



## UKLANJANJE NIKLA IZ VODE PROCESOM JONSKE IZMENE APPLICATION OF ION EXCHANGE RESINS FOR NICKEL REMOVAL FROM WATER

### IZVOD

Prisustvo teških metala u vodenim resursima, koji se karakterišu kao toksični polutanti, predstavlja veliku opasnost po životnu sredinu i žive organizme. Nikl (Ni) je potencijalno toksičan metal koji zagađuje zemljište, sediment i vodene resurse, kontaminira prehrambene proizvode i uopšte životnu sredinu. Među različitim tehnikama koje su dostupne za uklanjanje nikla iz vode, jonska izmena se smatra efikasnim pristupom zbog svoje isplativosti, jednostavnog upravljanja, kontrole procesa i minimalne produkcije otpada. U radu je dat pregled različitih jonoizmenjivačkih smola koje se primenjuju za uklanjanje nikla iz vode, kao i osvrt na izazove i nedostatke vezane za primenu jonoizmenjivača u tretmanu voda i potrebe za daljim istraživanjima.

Ključne reči: nikl, teški metali, jonoizmenjivačke smole, voda

### ABSTRACT

Toxic heavy metals in water resources continue to pose a harm to the environment and living organisms. Nickel (Ni) is a potentially toxic metal that pollutes soil and water, jeopardizes food and obstructs environment in general. Among different techniques which are available for nickel removal from water, ion exchange is considered as the most effective approaches due to its cost-effectiveness, simple operation and minimal waste generation. In this paper we summarize as well indentifying the possible knowledge gaps related to the application of different ion exchange resins for nickel removal from water.

Keywords: nickel, heavy metals, ion exchange resin, water

### 1. UVOD

Poslednjih godina, zagađenje vodenih resursa je postalo ozbiljan globalni problem. Dodatno, vodni resursi, kao jedni od najvažnijih resursa, su konstantno pod uticajem različitih prirodnih procesa i antropogenih aktivnosti. Glavni antropogeni izvori zagađenja resursa vode su industrijske, poljoprivredne i komunalne otpadne vode (Basheer, 2018; Vakili i sar., 2020). Među različitim kontaminantima, metali su jedni od najčešćih i najopasnijih zagađujućih materija vodenih matriksa, zahvaljujući visokoj perzistentnosti, nebiodegradabilnosti i toksičnosti (Hussain i Keçili, 2020).

Nikl (Ni, atomski broj 28, atomska masa 58,6934; gustina 8908 kg/m<sup>3</sup>; elektronska konfiguracija [Ar] 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>) pripada 10. grupi Periodnog sistema

• elemenata zajedno sa gvožđem, kobaltom i još sedam elemenata. Po zastupljenosti u sastavu Zemljine kore nalazi se na 24. mestu. U prirodi je zastupljen u nekoliko oksidacionih stanja od +1 do +4. Međutim, +2 oksidaciono stanje je najzastupljeniji oblik nikla u biosistemima. U vodenom rastvoru, joni Ni<sup>2+</sup> nalaze se u obliku kompleksa [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Nikl je srebrno-beli čvrsti metal sa visokom toplotnom i električnom provodljivošću koji se u prirodi javlja u kombinaciji sa antimonom, arsenom i sumporom (Schaumlöfel, 2012; Vakili i sar., 2020).

• Nikl je prirodni element koji se može naći u raznim mineralima, kao što su: milerit, garsdorfit i garnierit (Schaumlöfel, 2012). Nikl i jedinjenja nikla se primenjuju u industriji zbog svojih hemijskih karakteristika, sjaja

Ćurčić Marija, Nikić Jasmina, Šolić Marko, Tubić Aleksandra, Agbaba Jasmina

Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

e-mail:marijac@dh.uns.ac.rs



i povoljne cene. Ovaj metal je otporan na ekstremno visoke temperature, koroziju i oksidaciju. Nikl se nalazi u metalnim predmetima kao što su: nakit, ključevi, spajalice, patentni zatvarači, dugmadi, kućni pribor od nerđajućeg čelika, električna oprema, oružje, kovanicama i dr. (Genchi i sar., 2020).

Povećane koncentracije nikla u različitim medijumima u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije (35 mg/kg u zemljištu i 0,02 mg/l u vodi) ispoljavaju toksično dejstvo kod svih živih organizama (Antoniadis i sar., 2017; Hussain i sar., 2017). Uprkos činjenici da je nikl esencijalni mikronutrijent za biljke (Sugavara i Nikaido, 2014) i važan mikroelement za kontrolu hormona i metabolizam proteina u ljudskom organizmu, visoka stopa unosa ovog metala može u velikoj meri štetiti ljudskom zdravlju. Prekomerno izlaganje niklu je povezano sa raznim akutnim i hroničnim poremećajima kao što su neurotoksičnost, hepatotoksičnost, nefrotoksičnost, gastrointestinalni poremećaji, dermatitis i ozbiljno oštećenje pluća. Dugotrajna izloženost niklu je povezana sa genetskim promenama i povećanim rizikom od razvoja raka (Zambelli i sar., 2016). Prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje raka (eng. International Research Council, IARC), jedinjenja nikla su klasifikovana kao kancerogena za ljude (Grupa 1), a metalni nikl kao potencijalno kancerogen (Grupa 2B) (IARC, 2020).

Povećane koncentracije nikla u resursima vode za piće predstavljaju značajan rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu (Rinklebe i sar., 2019; Shaheen i sar., 2020). Kako bi se rizik po zdravlje ljudi, izazvan prisustvom jona teških metala smanjio, potrebno je smanjiti njihovu emisiju u životnu sredinu. Iz tog razloga, potrebno ih je ukloniti iz otpadnih tokova pre nego što oni dospeju u recipijente. Najčešće metode za uklanjanje teških metala iz vode uključuju hemijsku precipitaciju, jonsku izmenu (Keränen i sar., 2015), membransku separaciju (Moghbeli i sar., 2017), koagulaciju i flokulaciju (Lakshtanov i Stipp, 2007; Beltrán Heredia i Sánchez Martín, 2009), flotaciju, elektrohemijske metode (Chen i sar., 2013; Al-Shannag i sar., 2015) i adsorpciju (Anoop Krishnan i sar., 2011, Ali i sar., 2014, 2016). U praksi se najčešće primenjuju kombinacije različitih procesa kako bi se postigao odgovarajući kvalitet vode.

Cilj ovog rada je pružanje sveobuhvatnog pregleda literature o primeni različitih jonoizmenjivačkih smola za uklanjanje nikla u tretmanu voda. Shodno tome,

prvi deo ovog rada sumira pojavu nikla u životnoj sredini sa posebnim osvrtom na vodne resurse, dok je u drugom delu rada dat pregled literature o jonoizmenjivačkim smolama koje se koriste za uklanjanje nikla iz vode.

### 1.1. Prisustvo nikla u životnoj sredini

Povišen sadržaj nikla u zemljištu i vodenim sistemima može biti posledica neadekvatnog odlaganja industrijskog otpada i taloženja zagađujućih materija iz vazduha, ali i prirodnih, geohemijskih procesa koji mogu rezultovati izluživanjem ovog metala iz minerala. Koncentracije nikla u vazduhu kreću se od 5 do 40 ng/m<sup>3</sup>, u poljoprivrednim zemljištima od 3 do 1000 mg/kg, dok u slatkoj vodi i okeanima koncentracije nikla iznose oko 2 µg/l (WHO, 2000).

Zagađenje niklom se može preneti iz vazduha i zemljišta u površinske vode kao rezultat taloženja i drenaže iz zemljišta, ili indirektno putem ispiranja u podzemne vode (Tsadilas i Rinklebe, 2018). Kao posledica nebiodegradabilnosti metala u životnoj sredini, zagađenje niklom postaje sve veći problem, posebno u zemljama u industrijskom razvoju (Panagopoulos i sar., 2015; Poznanović Spahić i sar., 2019).

Vulkanske emisije, šumski požari, meteorska prašina i aerosol morske vode, doprinose povećanoj koncentraciji nikla u atmosferi (Harasim i Filipek, 2015). Čestice tla sa degradiranih mesta mogu predstavljati 30-50% prirodnih emisija nikla na svetskom nivou (Nieminen i sar., 2007). Najveće koncentracije nikla u ambijentalnom vazduhu zabeležene su u industrijskim područjima (i do 0,77 µg/m<sup>3</sup>) dok, radi primera, u ruralnim područjima koncentracija nikla obično ne prelazi 0,003 µg/m<sup>3</sup> (Cempel i Nikel, 2006).

Koncentracija i mobilnost nikla u zemljištu uslovljeni su hemijskom rastvorljivošću, pH vrednošću i tipom zemljišta (Harasim i Filipek, 2015). Jedinjenja nikla su rastvorljiva u vodi pri pH vrednosti 6,5, dok se nerastvorljivi hidroksidi često nalaze pri pH vrednostima većim od 7. Soli nikla (hloridi, nitrati i sulfati) su rastvorljive u vodi, iako metalni nikl, nikl sulfid i oksidi nikla pokazuju nisku rastvorljivost u vodi. Poznato je da primena pesticida, herbicida i đubriva povećava koncentraciju nikla u zemljištu (Wołowicz i Wawrzkiwicz, 2021), a time indirektno i u površinskim vodama. Sadržaj nikla u različitim tipovima zemljišta prikazan je u tabeli 1.

**Tabela 1.** Koncentracija nikla u zemljištu kao rezultat njegove prirodne i antropogene emisije

Prisustvo nikla u zemljištu	Koncentracioni opseg nikla	Reference
Poljoprivredna zemljišta	3-1000 mg/kg	Vakili i sar., 2020
Zemljišta	0,2-450 mg/kg	
Zemljišta u blizini rafinerija	24000-53000 mg/kg	
Prosečan sadržaj nikla u zemljištu širom sveta	13-37 mg/kg	
Zemljište zahvaćeno rudarskim i metalurškim pogonom	19,62 mg/kg	Pacyna i Pacyna, 2001

**Tabela 2.** Prisustvo nikla u vodi kao rezultat njegove prirodne i antropogene emisije (Vakili i sar., 2020)

Prisustvo nikla u vodi	Koncentracioni opseg nikla
Baltičko more	0,09-1,08 µg/l
Reke	0,7 µg/l
Flaširane mineralne vode	0,71-3,20 µg/l
Voda za piće u području pod uticajem industrijskih emisija	17 µg/l
Nezagađena voda	0,3 µg/l

Rastvaranje jedinjenja nikla iz zemljišta i biološki ciklusi su primarni izvori nikla u vodi (Harasim i Filipek, 2015). Pored neprečišćenih komunalnih voda, efluenti sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda i topionice obojenih metala takođe predstavljaju dominantne izvore zagađenja prirodnih voda metalima (naročito As, Cr, Cu, Mn i Ni). Osetljivi bioindikatori zagađenja vode kao što su fitoplankton i različite vodene biljke lako mogu biti indikatori akumulacije nikla u bioti. Precipitacija, kompleksiranje i adsorpcija na česticama gline, kao i apsorpcija od strane biote, mogu doprineti taloženju nikla u sedimentu (Cempel i Nikel, 2006).

Primer zavisnosti koncentracije nikla (0,09 – 17 µg/l) od tipa vodenog matriksa prikazan je u tabeli 2.

Potrebno je napomenuti, da izvor nikla u vodi za piće mogu predstavljati i komponente distribucionog sistema obzirom da se iste izrađuju od nerđajućeg čelika, koji sadrži oko 8% do 10% nikla po masi (WHO 2019; Genchi i sar., 2020; Asami i sar., 2021).

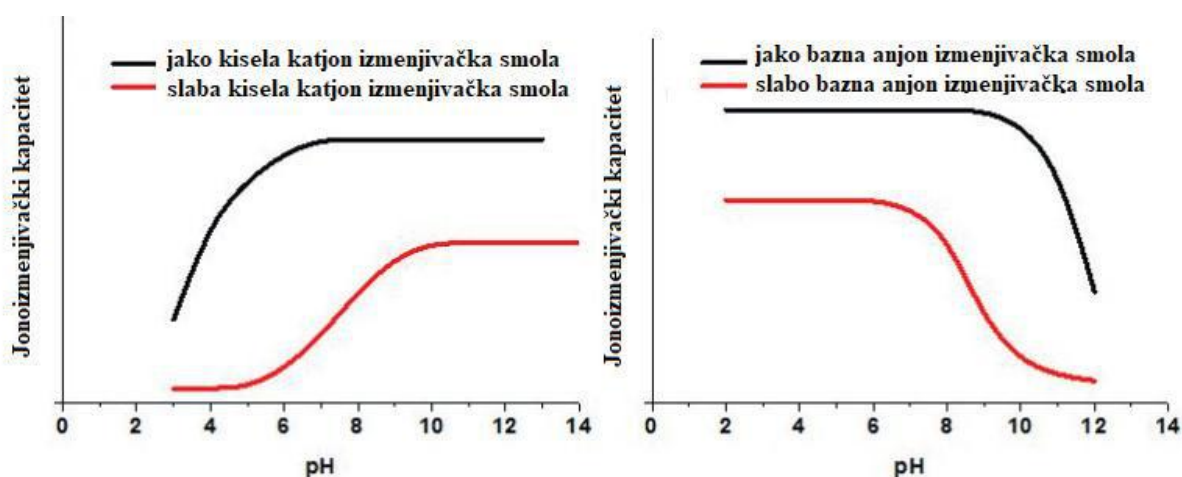
### 1.2. Jonoizmenjivačke smole za uklanjanje nikla iz vode

Poslednjih godina, povećane koncentracije nikla u vodenim resursima privlače sve veću pažnju zbog negativnog uticaja nikla na zdravlje ljudi i životnu sredinu. U cilju smanjenja koncentracije nikla u vodi, primenjuju se različiti fizičko-hemijski procesi, uključujući koprecipitaciju, koagulaciju/flokulaciju,

elektrokoagulaciju, elektrodijalizu, reverznu osmozu, redukciju/oksidaciju, ultrafiltraciju, kompleksiranje, membransku separaciju, jonsku izmenu i adsorpciju (Kumar i Dwivedi, 2021). Među navedenim procesima, jonska izmena se smatra jednom od najpogodnijih tehnika, upravo zbog svoje visoke efikasnosti, relativno niske cene i jednostavne primene (Moreira i sar., 2021).

Kako u teorijskim, tako i u praktičnim studijama, kao izmenjivači jona koriste se zeoliti, sulfonatni ugalj i različite smole (Guoa i sar., 2013), od kojih je smola najčešće primenjivani tip jonskog izmenjivača.

Jonoizmenjivačke smole su uglavnom zasnovane na polistirenu umreženom sa divinilbenzenom (Hubicki i Koodynska, 2012). Hemijski procesi se koriste za dalju modifikaciju površine smole, uvođenjem funkcionalnih grupa koje obezbeđuju kapacitet razmene jonoizmenjivačkoj smoli. U zavisnosti od vrste funkcionalne grupe, razlikuju se jonoizmenjivačke smole sa jako kiselom sulfonatnom grupom  $-SO_3H$  i slabo kiselom karboksilnom grupom  $-COOH$ , jako baznom (npr. kvaternarna amonijum grupa  $-N^+R_3$ ) i slabo baznom grupom (tercijarni  $-N^+R_2H$  i sekundarni amini,  $-N^+RH_2$ ) (Barbosa i sar., 2018) (tabela 3). Jako kisele smole su dobro disosovane u širokom pH opsegu i stoga dostižu svoj maksimalni kapacitet adsorpcije u većini primena. Slabo kisele smole (sa karboksilnom grupom  $-COOH$ ) dostižu maksimalni kapacitet jonske izmene pri  $pH > 8,0$  što se može uočiti na datom primeru (slika 1).

**Slika 1.** Kapacitet adsorpcije jonskih izmenjivača u zavisnosti od pH (Hubicki i Kołodyńska, 2012)





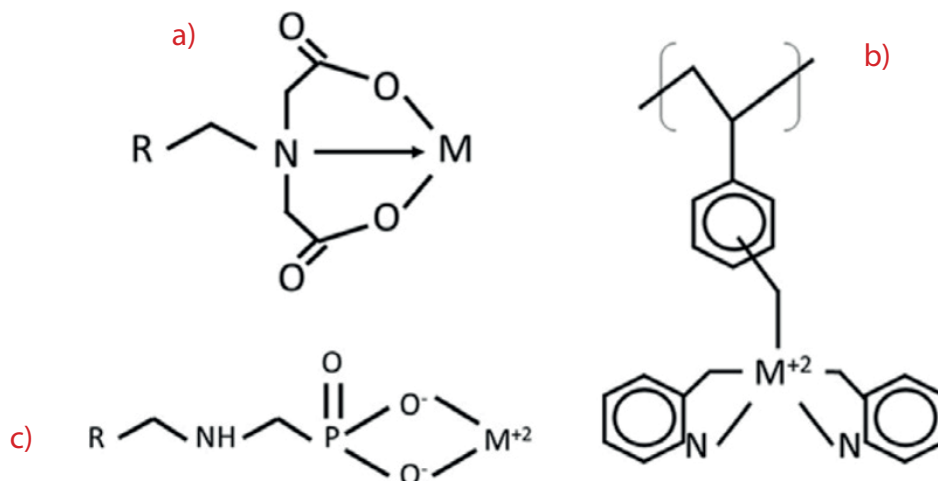
Na adsorpciju jona teških metala iz rastvora koji je u kontaktu sa smolom utiče pH vrednost, kao što je prikazano. Međutim, uticaj na odvijanje mehanizma jonske izmene, pored pH vrednosti sredine, imaju i drugi faktori: temperatura, početna koncentracija metala, vreme kontakta, doza smole i prisustvo drugih kompetirajućih katjona.

Uprkos činjenici da tradicionalno primenjivane jako i slabo kisele smole mogu biti efikasne u uklanjanju ciljnih jona iz rastvora (među kojima je i nikl), obično se karakterišu niskom selektivnošću (Dizge i sar., 2009; Tan i sar., 2017; Božicka i Rydlewska, 2018; Wołowicz i Wawrzkiwicz, 2021). Iz tog razloga danas sve veću primenu imaju visoko selektivne, helatne jonoizmenjivačke smole (Lebron i sar., 2021). Generalno, helatne jonoizmenjivačke smole, koordinativni kopolimeri, poseduju kovalentno vezane bočne lance koji sadrže jedan, dva ili više donorskih atoma (azot, kiseonik, sumpor i fosfor). Zbog ove činjenice, kao Lewisove baze, u stanju su da formiraju koordinativne veze sa Lewisovim kiselima kao što su joni teških metala. Upravo ove koordinativne interakcije između smole i sorbovanog metala obezbeđuju izuzetno visoku selektivnost smole (Wołowicz i Hubicki, 2012). Na slici 2 prikazano je kompleksiranje jona metala, M(II), sa tri različite helatne smole (iminodiacetatnom, aminofosfonskom i bis(2-piridilmetil) amino). Azot i kiseonik prisutan u funkcionalnim grupama ovih smola, reaguju sa metalom u rastvoru što naposljetku dovodi do formiranja koordinativne veze (Barbosa i sar., 2018).

Pregledom literature, ustanovljeno je da je stepen primene jonoizmenjivačkih smola za uklanjanje teških metala iz otpadnih tokova mnogo veći u odnosu na stepen primene jonoizmenjivačkih smola u tretmanima vode za piće, podzemnih i površinskih voda. Osim toga, u većini istraživanja zabeležena je učestalija primena helatnih smola (tabela 4) zbog, u prvom redu, kako je napred pomenuto veće

selektivnosti (Božicka i Rydlewska, 2018; Ma i sar., 2019; Wołowicz i Wawrzkiwicz, 2021). Štaviše, značajno veći broj istraživanja usmeren je na ispitivanje potencijala helatnih smola sa visoko selektivnom iminodiacetatnom funkcionalnom grupom za uklanjanje nikla iz vode (Seggiani i sar., 2006; Zainol i Nicol 2009; Stefan i Meghea 2014; Kuz'Min i Kuz'Min, 2014; Littlejohn i Vaughan 2014; Ma i sar., 2019).

Seggiani i sar. (2006) su ispitivali performanse različitih komercijalno dostupnih helatnih smola sa iminodiacetatnom funkcionalnom grupom (Lewatit TP-207, Purolite S-930 i Amberlite IRC-748) za uklanjanje nikla iz rastvora sulfata pri pH 4, koji potiče od kiselog izluživanja emulzija letećeg pepela, kao i kasnije faze prikupljanja vanadijuma radi ponovne upotrebe i uklanjanja nečistoća. U poređenju sa drugim primenjenim smolama, Lewatit TP-207 je pokazao veći kapacitet uklanjanja nikla pri svim radnim uslovima sa kapacitetom od 1,32 mmol Ni/g odnosno, 77,5 mg/g suve smole. Potencijal ove smole za uklanjanje nikla, bakra i kobalta, ispitivan je i u istraživanjima Barbosa i sar. (2019). Ustanovljeno je da se selektivnost smole menja sa promenom pH vrednosti. Pri pH vrednosti do pH 2,5, najveća selektivnost smole je zabeležena prema jonu Cu(II), dok je pri pH vrednosti 3, smola bila selektivnija prema Zn(II) odnosno prema Ni(II) pri pH 3,5. Naime, stepen deprotonacije smole se povećava sa porastom pH vrednosti, što naposljetku povećava adsorpciju metala i čini smolu manje selektivnom prema određenom metalu. Abbasi i sar. (2018) su isptivali adsorpciju nikla na sličnoj iminodiacetatnoj smoli (Lewatite TP 207XL), u šaržnom sistemu, u prisustvu jona gvožđa, pri čemu je ustanovljeno da se brzina uklanjanja nikla povećava sa povećanjem njegove koncentracije u rastvoru. Štaviše, čak i kada je odnos [Ni]/[Fe] u rasvoru bio nizak (oko 0.25), zabeležen je visok stepen uklanjanja nikla, reda veličine nekoliko grama po litri smole.



**Slika 2.** Formiranje kompleksa između jona metala(II) i funkcionalne grupe: a) iminodiacetatne, b) aminofosfonatna, c) bis(2-piridilmetil) amin (Barbosa i sar., 2018)

**Tabela 3.** Karakteristike nekih komercijalno dostupnih jonoizmenjivačkih smola koje se primenjuju za uklanjanje nikla iz vode

Naziv smole	Tip smole	Matriks	Struktura	Funkcionalna grupa	Srednja veličina zrna (mm)	Kapacitet (Val/l)	Zadržavanje vode (%)	Reference
D001	Jako kisela katjon-izmenjivačka smola	Stiren umrežen sa divinilbenzenom	Makroporozna	Sulfonatna (R-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,45-1,25	-	45-55	Tan i sar. (2017)
Purolite C 160	Jako kisela katjon-izmenjivačka smola	Stiren umrežen sa divinilbenzenom	Makroporozna	Sulfonatna (R-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,3-1,2	2,3	35-40	Božecka i Rydlewaska (2018)
Purolite A830	Slabo bazna anjon-izmenjivačka	Unakrsno povezan poliakril	Makroporozna	Kompleks amina	0,3-1,2	2,75	47-53	
Lewatit MonoPlus SR7	Jako bazna katjon-izmenjivačka smola	Unakrsno povezan polistiren	Makroporozna	Kvaternarni amonijum tip 3 (R, R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> ) A <sup>-</sup>	0,57-0,67	0,6	59-64	
Purolite A400TL	Jako bazna katjon-izmenjivačka smola	Unakrsno povezan poliakril	Makroporozna	Kvaternarni amonijum tip 1 (R, R <sub>1</sub> , R <sub>1</sub> , R <sub>1</sub> -N <sup>+</sup> ) A <sup>-</sup>	0,43-0,85	1,3	48-54	Wolowicz i Wawrzekiewicz (2021)
Dowex PSR2	Jako bazna katjon-izmenjivačka smola	Unakrsno povezan polistiren	Makroporozna	Kvaternarni amonijum tip 1, tri-n-butil amin (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	0,3-1,2	0,65	40-48	
Dowex PSR3	Jako bazna katjon-izmenjivačka smola	Unakrsno povezan polistiren	Makroporozna	Kvaternarni amonijum tip 1, tri-n-butil amin (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	0,3-1,2	0,6	50-65	



U drugom istraživanju, *Zainol i Nicol* (2009) su ispitivali selektivnost Amberlite IRC748 smole u pogledu uklanjanja Ni(II), Co(II), Mn(II) i Mg(II). Langmuir-ov model pokazao je bolje slaganje sa eksperimentalno dobijenim podacima, pri čemu je Langmuir-ova konstanta,  $K_L$  (l/mol), kao mera afiniteta između smole i metalnih jona, pri pH vrednosti 5, opadala u nizu: Ni(II) > Co(II) > Mn(II) > Mg(II). Visoka vrednost Langmuir-ove konstante ( $K_L=58000$ ), ukazala je da je smola visoko selektivna prema niklu, odnosno da se njenom primenom nikl može efikasno izdvojiti iz rastvora čak i u prisustvu drugih teških metala, poput kobalta, mangana i magnezijuma.

*Stefan i Meghea* (2014) su ispitivali mehanizam adsorpcije Ca(II), Ni(II), Pb(II) i Al(III) na iminodiacetatnoj, helatnoj smoli, Purolite S-930. U jednodimenzionom sistemu, pri pH 6,5, zabeležena je visoka efikasnost u pogledu uklanjanja Ni, kao i drugih metala, pri čemu je Freundlich-ova adsorpciona izoterma bila prikladnija za opisivanje adsorpcionog mehanizma Ni(II), na datoj pH vrednosti. U multikomponentnom sistemu, maksimum adsorpcije je zabeležen pri pH 4,45, a selektivnost helatne smole prema ispitivanim metalima opadala je na sledeći način: Ni(II) > Pb(II) > Al(III) > Ca(II).

Potencijal dvoizmenjivačke iminodiacetatne ( $\text{Na}^+/\text{H}^+$ ) helatne smole za uklanjanje jona nikla iz otpadne vode, u jonoizmenjivaču sa fiksnim slojem ispitivan je od strane *Ma i sar.* (2019). Utvrđeno je da primena natrijumovog oblika smole dovodi do taloženja nikl hidroksida i naknadnog začepljenja jonoizmenjivača, dok prevelika koncentracija  $\text{H}^+$  u rastvoru dovodi do kompetitivne protonacije, smanjujući adsorpciju Ni(II) jona. Kako bi se optimizovalo uklanjanje nikla i sprečilo taloženje, autori su razvili kompozitnu smolu koja se sastojala od natrijuma i vodonika.

Pored helatnih smola sa iminodiacetatnom funkcionalnom grupom, za uklanjanje nikla u upotrebi su i helatne smole sa drugim funkcionalnim grupama, uključujući i bis-pikoliamin, poliamin, 2-(aminometil) piridin i dr.

U istraživanjima *Wołowicz i Hubicki*, (2012), helatna smola sa funkcionalnom grupom bis-pikoliamin, Lewatit MonoPlus TP-220, je primenjena za uklanjanje nikla iz kiselog rastvora. Na osnovu šaržnih eksperimenata ustanovljeno je da afinitet smole Lewatit MonoPlus TP-220 prema ispitivanim metalima opadao na sledeći način: Pd(II) > Au(III) > Pt(IV) > Cu(II) > Zn(II) > Co(II) > Ni(II). I u ustraživanjima *Jiménez Correa i sar.* (2017) zabeležena je manja selektivnost helatne smole sa bis-pikoliamin funkcionalnom grupom (Dowex M4195) prema niklu u odnosu na bakar. U drugim istraživanjima, u kojima je sintetisana helatna smola sa dvostrukim primarnim aminom, za efikasno uklanjanje Cu(II) i Ni(II) jona iz slanih rastvora, utvrđeno je da se adsorpcija Ni(II) jona smanjuje sa povećanjem koncentracije Cu(II), dok je rezultat

bio obrnut za Cu(II) jone (*Zhu i sar.*, 2015). Slično, niži stepen adsorpcije nikla u prisustvu Zn(II) zabeležen je u istraživanjima u kojima je primenjena helatna smola sa 2-(aminometil) piridin funkcionalnom grupom (CuWRAM) (*Laatikainen i Laatikainen*, 2016).

Nedavno, *Wołowicz i Wawrzkiwicz* (2021) su upoređivali uklanjanje Ni(II) jona iz vodenog rastvora koristeći različite tipove komercijalnih jonoizmenjivačkih smola, uključujući smole sa poli-amino funkcionalnom grupom (Purolite S984, Purolite A830), bis-pikoliamin funkcionalnom grupom (Lewatit MonoPlus TP220), kvaternarnom amino grupom (Lewatit MonoPlus SR7; Dowex PSR2, Dowex PSR3), odnosno kvaternarnom amonijum grupom, tip I (Purolite A400TL) i jonoizmenjivačku smolu na bazi ugljenika (Lewatit AF5). Utvrđeno je da smola Lewatit MonoPlus TP220 pokazuje najveći stepen uklanjanja nikla od 62,4% u poređenju sa ostalim adsorbentima, što se, u ovom slučaju, može objasniti najvećim afinitetom komercijalne jonoizmenjivačke smole, sa funkcionalnom grupom bis-pikoliamin, za adsorpciju nikla.

Kao alternativa helatnim i drugim komercijalno dostupnim jonoizmenjivačima, poslednjih godina sve se više ispituje sinteza i primena jonizmenjivačkih smola unapređenih fizičko-hemijskih karakteristika. Tako su *Murrai i Ormeci* (2019) sintetisali submikronske jonoizmenjivačke smole (SMR), sa veličinom zrna od  $217 \pm 4$  nm, za uklanjanje metala iz prirodnih voda, u prisustvu prirodnih organskih materija (POM). Ustanovljeno je da se primenom ovih smola iz rečne vode, sa sadržajem ukupnih metala od 500 mg/l, mogu postići različite efikasnosti, zavisno od metala ( $82 \pm 0,2\%$  za Pb(II),  $46 \pm 0,6\%$  za Cu(II),  $55 \pm 20\%$  za Zn(II) i  $17 \pm 2\%$  za Ni(II)). U otpadnim vodama, efikasnost uklanjanja metala je opadala u nizu Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Ni(II). Dodatno, zabeležena niska efikasnost ispitivane smole u pogledu uklanjanja POM iz rečne odnosno, otpadne vode ( $\leq 10\%$ ), ukazala je da kompeticija POM nije imala većeg uticaja na uklanjanje ovih metala.

Poslednjih godina, modifikacije jonoizmenjivačkih smola usmerene su ne samo na povećanje njihovog jonoizmenjivačkog kapaciteta, već i na unapređenje mogućnosti njihove separacije iz vode. *Sikora i sar.* (2021) su modifikovali komercijalno dostupnu jonoizmenjivačku smolu Amberlite IR120 sa magnetitom ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) sa ciljem njenog jednostavnijeg izdvajanja iz vode primenom magnetnog polja. Adsorpcioni potencijal modifikovanog polimera za uklanjanje Ni(II), ali i Pb(II), Cd(II) i Cu(II), određen je u šaržnom sistemu. Kapaciteti adsorpcije u zavisnosti od ispitivanog metala kretali su se u opsegu 111-433 mg/g, pri čemu je za Ni(II) bio 141 mg/g. Međutim, u poređenju sa drugim sličnim materijalima zabeleženim u literaturi, modifikovani polimer se pokazao superiornijim u uklanjanju ispitivanih metala.

**Tabela 4.** Poređenje adsorpcionih kapaciteta različitih helatnih smola koje su ispitane za uklanjanje nikla iz vode

Helatne smole	Funkcionalna grupa	Matriks	pH	Koncentracioni opseg (mg/l)	Maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg/g)	Referenca
Lewatite TP207	Iminodiacetatana	Sintetički matriks	4	4 600	80,4	Seggiani i sar. (2006)
Amberlite IRC748	Iminodiacetatana	Sintetički matriks	5	33,2	89,7	Zainol i Nicol (2009)
Purolite S930	Iminodiacetatana	Sintetički matriks	3,03	28,5-285	0,81	Stefan i Meghea (2014)
			6,5		1,49	
Helatna smola sa dvostrukim primarnim aminom (EDTD)	Primarna amino grupa	Sintetički matriks	4	29-293	40,6	Zhu i sar. (2015)
Purolite S 950	Iminodiacetatana	Sintetički matriks	-	30 000	36,5	Božecka i Rydlewaska (2018)
Purolite S 930			-		32,9	
Purolite S 920			-		13,9	
Purolite S 910			-		20,1	
Purolite S984	Poliamin	Sintetički matriks	-	100-10 000	38 371,1	Wołowicz i sar. (2021)
Lewatit MonoPlus TP220	Bis-pikoliamin	Sintetički matriks	-	100-10 000	408.98	



## 2. ZAKLJUČAK

Pregled dostupne literature je ukazuje na to da je primena helatnih smola u uklanjanju nikla iz vodenih matriksa učestalija, u odnosu na druge jonoizmenjivačke smole, zbog njihove visoke selektivnosti i efikasnosti. Međutim, dodatna istraživanja su neophodna kako bi se prevazišli nedostaci postojećih, komercijalno dostupnih jonoizmenjivača (u pogledu kapaciteta, selektivnosti i separacije nakon tretmana) i razvili materijali, unapređenih fizičko-hemijskih karakteristika. Osim toga, kada se razmatra primena jonoizmenjivačkih smola u tehnološkim linijama prerade vode (npr. u tretmanu otpadnih voda), postoje izazovi koje treba razmotriti i rešiti. Naime, u većini dostupne literature,

eksperimenti su izvođeni samo na laboratorijskoj skali, uključujući sisteme sa jednim elementom i/ili složene sintetičke matrikse koji sadrže nikl. Iz tog razloga, potrebna su dodatna ispitivanja u kolonskim sistemima u pogledu kinetike procesa, mogućnosti/efikasnosti regeneracije i mehaničke izdržljivosti smole, kao i temeljna tehno-ekonomska analiza procesa. Takođe, neophodno je sprovesti opsežnija istraživanja sa realnim uzorcima vode (npr. u pogledu selektivnosti jonoizmenjivačkih smola u odnosu na druge prisutne kompetirajuće jone), kako bi se potvrdila održivost jonoizmenjivačkih smola kao pogodnog materijala za uklanjanje nikla.

Zahvalnica. Istraživanja je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (451-03-9/2021-14/ 200125)

## 3. LITERATURA

1. Abbasi, P., McKeivitt, P., Dreisinger, D. B. (2018) The kinetics of nickel recovery from ferrous containing solutions using an Iminodiacetic acid ion exchange resin. *Hydrometallurgy*, 175, str. 333–339.
2. Ali, I., Al-Othman, Z. A., Alharbi, O. M. L. (2016) Uptake of pantoprazole drug residue from water using novel synthesized composite iron nano adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 218, str. 465–472.
3. Ali, I., Al-Othman, Z. A., Alwarthan, A., Asim, M., Khan, T. A. (2014) Removal of arsenic species from water by batch and column operations on bagasse fly ash. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, str. 3218–3229.
4. Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R., Alkasrawi, M. (2015) Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*, 260, str. 749–756.
5. Anoop Krishnan, K., Sreejalekshmi, K. G., Baiju, R. S. (2011) Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresource Technology*, 102, str. 10239–10247.
6. Antoniadis, V., Levizou, E., Shaheen, S. M., Ok, Y. S., Sebastian, A., Baum, C., Prasad, M. N. V., Wenzel, W. W., Rinklebe, J. (2017) Trace elements in the soil-plant interface: phytoavailability, translocation, and phytoremediation—a review. *Earth-Science Reviews*, 171, str. 621–645.1.
7. Asami, M., Furuhashi, Y., Nakamura, Y., Sasaki, Y., Adachi, Y., Maeda, N., Matsui, Y. (2021) A field survey on elution of lead and nickel from taps used in homes and analysis of product test results. *Science of the Total Environment*, 771, str. 144979.
8. Basheer, A. A. (2018) New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. *Journal of Molecular Liquids*, 261, str. 583–593.
9. Beltrán, H. J., Sánchez, M. J. (2009) Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent. *Journal of Hazardous Materials*, 165, str. 1215–1218.
10. Botelho Junior, A. B., Dreisinger, D. B., Espinosa, D. C. R. (2018) A Review of Nickel, Copper, and Cobalt Recovery by Chelating Ion Exchange Resins from Mining Processes and Mining Tailings. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 36, 199–213.
11. Botelho Junior, A. B., Albuquerque Vicente, A., Espinosa, D. C. R., Tenório, J. A. S. (2019) Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), str. 4464–4469.
12. Božecká, A. M., Rydlewská, S. S. (2018) The use of ion exchangers for removing cobalt and nickel ions from water solutions. *Archives of Mining Sciences*, 63, (3), str. 633–646.
13. Cempel, M., Nikel, G. (2006) Nickel: A Review od Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(3), str. 375–382.
14. Chen, X., Huang, G., Wang, J. (2013) Electrochemical reduction/oxidation in the treatment of heavy metal wastewater. *Journal of metallurgical engineering*, 2, str. 161–164.
15. Dizge, N., Keskinler, B., Barlas, H. (2009) Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, 167, str. 915–926.



16. Finšgar, M., Milošev, I. (2010) Corrosion behaviour of stainless steels in aqueous solutions of methanesulfonic acid. *Corrosion Science*, 52, str. 2430–2438.
17. Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M.S., Catalano, A. (2020) Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), str. 679.
18. Guoa, H., Rena, Y., Suna, X., Xua, Y., Lia, X., Zhangb, T., Kanga, J., Liu, D. (2013) Removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by a high-efficiency resin. *Applied Surface Science*, 283, str. 660–667.
19. Harasim, P., Filipek, T. (2015) Nickel in the environment. *Journal of Elementology*, 20 (2), str. 525-534.
20. Hubicki, Z., Koodynsk, D. (2012) Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods, in *Ion Exchange Technologies*, ed. Kilislioğlu, A., IntechOpen, str. 194-239.
21. Hussain, C.M., Keçili, R. (2020) Environmental pollution and environmental analysis, in *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants*, ed. Hussain, C.M., Keçili, R., Elsevier, str. 1–36.
22. Hussain, J., Husain, I., Arif, M., Gupta, N. (2017) Studies on heavy metal contamination in Godavari river basin. *Applied Water Science*, 7, str. 4539–4548.
23. International Agency for Research on Cancer (2020) IARC Monographs on the identification of carcinogenic hazards to human.
24. Jiménez Correa, M. M., Aliprandini, P., Silvas, F. P. C., Tenório, J. A. S., Dreisinger, D., Espinosa, D. C. R. (2017) Nickel and copper adsorption from acidic sulfate medium by ion exchange. In: *Conf. Metall. hosting World Gold Nickel Cobalt. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*.
25. Kumar, V., Dwivedi, S. K. (2021) A review on accessible techniques for removal of hexavalent Chromium and divalent Nickel from industrial wastewater: Recent research and future outlook. *Journal of Cleaner Production*, 295, str. 126229.
26. Kuz'Min, V. I., Kuz'Min, D. V. (2014) Sorption of nickel and copper from leach pulps of low-grade sulfide ores using Purolite S930 chelating resin. *Hydrometallurgy*, 141, str. 76–81.
27. Laatikainen, M., Laatikainen, K. (2016) Chelating adsorption with variable stoichiometry: Separation of nickel and zinc in concentrated sulfate solution. *Chemical Engineering Journal*, 287, str. 74–82.
28. Lakshatnov, L. Z., Stipp, S. L. S. (2007) Experimental study of nickel(II) interaction with calcite: adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, str. 3686–3697.
29. Lebron, Y. A. R., Moreira, V. R., Amaral, M. C. S. (2021) Metallic ions recovery from membrane separation processes concentrate: A special look onto ion exchange resins. *Chemical Engineering Journal*, 425, str. 131812.
30. Littlejohn, P., Vaughan, J. (2014) Selective elution of nickel and cobalt from iminodiacetic acid cation exchange resin using ammoniacal solutions. *Hydrometallurgy*, 141, str. 24–30.
31. Ma, A., Abushaikha, A., Allend, S. J., McKay, G. (2019) Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds. *Chemical Engineering Journal*, 358, str. 1–10.
32. Moghbeli, M. R., Khajeh, A., Alikhani, M. (2017) Nanosilica reinforced ion-exchange polyHIPE type membrane for removal of nickel ions: preparation, characterization and adsorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 309, str. 552–562.
33. Moreira, V. R., Lebron, Y. A. R., Foureaux, A. F. S., Santos, L. V. d. S., Amaral, M. C. S. (2021) Acid and metal reclamation from mining effluents: current practices and future perspectives towards sustainability. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (3), str. 105169.
34. Murray, A., Ormechi, B. (2019) Use of polymeric sub-micron ion-exchange resins for removal of lead, copper, zinc, and nickel from natural waters. *Journal of Environmental Science*, 75, str. 247-254.
35. Nieminen, T. M., Ukonmaanaho, L., Rausch, N., Shotyk, W. (2007) Biogeochemistry of nickel and its release into the environment. *Metal Ions in Life Sciences*, 2, str. 1-30.
36. Pacyna, J. M., Pacyna, E.G. (2001) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9, str. 269–298.
37. Panagopoulos, I., Karayannis, A., Kollias, K., Xenidis, A., Papassiopi, N. (2015) Investigation of potential soil contamination with Cr and Ni in four metal finishing facilities at Asopos industrial area. *Journal of Hazardous Materials*, 281, str. 20–26.
38. Poznanović Spahić, M. M., Sakan, S. M., Glavaš-Trbić, B. M., Tančić, P. I., Škrivanj, S. B., Kovačević, J. R., Manojlović, D. D. (2019) Natural and anthropogenic sources of chromium, nickel and cobalt in soils impacted by agricultural and industrial activity (Vojvodina, Serbia). *Journal of Environmental Science and Health*, 54, str. 219–230.
39. Rinklebe, J., Antoniadis, V., Shaheen, S.M., Rosche, O., Altermann, M. (2019) Health risk assessment of potentially toxic elements in soils along the Central Elbe River, Germany. *Environment International*, 126, str. 76–88.
40. Schaumlöfel, D. (2012) Nickel species: Analysis and toxic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 26, str. 1–6.



41. Seggiani, M., Vitolo, S., D'Antone, S. (2006) Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin. *Hydrometallurgy*, 81, str. 9-14.
42. Shaheen, S. M., El-Naggar, A., Antoniadis, V., Moghanm, F. S., Zhang, Z., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S., Rinklebe, J. (2020) Release of toxic elements in fishpond sediments under dynamic redox conditions: assessing the potential environmental risk for a safe management of fisheries systems and degraded waterlogged sediments. *Journal of Environmental Management*, 255, str. 109778.
43. Sikora, E., Hajdu, V., Muránszky, G., Katona, K.K., Kocserha, I., Kanazawa, T., Fiser, B., Viskolcz, B., Vanyorek, L. (2021) Application of ion-exchange resin beads to produce magnetic adsorbents. *Chemical Papers*, 75, str. 1187-1195.
44. Stefan, D. S., Meghea, I. (2014) Mechanism of simultaneous removal of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions from aqueous solutions using Purolite1 S930 ion exchange resin. *Comptes Rendus Chimie*, 17, str. 496-502.
45. Sugawara, E., Nikaido, H. (2014) Properties of AdeABC and AdeIJK efflux systems of *Acinetobacter baumannii* compared with those of the AcrAB-TolC system of *Escherichia coli*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 58, str. 7250-7257.
46. Tan, J., Huang, Y., Wu, Z., Chen, X. (2017) Ion Exchange Resin on Treatment of Copper and Nickel Wastewater. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 94, str. 012122.
47. Tsadilas, C., Rinklebe, J. (2018) Nickel in Soils and Plants, first edition. *CRC Press, Taylor & Francis Group*, New York, USA.
48. Vakili, M., Rafatullah, M., Yuan, J., Zwain, H. M., Mojiri, A., Gholami, Z., Gholami, F., Wang, W., Giwa, A. S., Yu, Y., Cagnetta, G., Yu, G. (2020) Nickel ion removal from aqueous solutions through the adsorption process: a review. *Reviews in Chemical Engineering*, 37(6), str. 755-778.
49. WHO, 2000. Chapter 6.10 Nickel General description. *Air Qual.Guidel. - Second Ed.*
50. Wołowicz, A., and Wawrzkiwicz, M. (2021) Screening of Ion Exchange Resins for Hazardous Ni(II) Removal from Aqueous Solutions: Kinetic and Equilibrium Batch Adsorption Method. *Processes*, 9(2), str. 285.
51. Wołowicz, A., Hubicki Z. (2012) The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions. *Chemical Engineering Journal*, 197, str. 493-508.
52. World Health Organization (2019) Nickel in drinking water. Draft Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Geneva
53. Zainol, Z., Nicol, M. J. (2009) Ion-exchange equilibria of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. *Hydrometallurgy*, 99, str. 175-180.
54. Zambelli, B., Uversky, V.N., Ciurli, S. (2016) Nickel impact on human health: an intrinsic disorder perspective. *Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics*, 1864, str. 1714-1731.
55. Zhu, C., Liu, F., Xu, C., Gao, J., Chen, D., Li, A. (2015) Enhanced removal of Cu(II) and Ni(II) from saline solution by novel dual-primary-amine chelating resin based on anion-synergism. *Journal of Hazardous Materials*, 287, str. 234-242.