

IMOBILIZAREA IONILOR DE PLUMB DIN SOLUȚII PRIN PRECIPITARE CU HIDROXIAPATITĂ CALCICĂ

IMMOBILIZATION OF LEAD IONS IN SOLUTIONS BY PRECIPITATION WITH CALCIUM HYDROXYAPATITE

ALINA MELINESCU*, CRISTINA RIZEA-ORBECI, MARIA PREDĂ

Universitatea POLITEHNICA București, Str. G. Polizu nr. 1, sector 1, 011061 București, România

Între Ca-HAp și ionii de plumb au loc reacții de dublu schimb, aceștia din urmă substituind ionul Ca^{2+} din rețea. Reacția este specifică deoarece Ca-HAp este stabilă în mediu puternic bazic, iar Pb-HAp în mediu acid. În lucrare s-a sintetizat hidroxiapatita calcică, prin încălzire cu microunde, după care a fost introdusă în soluții cu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de diferite concentrații cuprinse între 0,01 și 0,1 mol. S-a constatat că, în funcție de condițiile de lucru, pot rezulta fie soluții solide de $(\text{Ca,Pb})(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0,67}$, fosfați hidratați de plumb sau amestecul celor două tipuri de hidroxiapatită, Ca-HAp și respectiv Pb-HAp. S-au definit condițiile în care hidroxiapatita calcică trece în hidroxiapatita plumbică.

Double exchange reactions occur between Ca-HAp and lead ions, the latter replacing Ca^{2+} ions in the network. The reaction is specific since Ca-HAp in a strong basic environment is stable and Pb-HAp in acid. This study summarized calcium hydroxyapatite by microwave heating, after which it was introduced in solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ with different concentrations between 0.01 and 0.1 mol. It was found that, depending on working conditions, can result in either solid solution $(\text{Ca,Pb})(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0,67}$, hydrated phosphate lead or mixing two types of hydroxyapatite, Ca-HAp, respectively Pb-HAp. They defined the conditions under which hydroxyapatite calcium passes into hydroxyapatite lead.

Keywords: immobilization, Ca-HAp, Pb-HAp, XRD, SEM, chemisorbtion

1. Introducere

Apele impurificate cu metale grele reprezintă astăzi o problemă importantă pentru sănătatea oamenilor și a mediului înconjurător. Acestea pot fi conținute în soluri și în apele reziduale rezultate din activități agricole, surse industriale, prelucrări miniere, etc. Deși, în majoritate, deșeurile sunt abandonate în natură în stare solidă, sub influența agenților atmosferici și a microorganismelor, metalele grele trec sub formă solubilă ajungând în apele de suprafață. Plumbul este toxic pentru oameni și animale, iar în anumite concentrații devine o amenințare gravă pentru întreaga omenire. Acesta se acumulează în corpul uman atât la cei vârstnici, dar mai ales la cei tineri al căror organism este în creștere și poate determina boli deosebit de grave.

Se studiază în prezent metode de eliminare a plumbului din ape, printre acestea fiind și utilizarea hidroxiapatitei calcice (Ca-HAp) [1-3]. Aceasta, datorită structurii sale, poate suferi multiple substituții ale ionilor Ca^{2+} , PO_4^{3-} și HO^- . De aceea, Ca-HAp se poate utiliza pentru eliminarea ionilor de Pb^{2+} din apele reziduale, deoarece acesta poate înlocui ionul de Ca^{2+} din structura hidroxiapatitei, și poate precipita Pb-HAp, compus insolubil în mediile acide. De asemenea, Ca-HAp se poate folosi ca o barieră pentru a minimiza migrarea plumbului din deșeuri în soluri. S-a demonstrat că, hidroxiapatita calcică poate elimina în mod eficient ionii de plumb

1. Introduction

Waters contaminated with heavy metals are today an important issue for human health and the environment. They may be found in soils and wastewaters from agricultural activities, industrial sources, mineral processing, etc. Although most wastes are abandoned in nature in solid state and under the influence of atmospheric agents and microorganismes, heavy metals pass into soluble state reaching into surface waters. Lead is toxic to human and animals and in certain concentrations is a serious threat to the whole world. It accumulates in the body so elderly especially and young growing bodies and can cause very serious diseases. It was currently studied the ways to remove lead from water among which is used calcium hydroxyapatite (Ca-HAp) [1-3]. This is due to its structure that may suffer multiple substitutions of ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} , and HO^- . Therefore Ca-HAp can be used to remove Pb^{2+} ions from wastewater as it can replace Ca^{2+} ion in hydroxyapatite structure and may precipitate Pb-HAp, insoluble compound in acid medium. Also Ca-HAp can be used as a barrier to minimise migration of lead in soils. It was demonstrated that Ca-HAp could effectively remove lead ions from aqueous solutions in different experimental conditions. The amount of lead ions, adsorbed on Ca-HAp varies with the increasing time of contact with the solution, the temperature and pH value. Researches have shown that the reaction of Ca-HAp

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: +40 21 4023846, e-mail: alina.melinescu@gmail.com

din soluțiile apoase în diferite condiții experimentale. Cantitatea de ioni de plumb, adsorbiți pe Ca-HAp, variază odată cu creșterea timpului de contact cu soluția, cu temperatura și cu valoarea pH-ului. Cercetările au arătat că, reacția dintre Ca-HAp și soluția de plumb are loc prin dizolvare-precipitare, în funcție de concentrații și de pH, și este foarte rapidă [4-6].

Scopul prezentei lucrări este de a studia reacțiile dintre Ca-HAp și ionii de plumb din soluții de $Pb(NO_3)_2$.

2. Modul de lucru

Hidroxiapatita folosită pentru studiile experimentale a fost sintetizată din săruri solubile, prin încălzire cu microunde, potrivit unei metode elaborată în lucrarea [7-8]. Ea a fost caracterizată prin difracție de raze X (XRD) și spectroscopie IR, constatându-se că nu conține faze secundare (fig 1a). S-a sintetizat piromorfitul (Pb-HAp), în vederea stabilirii condițiilor de lucru pentru formarea acestuia. S-au folosit în acest scop două soluții $Pb(NO_3)_2$ și $(NH_4)_2HPO_4$ cu o concentrație de 0,5 M. Sinteza s-a efectuat la temperatura camerei și o valoare a pH-ului egală cu 2. Pentru corecția acestuia s-a folosit o soluție de acid azotic. Pulberea rezultată din reacție a fost tratată la 300 °C și apoi analizată prin difracție de raze X. În continuare au fost examinate reacțiile de dublu schimb ionic dintre Ca-HAp și soluțiile de azotat de plumb de diferite concentrații. S-a folosit inițial o metodă statică, prin introducerea granulelor de Ca-HAp în soluție unde au fost menținute 24-48 de ore. Precipitatul rezultat, s-a separat prin centrifugare, apoi s-a spălat și s-a uscat. Pulberea obținută s-a analizat prin difracție de raze X (difractometru SHIMADZU 6100) și microscopie electronică de baleiaj (HITACHI 2600N). După stabilirea parametrilor de reacție, s-au efectuat probe în regim dinamic, utilizându-se granule de Ca-HAp, introduse într-o coloană peste care s-a trecut soluția de azotat de plumb.

3. Rezultate și discuții

3.1. Sinteza piromorfritului

Piromorfitul (Pb-HAp) s-a sintetizat pornindu-se de la soluții de $Pb(NO_3)_2$ și $(NH_4)_2HPO_4$ de concentrație 0,5 M. Sintezele s-au efectuat la temperatura camerei și la o valoare a pH-ului egală cu 2, având în vedere faptul că acesta este stabil în mediu acid.

Spectrul XRD pentru pulberea obținută este dat în figura 1. Se observă că, pe lângă compusul majoritar Pb-HAp există și o proporție foarte redusă de $PbHPO_4$.

3.2. Reacții de dublu schimb

În acest scop s-a folosit Ca-HAp, sintetizată în prealabil, și soluții de azotat de

and lead solution occurs by dissolution-precipitation, depending on concentrations and pH and it is very fast [4-6].

The purpose of this work is to study the reactions of Ca-HAp and ions of lead in solutions of $Pb(NO_3)_2$.

2. Procedure

Hydroxyapatite used for experimental studies of soluble salts was synthesized by microwave heating, by a method developed in this work [7-8]. It was characterized by X-ray diffraction (XRD) and by IR spectroscopy observing the secondary phases that does not contain (fig 1a). Pb-HAp was synthesized to establish working conditions for its formation. Were used for this purpose two solutions of $Pb(NO_3)_2$ and $(NH_4)_2HPO_4$ with a concentration of 0.5 M. Synthesis was performed at room temperature and a pH value equal to 2. For this correction we used a solution of nitric acid. The powder resulting from the reaction was treated as 300 °C and then analysed by X-ray diffraction. Next double ion exchange reactions between Ca-HAp and lead nitrate solutions of different concentrations were examined. Initially used a static method by introducing granules of Ca-HAp in solution where they were kept 24-48 hours. Resulting precipitate was separated by centrifugation then washed and dried. The powder obtained was analysed by X-ray diffraction (SHIMADZU 6100 diffractometer) and scanning electron microscopy (HITACHI 2600N). After establishing the parameters of the reaction samples were performed in dynamic regime using the Ca-HAp granules placed in a column over that past lead nitrate solution.

3. Results and discussion

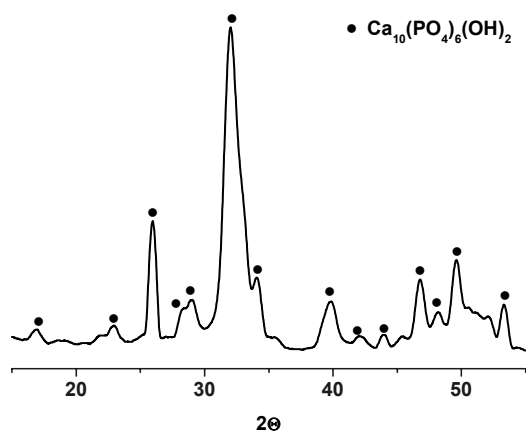
3.1. Synthesis of pyromorphite

Pyromorphite (Pb-HAp) was synthesized starting from the $Pb(NO_3)_2$ and $(NH_4)_2HPO_4$ solutions with a concentration of 0.5 M. The works were performed at room temperature and a pH value equal to 2 considering that it is stable in the acid medium. XRD spectrum for the powder obtained is given in figure 1. Note that besides the major compound Pb-HAp result there are a small proportion of $PbHPO_4$.

3.2. Double-exchange reactions

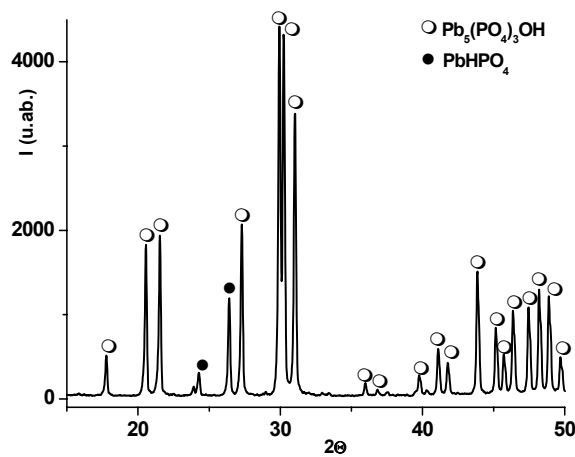
To this aim we used a Ca-HAp synthesized in advance and lead nitrate solutions with concentrations of 0,1; 0,02 and 0,01 M. Ca-HAp powder (2,5 g) was granulated with a solution of sodium silicate and then inserted into 40 ml of the solutions mentioned before. Results by washing and drying powder were analysed by XRD. As for the sample immersed in solution with a concen-

plumb cu concentrațiile de 0,1; 0,02 și 0,01 M. Pulberea de Ca-HAp (2,5 g) a fost granulată cu o soluție de silicat de sodiu și apoi introdusă în 40 ml din soluțiile mai înainte menționate. Pulverile rezultate după spălare și uscare s-au analizat prin difracție de raze X. Astfel, pentru proba imersată în soluția cu concentrația 0,1M, timp de 24 de ore, s-a obținut spectrul de difracție dat în figura 2.



a

tration of 0.1 M for 24 hours was obtained diffraction spectrum given in figure 2. It was noticed the presence of three crystalline phases Ca-HAp, is the major component, a solid solution with chemical formula $\text{Ca}_{2,12}\text{Pb}_{2,22}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0,67}$ and $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. This shows that in Ca-HAp structure there is a partial substitution of Ca^{2+} with Pb^{2+} ions, forming an elementary cell



b

Fig. 1 - Spectrul XRD al probelor sintetizate de Ca-HAp (a) și Pb-HAp (b)
X-ray spectra of the synthesised samples Ca-HAp (a) and Pb-HAp (b).

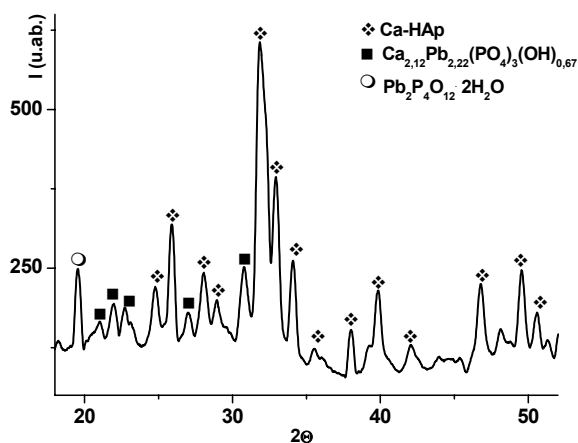


Fig. 2 – Spectrul XRD pentru pulberea rezultată după tratarea Ca-HAp cu soluția de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentrație 0,1 M
X-ray spectra of the powder resulted after treatment of Ca-HAp with solution $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M concentration.

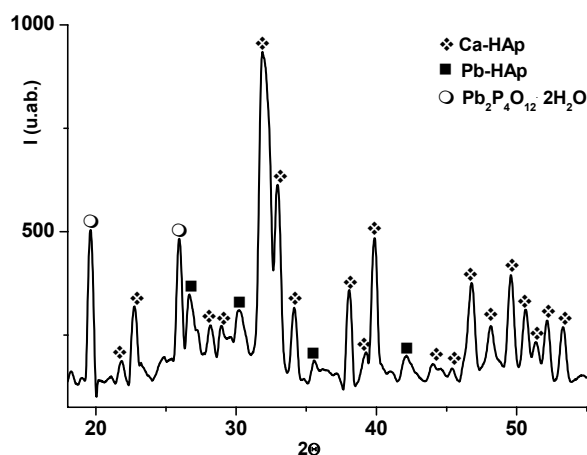
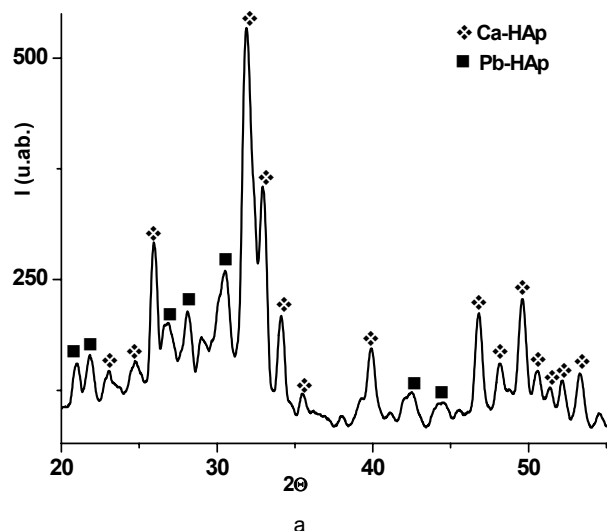


Fig. 3 - Spectrul XRD pentru pulberea rezultată după tratarea Ca-HAp cu soluția de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentrație 0,01 M
X-ray spectra of the powder resulted after treatment of Ca-HAp with solution $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 M concentration.

S-a observat prezența a trei faze cristaline Ca-HAp, care este componentul majoritar, o soluție solidă cu formula chimică $\text{Ca}_{2,12}\text{Pb}_{2,22}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0,67}$ și $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Acest fapt, arată că, în structura Ca-HAp are loc o substituție parțială a ionilor Ca^{2+} cu ionii de Pb^{2+} formându-se o celulă elementară care conține atât ionii de calciu cât și cei de plumb. Pentru o concentrație a soluției de azotat de plumb egală cu 0,01 M, după 24 de ore de menținere a Ca-HAp în soluție a rezultat spectrul XRD dat în figura 3.

containing both calcium ions and those of lead. For a concentration of lead nitrate solution equal to 0.01 M after 24 hours of maintenance of Ca-HAp in solution resulted XRD spectrum given in figure 3. It was noticed the existence of three crystalline phases Ca-HAp, Pb-HAp and $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. When using a lead nitrate solution with a concentration of 0.02 M for immersion time of 24 hours was obtained XRD spectrum shown in figure 4a and have identified two phases namely Ca-HAp and Pb-HAp. By increasing the immersion time to 48 hours

Se constată existența a trei faze cristaline, Ca-HAp, Pb-HAp și $Pb_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$. În cazul utilizării unei soluții de azotat de plumb cu o concentrație de 0,02M, pentru timpul de imersie de 24 de ore, s-a obținut spectrul XRD dat în figura 4 a și s-au identificat numai două faze și anume Ca-HAp și Pb-HAp. Prin creșterea timpului de imersare la 48 de ore, a rezultat spectrul XRD din figura 4 b și s-a observat prezența Ca-HAp și o creștere importantă a intensității liniilor de difracție pentru Pb-HAp. În acest caz, alături de cei doi componenți principali începe să apară și un al treilea compus $Pb_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$.



resulted XRD spectrum in figure 4b and noticed this Ca-HAp and a significant increase in the intensity of diffraction lines for Pb-HAp. In this case, with the two main components starts to appear and the third compound $Pb_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$.

The powder resulting from the sample treated with a solution of 0.02 M concentration for 24 hours was examined by scanning electron microscopy (figure 5). There was a very fine powder made up of large plates with many acicular deposits. This shows that the nucleus of crystallization of Pb-HAp appear on the surface of Ca-HAp, which confirms data obtained in work [9].

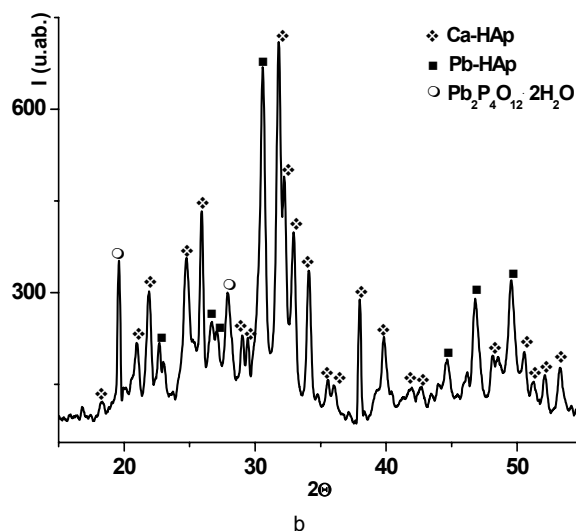


Fig. 4 - Spectrul XRD pentru pulberea rezultată după tratarea Ca-HAp cu soluția de $Pb(NO_3)_2$ de concentrație 0,02 M a.după 24 de ore b.după 48 de ore / X-ray spectra of the powder resulted after treatment of Ca-HAp with solution $Pb(NO_3)_2$ 0.02 M concentration a. after 24 hours b. after 48 hours.

Pulberea rezultată din proba tratată cu soluția de concentrație 0,02M, timp de 24 de ore, a fost examinată cu microscopul electronic (figura 5). S-a observat o pulbere foarte fină, formată din plăcuțe de dimensiuni mari cu multiple depuneri aciculare. Acest lucru arată că, nucleii de cristalizare a Pb-HAp apar pe suprafața granulelor de Ca-HAp, ceea ce confirmă rezultatele obținute în lucrarea [9].

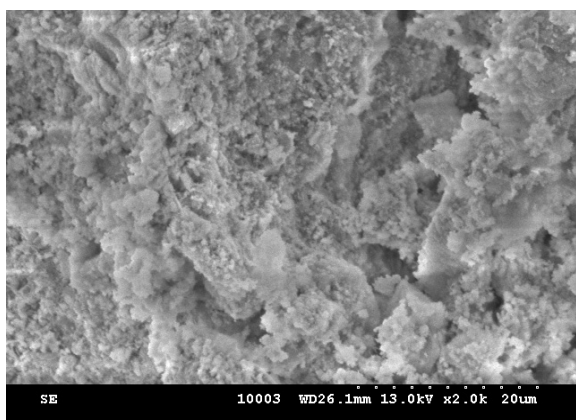


Fig. 5 - Imagini SEM pentru pulberea obținută în urma tratării Ca-HAp cu soluția de $Pb(NO_3)_2$ cu concentrația 0,02 M (timp de reacție 24 de ore) / SEM image of the powder obtained after treatment Ca-HAp with solution $Pb(NO_3)_2$ 0.02 M concentration (24 hours reaction time).

3.3. Chemosorbition in unsteady status

It was formed a layer of Ca-HAp granules, located in a vertical column, fluid flow passage being oriented from top to bottom. It was determined the content of Pb^{2+} in the effluent collected after different periods of time. From the graphic representation of its content depending of time was obtained curve in figure 6. It was found that for small times to lead nitrate solution passing through the layer of granules is consumed all lead and result in a shallow layer of Pb-HAp. After about 20 minutes Pb^{2+} concentration in effluent starts to grow. This can be explained by the fact that the lead ions have to start running by the Pb-HAp layer formed on the surface of granules and then react with the nucleus of Ca-HAp.

4. Conclusions

Reaction mechanism of Ca-HAp with lead nitrate solution varies with the proportion of Pb^{2+} in solution. In all cases tested the amount of calcium ions from hydroxyapatite used was constant and higher compared to the stoichiometry required for complete immobilization of lead ions in solution. However the reaction mechanism is different from one

3.3. Chemosorbția în regim nestaționar

S-a format un strat din granule de Ca-HAp, amplasat într-o coloană verticală, trecerea fluxului de lichid fiind orientată de sus în jos. S-a analizat conținutul de Pb^{2+} din efluentul cules după diferite perioade de timp. Din reprezentarea grafică a conținutului acestuia s-a obținut curba din figura 6. S-a constatat că, pentru timpi mici, la trecerea soluției de azotat de plumb, prin stratul de granule se consumă tot plumbul rezultând un strat superficial de Pb-HAp. După circa 20 de minute, concentrația de Pb^{2+} începe să crească în efluent. Aceasta se poate explica prin faptul că, ionii de plumb trebuie să difuzeze prin stratul de Pb-HAp format la suprafața granulelor și apoi să reacționeze cu nucleul de Ca-HAp.

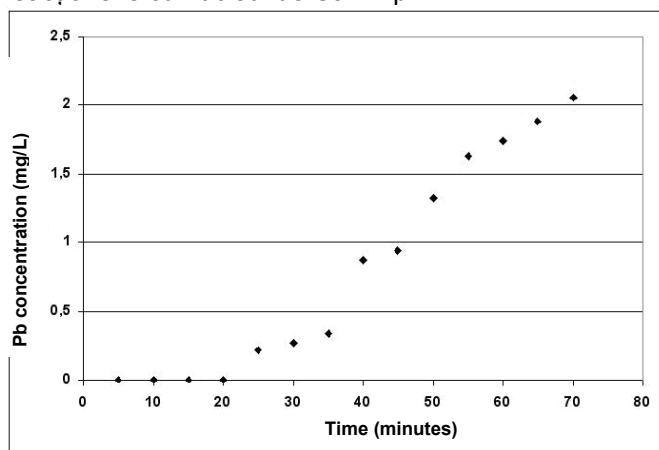


Fig. 6 - Variația concentrației Pb^{2+} în efluentul cules în funcție de timp
Change Pb^{2+} concentration in the effluent collected over time.

4. Concluzii

Mecanismul de reacție a Ca-HAp cu soluția de azotat de plumb variază în funcție de proporția ionilor de Pb^{2+} din soluție. În toate cazurile experimentate cantitatea de ioni de calciu din hidroxiapatita utilizată a fost constantă și mai mare comparativ cu cea stoichiometric necesară pentru imobilizarea totală a ionilor de plumb din soluție. Totuși mecanismul de reacție este diferit de la o probă la alta. Astfel la o concentrație a soluției de azotat de plumb egală cu 0,1 M reacția din stratul superficial de Ca-HAp este rapidă și ionul de plumb pătrunde în rețeaua acesteia cu formarea unei soluții solide. Apoi este necesară o difuzie a ionului Pb^{2+} prin stratul deja format și o reacție cu nucleul de Ca-HAp. Studiile prin difracție de raze X arată că stratul superficial se îmbogățește în plumb ceea ce duce la formarea unui fosfat de plumb hidratat $Pb_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$. La scăderea concentrației soluției de azotat la 0,01 M reacțiile se simplifică astfel că pe lângă Ca-HAp, folosit pentru precipitare se formează și Pb-HAp dar proporția acestuia este redusă. Cea mai bună variantă pare să fie utilizarea unei soluții de concentrație 0,02 M, caz în care se formează o cantitate mare de Pb-HAp, care este compusul cu plumb cu solubilitatea cea mai mică.

sample to another. At a concentration of lead nitrate solution equal to 0,1 M the reaction of the surface layer of Ca-HAp is fast and lead ion penetrate into its lattice to form a solid solution. Then it is necessary a Pb^{2+} ion diffusion through the layer already formed and reacts with the core sample of Ca-HAp. The studies by X-ray diffraction, shows that the surface layer is enriched in lead which leads to the formation of hydrated phosphate lead. The lower the concentration of lead nitrate solutions in 0,01 M reactions are simplified so that beside the Ca-HAp used for precipitation, Pb-HAp are formed but its proportions is reduced. The best option seems to be using a solution with concentration of 0,02 M. In this case it forms a large amount of Pb-HAp, which is a lead compound with the lowest solubility.

REFERENCES

1. Z. Zhang, M. Li, W. Chen, S. Zhu, N. Liu and L. Zhu, Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite, *Environmental Pollution* 2010, **158**, 514.
2. H.Zejli, K.Temsamani and P. Sharrock, Lead electrocapture on hydroxyapatite coated electrodes, *Chemosphere* 2005, **60**, 1157.
3. A. Corami, S. Mignardi, and V. Ferrini, Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorbtion on hydroxyapatite, *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, **317**, 402.
4. H.Xu, L.Yang, P.Wang, Y. Liu and M.Peng, Removal Mechanism of Aqueous Lead by a Novel Eco-material: Carbonate Hydroxyapatite, *J.Mater.Sci.Technol.*,2007, **23** (3).
5. A. Iasukawa, T.Yokoyama, K. Kandori and T. Ishikawa, Reaction of calcium hydroxyapatite with Cd^{2+} and Pb^{2+} ions, *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2007, **299**, 203.
6. I. Smiciklas, A. Onjia, S. Raicevic, D. Janackovic and M. Mitric, Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials* 2008, **152**, 876.
7. A. Melinescu, Phd thesis – Apatitic ceramics with substitution additives, 2007.
8. M. Preda, A. Melinescu, I. Teoreanu, and M.Zaharescu, Hydroxiapatite synthesis in the microwave field, *Romanian Journal of Materials*, 2004, **34** (1), 3.
9. S.K.Lower, P.A.Morice, S.J. Traina and E.H. Carlson, Aqueous Pb sorbtion by hydroxyapatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation and growth studies, *American Mineralogist*, 1998, **83**, 147.

