GVR atliekomis kinetikos tyrimai buvo atlikti vienkomponentėse ir dvikomponentėse sistemose, keičiant pradinę metalo jonų koncentraciją ir temperatūrą. Pagal metalų jonų pašalinimo greitį, adsorbcijos procesą galima suskirstyti į du etapus (11 pav.). Adsorbento ir tirpalo sąveikos pradžioje (0 – 10 min) Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijos greitis yra didelis. GVR atliekos per pirmąsias 3 min sukaupia daugiau nei 67-95% viso susorbuoto kiekio. Tai galima paaiškinti tuo, kad GVR atliekos yra miltelių pavidalo adsorbentas, užtikrinantis puikią adsorbcijos kinetiką [156].



11 pav. Pradinės Pb(II) ir Cu(II) jonų koncentracijos ir kontakto laiko įtaka jų pašalinimo efektyvumui (PL) iš dvikomponenčių tirpalų 40 °C temperatūroje. *Sąlygos: adsorbento masės koncentracija 8 g L⁻¹, pH 5.*

Pradinis Pb(II) ir Cu(II) šalinimo greitis yra didelis, nes adsorbcija vyksta ant didelio smulkių GVR atliekų dalelių paviršiaus. Antrajame etape

adsorbicija sulėtėja, didžiausias pašalinimo efektyvumas pasirinktomis eksperimento sąlygomis pasiekiamas po 40-60 min., vėliau nusistovi pusiausvyra. Adsorbicijos intensyvumas pradiniam etape (0 – 3 min) matyti iš duomenų, pateiktų 5-oje lentelėje. Panaši adsorbicijos kinetika būdinga ir getitu (FeO(OH)) šalinant fosfato bei arsenato jonus: greitoji stadija, trunkanti pirmąsias 5 min ir lėtoji, besitęsianti kelias valandas [157]. Ivanets ir kt. [158] nustatė, kad Ca-Mg fosfato sorbentas, susintetintas naudojant dolomitą ir fosforo rūgštį, taip pat pasižymėjo dideliu Pb(II) ir Cu(II) pašalinimo greičiu. Šalinant Pb(II) ir Cu(II) jonus GVR atliekomis iš dvikomponenčio tirpalo pasireiškia konkurencinė adsorbicija, ryškiausiai ji pastebima proceso pradžioje (11 pav.). Tai galima paaiškinti didesniu Pb(II) jonų afiniškumu GVR atliekų atžvilgiu nei Cu(II). Metalų jonų pašalinimo GVR atliekomis efektyvumas priklauso ne tik nuo metalo jonų prigimties, bet ir nuo pradinės jų koncentracijos bei temperatūros (11 pav., 5 lentelė). Machesky [159] nustatė, kad metalų katijonų adsorbicija hidratuotais metalų oksidais yra endoterminis procesas. Tai pasitvirtina ir mūsų tyrime: aukštesnėje temperatūroje ir Pb(II), ir Cu(II) pašalinimo laipsnis per tą patį sąveikos laiką didesnis. Didinant temperatūrą, didėja Pb(II) ir Cu(II) adsorbicijos greitis, nes padidėja metalo jonų judrumas bei kinetinė energija. Taip pat nuo temperatūros priklauso adsorbento paviršiaus krūvio tankis, paviršiaus hidratacijos laipsnis bei metalų jonų cheminė forma [160].

5 lentelė. Pb(II) ir Cu(II) jonų pašalinimo efektyvumas 20°C ir 60°C temperatūrose iš vienkomponenčių ir dvikomponenčių tirpalų.

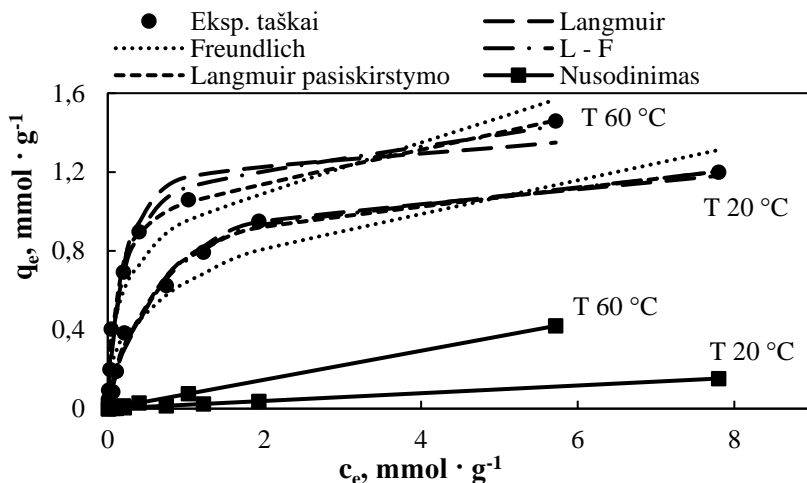
Sistema	Pradinė koncentracija (mM)	Temperatūra (°C)	Pašalinimo laipsnis (%) po		
			3 min	40 min	
Pb(II)	vienkomponentė	9,54	20	67,9	83,4
		9,54	60	71,5	89,2
	dvikomponentė	2,50	20	92,7	98,7
		4,54	20	89,8	91,4
Cu(II)	vienkomponentė	8,54	20	75,9	82,1
		8,54	60	77,2	84,3
	dvikomponentė	2,50	20	83,7	95,2
		3,58	20	80,0	88,9

Nustatyta, kad kuo mažesnė pradinė metalo jonų koncentracija, tuo didesnis pašalinimo laipsnis gali būti pasiekiamas per tą patį laiko tarpą, nes GVR atliekų dalelių paviršiuje yra pakankamai aktyvių adsorbicinių centrų nedideliu metalų jonų kiekiui sulaukyti. Pašalinimo laipsnis artėja prie

100%, kai pradinė Cu(II) ir Pb(II) jonų koncentracija yra ne didesnė nei 2,5 mmol L⁻¹. Temperatūrą padidinus nuo 20 iki 60 °C, padidėja ir pašalinimo laipsnis. Pavyzdžiui, Pb(II) jonų pašalinimo laipsnis iš vienkomponenčio tirpalo, kuriame pradinė Pb(II) koncentracija 9,54 mM, padidėjo nuo 83,4% 20 °C temperatūroje iki 89,2% 60 °C temperatūroje. Iš Pb(II) ir Cu(II) jonų mišinio, kuriame jų pradinė koncentracija buvo lygi 2,5 arba 5 mmol L⁻¹, 40 °C temperatūroje (11 pav.) buvo pašalinta daugiau Pb(II) ir Cu(II) jonų nei 20 °C temperatūroje (2 lentelė). Apibendrinant galima teigti, kad GVR atliekos tinka Pb(II) ir Cu(II) jonams šalinti iš vandeninių tirpalų, net kai jų koncentracija tirpale gana didelė, o adsorbicija vyksta dideliu greičiu. Tai nulemia adsorbento sandara ir savybės: nanodydžio dalelių sudėtyje yra cheminių komponentų, kurie su Pb(II) ir Cu(II) jonais gali sudaryti menkai tirpius junginius vykstant jonų mainams.

3.2.3. Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbicijos pusiausvyra

Ištirta Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbicijos GVR atliekomis pusiausvyra ir gautos adsorbicijos izotermės. GVR atliekų adsorbicinės gebos (mmol g⁻¹) priklausomybė nuo Pb(II) ir Cu(II) jonų koncentracijos pusiausvyros sąlygomis buvo tiriama skirtingose temperatūrose (20, 40 ir 60 °C) iš vienkomponenčių ir dvikomponenčių tirpalų. 12 paveiksle pateiktos Pb(II) jonų adsorbicijos izotermės iš vienkomponenčių tirpalų, kai sistemos temperatūra 20 ir 60 °C.



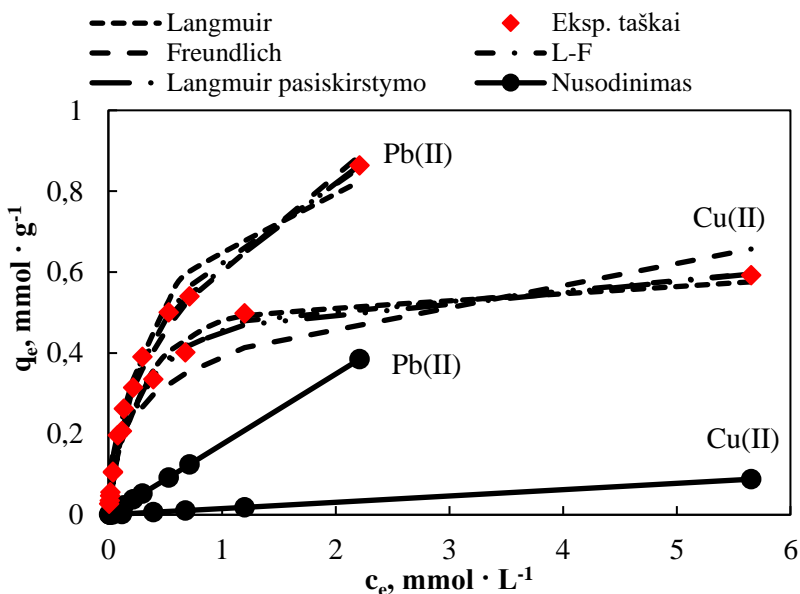
12 pav. Pb(II) jonų adsorbicijos izotermės iš vienkomponenčių tirpalų esant 20 °C ir 60 °C temperatūroms. Sąlygos: GVR atliekų koncentracija 8 g L⁻¹, pH 5, pusiausvyros laikas 24 val.

Pb(II) ir Cu(II) jonų šalinimui GVR atliekomis apibūdinti buvo taikyti Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (L-F) ir Langmuir-pasiskirstymo modeliai (netiesinės analizės metodu). Eksperimentinių duomenų modeliavimo rezultatai pateikti 12 ir 13 paveiksluose bei 6-oje lentelėje.

6 lentelė. Švino(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijos GVR atliekomis izotermių parametrai, koreliacijos koeficientai bei standartinės paklaidos vienkomentėms (VK) ir dvikomentėms (DK) sistemoms.

Modelis	Sistema	Parametrai	Pb(II)			Cu(II)		
			20 °C	40 °C	60 °C	20 °C	40 °C	60 °C
Langmuir	VK	q_m	1,285	1,242	1,395	0,945	1,118	1,103
		K_L	1,452	5,644	5,224	2,058	1,922	2,857
		R^2	0,9910	0,9670	0,9706	0,9423	0,9659	0,9588
		SE	0,0179	0,0925	0,0942	0,0224	0,0758	0,0855
	DK	q_m	1,004	1,062	1,139	0,604	0,651	0,736
		K_L	2,114	2,844	3,155	3,662	3,689	3,767
		R^2	0,9808	0,9855	0,9918	0,9965	0,9907	0,9758
		SE	0,0382	0,0363	0,0307	0,0234	0,0234	0,0419
Freundlich	VK	K_F	0,6377	0,8480	0,9481	0,5288	0,6183	0,6716
		n	0,3512	0,2777	0,2885	0,3075	0,3030	0,2779
		R^2	0,9272	0,9182	0,9272	0,9755	0,9617	0,9591
		SE	0,124	0,145	0,148	0,058	0,080	0,085
	DK	K_F	0,6207	0,7171	0,8157	0,3921	0,4206	0,4848
		n	0,4508	0,4400	0,4507	0,2983	0,3072	0,3196
		R^2	0,9881	0,9783	0,9808	0,9139	0,9108	0,9470
		SE	0,0300	0,0445	0,0472	0,0665	0,0722	0,0621
Langmuir-Freundlich	VK	Q_m	1,369	1,468	1,634	1,518	1,454	1,446
		K_a	1,2224	3,1016	3,0520	0,3762	0,8419	1,1707
		m	0,8747	0,6836	0,6905	0,5093	0,5974	0,5603
		R^2	0,9934	0,9881	0,9894	0,9937	0,9960	0,9971
		SE	0,0409	0,0607	0,0618	0,0321	0,0284	0,0249
	DK	Q_m	1,6236	1,3829	1,4025	0,6632	0,7019	0,8858
		K_a	0,5382	1,3165	1,7455	2,8092	2,9591	2,0994
		m	0,6565	0,7343	0,7752	0,7916	0,8321	0,6884
		R^2	0,9971	0,9945	0,9970	0,9973	0,9956	0,9957
		SE	0,0160	0,0242	0,0204	0,0129	0,0175	0,0195
Langmuir pasiskirstymo (dualistinis)	VK	K_d	0,0196	0,0527	0,0734	0,0428	0,0410	0,0427
		b	1,892	10,88	10,71	7,396	5,170	7,933
		Q	1,1214	0,9849	1,0590	0,6218	0,7820	0,7924
		R^2	0,9929	0,9927	0,9948	0,9928	0,9846	0,9826
		SE	0,0424	0,0081	0,0434	0,0342	0,0559	0,0609
	DK	K_d	0,1740	0,1853	0,2089	0,0156	0,0181	0,0494
		b	6,255	6,605	6,435	5,123	5,051	8,505
		Q	0,5146	0,6155	0,7036	0,5248	0,5642	0,5269
		R^2	0,9988	0,9930	0,9955	0,9937	0,9952	0,9960
		SE	0,0122	0,0272	0,0249	0,0197	0,0184	0,0186

Izotermių koreliacijos koeficientų (R^2) ir standartinių paklaidų (SE) vertės leidžia daryti išvadą, kad Langmuir-Freundlich ir Langmuir-pasiskirstymo modeliai yra tinkamesni Pb(II) ir Cu(II) adsorbacijai apibūdinti nei Langmuir arba Freundlich modeliai. Langmuir-pasiskirstymo modelis apjungiantis nuosėdų susidarymo ir adsorbacijos procesus, tinka Pb(II) ir Cu(II) šalinimui iš vienkomenčių ir dvikomenčių tirpalų aprašyti. Taikant šį modelį, koreliacijos koeficientų R^2 vertės beveik visais atvejais $>0,99$, o standartinės paklaidos mažos. Pb(II) ir Cu(II) jonų šalinimą vaizduojančių izotermių parametrai pateikti 6 lentelėje. Apskaičiuota didžiausia monosluoksnės adsorbacijos geba q_m mažesnė negu adsorbcinė geba Q_m , numatyta pagal Langmuir-Freundlich izotermės modelį. Pb(II) ir Cu(II) jonų šalinimą iš dvikomenčių tirpalų vaizduojančios izotermės pateiktos 13 paveiksle. Pagal Langmuir modelį didžiausia sorbcinė geba q_m Pb(II) ir Cu(II) jonams iš jų vienkomenčių tirpalų yra atitinkamai nuo 1,285 iki 1,395 mmol g⁻¹ ir nuo 0,945 iki 1,118 mmol g⁻¹ priklausomai nuo temperatūros. Remiantis Langmuir-Freundlich izotermės modeliu didžiausia Pb(II) ir Cu(II) jonų sorbcinė geba Q_m atitinkamai yra nuo 1,369 iki 1,634 mmol g⁻¹ ir nuo 1,466 iki 1,518 mmol g⁻¹. Langmuir pusiausvyros K_L konstantos ir Langmuir-Freundlich modelio afiniškumo konstantos K_a vertės didesnės Pb(II) jonams lyginant su Cu(II) jonais, kai vyksta šalinimas iš vienkomenčių tirpalų. Didėjant temperatūrai didėja ir Pb(II), ir Cu(II) jonų adsorbacija tiek iš vienkomenčių, tiek iš dvikomenčių tirpalų, tai rodo K_L ir K_a vertės. Gautas Freundlich modelio intensyvumo parametras n yra mažesnis už 1,0, jo vertės svyruoja nuo 0,28 iki 0,45, vadinasi, Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbacijai GVR atliekų kaip adsorbento pasirinkimas yra tinkamas. Eksperimentiškai nustatyta Pb(II) ir Cu(II) sorbcinė geba dvikomentėje sistemoje (13 pav., 6 lentelė) ir pagal Langmuir-Freundlich adsorbacijos izotermės modelį gauta didžiausia sorbcinė geba Q_m (6 lentelė) yra didesnė Pb(II) nei Cu(II), taip pat jos didėja didėjant temperatūrai. Pagal Langmuir-pasiskirstymo modelį, Pb(II) ir Cu(II) kiekis, pašalintas iš tirpalo nusodinimo ant adsorbento būdu, didėja didėjant pradinei metalų jonų koncentracijai ir temperatūrai (12 ir 13 pav.). Gong ir kt. [122] ir Huo ir kt. [121] pastebėjo panašią tendenciją, tirdami Hg(II) jonų sorbciją FeS nanodalelėmis [122] ir As(V) šalinant hidratuotu Fe(III) oksidu, modifikuotu karboksimetilceliulioze [121].



13 pav. Cu(II) ir Pb(II) jonų adsorbcijos izotermės iš dvikomponenčių tirpalų esant 40 °C. Sąlygos: GVR atliekų koncentracija 8 g L⁻¹, pH 5, pusiausvyros laikas 24 val.

Bendras pašalintų iš dvikomponenčių tirpalų Pb(II) ir Cu(II) jonų kiekis didėja (7 lentelė), didinant bendrą pradinę tirpalo koncentraciją ir temperatūrą. Dvikomponenčiuose tirpaluose, kuriuose pradinė sunkiųjų metalų koncentracija yra maža, nėra konkurencijos tarp Pb(II) ir Cu(II) jonų ir molinis santykis X_{Pb} / X_{Cu} kietojoje fazėje yra beveik toks pat kaip paruoštuose pradiniuose tirpaluose. Kuo didesnė pradinė tirpalo koncentracija, tuo ryškesnis Pb(II) jonų sorbcijos pranašumas. Didesnis ferihidrito giminiškumas Pb(II) jonams, palyginti su Cu(II) pastebėtas jau anksčiau [161]. Didesnė Pb(II) jonų sorbciją nei Cu(II), taip pat nustatė Castaldi ir kt. [42] kaip adsorbentą naudodami paviršinio vandens valymo atliekas, kurios susidarė paveikus vandenį Fe₂(SO₄)₃ koaguliantu.

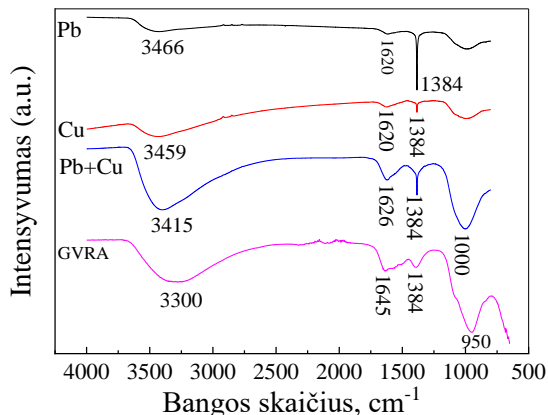
7 lentelė. Bendros Pb(II) and Cu(II) adsorbcinės gebos $Q_{bendras}$ ir molinio santykio X_{Pb}/X_{Cu} kietoje fazėje priklausomybė nuo bendros pradinės koncentracijos dvikomponenčiame tirpale ir temperatūros.

C_0 bendra, mmol L ⁻¹	X_{Pb}/X_{Cu} pradinio tirpalo	Temperatūra, °C	$Q_{bendras}$, mmol g ⁻¹	X_{Pb}/X_{Cu} kietoje fazėje
0,517	0,76	20	0,062	0,78
		40	0,063	0,78
		60	0,063	0,78
0,852	0,83	20	0,102	0,83
		40	0,102	0,85
		60	0,103	0,84
1,770	0,99	20	0,211	0,99
		40	0,211	1,00
		60	0,214	0,99
3,43	0,94	20	0,403	0,95
		40	0,409	0,95
		60	0,415	0,95
5,81	0,89	20	0,650	0,94
		40	0,665	0,93
		60	0,678	0,92
7,32	0,88	20	0,792	0,97
		40	0,809	0,97
		60	0,832	0,95
10,22	0,97	20	1,038	1,08
		40	1,088	1,11
		60	1,120	1,09
19,53	0,88	20	1,456	1,46
		40	1,547	1,43
		60	1,686	1,30

3.2.4. Pb(II) ir Cu(II) šalinimo geriamojo vandens ruošimo atliekomis mechanizmas

Pb(II) ir Cu(II) šalinimo GVR atliekomis mechanizmas tirtas taikant FTIR, XPS ir XRD metodus. GVR atliekų FTIR spektrai prieš ir po Pb(II) bei Cu(II) jonų sorbcijos pateikti 14 pav. Plati ir intensyvi 3150 – 3650 cm⁻¹ dažnių juosta parodo valentinius -OH virpesius. Po metalų jonų sorbcijos smailė buvusi ties 3300 cm⁻¹ pasislinko iki 3466 cm⁻¹ po Pb(II) sorbcijos, po Cu(II) sorbcijos – iki 3459 cm⁻¹, o po abiejų metalų jonų (Pb(II) ir Cu(II)) sorbcijos

– iki 3415 cm^{-1} . Tai gali rodyti metalų jonų sąveiką su adsorbento -OH grupėmis [162].



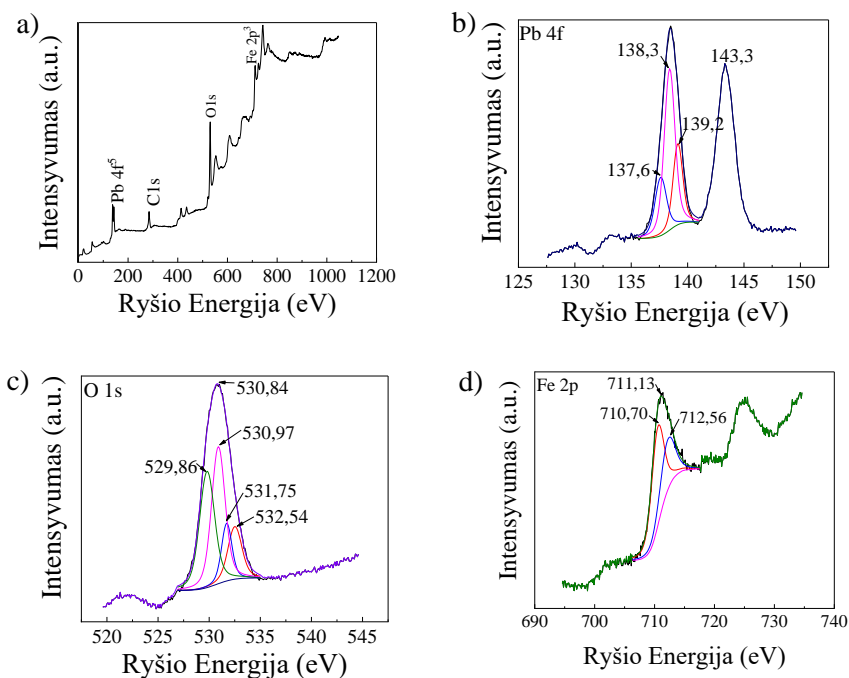
14 pav. GVR atliekų prieš ir po sunkiųjų metalų (Pb(II) ir Cu(II)) adsorbcijos FTIR spektrai.

Plati smailė ties 1645 cm^{-1} parodo vandens O-H grupių deformacinius virpesius, o ties 950 cm^{-1} – valentinius Fe-O virpesius (14 pav.) [42]. Be to, adsorbcijos juosta būdinga PO_4^{3-} valentiniams virpesiams yra srityje nuo 1200 iki 984 cm^{-1} . Karbonatams būdingos smailės yra ties 880 cm^{-1} CO_3^{2-} (O-C-O) ir ties $1550 - 1400\text{ cm}^{-1}$ CO_3^{2-} (C-O). Po Pb(II) ir Cu(II) sorbcijos smailė ties 1645 cm^{-1} pasislenka iki 1620 cm^{-1} ir tampa mažiau ryški. Smailė ties 950 cm^{-1} pasislinko į aukštesnio dažnio virpesių pusę (1000 cm^{-1}). Tai leidžia manyti, kad Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijoje dalyvavo adsorbento O-H ir PO_4^{3-} grupės. Ryški adsorbcijos smailė ties 1384 cm^{-1} , kuri matyti po Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijos, gali būti priskirta NO_3^- anijonų vibracijoms. Šie jonai atsirado GVR atliekose dėl to, kad adsorbcijos tyrimui naudoti Pb(II) ir Cu(II) nitratų tirpalai.

Castaldi ir kt. [42] taip pat tyrė Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbciją geriamojo vandens ruošimo atliekomis, tačiau skirtinga vandens kilmė (ne požeminis, o paviršinis vanduo) ir kitokia vandens ruošimo technologija (koagulianto $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ naudojimas) lemia skirtingas atliekų kaip adsorbento savybes ir skirtingą Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijos mechanizmą. Mokslininkai nurodo, kad Pb(II) ir Cu(II) lengvai sugeriami GVR atliekomis susidarant šių jonų kompleksams su humusinių medžiagų karboksigrupėmis.

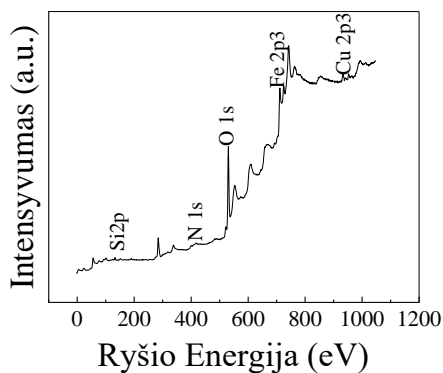
Atlikti GVR atliekų po Pb(II) ar Cu(II) jonų adsorbcijos XPS matavimai. 15a paveiksle pateiktas bendras GVR atliekų po Pb(II) jonų adsorbcijos spektras, kuriame matyti smailės atitinkančios O, Fe, C ir Pb energetines

būsenas. 15b pav. pavaizduotas Pb(II) aukštos rezoliucijos XPS spektras, gautas analizuojant GVR atliekas po Pb(II) jonų sorbcijos iš Pb(NO₃)₂ tirpalo. Pb (4f_{7/2} ir 4f_{5/2}) ryšio energijos yra atitinkamai 138,5 eV ir 143,3 eV. Pb 4f_{7/2} smailę sudaro trys dedamosios su ryšio energijomis 137,6 eV, 138,4 eV ir 139,2 eV. Pirmosios smailės energetinė padėtis atitinka Pb-O ryšio energiją švino(II) okside PbO [163] arba Pb-S ryšio energiją švino(II) sulfide PbS [164]. Vidurinioji smailė ties 138,4 eV gali būti priskirta Pb energetinei būsenai švino(II) fosfate Pb₃(PO₄)₂ (138,6 eV) [165] arba švino(II) karbonate PbCO₃ (138,3 eV) [163]. Smailė ties 139,2 eV atitinka Pb-O ryšio energiją švino(II) nitrato Pb(NO₃)₂ (139,1 eV) [166]. XPS analizės duomenys patvirtino XRD rezultatus, kurie rodo, kad didžioji dalis Pb(II) jonų susikaupė GVR atliekose susidarant netirpiems Pb(II) junginiams.

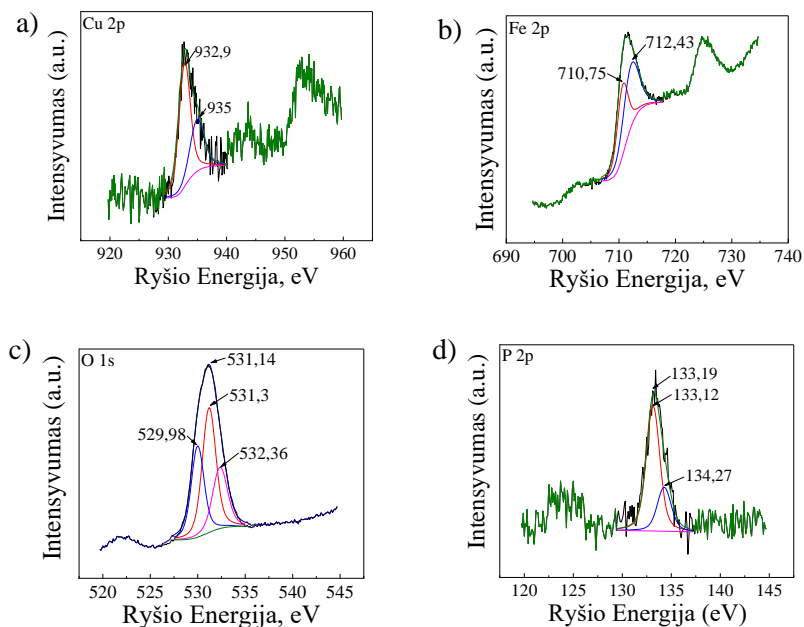


15 pav. GVR atliekų po Pb(II) jonų adsorbcijos bendras XPS spektras (a) ir aukštos rezoliucijos XPS spektrai: Pb 4f (b); O 1s (c) ir Fe 2p (d).

Bendrame XPS spektre po Cu(II) adsorbcijos matyti smailė, būdinga Cu (16 pav.). Cu(II) jonų cheminė būseną GVR atliekose nagrinėta remiantis Cu 2p spektru (17a pav.). Cu 2p_{3/2} smailę sudaro dvi dedamosios, kurios atitinka 932,86 eV ir 935,0 eV ryšio energijas. Pirmosios dedamosios energetinė padėtis atitinka ryšio energiją Cu-O vario(II) okside [167], o antrosios – Cu₃(PO₄)₂, Cu(OH)₂ ir Cu(NO₃)₂ junginiuose.



16 pav. Bendras GVR atliekų XPS spektras po Cu(II) jonų adsorbcijos.



17 pav. GVR atliekų po Cu(II) jonų adsorbcijos aukštos rezoliucijos XPS spektrai: Cu 2p (a); Fe 2p (b); O 1s (c); P 2p (d).

XPS tyrimai rodo cheminių elementų (Fe, O, P), įeinančių į adsorbcijos metu susidarantių junginių sudėtį energetinės būsenos pokyčius. Tie pokyčiai matyti 15c, d pav. (po Pb(II) adsorbcijos) ir 17b, c, d pav. (po Cu(II) adsorbcijos) bei 8-oje lentelėje. Kaip nurodyta literatūroje [139], pagrindinės grūtinės nuosėdos, susidaranti geriamojo vandens nugeležinimo metu, yra parbigitas $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba})[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ir vivianitas $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

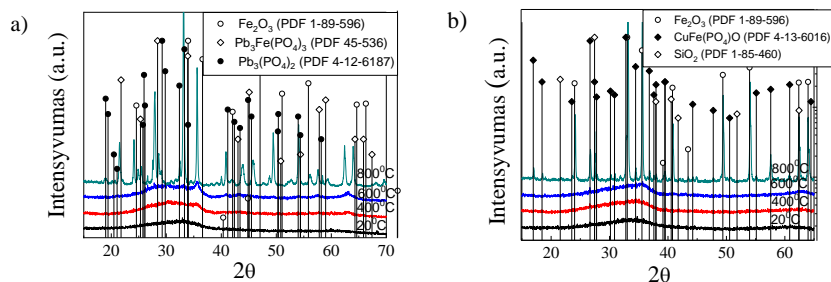
Lietuvos požeminis vanduo prisotintas geležies turinčiais mineralais tokiais kaip vivianitas, sideritas (FeCO_3), strengitas ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [127].

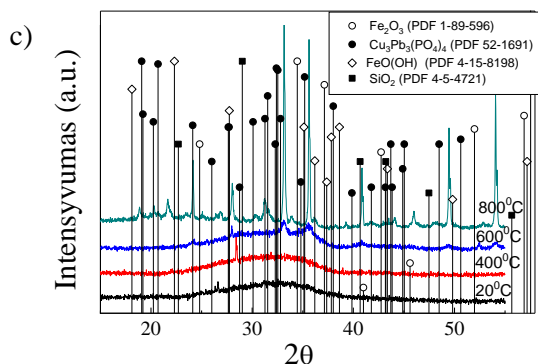
8 lentelė. Pagrindinių GVR atliekas sudarančių elementų energetinės būsenos prieš ir po Pb(II) bei Cu(II) sorbcijos.

Elementas	Smailė	Ryšio energija, eV		
		GVR atliekos prieš sorbciją	GVR atliekos po Pb(II) sorbcijos	GVR atliekos po Cu(II) sorbcijos
Deguonis	O 1s	529,50	529,86	529,98
		530,54	530,97	531,21
		531,60	531,75	532,36
		532,90	532,54	
Geležis	Fe 2p _{3/2}	710,50	710,70	710,75
		712,30	712,56	712,43
Fosforas	P 2p _{3/2}	133,61	-	133,12
	P 2p _{1/2}	134,76	-	134,27

GVR atliekų Rentgeno spindulių fluorescencijos spektroskopinė analizė po Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijos parodė, kad šių sunkiųjų metalų masės dalis adsorbente svyruoja nuo kelių iki keliolikos procentų: 3,6 % ir 7 % vario bei 16 % ir 18 % švino atitinkamai po adsorbcijos iš dvikomponenčių ir vienkomenčių tirpalų. Iš kitos pusės, Ca masės dalis sumažėja nuo beveik 4 % nenaudotame adsorbente iki 0,5 % po Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijos.

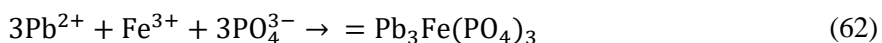
Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijos GVR atliekomis mechanizmui ištirti, atlikti ir XRD matavimai. Po Pb(II) ir Cu(II) adsorbcijos, GVR atliekų (kaitintų 800 °C temperatūroje) XRD spektrai rodo naujų fazių atsiradimą. XRD spektruose stebimos $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ir $\text{Pb}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ būdingos difrakcijos smailės (18a pav.), ištyrus GVR atliekas po Pb(II) adsorbcijos. $\text{CuFe}(\text{PO}_4)\text{O}$ nustatytas po Cu(II) šalinimo iš vienkomenčio tirpalo (18b pav.), o $\text{Cu}_3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ – iš dvikomponenčio tirpalo (18c pav.).





18 pav. GVR atliekų rentgenogramos po Pb(II) (a), Cu(II) (b) šalinimo iš vienkomponenčių tirpalų ir Pb(II) bei Cu(II) – iš dvikomponenčio tirpalo (c).

Remiantis GVR atliekų Rentgeno spindulių fluorescencinės analizės, XRD ir XPS tyrimų duomenimis, galimas Pb(II) ir Cu(II) jonų pašalinimo mechanizmas yra pakaitų ir nusodinimo reakcijos:

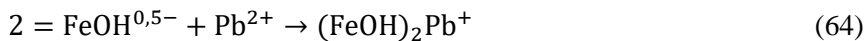


Esant didelėms Pb(II) ir Cu(II) jonų koncentracijoms, nuosėdos susidaro dėl mažo švino ir vario fosfatų tirpumo $K_{\text{sp}}(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 7,90 \cdot 10^{-43}$ ir $K_{\text{sp}}(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2) = 1,04 \cdot 10^{-37}$. Tran ir kt. [168] bei Flores-Cano ir kt. [169] gavo panašias išvadas nusodinant Cd(II) jonus $(\text{Cd}, \text{Ca})\text{CO}_3$ pavidalu. Siūlomam Pb(II) adsorbcijos GVR atliekomis mechanizmui patvirtinti, buvo matuojama ir Ca^{2+} jonų koncentracija išvalytuose tirpaluose. Jonų mainų reakcijos atveju (61 lygtis), turėtų egzistuoti ryšys tarp iš GVR atliekų į tirpalą išsiskiriančių Ca^{2+} jonų ($n_{\text{išsiskyrusio}}(\text{Ca})$) kiekio ir adsorbuotų Pb(II) jonų kiekio ($n_{\text{adsorbuoto}}(\text{Pb})$). Pašalinto Pb(II) kiekio koreliacija su išsiskyrusio kalcio kiekiu įvertinta (63) lygtimi:

$$n_{\text{adsorbuoto}}(\text{Pb}) = 0,794 \cdot n_{\text{išsiskyrusio}}(\text{Ca}) + 0,448 \quad (63)$$

Remiantis adsorbcijos sistemos kietos ir skystos fazių tyrimų rezultatais, galima daryti išvadą, kad GVR atliekose esantys kalcio ir fosfato jonai atliks reikšmingą vaidmenį valant Pb(II) ir Cu(II) jonais užterštus vandenius. Tačiau iš 63 lygties matome, kad adsorbuoto Pb(II) kiekis yra didesnis nei išsiskiriančio Ca kiekis. Todėl galime daryti prielaidą, kad dalis Pb(II)

adsorbuojasi GVR atliekų paviršiuje susidarant kompleksiniam junginiui [170] (64) lygtis:



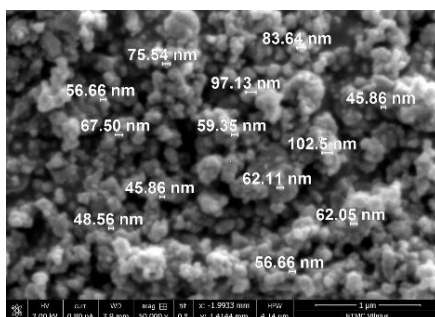
Apibendrinami Pb(II) ir Cu(II) adsorbcijos GVR atliekomis tyrimus matome, kad unikali natūraliai susidarančio adsorbento sudėtis ir savybės leidžia jį efektyviai panaudoti sunkiųjų metalų katijonais užterštų vandenių valymui be išankstinio adsorbento apdoravimo. Katijoninių teršalų kaupimasis GVR atliekose vyksta dalyvaujant ne tik pagrindinei sudėtinei daliai – Fe(III) junginiams, bet ir kitiems cheminiams komponentams. Reikia manyti, kad dėl šios priežasties GVR atliekos tinka Pb(II) ir Cu(II) jonams šalinti iš vandeninių tirpalų, net kai jų koncentracija tirpale gana didelė (iki 20 mmol L⁻¹), o adsorbcija vyksta greitai (optimaliomis sąlygomis, priklausomai nuo pradinės teršalų koncentracijos, per 3 min galima pašalinti nuo 70 iki 90 % Pb(II) ir Cu(II) jonų).

3.3. Dažiklio *Green* adsorbcija geriamojo vandens ruošimo atliekomis

3.3.1. Geriamojo vandens ruošimo atliekų po dažiklio *Green* adsorbcijos charakterizavimas

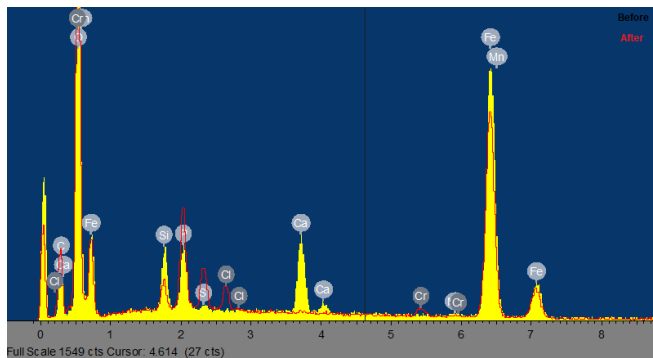
3.3.1.1. SEM ir EDS tyrimai

Geriamojo vandens ruošimo atliekų paviršiaus morfologija bei elementinė sudėtis po chromo kompleksinio dažiklio *Green* adsorbcijos buvo ištirta SEM ir EDS metodais. Kaip ir nenaudoto sorbento SEM nuotraukoje, matomos aglomeruotos sferinės 50-100 nm dydžio dalelės (19 pav.), po kontakto su dažiklio *Green* molekulėmis sorbento paviršiaus morfologija nepakito.



19 pav. GVR atliekų po dažiklio *Green* adsorbcijos SEM nuotrauka.

Chromo kompleksinio dažiklio *Green* adsorbciją GVR atliekomis patvirtina EDS tyrimų rezultatai. Buvo įvertintas elementų Fe, O, Si, Ca, P, S, Mn, Mg, Cl ir Cr pasiskirstymas penkiose adsorbento mėginio po dažiklio adsorbcijos vietose. Pastebėta, kad GVR atliekų po dažiklio *Green* adsorbcijos EDS spektruose atsiranda chromui būdinga smailė (20 pav.).



20 pav. GVR atliekų prieš ir po dažiklio *Green* adsorbcijos EDX analizė.

Be to, padidėjo P, S ir Cl masės dalys, o Ca, Si, Mn ir Mg – sumažėjo (9 lentelė, 20 pav.).

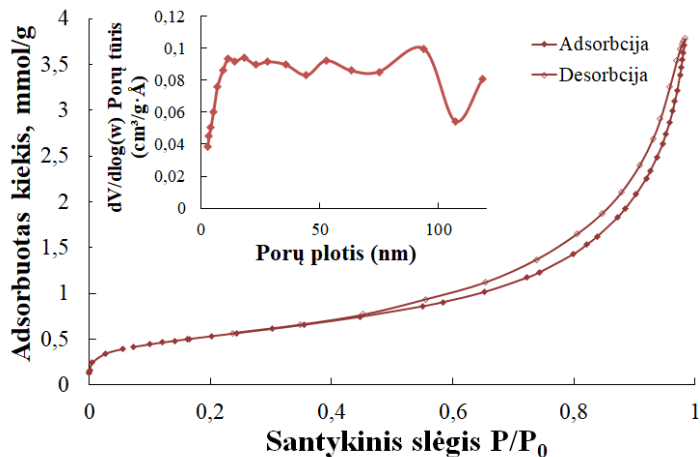
9 lentelė. GVR atliekų prieš ir po dažiklio *Green* adsorbcijos EDS tyrimo rezultatai.

Elementai	Prieš w %	Po w %
O	46,02	46,57
Fe	42,85	41,73
Ca	4,570	0,056
P	3,002	5,424
Si	2,740	1,612
S	0,297	2,322
Mn	0,280	0,036
Mg	0,252	0,016
Cl	0,005	1,518

3.3.1.2. Azoto adsorbcijos-desorbcijos tyrimai

Gautos GVR atliekų po dažiklio *Green* adsorbcijos N₂ adsorbcijos-desorbcijos izotermės pateiktos 21 paveiksle. Savo forma jos nesiskiria nuo nenaudotų GVR atliekų N₂ adsorbcijos-desorbcijos izotermių. Pagal Tarptautinės teorinės ir taikomosios chemijos sąjungos (IUPAC) klasifikaciją

[149] šias izotermes galima priskirti IV(a) tipo izotermėms su H3 tipo histerzės kilpa aukšto santykinio slėgio p/p_0 diapazone nuo 0,45 iki 0,98 (21 pav.).



21 pav. Azoto adsorbcijos (pilni simboliai) – desorbcijos (tušti simboliai) izotermės ir porų pasiskirstymas pagal dydį GVR atliekose po dažiklio *Green* adsorbcijos.

GVR atliekose po adsorbcijos poros išlieka (21 pav.) ir yra įvairaus dydžio (nuo 3 iki 120 nm). GVR atliekų po dažiklio *Green* adsorbcijos BET paviršiaus plotas padidėja lyginant su nenaudotu adsorbentu ir yra lygus 43,48 m² g⁻¹, taip pat išauga bendras mezoporų tūris (10 lentelė). Tai gali būti paaiškinta tuo, kad GVR atliekų dalelės susmulkėja dėl mechaninio sistemos „adsorbentas-dažiklio tirpalas“ maišymo. Nagrinėjant 7 pav. ir 21 pav. esančias izotermes, matyti, kad GVR atliekos po dažiklio *Green* adsorbcijos adsorbavo daugiau azoto dujų.

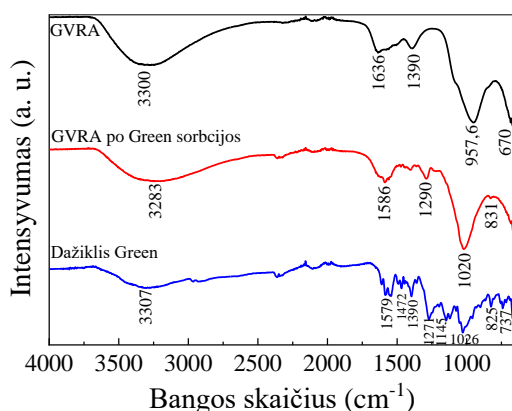
10 lentelė. GVR atliekų prieš ir po dažiklio *Green* adsorbcijos tekstūrinės savybės.

Mėginys	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{mezo} (cm ³ g ⁻¹)	4 V/S _{BET} (nm)
GVR atliekos	34,7582	0,091305	9,53134
GVR atliekos po dažiklio <i>Green</i> adsorbcijos	43,4809	0,133468	11,34002

3.3.2. Geriamojo vandens ruošimo atliekų ir dažiklio *Green* transformacijos infraraudonosios srities spektrometrija

FTIR tyrimai buvo atlikti siekiant palyginti GVR atliekų savybes prieš ir po dažiklio *Green* adsorbcijos. GVR atliekų (prieš ir po adsorbcijos) bei dažiklio *Green* FTIR spektrai pateikti 22-ame paveiksle. GVR atliekų spektre stebimos juostos ties 3300 ir 1636 cm^{-1} , kurias galima priskirti vandeniliniu ryšiu susijungusių –OH grupių valentiniams bei H-OH ryšio deformaciniams virpesiams adsorbuoto vandens molekulėse [171, 172, 173]. Smailė ties 957 cm^{-1} su petimis ties 1077 ir 850 cm^{-1} atsiranda dėl Fe-OH ryšio virpesių [39, 171]. Juosta ties 1000 cm^{-1} taip pat būdinga Si-O-Si tetraedrinėms kvarco grupėms [39, 171, 174]. Smailė ties 1390 cm^{-1} priskiriama C-O ryšiui karbonatuose [39, 171, 173, 175], o smailė ties 670 cm^{-1} būdinga O-Fe-O vibracijoms [171].

Dažikliui *Green* apibūdinti taip pat buvo užrašytas FTIR spektras. Matomos smailės ties 3307, 2361, 2342, 1579, 1472, 1390, 1271, 1145, 1026, 825 ir 737 cm^{-1} . Maža smailė ties 737 cm^{-1} parodo Cr-O grupę, kuri būdinga chromo kompleksiniams junginiams [176]. Intensyvi juosta ties 3307 cm^{-1} priskiriama O-H ryšio virpesiams [177]. Intensyvios juostos ties 1145 ir 1026 cm^{-1} priskiriamos sulfonato grupių valentiniams virpesiams [178, 179]. Aromatiniams žiedams būdingos smailės yra ties 1472, 1579 ir 1617 cm^{-1} [179], o virpesiai 1511- 1550 cm^{-1} intervale [180] ir ties 1390 cm^{-1} [181, 182] būdingi ryšio (N = N) valentiniams virpesiams. Smailės ties 825 ir 737 cm^{-1} gali būti priskiriamos C-H deformaciniams virpesiams aromatinuose žieduose [180].

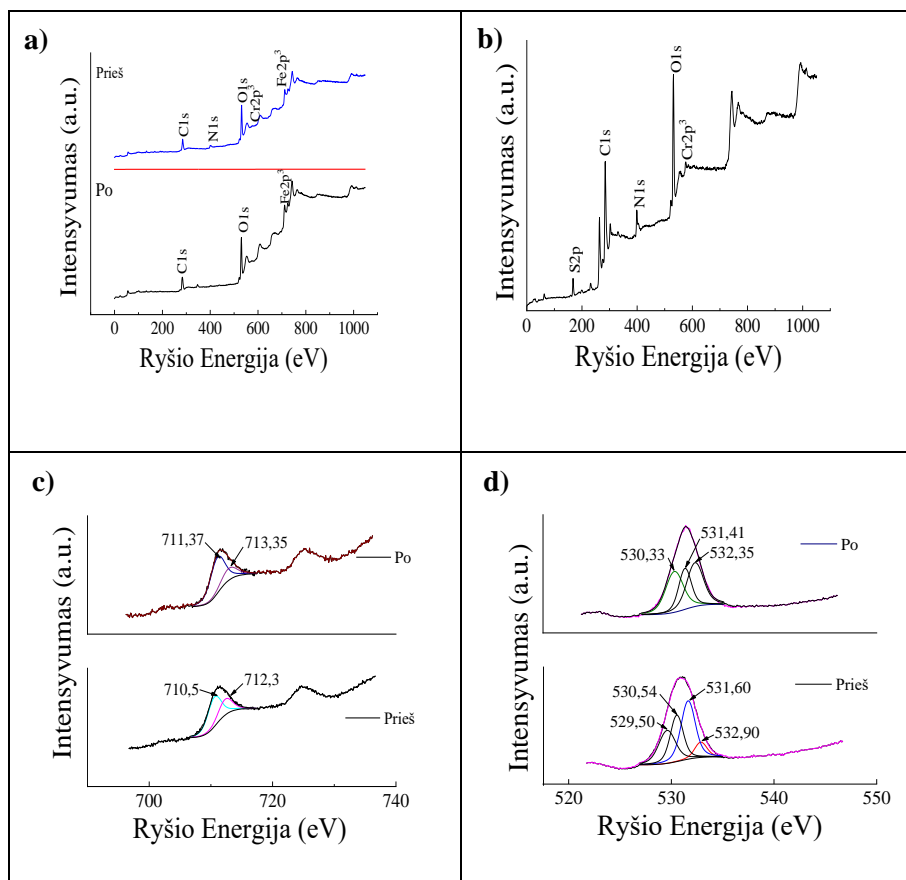


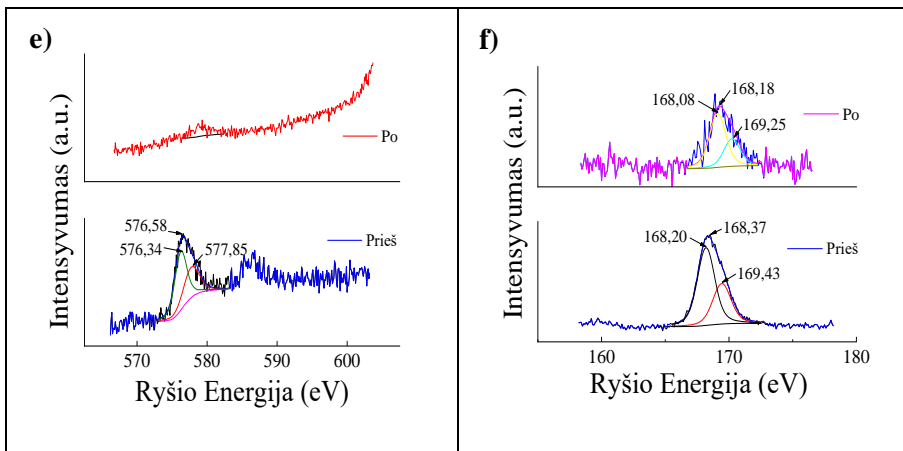
22 pav. GVR atliekų prieš ir po dažiklio *Green* adsorbcijos bei dažiklio *Green* FTIR spektrai.

GVR atliekų po dažiklio *Green* sorbcijos FTIR spektre (22 pav.) smailė iš 3300 cm^{-1} pasislinko į 3283 cm^{-1} , taip galėjo nutikti dėl dažiklio sąveikos su GVR atliekų -OH grupėmis. Taip pat atsiranda organiniam dažikliui *Green* būdingų smailių su poslinkiais ties 1586 , 1290 ir 1020 cm^{-1} , o smailės ties 1472 ir 1145 cm^{-1} pradingsta.

3.3.3. Geriamojo vandens ruošimo atliekų ir dažiklio *Green* XPS tyrimai

GVR atliekų po dažiklio *Green* adsorbcijos bei dažiklio *Green* XPS tyrimai atlikti siekiant nustatyti jų elementinę sudėtį bei atlikti elementų elektroninių būsenų analizę. 23a pav. matomas pilnas GVR atliekų po dažiklio *Green* adsorbcijos XPS spektras, kuriame stebimos S, N, Cl ir Cr elementų smailės patvirtina sėkmingą dažiklio adsorbciją. Didelės skiriamosios gebos Fe, O, Cr ir S XPS spektrai pateikiami 23c, 23d, 23e ir 23f paveiksluose.





23 pav. GVR atliekų prieš ir po dažiklio *Green* adsorbcijos pilni XPS spektrai (a), dažiklio *Green* pilnas XPS spektras (b), aukštos rezoliucijos XPS spektrai (GVR atliekos prieš ir po dažiklio *Green* adsorbcijos): Fe 2p (c), O 1s (d); aukštos rezoliucijos XPS spektrai (dažiklio *Green* ir GVR atliekų po dažiklio *Green* adsorbcijos): Cr 2p (e), S 2p (f).

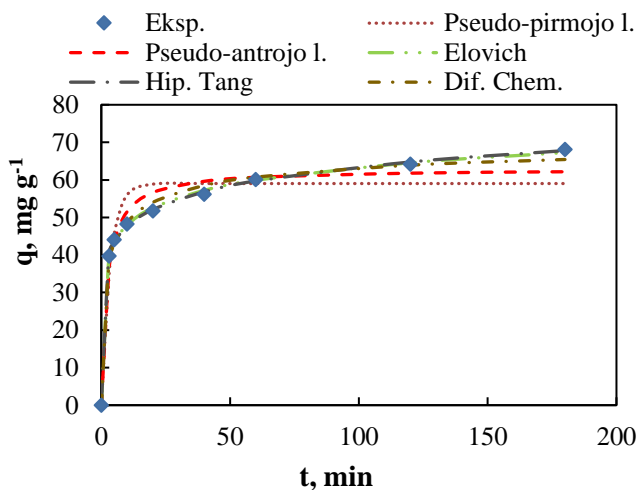
Po dažiklio *Green* adsorbcijos Fe 2p_{3/2} smailės pasislinko maždaug 1 eV link didesnių ryšio energijų (711,37 eV ir 713,35 eV). Todėl galima manyti, kad Fe-O ir Fe-OH veikia kaip adsorbcijos centrai. Mokslininkai Zhang ir kt. 2019 m. [162] taip pat nustatė nežymius Fe 2p_{3/2} ir Fe 2p_{1/2} smailių poslinkius link didesnės ryšio energijos po vanadžio jonų adsorbcijos geriamojo vandens ruošimo atliekomis.

GVR atliekų po dažiklio *Green* adsorbcijos O 1s spektre matyti, kad hidroksi- grupėse esančio deguonies ryšio energija sumažėjo lyginant su nenaudotų GVR atliekų deguonies O 1s spektru. Toks pokytis gali atsirasti dėl GVR atliekų hidroksi- grupių sąveikos su dažiklio anijonais [162]. Dažiklio *Green* pilname XPS spektre (23b pav.) matomos smailės būdingos C, O, N, S, Na, Cr ir Cl. Aukštos skiriamosios gebos Cr 2p spektre matomos smailės ties 576,4 ir 577,85 eV būdingos Cr(III) [171]. 23f paveiksle pateiktas S 2p spektras, kuriame yra smailės ties 168,2 eV ir 169,43 eV būdingos sierai sulfonate ir sulfate. Po dažiklio adsorbcijos S 2p ryšio energija reikšmingai nepakito.

3.3.4. Dažiklio *Green* adsorbcijos kinetiniai tyrimai

Dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis kinetika tirta eksperimentiškai pagal tirpalo spalvos intensyvumo ir chromo kiekio tirpale pokyčius bėgant laikui bei atlikta gautų duomenų analizė taikant įvairius

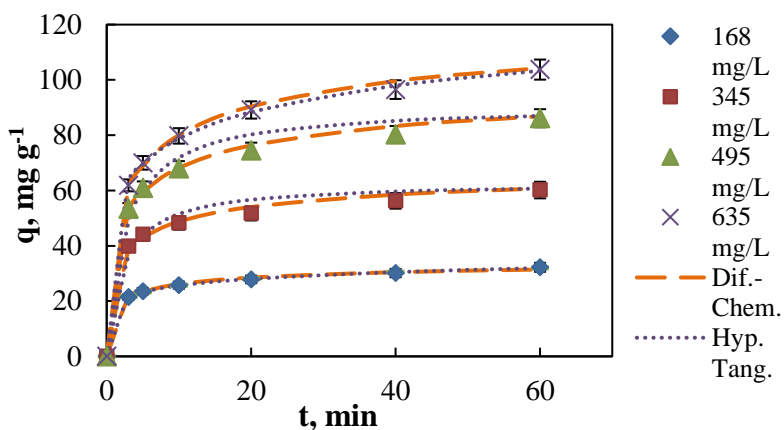
kinetinius modelius. Eksperimentiškai nustatyta GVR atliekų kiekio, dažiklio *Green* koncentracijos, pH bei temperatūros įtaka adsorbcijos greičiui. Kinetinių tyrimų duomenys buvo apdoroti taikant pseudo-pirmojo laipsnio, pseudo-antrojo laipsnio, Elovich, modifikuotą Lagergren, hiperbolinio tangento ir difuzijos-chemosorbcijos kinetinius modelius. Eksperimentiniai duomenys geriausiai sutapo su apskaičiuotais pagal hiperbolinio tangento ir difuzijos-chemosorbcijos kinetinius modelius. Elovich modelis taip pat buvo tinkamas *Green* dažiklio adsorbcijai apibūdinti kaip ir panašios cheminės prigimties metalo kompleksinio dažiklio adsorbcijai pušies pjuvenomis [183]. Elovich modelio tinkamumas dažiklio *Green* adsorbcijai GVR atliekomis aprašyti rodo, kad vyksta heterogeninis procesas, kurio eigai didelės įtakos turi adsorbato difuzija [184]. Pseudo-pirmojo ir pseudo-antrojo laipsnių kinetiniai modeliai buvo mažiau tinkami (24 pav., 11 lentelė).



24 pav. Eksperimentiniai dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis kinetikos duomenys bei jų modeliavimas. *Sąlygos:* $C_0(\text{Green}) = 345 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, adsorbento masės koncentracija 5 g L^{-1} .

3.3.4.1. Dažiklio *Green* koncentracijos įtaka adsorbcijos greičiui

Pradinės chromo kompleksinio dažiklio *Green* koncentracijos įtaka adsorbato sulaikymo GVR atliekomis greičiui matyti iš duomenų pateiktų 25-ame paveiksle.



25 pav. Pradinės dažiklio *Green* koncentracijos įtaka adsorbcijos greičiui bei adsorbcinei gebai. *Sąlygos: pH = 2, T = 20 °C, adsorbento masės koncentracija 5 g L⁻¹.* Taškais pažymėti eksperimentiniai duomenys, kreivės gautos taikant hiperbolinio tangento ir difuzijos-chemosorbcijos modelius.

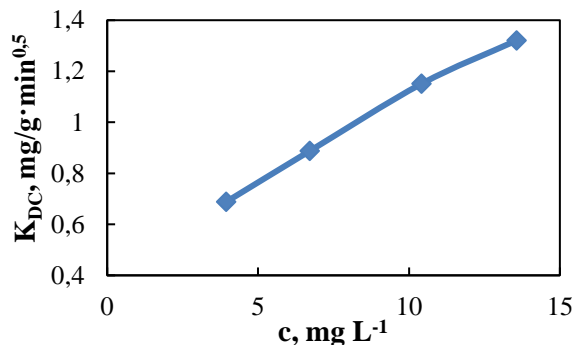
Akivaizdu, kad pradinis adsorbcijos greitis, kuris gali būti nustatytas iš kinetinių kreivių nuolydžio, o taip pat ir adsorbcinė geba q didėja didėjant pradinei dažiklio *Green* koncentracijai. Padidinus dažiklio koncentraciją nuo 168 iki 635 mg L⁻¹, per pirmąsias 3 minutes adsorbuoto *Green* dažiklio kiekis padidėja nuo 21 mg g⁻¹ iki 62 mg g⁻¹. Adsorbcinė geba taip pat didėja didinant sąlyčio laiką. Vis tiksliai ir pagal spalvos, ir pagal chromo koncentracijos tirpale pokytį, beveik 70 % dažiklio pašalinama jau per pirmąsias 10 min (kai pradinė dažiklio koncentracija 345 mg L⁻¹), o po 60 min pašalinimo laipsnis padidėja iki maždaug 86 %. Kai dažiklio pradinė koncentracija didesnė (495 mg L⁻¹), sąveikos pradžioje per 10 min pašalinama apie 68 % dažiklio, o praėjus 60 min, dažiklio pašalinimo laipsnis pagal tirpalo spalvos intensyvumą – 85 %. GVR atliekų suspensijos vandeniniuose rūgštiniuose tirpaluose stabilumas išlieka dėl teigiamai įkrauto atliekų dalelių paviršiaus ir leidžia greitai pasiekti dažiklio *Green* adsorbcijos pusiausvyrą [74]. Padidinus pradinę dažiklio koncentraciją iki 645 mg L⁻¹, per 10 min pavyksta pašalinti iki 64 % dažiklio, tačiau per 60 min pasiekiamas beveik toks pat pašalinimo laipsnis (83 %), kaip ir esant mažesnėms dažiklio koncentracijoms. Net ir tuo atveju, kai dažiklio *Green* koncentracija didelė (495 – 635 mg L⁻¹), dažiklio *Green* spalva šalinama greitai (25 pav.). Tai galima paaiškinti dažiklio *Green* molekulių agregacija skystoje ir kietoje fazėse [185, 186]. Rūgštinėje aplinkoje vyksta dažiklio anijonų protonizacija, dėl kurios šios dalelės praranda krūvį ir savaime agreguojasi [187].

Dažiklio *Green* adsorbcijos greičio konstantos ir adsorbcijos pusėjimo trukmės ($t_{1/2} = \ln 2 / k_1$) buvo apskaičiuotos remiantis modifikuota Lagergren'o lygtimi (11 lentelė). Pusėjimo trukmės, gautos pagal tirpalo spalvos intensyvumo ir chromo kiekio tirpale pokyčius, yra panašios ir svyruoja nuo 2,8 iki 7,4 min (11 ir 12 lentelės). Adsorbcijos pusėjimo trukmė didėja didėjant dažiklio *Green* pradinėi koncentracijai.

11 lentelė. Dažiklio *Green* adsorbcijos kinetinių parametų priklausomybė nuo jo pradinės koncentracijos.

Parametrai	Dažiklio <i>Green</i> koncentracija, mg L ⁻¹			
	168	345	495	635
Pseudo-pirmojo laipsnio modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	29,18	59,02	84,82	102,4
k_1 (min ⁻¹)	0,380	0,297	0,258	0,233
R^2	0,9660	0,9214	0,9267	0,9252
SE	2,178	6,075	8,462	10,381
Pseudo-antrąjo laipsnio modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	31,31	62,93	90,76	110,0
k_2 (mg ⁻¹ ·g·min ⁻¹)	0,020	0,007	0,004	0,003
R^2	0,9901	0,9690	0,9745	0,9754
SE	1,176	3,819	4,996	5,956
Elovich modelis				
A (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	613,0	871,2	655,0	502,4
B (g·mg ⁻¹)	0,291	0,150	0,096	0,075
R^2	0,9994	0,9990	0,9993	0,9994
SE	0,272	0,693	0,846	0,957
Hiperbolinio tangento modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	38,86	76,41	110,7	135,9
t_{eHT} (min)	110	132	167	191
n_{HT}	0,164	0,180	0,202	0,229
R^2	0,9928	0,9941	0,9996	0,9992
SE	0,999	0,999	0,997	1,000
Modifikuotas Lagergren modelis				
Q_{max} (mg·g ⁻¹)	33,61	68,93	98,76	127,00
k_1 (min ⁻¹)	0,248	0,184	0,163	0,119
$t_{1/2}$ (min)	2,8	3,8	4,2	7,4
R^2	0,9517	0,7835	0,8005	0,6781
SE	3,759	9,432	13,065	20,148
Difuzijos – chemisorbcijos modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	36,51	73,15	107,1	131,8
K_{DC} (mg (g·min ^{0.5}) ⁻¹)	28,97	46,21	59,24	64,30
K_i (mg/g·t)	22,99	29,19	32,77	31,36
R^2	0,9979	0,9931	0,9961	0,9975
SE	0,539	1,803	1,949	1,901

Naudojant difuzijos-chemosorbcijos kinetinį modelį buvo apskaičiuotos dažiklio *Green* pašalinimo greičio konstantos K_{DC} . Nustatyta, kad greičio konstantos didėja, didėjant pradinei dažiklio *Green* koncentracijai. Tiesinė K_{DC} priklausomybė nuo chromo(III) kiekio pradiniame dažiklio *Green* tirpale pateikta 26-ame paveiksle.



26 pav. Difuzijos-chemosorbcijos greičio konstantos (K_{DC}) priklausomybė nuo chromo(III) kiekio pradiniame dažiklio *Green* tirpale.

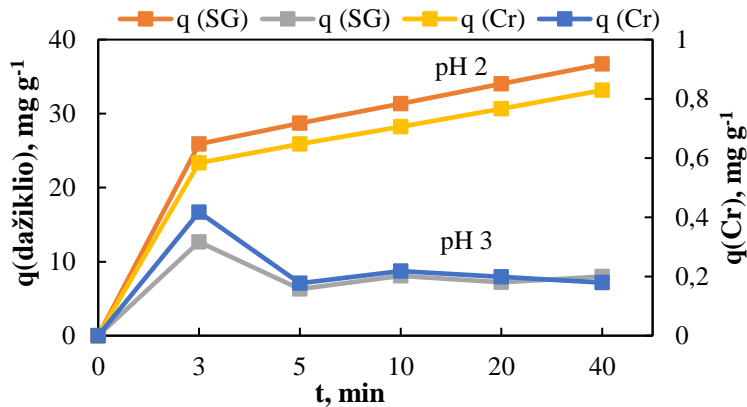
Tokių ryši tarp pradinės adsorbato koncentracijos ir greičio konstantos K_{DC} dydžio pastebėjo mokslininkai Sutherland ir Venkobachar (2010 m.) [100] tirdami Cu(II) adsorbciją biosorbentu. Apskaičiavus pradinius dažiklio difuzijos-chemosorbcijos greičius K_i , pastebėta, kad jie didesni, kai dažiklio tirpalo koncentracijos didesnės (11 lentelė). Tai gali būti paaiškinama didesniu dažiklio koncentracijos gradientu tirpale. Remiantis hiperbolinio tangento modeliu [97] galima apskaičiuoti laiką, reikalingą adsorbcijos pusiausvyrai pasiekti. Nustatyta, kad priklausomai nuo pradinės dažiklio *Green* koncentracijos adsorbcijos pusiausvyra pasiekama po 110 – 190 min.

12 lentelė. Chromo adsorbcijos kinetinių parametru priklausomybė nuo jo pradinės koncentracijos.

Parametrai	Chromo koncentracija, mg L ⁻¹			
	3,94	6,71	10,42	13,57
Pseudo-pirmojo laipsnio modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	0,696	1,144	1,791	2,338
k_1 (min ⁻¹)	0,374	0,293	0,235	0,204
R ²	0,9701	0,9234	0,9368	0,9322
SE	0,049	0,116	0,166	0,227
Pseudo-antrojo laipsnio modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	0,746	1,220	1,920	2,518
k_2 (mg ⁻¹ ·g·min ⁻¹)	0,835	0,364	0,179	0,116
R ²	0,9922	0,9706	0,9810	0,9797
SE	0,025	0,072	0,091	0,124
Elovich modelis				
A (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	14,285	16,09	9,689	7,234
B (g·mg ⁻¹)	12,203	7,678	4,372	3,100
R ²	0,9993	0,9992	0,9980	0,9974
SE	0,007	0,012	0,030	0,045
Hiperbolinio tangento modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	0,956	1,464	2,217	2,858
t_{eHT} (min)	129	104	108	107
n_{HT}	0,196	0,229	0,250	0,277
R ²	0,9992	0,9990	0,9982	0,9981
SE	0,0089	0,9952	0,9964	0,9996
Modifikuotas Lagergren modelis				
Q_{max} (mg·g ⁻¹)	0,788	1,343	2,084	2,713
k_1 (min ⁻¹)	0,259	0,179	0,151	0,132
$t_{1/2}$ (min)	2,7	3,9	4,6	5,2
R ²	0,9024	0,7768	0,8138	0,8221
SE	0,080	0,186	0,267	0,344
Difuzijos – chemisorbcijos modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	0,870	1,419	2,286	3,066
K_{DC} (mg(g·min ^{0,5}) ⁻¹)	0,688	0,888	1,151	1,321
R ²	0,9985	0,9940	0,9980	0,9981
SE	0,011	0,033	0,029	0,038

3.3.4.2. pH įtaka dažiklio *Green* adsorbcijai

Ekspimentiniais tyrimais nustatyta, kad adsorbcijos efektyvumas priklauso nuo dažiklio *Green* tirpalo pH. Pradinės tirpalo pH vertės įtaka buvo tirama naudojant skirtingų pH verčių (nuo 1,5 iki 4,0) 150 mg L⁻¹ koncentracijos dažiklio *Green* tirpalus. Padidinus pradinio tirpalo pH nuo 2,0 iki 3,0 dažiklio *Green* sorbcija, nustatyta praėjus 20 min nuo sąveikos pradžios, žymiai sumažėja: nuo 34 mg g⁻¹ iki 7 mg g⁻¹, tiriant tirpalo spalvos pokytį, ir atitinkamai nuo 0,77 iki 0,20 mg g⁻¹ pagal chromo koncentraciją kietoje fazėje (27 pav.).



27 pav. Dažiklio *Green* ir chromo sugerties GVR atliekomis priklausomybė nuo pradinio tirpalo pH. *Sąlygos:* $C_0(\text{Green}) = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, *adsorbento masės koncentracija* 4 g L^{-1} .

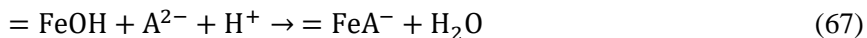
Tirpalo pH įtaka susijusi su skirtingu GVR atliekų paviršiaus protonizacijos laipsniu keičiantis tirpalo pH. GVR atliekų paviršiaus protonizacijos procesą galima pavaizduoti (65) lygtimi [188, 189, 190]:

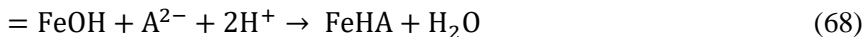


Panašiai buvo apibūdinta getito paviršiaus hidrolizės reakcija [191]:

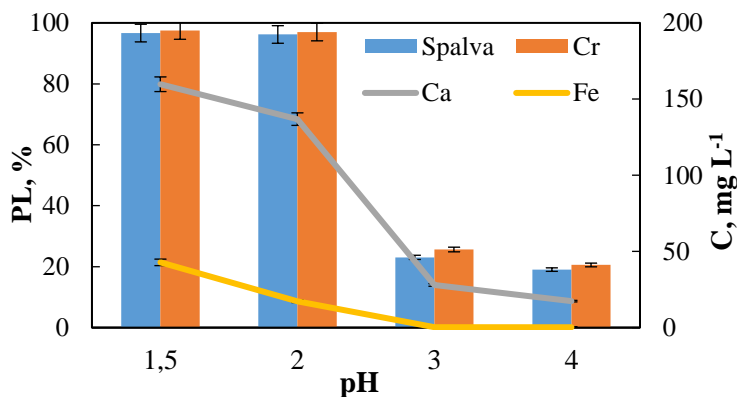


GVR atliekų paviršius adsorbuoja H⁺ jonus ir taip įgauna teigiamą krūvį. Teigiamai įkrautas sorbento paviršius gali efektyviai pritraukti neigiamą krūvį turinčius dažiklio *Green* anijonus:



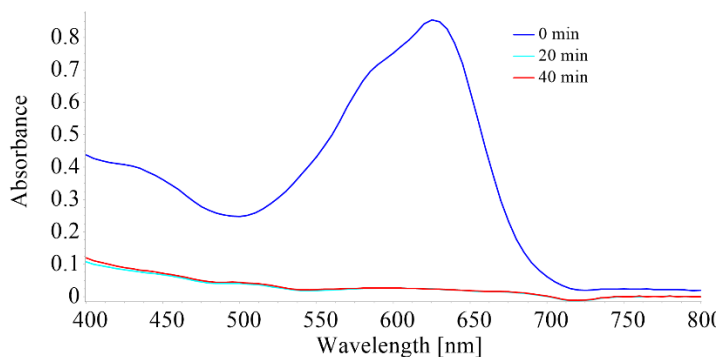


Tai, kad GVR atliekų paviršiuje esančios -OH grupės sąveikauja su dažiklio molekulėmis, patvirtina duomenys gauti ištyrus dažikliu prisotintą adsorbentą FTIR ir XPS metodais. Galima daryti išvadą, kad elektrostatinė sąveika yra pagrindinis dažiklio *Green* pašalinimo mechanizmas. Kuo teigiamo paviršiaus krūvio tankis didesnis, tuo elektrostatinė sąveika stipresnė. Sumažėjus H^+ jonų koncentracijai dažiklio *Green* tirpale, sumažės ir teigiamo krūvio tankis GVR atliekų paviršiuje, taigi ir atliekų sorbcinė geba. Nustatėme, kad dažiklio *Green* šalinimo metu pH tik nežymiai pakinta stipriai rūgščiuose tirpaluose, tuo tarpu naudojant pradinis tirpalus, kurių pH 3 ar pH 4, adsorbcijos metu pastebimas reikšmingas pH pokytis. Tirpalo pH padidėjimas nėra palankus dažiklio *Green* molekulių sugerčiai. Tai suprantama, nes GVR atliekų dalelių paviršiaus dzeta potencialas išmatuotas dažiklio *Green* tirpale, kurio pH 5,6, buvo neigiamas ($-17,7 \pm 0,5$ mV). Kai pradinio tirpalo pH 3, sąveikos su adsorbentu metu dalis rūgšties neutralizuojama, dzeta potencialas tampa labiau neigiamas, todėl dažiklio, o tuo pačiu ir chromo adsorbcinė geba praėjus 3 min nuo proceso pradžios ima mažėti (27 pav.). Priešingai, kai pradinis pH 2, bėgant laikui terpės rūgštingumas išlieka beveik nepakitęs, adsorbuojasi vis daugiau dažiklio molekulių, taigi ir chromo (27 pav.). Kaip matome 28 ir 29 pav., dažiklio *Green* spalvos pašalinimo laipsnis iš tirpalo po 20 min trunkančio sąlyčio su GVR atliekomis pasiekė beveik 90 %, kai pradinio tirpalo pH svyruoja nuo 1,5 iki 2,0.



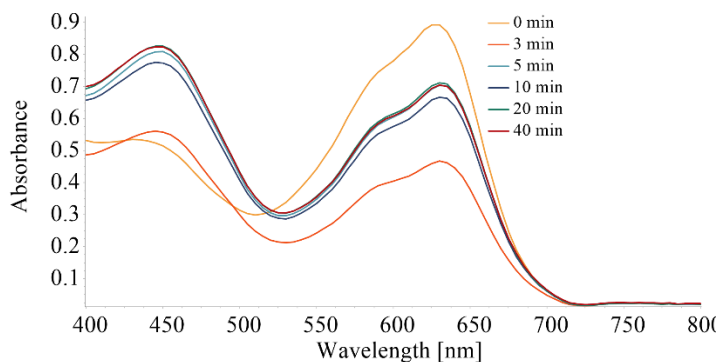
28 pav. Pradinio tirpalo pH įtaka dažiklio *Green* pašalinimo efektyvumui ir kalcio bei geležies išplovimui iš GVR atliekų. *Sąlygos:* C_0 (*Green*) = 150 mg L⁻¹, $T = 20$ °C, adsorbento masės koncentracija 4 g L⁻¹. *Sąveikos laikas* 20 min.

Kai pradinio tirpalo pH 3 ar pH 4, dažiklio pašalinimo efektyvumas per tą patį laiką (20 min.) sumažėja atitinkamai iki 23 ir 19 % (28 ir 30 pav.).



29 pav. Dažiklio *Green* tirpalo UV-regimosios šviesos absorbcijos spektrai prieš adsorbciją ir jos metu. *Sąlygos:* $C_0(\text{Green}) = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 1,5$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, *adsorbento masės koncentracija* 4 g L^{-1} .

Dažiklio *Green* adsorbcijos iš stipriai rūgštinių tirpalų procesas yra greitas, spalvos ir chromo pašalinimo pusėjimo laikas, apskaičiuotas pagal modifikuotą Lagergren modelį neviršija 3 min. Dažiklio difuzijos-chemosorbcijos greičio konstantos yra maždaug tris kartus didesnės tuo atveju, kai pradinio tirpalo pH 1,5 ar pH 2,0 lyginant su konstantomis būdingomis šalinant iš tirpalų, kurių pH 3,0 ar pH 4,0 (13 lentelė).



30 pav. Dažiklio *Green* tirpalo UV-regimosios absorbcijos spektrai prieš adsorbciją ir adsorbcijos metu. *Sąlygos:* $C_0(\text{Green}) = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 3,0$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, *adsorbento masės koncentracija* 4 g L^{-1} .

13 lentelė. Dažiklio *Green* adsorbcijos kinetinių parametų priklausomybė nuo tirpalo pH.

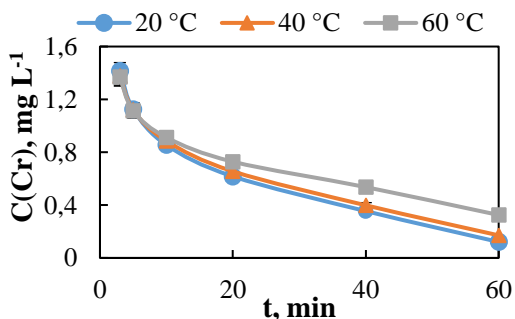
Parametrai	pH			
	1,5	2,0	3,0	4,0
Pseudo-pirmojo laipsnio modelis				
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	34,31	34,12	8,442	5,510
k_1 (min^{-1})	0,428	0,424	5,701	5,701
R ²	0,9823	0,9825	0,7097	0,9274
SE	1,995	1,972	2,464	0,704
Pseudo-antrojo laipsnio modelis				
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	36,99	36,81	10,53	6,000
k_2 ($mg^{-1} \cdot g \cdot min^{-1}$)	0,020	0,020	0,047	0,251
R ²	0,9966	0,9967	0,7928	0,9502
SE	0,874	0,859	2,082	0,583
Elovich modelis				
A ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	918,11	847,93	25,829	8814,1
B ($g \cdot mg^{-1}$)	0,246	0,245	0,604	2,218
R ²	0,9998	0,9997	0,8465	0,9596
SE	0,218	0,264	1,792	0,525
Hiperbolinio tangento modelis				
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	42,58	42,03	6,541	5,650
t_{eHT} (min)	38,6	36,5	1,6	8,5
n_{HT}	0,230	0,235	1,396	3,134
R ²	0,9999	0,9998	0,7097	0,9417
SE	0,999	0,045	0,269	0,352
Modifikuotas Lagergren modelis				
Q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$)	38,55	38,48	30,87	29,89
k_1 (min^{-1})	0,301	0,311	0,017	0,009
$t_{1/2}$ (min)	2,3	2,2	41,5	76,5
R ²	0,9346	0,9310	0,2091	0,9388
SE	3,836	3,918	4,080	4,266
Difuzijos – chemisorbcijos modelis				
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	43,1599	43,0321	7,79341	6,60475
K_{DC} ($mg(g \cdot min^{0,5})^{-1}$)	38,2204	37,5471	13,6081	11,0698
R ²	0,99976	0,99972	0,94908	0,95576
SE	0,23061	0,24774	0,70338	0,54930

Taip pat buvo atlikti eksperimentiniai tyrimai nustatyti kalcio ir geležies kiekiui, kuris iš GVR atliekų patenka į tirpalą rūgštinėje terpėje. Tirpalai po dažiklio *Green* sąveikos su GVR atliekomis buvo tiriami ICP-OES metodu. Analizės rezultatai parodė, kad geležies(III) išsiskyrimas padidėja nuo 0,30 iki 43 mg L⁻¹, kai pradinė tirpalo pH vertė sumažinama nuo pH 4,0 iki pH 1,5

(28 pav.). Geležies(III) jonų kaip koagulianto veikimas rūgštinėje terpėje yra palankus dažiklio spalvos pašalinimui. Galimas poveikio mechanizmas yra neigiamo anijoninio dažiklio krūvio neutralizavimas Fe^{3+} jonais ar jų hidrolizės produktais [181, 188]. Taip pat kontakto metu iš kietos fazės į dažiklio tirpalą pereina dalis Ca^{2+} katijonų (28 pav.). Tai gali turėti teigiamos įtakos sorbcijos procesui. Teigiami Ca^{2+} jonai gali jungtis su dažiklio sulfonato grupėmis ($-\text{SO}_3^-$), taip sudarydami „tiltelius“ tarp neigiamai įkrautų GVR atliekų paviršiaus vietų ir dažiklio *Green* [192]. Galimas ir kitas teigiamo kalcio jonų poveikio dažiklio šalinimui paaiškinimas: šie katijonai gali sukelti dažiklio dalelių agregaciją. Pastebėta, kad dažiklio „Blue81“ pašalinimo laipsnis aktyvintųjų anglių milteliais padengus juos kalcio druska, padidėjo [193].

3.3.4.3. Temperatūros įtaka dažiklio *Green* adsorbicijai

Keičiant temperatūrą keičiasi adsorbento sorbcinė geba ir adsorbato kinetinės savybės. Temperatūra turi įtakos dažiklio *Green* tirpalo klampai ir jo dalelių difuzijos greičiui per ribinį sluoksnį į GVR atliekų makroporas ir mezoporas. Kita vertus, didėjant temperatūrai silpnėja elektrostatinės traukos jėgos tarp GVR atliekų ir dažiklio *Green* molekulių. Padidėjusi temperatūra gali pakeisti desorbcijos greitį, nes padidėja dažiklio molekulių mobilumas. Kylant temperatūrai mažėja dažiklio molekulių agregacijos laipsnis [194]. Dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis tyrimai buvo atlikti trijose skirtingose temperatūrose (20, 40 ir 60 °C). 31-ame paveiksle pateiktas chromo koncentracijos kitimas *Green* tirpale bėgant laikui. Tokia pati tendencija buvo stebima matuojant UV-regimosios šviesos absorbciją dažiklio *Green* tirpaluose.



31 pav. Chromo koncentracijos dažiklio *Green* tirpale kitimas vykstant dažiklio adsorbicijai skirtingose temperatūrose. *Sąlygos: pradinė chromo koncentracija 3,94 mg L⁻¹; pH 2, adsorbento masės koncentracija 5 g L⁻¹.*

Eksperimentinių tyrimų rezultatai rodo, kad didėjant temperatūrai dažiklis *Green* pašalinamas blogiau, t. y. dažiklio *Green* adsorbicija GVR atliekomis yra egzoterminio pobūdžio. Pašalinimo greitis buvo didžiausias proceso pradžioje nepriklausomai nuo temperatūros, o praėjus 10 minučių nuo proceso pradžios buvo galima pastebėti temperatūros įtaką šalinimo efektyvumui (31 pav.).

14 lentelė. Dažiklio *Green* adsorbicijos GVR atliekomis kinetinių parametru priklausomybė nuo adsorbicinės sistemos temperatūros.

Parametrai	Temperatūra		
	20 °C	40 °C	60 °C
Pseudo-pirmojo laipsnio modelis			
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	29,18	29,21	29,02
k_1 (min^{-1})	0,380	0,381	0,380
R^2	0,9660	0,9669	0,9679
SE	2,178	2,151	2,104
Pseudo-antrojo laipsnio modelis			
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	31,31	31,33	31,11
k_2 ($mg^{-1} \cdot g \cdot min^{-1}$)	0,020	0,020	0,020
R^2	0,9901	0,9906	0,9911
SE	1,176	1,149	1,110
Elovich modelis			
A ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	612,90	636,60	635,52
B ($g \cdot mg^{-1}$)	0,2913	0,2925	0,2948
R^2	0,9995	0,9995	0,9995
SE	0,2722	0,2727	0,2764
Hiperbolinio tangento modelis			
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	46,86	46,07	45,07
t_{eHT} (min)	560	476	414
n_{HT}	0,170	0,171	0,172
R^2	0,9995	0,9994	0,9994
SE	0,306	0,315	0,327
Modifikuotas Lagergren modelis			
Q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$)	29,69	33,63	33,55
k_1 (min^{-1})	0,360	0,249	0,245
$t_{1/2}$ (min)	1,9	2,8	2,8
R^2	0,9757	0,8800	0,9802
SE	0,195	4,098	4,154
Difuzijos – chemosorbicijos modelis			
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	36,52	33,17	36,23
K_{DC} ($mg(g \cdot min^{0,5})^{-1}$)	28,97	20,82	29,01
R^2	0,9979	0,9755	0,9982
SE	0,539	4,413	0,495

Dažiklio *Green* ir chromo adsorbcijos GVR atliekomis kinetiniai parametrai, apibūdinantys temperatūros įtaką, pateikti 14-oje ir 15-oje lentelėse.

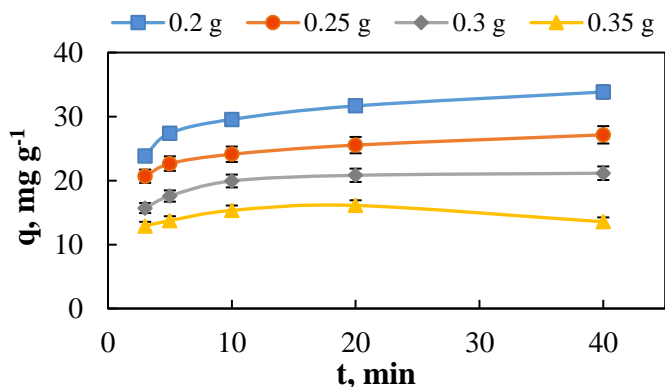
15 lentelė. Chromo adsorbcijos GVR atliekomis kinetinių parametru priklausomybė nuo adsorbcinės sistemos temperatūros.

Parametrai	Temperatūra		
	20 °C	40 °C	60 °C
Pseudo-pirmojo laipsnio modelis			
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	0,696	0,692	0,665
k_1 (min^{-1})	0,374	0,388	0,427
R^2	0,9701	0,9692	0,9789
SE	0,049	0,049	0,039
Pseudo-antrojo laipsnio modelis			
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	0,746	0,741	0,706
k_2 ($mg^{-1} \cdot g \cdot min^{-1}$)	0,835	0,889	1,107
R^2	0,9922	0,9919	0,9953
SE	0,012	0,025	0,019
Elovich modelis			
A ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	14,286	18,728	53,104
B ($g \cdot mg^{-1}$)	12,203	12,695	15,021
R^2	0,9993	0,9998	0,9992
SE	0,0074	0,0042	0,0077
Hiperbolinio tangento modelis			
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	0,966	1,028	0,828
t_{eHT} (min)	142,6	275,3	48,5
n_{HT}	0,193	0,174	0,194
R^2	0,9992	0,9997	0,9993
SE	0,009	0,005	0,008
Modifikuotas Lagergren modelis			
Q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$)	0,788	0,788	0,782
k_1 (min^{-1})	0,259	0,262	0,260
$t_{1/2}$ (min)	2,7	2,6	2,7
R^2	0,9030	0,8946	0,8545
SE	0,032	0,091	0,102
Difuzijos – chemisorbcijos modelis			
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	0,870	0,858	0,798
K_{DC} ($mg(g \cdot min^{0.5})^{-1}$)	0,688	0,716	0,808
R^2	0,9985	0,9987	0,9991
SE	0,011	0,010	0,008

3.3.4.4. Adsorbento kiekio įtaka dažiklio *Green* adsorbcijai

Norint išsiaiškinti sąlygas, kuriomis būtų galima pasiekti didžiausią teršalų pašalinimo efektyvumą, būtina nustatyti optimalų adsorbento kiekį. GVR atliekų kiekio įtaka dažiklio *Green* pašalinimui buvo tiriama nereguliuojant tirpalo pH adsorbcijos metu, siekiant nustatyti optimalų H^+ jonų koncentracijos ir adsorbento masės adsorbcinėje sistemoje santykį.

GVR atliekos veikia kaip Brønsted bazė, tad norint naudoti didesnius šio adsorbento kiekius ir išlaikyti optimalią tirpalo pH vertę reikia naudoti ir didesnę rūgšties kiekį. Didinant GVR atliekų kiekį, tačiau tirpalo rūgštinimui naudojant tą patį rūgšties kiekį, dažiklio *Green* adsorbcinė geba ($mg\ g^{-1}$) sumažėja (32 pav.) ne tik dėl dažiklio molekulių pasiskirstymo didesnėje adsorbento masėje, bet ir dėl padidėjusio tirpalo pH bei teigiamo krūvio tankio sumažėjimo GVR atliekų paviršiuje. Nustatyta, kad didžiausiam pašalinimo efektyvumui pasiekti optimalus H^+ jonų kiekio ir adsorbento masės santykis yra $2,5\ mmol\ g^{-1}$.



32 pav. GVR atliekų masės įtaka dažiklio *Green* adsorbcinei gebai. *Sąlygos:* pradinė dažiklio koncentracija $150\ mg\ L^{-1}$, tirpalo tūris $50\ ml$, $pH_0 = 2$, $T = 20\ ^\circ C$.

GVR atliekų kiekio įtaka dažiklio *Green* pašalinimo efektyvumui susijusi su dažiklio tirpalo pH įtaka (32 pav.). Kuo didesnė GVR atliekų koncentracija tirpale, tuo didesnis dažiklio tirpalo pH pokytis stebimas adsorbcijos metu. Didžiausias dažiklio *Green* pašalinimo laipsnis pasiekiamas, kai adsorbento masės koncentracija tirpale $4-5\ g\ L^{-1}$. Kai pradinė tirpalo pH vertė $pH_0 = 2$ ir adsorbento kiekis $0,2\ g$, dažiklio *Green* pašalinimo laipsnis po $10\ min$ lygus 78% ir apie 90% - praėjus $40\ min$. Padidinus adsorbento masę iki $0,35\ g$, dažiklio pašalinimo efektyvumas sumažėja iki 73% po $10\ min$ ir net iki 64%

po 40 min. sąveikos. Taip nutinka dėl pH pokyčio nuo pradinės vertės pH₀ 2 iki pH 4,6 po 10 min sąveikos ir iki pH 5,5 po 40 min. Pusiausviroji sorbcinė geba gali būti apskaičiuota remiantis difuzijos-chemosorbcijos kinetiniu modeliu ir yra lygi 39,6 mg g⁻¹, kai GVR atliekų masės koncentracija yra 4 g L⁻¹ ir tik 15,8 mg g⁻¹, kai ji padidinama iki 7 g L⁻¹ (16 lentelė). Dažiklio *Green* spalvos ir chromo pašalinimo GVR atliekomis kinetiniai parametrai, atspindintys adsorbento kiekio įtaką, pateikiami 16-oje ir 17-oje lentelėse.

16 lentelė. Dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis kinetinių parametru priklausomybė nuo adsorbento kiekio.

Parametrai	GVR atliekų masė, g			
	0,2000	0,2500	0,3000	0,3500
Pseudo-pirmojo laipsnio modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	31,83	25,52	20,64	14,90
k_1 (min ⁻¹)	0,429	0,511	0,439	0,632
R^2	0,9547	0,9896	0,9956	0,9786
SE	0,078	1,145	0,596	0,976
Pseudo-antrojo laipsnio modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	34,22	27,09	21,99	15,28
k_2 (mg ⁻¹ ·g·min ⁻¹)	0,022	0,038	0,038	0,133
R^2	0,9944	0,9983	0,9995	0,9750
SE	0,219	0,468	0,198	1,056
Elovich modelis				
A (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	1057	5625	1598	1.16E+8
B (g·mg ⁻¹)	0,274	0,421	0,471	1,490
R^2	0,9986	0,9993	0,9933	0,9662
SE	0,002	0,293	0,736	1,228
Hiperbolinio tangento modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	35,10	29,18	21,22	14,97
t_{eHT} (min)	15,78	15,15	10,65	6,461
n_{HT}	0,314	0,228	0,481	0,631
R^2	0,9944	0,9996	0,9999	0,9793
SE	0,219	0,252	0,119	1,109
Modifikuotas Lagergren modelis				
Q_{max} (mg·g ⁻¹)	37,83	30,50	25,65	24,01
k_1 (min ⁻¹)	0,258	0,290	0,233	0,135
$t_{1/2}$ (min)	2,7	2,4	3,0	5,1
R^2	0,8801	0,8676	0,8157	0,5809
SE	4,812	3,657	3,454	6,005
Difuzijos – chemosorbcijos modelis				
q_e (mg·g ⁻¹)	39,59	30,30	24,88	15,84
K_{DC} (mg(g·min ^{0,5}) ⁻¹)	36,69	38,24	26,64	50,84
R^2	0,9989	0,9997	0,9967	0,9709
SE	0,455	0,206	0,519	1,139

Difuzijos-chemosorbcijos modelio tinkamumas adsorbicinei dažiklio *Green* – GVR atliekų sistemai apibūdinti rodo, kad spalvos ir chromo pašalinimo greitį lemia tiek adsorbato difuzija per skysčio plėvelę ir adsorbento porose, tiek jo sąveika su adsorbentu aktyviuose adsorbciniuose centruose. Eksperimentinių duomenų analizei taikyti teoriniai modeliai leido nustatyti pradinės dažiklio koncentracijos, pH, temperatūros ir adsorbento masės poveikį dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis kinetiniams parametrams.

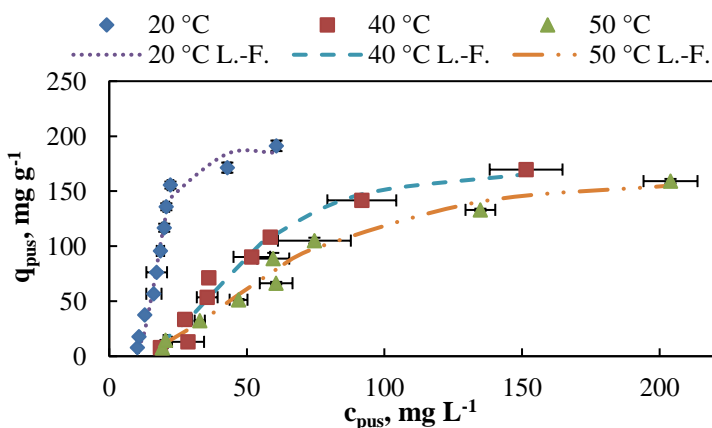
17 lentelė. Chromo adsorbcijos iš dažiklio tirpalo GVR atliekomis kinetinių parametru priklausomybė nuo adsorbento kiekio.

Parametrai	GVR atliekų masė, g			
	0,2000	0,2500	0,3000	0,3500
Pseudo-pirmojo laipsnio modelis				
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	0,72871	0,58680	0,51351	0,33708
k_1 (min^{-1})	0,37640	0,48591	0,44654	0,73042
R^2	0,98317	0,98859	0,98594	0,98729
SE	0,04108	0,02753	0,02665	0,01709
Pseudo-antrojo laipsnio modelis				
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	0,792	0,625	0,551	0,340
k_2 ($mg^{-1} \cdot g \cdot min^{-1}$)	0,771	1,490	1,461	11,187
R^2	0,9974	0,9981	0,9978	0,9785
SE	0,016	0,011	0,011	0,022
Elovich modelis				
A ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	7,985	66,35	22,79	42,04
B ($g \cdot mg^{-1}$)	10,270	17,085	17,543	28,806
R^2	0,9990	0,9992	0,9995	0,9286
SE	0,010	0,007	0,005	0,041
Hiperbolinio tangento modelis				
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	0,843	0,674	0,598	0,336
t_{eHT} (min)	25,9	17,2	21,9	8,7
n_{HT}	0,302	0,239	0,251	3,476
R^2	0,9997	0,9995	0,9998	0,9903
SE	0,002	0,006	0,004	0,017
Modifikuotas Lagergren modelis				
Q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$)	0,830	0,674	0,564	0,563
k_1 ($l \cdot min^{-1}$)	0,260	0,316	0,335	0,145
$t_{1/2}$ (min)	2,67	2,20	2,07	4,78
R^2	0,9259	0,9175	0,9544	0,5570
SE	0,077	0,066	0,043	0,144
Difuzijos – chemosorbcijos modelis				
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	0,950	0,707	0,634	0,367
K_{DC} ($mg(g \cdot min^{0,5})^{-1}$)	0,690	0,808	0,619	1,481
R^2	0,9997	0,9996	0,9998	0,9617
SE	0,005	0,005	0,003	0,031

Stebint adsorbcinės sistemos cheminę elgseną chromo kompleksinio dažiklio šalinimo metu, galima daryti išvadą, kad natūraliai susidarancio adsorbento (GVR atliekų) fizikinė būseną ir cheminę sudėtį apibrėžia optimalias proceso sąlygas. Pradinė dažiklio tirpalo pH vertė turi būti reguliuojama atsižvelgiant į numatytą adsorbento kiekį, kad ji išliktų optimali ir pastovi visą proceso vyksmo laiką. Svarbu paminėti, kad dažiklio pašalinimo GVR atliekomis procesas yra ekonomiškai, nes didžiausias adsorbcijos greitis pasiekiamas kambario temperatūroje, be to, prieš naudojimą adsorbento nereikia papildomai apdoroti. Tiriamos atliekos gerai išvalo ir didelės koncentracijos dažiklio tirpalus.

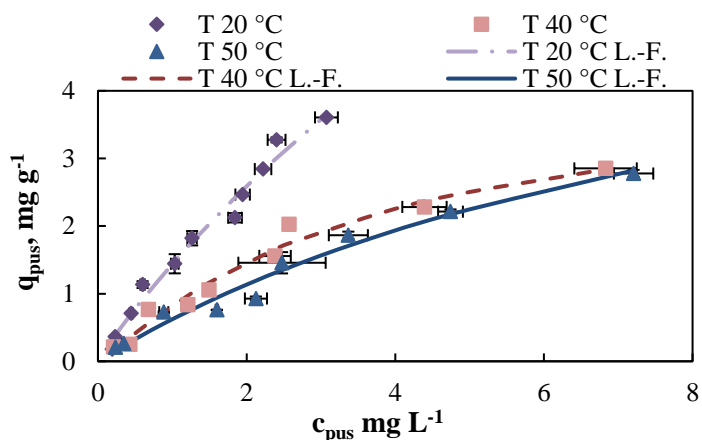
3.3.4.5. Dažiklio *Green* adsorbcijos pusiausvyra

Adsorbcijos izotermės apibūdina sąveiką tarp dažiklio *Green* molekulių ir GVR atliekų dalelių pusiausvyros sąlygomis (33 pav.) ir yra svarbios optimizuojant adsorbento panaudojimą [105, 195]. Eksperimentiniai taškai (33 pav.) parodo adsorbcinę gebą q_{pus} ir dažiklio *Green* koncentraciją skystoje fazėje pusiausvyros sąlygomis c_{pus} esant pastoviai pH 2 vertei 20, 40 arba 50 °C temperatūroje. Izotermių modelių taikymas padeda tiksliai numatyti adsorbento efektyvumą priklausomybę nuo pradinės adsorbato koncentracijos, tirpalo tūrio, adsorbento masės ir temperatūros pusiausvyros sąlygomis [98].



33 pav. Dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis eksperimentinės adsorbcijos izotermės (simboliai) ir pritaikytas Langmuir-Freundlich modelis (kreivės) esant skirtingoms temperatūroms. *Sąlygos: pH 2, adsorbento masės koncentracija 5 g L⁻¹, kontakto laikas 8 h.*

Netiesiniu būdu apskaičiuoti izotermių modelių parametrai pateikti 18-oje lentelėje. Jie suteikia informacijos apie dažiklio *Green* molekulių giminingumą GVR atliekoms kaip adsorbentui. 33-iame paveiksle pateikti eksperimentiniai taškai, kai dažiklio pradinė koncentracija yra nuo 50 iki 1000 mg L⁻¹ ir pagal Langmuir-Freundlich modelį eksperimentiniams taškams pritaikytos pusiausvirosios adsorbcijos izotermių kreivės. Didžiausi koreliacijos koeficientai (R^2), mažiausios Chi-kvadrato (χ^2) ir standartinių paklaidų (SE) vertės rodo, kad būtent Langmuir-Freundlich izotermės modelis iš septynių taikytų labiausiai tinkamas dažiklio *Green* adsorbcijos eksperimentinių duomenų pateikimui. Šio modelio tinkamumas rodo GVR atliekų paviršiuje esančių adsorbcijos centrų heterogeninį pobūdį. Heterogeniškumas gali būti susijęs su GVR atliekų struktūrinėmis ir/arba energetinėmis savybėmis [196]. Pagal Langmuir-Freundlich modelį, didžiausias pašalintas dažiklio kiekis nusistovėjus pusiausvyrai sumažėja nuo 185 iki 167 mg g⁻¹ temperatūrą padidinus nuo 293 iki 323 K. Analogiškai sumažėja ir didžiausia adsorbcinė geba chromo atžvilgiu: nuo 5,5 iki 4,1 mg g⁻¹ temperatūrą padidinus nuo 293 iki 323 K (34 pav.). Chromo pusiausvirajai adsorbcijai apibūdinti naudotų izotermių modelių parametrai pateikti 19-oje lentelėje.



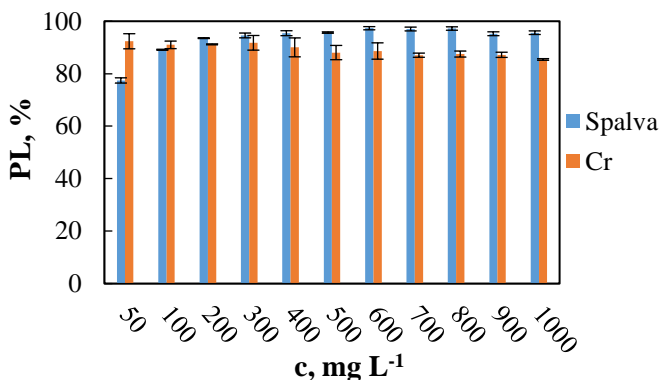
34 pav. Eksperimentinės chromo adsorbcijos GVR atliekomis izotermės (simboliai) ir pritaikytas Langmuir-Freundlich modelis (kreivės) esant skirtingoms temperatūroms. *Sąlygos: pH 2, adsorbento masės koncentracija 5 g L⁻¹, kontakto laikas 8 h.*

Adsorbcinės gebos nuokrytis esant aukštesnei temperatūrai koreliuoja su Langmuir-Freundlich izotermės konstantos K_a sumažėjimu nuo 0,056 iki 0,016, kai temperatūra padidėja nuo 293 iki 323 K (18 lentelė).

18 lentelė. Dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis adsorbcijos pusiausvyros parametrai

Modelis	Parametrai	Temperatūra		
		20°C	40°C	50°C
Langmuir	q_m	495,66	423,98	365,50
	K_L	0,0119	0,0054	0,0041
	R^2	0,7472	0,8854	0,9541
	SE	33,339	24,616	14,676
	χ^2	20,618	17,310	8,4942
Freundlich	K_F	9,0021	3,8550	3,1044
	n	1,2935	1,3091	1,3243
	R^2	0,7149	0,9016	0,9356
	SE	35,411	22,804	17,386
	χ^2	20,994	14,970	9,6146
Langmuir-Freundlich	Q_m	185,16	172,77	166,49
	K_a	0,0556	0,0206	0,0157
	n	5,8525	2,7463	2,2434
	R^2	0,9797	0,9782	0,9862
	SE	9,9986	11,892	8,6710
	χ^2	3,7332	6,1047	2,6329
Kobble – Corrigan	A	1,9999	0,0163	0,0150
	b	0,0055	0,0001	0,0001
	n	1,4043	2,3306	2,2434
	R^2	0,7655	0,9739	0,9862
	SE	34,062	12,692	8,6710
	χ^2	17,504	2,3999	2,6328
Redlich–Peterson	A	5,0337	1,7774	1,2153
	B	0,0028	0,0049	0,0069
	g	1,2360	0,9102	0,7723
	R^2	0,7469	0,9189	0,9347
	SE	32,735	22,366	18,913
	χ^2	19,849	12,966	8,6524
Temkin nelinijinis	A	0,1128	0,0547	0,0555
	B	125,07	84,438	65,662
	R^2	0,8347	0,9713	0,9800
	SE	26,957	12,319	9,6760
	χ^2	7,9711	7,5257	3,6331
Toth	kr	0,0272	0,0093	0,0076
	qr	186,03	170,50	162,70
	t	7,7530	8,8291	4,1040
	R^2	0,7957	0,9157	0,9518
	SE	31,789	12,272	7,1614
	χ^2	19,725	12,273	7,1613

Esant 293 K temperatūrai, GVR atliekų adsorbcinė geba dažikliui *Green* šalinti padidėja nuo 7,7 iki 191 mg g⁻¹ didėjant pradiniai dažiklio *Green* koncentracijai nuo 50 iki 1000 mg L⁻¹ (33 pav.). Dažiklio *Green* pašalinimo efektyvumas, įvertintas pagal likusią tirpalo spalvą, yra maždaug 89-95% (35 pav.). Chromo pašalinimo laipsnis iš 50 mg L⁻¹ dažiklio *Green* tirpalo buvo apie 92%, ir sumažėjo tik iki 87-85% (35 pav.) esant didelei pradiniai dažiklio koncentracijai (800-1000 mg L⁻¹).



35 pav. Chromo ir spalvos pašalinimo efektyvumo priklausomybė nuo dažiklio *Green* pradinės koncentracijos. *Sąlygos: pH 2, adsorbento masės koncentracija 5 g L⁻¹, sąveikos laikas 8 val.*

Didesnė Temkin izotermės pusiausvyros konstanta esant 293 K temperatūrai rodo didesnę GVR atliekų adsorbcinį potencialą kambario temperatūroje (18 ir 19 lentelės). Remiantis Toth modeliu, gauta didesnė k_T vertė žemesnėje temperatūroje taip pat reiškia didesnę adsorbcinį afiniškumą, kai adsorbcinė sistema nekaitinama (18 lentelė). Didžiausia Freundlich izotermės konstantos K_F vertė gauta esant 293 K temperatūrai atitinka didesnę dažiklio *Green* adsorbciją GVR atliekomis kambario temperatūroje, lyginant su adsorbcine geba aukštesnėje temperatūroje.

19 lentelė. Chromo adsorbcijos GVR atliekomis izotermių parametrai.

Modelis	Parametrai	Temperatūra		
		20°C	40°C	50°C
Langmuir	q_m	14,128	7,2181	6,5981
	K_L	0,1128	0,1096	0,1037
	R^2	0,9816	0,9671	0,9815
	SE	0,1660	0,2197	0,1578
	χ^2	0,4485	0,4978	0,4441
Freundlich	K_F	1,4277	0,8746	0,6752
	n	1,1796	1,5594	1,3599
	R^2	0,9819	0,9692	0,9789
	SE	0,1647	0,2123	0,1688
	χ^2	0,5235	0,6787	0,4336
Langmuir- Freundlich	Q_m	5,5323	4,0426	4,1239
	K_a	0,4677	0,3066	0,2027
	n	0,9214	1,1616	0,9972
	R^2	0,9156	0,9824	0,9638
	SE	0,3775	0,1732	0,2338
	χ^2	1,2608	0,4335	0,5880
Kobble – Corrigan	A	1,5001	1,0240	0,6857
	b	0,0465	0,2533	0,1012
	n	0,9045	1,1616	0,9896
	R^2	0,9821	0,9825	0,9816
	χ^2	0,4909	0,4335	0,4415
Redlich– Peterson	A	2,0760	0,8757	0,5685
	B	0,4441	0,0791	0,0069
	g	0,4533	1,3777	2,1432
	R^2	0,9822	0,9826	0,9827
	SE	0,1731	0,1726	0,1653
	χ^2	0,4821	0,5921	0,6121
Temkin	A	4,8313	3,8009	3,5534
	B	1,1578	0,7882	0,7155
	R^2	0,9233	0,9441	0,9047
	SE	0,3393	0,2863	0,3587
	χ^2	0,9871	1,0637	1,1443
Toth	k_T	0,1714	0,2465	0,1761
	q_T	8,9070	3,4132	3,1607
	t	1,3411	1,7608	3,0037
	R^2	0,9810	0,9740	0,9743
	SE	0,1753	0,1717	0,1651
	χ^2	0,4452	0,4277	0,4689

3.3.4.6. Dažiklio *Green* pašalinimo termodinaminiai parametrai

Termodinaminiam chromo kompleksinio dažiklio adsorbcijos GVR atliekomis įvertinimui buvo naudojamos Langmuir-Freundlich modelio pusiausvyros konstantos. Termodinامينius parametrus (standartinės entalpijos pokyčius, standartinės entropijos ir Gibso laisvosios energijos pokyčius) galima nustatyti naudojant lygtis [197]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_e^\circ) \quad (69)$$

$$\ln(K_e^\circ) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (70)$$

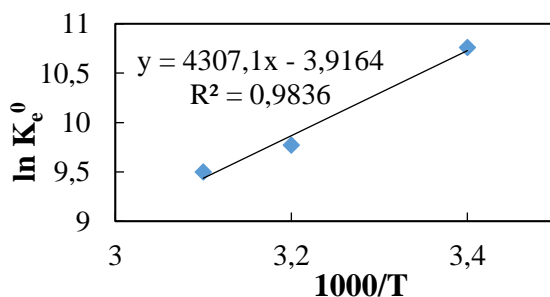
čia R yra universalioji dujų konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T – temperatūra (Kelvinais), K_e° yra termodinaminė pusiausvyros konstanta, ΔH° yra standartinės entalpijos pokytis (J mol^{-1}), ΔS° yra standartinės entropijos pokytis ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ir ΔG° (J mol^{-1}) yra standartinės laisvosios Gibso energijos pokytis.

Termodinaminė pusiausvyros konstanta K_e° apskaičiuota pagal lygtį [198]:

$$K_e^\circ = \frac{(1000 \cdot K_g \cdot \text{adsorbato molekulinė masė}) [\text{Adsorbatas}]^\circ}{\gamma} \quad (71)$$

čia γ yra aktyvumo koeficientas (neturi matavimo vienetų), $[\text{Adsorbatas}]^\circ$ yra standartinė adsorbato koncentracija (1 mol L^{-1}), K_g yra Langmuir-Freundlich pusiausvyros konstanta (L mg^{-1}) ir K_e° yra termodinaminė pusiausvyros konstanta. Matavimo vienetai L mg^{-1} paverčiami į L g^{-1} dauginant K_g vertes (L mg^{-1}) iš 1000.

Nubrėžus grafinę priklausomybę $\ln(K_e^\circ) = f(1/T)$ (36 pav.), pagal tiesės nuolydį ir atkarpą ordinačių ašyje galima nustatyti entalpijos (ΔH°) ir entropijos pokyčius (ΔS°).



36 pav. Dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis pusiausvyros konstantos priklausomybė nuo temperatūros ($\ln K_e$ vs $1000/T$).

Nustatytos ΔH° , ΔS° ir ΔG° vertės pateiktos 20-oje lentelėje. Pagal termodinامينius skaičiavimus, dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis procesas yra egzoterminis ($\Delta H^\circ = -35,80 \text{ kJ mol}^{-1}$). Senthil Kumar ir kt. (2010) [199] taip pat nustatė Kongo raudonojo dažiklio adsorbcijos anakardžių riešutų lukštais egzoterminį pobūdį. Entalpijos pokyčio skaitinė vertė rodo fizikinę adsorbciją, elektrostatinę sąveiką tarp GVR atliekų ir dažiklio. Elektrostatinės sąveikos, kaip tam tikros rūšies fizikinės sorbcijos, entalpijos pokytis paprastai svyruoja nuo 20 iki 80 kJ mol^{-1} [200].

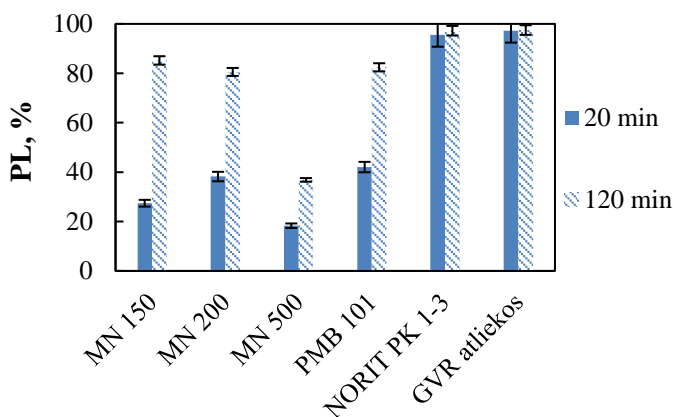
20 lentelė. Dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis termodinaminiai parametrai.

Temperatūra (K)	K_e°	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	Van't Hoff lygtis
293	$4,726 \cdot 10^4$	-26,26	-35,80	-32,56	$y = 4307x - 3,916$
313	$1,751 \cdot 10^4$	-25,62			$R^2 = 0,984$
323	$1,335 \cdot 10^4$	-25,29			

Entalpijos pokyčio ΔH° ženklas atitinka eksperimentinius dažiklio *Green* adsorbcijos duomenis, kurie parodo adsorbcinės gebos (q_e) mažėjimą didėjant temperatūrai (33 pav.). Neigiama entropijos pokyčio $\Delta S^\circ = -32,56 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ vertė leidžia daryti išvadą, kad sąveikaujant dažikliui su adsorbentu susidaro tvarkingesnė struktūra dėl *Green* molekulių kaupimosi GVR atliekų paviršiuje. Dažiklio *Green* šalinimo procesas vyksta spontaniškai, tai parodo neigiama laisvosios Gibso energijos pokyčio vertė. Didėjant temperatūrai neigiamos ΔG° vertės mažėja, tai patvirtina, kad dažiklio *Green* adsorbcijai GVR atliekomis palankesnė kambario temperatūra.

3.3.5. Įvairių sorbentų efektyvumas šalinant dažiklį *Green*

Dažiklio *Green* šalinimo iš vandeninių tirpalų GVR atliekomis efektyvumui įvertinti greta GVR atliekų buvo naudojami ir kiti penki komerciniai sorbentai. Dažiklio pašalinimo laipsnio (PL) priklausomybė nuo sorbento prigimties matyti iš stulpelinės diagramos, pateiktos 37-ame paveiksle.

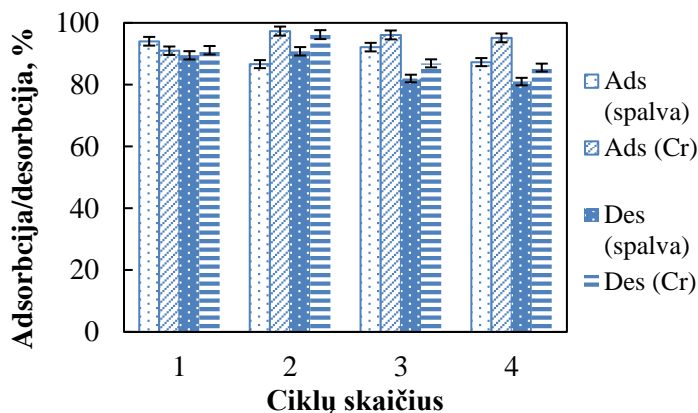


37 pav. Skirtingų sorbentų, naudotų dažiklio *Green* šalinimui, efektyvumo palyginimas. Sąlygos: C_0 (*Green*) = 100 mg L⁻¹, pH 2, adsorbento masės koncentracija 4 g L⁻¹, temperatūra 20 °C, sąveikos laikas 20 ir 120 min.

Kaip matome iš 37 pav. pateiktų duomenų, praėjus 20 min nuo dažiklio *Green* sąveikos su sorbentais pradžios, geriausi rezultatai gauti naudojant GVR atliekas ir miltelių pavidalo aktyvintąsias anglis NORIT PK 1-3. Jų sorbcinė geba buvo gana panaši sąveikos laiką pratęsus iki 120 min. Dažiklio *Green* adsorbcija polimeriniais sorbentais (anijoniniu MN 150, nejoniniu MN 200 ir mišriu PMB 101) sąveikos pradžioje (per pirmąsias 20 min) buvo sąlyginai maža, tačiau dažiklio šalinimo efektyvumas išaugo po 120 min ir siekė daugiau nei 80 %. Mažiausiai efektyviai dažiklį *Green* pašalino katijonitas MN 500 net ir praėjus 120 min. Tai patvirtina, kad dažiklis yra anijoninio tipo ir dažiklio pašalinimo procese dominuoja elektrostatinė sąveika.

3.3.6. Dažiklio *Green* desorbcijos tyrimai

GVR atliekų pakartotinio panaudojimo galimybė buvo įvertinta atlikus keturis nuoseklius dažiklio *Green* adsorbcijos-desorbcijos ciklus. Eliuentu buvo pasirinktas šarmo tirpalas (0,05 M NaOH), siekiant išstumti dažiklio anijonus, neutralizuoti teigiamą GVR atliekų paviršiaus krūvį ir paslinkti (67) reakcijos pusiausvyrą į kairę pusę. Dažiklio *Green* adsorbcinės gebos priklausomybė nuo adsorbcijos-desorbcijos ciklų skaičiaus pateikta 38-ame paveiksle. Gauti rezultatai parodė, kad GVR atliekos gali būti sėkmingai regeneruojamos NaOH tirpalu ir pakartotinai naudojamos chromo kompleksiniam dažikliui *Green* šalinti reikšmingai nesumažėjus proceso efektyvumui.



38 pav. Dažiklio *Green* adsorbicijos – desorbicijos ciklai. Adsorbentas – GVR atliekos, eliuentas – 0,05 M NaOH.

3.3.7. Realių nuotekų valymas

GVR atliekos kaip adsorbentas buvo panaudotos realių nuotekų, susidarančių dažant ir plaunant anoduoto aliuminio detales, valymui. Pradinė nuotekų pH vertė buvo 5,7, todėl jos buvo rūgštinamos 5,5 M HCl tirpalu iki pH 2. Praėjus 20 min nuo sąveikos su GVR atliekomis (nuotekų tūrio / adsorbento masės santykis 1:17) pradžios terpės pH pakito iki pH 4,4. Nuotekų spalvos pašalinimo efektyvumas apskaičiuotas pagal formulę:

$$\text{Spalvos pašalinimo efektyvumas} = 100 \cdot (A_0 - A_t) / A_0 \quad (72)$$

čia A_0 ir A_t yra nuotekų regimosios šviesos absorbcijos vertės prieš valymą ir laiko momentu t .

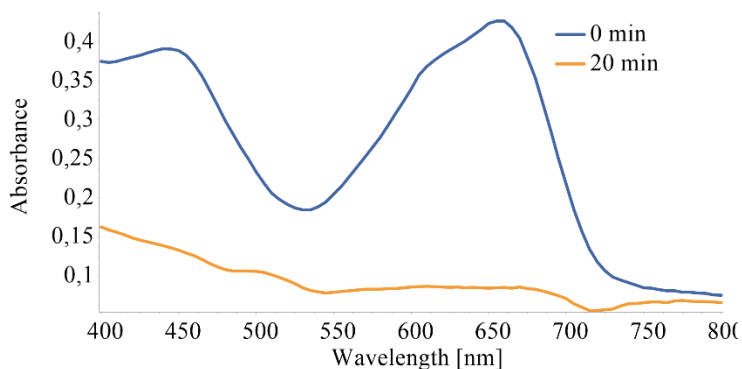
Anoduoto aliuminio dažymo nuotekų UV-regimosios šviesos spektrai buvo užrašyti prieš valymą ir po 20 min sąveikos su GVR atliekomis (39 pav.). Spalvos pašalinimo iš anoduoto aliuminio dažymo nuotekų efektyvumas buvo įvertintas naudojant (72) lygtį ir siekė apie 80 %. Chromo ir aliuminio adsorbicijos efektyvumas apskaičiuotas pagal (73) lygtį:

$$\text{Cr(Al) koncentracijos sumažinimo efektyvumas} = 100 \cdot (C_0 - C_t) / C_0 \quad (73)$$

čia C_0 ir C_t yra chromo arba aliuminio koncentracija nuotekose prieš valymą ir laiko momentu t .

Išvalytų nuotekų analizė ICP-OES metodu parodė, kad buvo pasiektas net 97 % chromo pašalinimo laipsnis, o aliuminio kiekis išvalytose nuotekose buvo mažesnis už aptikimo ribas. ChDS rodiklis, nurodantis bendrą organinių junginių kiekį nuotekose, prieš valymą buvo lygus 1182 mg L⁻¹, o po valymo

– 84 mg L⁻¹. Eksperimentiniai tyrimai leidžia daryti išvadą, kad GVR atliekos gali būti naudojamos kaip pigus adsorbentas spalvotų organinių junginių, chromo ir aliuminio šalinimui iš susidariusių nuotekų po anoduoto aliuminio dažymo.



39 pav. Anoduoto aliuminio dažymo nuotekų regimosios šviesos absorbcijos spektras prieš valymą ir po 20 min adsorbcijos GVR atliekomis. *Proceso sąlygos: pH 2,0-4,4; GVR atliekų masės ir nuotekų tūrio santykis (m/V) 1:17; T 20 °C.*

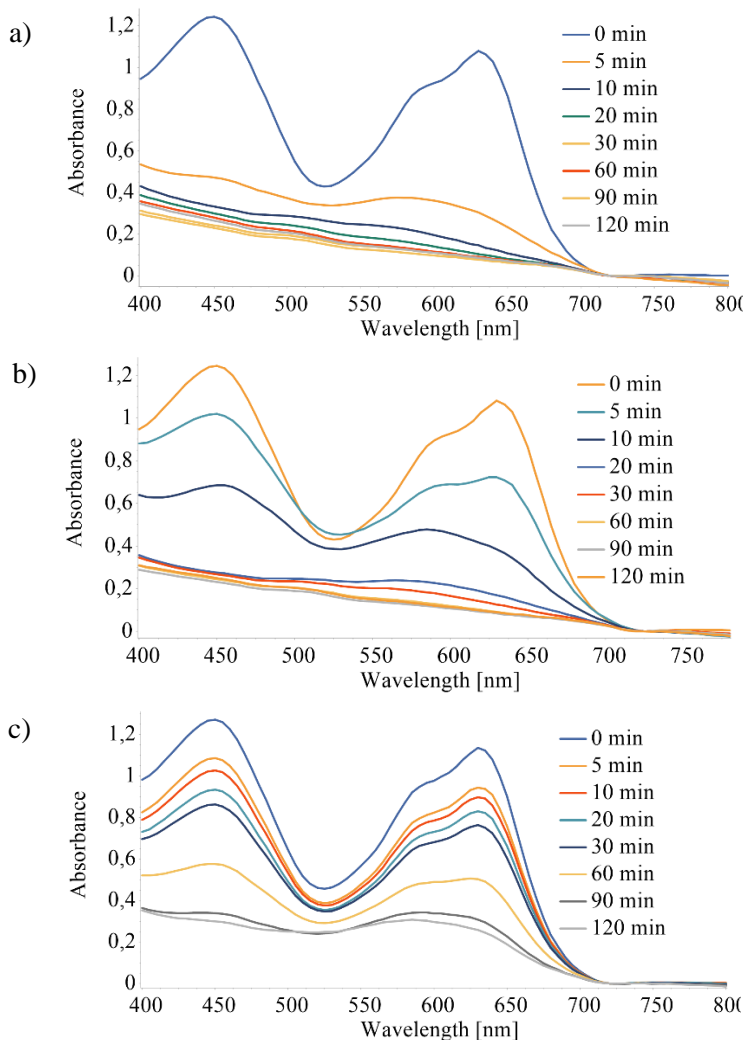
Išsamūs dažiklio Green adsorbcijos tyrimai, sutelkiant dėmesį ne tik į tirpalo spalvos kitimą, bet ir chromo kiekio valomame tirpale pokyčius, parodė, kad GVR atliekos gali būti efektyvus panašių organinių junginių adsorbentas. Pagrindinis veiksnys, turintis įtakos dažiklio pašalinimo laipsniui, yra terpės pH, todėl keičiant jo vertę nesudėtinga adsorbentą regeneruoti. Savo adsorbicine geba GVR atliekos prilygsta komerciniam produktui – aktyvintosios anglis, taigi galėtų būtų naudojamos kaip jų pakaitalas. Tai patvirtina eksperimentų, atliktų su realiomis nuotekomis, rezultatai.

3.4. Katalizinis dažiklio *Green* skaidymas

3.4.1. Dažiklio *Green* šalinimas trimis skirtingais būdais

Siekiant išsiaiškinti GVR atliekų katalizinį aktyvumą heterogeninėje Fenton reakcijoje, dažikliui *Green* šalinti panaudoti trys skirtingi būdai. Tirpalo spalvos šalinimo (dažiklio struktūros ardymo) efektyvumas taikant katalizinio skaidymo metodą, buvo įvertintas sistemoms, kuriose kaip potencialus katalizatorius panaudotos GVR atliekos, o kaip oksidatorius – vandenilio peroksidas. Siekiant išsiaiškinti H₂O₂ gebą suskaidyti dažiklio *Green* molekules, atlikti analogiški kontroliniai eksperimentai be GVR

atliekų. Palyginimui buvo atlikti dažiklio šalinimo adsorbcijos būdu (be H_2O_2) eksperimentai. Visi eksperimentai atlikti tokiomis pačiomis sąlygomis (pH, temperatūra, GVR atliekų masė ir dažiklio *Green* tirpalo tūris tokie patys). Dažiklio šalinimo procesai buvo tiriami remiantis UV-regimosios šviesos absorbcijos dažiklio *Green* tirpaluose spektrais (40 pav.). Heterogeninės katalizinės reakcijos pradžioje stebimas greitas dažiklio *Green* spalvos nykimas (40a pav.).



40 Pav. UV-regimosios šviesos absorbcijos priklausomybė nuo dažiklio *Green* šalinimo laiko: (a) skaidymas H_2O_2 esant GVR atliekų katalizatoriui; (b) adsorbcija GVR atliekomis be H_2O_2 ; (c) nekatalizinis skaidymas naudojant H_2O_2 (be GVR atliekų). *Sąlygos:* 10 ml dažiklio tirpalo (*Green* koncentracija 100 mg L^{-1}), 1 ml H_2O_2 , 5 mg GVR atliekų, pH 3, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Per pirmąsias 5 reakcijos minutes buvo pasiektas didesnis nei 70 % dažiklio pašalinimo laipsnis, o pagrindinės absorbcijos spektro smailės išnyko po 10 minučių. Tuo tarpu per tą patį laiką šalinant dažiklį adsorbcijos būdu pasiektas atitinkamai tik 32 ir 63% spalvos pašalinimo laipsnis (40b pav.). Nekatalizinės dažiklio *Green* peroksidacijos atveju abi būdingosios smailės ties 630 ir 450 nm tęsiantis skilimo reakcijai laipsniškai mažėjo, bet žymiai lėčiau nei naudojant ir GVR atliekas kaip katalizatorių (40c pav.). Palyginus 40 a-c paveiksluose pateiktus spektrus, akivaizdu, kad pridėjus H_2O_2 į sistemą, kurioje yra GVR atliekų, dažiklio *Green* valymo procesas tampa efektyvesnis. GVR atliekų, kaip adsorbento ir heterogeninio katalizatoriaus, derinys su H_2O_2 kaip oksidatoriumi atskleidžia jų sinergizmą, padidėjusį šių atliekų (kietos amorfinės medžiagos) potencialą dažikliui *Green* šalinti. Kaip matyti iš 40c pav., peroksidacijos procesas be katalizatoriaus (GVR atliekų) buvo mažiausiai efektyvus. Manoma, kad šiuo atveju dažiklio *Green* spalva nyksta dėl tiesioginės H_2O_2 ir dažiklio *Green* molekulių sąveikos [62].

Kaip matome iš 41 pav. pateiktos nuotraukos, vizualiai GVR atliekų išvaizda tuo atveju, kai vyksta heterogeninė Fenton reakcija, esant H_2O_2 , ir tuo atveju, kai *Green* dažiklis adsorbuojamas nepridėjus H_2O_2 oksidatoriaus, skiriasi. Vykstant kataliziniam skilimui GVR atliekos nepraranda savo pradinės spalvos. Tuo tarpu adsorbcijos proceso metu jos įgyja tamsiai žalią atspalvį, nes pasidengia dažiklio *Green* molekulėmis. Akivaizdu, kad šalinant dažiklį *Green* katalizinės oksidacijos būdu, saugoma kompleksinio azojunginio molekulių struktūra. Kaip jau minėta anksčiau, GVR atliekų savitasis paviršiaus plotas palyginti didelis – apie $35 \text{ m}^2/\text{g}$. Šio rodiklio vertė turi didelės įtakos teršalų pašalinimo efektyvumui taikant ne tik adsorbcijos būdą, bet ir katalizinį skaidymą. Katalizinė reakcija prasideda nuo teršalų bei oksidatoriaus adsorbcijos katalizatoriaus paviršiuje. Didesnio savitojo paviršiaus ploto heterogeniniame katalizatoriuje galima tikėtis didesnio aktyviųjų centrų kiekio [53].

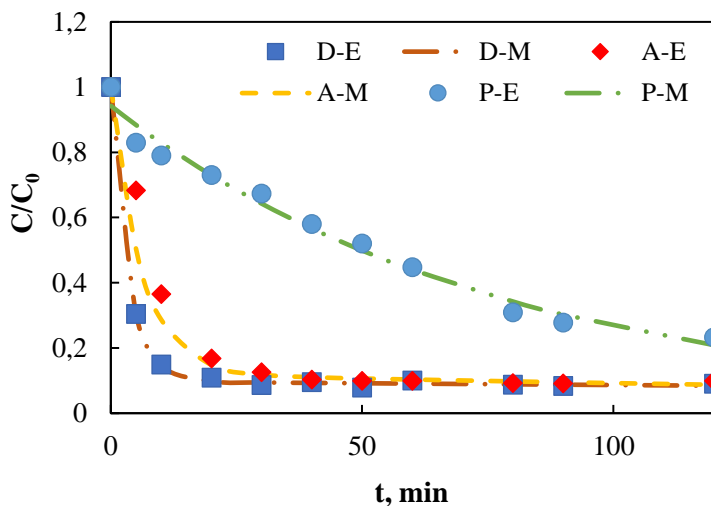


41 pav. GVR atliekų nuotrauka: kairėje – po dažiklio *Green* katalizinio skaidymo naudojant H_2O_2 ; dešinėje – po dažiklio adsorbcijos be H_2O_2 .

Kaip matome iš 42 pav. pateiktų kinetinių kreivių, GVR atliekos šalinant dažiklį *Green* veikia efektyviau, kai procese dalyvauja ir vandenilio peroksidas. Didesnis dažiklio pašalinimo greitis gali būti pasiekiamas derinant adsorbcijos ir katalizinio skaidymo procesus, o ne vien tik adsorbcijos būdu. Palyginus kinetines kreives (42 pav.), pastebima, kad į sistemą pridėjus H₂O₂ padidėja pradinis dažiklio šalinimo GVR atliekomis greitis. Visi trys dažiklio *Green* šalinimo procesai (kombinuotas adsorbcijos/heterogeninės Fenton oksidacijos, tik adsorbcijos ir nekatalizinės oksidacijos su H₂O₂ (peroksidacijos)) buvo modeliuojami taikant dvigubos eksponentės kinetinį modelį [201]. Eksperimentiniams duomenims apdoroti naudota dvigubos eksponentės lygtis:

$$\frac{C}{C_0} = a \cdot e^{-k_1 t} + b \cdot e^{-k_2 t} \quad (74)$$

čia C yra dažiklio *Green* koncentracija laiko momentu t , C_0 – pradinė koncentracija; k_1 ir k_2 – reakcijos greičio konstantos, a ir b – koeficientai.



42 pav. Eksperimentiniai (E) dažiklio *Green* šalinimo kinetiniai duomenys (simboliškai) ir pritaikytas dvigubos eksponentės modelis (M) (kreivės) dažiklio šalinimui skirtingose sistemose apibūdinti: *Green* + GVR atliekos + H₂O₂ (skaidymas (D)); *Green* + GVR atliekos (adsorbcija (A)); *Green* + H₂O₂ (peroksidacija (P)). *Sąlygos: dažiklio koncentracija 100 mg L⁻¹, tirpalo tūris 10 mL, 5 mg GVR atliekų, 1 mL H₂O₂, pH 3, T=50°C.*

Eksperimentiniai duomenys gerai sutampa su dvigubos eksponentės modelio vertėmis, $R^2 > 0,98$ (42 pav.). Koreliacijos koeficientų ir kinetinių parametru vertės pateiktos 21-oje lentelėje.

21 lentelė. Dažiklio *Green* šalinimo katalizinio skaidymo, adsorbcijos ir peroksidacijos būdais kinetiniai parametrai, gauti taikant dvigubos eksponentės modelį.

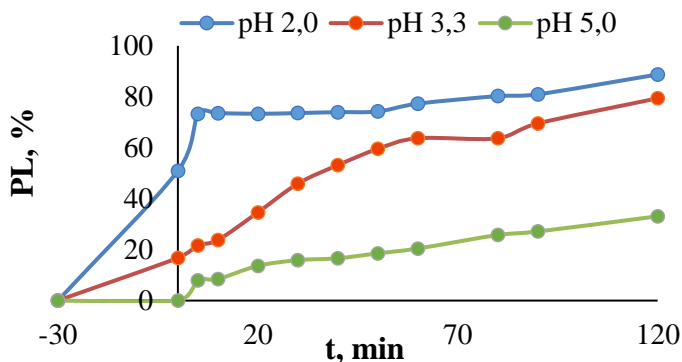
Sistema	R ²	a	k ₁ (min ⁻¹)	b	k ₂ (min ⁻¹)
<i>Green</i> +GVRA+H ₂ O ₂ Degradacija 20 °C	0,9958	0,7603	0,3175	0,2384	0,0076
<i>Green</i> +GVRA Adsorbcija 20 °C	0,9981	0,7209	0,2620	0,2777	0,0066
<i>Green</i> + H ₂ O ₂ Peroksidacija 20 °C	0,9980	0,8491	0,0026	0,1507	0,3979
<i>Green</i> +GVRA+H ₂ O ₂ Degradacija 50 °C	0,9993	0,9020	0,2926	0,0977	0,0012
<i>Green</i> +GVRA Adsorbcija 50 °C	0,9988	0,8781	0,1650	0,1222	0,0028
<i>Green</i> + H ₂ O ₂ Peroksidacija 50 °C	0,9811	0,8351	0,0135	0,1075	0,0075

Iš lentelėje pateiktų konstantų dydžio matyti, kad $k_1 > k_2$ visuose tirtuose procesuose, išskyrus homogeninę peroksidaciją 20 °C temperatūroje. Nekatalizinės peroksidacijos atveju, dažiklio pašalinimo greičio konstantos k_1 yra santykinai mažos, ypač esant 20 °C temperatūrai (21 lentelė).

3.4.2. pH įtaka dažiklio *Green* skaidymo efektyvumui

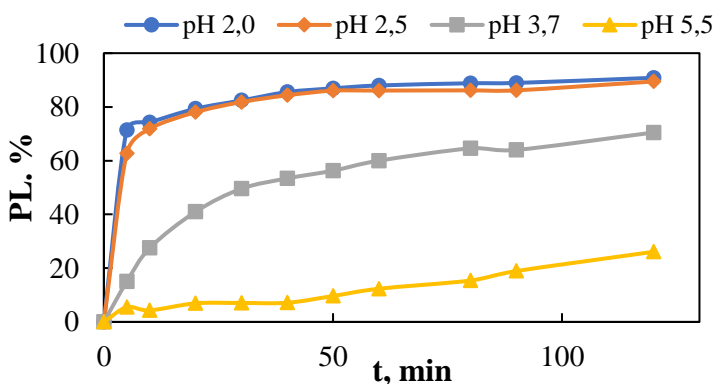
Tirpalo pH poveikis kombinuotoms adsorbcijos ir heterogeninės katalizės sistemoms tirtas pH intervale nuo 2,0 iki 5,5 (rūgštinėmis ir silpnai rūgštinėmis sąlygomis). Dažiklio *Green* pašalinimo efektyvumo priklausomybė nuo tirpalo pH pateikta 43 paveiksle, kuriame matome ir pradinio etapo, pavadinto išankstine adsorbcija, rezultatus. Išankstinės adsorbcijos stadijoje dažiklio *Green* spalvos intensyvumas mažėjo dėl sąveikos su GVR atliekomis tamsoje, nedalyvaujant H₂O₂. Paveiksle pateikti duomenys rodo, kad dažiklio *Green* adsorbcijai, vykstančiai pirmąsias 30 min tamsoje, reikšmingos įtakos turi tirpalo pH vertė. Dažiklio pašalinimo efektyvumas ir adsorbcinė geba padidėja atitinkamai nuo 16,8 iki 51 % ir nuo 28,9 iki 95,5 mg g⁻¹, kai tirpalo pH sumažinamas nuo 3,3 iki 2,0. Kai prieš įpilant H₂O₂ į sistemą, dažiklio tirpalo pH nebuvo reguliuojamas (pH₀ 5,0), dažiklio *Green* molekulių adsorbcija buvo labai nežymi (43 pav.). Spalvos blukimas prasidėjo tik pridėjus į adsorbcijos sistemą oksidatoriaus H₂O₂, ir tuomet per 120 min buvo pašalinta iki 30 % dažiklio. Rūgštinė terpė (2,0-3,3) yra palankesnė ne tik adsorbcijos procesui, bet ir oksidaciniam dažiklio molekulių skaidymui (43 pav.). Spalvos blukimo greitis didėja, mažėjant pH.

Kai pradinis dažiklio tirpalo pH 2,0, jau po 5 min nuo reakcijos pradžios pasiekiamas 73 % dažiklio pašalinimo laipsnis (43 pav.).



43 pav. pH įtaka dažiklio *Green* šalinimui dviejų pakopų proceso metu: pirmasis etapas (-30 min – 0 min) – adsorbcija tamsoje; antrasis etapas (0 min – 120 min) – kombinuota adsorbcija/katalizinė oksidacija. Sąlygos: dažiklio *Green* tirpalo koncentracija 100 mg L^{-1} , tirpalo tūris 10 mL , $1 \text{ mL H}_2\text{O}_2$, GVR atliekų masė 5 mg , $T 20^\circ\text{C}$.

Kombinuotos adsorbcijos/heterogeninės katalizės eksperimentų, atliktų be išankstinės adsorbcijos stadijos, rezultatai pateikti 44-ame paveiksle. Dažiklio *Green* šalinimo eiga panaši, ir šiuo atveju proceso efektyvumas priklauso nuo terpės rūgštingumo. Kai pradinė tirpalo pH vertė 2,0 – 2,5, katalizinis skaidymas vyksta greitai, per pirmąsias 5 min pašalinama apie 60-70 % dažiklio. Spalvoto teršalo pašalinimo laipsnis mažesnis, kai tirpalo pH 3,7, tačiau procesą tęsiant jis palaipsniui didėja. Tuo tarpu dažiklio šalinimo efektyvumas gana mažas silpnai rūgštinėje terpėje (pH 5,0 – 6,0).

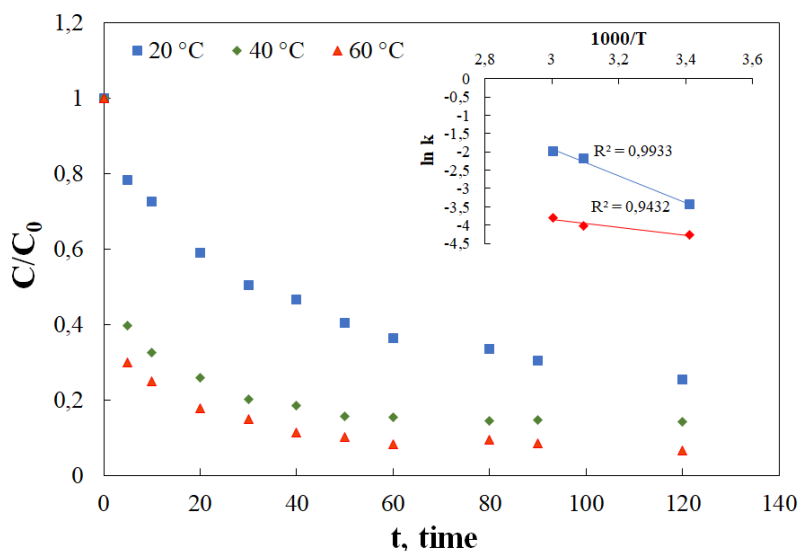


44 pav. pH poveikis dažiklio *Green* šalinimui adsorbcijos/katalizinės oksidacijos būdu. Sąlygos: dažiklio *Green* koncentracija 100 mg L^{-1} , tirpalo tūris 10 mL , $1 \text{ mL H}_2\text{O}_2$, GVR atliekų masė 5 mg , $T 20^\circ\text{C}$.

Kaip jau minėta anksčiau, GVR atliekų nulinio krūvio taškas (pH_{pzc}) yra 8,0, taigi, taikytomis eksperimentinėmis sąlygomis jų paviršius buvo įkrautas teigiamai. Rūgštinant terpę sorbento paviršiaus protonizacijos laipsnis didėja, tai palanku adsorbcijos procesui, kuris vyksta dėl elektrostatinės sąveikos tarp teigiamai įkrauto GVR atliekų paviršiaus ir anijoninių dažiklio *Green* molekulių. Be to, tirpalo pH turi įtakos ir $\bullet\text{OH}$ radikalų susidarymo greičiui [59]. Rūgštinėje terpėje be heterogeninės, gali vykti ir homogeninė Fenton reakcija: ištyrėme, kad Fe(III) jonų koncentracija tirpale, kurio pH 2,0, yra 120 mg L^{-1} . Katalizinei skaidymo reakcijai optimalaus pH nustatymas yra vienas iš svarbiausių uždavinių, tai patvirtina ir literatūros analizė. Pavyzdžiui, naudojant sintetiniu būdu gautą Fe_2O_3 dažikliui Rūgštiniam raudonajam G skaidyti, išsiaiškinta, kad palankus pH intervalas yra nuo 2,0 iki 3,0 [54]. Mūsų atlikti tyrimai parodė, kad ir homogeninei nekatalizinei dažiklio *Green* peroksidacijai tirpalo pH taip pat turi įtakos: skaidymo greitis didesnis, kai pH 2,0, nei tuo atveju, kai pH 5,5.

3.4.3. Temperatūros įtaka dažiklio *Green* skaidymo efektyvumui

Temperatūros įtaka dažiklio šalinimo procesui tirta 20-60 °C intervale, kai tirpalo pH 3 ir dažiklio koncentracija 100 mg L^{-1} . Praėjus 10 min nuo reakcijos pradžios, pasiektas atitinkamai 27, 67 ir 75 % dažiklio šalinimo efektyvumas 20, 50 ir 60 °C temperatūroje. Spartesnis dažiklio *Green* skaidymas kylant temperatūrai rodo didesnę dažiklio molekulių mobilumą bei padidėjusį katalizinės reakcijos greitį. Pakėlus temperatūrą nuo 293 iki 323 K dažiklio *Green* spalva blunka greičiau, nes aukštesnėje temperatūroje padidėja $\bullet\text{OH}$ radikalų susidarymo greitis vykstant reakcijai tarp H_2O_2 ir GVR atliekų [202, 203]. Kinetinių kreivių forma (45 pav.) leidžia dažiklio šalinimą suskirstyti į keletą kinetinių etapų [204]: pirmąjį – tai dideliu greičiu vykstanti reakcija nuo jos pradžios iki 10 min; vidurinis etapas, kuris tęsiasi nuo 10 iki 50 min, ir trečiasis – artėjanti pusiausvyra. Pirmojo ir antrojo etapų eksperimentiniams duomenims apibūdinti tiko pseudo-pirmojo laipsnio kinetinis modelis, gautos didelės R^2 vertės ($R^2 = 0,84-0,98$). Kaip pastebėta nagrinėjant literatūrą, šis kinetinis modelis [66, 67] dažnai tinka organinių dažiklių skaidymui apibūdinti.



45 pav. Temperatūros įtaka dažiklio *Green* kombinuoto adsorbcijos/katalizinio skaidymo proceso kinetikai. Įterpinyje: Arrhenius priklausomybė pirmajam ir antrajam reakcijos etapams (pagal duomenis gautus pritaikius pseudo-pirmojo laipsnio kinetinį modelį). *Sąlygos: dažiklio koncentracija 100 mg L⁻¹, tirpalo tūris 10 mL, 1 mL H₂O₂, GVR atliekų masė 5 mg, pH 3.*

Kadangi dažiklio *Green* skaidymui panaudotas H₂O₂ perteklius, reakcija gali būti laikoma pseudo-pirmojo laipsnio, o jos greitis priklauso nuo dažiklio koncentracijos [205]:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) \text{ arba } \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k t \quad (75)$$

čia k – skilimo reakcijos tariamoji greičio konstanta; C_0 , C_t , A_0 ir A_t yra dažiklio *Green* koncentracija ir absorbcija prieš reakciją ir laiko momentu t . Tariamosios greičio konstantos vertės, apskaičiuotos iš tiesinės priklausomybės $\ln(C/C_0)=f(t)$ trijose skirtingose temperatūrose, pateiktos 22 lentelėje. Kaip rodo pateikti rezultatai, dažiklio *Green* katalizinės oksidacijos dalyvaujant GVR atliekų nanostruktūroms greičio konstantos labai priklauso nuo temperatūros. Pakėlus heterogeninės Fenton sistemos temperatūrą nuo 20 °C iki 60 °C, dažiklio *Green* skaidymo greitis pirmojo etapo metu padidėjo daugiau nei keturis kartus, o antrojo – 1,6 karto (22 lentelė).

22 lentelė. Dažiklio *Green* adsorbcijos ir katalizinės oksidacijos pirmos ir antros stadijų greičio konstantos ir termodinaminiai aktyvacijos parametrai.

Proceso stadija	$T, ^\circ\text{C}$	Greičio konstanta k, min^{-1}	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\#, \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\#, \text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta G^\#, \text{kJ mol}^{-1}$
Pirma (0-10 min)	20	0,0322 ($R^2=0,9179$)	30,45	27,86	-0,178	80,01
	50	0,1120 ($R^2=0,8775$)				85,35
	60	0,1388 ($R^2=0,8454$)				87,13
Antra (10-50 min)	20	0,0140 ($R^2=0,9768$)	8,65	6,07	-0,259	81,96
	50	0,0181 ($R^2=0,9739$)				89,73
	60	0,0222 ($R^2=0,9746$)				92,32

Aktyvacijos energijos E_a nustatytos iš tiesinės priklausomybės $\ln k = f(1/T)$ pagal lygtį 76 [205]:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (76)$$

čia k skilimo reakcijos greičio konstanta, A - Arrhenius konstanta, E_a - aktyvacijos energija (J mol^{-1}), T - temperatūra (K), R universalioji dujų konstanta ($8,3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Dažiklio *Green* pirmosios stadijos aktyvacijos energija didesnė nei antrosios ir yra lygi $30,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ (22 lentelė). Lin ir Gurol 1998 m. [206] tyrė reakciją tarp H_2O_2 ir geležies(III) oksido paviršiaus ir nustatė H_2O_2 skilimo, kurio metu susidaro $\bullet\text{OH}$ radikalas, aktyvacijos energiją, lygią $32,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Dažiklio *Green* katalizinio skilimo reakcijai termodinaminiai aktyvacijos parametrai apskaičiuoti naudojant teorinės Eyring lygties tiesinę formą [203]:

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \ln \left(\frac{K_B}{h} \right) - \frac{\Delta H^\#}{RT} + \frac{\Delta S^\#}{R} \quad (77)$$

čia k skilimo reakcijos greičio konstanta, T absoliutinė temperatūra (K), K_B - Boltzmann'o konstanta ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h yra Planko konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$).

³⁴ J s), ΔH^\ddagger - aktyvacijos entalpija (J mol^{-1}), ΔS^\ddagger yra aktyvacijos entropija ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), R universalioji dujų konstanta ($8,3144 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Naudojant grafines priklausomybes $\ln(k/T) = f(1/T)$ (77 lygtis), aktyvacijos entalpijos (ΔH^\ddagger) ir entropijos (ΔS^\ddagger) pokyčiai buvo nustatyti atitinkamai iš tiesių nuolydžio ir atkarpų ordinačių ašyje. Laisvosios Gibso energijos pokyčiai apskaičiuoti remiantis (78) lygtimi:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (78)$$

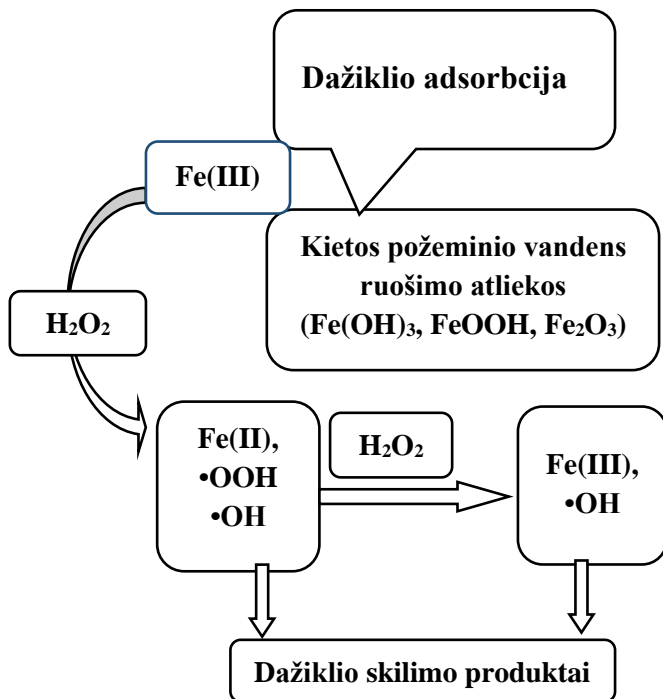
Abiejų dažiklio *Green* katalizinio skaidymo etapų ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger ir ΔG^\ddagger vertės pateiktos 22 lentelėje. Aktyvacijos entalpijos pokyčiai $\Delta H^\ddagger > 0$ rodo, kad dažiklio *Green* skilimo reakcija, vykstanti šviesoje dalyvaujant H_2O_2 ir GVR atliekomis, yra endoterminio pobūdžio. Tuo tarpu maža neigiama ΔS^\ddagger vertė parodo, kad pereinamosios būsenos struktūra yra tvarkingesnė, taigi ir šiek tiek sumažėja energijos sklaida sąveikaujant GVR atliekų aktyviesiems centrams su tirpalu [207]. Aktyvacijos proceso laisvosios Gibso energijos pokyčių (ΔG^\ddagger) vertės trijose skirtingose temperatūrose yra nuo 80,01 iki 92,32 kJ mol^{-1} (22 lentelė).

3.4.4. Dažiklio *Green* šalinimo mechanizmas

Dažiklio *Green* adsorbcijos GVR atliekomis rezultatai parodė, kad dažiklio šalinimas labai priklauso nuo pH. Tirpalo pH įtaka dažiklio *Green* šalinimo GVR atliekomis efektyvumui susijusi su sorbento paviršiaus protonizacija. Teigiamai įkrautas GVR atliekų paviršius pritraukia neigiamas anijoninio dažiklio *Green* molekules pagal (79) lygtį:

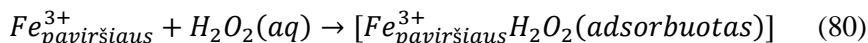


Heterogeninio katalizinio dažiklio skaidymo metu vyksta tiek dažiklio, tiek H_2O_2 adsorbcija ant GVR atliekų paviršiaus (46 pav.).

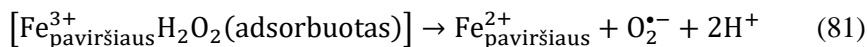


46 pav. Dažiklio *Green* skaidymo heterogeniniu Fenton metodu schema, kaip katalizatorių naudojant geriamojo vandens ruošimo metu susidarancias atliekas (GVR atliekas).

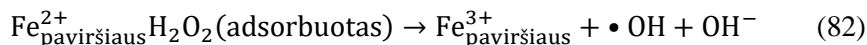
Radikalų susidarymą iš H_2O_2 , adsorbuoto ant GVR atliekų paviršiaus, ir katalizinę dažiklio *Green* skaidymą pabandyta modeliuoti jį suskirstant į kelis etapus [208]. Į sistemą „dažiklis *Green* – GVR atliekos“ įpylus H_2O_2 , jis adsorbuojasi ant GVR atliekų paviršiaus, kuriame yra daug $Fe(III)$:



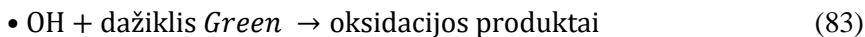
Adsorbuotos H_2O_2 molekulės $Fe(III)$ redukuoja iki $Fe(II)$ taip suformuodamos Fe^{2+} ir $O_2^{\bullet-}$ radikalus:



GVR atliekų paviršiuje Fe^{2+} reaguoja su adsorbuotu H_2O_2 susidarant labai aktyviems $\bullet OH$ radikalams ($E = 2.38$ V esant pH 3,0):



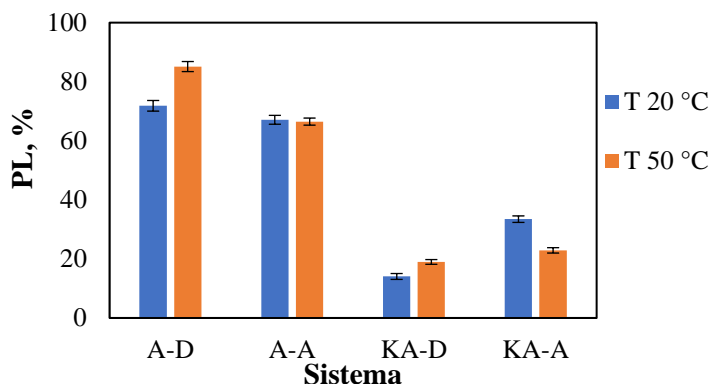
Aktyvūs •OH radikalai atakuoja ir skaido dažiklio *Green* molekules iki jų oksidacijos produktų:



Žinoma, kad hidroksilo radikalams reaguojant su organinių dažiklių molekulėmis dažniausiai jos suskaidomos suardant cheminius ryšius C-H, N-H, O-H, pašalinant vandenilį arba prijungiant vandenilį prie ryšio C=C ar aromatinio žiedo [209]. Tačiau tirpale, kurio spalva blunka, gali likti daug mažų organinių molekulių [210].

3.4.5. Dažiklio *Green* šalinimas nekaitintomis ir kaitintomis GVR atliekomis

Medžiagos fizikinės savybės ir cheminė sudėtis turi įtakos jos adsorbcinėms savybėms ir kataliziniam aktyvumui. Palyginimui dažiklio *Green* adsorbcijos (A) ir katalizinio skaidymo (D) eksperimentai buvo atlikti naudojant neapdorotas GVR atliekas (A) ir iškaitintas 800 °C temperatūroje (KA). Kaip matyti 47 pav., neapdorotos GVR atliekos turi žymiai didesnę potencialą dažikliui *Green* šalinti iš vandeninių tirpalų nei apdorotos GVR atliekos. Dažiklio *Green* šalinimo skaidymo būdu efektyvumas kaip katalizatorių naudojant neapdorotas GVR atliekas reakcijos pradžioje (per pirmąsias 10 minučių) maždaug keturis kartus didesnis nei su apdorotomis GVR atliekomis. 50 °C temperatūroje pašalinimo efektyvumas yra atitinkamai 85 % ir 19 % naudojant nekaitintas ir kaitintas GVR atliekas. Naudojant nekaitintas GVR atliekas suskilusio dažiklio *Green* dalis po 120 minučių padidėjo iki 91 %, su kaitintomis GVR atliekomis – tik iki 54 %. Terminiškai apdorotų GVR atliekų adsorbcinė geba taip pat sumažėjo, bet mažesniu laipsniu lyginant su kataliziniu aktyvumu dažiklio *Green* skaidymo reakcijoje. Abiem atvejais (kaip heterogeninį katalizatorių naudojant nekaitintas ir iškaitintas GVR atliekas), dažiklio *Green* skaidymo greičiai didesni 50 °C temperatūroje nei 20 °C (47 pav.). Priešingai nei skilimo reakcijos, dažiklio *Green* adsorbcijos efektyvumas mažėja didėjant temperatūrai: nežymiai, kai naudojamos nekaitintos GVR atliekos, tačiau beveik trečdaliu – kai jos iškaitintos.



47 pav. Dažiklio *Green* šalinimo efektyvumas naudojant neapdorotas (A) ir termiškai apdorotas geriamojo vandens ruošimo atliekas (KA) dažiklio skaidymui (D) arba adsorbicijai (A). *Sąlygos: dažiklio tirpalo koncentracija 100 mg L⁻¹, dažiklio tirpalo tūris 10 mL, katalizatoriaus masė 5 mg, 1 mL H₂O₂, A-D ir KA-D procesams pH 3, sąveikos laikas 10 min.*

Skirtingą neapdorotų ir iškaitintų atliekų sorbcinę gebą ir katalizinį aktyvumą galima paaiškinti kietosios fazės cheminės sudėties ir struktūrinių savybių pokyčiu terminio apdorojimo metu. Kaip jau minėta, XPS analizės rezultatai parodė, kad pagrindinis nekaitintų GVR atliekų komponentas yra hidratuotas geležies oksidas, α -Fe₂O₃ (hematitas) ir Fe(OH)O (getitas, lepidokrocitas). Tuo tarpu pagal XRD tyrimo rezultatus pagrindinė termiškai apdorotų GVR atliekų fazė, kurioje yra geležies, yra maghemitas (γ -Fe₂O₃). GVR atliekų terminio apdorojimo metu pasikeičia jų spalva (nuo rudos iki raudonos) ir geležies(III) turinčios fazės prigimtis. Keliant temperatūrą ir kitų sudedamųjų dalių cheminė būsena gali pakisti, lakūs junginiai pasišalinti. Šie pokyčiai gali turėti įtakos GVR atliekų kataliziniui aktyvumui. Be to, amorfinės būsenos GVR atliekų savitasis paviršiaus plotas yra santykinai didesnis lyginant su kristaline jų forma, o tai nulemia ir didesnę amorfinės formos adsorbcinę gebą. Medžiagos katalizinis efektyvumas susijęs su jos adsorbcine geba [54, 208]. Kuo didesnis GVR atliekų plotas, tuo daugiau yra aktyvių centrų reikalingų sąveikai tarp katalizatoriaus, H₂O₂ ir dažiklio *Green* molekulių. GVR atliekas Fenton procese galima naudoti pakartotinai, nes po vieno ciklo jų masė sumažėja ne daugiau kaip 0,2 %. Be to, katalizatorių atskyrus nuo išvalyto tirpalo, nevyksta jo dalelių aglomeracija, todėl GVR atliekos yra tinkamos kitam dažiklio šalinimo ciklui.

Apibendrinant atliktus tyrimus galima teigti, kad geriamojo vandens ruošimo atliekos, kurių pagrindinė sudėtinė dalis yra geležies(III) junginiai (Fe(III) oksido masės dalis – apie 78%) pasižymi ne tik adsorbcinėmis, bet ir

katalizinėmis savybėmis. Be papildomo apdorojimo GVR atliekos gali būti panaudotos kaip heterogeninis katalizatorius organinių azodažiklių skilimo reakcijai pagreitinti. Termiškai apdorotų GVR atliekų katalizinis aktyvumas sumažėja. Dažiklio pašalinimo efektyvumas priklauso nuo sistemos pH, rūgštinė terpė (pH 2-3) palankesnė ne tik adsorbicijai, bet ir dažiklio skaidymui. Be to, jo tirpalo spalva nyksta greičiau pakilus temperatūrai.

GVR atliekų fizikinės savybės ir jų cheminė sudėtis sudaro galimybę šį šalutinį technologinį produktą panaudoti vandenims, užterštiems katijoniniais teršalais (švino(II), vario(II), aliuminio jonais) ar anijoniniais organiniais junginiais (chromo kompleksiniu azodažikliu *Green*), valyti.

IŠVADOS

1. Geriamojo vandens ruošimo (GVR) atliekos, susidaranti šalinant geležį iš Vilniaus regiono požeminio vandens, yra aplinkai draugiška, amorfinė, mezoporinė-makroporinė medžiaga, sudaryta iš beveik sferinių 50-100 nm dydžio dalelių, kurių BET paviršiaus plotas sudaro apie $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Jos bazinę prigimtį nulemia sudėtyje esantys vandenilio karbonato ir karbonato jonai, Fe(III) oksidai ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) bei oksihidroksidai ($\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$).

2. Šalinant Pb(II), Cu(II) katijonus ir anijoninį chromo kompleksinį azodažiklį *Green*, didelės įtakos GVR atliekų adsorbcinei gebai turi adsorbcijos sistemos pH. Kai pradinis pH 5,0, katijoninių teršalų pašalinimo laipsnis yra 86%, sumažinus pradinę pH vertę iki 2,0 – tik 16%. Dažiklio *Green* adsorbcijai palanki rūgštinė terpė. Padidinus pradinio tirpalo pH nuo 2,0 iki 3,0, dažiklio pašalinimo laipsnis sumažėja apie 4 kartus (nuo 96% iki 20-25%). Dažiklio *Green* šalinimo GVR atliekomis procesas yra egzoterminis, o metalų katijonų – endoterminis.

3. Galimas Pb(II) ir Cu(II) pašalinimo mechanizmas yra jonų mainų ir nusodinimo reakcijos, kurios vyksta dėl GVR atliekose esančių Ca^{2+} , PO_4^{3-} ir CO_3^{2-} jonų. Dalis šių katijoninių teršalų taip pat adsorbuojama susidarant paviršiniams kompleksiniams junginiams. Dažiklis *Green* adsorbuojasi dėl elektrostatinės sąveikos tarp teigiamai įkrauto GVR atliekų paviršiaus ir anijoninių dažiklio molekulių.

4. Kinetiniai tyrimai parodė, kad optimaliomis sąlygomis katijoniniai ir anijoniniai teršalai GVR atliekomis šalinami efektyviai: per pirmąsias 3 minutes sugerta daugiau kaip 95% Pb(II) ir Cu(II) jonų iš 2,5 mM tirpalo ir per 20 min adsorbuota iki 90% chromo kompleksinio dažiklio iš 150 mg L^{-1} *Green* tirpalo. Dažiklio *Green* adsorbcijos kinetikai apibūdinti labiausiai tinka difuzijos-chemosorbcijos, hiperbolinio tangento ir Elovich modeliai.

5. Langmuir-Freundlich lygtis ir Langmuir-pasiskirstymo izotermė, apjungianti nusodinimo ir adsorbcijos procesus, buvo tinkamos Pb(II) ir Cu(II) pusiausvirajai adsorbcijai iš vienkomponenčių ir dvikomponenčių tirpalų aprašyti. Dažiklio *Green* adsorbciją pusiausvyros sąlygomis tiksliai apibūdina Langmuir-Freundlich izotermės modelis.

6. Nustatytas GVR atliekų katalizinis aktyvumas skaidant dažiklį *Green* heterogeninėje Fenton reakcijoje, vykstančioje saulės šviesoje. Dažiklio *Green* skilimo greitis didėja mažėjant tirpalo pH ir didėjant temperatūrai. Esant tirpalo pH 3 bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai dažiklio *Green* pašalinimo laipsnis iš 100 mg L^{-1} tirpalo pasiekia 70% po 5 min nuo reakcijos pradžios ir 92% – po 50 min trukusios oksidacijos.

7. Vietinės atliekos, susidarančios aeruojant ir filtruojant požeminį vandenį, dėl tinkamų fizikinių savybių ir cheminės sudėties gali būti panaudotos kaip bifunkcinė nanomedžiaga (adsorbentas ir katalizatorius) vandeniui valyti nuo katijoninių ir anijoninių teršalų.

SUMMARY

INTRODUCTION

Groundwater and surface water are very important components of the environment, so the supervision and control of water resources are the responsibility of each state. The developed legislation helps regulate water management issues, protects these natural resources from pollution, and creates a system of restrictions, prohibitions, and legal liability [1]. Industrial wastewater can be connected directly to natural water resources or discharged into urban sewers. Wastewater discharged in this way affects water bodies or the operation of sewerage and wastewater treatment plants [2]. In Lithuania, wastewater discharge is regulated by the Wastewater Management Regulation (Order No. D1-236) which was signed in 2006 and specifies the requirements for the discharge of both domestic and industrial wastewater into the environment. Controlled substances include total chromium, with MPLs (maximum permissible limits) of 2 mg L^{-1} in the sewage system and 0.5 mg L^{-1} in the natural system [3].

Anodizing is an important and widely used electrochemical process for the surface treatment of metal and electronic parts [4]. The anodizing process consists of surface cleaning and preparation followed by coating and finishing [5]. To give color to the anodized coatings, the surfaces are dyed. The process is constantly improved to enhance the penetration of the dye into the pores [4]. The effluent streams generated during the whole process are mixed before treatment, resulting in colored effluents containing various metal ions [5]. It is very important to treat such wastewater in order to meet strict environmental requirements.

Azo dyes are the largest group of azo compounds and the most widely used dyes in the industry. They are suitable for fiber dyeing, photoelectronic, printing systems, food technology, and biological reactions [6].

There is currently a fairly large selection of dyes that are used for anodized aluminum dyeing. The use of complex metal dyes is a major concern for their environmental impact, as heavy metals in dyes are considered to be non-biodegradable pollutants. In order to reduce environmental pollution by colored wastewater, the search for cheap and efficient adsorbents is very important. The need for environmental sustainability supports the idea of using a material generated during the treatment of clean groundwater as an adsorbent for the treatment of contaminated water. The purpose and objective of the groundwater treatment are to ensure the quality of drinking water so that it tastes good and is safe to use. During the process, a natural nanomaterial

rich in iron(III) compounds (groundwater treatment (GWT) waste), as a by-product is produced. The physicochemical properties of GWT waste are similar to those of specially synthesized Fe(III)-containing adsorbents and catalysts.

This dissertation presents research on sustainable processes for the removal of anionic chromium complex dye (*Green*) from aqueous solutions and real anodized aluminum dyeing effluents using GWT waste as an adsorbent or catalyst. As the dye contains chromium, the effluent from the anodized aluminum dyeing must be treated to remove not only the color but also the heavy metal ions. For this reason, the dye removal efficiency was evaluated not only by the change in the solution color but also by the change of the chromium concentration in the solution to be cleaned. In addition, the chemical behavior of the entire adsorption system was observed during the dye removal: changes in solution pH, iron, calcium, and aluminum concentrations. The adsorption properties of groundwater treatment (GWT) waste were also investigated by treating water contaminated with cationic pollutants (Pb(II) and Cu(II) ions). The catalytic properties of GWT waste were investigated in the Fenton reaction of oxidative degradation of chromium complex dye (*Green*). The efficiency of the removal of cationic and anionic pollutants was evaluated by conducting kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies.

Scientific novelty

A sustainable process for the purification of water contaminated with anodized aluminum dye and Pb(II) and Cu(II) ions using nanomaterial, a local waste generated during aeration and filtration of groundwater, has been proposed.

Based on the results of adsorption system studies using ICP-OES, XPS, XRD, and FTIR methods, the mechanism of heavy metal ions (Pb(II) and Cu(II)) and anionic chromium complex dye (*Green*) removal by GWTW waste was elucidated and optimal process conditions were determined.

The efficiency of chromium complex dye *Green* of anodized aluminum removal by GWTW waste was determined using model solutions and real wastewater and taking into account not only the residual color but also the degree of chromium retention.

The performance of GWTW waste as a bifunctional material (adsorbent and heterogeneous Fenton-like catalyst) in the decoloration of anodized aluminum dye *Green* was assessed.

Main goal

The aim of this work is to determine the suitability of groundwater treatment waste (GWTW) for the removal of cationic (Pb(II), Cu(II)) and anionic (chromium complex dye *Green*) pollutants from aqueous solutions.

Objectives

To determine the structure and chemical composition of GWTW by different methods of material research and analysis.

To describe the adsorption properties of GWTW by performing kinetic, adsorption equilibrium, and thermodynamic studies and applying various models of adsorption kinetics and equilibrium.

To determine the optimal process conditions to achieve the maximum sorption capacity.

To elucidate the mechanism of cationic and anionic contaminants removal by GWTW.

To evaluate the catalytic activity of GWTW in heterogeneous dye oxidative decomposition reaction.

Statements presented for defense

- Due to the unique physical properties and chemical composition of GWTW, this naturally occurring non-toxic material can be used to purify water contaminated with Pb(II), Cu(II) ions, or the anionic chromium complex dye *Green* without any pretreatment.

- Removal of cationic and anionic contaminants (Pb(II), Cu(II) and chromium complex azo dye *Green*) by porous nano-adsorbent is fast, more than 95% of Pb(II) and Cu(II) ions are removed in 3 min from 2.5 mM solutions and up to 90% of the dye are removed from the 150 mg L⁻¹ solution within 20 min. The main factor determining the sorption efficiency is the pH value of the medium.

- Solid and liquid phase studies of the adsorption system have shown that the adsorption mechanism and the adsorption capacity of GWTW are determined not only by the Fe(III) oxide/hydroxide as the main constituent but also by the presence of calcium, phosphate, bicarbonate and carbonate ions.

- Pb(II) and Cu(II) ions are removed by GWTW through the ion exchange, precipitation, and surface complexation reactions. Chromium complex *Green* dye is adsorbed due to the electrostatic interaction between its anions and the surface of the positively charged GWTW.

- GWTW demonstrates catalytic activity properties in a heterogeneous Fenton process by decomposing the organic chromium complex *Green* dye.
- Diffusion-chemisorption, hyperbolic tangent, and Elovich kinetic models as well as Langmuir-Freundlich and Langmuir-partition isotherms are the best models in representing the adsorption of pollutants by GWTW.

1. EXPERIMENTAL PART

1.1. Groundwater treatment waste and other sorbents

The iron-based groundwater treatment waste was obtained from a drinking water treatment plant in Vilnius, Lithuania. The GWTW is produced as a result of the deironing and demanganization of groundwater by cascade aeration. The morphology of the GWTW surface and chemical composition of the GWTW was studied by SEM-EDX and TEM. SEM-EDX analysis was performed on the samples using a scanning electron microscope Helios Nanolab 650 (FEI) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (Oxford Instruments, Xmax 20 mm² detector, INCA 4.15 software). Transmission electron microscope (TEM) Tecnai G2 F20 X-TWIN (FEI, Netherlands, 2011) with Schottky type field emission electron source was used to obtain TEM images of GWTW. The zeta potential of GWTW was measured using Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical).

For a comparative study of *Green* dye adsorption capacity five commercially available adsorbents were used including activated carbon NORIT PK 1–3 (Cabot Norit), weak base macroporous resin Macronet MN 150 (Purolite Company), non-ionic macroporous resin Macronet MN 200 (Purolite Company), macroporous strong acid resin Macronet MN 500 (Purolite Company) and mixed bed resin PMB 101 (Pure Resin Co., Ltd).

1.2. Preparation and analysis of solutions

The Pb(II) and Cu(II) stock solutions (0.05 M) were prepared from Pb(NO₃)₂ and Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, respectively. These solutions were subsequently diluted to the required concentrations. The pH of the solutions was adjusted by the addition of 0.1 M HNO₃ or 0.1 M NaOH.

Sanodure Green LWN (*Green*) dye (Clariant) is a water-soluble anionic chromium complex azo dye widely applied in the anodized aluminum dyeing process. It was commercial grade and was used without further purification. The dye stock solution was made by mixing 1000 mg of *Green* dye in 1 L of deionized water. Then it was diluted with deionized water to obtain solutions

of the desired concentration. The pH was adjusted by 5 M HCl or 0.1 M and 1 M NaOH. The values of pH were measured using the inoLab 7110 pH meter (WTW-Germany). All chemical reagents used were Analytical Reagent Grade.

The concentration of lead, copper, chromium, calcium, and iron in aqueous solutions was determined with an ICP optical emission spectrometer (Optima 7000DV from Perkin Elmer). The concentration of the *Green* dye solutions was analyzed using Varian Cary 50 UV-Vis spectrophotometer from Agilent Technologies at a wavelength of 630 nm and calculated from a calibration curve.

1.3. Instrumental analysis

1.3.1. BET analysis

The surface area, pore size, and pore volume of GWTW were estimated by N₂ adsorption/desorption isotherms collected at 77 K using Brunauer Emmet Teller (BET) method. Pore size distribution (PSD) plot was calculated by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method using the desorption branch in a Micromeritics Tri-Star II 3020 nitrogen adsorption apparatus.

1.3.2. FTIR analysis

Identification of functional groups on GWTW was carried out using Fourier Transform Infrared Spectrometer ALPHA (Bruker, Germany), equipped with a room temperature detector DLATGS. Samples were dispersed in KBr tablets. Spectra were acquired from 100 scans in the spectral range of 650–4000 cm⁻¹.

1.3.3. XPS analysis

The surface composition of GWTW samples and the chemical states of elements were investigated by XPS measurements. Vacuum Generator (VG) ESCALAB MKII spectrometer fitted with an XR4 twin anode was used for XPS analysis. MgK α X-ray was the X-ray source. The measurements proceeded at $h\nu = 1253.6$ eV with 300 W power (20mA/15kV). During spectral acquisition, the pressure in the analysis chamber was lower than $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. The survey spectra were obtained using an electron analyzer pass energy of 100 eV, the narrow scans – with 20 eV and resolution of 0.05 eV.

1.4. Kinetic studies

The behavior of Pb(II), Cu(II), and *Green* dye adsorption by GWTW was investigated using the batch technique. For the kinetic studies of Pb(II) and Cu(II), 0.8 g of GWTW was stirred with 100 mL solution and 2 mL samples were filtered at predetermined time intervals (3, 5, 10, 20, 40, 60, 120, and 240 min). In the kinetic experiments of *Green* dyes, 0.2–0.35 g of GWTW powder was added into conical flasks containing 50 mL of *Green* dye solutions with the adjusted pH values. The magnetic stirrer was used operating at 500 rpm. The samples were taken at 0, 3, 5, 10, 20, 40, 60, 120, and 180 min. The experiments were repeated three times.

The amount of Pb(II), Cu(II), and *Green* dye taken up and the removal percentage of the pollutants removed by the GWTW were calculated by applying Eqs. (1) and (2), respectively:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$RE = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \% \quad (2)$$

where q_t (mg g⁻¹) is the adsorption capacity at time t ; C_0 (mg L⁻¹) is the initial concentration of Pb(II), Cu(II) or *Green* dye, C_t (mg L⁻¹) is the concentration at time t ; m (g) is the mass of GWTW, V (L) is the volume of solution, and RE is removal efficiency.

1.5. Equilibrium adsorption

To obtain the adsorption isotherms, 0.2 g of GWTW was added to 25 mL of Pb(II) and/or Cu(II) solutions varied in the range of 0.5–19.5 mM. The solutions were stirred for 24 h at 20°C, 40°C, and 60°C temperatures. The equilibrium adsorption studies were carried out in triplicate, and the error bars represent standard deviation. For these experiments, 0.25 g of GWTW was placed in 50 mL conical flasks containing 50.0 mL of dye solution (50.00–1000.0 mg L⁻¹), which were agitated for 8 h at three different temperatures (293, 313, and 323 K). The pH of the dye solutions was 2, regulated with 5 M HCl. After equilibrium, in order to separate the GWTW from the aqueous solutions, 10 mL of samples were filtered.

1.6. Statistical data analysis

The data are presented in the mean \pm standard deviation. Non-linear analysis of isotherm models was performed using the Solver add-in, Microsoft Excel (Hossain et al., 2013). The fitness models were signified by the coefficient of determination R^2 from Eq. (3):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_e - q_{e,model})^2}{\sum_{n=1}^n (q_e - q_{e,mean})^2} \quad (3)$$

Standard error of an estimate (SE) can be defined according to Eq. (4):

$$SE = \sqrt{\frac{1}{m-p} \sum_{i=1}^m (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2} \quad (4)$$

where m is the number of experimental points and p is the number of model parameters [126].

The nonlinear Chi-square (χ^2) test was used to evaluate the differences between the experimental data and the data calculated from isotherm models. Chi-squared statistic, χ^2 :

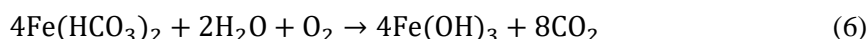
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{cal}} \quad (5)$$

where q_{exp} (mg g^{-1}) is the experimentally obtained adsorption capacity; q_{cal} (mg g^{-1}) is the sorption capacity calculated according to the isotherm model.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Groundwater treatment waste characterization

The calcium-magnesium-bicarbonate type groundwater is the only source of public water supply in Lithuania. Iron is the basic component affecting its quality [127]. Therefore, the drinking water supply facilities in the Vilnius water treatment plant have implemented a nonreactive water treatment technology for the removal of iron and manganese from the groundwater. When water passes through the aerial thresholds, homogeneous oxidation of Fe(II) ions by oxygen occurs, forming insoluble Fe(III) compounds [128] as shown in Equation (6):



When water is strewn through a sand filter, heterogeneous and biological oxidation takes place [130, 131]. The stooges are washed at certain intervals, and the wash waters are directed to the shaving press to form a dried sludge. SEM images reveal the structure of GWTW powder and the shape of particles. As we can see in Figure 1a, GWTW powder is composed of agglomerated spherical nanoparticles of 50–96 nm. The agglomeration of nanoparticles creates a porous structure with excellent sorption properties. Transmission Electron Microscopy (TEM) of the samples was also used to describe the morphology and size of GWTW particles (Figure 1b). As can be seen from the GWTW image obtained by TEM (Figure 1b), the adsorbent has a porous surface with the particles size ranging from 40 to 90 nm.

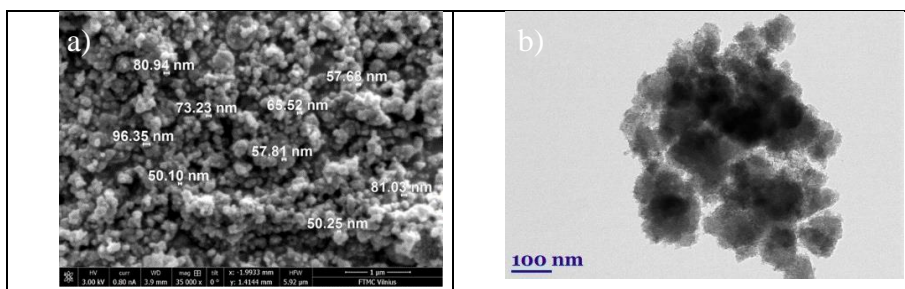


Figure 1. Surface morphology of GVR wastes: (a) – dried at room temperature SEM; (b) –the wastes dried at room temperature TEM.

The X-ray fluorescence analysis method was used to determine the elemental composition of GVR waste, and it was found that the basic chemical elements are Fe, O, Ca, P, and Si. The composition of GVR waste expressed in the form of oxides is presented in Table 1.

Table 1. Physicochemical properties of the groundwater treatment waste.

Parameter	Value
pH	8.2
EC mS cm ⁻¹	1.12
<i>Main components (w %)</i>	
Fe ₂ O ₃	77.99
SiO ₂	5.23
CaO	7.37
P ₂ O ₅	7.42

X-ray diffraction analysis showed that this material, dried at room temperature, was amorphous. The heating of the GWTW waste sample at 800°C produced the crystalline cubic phase with reflection peaks

corresponding to maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; ICDD 00–039-1346) and hexagonal structures of SiO_2 (ICDD 00–046-1045). An impurity of SiO_2 can occur due to the flow of water through a sand filter (Fig. 2).

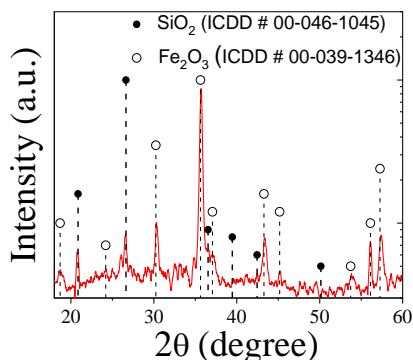


Figure 2. XRD pattern of GWTW sample after 5 h heating at 800 °C

We found that the pH of the 1:100 (w/v) aqueous suspension of GVR waste in freshly prepared deionized water (pH 7.0) varies from 8.15 to 8.20. The electrical conductivity of GVR waste suspension (1:5, w/v) was 1.12 mS cm^{-1} (Table 1). From Fig. 3 we can see that the point of zero charge of GWTW was observed at 8.0.

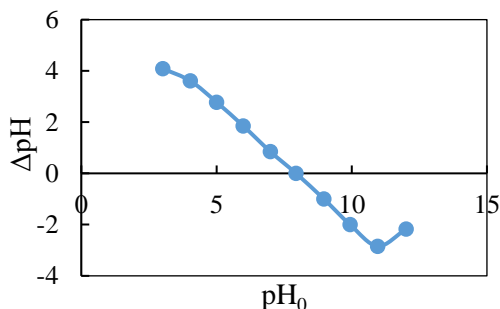


Figure 3. The pH_{pzc} of the groundwater treatment waste determined by the batch equilibration technique.

The nitrogen adsorption-desorption isotherms of GWTW are shown in Fig. 4. According to the IUPAC classification [149], the GWTW sample displays a type IV(a) isotherm with an H3-type hysteresis loop in the high relative pressure range of 0.45-0.98 P/P_0 (Fig. 4). The pore size distributions of the GWTW sample are rather wide, ranging approximately from 3 nm to 120 nm and confirming the mesoporous-macroporous structure of GWTW. There is

one large peak centered at about 65 nm for the plain GWTW sample (Fig. 4). The BET-specific surface area of GWTW was $34.76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

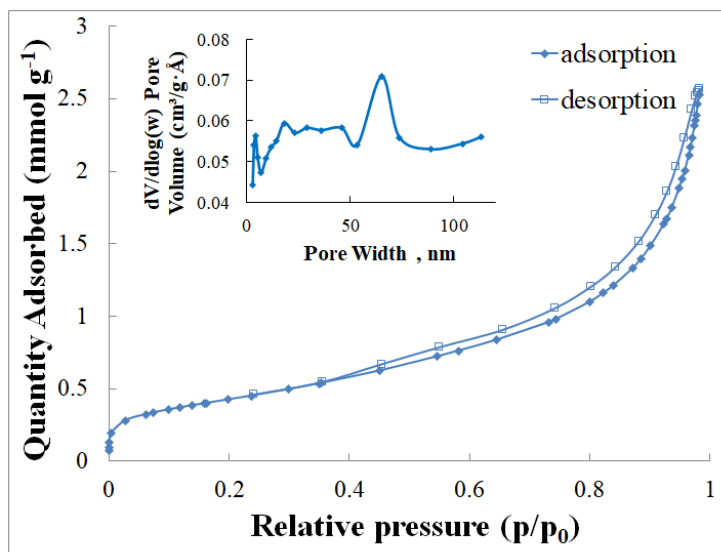


Fig. 4. Nitrogen adsorption (full symbols)-desorption (empty symbols) isotherms and pore size distribution plots (inset) of GWTW.

XPS analysis was performed to investigate the state and elemental composition of the GWTW surface. The XPS full-survey spectrum of the GWTW sample verified the presence of O, Fe, and C elements (Fig. 5a). Also, minor amounts of Si, P, and Ca were detected. The Fe 2p spectrum of GWTW (Fig. 5b) had two main peaks of Fe 2p_{3/2}. They are located at 710.5 eV and 712.3 eV, which correspond to binding energies of the α -Fe₂O₃ (hematite) and Fe(OH)O (goethite, lepidocrocite) phases, respectively [140, 141]. The initial binding energy (BE) of O 1s and BE of Fe 2p_{3/2} splitting is equal to 181 eV, revealing Fe³⁺ as the main oxidation state of iron in the GWTW [142]. The O 1s spectrum (Fig. 5c) of raw GWTW was fitted to four peaks at 529.5 eV, 530.54 eV, 531.6 eV, and 532.9 eV, corresponding to Fe–O bonding, Fe–OH bonding, and C–O bonding or chemically/physically adsorbed water [140, 141, 143]. The BE of 532.9 eV is also characteristic of the oxygen-silicon bonding in SiO₂. There are two peaks in high-resolution Ca 2p spectra (Fig. 5d) at 347.52 (2p_{3/2}) and 351.22 eV (2p_{1/2}), which can be attributed to CaCO₃ [144, 145]. Characterization of GWTW by SEM, TEM, EDS, XPS, and FTIR proved that the studied adsorbent is an environmentally friendly nanomaterial.

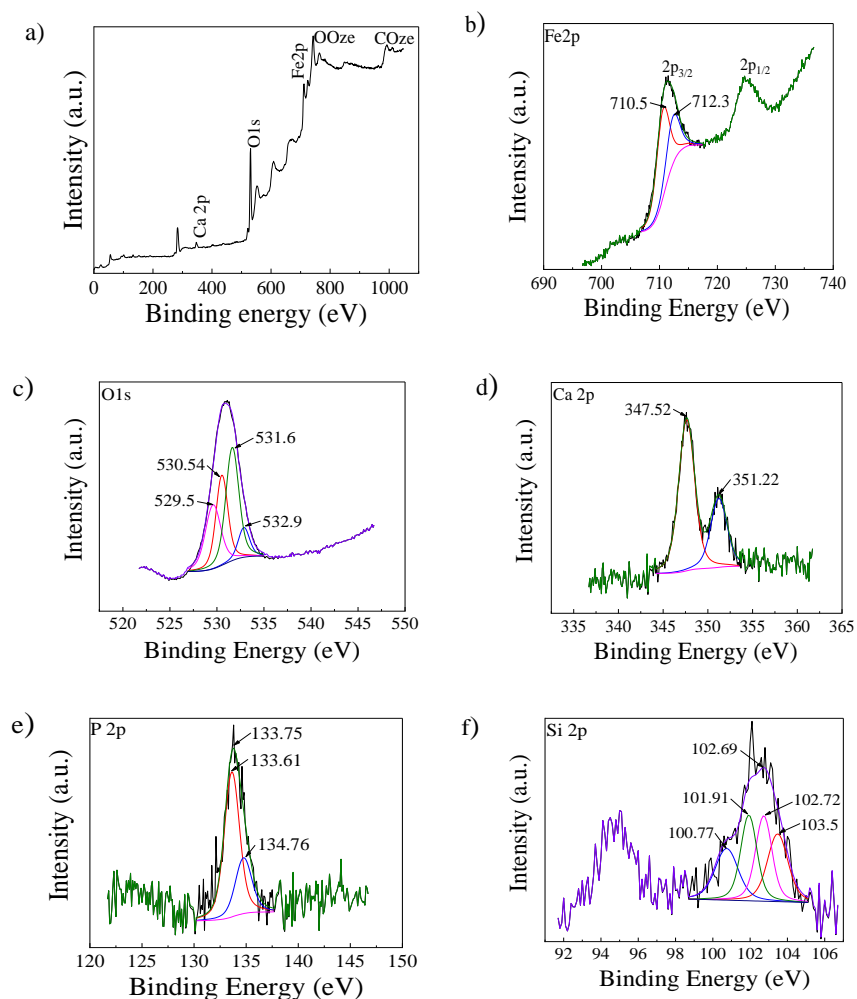


Fig. 5. The XPS survey of GWTW (a); the high-resolution XPS spectra of Fe 2p of GWTW (b); O 1s of GWTW (c); Ca 2p of GWTW (d) the high-resolution XPS spectra of P 2p of GWTW (e); the high-resolution XPS spectra of Si 2p of GWTW (f).

2.2. Removal of Pb(II) and Cu(II) by GWTW

2.2.1 Influence of solution pH on GWTW stability and Pb(II) adsorption capacity

The solution pH value affects the adsorption capacity of GWTW toward Pb(II) ions. The relation between the equilibrium adsorption of Pb(II) and the pH of initial and final solutions are shown in Fig. 6. It has been observed the

pH of the solution changes during the adsorption of Pb(II) ions by GWTW (Fig. 6).

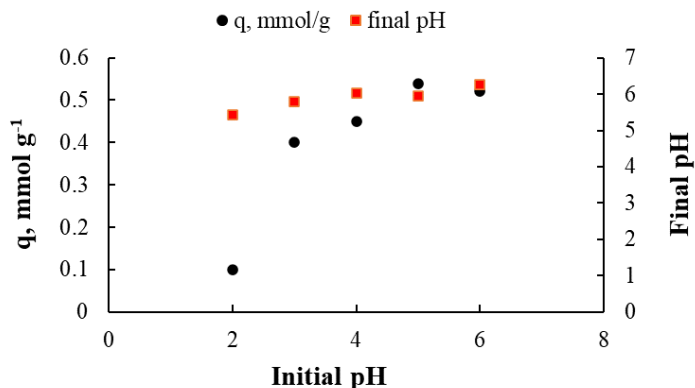


Figure 6. Dependence of equilibrium Pb(II) adsorption capacity q and final pH of the system on the initial Pb(II) solution pH. Initial Pb(II) solution concentration 5 mmol L^{-1} .

The lower the initial pH of the solution, the more pronounced the pH change. It reveals a high affinity of GWTW for H^+ ions. The maximum amount of Pb(II) ions is removed when the initial and final solution pH is in the range of pH 5–6, that is, when $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ of GWTW. Consequently, the nonspecific adsorption of Pb(II) cations through electrostatic attraction is not a favorable and dominating mechanism. When the solution medium before adsorption is acidified to $\text{pH}_0 = 2.0$, the surface of the adsorbent acquires an excessive positive charge, and the electrostatic repulsion forces interfere with the adsorption of positive Pb(II) ions as the adsorption centers protonize [190] following Equation (7):



In the equilibrium Pb(II) adsorption systems, Fe(III) analysis was also carried out to evaluate the stability of GWTW in the solutions of various acidities. The equilibrium solution analysis by the ICP-OES method has shown that Fe(III) concentration varies depending on initial solution pH (Fig. 7).

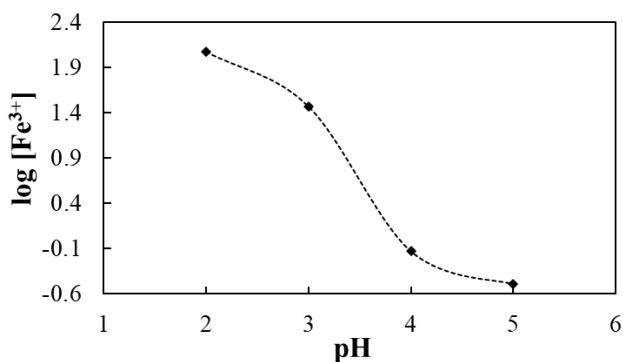


Figure 7. Release of Fe(III) ions from GWTW to aqueous solution depending on initial solution pH.

GWTW remains practically stable and can be used to remove pollutants from solutions with an initial pH > 3.

2.2.2. Pb(II) and Cu(II) removal kinetics

Removal of Pb(II) and Cu(II) ions occurs in two steps (Fig. 8). At the beginning of the interaction between the adsorbent and the solution, the adsorption rate of Pb(II) and Cu(II) ions is high, and more than 67–95 % of the total sorbed amount is accumulated by GWTW during the first 3 min.

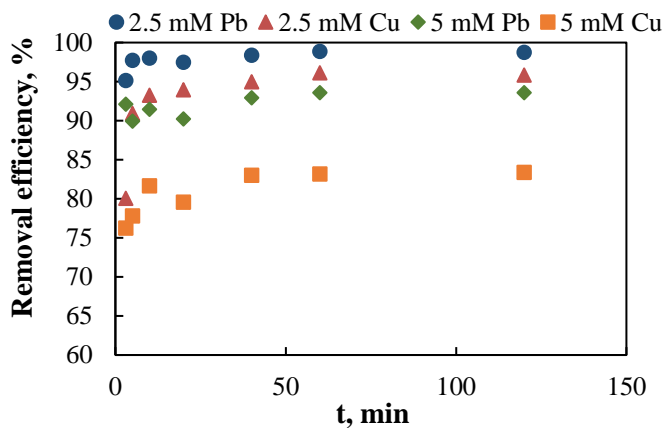


Figure 8. Effect of contact time and initial concentration of Pb(II) and Cu(II) on their removal efficiency from bicomponent solutions at 40°C temperature.

In the second step, adsorption takes place more slowly and the maximum removal efficiency is achieved after the 40–60 min, followed by equilibrium.

From Fig. 8 we see that the most significant difference in the removal efficiencies of Pb(II) and Cu(II) from bicomponent solution is at the beginning of the process. This can be explained by a greater affinity of GWTW for Pb(II) than for Cu(II) ions. The removal efficiency of Pb(II) and Cu(II) by GWTW depends not only on solution composition but also on initial metal concentration (Fig. 8, Table 2) and temperature (Table 2).

Table 2. Removal efficiency of Pb(II) and Cu(II) at 20°C and 60°C temperatures from one-component and bicomponent solutions.

System	Initial concentration (mM)	Temperature (°C)	Removal efficiency (%) after		
			3 min	40 min	
			Pb(II)	One-component	9.54
		9.54	60	71.5	89.2
	bicomponent	2.50	20	92.7	98.7
		4.54	20	89.8	91.4
	One-component	8.54	20	75.9	82.1
Cu(II)		8.54	60	77.2	84.3
	bicomponent	2.50	20	83.7	95.2
		3.58	20	80.0	88.9

When the initial concentration of Pb(II) and Cu(II) ions does not exceed 2.5 mmol L⁻¹, the removal efficiency comes close to 100%. By increasing the temperature from 20 °C to 60 °C, in both single-component systems, the removal efficiency during the rapid sorption step and the maximum removal efficiency increase. For example, the removal efficiency of Pb(II) from one-component solution with initial Pb(II) concentration 9.54 mM rose from 83.4 % at 20 °C temperature to 89.2 % at 60 °C temperature. From the mixture consisting of Pb(II) and Cu(II) ions, at their initial concentrations equal to 2.5 or 5 mmol L⁻¹, more Pb(II) and Cu(II) ions were removed at 40 °C temperature (Fig. 8 and Table 2).

2.2.3. Pb(II) and Cu(II) adsorption equilibrium

For the investigation of the uptake of Pb(II) and Cu(II) ions under equilibrium conditions, adsorption isotherms were obtained. Figure 9 shows the isotherms of adsorption of Pb(II) and Cu(II) ions from one component solutions determined at two different temperatures (20 and 60 °C).

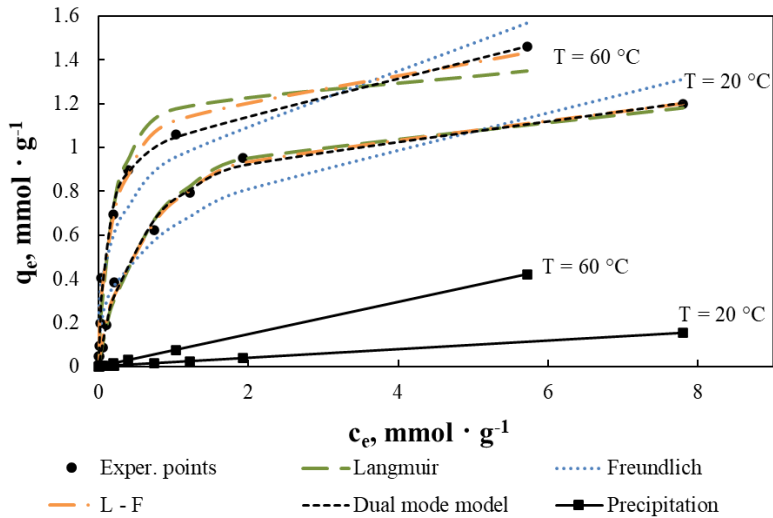


Figure 9. Isotherms of Pb(II) adsorption from one-component solution at 20 and 60 °C temperatures. GWTW dosage 8 g L⁻¹, pH 5.0, equilibration time 24 h.

Langmuir-Freundlich model, as well as Langmuir partition (dual-mode) isotherm model, fit the experimental data better than the Langmuir or Freundlich models. According to the Langmuir partition model, the contribution of a precipitated amount of Pb(II) and Cu(II) to the overall uptake of these metals increased with increasing initial metal concentrations and temperature (Fig. 9). In binary solutions with a low initial concentration of heavy metals, there is no competition between Pb(II) and Cu(II) ions, and a molar ratio X_{Pb}/X_{Cu} in the solid phase is almost the same as in the prepared initial solutions. The higher the initial solution concentration, the preferable sorption of Pb(II) ions is more pronounced.

2.2.4. Mechanism of Pb(II) and Cu(II) removal by groundwater treatment waste

The mechanism of Pb(II) and Cu(II) removal by GWTW was investigated using FTIR, XPS, and XRD methods. The FTIR spectra of GWTW before and after the sorption of Pb(II) and Cu(II) ions are shown in Fig. 10. The broad band in the region 3150 cm⁻¹ to 3650 cm⁻¹ corresponds to stretching vibrations of -OH groups. The peak at 3300 cm⁻¹ shifted to 3466 cm⁻¹ and to 3459 cm⁻¹ after Pb(II) and Cu(II) sorption, respectively. After the sorption of both Pb(II) and Cu(II) ions from the bicomponent solution, the peak moved from 3300

cm^{-1} to 3415 cm^{-1} . This may indicate the interaction of metal ions with the -OH groups of the adsorbent [162].

The band at 1645 cm^{-1} can be assigned to the H-OH bending vibrations in the adsorbed water molecules [171]. The strong band at 950 cm^{-1} is related to the binding vibration of FeOH modes [39]. Additionally, the adsorption band characteristic of stretching vibrations in the PO_4^{3-} group is in the region of $984 - 1200 \text{ cm}^{-1}$. The peaks at 880 cm^{-1} and at $1550 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ can be assigned to O-C-O and C-O vibrations in carbonates.

After Pb(II) and Cu(II) sorption, the peak at 1645 cm^{-1} had shifted to 1626 cm^{-1} and became less intensive. The band at 950 cm^{-1} had shifted toward the region of higher frequencies (1000 cm^{-1}).

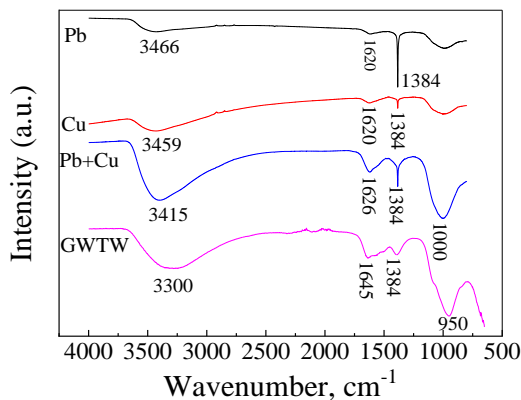


Fig. 10. FTIR spectra of GWTW before and after Pb(II) and Cu(II) adsorption from one-component and bicomponent solutions.

This suggests that O-H and PO_4^{3-} groups present in GWTW were involved in the adsorption of Pb(II) and Cu(II) ions. The adsorption peaks at 1384 cm^{-1} after the adsorption of Pb(II) and Cu(II) ions can be attributed to the vibrations of NO_3^- anions. These ions can enter the GWTW because Pb(II) and Cu(II) nitrate solutions were used for the adsorption study.

XPS analysis was performed to investigate the elemental composition and chemical state of the elements after the Pb(II) and Cu(II) adsorption. The high resolution XPS of Pb 4f of GWTW after Pb(II) adsorption has two main peaks at 138.5 eV for Pb $4f_{7/2}$ and 143.3 eV for Pb $4f_{5/2}$. The Pb $4f_{7/2}$ has binding energies at 137.6 eV , 138.4 eV and 139.2 eV (Fig.11b). The binding energy of 138.4 is characteristic of the lead-oxygen bonding in $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. The Cu $2p_{3/2}$ has binding energies at 932.86 eV and 935.0 eV . The binding energy at 932.86 eV can be assigned to the Cu binding with oxygen in CuO and the

binding energy of Cu 2p_{3/2} at 935.0 eV agrees well with that observed in Cu₃(PO₄)₂, Cu(OH)₂, and Cu(NO₃)₂ (Fig. 11a). Adsorption of Pb(II) and Cu(II) also shifted the spectra of O 1s, P 2p, and Fe 2p_{3/2}.

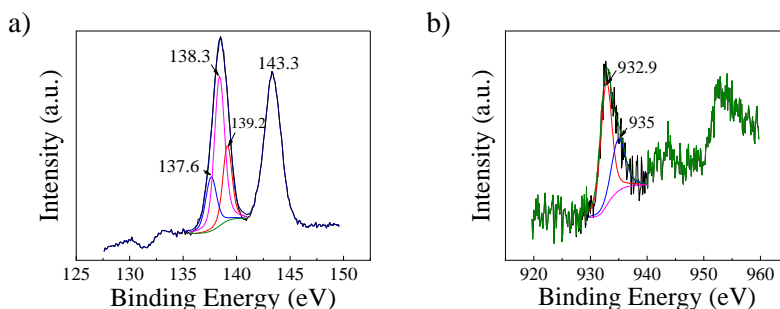
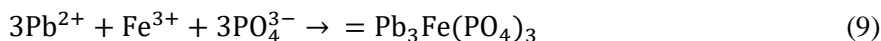


Fig. 11. High resolution XPS spectra of Pb 4f (a) and Cu 2p (b) in GWTW after the adsorption of Pb(II) and Cu(II) from one-component solution.

On the basis of the results of FTIR, XPS, XFS and XRD data of GWTW the possible Pb(II) removal mechanisms can be proposed as the substitution and coprecipitation reactions as shown in Equations. (8) and (9):



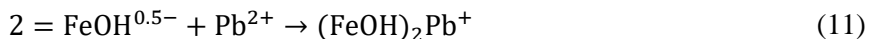
The formation of precipitate at higher Pb(II) and Cu(II) solution concentrations is possible because of the low solubility of lead and copper phosphates, $K_{\text{sp}}(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 7.90 \cdot 10^{-43}$ and $K_{\text{sp}}(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2) = 1.04 \cdot 10^{-37}$.

In the case of ion exchange reaction (Equation. (4)), the relationship between the amount of calcium ions released from GWTW to the solution ($n_{\text{released}}(\text{Ca})$) and the number of Pb(II) moles adsorbed ($n_{\text{adsorbed}}(\text{Pb})$) should be detected. We assessed that the removed amount of Pb(II) correlated to the released calcium content according to Equation.(10):

$$n_{\text{adsorbed}}(\text{Pb}) = 0.794 \cdot n_{\text{released}}(\text{Ca}) + 0.448 \quad (10)$$

Based on the results of the analysis of solid and liquid phases in the adsorption system, it can be concluded that the presence of calcium and phosphate ions in the composition of GWTW performed a significant role in the treatment of water contaminated with Pb(II) and Cu(II) ions. However, from the relationship presented in Equation. (10), we can see that the amount of Pb(II) adsorbed is higher than the amount of calcium released. Therefore, one can

assume that a part of Pb(II) ions was also adsorbed by GWTW through surface complexation reactions [170] (Equation. (11)):



2.3. Removal of *Green* dye by GWTW

2.3.1. Characterization of the GWTW after *Green* dye adsorption

The nitrogen adsorption-desorption isotherms of GWTW after the dye adsorption are shown in Figure 12. They exhibited similarly shaped curves, but the amount of N₂ adsorbed on GWTW after the dye adsorption was slightly higher than that taken up by plain GWTW.

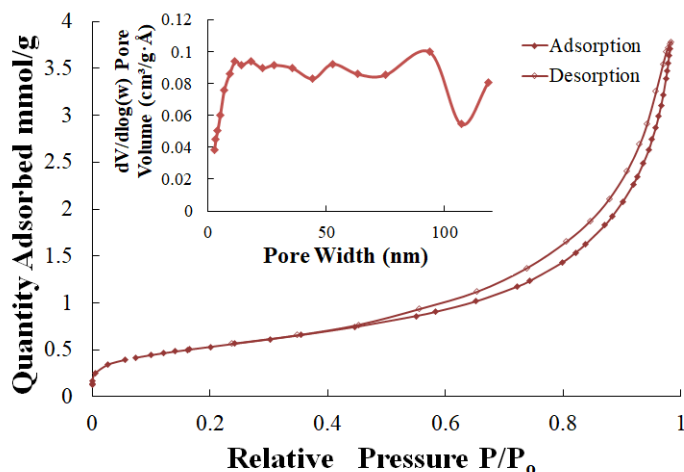


Fig. 12. Nitrogen adsorption (full symbols)-desorption (empty symbols) isotherms and pore size distribution plots (inset) of GWTW samples after *Green* dye removal.

The pore size distributions of the GWTW samples are both rather wide, ranging approximately from 3 nm to 120 nm. The BET-specific surface area of GWTW after the dye adsorption was 43.48 m² g⁻¹ (Table 4). The increase in BET surface area and in the mesopore volume may be the result of decreased size of GWTW particles during mechanical adsorption system mixing.

Table 4. Textural properties of the GWTW samples before and after Green dye adsorption

Sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	4 V/S _{BET} (nm)
GWTW	34.7582	0.091305	9.53134
GWTW after <i>Green</i> dye adsorption	43.4809	0.133468	11.34002

FTIR spectroscopy studies were conducted to compare the properties of GWTW before and after the *Green* dye adsorption. The Fourier transform infrared (FTIR) spectra of GWTW, *Green* dye, and GWTW after the dye adsorption are presented in Figure 10. The FTIR spectrum of GWTW showed the bands at 3300 and 1636 cm⁻¹ which can be assigned to the H-bonded O–H stretching modes and H–OH bending vibration of the free adsorbed water, respectively [171, 172, 173]. A strong band at 957 cm⁻¹ with shoulders at 1077 and 850 cm⁻¹ comes from bending vibration of FeOH modes [39, 171]. The band at 670 cm⁻¹ comes from O–Fe–O vibrations [171]. For the characterization of *Green* dye, FTIR spectrum was also studied. Peak positions are at 3307, 2361, 2342, 1579, 1472, 1390, 1271, 1145, 1026, 825 and 737 cm⁻¹. The small peak at 737 cm⁻¹ shows Cr–O group, which is inherent in chromium complex compounds [176]. The intense band at 3307 is due to O–H stretching [177]. Intense bands at 1145 and 1026 belong to stretching vibrations of sulfonate groups [178, 179]. The bands due to the aromatic ring absorption appear at 1472, 1579, and 1617 cm⁻¹ [179]. Azo bond (N=N) stretching vibrations appear at range 1511–1550 cm⁻¹ [180] and at 1390 cm⁻¹ [181, 182]. Bands at 825 and 737 can be assigned to C–H out of the plane bending on an aromatic ring [180].

2.3.2. Kinetic studies of *Green* dye adsorption

By conducting experiments and modeling the experimental data using various kinetic models, we investigated the influence of *Green* dye solution concentration, GWTW dosage, pH, and temperature on the adsorption rate. The best agreement between the fitted equations and experimental data was obtained for both hyperbolic tangent and diffusion-chemisorption kinetic models, whereas the pseudo-first-order and pseudo-second-order models were less appropriate (Fig. 13).

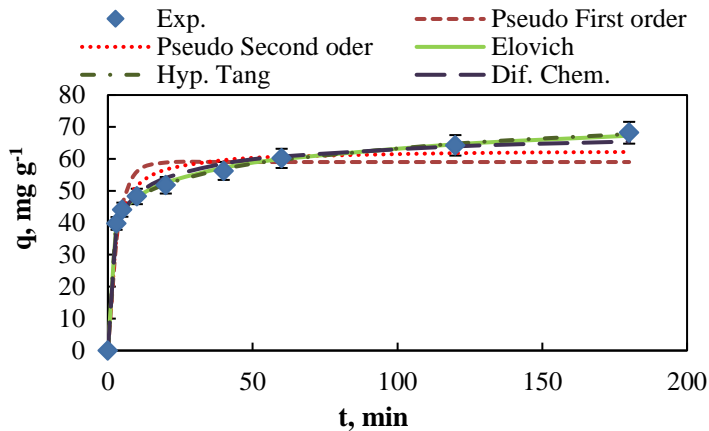


Fig. 13. Kinetic experimental data and modeling for the adsorption of *Green* dye by GWTW. *Conditions:* $C_0 = 345 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, *adsorbent dose* 5 g L^{-1} .

2.3.2.1. The influence of *Green* dye concentration

By increasing the contact time, the adsorption capacity was increased. However, with the initial concentration of 345 mg L^{-1} up to 70 % of the dye has been already removed from the solution after 10 min and almost 86 % after 60 min. As we can see from Figure 14, the *Green* dye solutions even with high initial concentration ($495\text{--}635 \text{ mg L}^{-1}$) can be decolorized successfully during a short time.

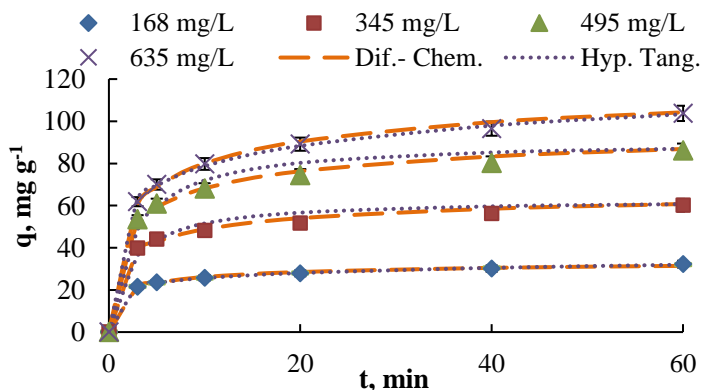
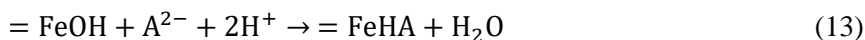
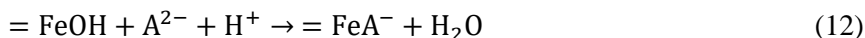


Fig. 14. Effect of contact time on the adsorption capacity of *Green* dye by GWTW for various initial concentrations. *Conditions:* $\text{pH} = 2$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, *adsorbent dose* 5 g L^{-1} . The points represent experimental data; the lines represent diffusion-chemisorption and hyperbolic tangent models.

2.3.2.2. Effect of pH

An increase of initial pH from 2.0 to 3.0 leads to a significant decrease of *Green* dye adsorption capacity from 34 mg g⁻¹ to 7 mg g⁻¹ for 20 min contact, whereas the retention of chromium during the same period of time decreased from 0.77 to 0.20 mg g⁻¹. The surface of GWTW acquires a positive charge by adsorbing H⁺ ions. Due to the positive surface charge of GWTW, the negative *Green* dye molecules can be effectively attracted:



The evidence of GWTW –OH groups' interaction with the dye molecules were supported by the results of FTIR and XPS analysis. Therefore, it can be concluded that electrostatic interaction is the main mechanism of *Green* dye removal.

2.3.2.3. Effect of temperature

Temperature influenced the viscosity of the *Green* dye solution and the rate of diffusion of the dye molecules across the boundary layer and in the mesopores and macropores of the GWTW particles. On the other hand, with increasing temperature, the attractive forces between the GWTW surface and the dye molecules are weakened. We performed the *Green* dye adsorption experiments at three different temperatures of 20, 40, and 60 °C. The experimental results imply that the increase in temperature leads to worse dye removal and that the *Green* dye adsorption process by GWTW is exothermic in nature.

2.3.2.4. Effect of the GWTW dose

The effect of GWTW dosage on *Green* dye removal was investigated without the correction of solution pH during the adsorption process to ascertain the optimal ratio of H⁺ ions concentration to adsorbent mass in adsorption systems. As GWTW acts as a Brønsted base, the higher dosage of GWTW requires a higher quantity of acid to maintain the optimal solution pH. It was determined that the maximum *Green* dye removal efficiency could be achieved with the ratio of 2.5 mmol H⁺ ions g⁻¹ adsorbent.

Monitoring of the chemical behavior of the adsorption system during the dye removal process leads to the conclusion that the physical state and

chemical composition of natural adsorbent GWTW determines the optimal process conditions.

2.3.3. *Green* dye adsorption equilibrium

Adsorption isotherms describe how *Green* dye molecules interact with the GWTW particles at equilibrium (Fig. 15).

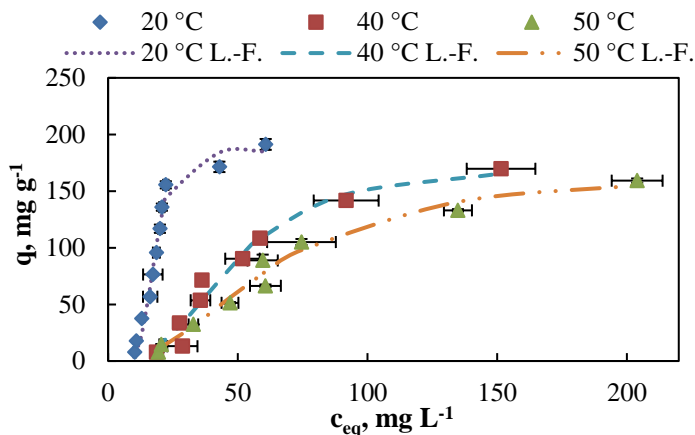


Fig. 15. Experimental adsorption isotherms (symbols) and Langmuir-Freundlich model fits (lines) of *Green* dye on GWTW at different temperatures. Conditions: pH 2, adsorbent dose 5 g L⁻¹, contact time 8 h.

Figure 15 contains experimental points for *Green* dye concentrations from 50 to 1000 mg L⁻¹ and the equilibrium adsorption curves predicted by the Langmuir-Freundlich model. The highest correlation coefficients, the lowest Chi-square values (χ^2), and the standard errors (*SE*) of q_e for Langmuir-Freundlich isotherm suggest that it is the best model of representing experimental data. The best fit for Langmuir-Freundlich isotherm indicates the heterogeneous nature of adsorption sites on the GWTW surface. According to the Langmuir-Freundlich model, the amount of dye removed at equilibrium decreased from 185 to 167 mg g⁻¹ with the increase in temperature from 293 to 323 K. Analogously, the adsorption capacity for chromium decreases from 5.5 to 4.1 mg g⁻¹ with the increasing temperature from 293 to 323 K.

2.3.4. Thermodynamic evaluation of *Green* dye removal

Langmuir-Freundlich model constants were used for the thermodynamic evaluation of *Green* dye adsorption by GWTW. The values of ΔH° , ΔS° and

ΔG° are presented in Table 5. According to thermodynamic calculations, the process of *Green* dye adsorption was exothermic ($\Delta H^\circ = 35.80 \text{ kJ mol}^{-1}$, Table 5).

Table 5. The values of thermodynamic parameters for the adsorption of *Green* dye by GWTW

Temperature (K)	K_e°	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	Van't Hoff equation
293	$4.726 \cdot 10^4$	-26.26	-35.80	-32.56	$y = 4307x - 3.916$
313	$1.751 \cdot 10^4$	-25.62			$R^2=0.984$
323	$1.335 \cdot 10^4$	-25.29			

The value of enthalpy change indicates the physisorption with an electrostatic interaction of GWTW with the dye. The sign of ΔH is in compliance with experimental data of the *Green* dye adsorption isotherms demonstrating lower adsorption capacity (q_e) at higher temperature (Fig. 12). The negative value of $\Delta S = -32.56 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ describes that the more ordered structure at the adsorbent/solution interface is obtained as a result of the accumulation of *Green* dye molecules on GWTW. The negative values of ΔG increase with temperature increase, confirming that the adsorption of *Green* dye is more favorable at a lower temperature.

2.3.5. Real wastewater treatment

The GWTW as adsorbent was implemented for the treatment of real wastewater produced after dyeing of anodized aluminum by adsorption. The initial pH of wastewater was 5.7. It was diminished to pH 2 with the addition of 5 M HCl but after 20 min contact with GWTW (wastewater volume/adsorbent mass ratio 17:1) raised up to 4.4. The color removal efficiency of the real wastewater can be calculated as follows:

$$\text{Color removal efficiency} = 100 \cdot (A_0 - A_t)/A_0 \quad (14)$$

where A_0 and A_t are absorbance values of the wastewater before the treatment and at time t .

The UV–Vis spectra of anodized aluminum dyeing wastewater sample before treatment and after 20 min contact with GWTW are presented in Fig. 16. The color removal efficiency of anodized aluminum dyeing wastewater

determined by Eq. (14), was about 80 %. Chromium reduction efficiency was calculated according to Eq. (15):

$$\text{Chromium reduction efficiency} = 100 \cdot (C_0 - C_t)/C_0 \quad (15)$$

where C_0 and C_t are chromium concentrations in the wastewater before the treatment and at time t .

ICP – OES analysis has shown that the chromium reduction efficiency of 97 % was attained. The content of aluminum in the treated wastewater was also below the detection limits. The experimental studies disclose that GWTW could be utilized as a low-cost adsorbent in anodized aluminum wastewater treatment for the decoloration and the removal of chromium and aluminum.

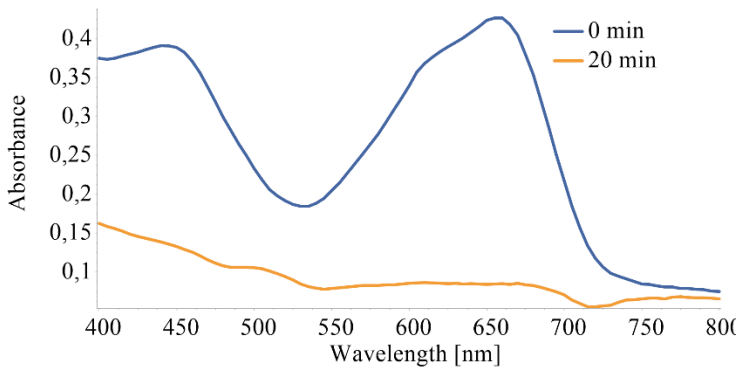


Fig. 16. The UV–vis spectra of anodized aluminum dyeing wastewater sample before treatment and after 20 min contact with GWTW (process conditions: pH 2.0-4.4; V/W 17:1; T 20 °C).

2.3.6. Comparison of adsorbents for the removal of *Green dye*

In addition to natural GWTW adsorbent, five different types of commercially available adsorbent materials were used to compare their efficiency in the removal of *Green dye* from aqueous solutions. The calculated *Green dye* removal percentages are presented in Fig. 17.

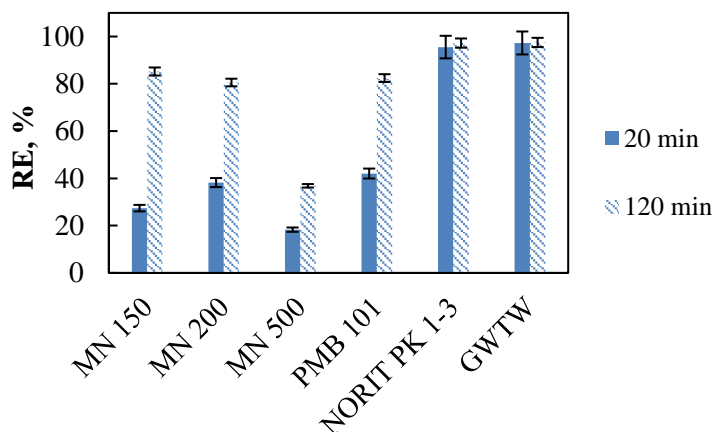


Fig. 17. Comparison of the efficiency of different adsorbents in the *Green* dye removal. Conditions: C_0 (*Green* dye) = 100 mg L⁻¹, pH 2, adsorbent dose 4 g L⁻¹, temperature 20 °C, contact time 20 and 120 min.

As we can see from the data, after 20 min contact of the adsorbents with *Green* dye solution, the most promising results of the dye removal efficiency were achieved by using GWTW and powdered activated carbon NORIT PK 1-3. Their adsorption capacities were also quite similar after contact time extended to 120 min. The adsorption of *Green* dye by polymeric adsorbents (anionic MN 150, non-ionic MN 200, and mixed bed PMB 101) during the first 20 min was relatively low. However, the dye removal efficiency increased after 120 min contact and reached more than 80 %. The worst result even over a longer period of time was obtained using MN 500 cation exchanger. This reaffirms that the dye removal was dominated by electrostatic interaction.

2.4. Decoloration of *Green* dye solutions using Fenton-like catalytic degradation

To elucidate the catalytic activity of GWTW in a Fenton-like reaction, the *Green* dye removal experiments have been carried out using three different approaches. The solution decoloration efficiency using the catalytic degradation approach was evaluated for the systems containing GWTW as a potential catalyst and hydrogen peroxide as an oxidant. For comparison, a simple adsorption process without the presence of H₂O₂ was applied for the removal of color under the same experimental conditions (pH, temperature, solution volume to GWTW mass ratio). The analogous control tests were also performed to ascertain the ability of H₂O₂ alone to degrade the *Green* dye

molecules. The pathway of *Green* dye oxidation with H_2O_2 in the presence of GWTW can be considered by examining UV-vis spectra presented in Figure 18a. The immediate fast decoloration of the *Green* dye solution was observed at the beginning of the catalytic reaction (Figure 18).

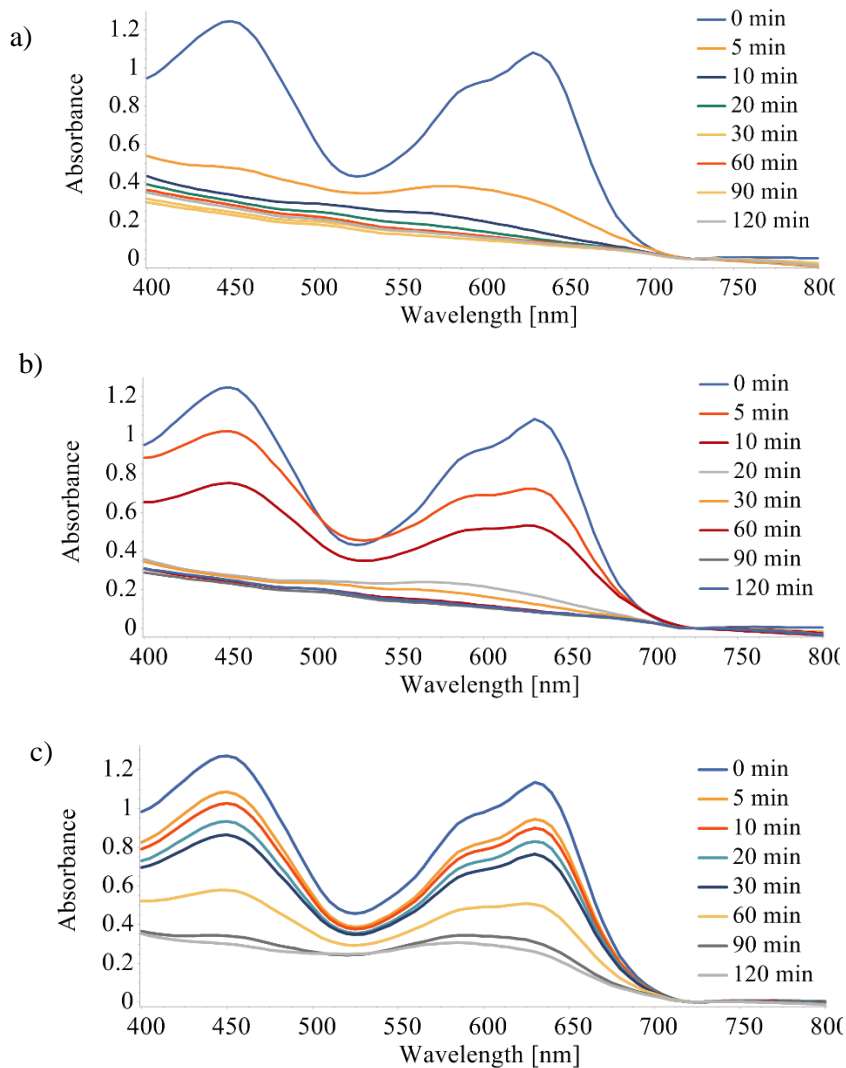


Figure 18. Time-dependent absorption spectra of the *Green* dye solution before and during: (a) degradation reaction with H_2O_2 and GWTW catalyst; (b) adsorption on GWTW in the absence of H_2O_2 ; (c) non-catalytic degradation with H_2O_2 in the absence of GWTW. Conditions: concentration of *Green* dye 100 mg L^{-1} , the volume of dye solution 10 mL , 5 mg GWTW, $1 \text{ mL } H_2O_2$, $pH \ 3$, $T=50^\circ C$.

More than 70% decoloration was achieved during the first 5 min, and the main peaks disappeared after 10 min of the reaction. Whereas 32% and 63% decoloration was attained in the *Green* dye adsorption process after the same periods of time (Figure 18b). In the case of non-catalytic peroxidation of the *Green* dye molecules, both characteristic peaks gradually decreased over the reaction time during the degradation reaction (Figure 18c). By comparing the spectra presented in Figure 4a-c, the addition of H₂O₂ to the system containing GWTW improved the *Green* dye removal process. The combination of GWTW as adsorbent and heterogeneous catalyst with H₂O₂ as oxidant reveals the synergistic effect and the increased potential of the used solid amorphous material in the removal of *Green* dye. As can be observed from Figure 14c, the peroxidation without the presence of GWTW was the least effective, and the absorbance of the *Green* dye solution decreased slowly and gradually.

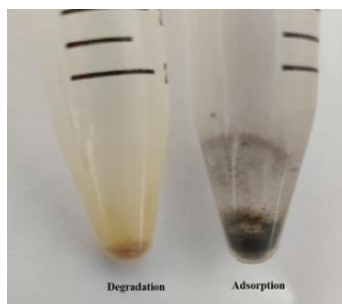


Figure 19. A photograph of the GWTW: (in the left) in the case of the catalytic degradation of *Green* dye with H₂O₂; (in the right) in the case of the adsorption of *Green* dye without H₂O₂.

As we can see from the photograph in Figure 19, the visual appearance of GWTW during the Fenton-like catalytic degradation of the dye differs from that in the case of the *Green* dye adsorption without the addition of the H₂O₂ oxidant. When the catalytic degradation proceeds, the GWTW particles regain their original color. Whereas the GWTW surface acquires the dark green color after the coverage with *Green* dye molecules during the adsorption process. It is evident that the removal of the *Green* dye using the catalytic oxidation approach leads to the destruction of the dye molecule structure.

Conclusions

1. The groundwater treatment waste (GWTW) produced during the deironing of groundwater in the Vilnius region is an environmentally friendly, amorphous, mesoporous-macroporous material composed of nearly spherical particles with a size of 50-100 nm and a BET surface area of about $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Its basic nature is determined by the presence of bicarbonate and carbonate ions, Fe(III) oxides ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and oxyhydroxides ($\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$).

2. The adsorption capacity of GWTW towards Pb(II), Cu(II) cations, and anionic chromium complex dye is strongly affected by the adsorption system pH. At an initial pH of 5.0, the removal efficiency of cationic contaminants is 86%, but when the initial pH is reduced to 2.0, it decreases to 16%. Acidic medium is favorable for the adsorption of *Green* dye. Increasing the pH of the stock solution from 2.0 to 3.0 reduces the dye removal efficiency by about 4-fold (from 96% to 20-25%). The process of the *Green* dye removal by GWTW is exothermic and that of metal cations is endothermic.

3. A possible mechanism for the removal of Pb(II) and Cu(II) is the substitution and coprecipitation reactions due to the presence of Ca^{2+} , PO_4^{3-} and CO_3^{2-} ions in the composition of GWTW. A part of cationic pollutants was also adsorbed through the surface complexation reactions. Electrostatic interactions between the positive GWTW surface and the negative dye molecules are involved in the adsorption process.

4. Kinetic studies have shown that the removal of cationic and anionic pollutants was effective: more than 95 % of the total sorbed amount of Pb(II) and Cu(II) was accumulated by GWTW during the first 3 min from 2.5 mM solution and up to 90 % of the *Green* dye was adsorbed within a contact time of 20 min from the 150 mg L^{-1} chromium complex *Green* dye solution under optimal experimental conditions. Kinetic data fitted well to diffusion-chemisorption, hyperbolic tangent, and Elovich models.

5. Langmuir-Freundlich isotherm equation and Langmuir-partition model combining the precipitation and adsorption processes were suitable in simulating the Pb(II) and Cu(II) equilibrium adsorption from one-component and bicomponent solutions. Langmuir-Freundlich isotherm was the best model of representing experimental Pb(II), Cu(II), and *Green* dye adsorption data.

6. The catalytic activity of GWTW in a Fenton-like reaction in sunlight is distinctly related to the pH of the system. The *Green* degradation increases with decreasing pH and increasing temperature. The maximum oxidative

degradation rate of 70 % decoloration in the first 5 min and 92 % after 50 min of 100 mg L⁻¹ *Green* dye solution was reached at 50 °C and pH 3.

7. Locally available waste resulting from the process of aeration and filtration of groundwater, due to their suitable physical properties and chemical composition, can be used as a bifunctional nanomaterial (adsorbent and catalyst) for the treatment of water and the removal of cationic and anionic pollutants.

GYVENIMO APRAŠYMAS

Vardas: Edita

Pavardė: Sodaitienė (Zubrytė)

Gimimo data: 1992-07-27

Gimimo vieta: Juodelių k. Marijampolės rajonas, Lietuva

E-paštas: edita.zubryte@ftmc.lt

Išsilavinimas:

1998 – 2007 Akmenynų pagrindinė mokykla

2007 – 2010 Kalvarijos gimnazija

2010 – 2014 Lietuvos edukologijos universitetas, Gamtos, matematikos ir technologijų fakultetas, chemijos bakalauro ir dalyko pedagogikos studijos.

2014 – 2016 Vilniaus universitetas, Chemijos fakultetas, chemijos magistro laipsnis.

Nuo 2016 m. Fizinių ir technologijos mokslų centras, Cheminės inžinerijos ir technologijos skyrius, chemijos krypties doktorantūros studijos

Profesinė veikla:

Nuo 2015 m. Chemijos mokytoja
VGTU inžinerijos licėjus

2016 – 2018 m. Inžinierė
Fizinių ir technologijos mokslo centras, Cheminės inžinerijos ir technologijų skyrius, Pavojingų atliekų nukenksminimo lab.

2018 – 2020 m. Jaunesnioji mokslo darbuotoja
Fizinių ir technologijos mokslo centras, Cheminės inžinerijos ir technologijų skyrius, Pavojingų atliekų nukenksminimo lab.

Nuo 2020 m. Inžinierė
Fizinių ir technologijos mokslo centras, Cheminės inžinerijos ir technologijų skyrius, Pavojingų atliekų nukenksminimo lab.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] M. Preisner, E. Neverova-Dziopak ir Z. Kowalewski, An Analytical Review of Different Approaches to Wastewater Discharge Standards with Particular Emphasis on Nutrients, *Environmental Management*, vol. 66, p. 694-708, 2020.
- [2] I. V. Muralikrishna ir V. Manickam, Chapter Thirteen - Industrial Wastewater Treatment Technologies, Recycling, and Reuse, *Environmental Management Science and Engineering for Industry*, p. 295-336, 2017.
- [3] *Lietuvos Respublikos aplinkos apsaugos ministro įsakymas "DĖL NUOTEKŲ TVARKYMO REGLAMENTO PATVIRTINIMO" DI-236.* <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.276576>, 2006 m gegužės mėn. 17 d.
- [4] C. M. Chen, H. J. Chu ir J. L. He, Anodic dyeing of micro-arc oxidized aluminum with a cathodic pretreatment, *Surface and Coatings Technology*, vol. 324, p. 92-98, 2017.
- [5] A. Ali, J. H. Jacobsen, H. C. Jensen, M. L. Christensen ir C. A. Quist-Jensen, Treatment of Wastewater Solutions from Anodizing Industry by Membrane Distillation and Membrane Crystallization, *Applied Sciences*, vol. 9, art. no. 287, 2019.
- [6] G. Hussain, N. Abass, G. Shabir, M. Athar, A. Saeed, R. Saleem, F. Ali ir M. Ain Khan, New acid dyes and their metal complexes based on substituted phenols for leather: Synthesis, characterization and optical studies, *Journal of Applied Research and Technology*, vol. 15, p. 346-355, 2017.
- [7] M. Wołowiec, M. Komorowska-Kaufman, A. Pruss, G. Rzepa ir T. Bajda, Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents: A Review, *Minerals*, vol. 9, p. 487-504, 2019.
- [8] A. Burakov, E. Galunin, I. Burakova, A. Kucherova, S. Agarwal, A. Tkachev ir V. Gupta, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicology and Environment Safety*, vol. 148, p. 702-712, 2018.
- [9] R. Lertlapwasin, N. Bhawawet, A. Imyim ir S. Fuangswasdi, Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their

- association constants, *Separation and Purification Technology*, vol. 72, p. 70-76, 2010.
- [10] P. Kumar, A. Pournara, K.-H. Kim, V. Bansal, S. Raptir M. J. Manos, Metal-organic frameworks: Challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications, *Progress in Materials Science*, vol. 86, p. 25-74, 2017.
- [11] M. Fill, F. Muffir M. Kleingries, Evaluation of a new air water generator based on absorption and reverse osmosis, *Heliyon*, vol. 6, art. no. e05060, 2020.
- [12] Y. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, Y. Li, Z. Zhangir W. Zhang, Recycling spent lithium-ion battery as adsorbents to remove aqueous heavy metals: Adsorption kinetics, isotherms, and regeneration assessment, *Resources, Conservation & Recycling*, vol. 156, art. no. 104688, 2020.
- [13] A. Thanarasu, K. Periyasamy, P. M. Periyaraman, T. Devaraja, K. Velayuthamir S. Subramanian, Comparative studies on adsorption of dye and heavy metal ions from effluents using eco-friendly adsorbent, *Materials Today: Proceedings*, vol. 36, p. 775-781, 2021.
- [14] L. Qiao, S. Li, Y. Li, Y. Liuir K. Du, Fabrication of superporous cellulose beads via enhanced inner cross-linked linkages for high efficient adsorption of heavy metal ions, *Journal of Cleaner Production*, vol. 253, art. no. 120017, 2020.
- [15] H. Hernández-Cocoletzi, R. A. Salinas, E. Águila-Almanza, E. Rubio-Rosas, W. Siong Chai, K. W. Chew, C. Mariscal-Hernándezir P. Loke Show, Natural hydroxyapatite from fishbone waste for the rapid adsorption of heavy metals of aqueous effluent, *Environmental Technology & Innovation*, vol. 20, art. no. 101109, 2020.
- [16] Y. Zhuang, J. Liu, J. Chenir P. Fei, Modified pineapple bran cellulose by potassium permanganate as a copper ion adsorbent and its adsorption kinetic and adsorption thermodynamic, *Food and Bioproducts Processing*, vol. 122, p. 82-88, 2020.
- [17] S. Lin, L. Liu, Y. Yang, W. Zhang, C. Lianir K. Lin, Comparison of the adsorption preference using superparamagnetic Fe₃O₄-SH nanoparticles to remove aqueous heavy metal contaminants, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 125, p. 319-327, 2017.

- [18] Z. Xu, J. Cai ir B. Pan, Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE*, vol. 14, p. 155-176, 2013.
- [19] M. Choudhary, R. Kumar ir S. Neogi, Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu^{+2} and Ni^{+2} from water, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 392, art. no. 122441, 2020.
- [20] J. Nyoo Putro, S. Permatasari Santoso, S. Ismadji ir Y.-H. Ju, Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose – Bentonite nanocomposite: Improvement on extended Langmuir isotherm mode, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 246, p. 166-177, 2017.
- [21] R. Han, W. Zou, Z. Zhang, J. Shi ir J. Yang, Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand I. Characterization and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, p. 384-395, 2006.
- [22] Z. Weijiang, Z. Yace, G. Yuvaraja ir X. Jiao, Adsorption of Pb(II) ions from aqueous environment using eco-friendly chitosan schiff's base@ Fe_3O_4 (CSB@ Fe_3O_4) as an adsorbent; kinetics, isotherm and thermodynamic studies, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 105, p. 422-430, 2017.
- [23] V. Katheresan, J. Kansedo ir S. Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, p. 4676-4697, 2018.
- [24] M. Mirzaie, A. Rashidi, H.-A. Tayebi ir M. E. Yazdanshenas, Removal of Anionic Dye from Aqueous Media by Adsorption onto SBA-15/Polyamidoamine Dendrimer Hybrid: Adsorption Equilibrium and Kinetics, *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 62, p. 1365-1376, 2017.
- [25] X. Wei, Z. Wu, Z. Wu ir B.-C. Ye, Adsorption behaviors of atrazine and Cr(III) onto different activated carbons in single and co-solute systems, *Powder Technology*, vol. 329, p. 207-216, 2018.
- [26] S. Dash, H. Chaudhuri, R. Gupta ir U. G. Nair, Adsorption study of modified coal fly ash with sulfonic acid as a potential adsorbent for the removal of toxic reactive dyes from aqueous solution: Kinetics and thermodynamics, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, p. 5897-5905, 2018.

- [27] Y.-f. Hao, L.-g. Yan, H.-q. Yu, K. Yang, S.-j. Yu, R.-r. Shan ir B. Du, Comparative study on adsorption of basic and acid dyes by hydroxy-aluminum pillared bentonite, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 199, p. 202-207, 2014.
- [28] S. Asadi, S. Eris ir S. Azizian, Alginate-Based Hydrogel Beads as a Biocompatible and Efficient Adsorbent for Dye Removal from Aqueous Solutions, *ACS Omega*, vol. 3, p. 15140-15148, 2018.
- [29] G. Bayramoglu ir M. Y. Arica, Adsorption of Congo Red dye by native amine and carboxyl modified biomass of *Funalia trogii*: Isotherms, kinetics and thermodynamics mechanisms, *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, p. 1303-1311, 2018.
- [30] M. Saad ir H. Tahir, Synthesis of carbon loaded γ -Fe₂O₃ nanocomposite and their applicability for the selective removal of binary mixture of dyes by ultrasonic adsorption based on response surface methodology, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 36, p. 393-408, 2017.
- [31] X.-L. Cheng, J.-S. Jiang, C.-Y. Jin, C.-C. Lin, Y. Zeng ir Q.-H. Zhang, Cauliflower-like α -Fe₂O₃ microstructures: Toluene–water interface-assisted synthesis, characterization, and applications in wastewater treatment and visible-light photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, vol. 236, p. 139-148, 2014.
- [32] A. Ahmad, N. Khan, B. S. Giri, P. Chowdhary ir P. Chaturvedi, Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies, *Bioresource Technology*, vol. 306, art. no. 123202, 2020.
- [33] L. Mouni, L. Belkhiri, J.-C. Bollinger, A. Bouzaza, A. Assadi, A. Tirri, F. Dahmoune, K. Madani ir H. Remini, Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science*, vol. 153, p. 38-45, 2018.
- [34] D. Pathania, S. Sharma ir P. Singh, Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, art. no. S1445-S1451, 2017.
- [35] R. Tang, C. Dai, C. Li, W. Liu, S. Gao ir C. Wang, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Agricultural Residue Walnut Shell: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies, *Hindawi Journal of Chemistry*, ID 8404965, 2017.

- [36] Q. Kong, X. Wang ir T. Lou, Preparation of millimeter-sized chitosan/carboxymethyl cellulose hollow capsule and its dye adsorption properties, *Carbohydrate Polymers*, vol. 244, art. no. 116481, 2020.
- [37] K. Yi, Z. Fan, J. Tang, A. Chen, J. Shao, L. Peng, Q. Zeng ir S. Luo, The elucidation of surrounding alginate gels on the pollutants degradation by entrapped nanoscale zero-valent iron, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 171, p. 233-240, 2018.
- [38] O. Kizinievič, R. Žurauskienė, V. Kizinievič ir R. Žurauskas, Utilization of sludge waste from water treatment for ceramic products, *Construction and Building Materials*, vol. 41, p. 464-473, 2013.
- [39] D. Ociński, I. Jacukowicz-Sobala, P. Mazur, J. Raczyk ir E. Kociołek-Balawejder, Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water – Characterization of physicochemical properties and adsorption studies, *Chemical Engineering Journal*, vol. 294, p. 210-221, 2016.
- [40] D. Ociński ir P. Mazur, Highly efficient arsenic sorbent based on residual from water deironing–Sorption mechanisms and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 382, art. no. 121062, 2020.
- [41] Y. W. Chiang, K. Ghyselbrecht, R. M. Santos, J. A. Martens, R. Swennen, V. Cappuyns ir B. Meesschaert, Adsorption of multi-heavy metals onto water treatment residuals: Sorption capacities and applications, *Chemical Engineering Journal*, vol. 200-202 p. 405-415, 2012.
- [42] P. Castaldi, M. Silveti, G. Garau, D. Demurtas ir S. Deiana, Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution by water treatment residues, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 283, p. 140-147, 2015.
- [43] J. Jiao, J. Zhao ir Y. Pei, Adsorption of Co(II) from aqueous solutions by water treatment residuals, *Journal of Environmental Science*, vol. 52, p. 232-239, 2017.
- [44] M. E. Mahmoud, M. M. Saleh, M. M. Zaki ir G. M. Nabil, A sustainable nanocomposite for removal of heavy metals from water based on crosslinked sodium alginate with iron oxide waste material from steel industry, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, art. no. 104015, 2020.

- [45] X. Li, D. Yu, L. Su ir Y. Pei, Facile method to granulate drinking water treatment residues as a potential media for phosphate removal, *Colloids and Surfaces A*, vol. 586, art. no. 124198, 2020.
- [46] K. -W. Jung, M.-J. Hwang, T.-U. Jeong, D. M. Chau, K. Kim ir K. Ahn, Entrapment of powdered drinking water treatment residues in calcium-alginate beads for fluoride removal from actual industrial wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 39, p. 101-111, 2016.
- [47] C. Oliveira, M. S. Santos, F. Maldonado-Hódar, G. Schaule, A. Alves ir L. M. Madeira, Use of pipe deposits from water networks as novel catalysts in paraquat peroxidation, *Chemical Engineering Journal*, vol. 210, p. 339-349, 2012.
- [48] C. Wang, R. Sun, R. Huang ir Y. Cao, A novel strategy for enhancing heterogeneous Fenton degradation of dye wastewater using natural pyrite: Kinetics and mechanism, *Chemosphere*, vol. 272, art. no. 129883, 2021.
- [49] N. Thomas, D. D. Dionysiou ir S. Pillai, Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 404, art. no. 124082, 2021.
- [50] E. Garrido-Ramírez, B. Theng ir M. L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—A review, *Applied Clay Science*, vol. 47, p. 182-192, 2010.
- [51] A. Domacena, C. Aquino ir M. Balela, Photo-Fenton Degradation of Methyl Orange Using Hematite (α -Fe₂O₃) of Various Morphologies, *Materials Today: Proceedings*, vol. 22, p. 248-254, 2020.
- [52] M. Moradi, A. Elahinia, Y. Vasseghianc, E.-N. Dragoid, F. Omidir A. Khaneghah, A review on pollutants removal by Sono-photo -Fenton processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, art. no. 104330, 2020.
- [53] X. Zheng, Y. Jiao, F. Chai, F. Qu, A. Umar ir X. Wu, Template-free growth of well-crystalline α -Fe₂O₃ nanopeanuts with enhanced visible-light driven photocatalytic properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 457, p. 345-352, 2015.
- [54] C. Xiao, J. Jun Li ir G. Zhang, Synthesis of stable burger-like α -Fe₂O₃ catalysts: Formation mechanism and excellent photo-Fenton

- catalytic performance, *Journal of Cleaner Production*, vol. 180, p. 550-559, 2018.
- [55] S. Pal, P. Singh, A. Verma, A. Kumar, D. Tiwary, R. Prakash ir I. Sinha, Visible light photo-Fenton catalytic properties of starch functionalized iron oxyhydroxide nanocomposites, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 14, art. no. 100311, 2020.
- [56] X. Li, B. Xiao, M. Wu, L. Wang, R. Chen, Y. Wei ir H. Liu, In-situ generation of multi-homogeneous/heterogeneous Fe-based Fenton catalysts toward rapid degradation of organic pollutants at near neutral pH, *Chemosphere*, vol. 245, art. no. 125663, 2020.
- [57] R. Prucek, M. Hermanek ir R. Zbořil, An effect of iron(III) oxides crystallinity on their catalytic efficiency and applicability in phenol degradation—A competition between homogeneous and heterogeneous catalysis, *Applied Catalysis A: General*, vol. 366, p. 325-332, 2009.
- [58] X. Miao, H. Dai, J. Chen ir J. Zhu, The enhanced method of hydroxyl radical generation in the heterogeneous UV-Fenton system with α -FeOOH as catalyst, *Separation and Purification Technology*, vol. 200, p. 36-43, 2018.
- [59] K. K. Rubeena, P. H. Prasad Reddy, A. R. Laiju ir P. V. Nidheesh, Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye, *Journal of Environmental Management*, vol. 226, p. 320-328, 2018.
- [60] T. Perrotti, N. Freitas, M. Alzamora, D. Sánchez, M. Nakédia ir N. Carvalho, Green iron nanoparticles supported on amino-functionalized silica for removal of the dye methyl orange, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, art. no. 103237, 2019.
- [61] M. Bello ir A. Raman, Synergy of adsorption and advanced oxidation processes in recalcitrant wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, p. 1125-1142, 2019.
- [62] V. Santos, M. Pereira, P. C. C. Faria ir J. J. M. Órfã, Decolourisation of dye solutions by oxidation with H_2O_2 in the presence of modified activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, p. 736-742, 2009.

- [63] M. Ali, A. Gad-Allah ir M. Badawy, Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation, *Applied Water Science*, vol. 3, p. 263-270, 2013.
- [64] C. Montoya-Bautista, E. Avella, R.-M. Ramírez-Zamora ir R. Schouwenaars, Metallurgical wastes employed as catalysts and photocatalysts for water treatment: A Review, *Sustainability*, vol. 11, p. 2470-2486, 2019.
- [65] M. Huang, K. Zhao, M. Zhang, S. Chen, W. Xu, Y. Ye, W. Fu, Y. Wei, Z. Qiu ir F. Sun, Removal of disperse dyes from wastewater by nano-iron modified goldmine waste-solid assisted AOPs, *Procedia Engineering*, vol. 18, p. 358-362, 2011.
- [66] N. Nasuha, B. H. Hameed ir P. U. Okoye, Dark-Fenton oxidative degradation of methylene blue and acid blue 29 dyes using sulfuric acid-activated slag of the steel-making process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, art. no. 104831, 2021.
- [67] H. T. Van, L. H. Nguyen, T. K. Hoang, T. P. Tran, A. T. Vo, T. T. Pham ir X. C. Nguyen, Using FeO-constituted iron slag wastes as heterogeneous catalyst for Fenton and ozonation processes to degrade Reactive Red 24 from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, vol. 224, p. 431-442, 2019.
- [68] R. Jain, S. Mendiratta, L. Kumar ir A. Srivastava, Green synthesis of iron nanoparticles using Artocarpus heterophyllus peel extract and their application as a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Fuchsin Basic dye, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, art. no. 100086, 2021.
- [69] M. Yuan, X. Fu, J. Yu, Y. Xu, J. Huang, Q. Li ir D. Sun, Green synthesized iron nanoparticles as highly efficient fenton-like catalyst for degradation of dyes, *Chemosphere*, vol. 261, art. no. 127618, 2020.
- [70] X. Tang, Z. Li, K. Liu, X. Luo, D. He, M. Ao ir Q. Peng, Sulfidation modified Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient Fenton-like catalyst for azo dyes degradation at wide pH range, *Powder Technology*, vol. 376, p. 42-51, 2020.
- [71] R. Sanchis, A. Dejoz, I. Vázquez, E. Vilarrasa-García, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto ir B. Solsona, Ferric sludge derived from the process of water purification as an efficient catalyst and/or support for the removal

- of volatile organic compounds, *Chemosphere*, vol. 219, p. 286-295, 2019.
- [72] S. Sarkar, P. K. Chatterjee, L. H. Cumbal ir A. K. SenGupta, Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: Sorption and sensing for environmental application, *Chemical Engineering Journal*, vol. 166, p. 923-931, 2011.
- [73] J. Xu, N. Gao, Y. Deng ir S. Xia, Nanoscale iron hydroxide-doped granular activated carbon (Fe-GAC) as a sorbent for perchlorate in water, *Chemical Engineering Journal*, vol. 222, p. 520-526, 2013.
- [74] V. I. Mikhaylov, T. P. Maslennikova, V. L. Ugolkov ir P. V. Krivoshapkin, Hydrothermal synthesis, characterization and sorption properties of Al/Fe oxide-oxyhydroxide composite powders, *Advanced Powder Technology*, vol. 27, p. 756-764, 2016.
- [75] M. Trgo, N. Vukojevic Medvidovic ir J. Peric, Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column, *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 16, p. 123-131, 2011.
- [76] J. Wang ir X. Guo, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 390, p. 122156, 2020.
- [77] L. Largette ir R. Pasquier, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 109, p. 495-504, 2016.
- [78] S. S. Gupta ir K. G. Bhattacharyya, Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 162, p. 39-58, 2011.
- [79] H. Qiu, L. Lv, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang ir Q.-x. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, vol. 10, p. 716-724, 2009.
- [80] E. Glueckauf ir J. I. Coates, Theory of Chromatography. Part IV The Influence of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chromatograms and the Effectiveness of Separation, *Journal of the Chemical Society*, p. 1315–1321, 1947.

- [81] F. C. Wu, R. L. Tseng ir R. S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, vol. 153, p. 1-8, 2009.
- [82] S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 276, p. 47-52, 2004.
- [83] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, vol. 24, p. 1-39, 1898.
- [84] N. Delgado, A. Capparelli, A. Navarro ir D. Marino, Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium, *Journal of Environmental Management*, vol. 236, p. 301-308, 2019.
- [85] Q. Hu, Q. Wang, C. Feng, Z. Zhang, K. Lei ir K. Shimizu, Insights into mathematical characteristics of adsorption models and physical meaning of corresponding parameters, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 254, p. 20-25, 2018.
- [86] G. Blanchard, M. Maunaye ir G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research*, vol. 18, p. 1501-1507, 1984.
- [87] Y. S. Ho ir G. McKay, Pseudo second order model for sorption process, *Process Biochemistry*, vol. 34, p. 451-465, 1999.
- [88] K. V. Kumar ir S. Sivanesan, Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, p. 721-726, 2006.
- [89] Y. S. Ho, D. A. J. Wase ir C. F. Forster, Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent, *Water SA*, vol. 22, p. 219-224, 1996.
- [90] M. Haerifar ir S. Azizian, Mixed Surface Reaction and Diffusion-Controlled Kinetic Model for Adsorption at the Solid/Solution Interface, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 117, p. 8310-8317, 2013.
- [91] K. L. Tan ir B. H. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 74, p. 25-48, 2017.

- [92] X. Guo ir J. Wang, A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 288, art. no. 111100, 2019.
- [93] S. Roginsky ir Y. B. Zeldovich, The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide, *Acta Physical Chemistry USSR*, vol. 1, p. 554, 1934.
- [94] S. Y. Elovich ir O. G. Larinov, Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, vol. 2, p. 209-216, 1962.
- [95] Y. S. Hu, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, p. 681-689, 2006.
- [96] Y. S. Ho ir G. McKAY, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 76, p. 332-340, 1998.
- [97] S. Eris ir S. Azizian, Analysis of adsorption kinetics at solid/solution interface using a hyperbolic tangent model, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 231, p. 523-527, 2017.
- [98] A. Kumar Nayak ir A. Pal, Development and validation of an adsorption kinetic model at solid-liquid interface using normalized Gudermannian function, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 276, p. 67-77, 2019.
- [99] T. Shahwan, Lagergren equation: Can maximum loading of sorption replace equilibrium loading?, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 96, p. 172-176, 2015.
- [100] C. Sutherland ir C. Venkobachar, A diffusion-chemisorption kinetic model for simulating biosorption using forest macro-fungus, *fomes fasciatus*, *International Research Journal of Plant Science*, vol. 1, p. 107-117, 2010.
- [101] A. Almasian, F. Najafi, M. Mirjalili, M. P. Gashti ir G. C. Fart, Zwitter ionic modification of cobalt-ferrite nanofiber for the removal of anionic and cationic dyes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 67, p. 306-317, 2016.
- [102] Y. Qi, J. Zhu, Q. Fu, H. Hu ir Q. Huang, Sorption of Cu by humic acid from the decomposition of rice straw in the absence and

- presence of clay minerals, *Journal of Environmental Management*, vol. 200, p. 304-311, 2017.
- [103] R. Kamaraj, A. Pandiarajan, M. R. Gandhi, A. Shibayama ir S. Vasudevan, Eco-friendly and easily prepared graphene nanosheets for safe drinking water: removal of chlorophenoxyacetic acid herbicides, *Chemistry Select*, vol. 2, p. 342-355, 2017.
- [104] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, p. 1361, 1918.
- [105] M. A. Al-Ghouti ir D. A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 393, art. no. 122383, 2020.
- [106] N. Ayawei, A. N. Ebelegi ir D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Hindawi Journal of Chemistry*, 11 pages, 2017.
- [107] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen (Over the adsorption in solution), *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, vol. 57, p. 385, 1906.
- [108] A. Syafiuddin, S. Salmiati, J. Jonbi ir M. A. Fulazzaky, Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents, *Journal of Environmental Management*, vol. 218, p. 59-70, 2018.
- [109] H. N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharai ir H. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review, *Water Research*, vol. 120, p. 88-116, 2017.
- [110] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, *Journal of Chemical Physics*, vol. 16, p. 490, 1948.
- [111] S. Azizian, S. Eris ir L. D. Wilson, Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution, *Chemical Physics*, vol. 513, p. 99-104, 2018.
- [112] M. I. Tempkin ir V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim. USSR*, vol. 12, p. 327-356, 1940.
- [113] S. P. Ghaleh, E. Khodapanah ir S. A. Tabatabaei-Nezhad, Comprehensive monolayer two-parameter isotherm and kinetic

- studies of thiamine adsorption on clay minerals: Experimental and modeling approaches, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 306, art. no. 112942, 2020.
- [114] K. Y. Foo ir B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, p. 2-10, 2010.
- [115] J. Toth, State equation of the solid gas interface layer, *Acta Chem. Acad. Hung.*, vol. 69, p. 311-317, 1971.
- [116] T. Jafari Behbahani ir Z. Jafari Behbahani, A new study on asphaltene adsorption in porous media, *Petroleum and Coal*, vol. 56, p. 459-466, 2014.
- [117] A. Rodriguez, J. García, G. Ovejero ir M. Mestanza, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous materials*, vol. 172, p. 1311-1320, 2009.
- [118] R. A. Koble ir T. E. Corrigan, Adsorption isotherms for pure hydrocarbons, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 44, p. 383-387, 1952.
- [119] G. Vilardi, L. Di Palma ir N. Verdone, Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: Equilibrium modeling by non-linear models, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, p. 455-464, 2018.
- [120] O. Redlich ir D. L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, p. 1024, 1959.
- [121] L. Huo, X. Zeng, S. Su, L. Bai ir Y. Wang, Enhanced Removal of As(V) from Aqueous Solution Using Modified Hydrous Ferric Oxide Nanoparticles, *Scientific Reports*, vol. 7, art. no. 40765, 2017.
- [122] Y. Gong, Y. Liu, Z. Xiong ir D. Zhao, Immobilization of Mercury by Carboxymethyl Cellulose Stabilized Iron Sulfide Nanoparticles: Reaction Mechanisms and Effects of Stabilizer and Water Chemistry, *Environmental Science and Technology*, vol. 48, art. no. 3986, 2014.
- [123] T. Heber, Weather fast adsorptive dyeing of anodized aluminum for outdoor. Applications Clariant Produkte (Deutschland) GmbH Germany, *İtraukta Anodizing conference. Ltd. and ASM International*, San Diego, California, 2015.

- [124] Momina, S. Mohammad ir S. Isamil, Study of the adsorption/desorption of MB dye solution using bentonite adsorbent coating, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 34, art. no. 101155, 2020.
- [125] M. A. Hossain, H. H. Ngo ir W. Guo, Introductory of Microsoft Excel SOLVER Function – Spreadsheet Method for Isotherm and Kinetics Modelling of Metals Biosorption in Water and Wastewater, *Journal of Water Sustainability*, vol. 3, p. 223-237, 2013.
- [126] T. Kaludjerovic-Radoicica ir S. Raicevic, Aqueous Pb Sorption by Synthetic and Natural Apatite: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, p. 503-510, 2010.
- [127] J. Diliūnas, A. Jurevičius ir A. Zuzevičius, Formation of Iron Compounds in the Quaternary Groundwater of Lithuania, *Geologija*, vol. 55, p. 66-73, 2006.
- [128] S. Chaturvedi ir P. N. Dave, Removal of Iron for Safe Drinking Water, *Desalination*, vol. 303, p. 1-11, 2012.
- [129] N. Y. Acelas, C. Hadad, A. Restrepo, C. Ibarguen ir E. Florez, Adsorption of Nitrate and Bicarbonate on Fe-(Hydr)oxide, *Inorganic Chemistry*, vol. 56, p. 5455-5464, 2017.
- [130] C. G. E. M. van Beek, T. Hiemstra, B. Hofs, M. M. Nederlof, J. A. M. van Paassen ir G. K. Reijnen, Homogeneous, Heterogeneous and Biological Oxidation of iron(II) in Rapid Sand Filtration, *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, vol. 61, p. 1-13, 2012.
- [131] D. Vries, C. Bertelkamp, F. Schoonenberg Kegel, B. Hofs, J. Dusseldorp, J. H. Bruins, W. de Vet ir B. van den Akker, Iron and Manganese Removal: Recent Advances in Modelling Treatment Efficiency by Rapid Sand Filtration, *Water Research*, vol. 109, p. 35-45, 2017.
- [132] D. Hedricks, *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*, Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006.
- [133] M. Kosmulski, Isoelectric Points and Points of Zero Charge of Metal (hydr)oxides: 50 Years after Parks' Review, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 238, p. 1-61, 2016.

- [134] D. A. Dzombak ir F. M. M. Morel, Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, New York, USA: John Wiley & Sons, 1990.
- [135] J. A. Dyer, P. Trivedi, N. C. Scrivner ir D. L. Sparks, Lead Sorption onto Ferrihydrite. 2. Surface Complexation Modeling, *Environmental Science & Technology*, vol. 37, p. 915-922, 2003.
- [136] P. Trivedi, J. A. Dyer ir D. L. Sparks, Lead Sorption onto Ferrihydrite. 1. A Macroscopic and Spectroscopic Assessment, *Environmental Science & Technology*, vol. 37, p. 908-914, 2003.
- [137] L. Brinza, L. G. Benning ir P. J. Statham, Adsorption Studies of Mo and V onto Ferrihydrite, *Mineralogical Magazine*, vol. 72, p. 385-388, 2008.
- [138] K. Rout, M. Mohapatra ir S. Anand, 2-line Ferrihydrite: Synthesis, Characterization and Its Adsorption Behaviour for Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions, *Dalton Transactions*, vol. 41, p. 3302-3312, 2012.
- [139] L. Y. Novoselova, Composition, Structure, and Sorbability of the Thermally Treated Water Deironing Precipitate with respect to Carbon Monoxide, *Powder Technology*, vol. 243, p. 149-154, 2013.
- [140] N. S. McIntyre ir G. Zetaruk, X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides, *Analytical Chemistry*, vol. 49, p. 1521-1529, 1977.
- [141] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger ir N. S. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surface and interface analysis*, vol. 36, p. 1564-1574, 2004.
- [142] M. Hadnadjev, T. Vulic, R. Marinkovic-Neducin, Y. Suchorski ir H. Weiss, The iron oxidation state in Mg–Al–Fe mixed oxides derived from layered double hydroxides: An XPS study, *Applied Surface Science*, vol. 254, p. 4297-4302, 2008.
- [143] T. Leiviskä, T. Leskelä ir J. Tanskanen, Effect of alkali regeneration on pore characteristics and performance of ferric oxyhydroxide and akaganéite sorbents, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 31, art. no. 100838, 2019.
- [144] X. Q. Li ir H. C. Zeng, Calcium carbonate nanotablets: bridging artificial to natural nacre, *Advanced Materials*, vol. 24, p. 6277-6282, 2012.

- [145] M. Ni ir B. D. Ratner, Differentiating calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques—an XPS and TOF-SIMS study, *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, p. 1356-1361, 2008.
- [146] M. Mallet, K. Barthélémy, C. Ruby, A. Renard ir S. Naille, Investigation of phosphate adsorption onto ferrihydrite by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 407, p. 95-101, 2013.
- [147] S. Sharma ir S. Basu, Fabrication of centimeter-sized Sb₂S₃/SiO₂ monolithic mimosa pudica nanoflowers for remediation of hazardous pollutants from industrial wastewater, *Journal of Cleaner Production*, vol. 280, art. no. 124525, 2021.
- [148] R. Sawyer, H. Nesbitt ir R. Secco, High resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) study of K₂O–SiO₂ glasses: Evidence for three types of O and at least two types of Si, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, p. 290-302, 2012.
- [149] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol ir K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, p. 1051-1069, 2015.
- [150] D. Su, H.-S. Kim, W.-S. Kim ir G. Wan, Synthesis of tuneable porous hematites (α -Fe₂O₃) for gas sensing and lithium storage in lithium ion batteries, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 149, p. 36-45, 2012.
- [151] T. Kan, V. Strezov, T. Evans ir P. Nelson, Analysis of Water Produced during Thermal Decomposition of Goethitic Iron Ore, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol. 7, p. 327-330, 2016.
- [152] M. Silvetti, P. Castaldi, G. Garau ir D. Demurtas, Sorption of cadmium(II) and zinc(II) from Aqueous Solution by Water Treatment Residuals at Different pH Values, *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 226, art. no. 313, 2015.
- [153] S. A. Abo-El-Enein, A. Shebl ir S. A. Abo El-Dahab, Drinking Water Treatment Sludge as an Efficient Adsorbent for Heavy Metals Removal, *Applied Clay Science*, vol. 146, p. 343-349, 2017.

- [154] S. Rahimi, R. Moattari, L. Rajabi, A. Derakhshan ir M. Keyhani, Iron oxide/hydroxide (α,γ -FeOOH) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 23, p. 33-43, 2015.
- [155] M. M. Bahar, K. Mahbub, R. Naidu ir M. Megharaj, As(V) Removal from Aqueous Solution Using a Low-cost Adsorbent Coir Pith Ash: Equilibrium and Kinetic Study, *Environmental Technology & Innovation*, vol. 9, p. 198-209, 2018.
- [156] F. Schuricht, E. S. Borovinskaya ir W. Reschetilowski, Removal of perfluorinated surfactants from wastewater by adsorption and ion exchange - Influence of material properties, sorption mechanism and modeling, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 54, p. 160-170, 2017.
- [157] C. Luengo, M. Brigante ir M. Avena, Adsorption Kinetics of Phosphate and Arsenate on Goethite. A Comparative Study, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 311, p. 354-360, 2007.
- [158] A. Ivanets, V. Srivastava, N. Kitikova, I. Shashkova ir M. Sillanpää, Non-apatite Ca-Mg phosphate sorbent for removal of toxic metal ions from aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, p. 2010-2017, 2017.
- [159] M. L. Machesky, Influence of Temperature on Ion Adsorption by Hydrous Metal Oxides. Chemical Modeling of Aqueous Systems II, *ACS Symposium Series (eds. Melchior, D. C., Bassett, R. L.)*, vol. 416, p. 282-292, 1990.
- [160] K. S. Smith, Metal Sorption on Mineral Surfaces: an Overview with Examples Relating to Mineral Deposits, *Geology, In Reviews in Economic; Plumblee, G. S., Logsdon, M. J., Eds.*; t. 6A, p. 161-182, 1999.
- [161] A. C. Scheinost, S. Abend, K. I. Pandya ir D. L. Sparks, Kinetic Controls on Cu and Pb Sorption by Ferrihydrite, *Environmental Science and Technology*, vol. 35, p. 1090-1096, 2001.
- [162] R. Zhang, T. Leiviskä, J. Tanskanen, B. Gao ir Q. Yue, Utilization of ferric groundwater treatment residuals for inorganic-organic hybrid biosorbent preparation and its use for vanadium removal, *Chemical Engineering Journal*, vol. 361, p. 680-689, 2019.

- [163] J. A. Taylor ir D. L. Perry, An x-ray photoelectron and electron energy loss study of the oxidation of lead, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 2, p. 771, 1984.
- [164] R. B. Shalvoy, G. B. Fisher ir P. J. Stiles, Bond ionicity and structural stability of some average-valence-five materials studied by x-ray photoemission, *Physical Review B*, vol. 15, p. 1680, 1977.
- [165] V. I. Nefedov, Y. V. Salyn ir X. Keller, *Zh. Neorg. Khimii*, vol. 24, p. 2564, 1979.
- [166] P. A. Bertrand ir P. D. Fleischauer, X-ray photoelectron spectroscopy study of the surface adsorption of lead naphthenate, *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 17, p. 1309, 1980.
- [167] M. C. Biesinger, Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra, *Surface and Interface Analysis*, vol. 49, p. 1325-1334, 2017.
- [168] H. N. Tran, S.-J. You ir H.-P. Chao, Effect of Pyrolysis Temperatures and Times on the Adsorption of Cadmium onto Orange Peel Derived Biochar, *Waste Management and Research*, vol. 34, p. 129-138, 2016.
- [169] J. V. Flores-Cano, R. Leyva-Ramos, J. Mendoza-Barron, R. M. Guerrero-Coronado, A. Aragón-Piña ir G. J. Labrada-Delgado, Sorption Mechanism of Cd(II) from Water Solution onto Chicken Eggshell, *Applied Surface Science*, vol. 276, p. 682-690, 2013.
- [170] M. Komárek, J. Antelo, M. Králová, V. Veselská, S. Číhalová, V. Chrastný, V. Ettler, J. Filip, Q. Yu ir J. B. Fein, Revisiting Models of Cd, Cu, Pb and Zn Adsorption onto Fe(III) Oxides, *Chemical Geology*, vol. 493, p. 189-198, 2018.
- [171] H. P. Chao, Y. C. Wang ir H. N. Tran, Removal of hexavalent chromium from groundwater by Mg/Al-layered double hydroxides using characteristics of in-situ synthesis, *Environmental Pollution*, vol. 243, p. 620-629, 2018.
- [172] K. Szostak ir M. Banach, Sorption and photocatalytic degradation of methylene blue on bentonite-ZnO-CuO nanocomposite, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 286, art. no. 110859, 2019.
- [173] T. H. Yoon, S. B. Johnson ir G. E. Brown, Adsorption of Organic Matter at Mineral/Water Interfaces. IV. Adsorption of

- Humic Substances at Boehmite/Water Interfaces and Impact on Boehmite Dissolution, *Lagmuir*, vol. 21, p. 5002-5012, 2005.
- [174] P. J. Launer ir Updated by Barry Arkles, Chapter: Infrared Analysis of Organosilicon Compounds, *ANALYSIS OF ORGANOSILICON COMPOUNDS: SPECTRA-STRUCTURE CORRELATIONS. Silicon Compounds: Silanes & Silicones.*, Gelest Inc., 2013, p. 175-178.
- [175] Y.-X. Zhang ir Y. Jia, Fluoride adsorption on manganese carbonate: Ion-exchange based on the surface carbonate-like groups and hydroxyl groups, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 510, p. 407-417, 2018.
- [176] E. Yildiz ir H. Boztepe, Synthesis of Novel Acidic mono Azo dyes and an Investigation of Their Use in Textile Industry, *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 26, p. 897-903, 2002.
- [177] M. Arami, N. Y. Limaee ir N. M. Mahmoodi, Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, vol. 139, p. 2-10, 2008.
- [178] V. L. Furer, A. E. Vandyukov, S. R. Kleshnina, S. E. Solovieva, I. Antipin ir V. I. Kovalenko, FT-IR and FT-Raman study of p-sulfonatocalix [8]arene, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1203, art. no. 127474, 2020.
- [179] F. Usman, J. O. Dennis, K. C. Seong, A. Y. Ahmed, F. Meriaudeau, O. B. Ayodele, A. R. Tobi, A. A. S. Rabih ir A. Yar, Synthesis and characterisation of a ternary composite of polyaniline, reduced graphene-oxide and chitosan with reduced optical band gap and stable aqueous dispersibility, *Results in Physics*, vol. 15, art. no. 102690, 2019.
- [180] F. Ahmed, R. Dewani, M. K. Pervez, S. J. Mahboob ir S. A. Soomro, Non-destructive FT-IR analysis of mono azo dyes, *Bulgarian Chemical. Communications*, vol. 48, p. 71-77, 2016.
- [181] N. N. Nassar, Kinetics, mechanistic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of acid red dye from wastewater by γ -Fe₂O₃ nanoadsorbents, *Separation Science and Technology*, vol. 45, p. 1092–1103, 2010.
- [182] J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach. In: Meyers, R.A., Ed., *Encyclopedia of*

- Analytical Chemistry*, Chichester, John Wiley and Sons Ltd., 2010, p. 10881-10882.
- [183] M. Özacar ir I. A. Şengil, A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, *Process Biochemistry*, vol. 40, p. 565-572, 2005.
- [184] S. Xie, Z. Wen, H. Zhan ir M. Jin, An Experimental Study on the Adsorption and Desorption of Cu(II) in Silty Clay, *Hindawi Geofluids*, vol. 12, Article ID 3610921, 2018.
- [185] S. Dias Monte Blanco, F. B. Scheufele, A. N. Módenes, F. R. Espinoza-Quiñones, P. Marin, A. D. Kroumov ir C. E. Borba, Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, vol. 307, p. 466-475, 2017.
- [186] G. M. Walker ir L. R. Weatherley, Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation, *Chemical Engineering Journal*, vol. 83, p. 201-206, 2001.
- [187] S. S. Moghaddam, M. R. Alavi Moghaddam, ir M. Arami, A Comparison Study on Acid Red 119 Dye Removal Using Two Different Types of Waterworks Sludge, *Water Science and Technology*, vol. 61, p. 1673-1681, 2010.
- [188] R. M. Cornell ir U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd, Completely Revised and Extended Edition, Weinheim mont., Wiley-VCH. ISBN: 3527302743, 2003.
- [189] S. Aredes, B. Klein ir M. Pawlik, The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals, *Journal of Cleaner Production*, vol. 60, p. 71-76, 2013.
- [190] M. A. Ahmed, S. M. Ali, S. I. El-Dek ir A. Galal, Magnetite–hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water, *Materials Science and Engineering B*, vol. 178, p. 744-751, 2013.
- [191] G. P. Jeppu ir T. P. Clement, A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 129-130, p. 46-53, 2012.
- [192] A. Najafpoor, H. Alidadi, H. Esmaeili, T. Hadilou, M. Dolatabadi, A. Hosseinzadeh ir M. Davoudi, Optimization of

- anionic dye adsorption onto *Melia azedarach* sawdust in aqueous solutions: effect of calcium cations, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 11, p. 258-270, 2016.
- [193] S. Lv, Z. Zhou, M. Xue, X. Zhang ir Z. Yang, Adsorption characteristics of reactive blue 81 by powdered activated carbon: Role of the calcium content, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 36, art. no. 101247, 2020.
- [194] A. Navarro ir F. Sanz, Dye aggregation in solution: study of C.I. direct red I, *Dyes and Pigments*, vol. 40, p. 131-139, 1999.
- [195] G. K. Cheruiyot, W. C. Wanyonyi, J. J. Kiplimo ir E. N. Maina, Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Scientific African*, vol. 5, art. no. e00116, 2019.
- [196] G. McKay, A. Mesdaghinia, S. Nasser, M. Hadi ir M. S. Aminabad, Optimum isotherms of dyes sorption by activated carbon: Fractional theoretical capacity & error analysis, *Chemical Engineering Journal*, vol. 251, p. 236-247, 2014.
- [197] P. Atkins ir J. de Paula, *Physical Chemistry*, New York: 9th edition W. H. Freeman and Company, 2010.
- [198] E. C. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J. C. Moreno-Piraján ir I. Anastopoulos, A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 273, p. 425-434, 2019.
- [199] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi ir S. Sivanesan, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination*, vol. 261, p. 52-60, 2010.
- [200] F. M. Machado, C. P. Bergmann, E. C. Lima, M. A. Adebayo ir S. B. Fagan, Adsorption of a textile dye from aqueous solutions by carbon nanotubes, *Materials Research*, vol. 17, p. 153-160, 2014.
- [201] L. Guz, G. Curutchet, R. M. Torres Sánchez ir R. Candal, Adsorption of crystal violet on montmorillonite (or iron modified montmorillonite) followed by degradation through Fenton or photo-

- Fenton type reactions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, p. 2344-2351, 2014.
- [202] H.-Y. Xu, M. Prasad ir Y. Liu, Schorl: a novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, p. 1186-1192, 2009.
- [203] R. C. Wilkins, *The Study of the Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Boston: MA: Allyn and Bacon, 1974.
- [204] L. O. de B. Benetoli, B. M. Cadorin, C. da S. Postiglione, I. G. de Souza, ir N. A. Debacher, Effect of temperature on methylene blue decolorization in aqueous medium in electrical discharge plasma reactor, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 22, p. 1669-1678, 2011.
- [205] P. Deka, A. Hazarika, R. C. Deka ir P. Bharali, Influence of CuO morphology on the enhanced catalytic degradation on methylene blue and methyl orange, *RSC Advances*, vol. 6, p. 95292-95305, 2016.
- [206] S.-S. Lin ir M. Gurol, Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications, *Environmental Science and Technology*, vol. 32, p. 1417-1423, 1998.
- [207] P. Saha, S. Chowdhury in *Thermodynamics: Prof. M. Tadashi, Insight into adsorption thermodynamics*, itraukta *Thermodynamics*, InTech, 2011, p. 349-364.
- [208] I. S. X. Pinto, P. H. V. V. Pacheco, J. V. Coelho, E. Lorençon, J. D. Ardisson, J. D. Fabris, P. P. de Souza, K. W. H. Krambrock, L. C. A. Oliveira ir M. C. Pereira, Nanostructured δ -FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 119-120, p. 175-182, 2012.
- [209] J. J. Pignatello, E. Oliveros ir A. Mackay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 36, p. 1-84, 2006.

- [210] M. C. Collivignarelli, A. Abb, M. C. Miino ir S. Damiani, Treatments for color removal from wastewater: State of the art, *Journal of Environmental Management*, vol. 236, p. 727-745, 2019.
- [211] X. Li, J. Cui ir Y. Pei, Granulation of drinking water treatment residuals as applicable media for phosphorus removal, *Journal of Environmental Management*, vol. 213, p. 36-46, 2018.
- [212] K. Jung, M. Hwang, T. Jeong, D. M. Chau, K. Kim ir K. Ahn, Entrapment of powdered drinking water treatment residues in calcium-alginate beads for fluoride removal from actual industrial wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 39, p. 101-111, 2016.
- [213] Z. Li, Z. Pan ir Y. Wang, Enhanced adsorption of cationic Pb(II) and anionic Cr(VI) ions in aqueous solution by amino-modified nano-sized illite-smectite clay, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, p. 11126-11139, 2019.
- [214] B. Acevedo, C. Barriocanal, I. Lupul ir G. Gryglewicz, Properties and performance of mesoporous activated carbons from scrap tyres, bituminous wastes and coal, *Fuel*, vol. 151, p. 83-90, 2015.
- [215] R. D. Harter, Kinetics of Sorption/desorption Processes in Soil, *įtraukta Rates of Chemical Processes*, Madison, USA, Sparks, D. L., Suarez, D. L., Eds.; Soil Science Society of America, 1991, p. 135-149.
- [216] J. Acheson, L. Robinson, S. McKillop, S. Wilson, M. J. McIvor, B. J. Meenan ir A. R. Boyd, TOFSIMS and XPS characterization of strontium in amorphous calcium phosphate sputter deposited coatings, *Materials Characterization*, vol. 171, art. no. 110739, 2021.
- [217] V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, P. M. Solozhenkin ir G. Y. Pulatov, X-ray photoelectron study of surface compounds formed during flotation of minerals, *Surface and Interface Analysis*, vol. 2, p. 171, 1980.
- [218] N. Y. Acelas, C. Hadad, A. Restrepo, C. Iburguen ir E. Florez, Adsorption of Nitrate and Bicarbonate on Fe-(Hydr)oxide, *Inorganic Chemistry*, vol. 56, p. 5455-5464, 2017.
- [219] I. Smičiklas, A. Onjia, S. Raičević, Đ. Janačković ir M. Mitrić, Factors Influencing the Removal of Divalent Cations by

Hydroxyapatite, *Journal of Hazardous materials*, vol. 152, p. 876-884, 2008.

- [220] M. S. Islam, W. S. Choi, B. Nam, C. Yoon ir H.-J. Lee, Needle-like Iron oxide@CaCO₃ Adsorbents for Ultrafast Removal of Anionic and Cationic Heavy Metal Ions, *Chemical Engineering Journal*, vol. 307, p. 208-219, 2017.

Padėka

Nuoširdžiai dėkoju mokslinio darbo vadovams Prof. habil. dr. Rimantui Ramanauskui ir dr. Audronei Gefenienei už skirtą laiką, patarimus, žinias ir visapusišką pagalbą atliekant tyrimus bei rašant disertaciją.

Taip pat dėkoju:

Dr. Danutei Kaušpėdienei už pagalbą, patarimus ir konsultacijas rašant daktaro disertaciją.

Dr. Romui Ragauskui už pagalbą ir priemones.

Dr. Sigitui Jankauskui už dažiklį bei pagalbą.

Dr. Aušrai Selskienei ir dr. Audriui Drabavičiui už atliktus sorbento paviršiaus morfologijos tyrimus SEM ir TEM metodais;

Dr. Jūratei Vaičiūnienei už galimybę naudotis indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometru bei pagalbą.

Dr. Vitalijai Jasulaitienei už atliktus XPS tyrimus.

Dr. Rimai Binkienei už galimybę pasinaudoti Spectroquant TR 320 aparatu ChDS nustatyti ir pagalbą.

Už atliktus FTIR tyrimus dėkoju dr. Martynui Talaikiui.

Dr. Evaldui Stankevičiui už galimybę sorbentą apdoroti lazeriu bei pagalbą.

Dr. Medeinau Steponavičiūtei už atliktus dzeta potencialo matavimus.

Dr. Vidui Pakštui už atliktus XRD tyrimus.

VU chemijos ir geomokslų fakulteto Polimerų katedrai už galimybę nustatyti BET paviršiaus plotą bei porų dydį ir dr. Antanui Strakšiui už pagalbą atliekant tyrimą.

Dr. Renatai Karpič už galimybę naudotis UV-vis spektrofotometru ir pagalbą.

Dr. Astai Judžentienei už atliktus skysčių chromatografijos tyrimus.

Esu labai dėkinga visiems kolegoms, draugams ir šeimos nariams už palaikymą ir pagalbą.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

1. E. Zubrytė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, R. Ragauskas, R. Binkienė, A. Selskienė, V. Pakštas. *Fast removal of Pb(II) and Cu(II) from contaminated water by groundwater treatment waste: impact of sorbent composition*. Separation Science and Technology, 55 (16) (2019) 2855-2868. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1655455>
2. E. Sodaitienė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, R. Ragauskas, J. Vaičiūnienė, A. Selskienė, V. Jasulaitienė, R. Ramanauskas. Sustainable removal of anodized aluminum dye by groundwater treatment waste: experimental and modeling. *Heliyon*, 7 (2021) e05993. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e05993>

KITOS PUBLIKACIJOS

1. D. Kaušpėdienė, E. Zubrytė, A. Gefenienė, M. Jovaišaitė, V. Gefenas, R. Binkienė, R. Ragauskas, A. Selskienė, V. Pakštas. Comparative investigation of oxidative degradation of organic dye in the presence of H₂O₂ and CuO nanoparticles synthesized by sol-gel method and green synthesis using flowers (*Matricaria chamomilla*) extract. *Chemija*, 30 (2019) 201-211
2. E. Sodaitienė, D. Kaušpėdienė, A. Gefenienė, V. Gefenas, R. Ragauskas, R. Ramanauskas. Utilization of copper plating effluents in the degradation of the dye Sanodure Green in the presence of H₂O₂. *Chemija*, 32 (2021) 1-8.

KONFERENCIJŲ TEZĖS

1. E. Zubrytė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, A. Selskienė, V. Pakštas. „Sorption of heavy metals by underground water deironing residuals”. Tarptautinė konferencija „*Chemija ir cheminė technologija*“ 2017-04-28, Kaunas;
2. E. Zubrytė, D. Kaušpėdienė, J. Vaičiūnienė, A. Gefenienė. „Metalo kompleksinio dažiklio šalinimas iš vandeninių tirpalų geležies(III) oksidu/hidroksidu“. „*FizTeCh 2017*“ doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, Vilnius, 2017 m. spalio 24-25 d.
3. E. Zubrytė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė. „Characterization of

impregnated activated carbons and water treatment residuals for copper(II) removal from aqueous solutions“. Tarptautinė konferencija „*SmartBio*“, Kaunas, 2018 m. gegužės 3-5 d.

4. E. Zubrytė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė. „Application of water treatment residuals for the removal of metal complex dye“. Tarptautinė jaunųjų mokslininkų konferencija „*XII Copernican International Young Scientists Conference*“, Mikalojaus Koperniko (Nicolaus Copernicus) universitetas (Torūnė), Lenkija. 2018 m. birželio 28 -29 d.
5. Edita Zubrytė, Danutė Kaušpėdienė, Audronė Gefenienė „Anijoninių ir katijoninių teršalų šalinimas neorganiniu gamtinės kilmės sorbentu“. „*FizTeCh 2018*“ doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, Vilnius, 2018 m. spalio 17-18 d.
6. E. Zubrytė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, S. Jankauskas, R. Ragauskas. „Treatment of anodized aluminium dyeing wastewater by drinking water deironing residuals“. Tarptautinė konferencija „*EcoBalt 2018*“ Vilnius, 2018 m. spalio 25-27 d.
7. E. Zubrytė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, S. Jankauskas, R. Ragauskas. “Use of coagulation and adsorption for the removal of Sanodure green dye by groundwater treatment residuals”. Tarptautinė konferencija „*Chemija ir cheminė technologija 2019*“, Vilnius, 2019-05-16.
8. E. Zubrytė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, R. Ramanauskas. „Anoduoto aliuminio dažiklio šalinimas iš vandeninių tirpalų: adsorbcijos kinetika ir kinetinis modeliavimas“. „*FizTeCh 2019*“ doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, Vilnius, 2019 m. spalio 23-24 d.

Publikacijų sąrašas ir jų kopijos

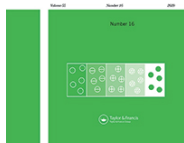
1. E. Zubrytė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, R. Ragauskas, R. Binkienė, A. Selskienė, V. Pakštas. *Fast removal of Pb(II) and Cu(II) from contaminated water by groundwater treatment waste: impact of sorbent composition*. Separation Science and Technology, 55:16 (2019) 2855-2868 <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1655455>
2. E. Sodaitienė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, R. Ragauskas, J. Vaičiūnienė, A. Selskienė, V. Jasulaitienė, R. Ramanauškas. Sustainable removal of anodized aluminum dye by groundwater treatment waste: experimental and modeling. Heliyon, 7 (2021) e05993. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e05993>

Pirma publikacija

Fast removal of Pb(II) and Cu(II) from contaminated water by groundwater treatment waste: impact of sorbent composition.

E. Zubrytė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, R. Ragauskas, R. Binkienė, A. Selskienė, V. Pakštas.

Separation Science and Technology, 55:16, p.p. 2855-2868 (2019)
<https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1655455>



ISSN: (Print) (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/lst20>

Fast removal of Pb(II) and Cu(II) from contaminated water by groundwater treatment waste: impact of sorbent composition

Edita Zubrytė , Audronė Gefenienė , Danutė Kaušpėdienė , Romas Ragauskas , Rima Binkienė , Aušra Selskienė & Vidas Pakštas

To cite this article: Edita Zubrytė , Audronė Gefenienė , Danutė Kaušpėdienė , Romas Ragauskas , Rima Binkienė , Aušra Selskienė & Vidas Pakštas (2020) Fast removal of Pb(II) and Cu(II) from contaminated water by groundwater treatment waste: impact of sorbent composition, Separation Science and Technology, 55:16, 2855-2868, DOI: [10.1080/01496395.2019.1655455](https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1655455)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1655455>



Published online: 22 Aug 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 164



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
<https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=lst20>



Fast removal of Pb(II) and Cu(II) from contaminated water by groundwater treatment waste: impact of sorbent composition

Edita Zubrytė^a, Audronė Gefenienė^{a,b}, Danutė Kaušpėdienė^a, Romas Ragauskas^a, Rima Binkienė^a, Aušra Selskienė^a, and Vidas Pakštas^a

^aDepartment of Chemical Technology, Center for Physical Sciences and Technologies, Vilnius, Lithuania; ^bEducation Academy, Vytautas Magnus University, Kaunas, Lithuania

ABSTRACT

A non-hazardous groundwater treatment waste (GWTW) was examined as a low-cost sorbent for Pb(II) and Cu(II) ions. The content of the dominant elements in GWTW was as follows: 78% Fe₂O₃, 7.4% P₂O₅, 7.4% CaO and 5.2% SiO₂. The removal of Pb(II) and Cu(II) was fast, and more than 67–95% of ions were accumulated by GWTW during the first 3 min. The sorption capacity of GWTW depends on solution pH, concentration and temperature. Equilibrium data fitted well with Langmuir–Freundlich and Langmuir-partition models. The inherently formed nano-adsorbent could be utilized for the treatment of water contaminated with Pb(II) and Cu(II) ions.

ARTICLE HISTORY

Received 22 February 2019
Accepted 9 August 2019



KEYWORDS

Groundwater treatment waste; Pb(II); Cu(II); removal; kinetic study; isotherms

Introduction

The sewage and the industrial sludge produced from the treatment of municipal and industrial water, respectively, can be used for the preparation of the sludge-based adsorbents.^[1] Solid waste suitable for the accumulation of various contaminants is also generated in the preparation of drinking water.^[2–4] The quality and chemical composition of drinking water treatment residuals depends on the quality of raw water and the treatment process type.^[2] Eco-friendly sorbent can be naturally obtained after the groundwater deironing and demanganization carried out without the addition of any chemical reagents.^[4,5] Phosphate and arsenate adsorption by the sludge from water treatment plants or by drinking water treatment residuals has been extensively studied.^[5–11] An aluminum-based drinking-water treatment residual was also proposed as a novel sorbent for perchlorate removal.^[12] Heavy metals form a significant group of environmental pollutants; therefore, various novel materials were synthesized for their removal.^[13–15] Among them, nanosized metal oxides are classified as the promising adsorbents for the removal of toxic metal ions.^[15–17] However, the waste materials with a chemical composition similar to their synthetic analogs are also appropriate candidates as adsorbents, especially if they are environmentally safe.^[2] Groundwater treatment waste was used to prepare hematite nanoparticles with high magnetization values by the sharp high-temperature dehydration

procedure.^[18] The sorptive properties of water treatment residuals were improved by high-energy ball milling.^[19] The removal of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solutions was studied by a Fe-based and Al-based water treatment residuals (WTR). Fe-WTR showed a greater sorption capacity when compared to Al-WTR.^[20] The ability of Fe-WTR and Al-WTR to accumulate Cu(II) and Pb(II) was also investigated.^[21] In this study, the formation of inner-sphere surface complexes and the role of organic matter in the sorption of heavy metals were discussed. The new findings made by the same group of researchers suggest that Fe-WTR and Al-WTR are appropriate materials for the treatment of waters and soils polluted with Sb(V).^[22] The potential of WTR to immobilize Co(II) ions from aqueous solutions was assessed in.^[23] The study on the adsorption of Co(II) indicated that these ions interacted with the surface of WTR through the strong covalent bond formation. WTRs, mainly composed of iron (hydr)oxides, were tested as sorbents for multi-heavy metal (As(V), Cd(II), Pb(II), Zn(II)) removal. It was determined the sorption capacity of WTRs for heavy metals was higher than that of a commercial goethite.^[24] Drinking water treatment sludge (DWTS) was evaluated as an adsorbent for Pb(II), Cd(II), and Ni(II). The adsorptive capacity of DWTS toward Pb(II) was higher when compared to Cd(II) and Ni(II) and showed the removal efficiency close to 100%.^[25] Isotherm and kinetic studies of Ni(II) sorption by the sludge of groundwater treatment

CONTACT Audronė Gefenienė  audrone.gefeniene@ftm.lt  Center for Physical Sciences and Technologies, Saulėtekio av. 3, Vilnius 10257, Lithuania
Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/lsst.

© 2019 Taylor & Francis

plant were carried out by Ong et al.^[26] The results of the study indicated that chemisorption governs the Ni(II) sorption process. The mechanisms of Hg binding to Al-based WTR^[27] and the influence of oxygen-limited heat treatment on the adsorptive properties of drinking water treatment residues toward Hg were studied.^[28] The effect of various factors in heavy metal removal by water treatment residuals was assessed in a series of publications. The role of the initial concentration of heavy metal^[23,25], contact time^[26,29], pH^[20,21,23,25], and temperature^[23] of aqueous solutions was investigated. However, to our knowledge, the number of studies related to the removal of Pb(II) and Cu(II) by drinking water treatment waste as the sorbent are rather limited.^[21,25,30] The utilization of inherently formed iron-based water treatment residuals for the adsorption of Pb(II) and other heavy metals (Cd, Co, Ni, Zn) is only discussed in.^[24] In our work, the groundwater treatment waste (GWTW) produced as a result of cascade aeration of groundwater in a drinking water treatment plant in Vilnius (Lithuania) was tested for the removal of Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions within a relatively wide range of metal concentrations. Isotherm and kinetic studies of the adsorptive properties of GWTW were conducted in batch conditions in single- and bicomponent systems. Mechanism of Pb(II) and Cu(II) accumulation by GWTW was proposed on the basis of liquid and solid phase analysis.

Materials and methods

Characterization of the adsorbent

Groundwater treatment waste (GWTW) was collected from a drinking water treatment plant in Vilnius, Lithuania. The GWTW is produced as a result of the deironing and demanganization of groundwater by cascade aeration. GWTW was air-dried at room temperature for a period of 4 weeks. After that, it was finely ground up in a mortar and stored in a desiccator prior to use. The pH of point of zero charge (pH_{pzc}) of GWTW was determined by the batch equilibration technique, pH-drift method.^[31,32] The electrical conductivity (EC) and pH were measured in 1% suspension in deionized water by using conductivity meter inoLab Cond 7110 and pH meter inoLab pH 7110 (WTW, Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG). The morphology of the GWTW surface was studied by scanning electron microscopy (SEM). An EVO 50EP scanning electron microscope (Carl Zeiss SMT AG), equipped with energy and wave dispersive X-ray spectrometers (Oxford Instruments) with a secondary electron detector (low vacuum mode, 10 kV, 50 Pa, working distance 10 mm), was used. Prior to

scanning, the samples were coated with a conductive film of carbon in a vacuum equipment Quorum Q 150 ES (Quorum). X-ray powder diffraction (XRD) data were measured with an X-ray diffractometer SmartLab (Rigaku, Japan), equipped with a 9 kW rotating Cu anode X-ray tube, using the Bragg–Brentano geometry with a graphite monochromator on the diffracted beam and a step scan mode with a step size of 0.02° (in 2θ scale) and counting time of 1 s per step. The measurements were conducted in a 2θ range of $10\text{--}70^\circ$. Phase identification was performed using the software package PDXL (Rigaku) and ICDD powder diffraction database PDF-4+ (2013 release). Chemical composition of the GWTW samples before and after Pb(II) and Cu(II) adsorption was determined using X-ray fluorescence spectroscopy with wave dispersion (XRF-WD). Axios mAX (PANalytical, Netherlands) spectrometer with 4 kW Rh anode was used. The quantification of elements was performed using Omnium (PANalytical) software for standardless method. Chemical composition was adjusted using benchmarks ESK, IMZ-267, PI 3.13, NCSDC18013 and NCSDC60105. For the tests, samples were prepared by priming up to micron particle size (rotary mill 550 rpm for 5 min) and compressing 37 mm diameter tablets by a hydraulic press, 150 KN $\cdot \text{cm}^{-2}$ for compression. Chemical analysis performed on dry specimens, carbon content not investigated.

Batch adsorption experiments

The Pb(II) and Cu(II) stock solutions (0.05 M) were prepared from $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectively. These solutions were subsequently diluted to the required concentrations. The pH of the solutions was adjusted by the addition of 0.1 M HNO_3 or 0.1 M NaOH . All solutions were prepared with deionized water. All chemicals were of analytical grade. To assess competition for adsorption sites, bicomponent solutions containing equivalent amounts of Pb(II) and Cu(II) were also prepared and used. In the batch adsorption systems, a liquid to a solid ratio (L/S) was 125. Batch adsorption procedure was used to determine the effect of various operating conditions on the removal process. The solutions containing adsorbent were agitated on a magnetic stirrer. Each experiment was performed in triplicate and the mean value was determined. At the end of a particular experiment, the solution was filtered, the filtrate was diluted with 1% HNO_3 and analyzed for the Pb(II), Cu(II), Ca(II), and Fe(III) concentrations with an ICP optical emission spectrometer (Optima 7000DV from Perkin Elmer).

Batch adsorption studies included initial solution pH effect, kinetic studies, and equilibrium sorption isotherms. To establish the influence of initial solution pH, sorption experiments were carried out in a series

of conical flasks containing 0.2 g of GWTW and 25 mL of 0.005 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ at various pH, ranging from 2 to 6. For the kinetic studies, 0.8 g of GWTW was stirred with 100 mL solution and 2 mL samples were filtered at predetermined time intervals (3, 5, 10, 20, 40, 60, 120, and 240 min). To obtain the adsorption isotherms, 0.2 g of GWTW was added to 25 mL of Pb(II) and/or Cu(II) solutions varied in the range of 0.5–19.5 mM. The solutions were stirred for 24 h at 20°C, 40°C, and 60°C temperatures. The adsorption capacity q_e (mmol g^{-1}) of GWTW was calculated according to Equation. (1):

$$q_e = V(C_0 - C_e)/m \quad (1)$$

where C_0 is the initial Pb(II) and Cu(II) concentration (mmol L^{-1}), C_e is the equilibrium concentration (mmol L^{-1}), V is the volume of solution (L) and m is the mass of the adsorbent (g).

The percent removal efficiency (RE , %) of Pb(II) and Cu(II) by GWTW was calculated following Equation. (2):

$$RE = (C_0 - C_e) \cdot 100\%/C_0 \quad (2)$$

where C_0 and C_e are the concentrations of metal ions in aqueous solution before and after contact with GWTW.

Pb(II) and Cu(II) sorption isotherm modeling

The equilibrium sorption behavior of Pb(II) and Cu(II) on GWTW was modeled by the Langmuir isotherm model, Freundlich isotherm model, and Langmuir-Freundlich equation, by means of nonlinear analysis. The Langmuir model assumes a monolayer adsorption process on a homogeneous surface^[33] and mathematically can be expressed by Equation. (3):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

where q_e and q_m (mmol g^{-1}) are the adsorbed amount per unit mass of adsorbent and the monolayer adsorption capacity, respectively, K_L (L mmol^{-1}) is the Langmuir equilibrium constant. Empirical Freundlich isotherm^[34] is given in Equation. (4). It is employed to describe an adsorption by adsorbents with heterogeneous surface:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

where K_F is the Freundlich constant ((mmol g^{-1})(mmol L^{-1})⁻ⁿ), n is a Freundlich intensity parameter (dimensionless) that reflects the magnitude of the adsorption driving force or surface heterogeneity.^[35] The Langmuir-Freundlich equation (Equation. (5)) was

generated by combining Langmuir and Freundlich isotherms to consider surface heterogeneity effects^[36,37]:

$$q = \frac{Q_m (K_a C_{eq})^m}{(K_a C_{eq})^m + 1} \quad (5)$$

where q is the amount of Pb(II) and Cu(II) adsorbed on the GWTW at equilibrium (mmol g^{-1}), Q_m is the adsorption capacity of the system (mmol g^{-1}), C_{eq} is the aqueous phase concentration at equilibrium (mg L^{-1}), K_a is the affinity constant for adsorption (L mmol^{-1}), m is the index of heterogeneity (dimensionless).

A dual-mode isotherm model (Langmuir-partition model) (Equation. (6)) was also applied to simulate the experimental data. It incorporates both precipitation and adsorption^[38,39]:

$$q_e = K_d C_e + \frac{b Q C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

where q_e is the total Pb(II) or Cu(II) uptake (mmol g^{-1}), C_e equilibrium concentration of Pb(II) or Cu(II) in solution (mmol L^{-1}), K_d the linear distribution coefficient (L mmol^{-1}) associated with precipitation, b is the Langmuir affinity constant (L mmol^{-1}), Q is the Langmuir maximum sorption capacity (mmol g^{-1}).

Non-linear analysis of isotherm models was performed using the Solver add-in, Microsoft Excel. The model's fitness was signified by the coefficient of determination R^2 from Equation. (7)^[35,40]:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_e - q_{e,model})^2}{\sum_{n=1}^n (q_e - q_{e,mean})^2} \quad (7)$$

Standard error of estimate (SE) can be defined according to Equation. (8):

$$SE = \sqrt{\frac{1}{m-p} \sum_{i=1}^m (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2} \quad (8)$$

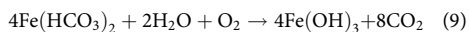
where m is the number of experimental points and p is the number of parameters in the model.^[41]

Results and discussion

Physical and chemical properties of groundwater treatment waste

The calcium-magnesium-bicarbonate type groundwater is the only source for public water supply in Lithuania. Iron is the basic component affecting its quality.^[42] Therefore, the drinking water supply facilities in Vilnius water treatment plant have implemented a nonreactive water treatment technology for the removal of iron and manganese from the groundwater. The groundwater is pumped from deep wells of depth

of 40 to 180 m where the iron concentration before treatment is about 1 mg/L. When water passes through the aerial thresholds, homogeneous oxidation of Fe(II) ions by oxygen occurs, forming insoluble Fe(III) compounds^[43] as shown in Equation. (9):

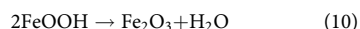


When water is strewn through a sand filter, heterogeneous and biological oxidation takes place.^[44,45] The stools are washed at certain intervals, and the wash waters are directed to the shaving press to form a dried sludge. X-ray diffraction analysis showed that this material, dried at room temperature, was amorphous. Surface morphology and particle size were characterized by SEM method. As shown in Fig. 1a, the GWTW powder dried at room temperature is composed of nearly spherical interconnected particles with 50–200 nm in size. The agglomeration of nanoparticles creates a porous structure with excellent sorptive properties.

The X-ray fluorescence analysis method was used to determine the elemental composition of GWTW and it was found that the basic chemical elements are Fe, O, Ca, P, and Si. The content of iron and oxygen in the sediment is 43.5 w % and 44.9 w %, respectively. GWTW also contains about 4.0 w % of calcium, 2.5 w % of phosphorus, 2.4 w % of hydrogen and 1.9 w % of silicon. The content of Mn, Mg, and S ranges between 0.15 and 0.30 w %. There are also some other chemical elements (Al, Ba, Sr, K, Ti, As, Cl) that do not exceed 0.1 w %. The presence of these elements in GWTW is related to their presence in the groundwater and formation of insoluble compounds under certain conditions. The composition of GWTW expressed in the form of oxides is presented in Table 1. Determining the composition of GWTW has shown that it is a non-hazardous and environmentally friendly

material. Novoselova^[46] indicated the similar chemical composition of water deironing precipitate obtained during the purification of groundwater.

To determine the phase composition of the GWTW rich in ferric oxide, it was heated in a muffle furnace at 800°C for 5 h. The literature indicates^[47] that the physical and chemical properties of iron(III) hydroxide change on heating. Hygroscopic water evaporates at 96–174°C, whereas crystallization water separates at 400–700°C according to Equation. (10):



It is seen from the obtained diffractogram (Fig. 1b) that heating of GWTW sample at 800°C produced the crystalline cubic phase with reflection peaks corresponding to maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; ICDD 00-039-1346) and hexagonal structures of SiO_2 (ICDD 00-046-1045). An impurity of SiO_2 can occur due to the flow of water through a sand filter.

To evaluate the chemical properties of GWTW, its behavior in deionized water was investigated. We found that the pH of the 1:100 (w/v) aqueous suspension of GWTW in freshly prepared deionized water (pH 7.0) varies from 8.15 to 8.20. Chiang et al.^[24] obtained a similar result (pH 8.1) for water treatment residuals inherently formed in drinking water treatment plant in West Flanders, Belgium. The electrical conductivity of GWTW suspension (1:5, w/v) was 1.12 mS cm^{-1} (Table 1). The point of zero charge pH_{PZC} , an important parameter characterizing the GWTW surface, was also determined. It shows the pH of the solution at which the surface of the GWTW is electrically neutral. When $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, the surface is charged negatively, with $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ it is charged positively. The charge of the GWTW surface affects the sorption of charge-bearing particles such as heavy metal cations, because of the strength of the electrostatic attraction and repulsion forces

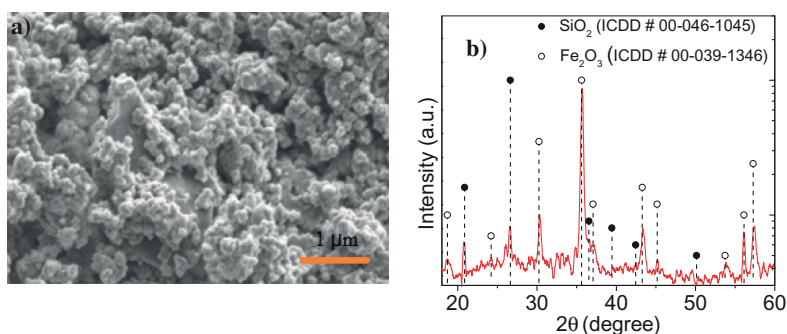


Figure 1. Characteristics of groundwater treatment waste: a) SEM image of surface morphology of GWTW powder dried at room temperature; b) XRD pattern of GWTW sample after 5 h heating at 800°C.

Table 1. Physicochemical properties of the groundwater treatment waste.

Parameter	Value
pH	8.2
EC (mS cm ⁻¹)	1.12
<i>Main components (w %)</i>	
Fe ₂ O ₃	77.99
SiO ₂	5.23
CaO	7.37
P ₂ O ₅	7.42
<i>Other components (w %)</i>	
MnO	0.48
MgO	0.32
SO ₃	0.57
Al ₂ O ₃	0.13

acting between the sorbent and the sorbate. A negatively charged surface would favor a sorption of Pb(II) and Cu(II) ions with a positive charge.

From Fig. 2 we can see that the point of zero charge of GWTW was observed at 8.0. Consequently, when the pH of the solution >8.0, the surface of the adsorbent receives an excessive negative load, and when the pH <8.0 is a surplus of positive charge. Kosmulski^[48] points out that metal (hydr)oxides acquire their surface charge by protonation/deprotonation of surface oxygen atoms and by leaching of neutral, anionic and cationic species from the (hydr)oxides into the solution and/or their re-adsorption. The point of zero charge of hydrous ferric oxide as indicated by Dzombak and Morel^[49] ranges from 7.9 to 8.2 with an average value of 8.0. The point of zero net proton charge (pH_{PZNPC}) for 2-line ferrihydrite was determined to be 7.91^[50,51], 7.97^[52] and 8.3.^[13] As one can see from the result obtained, the effect of other constituents of GWTW on the pH_{PZC} value characteristic to hydrous ferric oxide is inconsiderable.

Influence of solution pH on GWTW stability and Pb(II) adsorption capacity

Equilibrium adsorption studies of Pb(II) ions from 5 mM Pb(NO₃)₂ solution with different initial pH values were performed. It was found that the solution

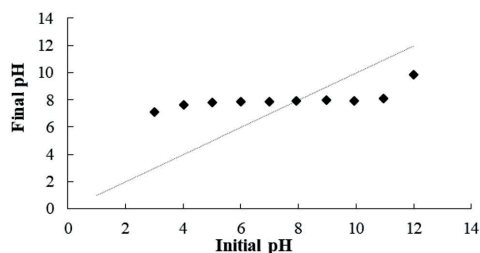


Figure 2. The pH_{PZC} of the groundwater treatment waste determined by the batch equilibration technique.

pH value affects the adsorption capacity of GWTW toward Pb(II) ions. The relation between the equilibrium adsorption of Pb(II) and the pH of initial and final solutions is shown in Fig. 3.

It has been observed the pH of the solution changes during the adsorption of Pb(II) ions by GWTW (Fig. 3). The lower the initial pH of the solution, the more pronounced the pH change. It reveals a high affinity of GWTW for H⁺ ions. Bahar et al.^[53] also has pointed out that the alkaline adsorbent coir pith ash neutralized the acidic solution thereby elevating the pH of the system. From Fig. 3 it can be seen that the maximum amount of Pb(II) ions is removed when the initial and final solution pH is in the range of pH 5–6, that is, when pH < pH_{PZC} of GWTW. Consequently, the nonspecific adsorption of Pb(II) cations through electrostatic attraction is not a favorable and dominating mechanism. The adsorption capacity decreases gradually as the initial pH value of the solution decreases. When the solution medium before adsorption was acidified to pH₀ = 2.0, the adsorption capacity of GWTW with respect to Pb(II) ions decreased by more than five times when compared to that in weakly acidic solutions (pH₀ = 5.0 or 6.0). This can be explained by a much higher concentration of H⁺ ions in the solution and their adsorption on the surface of hydrous ferric oxide. The surface of the adsorbent acquires an excessive positive charge, and the electrostatic repulsion forces interfere with the adsorption of positive Pb(II) ions as the adsorption centers protonize^[54] following Equation (11):



The similar tendency was observed by the researches in their study for Pb(II) removal by iron oxide/hydroxide nanoparticles.^[55]

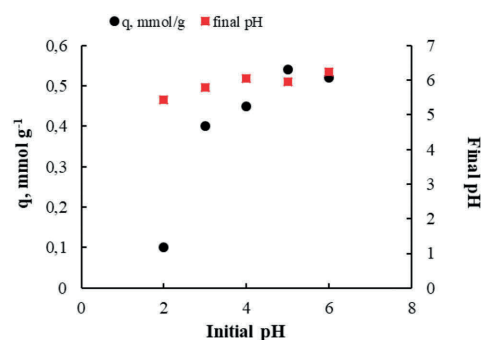


Figure 3. Dependence of equilibrium Pb(II) adsorption capacity *q* and final pH of the system on the initial Pb(II) solution pH. Initial Pb(II) solution concentration 5 mmol L⁻¹.

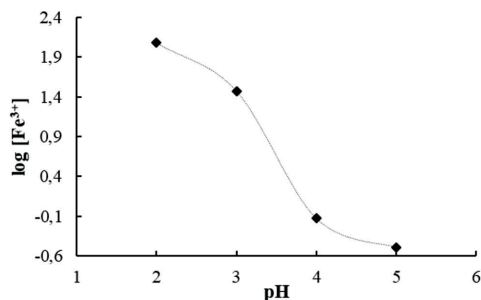


Figure 4. Release of Fe(III) ions from GWTW to aqueous solution depending on initial solution pH.

The chemical stability of adsorbents on the basis of metal oxides and hydroxides is of great importance because the acidic pH promotes their dissolution.^[56] In the equilibrium Pb(II) adsorption systems, Fe(III) analysis was also carried out to evaluate the stability of GWTW in the solutions of various acidities. The equilibrium solution analysis by ICP-OES method has shown that Fe(III) concentration varies depending on initial solution pH (Fig. 4).

The iron concentration in the equilibrium solution with initial pH = 2.0 is about 120 mg L⁻¹ which means that about 3.4 w % of the iron present in the solid phase before the experiment dissolves and moves from the adsorbent surface to the solution. When increasing the initial solution pH from 2.0 to pH 4.0 the concentration of iron found in the equilibrium solution decreases to 0.75 mg L⁻¹. In this case only about 0.02 w % of solid-phase iron passes into the solution. Moreover, the release of Fe(III) can be reduced by more than twice by increasing the initial Pb(NO₃)₂ solution pH to 5.0. In summary, it can be stated that from the standpoint

of the adsorbent stability, GWTW remains practically stable and can be used to remove pollutants from solutions with an initial pH > 3.

Pb(II) and Cu(II) removal kinetics

Investigation of the kinetics of Pb(II) and Cu(II) ions adsorption on GWTW was carried out in one-component and bicomponent systems by varying the initial metal ion concentration and temperature. Removal of Pb(II) and Cu(II) ions occurs in two steps (Fig. 5). At the beginning of the interaction between the adsorbent and the solution, the adsorption rate of Pb(II) and Cu(II) ions is high, and more than 67–95% of the total sorbed amount is accumulated by GWTW during the first 3 min. This can easily be explained because GWTW is a powdered adsorbent providing excellent adsorption kinetics.^[57]

Initial uptake of Pb(II) and Cu(II) is fast because it mainly proceeds on a large external surface of small GWTW particles. In the second step, adsorption takes place more slowly and the maximum removal efficiency is achieved after the 40–60 min, followed by equilibrium. The relative contribution of the rapid sorption step can be seen from the data presented in Table 2. Luengo et al.^[58] studied the adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite and found the adsorption occurs through a fast step that takes place in less than 5 min and a slow one that takes place in several hours. Ca-Mg phosphate sorbent synthesized from dolomite and phosphoric acid also demonstrated a high rate of Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions.^[59] From Fig. 5 we see that the most significant difference in the removal efficiencies of Pb(II) and Cu(II) from bicomponent solution is at the beginning of the process. This can be explained by a greater affinity of GWTW for Pb(II) than for Cu(II)

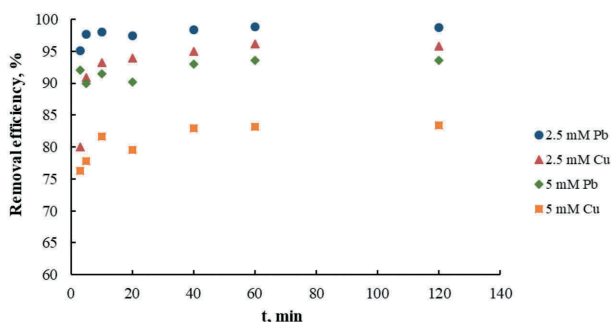


Figure 5. Effect of contact time and initial concentration of Pb(II) and Cu(II) on their removal efficiency from bicomponent solutions at 40°C temperature.

Table 2. Removal efficiency of Pb(II) and Cu(II) at 20°C and 60°C temperatures from one-component (OC) and bicomponent (BC) solutions.

System	Initial concentration (mM)	Temperature (°C)	Removal efficiency (%) after		
			3 min	40 min	
Pb(II)	OC	9.54	20	67.9	83.4
	OC	9.54	60	71.5	89.2
	BC	2.50	20	92.7	98.7
	BC	4.54	20	89.8	91.4
Cu(II)	OC	8.54	20	75.9	82.1
	OC	8.54	60	77.2	84.3
	BC	2.50	20	83.7	95.2
	BC	3.58	20	80.0	88.9

ions. It is known that metallic oxides as adsorbents typically exhibit a series of heavy metal ion selectivity in which Pb(II) ions are located in front of Cu(II) ions.^[60] Removal efficiency of Pb(II) and Cu(II) by GWTW depends not only on solution composition, but also on initial metal concentration (Fig. 5, Table 2) and temperature (Table 2).

It has been observed that the lower the initial metal ion concentration, the higher the removal efficiency is reached. This can be explained by the presence of a sufficient number of active adsorption centers on the surface of the GWTW particles for the existing ion content in the solution. When the initial concentration of Pb(II) and Cu(II) ions does not exceed 2.5 mmol/L, the removal efficiency comes close to 100%. By increasing the temperature from 20°C to 60°C, in both single-component systems, the removal efficiency during the rapid sorption step and the maximum removal efficiency increases. For example, the removal efficiency of Pb(II) from one-component solution with initial Pb(II) concentration 9.54 mM rose from 83.4% at 20°C temperature to 89.2% at 60°C temperature. From the mixture consisting of Pb(II) and Cu(II) ions, at their initial concentrations equal to 2.5 or 5 mmol/L, more Pb(II) and Cu(II) ions were removed at 40°C temperature (Fig. 5 and Table 2). Several decades ago, Machesky^[61] established that metal cation adsorption by hydrous metal oxides is endothermic. Increase in solution temperature leads to the increased rate of Pb(II) and Cu(II) uptake because the kinetic energy and the mobility of metal ions increase with temperature. In addition, speciation of adsorbate in the solution, as well as adsorbent surface charge and degree of hydration change with temperature.^[60,62]

Pb(II) and Cu(II) adsorption equilibrium

For the investigation of the uptake of Pb(II) and Cu(II) ions under equilibrium conditions, adsorption isotherms were obtained. Dependence of the adsorption capacity q_e (mmol g⁻¹) of GWTW toward Pb(II) and Cu(II) on the

concentration of these ions in the equilibrium solution was controlled at 20°C, 40°C, and 60°C temperatures by conducting studies in one-component (OC) and equimolar bicomponent (BC) systems. Figure 6 shows the isotherms of adsorption of Pb(II) and Cu(II) ions from one-component solutions determined at two different temperatures (20 and 60°C). The equilibrium sorption behavior of Pb(II) and Cu(II) on GWTW was modeled by the Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, and Langmuir-partition (dual-mode) model equations, by means of nonlinear analysis. The results of experimental data modeling are presented in Fig. 6, 7 and Table 3.

Table 3 lists the correlation coefficients R^2 and the standard errors SE of the isotherms revealing that the Langmuir-Freundlich model as well as Langmuir partition (dual-mode) isotherm model fit the experimental data better than the Langmuir or Freundlich models. The nonlinear fitting has shown the dual-mode model combining the precipitation and adsorption processes was successful in simulating the Pb(II) uptake from one-component (Fig. 6, Table 3), Cu(II) uptake from one-component (Table 3) and their uptake from bicomponent solutions (Fig. 7, Table 3). Using Langmuir partition (dual-mode) isotherm model, the calculated R^2 values of Pb(II) and Cu(II) adsorption almost in all cases are >0.99 and SE values are low.

Isotherm parameters for the removal of Pb(II) and Cu(II) ions are also listed in Table 3. The calculated maximum monolayer adsorption capacities q_m are lower than the adsorption capacities Q_m predicted by Langmuir-Freundlich isotherm model. According to Langmuir model, the maximum adsorption capacities q_m in one-component systems range from 1.285 to 1.395 mmol g⁻¹ for Pb(II) and from 0.945 to 1.118 mmol g⁻¹ for Cu(II) depending on temperature. Whereas based on Langmuir-Freundlich isotherm model maximum Pb(II) and Cu(II) sorption capacities Q_m are from 1.369 to 1.634 mmol g⁻¹ and from 1.446 to 1.518 mmol g⁻¹, respectively. Langmuir equilibrium constants K_L and the affinity constants K_a are higher for Pb(II) one-component systems than that for Cu(II). The K_L and K_a values show an increase with temperature for Pb(II) and Cu(II) one-component systems as well as for bicomponent systems. A Freundlich intensity parameter n is lower than 1.0 and ranges from 0.28 to 0.45, therefore indicating that Pb(II) and Cu(II) is favorably adsorbed by GWTW. In the bicomponent system, the experimental adsorption capacities (Fig. 7, Table 3) and maximum adsorption capacities Q_m predicted by Langmuir-Freundlich isotherm model (Table 3) are higher for Pb(II) than those for Cu(II) and have a tendency to increase with temperature. According to Langmuir-partition model, the contribution of a precipitated amount of Pb(II) and Cu(II) to overall uptake of these metals

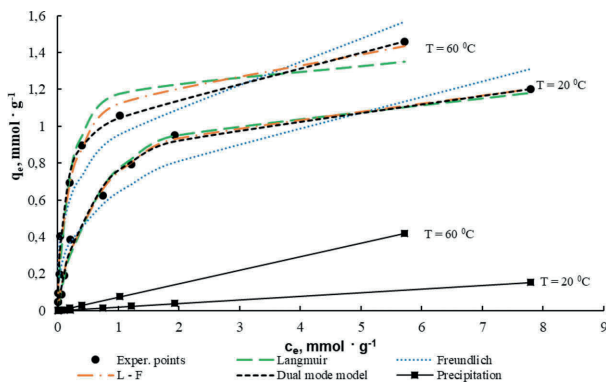


Figure 6. Isotherms of Pb(II) adsorption from one-component solution at 20°C and 60°C temperatures. GWTW dosage 8 g L⁻¹, pH 5.0, equilibration time 24 h.

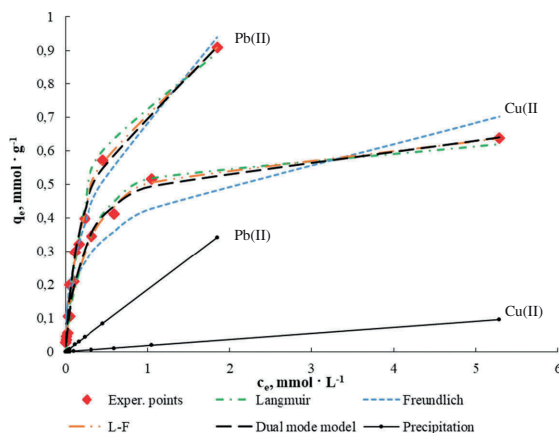


Figure 7. Isotherms of Pb(II) and Cu(II) adsorption from bicomponent solution at 40°C temperature. GWTW dosage 8 g L⁻¹, pH 5.0, equilibration time 24 h.

increased with increasing initial metal concentrations and temperature (Figs. 6 and 7). Gong et al.^[39] and Huo et al.^[38] have observed a similar tendency.

We can see from Table 4 that the total amount of Pb(II) and Cu(II) ions removed from bicomponent solutions increases with increasing the total initial solution concentration and temperature. In binary solutions with a low initial concentration of heavy metals, there is no competition between Pb(II) and Cu(II) ions, and a molar ratio X_{Pb}/X_{Cu} in the solid phase is almost the same as in the prepared initial solutions. The higher the initial solution concentration, the preferable sorption of Pb(II) ions is more pronounced. The higher affinity of ferrihydrite toward Pb(II) when compared to Cu(II) was noticed

in.^[63] A higher sorption of Pb(II) with respect to Cu(II) by using Fe-based drinking water treatment residuals was also determined by Castaldi et al.^[21]

Mechanism of Pb(II) and Cu(II) removal by groundwater treatment waste

To confirm the results of the Pb(II) and Cu(II) ions uptake by GWTW, not only the solution (liquid phase) but also the adsorbent (solid phase) was analyzed. After the interaction of GWTW with 9.5 mM Pb(NO₃)₂ and Cu(NO₃)₂ solutions, the X-ray fluorescence analysis of the sorbent samples showed the presence of Pb(II) and

Table 3. One-component (OC) and bicomponent (BC) adsorption isotherms parameters, correlation coefficients and standard errors for the Pb(II) and Cu(II) adsorption onto GWTW.

Model	System	Parameter	Pb(II)			Cu(II)			
			20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C	
Langmuir	OC	q_m	1.285	1.242	1.395	0.945	1.118	1.103	
		K_L	1.452	5.644	5.224	2.058	1.922	2.857	
		R^2	0.9910	0.9670	0.9706	0.9423	0.9659	0.9588	
	BC	SE	0.0179	0.0925	0.0942	0.0224	0.0758	0.0855	
		q_m	1.004	1.062	1.139	0.604	0.651	0.736	
		K_L	2.114	2.844	3.155	3.662	3.689	3.767	
Freundlich	OC	R^2	0.9808	0.9855	0.9918	0.9965	0.9907	0.9758	
		SE	0.0382	0.0363	0.0307	0.0234	0.0234	0.0419	
		K_F	0.6377	0.8480	0.9481	0.5288	0.6183	0.6716	
	BC	n	0.3512	0.2777	0.2885	0.3075	0.3030	0.2779	
		R^2	0.9272	0.9182	0.9272	0.9755	0.9617	0.9591	
		SE	0.1243	0.1454	0.1482	0.0577	0.0803	0.0852	
	OC	K_F	0.6207	0.7171	0.8157	0.3921	0.4206	0.4848	
		n	0.4508	0.4400	0.4507	0.2983	0.3072	0.3196	
		R^2	0.9881	0.9783	0.9808	0.9139	0.9108	0.9470	
	Langmuir-Freundlich	OC	SE	0.0300	0.0445	0.0472	0.0665	0.0722	0.0621
			Q_m	1.369	1.4675	1.6340	1.5179	1.4536	1.4464
			K_a	1.2224	3.1016	3.0520	0.3762	0.8419	1.1707
BC		m	0.8747	0.6836	0.6905	0.5093	0.5974	0.5603	
		R^2	0.9934	0.9881	0.9894	0.9937	0.9960	0.9971	
		SE	0.0409	0.0607	0.0618	0.0321	0.0284	0.0249	
OC		Q_m	1.6236	1.3829	1.4025	0.6632	0.7019	0.8858	
		K_a	0.5382	1.3165	1.7455	2.8092	2.9591	2.0994	
		m	0.6565	0.7343	0.7752	0.7916	0.8321	0.6884	
Langmuir-partition (dual-mode)		OC	R^2	0.9971	0.9945	0.9970	0.9973	0.9956	0.9957
			SE	0.0160	0.0242	0.0204	0.0129	0.0175	0.0195
			K_d	0.0196	0.0527	0.0734	0.0428	0.0410	0.0427
	BC	b	1.8916	10.8761	10.7117	7.3957	5.1700	7.9334	
		Q	1.1214	0.9849	1.0590	0.6218	0.7820	0.7924	
		R^2	0.9929	0.9927	0.9948	0.9928	0.9846	0.9826	
	OC	SE	0.0424	0.0081	0.0434	0.0342	0.0559	0.0609	
		K_d	0.1740	0.1853	0.2089	0.0156	0.0181	0.0494	
		b	6.2550	6.6052	6.4354	5.1232	5.0505	8.5048	
	BC	Q	0.5146	0.6155	0.7036	0.5248	0.5642	0.5269	
		R^2	0.9988	0.9930	0.9955	0.9937	0.9952	0.9960	
		SE	0.0122	0.0272	0.0249	0.0197	0.0184	0.0186	

Table 4. Dependence of the total Pb(II) and Cu(II) adsorption capacity Q_{total} and molar ratio X_{Pb}/X_{Cu} in solid phase on total initial concentration of bicomponent solution and temperature.

C_0 total, mmol L ⁻¹	X_{Pb}/X_{Cu} in initial solution	Temperature, °C	Q_{total} , mmol g ⁻¹	X_{Pb}/X_{Cu} in solid phase
0.517	0.76	20	0.062	0.78
		40	0.063	0.78
		60	0.063	0.78
0.852	0.83	20	0.102	0.83
		40	0.102	0.85
		60	0.103	0.84
1.770	0.99	20	0.211	0.99
		40	0.211	1.00
		60	0.214	0.99
3.43	0.94	20	0.403	0.95
		40	0.409	0.95
		60	0.415	0.95
5.81	0.89	20	0.650	0.94
		40	0.665	0.93
		60	0.678	0.92
7.32	0.88	20	0.792	0.97
		40	0.809	0.97
		60	0.832	0.95
10.22	0.97	20	1.038	1.08
		40	1.088	1.11
		60	1.120	1.09
19.53	0.88	20	1.456	1.46
		40	1.547	1.43
		60	1.686	1.30

Cu(II) in the solid phase. We can see from the data presented in Table 5 that the content of Pb(II) in the solid phase was almost 18 w % after the removal of Pb(II) ions from one-component solution. More than 7 w % of Cu(II) was detected after the adsorbent interaction with Cu(NO₃)₂ solution. When the GWTW was used to remove Pb(II) and Cu(II) ions from binary solution, the X-ray fluorescence analysis showed about 16 w % of Pb(II) and about 3.6 w % of Cu(II). In addition, we found the significant change in calcium concentration in GWTW compared to the unused adsorbent. It can be assumed that a significant part of Ca²⁺ ions present in the GWTW were substituted by Pb(II) or Cu(II) ions, i.e., the adsorbent undergoes ion exchange between the cations of a similar size and the same charge. The similar phenomena were observed using other materials, containing relatively high content of Ca²⁺ ions, for heavy metal removal.^[59,64,65]

Based on the data of the GWTW elemental analysis after its usage for the treatment of solutions containing Pb(II) and/or Cu(II) ions, the adsorption capacity of GWTW (mmol g⁻¹) was calculated. We have obtained

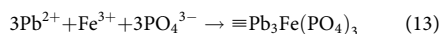
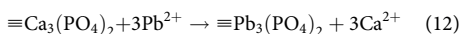
Table 5. Chemical composition of GWTW after the uptake of Pb(II) and Cu(II).

Solute	Elemental composition (wt%) of GWTW after uptake of Pb(II) or/and Cu(II)							
	Fe	O	Pb	Cu	Ca	Mg	P	Si
Pb(II)	46.97	28.04	17.66	-	1.50	0.04	2.41	1.81
Cu(II)	53.09	32.09	-	7.26	1.44	0.07	2.90	2.15
Pb(II)+Cu(II)	47.73	27.87	16.00	3.55	0.51	0.02	2.22	1.51

the results consistent with those of the liquid phase analysis. It has been found that 1 g of GWTW can accumulate about 1 mmol of Pb(II) or Cu(II) from one-component systems with initial heavy metal concentration of 9.5 mM. Whereas about 0.96 mmol of Pb(II) and about 0.70 mmol of Cu(II) was removed by 1 g of adsorbent from a mixed solution. This proves that solid waste generated at the groundwater treatment plant is a potential adsorbent for the removal of Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions.

To reveal the mechanism of Pb(II) and Cu(II) ions removal by GWTW, XRD measurements were performed. The X-ray diffraction spectra of GWTW annealed at 800°C after the accumulation of Pb(II) and Cu(II) indicated the presence of new phases. In the case of Pb(II) removal from one-component solution, the XRD spectra showed characteristic diffraction peaks that correspond to $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Pb}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (Fig. 8a). $\text{CuFe}(\text{PO}_4)\text{O}$ was responsible for Cu(II) immobilization from one-component solution (Fig. 8b) and $\text{Cu}_3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ from binary solution (Fig. 8c).

As indicated in the literature^[46], among the main mineral components of the precipitate produced during deironing of groundwater, are paribigite $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba})[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and vivianite $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. The groundwater of Lithuania is also saturated with such minerals of iron as vivianite, siderite, and strengite.^[42] On the basis of the results of X-ray fluorescence analysis and XRD data of GWTW the possible Pb(II) removal mechanisms can be proposed as the substitution and coprecipitation reactions as shown in Equations. (12) and (13):

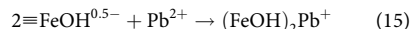


The formation of precipitate at higher Pb(II) and Cu(II) solution concentrations is possible because of the low solubility of lead and copper phosphates, $K_{\text{sp}}(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 7.90 \cdot 10^{-43}$ and $K_{\text{sp}}(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2) = 1.04 \cdot 10^{-37}$. Similar findings concerning the sorption of Cd(II) through the precipitation of $(\text{Cd}, \text{Ca})\text{CO}_3$ have been reported by Tran et al.^[66] and Flores-Cano et al.^[67] In our work, to support the proposed adsorption mechanism, the concentration of calcium ions was

also controlled in the Pb(II) solutions treated by GWTW. In the case of ion exchange reaction (Equation. (12)), the relationship between the amount of calcium ions released from GWTW to the solution ($n_{\text{released}}(\text{Ca})$) and the number of Pb(II) moles adsorbed ($n_{\text{adsorbed}}(\text{Pb})$) should be detected. We assessed that the removed amount of Pb(II) correlated to the released calcium content according Equation.(14):

$$n_{\text{adsorbed}}(\text{Pb}) = 0.794 \cdot n_{\text{released}}(\text{Ca}) + 0.448 \quad (14)$$

Based on the results of the analysis of solid and liquid phases in the adsorption system, it can be concluded that the presence of calcium and phosphate ions in the composition of GWTW performed a significant role in the treatment of water contaminated with Pb(II) and Cu(II) ions. However, from the relationship presented in Equation. (14), we can see that the amount of Pb(II) adsorbed is higher than the amount of calcium released. Therefore, one can assume that a part of Pb(II) ions was also adsorbed by GWTW through surface complexation reactions^[68] (Equation. (15)):



The unique chemical composition and non-toxic nature of GWTW allow this naturally occurring waste to be effectively used to purify water contaminated with Pb(II) and Cu(II) ions without any sorbent pretreatment procedure.

Conclusions

The groundwater treatment waste produced during the deironing and demanganization of raw water is environmentally friendly amorphous material rich in ferric(III) oxide (78 w %) with other main elements: Ca, P, and Si. GWTW powder dried at room temperature is composed of nearly spherical interconnected particles with 50–200 nm in size. The agglomeration of nanoparticles developed a porous structure with excellent sorptive properties. The equilibrium Pb(II) solution analysis by ICP-OES method has shown GWTW remains practically stable at initial pH ≥ 3 . The maximum amount of Pb(II) ions can be removed when the initial solution pH is about 5. The adsorption capacity decreases gradually as the initial and equilibrium pH value of the solution decreases. The removal process of Pb(II) and Cu(II) was very fast, and depending on experimental conditions, more than 67–95% of the total sorbed amount was accumulated by GWTW during the first 3 min. The maximum removal efficiency was achieved after 40–60 min. The total amount of removed Pb(II) and Cu(II) ions increases with increasing the initial solution concentration and temperature. In binary solutions with a low initial concentration of heavy metals, there is no competition

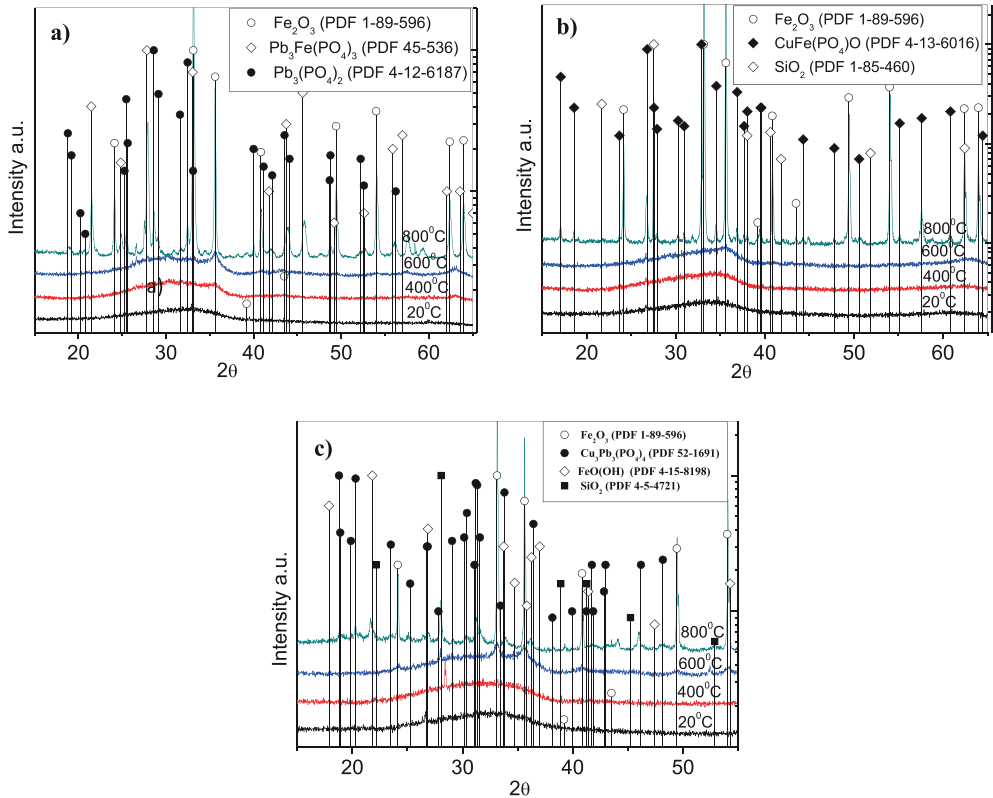


Figure 8. XRD patterns of GWTW after the treatment of one-component solutions of Pb(II) (a), Cu(II) (b) and Pb(II) + Cu(II) bicomponent solution (c).

between Pb(II) and Cu(II) ions. Although the higher the initial solution concentration, the preferable sorption of Pb(II) ions is more pronounced. The X-ray diffraction spectra of GWTW annealed at 800°C after the accumulation of Pb(II) and Cu(II) indicated the presence of $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{CuFe}(\text{PO}_4)\text{O}$ in the case of Pb(II) and Cu(II) removal from one-component solutions. Whereas $\text{Cu}_3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ was responsible for Pb(II) and Cu(II) immobilization from binary solution. The relationship between the amount of calcium ions released from GWTW and the number of Pb(II) moles adsorbed leads to the conclusion that the removal of Pb(II) takes place through the substitution and coprecipitation reactions. A part of Pb(II) and Cu(II) ions was also adsorbed by GWTW through the surface complexation reactions. The nonlinear fitting has shown that the Langmuir-Freundlich isotherm equation and Langmuir-partition (dual-mode) model combining the precipitation and

adsorption processes were successful in simulating the Pb(II) and Cu(II) uptake from one-component and bicomponent solutions. Non-hazardous and cheap groundwater treatment waste with fast sorption kinetics and high sorption capacity toward Pb(II) and Cu(II) could be applied for the purification of waters polluted with these ions.

Funding

This work was supported by the Ministry of Education, Science and Sport of the Republic of Lithuania.

References

- [1] Devi, P.; Saroha, A. K. Utilization of Sludge Based Adsorbents for the Removal of Various Pollutants: A

- Review. *Sci. Total Environ.* 2017, 578, 16. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.220.
- [2] Ahmad, T.; Ahmad, K.; Alam, M. Sustainable Management of Water Treatment Sludge through 3'R' Concept. *J. Cleaner Prod.* 2016, 124, 1. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.02.073.
 - [3] Ippolito, J. A.; Barbarick, K. A.; Elliott, H. A. Drinking Water Treatment Residuals: A Review of Recent Uses. *J. Environ. Qual.* 2011, 40, 1. DOI: 10.2134/jeq2010.0242.
 - [4] Novoselova, L. Y.; Hematite Nanopowder Obtained from Waste: Iron-removal Sludge. *Powder Technol.* 2016, 287, 364. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.10.020.
 - [5] Ociński, D.; Jacukowicz-Sobala, I.; Mazur, P.; Raczyk, J.; Kociolek-Balawejder, E. Water Treatment Residuals Containing Iron and Manganese Oxides for Arsenic Removal from Water – Characterization of Physicochemical Properties and Adsorption Studies. *Chem. Eng. J.* 2016, 294, 210. DOI: 10.1016/j.cej.2016.02.111.
 - [6] Babatunde, A. O.; Zhao, Y. Q. Equilibrium and Kinetic Analysis of Phosphorus Adsorption from Aqueous Solution Using Waste Alum Sludge. *J. Hazard. Mater.* 2010, 184(1–3), 746. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.102.
 - [7] Yang, Y.; Zhao, Y. Q.; Babatunde, A. O.; Wang, L.; Ren, Y. X.; Han, Y. Characteristics and Mechanisms of Phosphate Adsorption on Dewatered Alum Sludge. *Sep. Purif. Technol.* 2006, 51(2), 193. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.01.013.
 - [8] Dayton, E. A.; Basta, N. T.; Jakober, C. A.; Hattey, J. A. Using Treatment Residuals to Reduce Phosphorus in Agricultural Runoff. *J. Am. Water Works Assoc.* 2003, 95(4), 151. DOI: 10.1002/j.1551-8833.2003.tb10341.x.
 - [9] Gibbons, M. K.; Gagnon, G. A. Understanding Removal of Phosphate or Arsenate onto Water Treatment Residual Solids. *J. Hazard. Mater.* 2011, 186(2–3), 1916. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.085.
 - [10] Gibbons, M. K.; Gagnon, G. A. Adsorption of Arsenic from a Nova Scotia Groundwater onto Water Treatment Residual Solids. *Water Res.* 2010, 44(19), 5740. DOI: 10.1016/j.watres.2010.06.050.
 - [11] Castaldi, P.; Mele, E.; Silveti, M.; Garau, G.; Deiana, S. Water Treatment Residues as Accumulators of Oxoanions in Soil. Sorption of Arsenate and Phosphate Anions from an Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.* 2014, 264, 144. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.10.037.
 - [12] Makris, K. C.; Sarkar, D.; Datta, R. Aluminum-based Drinking-water Treatment Residuals: A Novel Sorbent for Perchlorate Removal. *Environ. Pollut.* 2006, 140(1), 9. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.08.075.
 - [13] Rout, K.; Mohapatra, M.; Anand, S. 2-line Ferrihydrite: Synthesis, Characterization and Its Adsorption Behaviour for Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions. *Dalton Trans.* 2012, 41, 3302. DOI: 10.1039/c2dt11651k.
 - [14] Sajid, M.; Nazal, M. K.; Ihsanullah, I.; Baig, N.; Osman, A. M. Removal of Heavy Metals and Organic Pollutants from Water Using Dendritic Polymers Based Adsorbents: a Critical Review. *Sep. Purif. Technol.* 2018, 191, 400. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.09.011.
 - [15] Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q. Heavy Metal Removal from Water/wastewater by Nanosized Metal Oxides: A Review. *J. Hazard. Mater.* 2012, 211– 212, 317. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.016.
 - [16] Su, Q.; Pan, B.; Wan, S.; Zhang, W.; Lv, L. Use of Hydrous Manganese Dioxide as a Potential Sorbent for Selective Removal of Lead, Cadmium, and Zinc Ions from Water. *J. Colloid Interface Sci.* 2010, 349(2), 607. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.05.052.
 - [17] Islam, M. A.; Morton, D. W.; Johnson, B. B.; Mainali, B.; Angove, M. J. Manganese Oxides and Their Application to Metal Ion and Contaminant Removal from Wastewater. *J. Water Process Eng.* 2018, 26, 264. DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.10.018.
 - [18] Novoselova, L. Y.; Hematite Nanoparticle Clusters with Remarkably High Magnetization Synthesized from Water-treatment Waste by One-step “sharp High-temperature Dehydration”. *RSC Adv.* 2017, 7, 51298. DOI: 10.1039/C7RA09062E.
 - [19] Elkhatib, E. A.; Mahdy, A. M.; Salama, K. A. Green Synthesis of Nanoparticles by Milling Residues of Water Treatment. *Environ. Chem. Lett.* 2015, 13, 333. DOI: 10.1007/s10311-015-0506-6.
 - [20] Silveti, M.; Castaldi, P.; Garau, G.; Demurtas, D. Sorption of cadmium(II) and zinc(II) from Aqueous Solution by Water Treatment Residuals at Different pH Values. *Water Air Soil Pollut.* 2015, 226, 313. DOI: 10.1007/s11270-015-2578-0.
 - [21] Castaldi, P.; Silveti, M.; Garau, G.; Demurtas, D.; Deiana, S. Copper(II) and lead(II) Removal from Aqueous Solution by Water Treatment Residues. *J. Hazard. Mater.* 2015, 283, 140. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.09.019.
 - [22] Castaldi, P.; Diquattro, S.; Lauro, G. P.; Marceddu, S.; Garau, G. Water Treatment Residuals as a Resource for the Recovery of Soil and Water Polluted with Sb(V): Sorption and Desorption Trials at Different pH Values. *Water Air Soil Pollut.* 2018, 229, 174. DOI: 10.1007/s11270-018-3830-1.
 - [23] Jiao, J.; Zhao, J.; Pei, Y. Adsorption of Co(II) from Aqueous Solutions by Water Treatment Residuals. *J. Environ. Sci.* 2017, 52, 232. DOI: 10.1016/j.jes.2016.04.012.
 - [24] Chiang, Y. W.; Ghyselbrecht, K.; Santos, R. M.; Martens, J. A.; Swennen, R.; Cappuyns, V.; Meesschaert, B. Adsorption of Multi-heavy Metals onto Water Treatment Residuals: Sorption Capacities and Applications. *Chem. Eng. J.* 2012, 200– 202, 405. DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.070.
 - [25] Abo-El-Enin, S. A.; Shebl, A.; Abo El-Dahab, S. A. Drinking Water Treatment Sludge as an Efficient Adsorbent for Heavy Metals Removal. *Appl. Clay Sci.* 2017, 146, 343. DOI: 10.1016/j.clay.2017.06.027.
 - [26] Ong, D. C.; Kan, C. C.; Pingul-Ong, S. M. B.; de Luna, M. D. G. Utilization of Groundwater Treatment Plant (GWTP) Sludge for Nickel Removal from Aqueous Solutions: Isotherm and Kinetic Studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017, 5(6), 5746. DOI: 10.1016/j.jece.2017.10.046.
 - [27] Deliz Quiñones, K.; Hovsepian, A.; Oppong-Anane, A.; Bonzongo, J. C. Insights into the Mechanisms of Mercury Sorption onto Aluminum Based Drinking Water Treatment Residuals. *J. Hazard. Mater.* 2016, 307, 184. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.001.

- [28] Wang, C.; Jiang, H.-L.; Yuan, N.; Pei, Y.; Yan, Z. Tuning the Adsorptive Properties of Drinking Water Treatment Residue via Oxygen-limited Heat Treatment for Environmental Recycle. *Chem. Eng. J.* 2016, 284, 571. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.011.
- [29] Siswoyo, E.; Mihara, Y.; Tanaka, S. Determination of Key Components and Adsorption Capacity of a Low Cost Adsorbent Based on Sludge of Drinking Water Treatment Plant to Adsorb Cadmium Ion in Water. *Appl. Clay Sci.* 2014, 97–98, 146. DOI: 10.1016/j.clay.2014.05.024.
- [30] Mohammed, A.; Al-Tahmazi, T.; Babatunde, A. O. Attenuation of Metal Contamination in Landfill Leachate by Dewatered Waterworks Sludges. *Ecol. Eng.* 2016, 94, 656. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.06.123.
- [31] Milonjić, S. K.; Ruvarac, A. R.; Šušić, M. V. The Heat of Immersion of Natural Magnetite in Aqueous Solutions. *Thermochim. Acta.* 1975, 11(3), 261. DOI: 10.1016/0040-6031(75)85095-7.
- [32] Kikuchi, Y.; Qian, Q.; Machida, M.; Tatsumoto, H. Effect of ZnO Loading to Activated Carbon on Pb(II) Adsorption from Aqueous Solutions. *Carbon.* 2006, 44(2), 195. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.07.040.
- [33] Langmuir, I.; The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918, 40, 1361. DOI: 10.1021/ja02242a004.
- [34] Freundlich, H. M. F.; Über Die Adsorption in Lösungen (over the Adsorption in Solution). *Zeitschrift Für Physikalische Chemie (J. Phys. Chem.)*. 1906, 57, 385.
- [35] Tran, H. N.; You, S.-J.; Hosseini-Bandegharai, A.; Chao, H. P. Mistakes and Inconsistencies regarding Adsorption of Contaminants from Aqueous Solutions: a Critical Review. *Water Res.* 2017, 120, 88. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.014.
- [36] Sips, R.; On the Structure of a Catalyst Surface. *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 490. DOI: 10.1063/1.1746922.
- [37] Azizian, S.; Eris, S.; Wilson, L. D. Re-evaluation of the Century-old Langmuir Isotherm for Modeling Adsorption Phenomena in Solution. *Chem. Phys.* 2018, 513, 99. DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.06.022.
- [38] Huo, L.; Zeng, X.; Su, S.; Bai, L.; Wang, Y. Enhanced Removal of As(V) from Aqueous Solution Using Modified Hydrous Ferric Oxide Nanoparticles. *Sci. Rep.* 2017, 7, 40765. DOI: 10.1038/srep40765.
- [39] Gong, Y.; Liu, Y.; Xiong, Z.; Zhao, D. Immobilization of Mercury by Carboxymethyl Cellulose Stabilized Iron Sulfide Nanoparticles: Reaction Mechanisms and Effects of Stabilizer and Water Chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48(7), 3986. DOI: 10.1021/es404418a.
- [40] Hossain, M. A.; Ngo, H. H.; Guo, W. Introductory of Microsoft Excel SOLVER Function – Spreadsheet Method for Isotherm and Kinetics Modelling of Metals Biosorption in Water and Wastewater. *J. Water Sustainability (JWS)*. 2013, 3, 223. <http://hdl.handle.net/10453/28380>.
- [41] Kaludjerovic-Radoicica, T.; Raicevic, S. Aqueous Pb Sorption by Synthetic and Natural Apatite: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic Studies. *Chem. Eng. J.* 2010, 160(2), 503. DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.061.
- [42] Diliūnas, J.; Jurevičius, A.; Zuzevičius, A. Formation of Iron Compounds in the Quaternary Groundwater of Lithuania. *Geologija.* 2006, 55, 66.
- [43] Chaturvedi, S.; Dave, P. N. Removal of Iron for Safe Drinking Water. *Desalination.* 2012, 303, 1. DOI: 10.1016/j.desal.2012.07.003.
- [44] van Beek, C. G. E. M.; Hiemstra, T.; Hofs, B.; Nederlof, M. M.; van Paassen, J. A. M.; Reijnen, G. K. Homogeneous, Heterogeneous and Biological Oxidation of iron(II) in Rapid Sand Filtration. *J. Water Supply Res. Technol. AQUA.* 2012, 61(1), 1. DOI: 10.2166/aqua.2012.033.
- [45] Vries, D.; Bertelkamp, C.; Schoonenberg Kegel, F.; Hofs, B.; Dusseldorp, J.; Bruins, J. H.; de Vet, W.; van den Akker, B. Iron and Manganese Removal: Recent Advances in Modelling Treatment Efficiency by Rapid Sand Filtration. *Water Res.* 2017, 109, 35. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.032.
- [46] Novoselova, L. Y.; Composition, Structure, and Sorbability of the Thermally Treated Water Deironing Precipitate with respect to Carbon Monoxide. *Powder Technol.* 2013, 243, 149. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.03.032.
- [47] Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T.; Nelson, P. Analysis of Water Produced during Thermal Decomposition of Goethitic Iron Ore. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 2016, 7, 327. DOI: 10.18178/ijcea.2016.7.5.599.
- [48] Kosmulski, M.; Isoelectric Points and Points of Zero Charge of Metal (hydr)oxides: 50 Years after Parks' Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016, 238, 1. DOI: 10.1016/j.cis.2016.10.005.
- [49] Dzombak, D. A.; Morel, F. M. M. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*; John Wiley & Sons: New York, USA, 1990.
- [50] Dyer, J. A.; Trivedi, P.; Scrivner, N. C.; Sparks, D. L. Lead Sorption onto Ferrihydrite. 2. Surface Complexation Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 915. DOI: 10.1021/es025794r.
- [51] Trivedi, P.; Dyer, J. A.; Sparks, D. L. Lead Sorption onto Ferrihydrite. 1. A Macroscopic and Spectroscopic Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 908. DOI: 10.1021/es0257927.
- [52] Brinza, L.; Benning, L. G.; Statham, P. J. Adsorption Studies of Mo and V onto Ferrihydrite. *Mineral. Mag.* 2008, 72(1), 385. DOI: 10.1180/minmag.2008.072.1.385.
- [53] Bahar, M. M.; Mahbub, K.; Naidu, R.; Megharaj, M. As(V) Removal from Aqueous Solution Using a Low-cost Adsorbent Coir Pith Ash: Equilibrium and Kinetic Study. *Environ. Technol. Innovation.* 2018, 9, 198. DOI: 10.1016/j.eti.2017.12.005.
- [54] Ahmed, M. A.; Ali, S. M.; El-Dek, S. I.; Galal, A. Magnetite – Hematite Nanoparticles Prepared by Green Methods for Heavy Metal Ions Removal from Water. *Mater. Sci. Eng. B.* 2013, 178(10), 744. DOI: 10.1016/j.mseb.2013.03.011.
- [55] Rahimi, S.; Moattari, R. M.; Rajabi, L.; Derakhshan, A. A.; Keyhani, M. Iron Oxide/hydroxide (α,γ -FeOOH) Nanoparticles as High Potential Adsorbents for Lead Removal from Polluted Aquatic Media. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 23, 33. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.07.039.

- [56] Tchomgui-Kamga, E.; Alonzo, V.; Nansou-Njiki, C. P.; Audebrand, N.; Ngameni, E.; Darchen, A. Preparation and Characterization of Charcoals that Contain Dispersed Aluminum Oxide as Adsorbents for Removal of Fluoride from Drinking Water. *Carbon*. 2010, 48(2), 333. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.09.034.
- [57] Schuricht, F.; Borovinskaya, E. S.; Reschetilowski, W. Removal of Perfluorinated Surfactants from Wastewater by Adsorption and Ion Exchange - Influence of Material Properties, Sorption Mechanism and Modeling. *J. Environ. Sci.* 2017, 54, 160. DOI: 10.1016/j.jes.2016.06.011.
- [58] Luengo, C.; Brigante, M.; Avena, M. Adsorption Kinetics of Phosphate and Arsenate on Goethite. A Comparative Study. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 311(2), 354. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.03.027.
- [59] Ivanets, A. I.; Srivastava, V.; Kitikova, N. V.; Shashkova, I. L.; Sillanpää, M. Non-apatite Ca-Mg Phosphate Sorbent for Removal of Toxic Metal Ions from Aqueous Solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017, 5(2), 2010. DOI: 10.1016/j.jece.2017.03.041.
- [60] Smith, K. S.; 1999. Metal Sorption on Mineral Surfaces: an Overview with Examples Relating to Mineral Deposits. In *Reviews in Economic Geology*; Plumblee, G. S., Logsdon, M. J., Eds.; Vol. 6A, pp 161–182. https://clu-in.conf/tio/r10hardrock3_030513/Ch7Smith_SEG1999.pdf
- [61] Machesky, M. L.; (1990) Influence of Temperature on Ion Adsorption by Hydrous Metal Oxides. *Chemical Modeling of Aqueous Systems II. ACS Symposium Series* (eds. Melchior, D. C., Bassett, R. L.) 416, pp.282–292.
- [62] Harter, R. D.; Kinetics of Sorption/desorption Processes in Soil. In *Rates of Chemical Processes*; Sparks, D. L., Suarez, D. L., Eds.; Soil Science Society of America: Madison, USA, 1991; pp 135–149.
- [63] Scheinost, A. C.; Abend, S.; Pandya, K. I.; Sparks, D. L. Kinetic Controls on Cu and Pb Sorption by Ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 1090. DOI: 10.1021/es000107m.
- [64] Smičiklas, I.; Onjia, A.; Raičević, S.; Janačković, Đ.; Mitrić, M. Factors Influencing the Removal of Divalent Cations by Hydroxyapatite. *J. Hazard. Mater.* 2008, 152(2), 876. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.056.
- [65] Islam, M. S.; Choi, W. S.; Nam, B.; Yoon, C.; Lee, H.-J. Needle-like Iron oxide@CaCO₃ Adsorbents for Ultrafast Removal of Anionic and Cationic Heavy Metal Ions. *Chem. Eng. J.* 2017, 307, 208. DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.079.
- [66] Tran, H. N.; You, S.-J.; Chao, H.-P. Effect of Pyrolysis Temperatures and Times on the Adsorption of Cadmium onto Orange Peel Derived Biochar. *Waste Manage. Res.* 2016, 34(2), 129. DOI: 10.1177/0734242X15615698.
- [67] Flores-Cano, J. V.; Leyva-Ramos, R.; Mendoza-Barron, J.; Guerrero-Coronado, R. M.; Aragón-Piña, A.; Labrada-Delgado, G. J. Sorption Mechanism of Cd(II) from Water Solution onto Chicken Eggshell. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 276, 682. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.03.153.
- [68] Komárek, M.; Antelo, J.; Králová, M.; Veselská, V.; Číhalová, S.; Chrástný, V.; Ettler, V.; Filip, J.; Yu, Q.; Fein, J. B.; et al. Revisiting Models of Cd, Cu, Pb and Zn Adsorption onto Fe(III) Oxides. *Chem. Geol.* 2018, 493, 189. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.05.036.

Antra publikacija

Sustainable removal of anodized aluminum dye by groundwater treatment waste: experimental and modeling.

E. Sodaitienė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, R. Ragauskas, J. Vaičiūnienė,
A. Selskienė, V. Jasulaitienė, R. Ramanauskas.

Heliyon, 7 (2021) e05993

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e05993>



Research article

Sustainable removal of anodized aluminum dye by groundwater treatment waste: experimental and modeling



Edita Sodaitienė, Audronė Gefenienė^{*}, Danutė Kaušpėdienė, Romas Ragauskas, Jūratė Vaičiūnienė, Aušra Selskienė, Vitalija Jasulaitienė, Rimantas Ramanaukas

Center for Physical Sciences and Technologies, Saulėtekio av. 3, Vilnius 10257, Lithuania

ARTICLE INFO

Keywords:

Adsorption
Groundwater treatment waste
Anodized aluminum dye
Kinetics
Equilibrium
Thermodynamics

ABSTRACT

Groundwater treatment waste (GWTW), as an environmentally friendly renewable nanomaterial, was implemented for the removal of anodized aluminum dye Sanodure Green (SG) from aqueous solutions. The capability of the SG metal complex dye removal was assessed by measuring solution decoloration and chromium elimination degree. GWTW was characterized using FTIR, SEM, EDX, TEM, XPS and surface area measurements. Kinetic curves were obtained by changing initial dye concentration, pH, temperature and adsorbent dose. Kinetic studies showed that up to 90 % of SG dye was removed within a contact time of 20 min. The adsorption of the dye was favourable at 293 K temperature in the acidic pH region (pH 1.5–2.0) with maximum adsorption capacity 185 mg g⁻¹. Langmuir-Freundlich isotherm model as well as hyperbolic tangent, diffusion-chemisorption and Elovich kinetic models accurately describe the dye removal process. The calculated thermodynamic parameters confirmed that SG dye removal occurred spontaneously and exothermically. The magnitude of enthalpy change ($\Delta H^\circ = -35.80 \text{ kJ mol}^{-1}$) was in agreement with the electrostatic interaction. The adsorption potential of GWTW for SG dye removal was also evaluated using a real wastewater produced after dyeing of anodized aluminum.

1. Introduction

Dyeing processes can be classified as environmentally harmful processes (Wang and Li, 2007). Different types of physical, chemical, electrochemical and biological methods are used for decolorization of industrial wastewater (Collivignarelli et al., 2019). Coagulation-flocculation, membrane treatment, advanced oxidation process, biological degradation, adsorption and various other technologies are frequently applied to discard dyes from water (Grace Pavithra et al., 2019; Collivignarelli et al., 2019; Nourmoradi et al., 2015).

Nanostructured metal oxides, their composites (Gusain et al., 2019) and hybrids of the layered double hydroxide (Daud et al., 2019) have shown excellent adsorption performance in the removal of toxic organic dyes from wastewater. Among them, the iron oxide nanomaterials in the pure, doped, and composite forms have been extensively used for adsorption of the organic pollutants (Vu and Vu, 2018). Magnetic iron oxide nanospheres consisting of both Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃ were prepared for removal of Reactive Orange (RO) and Reactive Yellow (RY) anionic dyes from model aqueous solutions (Khosravi and Azizian, 2014a). Flower-like iron oxides with different nanostructure were synthesized with the ability to remove dyes from water within few minutes (Khosravi

and Azizian, 2014b). The microporous-mesoporous FeMgO adsorbents were produced by impregnation, co-precipitation and hydrothermal methods. Powdered Mg(OH)₂ was impregnated with aqueous iron nitrate solution and the resulted paste was dried and calcined. Using co-precipitation method, iron and magnesium nitrates were co-precipitated from mixture solution with NH₃, dried and calcined. Hydrothermal method includes heating the suspension of iron and magnesium hydroxides in autoclave. Water from the obtained colloidal solution was removed by heating at 50 °C. FeMgO adsorbents were tested in the removal of Remazol Red RB-133 textile dye from synthetic solutions (Mahmoud et al., 2013). Phthalocyanine based commercial dye C. I. Reactive Blue 21 was selected for batch decolorization studies using Fe–Ni nanoparticles (Kale and Kane, 2019).

Efficient low-cost adsorbents can be prepared by reusing different types of waste. An example of this novel approach could be the synthesis of Fe₂O₃ microspheres from natural ilmenite followed by application for the adsorption of three organic dyes, specifically for Congo red, Methyl orange and Methylene blue (Kang et al., 2018).

The preparation of drinking water from surface and groundwater generates large amounts of solid waste, named as water treatment residuals (WTRs) (Deliz Quiñones et al., 2016; Castaldi et al., 2014;

^{*} Corresponding author.

E-mail address: audrone.gefeniene@ftmc.lt (A. Gefenienė).

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e05993>

Received 13 August 2020; Received in revised form 26 November 2020; Accepted 12 January 2021

2405-8440/© 2021 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Novoselova, 2013; Ociński et al., 2016). Due to the appropriate physicochemical properties, this waste is being tested for the treatment of water contaminated with dyes. WTRs produced after the use of poly-aluminum chloride (PACl) for the preparation of drinking water, were applied in the studies of color removal of Disperse Blue 79 dye from synthetic wastewater (Gadekar and Ahmmed, 2018). The experimental color removal efficiency of 52 % was close to that predicted by the theoretical models. Color removal performance using recycled alum sludge was also examined by Chu (2001). Two commercial dyes, an anionic disperse dye Dianix Blue FBL-E and an anionic direct dye Ciba-corn Yellow P-6GS, were selected for the study. Not only aluminum based, but also iron based waterworks sludge could be considered as alternative adsorbent for the effective and cheap treatment of colored textile wastewater. The applicability of this waste for the adsorption of cationic (Basic Violet 16), anionic (Direct Blue 71, Acid Blue 40, and Reactive Blue 29) and non-ionic (Disperse Brown 19) dyes was tested (Kayranli, 2011). In addition, solid waste generated during drinking water treatment can be applied as coagulants. Acid Red 119 dye removal by coagulation-flocculation using two different types of waterworks sludge, ferric chloride sludge (FCS) and polyaluminum chloride sludge (PACS), was studied. The performance of ferric chloride sludge was more outstanding than that of PACS in the removal of AR119 dye (Moghaddam et al., 2010).

Groundwater treatment sludge was converted to magnetic particles to make it more convenient to use in adsorption system. The efficiency of the prepared adsorbents was examined using methylene blue dye solutions (Zhu et al., 2015). The removal of Navy blue textile dye by two step process was investigated by Nourmoradi et al. Ferric chloride and some other coagulants were used in the first step of the dye solution treatment. In the second step, clay minerals, montmorillonite and nanomontmorillonite, were suitable for the removal of residual color by adsorption (Nourmoradi et al., 2015). Activated carbon derived from coconut shells was used as the adsorbent and aluminum chloride was used as the coagulant for the removal of reactive dyes Black 5 and Orange 16 (Furlan et al., 2010). Kim et al. (2004) studied the processes of destabilization and decoloration of commercial dye solutions using ferric chloride. The authors came to the conclusion that disperse dyes can be removed more effectively when compared to reactive dyes.

Metal complex dyes are widely used for the coloring of wood, leather, plastic and metals (Mahapatra, 2016). At the open access facility of the Center of Physical Sciences and Technology in Vilnius (Lithuania) a small scale manufacturing of specialized products is carried out. The colored anodized aluminum parts are fabricated for information technology equipment, lasers, robots, etc. Sanodure Green LWN (SG) metal complex dye is a representative dye used for adsorptive coloration of anodized aluminum (http://waynehilldesign.com/images/brochures/RAP_capabilities.pdf). The dye deposited on the surface of aluminum oxide provides the transparent layer that reflects the colour (Chang et al., 2016). Chemically SG dye can be characterized as chromium complex organic dye, therefore should not be allowed to enter drains, water sources or the soil (Sanodure Green LWN safety data sheet, 2020). The wastewater produced after dyeing and rinsing of aluminum parts should be decolorized and heavy metal ions extracted out of solution. The need for environmental sustainability supports an idea to utilize for the treatment of wastewater a local waste generated spontaneously during the aeration and filtration of groundwater. The solid groundwater treatment waste (GWTW) with the main component of ferric oxide/hydroxide represents a natural nanomaterial with the properties similar to artificially synthesized adsorbents. A number of studies have shown that waste from drinking water treatment processes has a relatively large surface area and can therefore be used as adsorbent. The BET method revealed the surface area of Al-based WTRs averaging $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Deliz Quiñones et al., 2016), whereas, the commercial $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powders have a much lower BET area of $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Su et al., 2012). A specific surface area S_{BET} of the Fe-based WTRs obtained using $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ as the coagulant was equal to $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Castaldi et al., 2014). The specific surface area of fresh GWTW produced

during cascade aeration of infiltration water was $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Ociński et al., 2016).

The aim of our study was to determine the suitability and reusability of GWTW for SG dye removal from model aqueous solutions and to ascertain the chemical behavior of the adsorption system by changing the process conditions. The dye removal efficiency was evaluated considering not only solution decoloration but also chromium retention degree. This is relevant because a small proportion of chromium ions present in the composition of metal complex dye remains uncomplexed. The impact of the process conditions on its efficiency was studied varying adsorbent and adsorbate concentration, their contact time, solution pH and adsorption system temperature. The adsorptive properties of GWTW were assessed through kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations. GWTW adsorbent was also applied for the treatment of real wastewater obtained after dyeing of anodized aluminum.

2. Experimental

2.1. Preparation of Sanodure Green (SG) dye solutions

Sanodure Green LWN (SG) dye (Clariant) is water-soluble anionic chromium complex azo dye widely applied in anodized aluminum dyeing process. It was commercial grade and was used without further purification. The dye stock solution was made by mixing 1000 mg of SG dye in 1 L of deionized water. Then it was diluted with deionized water to obtain solutions of the desired concentration. The pH was adjusted by 5 M HCl or 0.1 M and 1 M NaOH. The values of pH were measured using inoLab 7110 pH meter (WTW-Germany). All chemical reagents used were Analytical Reagent Grade.

2.2. Groundwater treatment waste

The iron-based groundwater treatment waste was obtained from drinking water treatment plant in Vilnius, Lithuania. The GWTW is produced as a result of the deironing and demanganization of groundwater by cascade aeration. The collected waste was stored at room temperature ($20\text{--}25^\circ\text{C}$) in its original form and was used in its raw state after grinding in a mortar. The brown powder is mostly composed of iron oxide/hydroxide (Zubrytė et al., 2019). The morphology of GWTW surface and chemical composition of the GWTW was studied by SEM-EDX and TEM. SEM-EDX analysis was performed on the samples using a scanning electron microscope Helios Nanolab 650 (FEI) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (Oxford Instruments, Xmax 20 mm^2 detector, INCA 4.15 software). The operating conditions for particles morphology investigation were as follows: secondary electron imaging (SEI), acceleration voltage 2 kV, beam current 0.8 nA. The operating conditions for elemental composition analysis were: acceleration voltage 20 kV, beam current 3.2 nA. Transmission electron microscope (TEM) Tecnai G2 F20 X-TWIN (FEI, Netherlands, 2011) with Schottky type field emission electron source was used to obtain TEM images of GWTW. Prior to scanning, the samples were coated with a conductive film of carbon in a vacuum equipment Quorum Q 150 ES (Quorum). The zeta potential of GWTW was measured using Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical).

For comparative study of SG dye adsorption capacity five commercially available adsorbents were used including activated carbon NORIT PK 1–3 (Cabot Norit), weak base macroporous resin Macronet MN 150 (Purolite Company), non-ionic macroporous resin Macronet MN 200 (Purolite Company), macroporous strong acid resin Macronet MN 500 (Purolite Company) and mixed bed resin PMB 101 (Pure Resin Co., Ltd).

2.3. Analysis of solutions

The concentration of chromium, calcium and iron in aqueous solutions were determined with an ICP optical emission spectrometer (Optima 7000DV from Perkin Elmer) at 267.716, 317.933 and 238.204 nm, respectively. The concentration of the SG dye solutions was analysed

using Varian Cary 50 UV-Vis spectrophotometer from Agilent Technologies at a wavelength of 630 nm and calculated from a calibration curve. A linear relationship between the concentration of SG dye and the content of chromium in the composition of the dye is presented in Figure 1S.

2.4. BET analysis

The surface area, pore size and pore volume of GWTW were estimated by N₂ adsorption/desorption isotherms collected at 77 K using Brunauer Emmet Teller (BET) method. Pore size distribution (PSD) plot was calculated by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method using the desorption branch in a Micromeritics Tri-Star II 3020 nitrogen adsorption apparatus.

2.5. FTIR analysis

Identification of functional groups on GWTW was carried out using Fourier Transform Infrared Spectrometer ALPHA (Bruker, Germany), equipped with a room temperature detector DLATGS. Samples were dispersed in KBr tablets. Spectra were acquired from 100 scans in the spectral range of 650–4000 cm⁻¹.

2.6. XPS analysis

Surface composition of GWTW samples and chemical states of elements were investigated by XPS measurements. Vacuum Generator (VG) ESCALAB MKII spectrometer fitted with a XR4 twin anode was used for XPS analysis. MgK_α X-ray was as the X-ray source. The measurements were proceeded at hν = 1253.6 eV with 300 W power (20mA/15kV). During spectral acquisition the pressure in the analysis chamber was lower than 5 × 10⁻⁷ Pa. The survey spectra were obtained using an electron analyser pass energy of 100 eV, the narrow scans – with 20 eV and resolution of 0.05 eV. All spectra were recorded at a 90° take-off angle. Binding energy (BE) referencing was done using the C1s peak at 284.8 eV. Avantage software (v5.962) provided by Thermo VG Scientific was used for the spectra calibration, processing and fitting. Core-level spectra of C1s were fitted with a 70 % Gaussian–30% Lorentzian function and a Shirley background was applied to all spectra.

2.7. Kinetic studies

Behavior of SG dye adsorption by GWTW was investigated using batch technique. In the kinetic experiments, 0.2–0.35 g of GWTW powder was added into conical flasks containing 50 mL of SG dye solutions with the adjusted pH values. The magnetic stirrer was used operating at 500 rpm. The samples were taken at 0, 3, 5, 10, 20, 40, 60, 120 and 180 min. The experiments were repeated three times. Experimental design for the investigation of various effects on SG dye adsorption kinetics is presented in Table 1S.

The amount of dye taken up and the percentage of the dye removed by the GWTW were calculated by applying Eqs. (1) and (2), respectively:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$RE = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

where q_t (mg g⁻¹) is the mass of SG dye adsorbed per unit mass of GWTW at time t ; C_0 (mg L⁻¹) is initial concentration of SG dye, C_t (mg L⁻¹) is concentration of SG dye at time t ; m (g) is the mass of GWTW, V (L) is the volume of solution, and RE is removal efficiency.

2.7.1. Effect of initial SG dye concentration

Kinetic curves were obtained at room temperature by using SG dye solutions with pH 2 and the initial concentrations 168, 345, 495 and 635 mg L⁻¹.

2.7.2. Effect of SG dye solution pH

To study the effect of SG dye solution pH on adsorption behavior of GWTW, the initial pH was adjusted to different pH values by adding 5 M HCl. Experiments were carried out with initial SG dye concentration of 150 mg L⁻¹ at 20 °C temperature, pH₀ 1.5–4 without the correction of pH value of adsorption system during adsorption process.

2.7.3. Effect of temperature

Investigation of the action of temperature on the adsorption of SG dye by GWTW was performed at 20 ± 1, 40 ± 1 and 60 ± 1 °C. Flasks containing 0.25 g of GWTW and 50 mL of the 150 mg L⁻¹ SG dye solution with pH 2 were shaken for 180 min. The experiments were replicated thrice.

2.7.4. Effect of GWTW dosage

Effect of the adsorbent dose was investigated using the initial SG dye solution concentration of 150 mg L⁻¹. GWTW dose was from 0.20 to 0.35 g at fixed pH value 2 and temperature of 20 °C.

2.8. Equilibrium adsorption

The equilibrium adsorption studies for evaluation of the ability of GWTW to remove SG dye from aqueous solutions were carried out in triplicate, and the error bars represent standard deviation. For these experiments, 0.25 g of GWTW was placed in 50 mL conical flasks containing 50.0 mL of dye solution (50.00–1000.0 mg L⁻¹), which were agitated for 8 h at three different temperatures (293, 313 and 323 K). The pH of the dye solutions was 2, regulated with 5 M HCl. After equilibrium, in order to separate the GWTW from the aqueous solutions, 10 mL of samples were filtered. Remaining concentration of the SG dye and chromium in the solution were determined by the methods mentioned in "Analysis of solutions".

2.9. SG dye desorption study

Regeneration of SG dye saturated adsorbent GWTW was performed by using 0.05 M NaOH solution. The GWTW was weighed before and after desorption. In desorption experiments the ratio of saturated adsorbent and NaOH solution was 1:40. Then the GWTW was washed with deionized water to pH 7 and dried at 60 °C in the furnace. Desorption capacity (mg g⁻¹) and efficiency (%) were calculated using the following equations (Molina et al., 2020):

$$q_{e, desorp} = V \left(\frac{C_f}{M} \right) \quad (3)$$

$$Q = \frac{q_{e, desorp}}{q_{e, sorp}} \cdot 100 \quad (4)$$

where V is volume of NaOH (L), M is the mass of GWTW (g) and C_f is SG dye concentration in solvent (mg L⁻¹).

2.10. Modeling of adsorption kinetics and equilibrium

The SG dye adsorption kinetic data were tested and discussed by using different models such as pseudo-first-order model (Lagergren, 1898; Eris and Azizian, 2017; Tan and Hameed, 2017), pseudo-second-order model (Ho and McKay, 1999; Blanchard et al., 1984; Azizian, 2004; Haerifar and Azizian, 2013; Hubbe et al., 2019), Elovich model (Roginsky and Zeldovich, 1934), hyperbolic tangent kinetic model (Eris and Azizian, 2017), modified Lagergren model

(Shahwan, 2015) and diffusion-chemisorption kinetic model (Sutherland and Venkobachar, 2010) (Supplementary material).

The equilibrium sorption behavior of SG dye on GWTW was modeled by the Langmuir (1918), Freundlich (Freundlich, 1906; Tran et al., 2017), Langmuir-Freundlich (Sips, 1948; Azizian et al., 2018; McKay et al., 2014), Koble-Corrigan (Koble and Corrigan, 1952; Foo and Hameed, 2010), Redlich-Peterson (Redlich and Peterson, 1959; Wang and Guo, 2020), Temkin (Temkin and Pyzhnev, 1940; Foo and Hameed, 2010; Deng and Ting, 2005) and Toth models equations (Toth, 1971; Wang and Guo, 2020) (Supplementary material).

2.1.1. Error functions

Non-linear analysis of isotherm models was performed using the Solver add-in, Microsoft Excel (Hossain et al., 2013). The fitness models was signified by the coefficient of determination R^2 from Eq. (5):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_e - q_{e,model})^2}{\sum_{n=1}^n (q_e - q_{e,mean})^2} \quad (5)$$

Standard error of an estimate (SE) can be defined according to Eq. (6):

$$SE = \sqrt{\frac{1}{m-p} \sum_{i=1}^m (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2} \quad (6)$$

where m is the number of experimental points and p is the number of model parameters (Kaludjerovic-Radoicica and Raicevic, 2010).

The nonlinear Chi-square (χ^2) test was used to evaluate the differences between the experimental data and the data calculated from isotherm models. Chi-squared statistic, χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{exp} - q_{calc})^2}{q_{calc}} \quad (7)$$

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the GWTW

3.1.1. SEM, TEM and EDS analysis

The surface morphology and chemical composition of the GWTW before and after SG dye adsorption were examined by SEM, TEM and EDS. SEM images reveal the structure GWTW powder and the shape of particles. As we can see in Figure 1a, GWTW powder is composed of agglomerated spherical nanoparticles of 50–96 nm. No significant changes on GWTW surface were observed after the contact with SG dyes molecules. The adsorption of SG dye on GWTW was confirmed by EDS. Elemental distributions for five sites of GWTW and SG dye loaded GWTW

samples for Fe, O, Si, Ca, P, S, Mn, Mg, Cl and Cr atoms were assessed. In the EDS spectra of GWTW after loading with SG dye the peak characteristic of Cr appeared (Figure 1S). Additionally, weight fraction of P, S and Cl increased but the content (w %) of Ca, Si, Mn and Mg decreased (Table 1, Figure 2S).

Transmission Electron Microscopy (TEM) of the samples was also used to describe the morphology and size of GWTW particles (Figure 1b). As can be seen from GWTW image obtained by TEM (Figure 1b), the adsorbent has a porous surface with the particles size ranging from 40 to 90 nm.

3.1.2. N_2 adsorption-desorption analysis

The nitrogen adsorption-desorption isotherms of GWTW before and after the dye adsorption are shown in Figure 2. They exhibited similarly shaped curves, but the amount of N_2 adsorbed on GWTW after the dye adsorption was slightly higher than that taken up by plain GWTW. According to International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification (Thommes et al., 2015), GWTW samples before and after adsorption display a type IV(a) isotherm with an H3-type hysteresis loop in the high relative pressure range of 0.45–0.98 P/P_0 (Figure 2). This isotherm is commonly exhibited by many mesoporous industrial adsorbents and inorganic oxide xerogels (Thommes et al., 2015). The plots of pore size distributions, as shown in inset in Figure 2, are located in the mesoporous and macroporous range confirming the mesoporous-macroporous structure of GWTW. The pore size distributions of the GWTW samples are both rather wide, ranging approximately from 3 nm to 120 nm. There is one large peak centered at about 65 nm for the plain GWTW sample (Figure 2). The BET-specific surface area of GWTW before and after the dye adsorption was 34.76 and 43.48 $m^2 g^{-1}$, respectively (Table 2). The increase in BET surface area and in the mesopore volume was observed following the SG dye adsorption (Table 2). This may be the result of decreased size of GWTW particles during mechanical adsorption system mixing.

3.1.3. FTIR analysis of GWTW and SG dye

FTIR spectroscopy studies were conducted to compare the properties of GWTW before and after the SG dye adsorption. The Fourier transform infrared (FTIR) spectra of GWTW, SG dye and GWTW after the dye adsorption are presented in Figure 3. The FTIR spectrum of GWTW showed the bands at 3300 and 1636 cm^{-1} which can be assigned to the H-bonded O-H stretching modes and H-OH bending vibration of the free adsorbed water, respectively (Chao et al., 2018; Szostak and Banach, 2019; Yoon et al., 2005). Strong band at 957 cm^{-1} with shoulders at 1077 and 850 cm^{-1} comes from bending vibration of FeOH modes (Ociński et al., 2016; Chao et al., 2018). Band at 1000 cm^{-1} is also characteristic of Si-O-Si tetrahedral groups of quartz (Launer, 2013; Chao et al., 2018; Ociński et al., 2016). The peak at 1390 cm^{-1} was assigned to the C-O

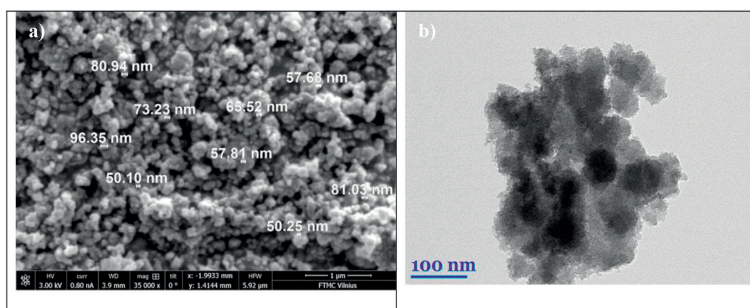


Figure 1. a) SEM of GWTW before SG dye adsorption. b) TEM image of GWTW nanoparticles.

Table 1. EDS analysis data of GWTW before and after SG dye adsorption.

Elements	Before	After
	w %	w %
O	46.02	46.57
Fe	42.85	41.73
Ca	4.570	0.056
P	3.002	5.424
Si	2.740	1.612
S	0.297	2.322
Mn	0.280	0.036
Mg	0.252	0.016
Cl	0.005	1.518
Cr	0.005	0.714

bond in carbonates (Ociński et al., 2016; Zhang and Jia, 2018; Chao et al., 2018; Yoon et al., 2005). The band at 670 cm^{-1} comes from O-Fe-O vibrations (Chao et al., 2018).

For the characterization of SG dye, FTIR spectrum was also studied. Peak positions are at 3307 , 2361 , 2342 , 1579 , 1472 , 1390 , 1271 , 1145 , 1026 , 825 and 737 cm^{-1} . The small peak at 737 cm^{-1} shows Cr-O group, which is inherent by chromium complex compounds (Yildiz and Boztepe, 2002). The intense band at 3307 is due to O-H stretchings (Arami et al., 2008). Intense bands at 1145 and 1026 belong to stretching vibrations of sulfonate groups (Furer et al., 2020; Usman et al., 2019). The bands due to the aromatic ring absorption appears at 1472 , 1579 and 1617 cm^{-1} (Usman et al., 2019). Azo bond (N=N) stretching vibrations appear at range 1511 – 1550 cm^{-1} (Ahmed et al., 2016) and at 1390 cm^{-1} (Nassar, 2010; Coates, 2000). Bands at 825 and 737 can be assigned to C-H out of the plane bending on an aromatic ring (Ahmed et al., 2016).

The Figure 3 also shows the FTIR spectrum of GWTW after the SG dye adsorption. For the dye doped GWTW, the peak at 3300 had shifted to

3283 which might indicate dye interaction with the -OH groups of GWTW. Additionally, the signals characteristic to organic dye with noticeable shifts occurred in the spectrum of GWTW with wave numbers of 1586 , 1290 and 1020 . Disappear absorption bands at 1472 and 1145 cm^{-1} .

3.1.4. XPS analysis of GWTW and SG dye

XPS analysis was performed to investigate the state and elemental composition of the GWTW surface before and after the dye adsorption. The XPS full-survey spectrum of GWTW sample before SG dye adsorption verified the presence of O, Fe and C elements (Figure 4a). Also, minor amounts of Si, P and Ca were detected. The surface of SG dye doped GWTW additionally contained S, N, Cl and Cr confirming the successful adsorption of SG dye (Figure 4a). The high resolution XPS spectra of Fe, O, Cr and Ca are presented in Figures 4b, c, d and 3S, respectively.

The Fe 2p spectrum of GWTW before adsorption (Figure 4b) had two main peaks of Fe $2p_{3/2}$. They are located at 710.5 eV and 712.3 eV , which correspond to binding energies of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) and Fe(OH)O (goethite, lepidocrocite) phases, respectively (McIntyre and Zetarak, 1977; Grosvenor et al., 2004). The splitting between the O 1s (Figure 4c) and Fe $2p_{3/2}$ peaks in the XPS spectra serves as a reliable measure of the iron oxidation state. The initial binding energy (BE) of O 1s and BE of Fe $2p_{3/2}$ splitting is equal to 181 eV , revealing Fe³⁺ as the main oxidation state of iron in the GWTW (Hadnadjev et al., 2008). After SG dye adsorption, the shifts of about 1 eV of the Fe $2p_{3/2}$ peaks towards a higher binding energy (711.37 eV and 713.35 eV) were observed. This confirmed that Fe-O and Fe-OH groups acted as the adsorption sites. Slight shifts of the Fe $2p_{3/2}$ and Fe $2p_{1/2}$ peaks towards a higher binding energy were also found earlier by Zhang et al. (2019) for the ferric water treatment residuals after the adsorption of vanadium.

The O 1s spectrum (Figure 4c) of raw GWTW was fitted to four peaks at 529.5 eV , 530.54 eV , 531.6 eV and 532.9 eV , corresponding to Fe-O bonding, Fe-OH bonding, and C-O bonding or chemically/physically adsorbed water (McIntyre and Zetarak, 1977; Grosvenor et al., 2004;

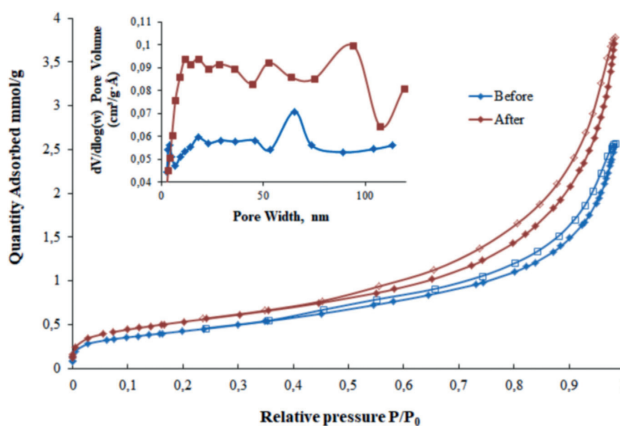


Figure 2. Nitrogen adsorption (full symbols)-desorption (empty symbols) isotherms and pore size distribution plots (inset) of GWTW samples before and after SG dye removal.

Table 2. Textural properties of the GWTW samples before and after Sanodure Green LWN dye adsorption.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	$4 V/S_{\text{BET}}$ (nm)
GWTW	34.7582	0.091305	9.53134
GWTW after SG dye adsorption	43.4809	0.133468	11.34002

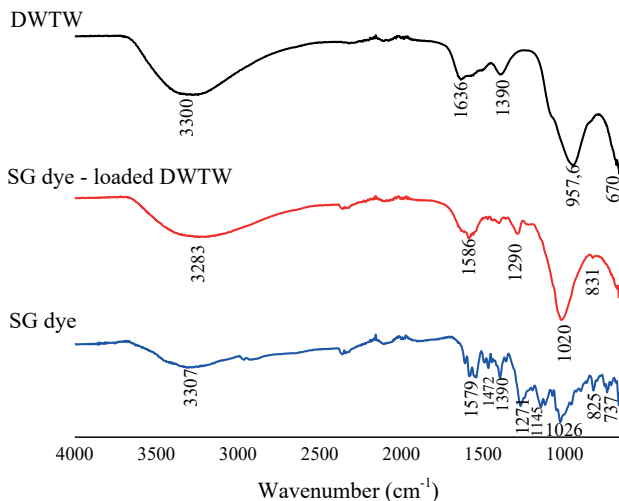


Figure 3. FTIR spectra of SG dye and GWTW before and after SG dye adsorption.

Condi de Godoi et al., 2013; Leiviskä et al., 2019). The BE of 532.9 eV is also characteristic of the oxygen-silicon bonding in SiO₂. The O 1s spectrum of SG dye adsorbed GWTW shows that BE of oxygen of the hydroxy group decreased after the dye adsorption. This change can be due to the interaction between the hydroxyl groups of GWTW and SG dye anions (Zhang et al., 2019). There are two peaks in high-resolution Ca 2p spectra (Figure 3S) at 347.52 (2p_{3/2}) and 351.22 eV (2p_{1/2}), which can be attributed to CaCO₃ (Li and Zeng, 2012; Ni and Ratner, 2008).

The chemical composition of the SG dye was also examined by XPS. The XPS full-survey spectrum of dye sample reveals that C, O, N, S, Na, Cr and Cl are the predominant elements (Figure 4S). The peaks in high-resolution XPS spectra of Cr 2p at BE of 576.4 and 577.85 eV correspond to Cr(III) (Figure 4d) (Chao et al., 2018). In SG dye spectrum, the convolution of S 2p region (Figure 5S) into two peaks of 168.2 eV and 169.43 eV correspond to the sulphur within sulphonate and sulphate, respectively. The BE of S 2p didn't change significantly after the dye adsorption on the surface of GWTW.

Characterization of GWTW by SEM, TEM, EDS, XPS and FTIR proved that the studied adsorbent is environmentally friendly nanomaterial with physical properties and functional groups suitable for interaction with anionic metal complex dye. EDS, FTIR and XPS analysis of GWTW confirmed the successful adsorption of SG dye and showed the dye interaction with the -OH groups of adsorbent.

3.2. Kinetic studies

3.2.1. Modeling of adsorption kinetics

By conducting experiments and modeling the experimental data using various kinetic models, we investigated the influence of SG dye solution concentration, GWTW dosage, pH and temperature on the adsorption rate. The best agreement between the fitted equations and experimental data was obtained for both hyperbolic tangent and diffusion-chemisorption kinetic models, whereas the pseudo-first-order and pseudo-second-order models were less appropriate (Figure 5, Table 3). The Elovich equation was also convenient to describe experimental data. The sorption of metal complex dyes onto pine sawdust particles was also successfully interpreted by the Elovich equation (Ozacar and Şengil,

2005). The applicability of the Elovich model in the case of SG dye adsorption by GWTW suggests it is a heterogeneous diffusion process (Xie et al., 2018).

3.2.2. The influence of SG dye concentration

Figure 6 shows the impact of the initial SG dye concentration on the retention rate of adsorbate onto GWTW at increasing contact time.

It is clear that the initial adsorption rate, which can be recognized by the slope of kinetic curves, and the adsorption capacity for the dye enhances by increasing the initial SG dye concentration. By increasing the initial dye concentration from 168 to 635 mg L⁻¹, the amount of SG dye adsorbed during the first 3 min increases from 21 mg g⁻¹ to 62 mg g⁻¹ (Figure 6). By increasing the contact time, the adsorption capacity was increased. However, with the initial concentration of 345 mg L⁻¹ up to 70 % of the dye has been already removed from the solution after 10 min and almost 86 % after 60 min. When the initial concentration was 495 mg L⁻¹, during the first 10 min, about 68 % of the dye was adsorbed and after 60 min contact the color and chromium removal percentage of 85 % was achieved. The stability of GWTW suspension in acidic aqueous solution due to positively charged particles is favorable for the fast achieving of SG dye adsorption equilibrium (Mikhaylov et al., 2016). After increasing of the initial dye concentration to 635 mg L⁻¹, the removal efficiency within the contact of 10 min decreased to 64 % whereas after 60 min contact it was almost the same and reached 83 %. As we can see from Figure 6, the SG dye solutions even with high initial concentration (495–635 mg L⁻¹) can be decolorized successfully during a short time. This can be interpreted by the aggregation of the SG dye molecules in liquid and solid phases (Dias Monte Blanco et al., 2017; Walker and Weatherley, 2001). Self-aggregation of anionic dye molecules is promoted in acidic environment due to dye protonation processes (Moghaddam et al., 2010).

Based on the modified Lagergren equation, SG dye adsorption rate constants and the half-life times ($t_{1/2} = \ln 2/k_1$) were calculated and compared (Table 3). We can see that the half-life times obtained from both color and chromium content reduction measurements, are similar ranging from 2.8 to 7.4 min (Table 3, Table 5S). The adsorption half-life time increases with increasing in initial dye concentration. By using

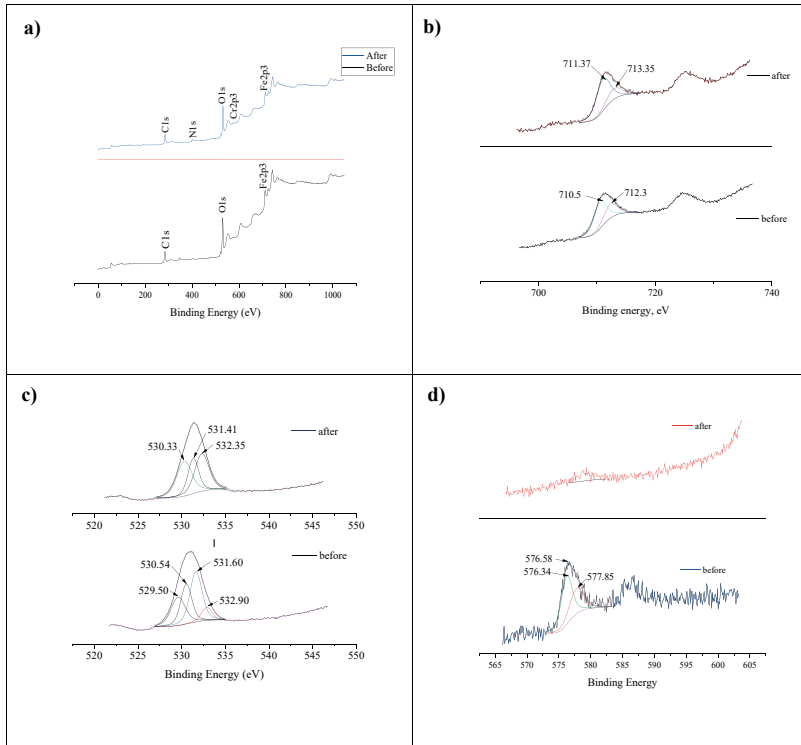


Figure 4. The XPS survey of GWTW before and after SG dye adsorption (a); the high-resolution XPS spectra of Fe 2p of GWTW before and after SG dye adsorption (b); O 1s of GWTW before and after SG dye adsorption (c); Cr 2p within SG dye and GWTW doped with SG dye (d).

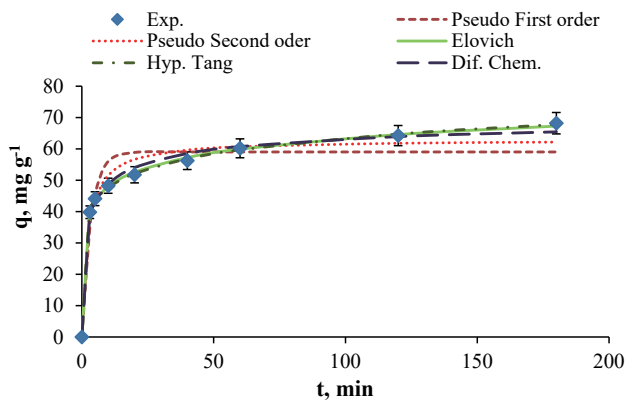


Figure 5. Kinetic experimental data and modeling for the adsorption of SG dye by GWTW. Conditions: $C_0 = 345 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, adsorbent dose 5 g L^{-1} .

Table 3. Kinetic parameters for the effect of SG dye concentration on adsorption by GWTW.

Concentration of SG dye, mg L ⁻¹				
Parameters	168.0	345.0	495.0	635.0
Pseudo-first order model				
q_e (mg g ⁻¹)	29.18	59.02	84.82	102.4
k_1 (min ⁻¹)	0.380	0.297	0.258	0.233
R ²	0.9660	0.9214	0.9267	0.9252
SE	2.178	6.075	8.462	10.381
Pseudo-second order model				
q_e (mg g ⁻¹)	31.31	62.93	90.76	110.0
k_2 (mg ⁻¹ g.min ⁻¹)	0.020	0.007	0.004	0.003
R ²	0.9901	0.9690	0.9745	0.9754
SE	1.176	3.819	4.996	5.956
Elovich model				
A (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	613.0	871.2	655.0	502.4
B (g mg ⁻¹)	0.291	0.150	0.096	0.075
R ²	0.9994	0.9990	0.9993	0.9994
SE	0.272	0.693	0.846	0.957
Hyperbolic tangent model				
q_e (mg g ⁻¹)	38.86	76.41	110.7	135.9
$t_{0.95}$ (min)	110	132	167	191
η_{HT}	0.164	0.180	0.202	0.229
R ²	0.9928	0.9941	0.9996	0.9992
SE	0.999	0.999	0.997	1.000
Modified Lagergren model				
Q_{max} (mg g ⁻¹)	33.61	68.93	98.76	127.00
k_1 (min ⁻¹)	0.248	0.184	0.163	0.119
$t_{1/2}$ (min)	2.8	3.8	4.2	7.4
R ²	0.9517	0.7835	0.8005	0.6781
SE	3.759	9.432	13.065	20.148
Diffusion - chemisorption model				
q_e (mg g ⁻¹)	36.51	73.15	107.1	131.8
K_{DC} (mg (g.min ^{0.5}) ⁻¹)	28.97	46.21	59.24	64.30
k_1	22.99	29.19	32.77	31.36
R ²	0.9979	0.9931	0.9961	0.9975
SE	0.539	1.803	1.949	1.901

diffusion-chemisorption kinetic model, the SG dye removal rate constants were calculated. It was observed that the rate constants increase with increasing initial dye concentration. The linear dependence of K_{DC} on C_0 was revealed and depicted in Figure 6S (Supplementary material). The same trend was obtained by Sutherland and Venkobachar (2010).

Additionally, the initial SG dye removal rates were calculated. We have observed that the initial rates of diffusion-chemisorption of SG dye molecules were higher from the solutions with higher initial concentration. This may be explained with the increased dye concentration gradient. Hyperbolic tangent model enables to determine the time

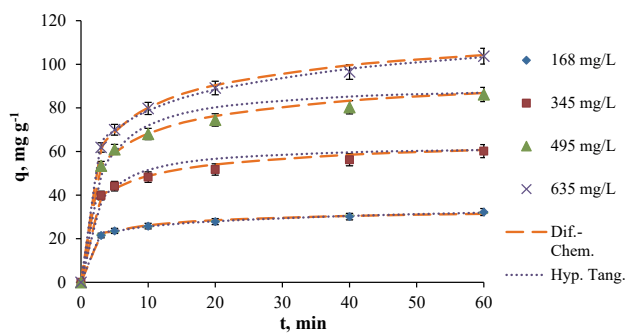


Figure 6. Effect of contact time on SG dye adsorption capacity by GWTW for various initial concentrations. Conditions: pH = 2, T = 20 °C, adsorbent dose 5 g L⁻¹. The points represent experimental data; the lines represent diffusion-chemisorption and hyperbolic tangent models.

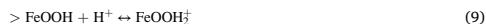
needed to attain equilibrium (Eris and Azizian, 2017). As shown in Table 3 the adsorption of SG dye reaches equilibrium after 110–190 min depending on initial dye concentration.

3.2.3. Effect of pH

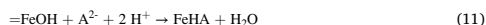
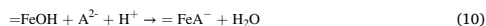
The experimental studies revealed that the removal efficiency was sensitive to SG dye solution pH. The effect of initial pH was tested by using 150 mg L⁻¹ SG dye solutions with pH values from pH 1.5 to pH 4.0. An increasing of initial pH from 2.0 to 3.0 leads to a significant decrease of SG dye adsorption capacity from 34 mg g⁻¹ to 7 mg g⁻¹ for 20 min contact, whereas the retention of chromium during the same period of time decreased from 0.77 to 0.20 mg g⁻¹ (Figure 7S). The influence of solution pH might be related to the protonation of GWTW surface according to (8) equation (Cornell and Schwertmann, 2003; Aredes et al., 2013; Ahmed et al., 2013):



Similarly, the surface hydrolysis reaction for goethite was described as follows (Jeppu and Clement, 2012):



The surface of GWTW acquires positive charge by adsorbing H⁺ ions. Due to the positive surface charge of GWTW, the negative SG dye molecules can be effectively attracted:



The evidence of GWTW –OH groups' interaction with the dye molecules was supported by the results of FTIR and XPS analysis. Therefore, it can be concluded that electrostatic interaction is the main mechanism of the SG dye removal. Electrostatic attraction is stronger when the density of positive surface charge is higher. A decrease of [H⁺] in the SG dye solution will be followed by the decrease in positive GWTW surface density and adsorption capacity of GWTW. We have detected that the pH values during the SG dye removal process only slightly changed in strongly acidic solutions, whereas a significant increase in solution pH was observed using SG dye solutions initially acidified to pH 3 or pH 4. The increase of solution pH was not favorable for the uptake of SG dye molecules. This is understandable since the zeta potential of GWTW measured in the SG dye solution with pH 5.6 was negative (-17.7 ± 0.5 mV). As we can see from Figures 7 and 8S, the removal efficiency of SG dye color after the 20 min of contact with GWTW reached up to 90 % in the solutions with initial pH value 1.5 and 2.0, whereas it decreased to 23 % and 19 % in the solutions with the initial pH 3.0 and 4.0, respectively (Figures 7 and 9S). Adsorption of SG dye is fast from strongly acidic solutions, and according to the modified Lagergren model, the half-life times of color and chromium removal do not exceed 2.2–2.3 min. The dye removal rate constants of diffusion-chemisorption kinetic model are about three-fold higher for the solutions with initial pH values 1.5 and 2.0 compared to those for the solutions with the initial pH 3 and 4 (Table 2S).

Additionally, experiments have been performed to investigate the extent of iron and calcium leaching from GWTW in the acidic environment. The ICP-OES analysis of SG dye solutions after the contact with GWTW showed that the iron leaching intensity increased from 0.30 to 43 mg L⁻¹ as the initial pH value was decreased from 4.0 to 1.5 (Figure 7). The action of Fe³⁺ ions as coagulation agent produced in the acidic dye solutions is favorable for color removal. The possible mechanism could be neutralization of negative charges of anionic dye by Fe³⁺ ions and their hydrolysis products (Moghaddam et al., 2010; Cornell and Schwertmann, 2003). The transfer of positive Ca²⁺ ions from GWTW to SG dye solution during the contact with GWTW (Figure 7) can also facilitate the dye removal process due to their interaction with negatively charged SG dye anions. Ca²⁺ cations may bridge between sulfonate

groups (-SO₃) of SG dye and negatively charged sites of GWTW (Najaf-poor et al., 2016). Another possible explanation of the positive effect of calcium ions on the dye removal may be the dye aggregation. Powdered activated carbons also showed better removal efficiency for reactive Blue 81 dye after modified with calcium (Lv et al., 2020).

3.2.4. Effect of temperature

It is well known that changing the temperature changes the kinetic properties of adsorbate and adsorption capacity of adsorbent. Temperature influenced the viscosity of SG dye solution and the rate of diffusion of the dye molecules across the boundary layer and in the mesopores and macropores of the GWTW particles. On the other hand, with increasing temperature, the attractive forces between GWTW surface and the dye molecules are weakened. Additionally, the rise of temperature may change the desorption rate through the enlarged mobility of SG molecules. An increase of temperature lowers the dye aggregation number (Navarro and Sanz, 1999). We performed the SG dye adsorption experiments at three different temperatures of 20, 40 and 60 °C. Figure 8 shows the reduction of chromium concentration in SG dye solution as time proceeds. The same trend was observed during UV-vis absorbance measurements. The experimental results imply that the increase in temperature leads to the worse dye removal and that the SG dye adsorption process by GWTW is exothermic in nature. For all temperatures tested, the percent dye removal was highest at the beginning of the process but the difference between adsorption rates was more noticeable after 10 min (Figure 8). The kinetic parameters for the effect of temperature on SG dye and chromium removal by GWTW are presented in Table 3S and Table 7S, respectively.

3.2.5. Effect of the GWTW dose

The determination of the optimal dose of adsorbent is necessary to clarify the conditions under which the highest removal efficiency could be achieved. The effect of GWTW dosage on SG dye removal was investigated without the correction of solution pH during the adsorption process to ascertain the optimal ratio of H⁺ ions concentration to adsorbent mass in adsorption systems. Earlier we have already determined (Zubryte et al., 2019) that the suspension of GWTW in deionized water was basic (pH = 8 at the W/V ratio 1:100) due to reactions (Hedricks, 2006):



As GWTW acts as Brønsted base, the higher dosage of GWTW requires the higher quantity of acid to maintain the optimal solution pH. The

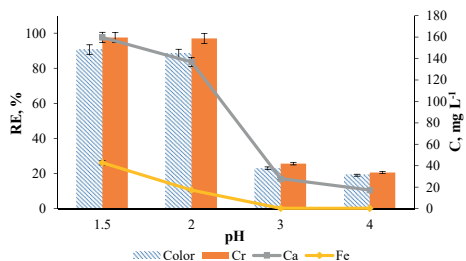


Figure 7. Effect of initial solution pH on the removal efficiency of SG dye and leaching intensity of iron and calcium from GWTW. Conditions: C₀ (SG dye) = 150 mg L⁻¹, T = 20 °C, adsorbent dose 4 g L⁻¹. Contact time 20 min.

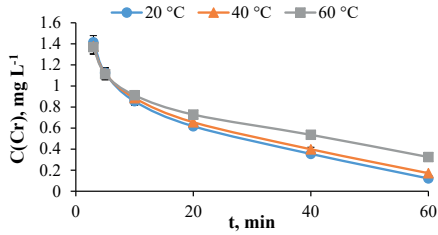


Figure 8. The chromium content decay curves at different temperatures. Conditions: initial chromium concentration 3.94 mg L^{-1} ; pH 2, adsorbent dose 5 g L^{-1} .

decrease of SG dye adsorption capacity with increasing in GWTW dose (Figure 9) is not only due to a split of the dye molecules on higher adsorbent surface but also due to the rise in solution pH and the decrease of positive charge density on the GWTW surface of adsorbent. It was determined that the maximum SG dye removal efficiency could be achieved with the ratio of 2.5 mmol H^+ ions/g adsorbent.

As we can see from Figure 9, the influence of GWTW dosage on SG dye removal is related to the dye solution pH effect. The higher the GWTW concentration in the solution, the more appreciable is the change in solution pH during the course of the dye adsorption. The highest percentage of SG dye removal was obtained with the adsorbent dose $4\text{--}5 \text{ g L}^{-1}$. When the initial dye solution pH value was $\text{pH}_0 = 2$ and the adsorbent dose 0.2 g , the removal efficiency was 78 % and about 90 % after 10 min and 40 min contact, respectively. Whereas, when the adsorbent dose of 0.35 g was taken, the removal efficiency decreased to 73 % after 10 min contact and even to 64 after 40 min contact. Obviously, this is a consequence of the solution pH increase from the initial value of pH 2 to pH 4.6 after 10 min and pH 5.5 after 40 min. According to diffusion – chemisorption model, the equilibrium adsorption capacity could be 39.6 mg g^{-1} with the GWTW dosage 4 g L^{-1} whereas only 15.8 mg g^{-1} with the GWTW dosage increased up to 7 g L^{-1} (Figure 9). The kinetic parameters for the effect of GWTW dose on SG dye and chromium removal by GWTW are presented in Table 4S and Table 8S, respectively.

Monitoring of the chemical behavior of adsorption system during the dye removal process leads to the conclusion that the physical state and chemical composition of natural adsorbent GWTW determines the optimal process conditions. Initial dye solution pH should be regulated in accordance to the dosage of adsorbent to attain the optimal and constant pH value in the solution. It is important to note that the dye removal could represent the cost-effective process with the maximum adsorption speed at room temperature for which the pretreatment of adsorbent

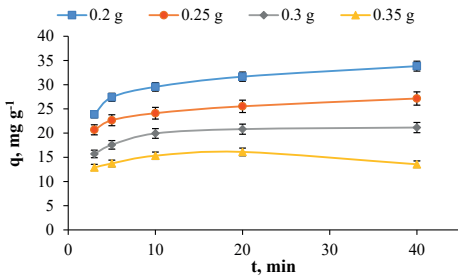


Figure 9. Effect of GWTW dose on SG dye adsorption capacity. Conditions: initial dye concentration 150 mg L^{-1} ; $\text{pH}_0 = 2$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

before use is not required. Additionally, it is suitable for the dye solutions with high initial concentration. The applicability of diffusion-chemisorption model for SG dye - GWTW adsorption system suggests that the color and chromium removal rate is controlled by both the adsorbate diffusion in liquid phase and the pores of adsorbent as well as the interaction at the active adsorption sites. Theoretical models that fitted to the experimental data well enable to determine the effects of initial dye concentration, pH, temperature and adsorbent mass on the kinetic parameters for SG dye adsorption by GWTW.

3.3. Adsorption equilibrium

Adsorption isotherms describe how SG dye molecules interact with the GWTW particles at equilibrium (Figure 10) and are important in optimizing the application of adsorbent (Cheruiyot et al., 2019; Al-Ghouthi and Da'ana, 2020). Experimental points presented in Figure 10 show the adsorption capacity q_e and equilibrium SG dye concentration in the liquid phase at a constant solution pH 2 and temperature 20, 40 or $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Isotherm models can accurately predict the dependence of adsorbent efficiency at equilibrium on the initial adsorbate concentration, adsorbent mass, solution volume and temperature (Kumar et al., 2019).

The parameters of the used models estimated by non-linear method are given in Table 4. They provide some insight into the affinity of SG dye molecules towards GWTW as adsorbent. Figure 10 contains experimental points for SG dye concentrations from 50 to 1000 mg L^{-1} and the equilibrium adsorption curves predicted by Langmuir-Freundlich model. The highest correlation coefficients, the lowest Chi-square values (χ^2) and the standard errors (SE) of q_e for Langmuir-Freundlich isotherm suggest that it is the best model of representing experimental data. The best fit to Langmuir-Freundlich isotherm indicates the heterogeneous nature of adsorption sites on GWTW surface. The source of heterogeneity may be structural and/or energetic properties of GWTW (McKay et al., 2014). According to Langmuir-Freundlich model, the amount of dye removed at equilibrium decreased from 185 to 167 mg g^{-1} with the increase in temperature from 293 to 323 K . Analogously, the adsorption capacity for chromium decreases from 5.5 to 4.1 mg g^{-1} with the increasing temperature from 293 to $323 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 11S). The lower adsorption capacity at higher temperature correlates with the decrease of Langmuir-Freundlich isotherm constant K_a which changes from 0.056 to 0.016 as the temperature increases from 293 to 323 K (Table 4). The adsorption capacity for SG dye at 293 K temperature increases from 7.7 to 191 mg g^{-1} with the increasing of initial SG dye concentration from 50 to 1000 mg L^{-1} (Figure 10). The removal efficiency of SG dye evaluated by the residual color is in the range of about $89\text{--}95 \%$ (Figure 10S). The degree of chromium retention from the 50 mg L^{-1} SG dye solution was about 92% , and it only slightly decreased to $87\text{--}85 \%$ (Figure 10S) with high initial dye concentration ($800\text{--}1000 \text{ mg L}^{-1}$).

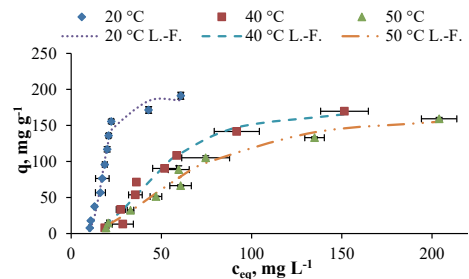


Figure 10. Experimental adsorption isotherms (symbols) and Langmuir-Freundlich model fits (lines) of SG dye on GWTW at different temperatures. Conditions: pH 2, adsorbent dose 5 g L^{-1} , contact time 8 h .

Table 4. Parameters for the equilibrium adsorption of SG dye onto GWTW.

Model	Parameter	Temperature		
		20 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	q_m	495.66	423.98	365.50
	K_L	0.0119	0.0054	0.0041
	R^2	0.7472	0.8854	0.9541
	SE	33.339	24.616	14.676
	χ^2	20.618	17.310	8.4942
Freundlich	K_F	9.0021	3.8550	3.1044
	n	1.2935	1.3091	1.3243
	R^2	0.7149	0.9016	0.9356
	SE	35.411	22.804	17.386
	χ^2	20.994	14.970	9.6146
Langmuir-Freundlich	Q_m	185.16	172.77	166.49
	K_n	0.0556	0.0206	0.0157
	n	5.8525	2.7463	2.2434
	R^2	0.9797	0.9782	0.9862
	SE	9.9986	11.892	8.6710
Kobbe – Corrigan	χ^2	3.7332	6.1047	2.6329
	A	1.9999	0.0163	0.0150
	b	0.0055	0.0001	0.0001
	n	1.4043	2.3306	2.2434
	R^2	0.7655	0.9739	0.9862
Redlich–Peterson	SE	34.062	12.692	8.6710
	χ^2	17.504	2.3999	2.6328
	A	5.0337	1.7774	1.2153
	B	0.0028	0.0049	0.0069
	g	1.2360	0.9102	0.7723
Temkin non-linear	R^2	0.7469	0.9189	0.9347
	SE	32.735	22.366	18.913
	χ^2	19.849	12.966	8.6524
	A	0.1128	0.0547	0.0555
	B	125.07	84.438	65.662
Toth	R^2	0.8347	0.9713	0.9800
	SE	26.957	12.319	9.6760
	χ^2	7.9711	7.5257	3.6331
	k_T	0.0272	0.0093	0.0076
	q_T	186.03	170.50	162.70
Toth	t	7.7530	8.8291	4.1040
	R^2	0.7957	0.9157	0.9518
	SE	31.789	12.272	7.1614
	χ^2	19.725	12.273	7.1613

A higher equilibrium binding constant of Temkin isotherm at 293 K temperature indicates a higher GWTW adsorption potential at ambient temperature (Table 4). Based on Toth model, the higher value of K_T at lower temperature also means the higher adsorption affinity (Table 4). The largest K_F value of Freundlich isotherm constant at 293 K temperature is in accordance with higher adsorption capacity of GWTW for SG dye at room temperature when compared to elevated temperature adsorption. The parameters of the used models for chromium are given in Table 9S.

3.4. Thermodynamic evaluation of SG dye removal

Langmuir-Freundlich model constants were used for the thermodynamic evaluation of SG dye adsorption by GWTW. Thermodynamic parameters (the change in standard enthalpy, the change in standard entropy and Gibbs free energy) can be determined from the following equations (Atkins and de Paula, 2010):

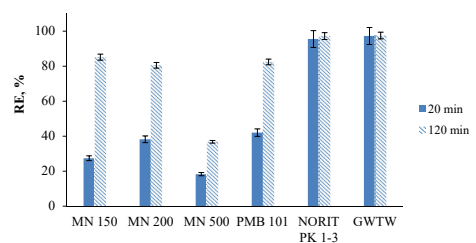


Figure 11. Comparison of the efficiency of different adsorbents in the removal of SG dye. Conditions: SG dye solution pH 2, adsorbent dose 4 g L⁻¹, temperature 20 °C, contact time 20 and 120 min.

Table 5. The values of thermodynamic parameters for the adsorption of SG dye by GWTW.

Temperature (K)	K_e^o	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (J mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	Van't Hoff equation
293	$4.726 \cdot 10^4$	-26.26	-35.80	-32.56	$y = 4307x - 3.916$
313	$1.751 \cdot 10^4$	-25.62			$R^2 = 0.984$
323	$1.335 \cdot 10^4$	-25.29			

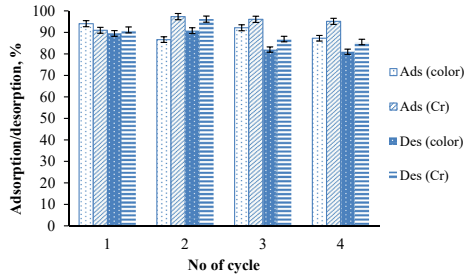


Figure 12. The adsorption - desorption cycles for the removal of SG dye by GWTW using 0.05 M NaOH as eluent.

$$\Delta G^o = -RT \ln(K_e^o) \quad (16)$$

$$\ln(K_e^o) = -\frac{\Delta H^o}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (17)$$

where R is the universal gas constant (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹), T is the absolute temperature (Kelvin), K_e^o is the thermodynamic equilibrium constant, ΔH^o is the change in standard enthalpy (J mol⁻¹), ΔS^o is the change in standard entropy (J K⁻¹ mol⁻¹) and ΔG^o (J mol⁻¹) is the change in standard free Gibbs energy.

The thermodynamic equilibrium constants K_e^o were calculated by using equation (Lima et al., 2019):

$$K_e^o = \frac{(1000 \cdot K_s \cdot \text{molecular weight of adsorbate})[\text{Adsorbate}]^o}{\gamma} \quad (18)$$

where γ is the coefficient of activity (dimensionless), $[\text{Adsorbate}]^o$ is the standard concentration of the adsorbate (1 mol L⁻¹), K_s is Langmuir-Freundlich equilibrium constant (L mg⁻¹) and K_e^o is the thermodynamic equilibrium constant (dimensionless). The conversion of L mg⁻¹

into L g⁻¹ is obtained by the multiplication of the value of K_s (L mg⁻¹) by 1000.

By constructing a plot of $\ln(K_e^o)$ versus $1/T$ (Figure 12S), it is possible to determine the change in enthalpy (ΔH^o) and the change in entropy (ΔS^o) from the slope and the intercept of the graph, respectively. The values of ΔH^o , ΔS^o and ΔG^o are presented in Table 5. According to thermodynamic calculations, the process of SG dye adsorption was exothermic ($\Delta H^o = -35.80$ kJ mol⁻¹, Table 5). The exothermic nature of Congo red dye adsorption by cashew nut shell was also determined by Senthil Kumar et al. (2010). The value of enthalpy change indicates the physisorption with an electrostatic interaction of GWTW with the dye. The change of enthalpy for electrostatic interaction as a kind of physisorption varies from 20 to 80 kJ mol⁻¹ (Machado et al., 2014).

The sign of ΔH^o is in compliance with experimental data of the SG dye adsorption isotherms demonstrating lower adsorption capacity (q_e) at higher temperature (Figure 10). The negative value of $\Delta S^o = -32.56$ J mol⁻¹·K⁻¹ describes that the more ordered structure at adsorbent/solution interface is obtained as a result of accumulation of SG dye molecules on GWTW. The negative changes in Gibbs free energy indicate the spontaneity of the SG dye removal process. The negative values of ΔG^o increase with temperature increase, confirming that the adsorption of SG dye is more favorable at a lower temperature.

3.5. Comparison of adsorbents for the removal of SG dye

In addition to natural GWTW adsorbent, five different types of commercially available adsorbent materials were used to compare their efficiency in the removal of SG dye from aqueous solutions. The calculated SG dye removal percentages are presented in Figure 11. As we can see from the data, after 20 min contact of the adsorbents with SG dye solution, the most promising results of the dye removal efficiency were achieved by using GWTW and powdered activated carbon NORIT PK 1-3. Their adsorption capacities were also quite similar after contact time extended to 120 min. The adsorption of SG dye by polymeric adsorbents (anionic MN 150, non-ionic MN 200 and mixed bed PMB 101) during the first 20 min was relatively low. However, the dye removal efficiency increased after 120 min contact and reached more than 80%. The worst result even over a longer period of time was obtained using MN 500

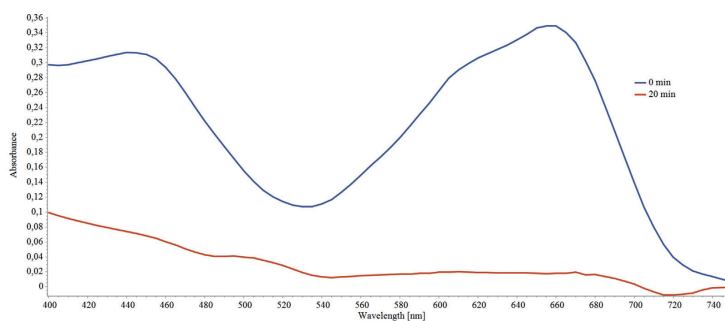


Figure 13. The UV-vis spectra of anodized aluminum dyeing wastewater sample before treatment and after 20 min contact with GWTW (process conditions: pH 2.0-4.4; V/W 17:1; T 20 °C).

cation exchanger. This reaffirms that the dye removal was dominated by electrostatic interaction.

3.6. SG dye desorption study

Reusability of GWTW was evaluated by performing four successive cycles of SG dye adsorption-desorption. Alkaline solution (0.05 M NaOH) was selected as eluent to neutralize the positive surface charge of GWTW and shift the reaction (10) equilibrium to the left. The effect of adsorption-desorption cycle on the SG dye adsorption capacity can be seen in Figure 12. The obtained results indicated that GWTW could be successfully regenerated with NaOH solution and reused without significant decrease in SG dye removal efficiency.

3.7. Real wastewater treatment

The GWTW as adsorbent was implemented for the treatment of real wastewater produced after dyeing of anodized aluminum by adsorption. The initial pH of wastewater was 5.7. It was diminished to pH 2 with the addition of 5 M HCl but after 20 min contact with GWTW (wastewater volume/adsorbent mass ratio 17:1) raised up to 4.4. The color removal efficiency of the real wastewater can be calculated as follows:

$$\text{Color removal efficiency} = 100 \cdot (A_0 - A_t)/A_0 \quad (19)$$

where A_0 and A_t are absorbance values of the wastewater before the treatment and at time t .

The UV-Vis spectra of anodized aluminum dyeing wastewater sample before treatment and after 20 min contact with GWTW are presented in Figure 13. The color removal efficiency of anodized aluminum dyeing wastewater determined by Eq. (19), was about 80 %. Chromium reduction efficiency was calculated according to Eq. (20):

$$\text{Chromium reduction efficiency} = 100 \cdot (C_0 - C_t)/C_0 \quad (20)$$

where C_0 and C_t are chromium concentrations in the wastewater before the treatment and at time t .

ICP - OES analysis has shown that the chromium reduction efficiency of 97 % was attained. The content of aluminum in the treated wastewater was also below the detection limits. The experimental studies disclose that GWTW could be utilized as a low-cost adsorbent in anodized aluminum wastewater treatment for the decoloration and the removal of chromium and aluminum.

4. Conclusions

According to the results of SEM-EDX, TEM, N_2 adsorption/desorption, FTIR and XPS analysis, the groundwater treatment waste (GWTW) can be characterized as an eco-friendly nanomaterial with mesoporous-macroporous structure and with a specific surface area S_{BET} equal to $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Kinetic studies have showed that the removal process was fast and up to 90 % of the SG dye was removed within a contact time of 20 min from the 150 mg L^{-1} SG dye solution. Adsorbent concentration $4\text{--}5 \text{ g L}^{-1}$, 20°C temperature and solution pH 2 were optimal conditions for the SG dye removal. Kinetic curves at different initial SG dye and GWTW adsorbent concentrations, temperatures and pH fitted well to diffusion-chemisorption, hyperbolic tangent and Elovich models. The adsorption system is strongly affected by pH changes in the solution. When the initial dye solution $\text{pH}_0 > 2$, the increase in final pH was observed due to the basic properties of GWTW. The heterogeneous adsorption of SG dye was confirmed by applicability of Langmuir-Freundlich model and the maximum equilibrium capacity at 293 K was 185 mg g^{-1} . SG dye solutions even with high initial concentration ($500\text{--}600 \text{ mg L}^{-1}$) can be decolorized successfully. Thermodynamic study has showed that the adsorption of SG dye by GWTW was exothermic, spontaneous and with more ordered structure at the interface of the adsorbate and solution.

According to magnitude of enthalpy, electrostatic interactions between the positive GWTW surface and the negative dye molecules are involved in pH dependent adsorption process. The presence of ferric and calcium ions in the adsorption system may have the positive effect on the dye removal process. We conclude that GWTW, as an eco-friendly and renewable nanomaterial, can be successfully used for the fast and efficient removal of anodized aluminum dye from acidic aqueous media. The efficiency of GWTW adsorbent was also approved in the treatment of anodized aluminum industry wastewater.

Declarations

Author contribution statement

A. Gefenienė and D. Kaušpėdienė: Analyzed and interpreted the data; Wrote the paper.

E. Sodaitienė: Performed the experiments; Analyzed and interpreted the data.

R. Ragauskas, A. Selskienė, V. Jasulaitienė and J. Vaičiūnienė: Contributed reagents, materials, analysis tools or data.

R. Ramanaukas: Conceived and designed the experiments.

Funding statement

This work was supported by the Ministry of Education, Science and Sport of the Republic of Lithuania.

Data availability statement

Data included in article/supplementary material/referenced in article.

Declaration of interests statement

The authors declare no conflict of interest.

Additional information

Supplementary content related to this article has been published online at <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e05993>.

References

- Ahmed, F., Dewani, R., Pervez, M.K., Mahboob, S.J., Soomro, S.A., 2016. Non-destructive FT-IR analysis of mono azo dyes. *Bulg. Chem. Commun.* 48, 71–77.
- Ahmed, M.A., Ali, S.M., El-Dek, S.I., Galal, A., 2013. Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water. *Mater. Sci. Eng. B* 178 (10), 744–751.
- Al-Ghouthi, M.A., Da'ana, D.A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. *J. Hazard Mater.* 393, 122383.
- Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., 2008. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent. *Chem. Eng. J.* 139, 2–10.
- Aredes, S., Klein, B., Pawlik, M., 2013. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *J. Cleaner Prod.* 60, 71–76.
- Atkins, P., de Paula, J., 2010. *Physical Chemistry*, ninth ed. W. H. Freeman and Company, New York.
- Azizian, S., Eris, S., Wilson, L.D., 2018. Re-Evaluation of the Century-Old Langmuir Isotherm for Modeling Adsorption Phenomena in solution.
- Azizian, S., 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* 276, 47–52.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18 (12), 1501–1507.
- Castaldi, P., Mele, E., Silveti, M., Garau, G., Delana, S., 2014. Water treatment residues as accumulators of oxanions in soil. Sorption of arsenate and phosphate anions from an aqueous solution. *J. Hazard Mater.* 264, 144–152.
- Chang, Ch.Ch., Chiang, F.Ch., Chen, S.M., Thangavelu, K., Yang, H.J., 2016. Studies on electrochemical oxidation of aluminum and dyeing in various additives towards industrial applications. *Int. J. Electrochem. Sci.* 11, 2142–2152.
- Chao, H.P., Wang, Y.C., Tran, H.N., 2018. Removal of hexavalent chromium from groundwater by Mg/Al-layered double hydroxides using characteristics of in-situ synthesis. *Environ. Pollut.* 243, 620–629.

- Cheriyot, G.K., Wanyonyi, W.C., Kiplimo, J.J., Maina, E.N., 2019. Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Sci. Afr.* 5, e00116.
- Chu, W., 2001. Dye removal from textile dye wastewater using recycled alum sludge. *Water Res.* 35, 3147–3152.
- Coates, J., 2000. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: Meyers, R.A. (Ed.), *Encyclopedia of analytical chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK.
- Collivignarelli, M.C., Abba, A., Miino, M.C., Damiani, S., 2019. Treatments for color removal from wastewater: state of the art. *J. Environ. Manag.* 236, 727–745.
- Condi de Godoi, F., Rodríguez-Castellón, E., Guibal, E., Beppu, M.M., 2013. An XPS study of chromate and vanadate sorption mechanism by chitosan membrane containing copper nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 234, 423–429.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd, Completely Revised and, Extended Edition. Wiley-VCH, Weinheim.
- Daud, M., Hai, A., Banat, F., Wazir, M.B., Habib, M., Bharath, G., Al-Harhi, M.A., 2019. A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH) – containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. *J. Mol. Liq.* 288, 110989.
- Deliz Quiñones, K., Hovsepian, A., Oppong-Anane, A., Bonzongo, J.-C.J., 2016. Insights into the mechanisms of mercury sorption onto aluminum based drinking water treatment residuals. *J. Hazard Mater.* 307, 184–192.
- Deng, S., Ting, Y.P., 2005. Fungal biomass with grafted poly(acrylic acid) for enhancement of Cu(II) and Cd(II) biosorption. *Langmuir: ACS J. Surfaces Colloids*. 21, 5940–5948.
- Dias Monte Blanco, S.P., Scheufele, F.B., Módenes, A.N., Espinoza-Quñones, F.R., Marin, P., Kroumov, A.D., Borba, C.E., 2017. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chem. Eng. J.* 307, 466–475.
- Eris, S., Azzizian, S., 2017. Analysis of adsorption kinetics at solid/solution interface using a hyperbolic tangent model. *J. Mol. Liq.* 231, 523–527.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die Adsorption in Lösungen (Over the adsorption in solution). *Zeitschrift Für Physikalische Chemie (J. Phys. Chem.)* 57, 385.
- Furer, V.L., Vandyukov, A.E., Kleshnina, S.R., Solovieva, S.E., Antipin, I.S., Kovalenko, V.I., 2020. FT-IR and FT-Raman study of p-sulfonatocalix [8]arene. *J. Mol. Struct.* 1203, 127474.
- Furlan, F.R., Melo da Silva, L.G., Morgado, A.F., Ulson de Souza, A.A., Ulson de Souza, S.M.A.G., 2010. Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon. *Resour. Conserv. Recycl.* 54, 283–290.
- Gadekar, M.R., Ahmmed, M.M., 2018. Modelling dye removal by adsorption onto water treatment residuals using combined response surface methodology-artificial neural network approach. *J. Environ. Manag.* 231, 241–248.
- Grace Pavithra, K., Kumar, P.S., Jaikumari, V., Rajan, P.S., 2019. Removal of colorants from wastewater: a review on sources and treatment strategies. *J. Ind. Eng. Chem.* 75, 1–19.
- Grosvenor, A.P., Kobe, B.A., Biesinger, M.C., McIntyre, N.S., 2004. Investigation of multiple splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf. Interface Anal.* 36 (12), 1564–1574.
- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., Khatri, O.P., 2019. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: a comprehensive review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 272, 102009.
- Hadnadjev, M., Vulic, T., Marinkovic-Nedunic, R., Suchorski, Y., Weiss, H., 2008. The iron oxidation state in Mg–Al–Fe mixed oxides derived from layered double hydroxides: an XPS study. *Appl. Surf. Sci.* 254 (14), 4297–4302.
- Haerifar, M., Azzizian, S., 2013. Mixed surface reaction and diffusion-controlled kinetic model for Adsorption at the solid/solution interface. *J. Phys. Chem. C* 117, 8310–8331.
- Hedricks, D.W., 2006. *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465.
- Hossain, M.A., Ngo, H.H., Guo, W., 2013. **Introductory of Microsoft Excel SOLVER function – spreadsheet method for isotherm and kinetics modelling of metals biosorption in water and wastewater**. *JWS* 3, 223. http://waynehilldesign.com/n/images/brochures/RAP_capabilities.pdf#20.
- Hubbe, M.A., Azzizian, S., Douven, S., 2019. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: a review. *BioResources* 14 (3), 7582–7626.
- Jeppu, G.P., Clement, T.P., 2012. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *J. Contam. Hydrol.* 129–130 (15), 46–53.
- Kayranli, B., 2011. Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.* 173, 782–791.
- Kale, R.D., Kane, P.B., 2019. Colour removal of phthalocyanine based reactive dye by nanoparticles. *Groundwater Sustain. Dev.* 8, 309–318.
- Kaludjerovic-Radoicica, T., Raicevic, S., 2010. Aqueous Pb sorption by synthetic and natural apatite: kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 160 (2), 503.
- Kang, D., Hu, C., Zhu, Q., 2018. Morphology controlled synthesis of hierarchical structured Fe₂O₃ from natural ilmenite and its high performance for dye adsorption. *Appl. Surf. Sci.* 459, 327–335.
- Khosravi, M., Azzizian, S., 2014a. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution by iron oxide nanospheres. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2561–2567.
- Khosravi, M., Azzizian, S., 2014b. Synthesis of different nanostructured flower-like iron oxides and study of their performance as adsorbent. *Adv. Powder Technol.* 25, 1578–1584.
- Kim, T.-H., Park, C., Shin, E.-B., Kim, S., 2004. Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride. *Desalination* 161, 49–58.
- Koble, R.A., Corrigan, T.E., 1952. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem.* 44, 383–387.
- Kumar, K.V., Gadipelli, S., Wood, B., Ramisetty, K.A., Stewart, A.A., Howard, C.A., Brett, D.J.L., Rodríguez-Reinoso, F., 2019. Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *J. Mater. Chem. A* 7, 10104–10137.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetensk. Handl.* 24 (4), 1–39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361.
- Launer, P.J., 2013. Updated by Barry Arkles. **infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. Silicon compounds: silanes & silicones**. In: Arkles, Barry, Larson, Gerald L. (Eds.), *Infrared Analysis of Organosilicon Compounds*, third ed. Gelest Inc., pp. 175–178 Chapter. https://www.researchgate.net/publication/272481071_Infrared_Analysis_of_Organosilicon_Compounds%20
- Leiviskä, T., Leskelä, T., Tanskanen, J., 2019. Effect of alkali regeneration on pore characteristics and performance of ferric oxyhydroxide and akaganéite sorbents. *J. Water Process Eng.* 31, 100838.
- Li, X.Q., Zeng, H.C., 2012. Calcium carbonate nanotablets: bridging artificial to natural nature. *Adv. Mater.* 24, 6277–6282.
- Lima, E.C., Hosseini-Bandegharaei, A., Moreno-Piraján, J.C., Anastopoulos, I., 2019. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters for adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J. Mol. Liq.* 273, 425–434.
- Lv, S., Zhou, Z., Xue, M., Zhang, X., Yang, Z., 2020. Adsorption characteristics of reactive blue 81 by powdered activated carbon: role of the calcium content. *J. Water Process Eng.* 36, 101247.
- Machado, F.M., Bergmann, C.P., Lima, E.C., Adebayo, M.A., Fagan, S.B., 2014. Adsorption of a textile dye from aqueous solutions by carbon nanotubes. *Mat. Res.* 17, 153–160.
- Mahapatra, N.N., 2016. *Textile Dyes*. Woodhead Publishing India Pvt Ltd, New Delhi.
- Mahmoud, H.R., El-Molla, S.A., Saif, M., 2013. Improvement of physicochemical properties of Fe₂O₃/MgO nanomaterials by hydrothermal treatment for dye removal from industrial wastewater. *Powder Technol.* 249, 225–233.
- McIntyre, N.S., Zetarku, G., 1977. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides. *Anal. Chem.* 49 (11), 1521–1529.
- McKay, G., Mesdaghinia, A., Nasser, S., Hadi, M., Aminabad, M.S., 2014. Optimum isotherms of dyes sorption by activated carbon: fractional theoretical capacity & error analysis. *Chem. Eng. J.* 251 (1), 236–247.
- Mikhailov, V.I., Maslennikova, T.P., Ugolkov, V.L., Krivoschapkin, P.V., 2016. Hydrothermal synthesis, characterization and sorption properties of Al/Fe oxide-oxyhydroxide composite powders. *Adv. Powder Technol.* 27, 756–764.
- Moghaddam, S.S., Alavi Moghaddam, M.R., Arami, M., 2010. A comparison study on acid red 119 dye removal using two different types of waterworks sludge. *Water Sci. Technol.* 61, 1673–1681.
- Momina, Mohammad, S., Ismail, S., 2020. Study of the adsorption/desorption of MB dye solution using bentonite adsorbent coating. *J. Water Process Eng.* 34, 101155.
- Najafpoor, A., Alidadi, H., Esmaeili, H., Hadilou, T., Dolatabadi, M., Hosseinzadeh, A., Davoudi, M., 2016. Optimization of anionic dye adsorption onto Melia azedarach sawdust in aqueous solutions: effect of calcium cations. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 11, 258–270.
- Nassar, N.N., 2010. Kinetics, mechanistic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of acid red dye from wastewater by γ -Fe₂O₃ nanoadsorbents. *Sep. Sci. Technol.* 45, 1092–1103.
- Navarro, A., Sanz, F., 1999. Dye aggregation in solution: study of C.I. direct red 1. *Dyes Pigments* 40, 131–139.
- Ni, M., Ratner, B.D., 2008. Differentiating calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques—an XPS and TOF-SIMS study. *Surf. Interface Anal.* 40 (10), 1356–1361.
- Nourmoradi, H., Pourzamani, H., Zabihollahi, S., 2015. Removal of a common textile dye, navy blue (NB), from aqueous solutions by combined process of coagulation–flocculation followed by adsorption. *Desalin. Water Treat.* 57, 1–12.
- Novoselova, L.Y., 2013. Composition, structure, and sorbability of the thermally treated water deioning precipitate with respect to carbon monoxide. *Powder Technol.* 243, 149–154.
- Ocincki, D., Jactakowicz-Sobala, I., Mazur, P., Raczky, J., Kocielak-Balawejder, E., 2016. Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water – characterization of physicochemical properties and adsorption studies. *Chem. Eng. J.* 294, 210–221.
- Özacar, M., Şengil, İ.A., 2005. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochem.* 40 (2), 565–572.
- Redlich, O., Peterson, D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 63, 1024.
- Roginsky, S., Zeldovich, Y.B., 1934. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys. Chem. USSR* 1, 554.
- Sanodur Green LWN Safety Data Sheet, 2020. Clariant.** <https://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2014/03/18/17/07/Sanodur-Green-LWN>.
- Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjana, M., Vijayalakshmi, P., Sivanesan, S., 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination* 261, 52–60.

- Shahwan, T., 2015. Lagergren equation: can maximum loading absorption replace equilibrium loading? *Chem. Eng. Res. Des.* 96, 172–176.
- Sips, R., 1948. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16, 490.
- Su, D., Kim, H.-S., Kim, W.-S., Wan, G., 2012. Synthesis of tuneable porous hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) for gas sensing and lithium storage in lithium ion batteries. *Microporous Mesoporous Mater.* 149, 36–45.
- Sutherland, C., Venkobachar, C., 2010. A diffusion-chemisorption kinetic model for simulating biosorption using forest macro-fungus, *fomes fasciatus*. *Int. Res. J. Plant Sci.* 1 (4), 107–117.
- Szostak, K., Banach, M., 2019. Sorption and photocatalytic degradation of methylene blue on bentonite-ZnO-CuO nanocomposite. *J. Mol. Liq.* 286, 110859.
- Tan, K.L., Hameed, B.H., 2017. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 74, 25–48.
- Temkin, M.I., Pyzhev, V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR* 12, 327–356.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069.
- Toth, J., 1971. State equation of the solid gas interface layer. *Acta Chem. Acad. Hung.* 69, 311–317.
- Tran, H.N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H.P., 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Res.* 120, 88.
- Usman, F., Dennis, J.O., Seong, K.C., Ahmed, A.Y., Meriaudeau, F., Ayodele, O.B., Tobí, A.R., Rabih, A.A.S., Yar, A., 2019. Synthesis and characterisation of a ternary composite of polyaniline, reduced graphene-oxide and chitosan with reduced optical band gap and stable aqueous dispersibility. *Results Phys.* 15, 102690.
- Vu, A.-T., Vu, V.-T., 2018. Preparation of MgO for removal of dyes and heavy metal from aqueous solution: facially controlling the morphology, kinetic, isotherms and thermal dynamic investigations. *Indian J. Sci. Technol.* 11.
- Walker, G.M., Weatherley, L.R., 2001. Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. *Chem. Eng. J.* 83, 201–206.
- Wang, J., Guo, X., 2020. Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* 258, 127279.
- Wang, S., Li, H., 2007. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes Pigm.* 72, 308–314.
- Xie, S., Wen, Z., Zhan, H., Jin, M., 2018. An experimental study on the adsorption and desorption of Cu(II) in silty clay. *Hindawi Geofluids*, Article ID 3610921, 12.
- Yildiz, E., Boztepe, H., 2002. Synthesis of novel acidic mono azo dyes and an investigation of their use in textile industry. *Turk. J. Chem.* 26, 897–903.
- Yoon, T.H., Johnson, S.B., Brown, G.E., 2005. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. IV. Adsorption of humic substances at boehmite/water interfaces and impact on boehmite dissolution. *Lagmuir* 21 (11), 5002–5012.
- Zhang, Y.-X., Jia, Y., 2018. Fluoride adsorption on manganese carbonate: ion-exchange based on the surface carbonate-like groups and hydroxyl groups. *J. Coll. Interface Sci.* 510, 407–417.
- Zhang, R., Leiviskä, T., Tanskanen, J., Gao, B., Yue, Q., 2019. Utilization of ferric groundwater treatment residuals for inorganic-organic hybrid biosorbent preparation and its use for vanadium removal. *Chem. Eng. J.* 361, 680–689.
- Zhu, S., Fang, S., Huo, M., Yu, Y., Chen, Y., Yang, X., Geng, Z., Wang, Y., Bian, D., Huo, H., 2015. A novel conversion of the groundwater treatment sludge to magnetic particles for the adsorption of methylene blue. *J. Hazard Mater.* 292, 173–179.
- Zubrytė, E., Gefenienė, A., Kauspėdienė, D., Ragauskas, R., Binkienė, R., Selskienė, A., Pakstas, V., 2019. Fast removal of Pb(II) and Cu(II) from contaminated water by groundwater treatment waste: impact of sorbent composition. *Separ. Sci. Technol.*

Užrašams

Užrašams

Užrašams

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p.: info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
Tiražas 16 egz.