

<i>Angelina Mitrović, Tatjana Đurkić, Danijela Prokić, Jelena Lukić, Dušan Milojkov, Danijela Smiljanić</i>	
<b>Mikroplastika u otpadnim vodama</b> .....	197
<i>Rada Petrović, Slavica Lazarević, Ivona Janković-Častvan, Željko Radovanović, Đorđe Janačković</i>	
<b>Uklanjanje šestovalentnog hroma iz otpadnih voda primenom nanočestica elementarnog gvožđa sintetisanih korišćenjem ekstrakta lišća hrasta</b> .....	202
<i>Mladen Popov, Marijana Kragulj Isakovski, Jelena Molnar Jazić, Aleksandra Tubić, Nikica Ivić, Marina Šćiban, Jasmina Agbaba</i>	
<b>Efekti O<sub>3</sub>/GAU procesa na zastupljenost različitih klasa jedinjenja u vodi</b> .....	208
<i>Jovana Blagojević, Goran Orašanin, Stojan Simić</i>	
<b>Tehnički aspekti korišćenja ozona u tretmanu vode za piće sa analizom primjenljivosti na vodovodni sistem „Tilava“</b> .....	213
<i>Tajana Simetić, Jelena Molnar Jazić, Irina Jevrosimov, Marijana Kragulj Isakovski, Aleksandra Tubić, Srđan Rončević, Jasmina Agbaba</i>	
<b>Ispitivanje uticaja UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unapredene oksidacije i adsorpcije na aktivnom uglju za uklanjanje 1,2,3-trihlorbenzena iz vode</b> .....	219
<i>Aleksandra Porjazoska Kujundziski, Dragica Chamovska</i>	
<b>Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Various Adsorbents</b> .....	225
<i>Slavica Lazarević, Ivona Janković-Častvan, Đorđe Janačković, Rada Petrović</i>	
<b>Simultana adsorpcija jona bakra i antibiotika ciprofloksacina iz vode na sepiolitu</b> .....	232
<i>Jelena Petrović, Marija Mihajlović, Marija Simić, Marija Koprivica, Jelena Dimitrijević, Jelena Milojković</i>	
<b>Modifikovana hidročad komine grožđa kao potencijalni adsorbens jona cinka i organskih boja</b> .....	238
<i>Ivanka Kaut, Jelena Stojić</i>	
<b>Uticaj zamene filterske ispune na odstranjivanje amonijaka iz vode</b> .....	245
<i>Aleksandra Ivanovska, Mirjana Kostić</i>	
<b>Alkali Modified Waste Jute Fabrics as Efficient Adsorbents for Various Cations and Anthraquinone dye</b> .....	250
<i>Iva Čurić, Davor Dolar</i>	
<b>Novel Hybrid System for the Treatment of Textile Wastewater</b> .....	256

## СИМУЛТАНА АДСОРПЦИЈА ЈОНА БАКРА И АНТИБИОТИКА ЦИПРОФЛОКСАЦИНА ИЗ ВОДЕ НА СЕПИОЛИТУ

### SIMULTANEOUS ADSORPTION OF COPPER IONS AND ANTIBIOTICS CIPROFLOXACIN FROM WATER AT SEPIOLITE

СЛАВИЦА ЛАЗАРЕВИЋ<sup>1</sup>, ИВОНА ЈАНКОВИЋ-ЧАСТВАН<sup>2</sup>,  
ЂОРЂЕ ЈАНАЋКОВИЋ<sup>3</sup>, РАДА ПЕТРОВИЋ<sup>4</sup>

**Резиме:** Широка употреба антибиотика, пораст хемијске и медицинске индустрије довели су до појаве отпадних вода које садрже комплексе јона тешких метала и антибиотика. Ранија истраживања су показала да глинени минерали имају велики адсорпциони капацитет за јоне тешких метала, па се у последње време испитује могућност пречишћавања вода у којима су истовремено присутни антибиотици и јони тешких метала. У овом раду испитивана је примена минерала сепиолита за симултано уклањање антибиотика ципрофлоксацина (CIP) и јона бакра из водених раствора. Утврђено је да при почетној рН вредности  $6,0 \pm 0,1$  присуство јона бакра од  $\sim 20 \text{ mg/dm}^3$  побољшава адсорпцију ципрофлоксацина на сепиолиту, док присуство ципрофлоксацина при адсорпцији бакра на сепиолиту, нема значајног утицаја на капацитет уклањања  $\text{Cu}^{2+}$ . Резултати одређивања адсорпционих изотерми указују на значајан капацитет адсорпције како за ципрофлоксацин, тако и за  $\text{Cu}^{2+}$  јоне, односно велику ефикасност сепиолита за истовремено уклањање антибиотика и јона бакра.

**Кључне речи:** сепиолит, адсорпција, ципрофлоксацин,  $\text{Cu}^{2+}$  јони

**Abstract:** The wide use of antibiotics, the increase in chemical industry and traffic, as well as the medical industry resulted in formation of wastewater, which contains complexes of heavy metals and antibiotics. Earlier researches have shown that clay minerals had a significant large adsorption capacity for heavy metal ions, and recently examinations are focused on investigation of the possibility of treatment of water with presence of antibiotics and heavy metal ions. In this paper, the possibility of application of natural mineral sepiolite for simultaneous removal of antibiotics of ciprofloxacin (CIP) and copper ions from aqueous

<sup>1</sup> Славица Лазаревић, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4, Београд

<sup>2</sup> Ивона Јанковић-Частван, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4, Београд

<sup>3</sup> Ђорђе Јанаћковић, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4, Београд

<sup>4</sup> Рада Петровић, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4, Београд

solutions. It was shown that at the initial pH of  $6,0 \pm 0,1$  presence of the copper ions ( $\sim 20 \text{ mg/dm}^3$ ) increased the adsorption capacity of ciprofloxacin onto sepiolite, while the presence of ciprofloxacin, had no significant influence on the removal capacity of  $\text{Cu}^{2+}$  ions. The results of adsorption isotherms indicated significant adsorption capacity for both, ciprofloxacin and  $\text{Cu}^{2+}$  ions, *ie.* it was shown that natural mineral sepiolite was very effective adsorbent for the simultaneous removal of ciprofloxacin and  $\text{Cu}^{2+}$  ions as a significant water pollutants.

**Key words:** sepiolite, adsorption, ciprofloxacin,  $\text{Cu}^{2+}$  ions

## 1. Увод

Ципрофлоксацин, (1-циклопропил-6-флуоро-4-оксо-7-пиперазин-1-илхинолон-3-карбоксилна киселина) трећа генерација флуорокинолона, је широко коришћен антибиотик како у хуманој тако и у ветеринарској медицини, захваљујући брзом бактерицидном деловању антибиотика на бројне микроорганизме [1]. Као и у случају других антибиотика, део ципрофлоксацина остаје неразграђен у телу људи или животиња и излучује се као активно једињење. Антибиотици се и директно испуштају у животну средину као отпадни материјал хемијско-фармацеутске индустрије јер се само делимично уклањају из отпадних вода у постројењима за пречишћавање. Јони тешких метала попут  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Pb}$  често се налазе у отпадним водама заједно са антибиотцима. Извори загађења животне средине бакром су топљење и рафинација руда бакра, индустрија гвожђа и челика, сагоревање угља у индустрији, галванизација, инсектициди, фунгициди, пољопривредна производње и др. Пошто конвенционални системи за пречишћавање воде често нису довољно ефикасни за уклањање антибиотика из отпадних вода, све чешће се користи адсорпција на тзв. low-cost адсорбентима (добитених из органског отпада или нуспродуката производње) [2] као и адсорпција на природним минералима [3].

У овом раду испитивана је могућност примене природног минерала сепиолита из лежишта Андрићи код Чачка, за уклањање антибиотика ципрофлоксацина, заједно са јонима бакра из водених раствора при почетној рН вредности  $6,0 \pm 0,1$ . Сепиолит је влакнасти глинени минерал велике специфичне површине, који по хемијском саставу представља хидратисани магнезијум-силикат формуле  $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где је  $n = 6-8$ . Претходна истраживања су показала да сепиолит има велики капацитет адсорпције  $\text{Cu}^{2+}$  јона, услед специфичне структуре која се одликује великом порозношћу, великом специфичном површином и негативним наелектрисањем површине [4, 5].

## 2. Експериментална процедура

Као полазна сировина у експерименталном раду коришћен је сепиолит из лежишта Андрићи код Чачка, фракција честица  $< 250 \text{ }\mu\text{m}$ .

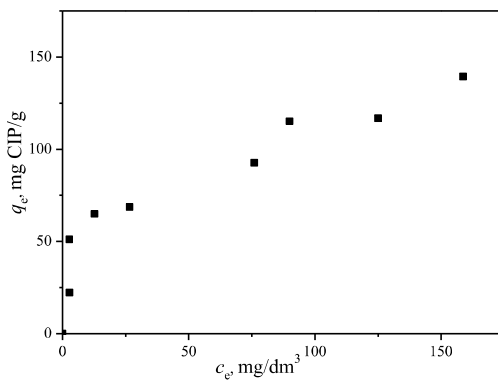
Сва испитивања адсорпције изведена су у равнотежавањем  $20 \text{ ml}$  раствора адсорбата са  $0,02 \text{ g}$  адсорбента у термостату са шејкером при температури од

25<sup>o</sup>C током 24 h. Почетне рН вредности су подешене на вредност 6,0±0,1, додавањем раствора HCl, односно KOH, концентрације 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Након уравнотежавања, суспензије су центрифугиране. Концентрација ципрофлоксацина у полазним и растворима након адсорпције одређена је применом UV-Vis спектофотометријом на дужини од 271 nm (Shimadzu UV1800), док је концентрација јона бабра одређена применом атомске апсорпционе спектрометрије ААС (Perkin Elmer Pin Aacle 900T).

Адсорпциони капацитет ( $q_e$ ) сепиолита за чист CIP, одређена је при почетној рН 6,0±0,1. У циљу испитивања истовременог уклањања ципрофликсацина и јона бабра при применом сепиолита као адсорбента, припремљене су две серије раствора. У првој серији припремљени су раствори са истој почетној концентрацији јона бабра од ~20 mg/dm<sup>3</sup>, док је мењана почетна концентрација ципрофлоксацина у опсегу од 25 до 300 mg/dm<sup>3</sup> (добијена растварањем ципрофлоксацин хидрохлорид монохидрата). У другој серији раствора мењана је почетна концентрација јона бабра у опсегу од 10 до 200 mg/dm<sup>3</sup>, (растварањем Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> у дејонизованој води) при истој почетној концентрацији ципрофлоксацина од ~100 mg/dm<sup>3</sup>. На основу мерења концентрације пре и после адсорпције одређена је адсорпциона изотерма за адсорпцију ципрофлоксацина на сепиолиту у присуству јона бабра, односно адсорпциона изотерма за адсорпцију јона бабра у присуству ципрофлоксацина.

### 3. Резултати и дискусија

На основу адсорпционе изотерма за адсорпције ципрофлоксацина из једнокомпонентног раствора на сепиолиту (слика 1) уочавамо да је значајна количина ципрофлоксацина (~140 mg CIP/g) адсорбована на сепиолиту, односно да сепиолит представља ефикасан адсорбент за уклањање антибиотика из воде.

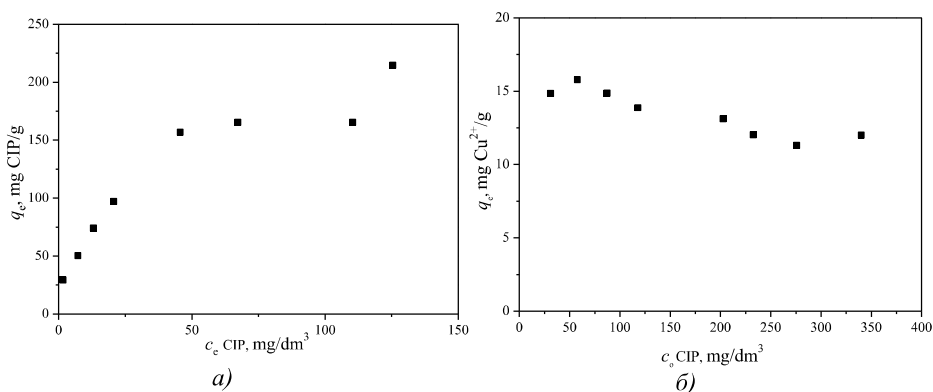


Слика 1. Адсорпциона изотерма за адсорпције CIP-а на сепиолиту

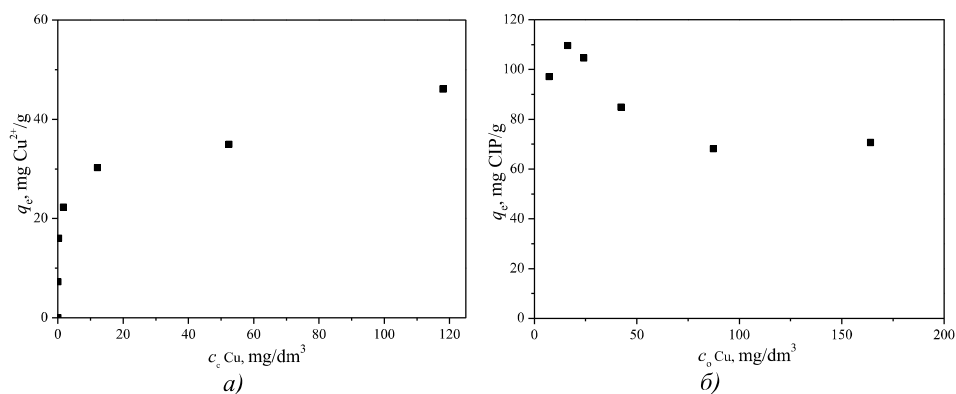
Сва испитивања адсорпције урађена су при почетној рН вредности 6, при којој се CIP доминатно јавља као неутралан молекул или као цвистер јон, врста у којој су јонизована карбоксилна група (-COO<sup>-</sup>) и протонувана аминоксидна група

( $\text{NH}_2^+$ ). Адсорпција СР-а на сепиолиту при  $\text{pH}=6$ , може се објаснити електро-статичким интеракцијама између наелектрисаних центара на површини сепиолита и наелектрисаних центара СР-а ( $-\text{COO}^-$  и  $\text{NH}_2^+$ ).

У циљу утврђивања максималног адсорпционог капацитета у случају симултане адсорпције одређена је адсорпциона изотерма за СР при константној концентрацији  $\text{Cu}^{2+}$  јона, као и адсорпциона изотерма за  $\text{Cu}^{2+}$  при константној концентрацији СР-а, при почетној  $\text{pH}=6$  (слике 2 и 3).



Слика 2. а) Адсорпциона изотерма за адсорпцију СР-а на сепиолиту, при константној почетној концентрацији  $\text{Cu}^{2+}$  јона; б) зависност количине адсорбованог бакра на сепиолиту од почетне концентрације СР-а.



Слика 3. а) Адсорпциона изотерма за адсорпцију  $\text{Cu}^{2+}$  јона на сепиолиту, при константној концентрацији СР-а; б) зависност количине сорбованог СР-а од почетне концентрације бакра

Поређењем адсорпционих капацитета (слике 1 и 2а) уочавамо да је адсорпциони капацитет за СР на сепиолиту у присуству јона бакра већи ( $\sim 200$  mg/g) у односу на адсорпцију из једнокомпонентног раствора СР-а ( $\sim 140$  mg/g). Присуство  $\text{Cu}^{2+}$  у малој количини побољшава адсорпцију ципрофлоксацина

захваљујући преомшћујућем ефекту, позитивни  $\text{Cu}^{2+}$  јони стварају мост између  $\text{OH}^-$  група са површине сепиолита и карбоксилне групе ( $-\text{COO}^-$ ) СР-а [6]. На основу зависности приказане на слици 2б уочавамо да количина адсорбованог бакра незнатно опада са порастом почетне концентрације, односно количине адсорбованог СР-а.

У случају симултане адсорпције бакра и СР-а при константној почетној количини ципрофлоксацина уочавамо да количина адсорбованог СР-а у почетку расте, а затим значајно опада са порастом почетне концентрације односно количине адсорбованог бакра (слика 3б), што је у складу са закључком да мала количина бакра од око  $20 \text{ mg/dm}^3$  побољшава адсорпцију СР-а. Присуство високе концентрације  $\text{Cu}^{2+}$  јона у раствору доводи до супротног ефекта, до смањене адсорпције СР-а, зато што се  $\text{Cu}^{2+}$  јони такмиче са ципрофлоксацином за иста места адсорпције, односно вишак  $\text{Cu}^{2+}$  унапред заузима места за адсорпцију СР-а.

Додатак СР-а није утицао на адсорпцију бакра на сепиолиту, капацитет адсорпције  $\text{Cu}^{2+}$  јона у присуству  $100 \text{ mg/dm}^3$  СР-а сличан је капацитету адсорпције у чистом раствору јона бакра[5]. При максималном адсорпционом капацитету за бакар ( $\sim 45 \text{ mg/g}$ ) адсорбована је значајна количина СР-а ( $\sim 70 \text{ mg/g}$  sepiolita), што потврђује ефикасност симултане адсорпције.

У циљу бољег описивања процеса адсорпције СР-а и  $\text{Cu}^{2+}$  јона на сепиолиту, испитано је слагање експерименталних резултата са два модела адсорпционих изотерми, Langmuir-овим и Freundlich-овим (табела 1).

Табела 1. Параметри адсорпције и коефицијенти корелације ( $R^2$ ) за симултану адсорпцију ципрофлоксацина и  $\text{Cu}^{2+}$  јона за Langmuir-ов и Freundlich-ов модел адсорпционе изотерме на  $25^\circ\text{C}$  ( $q_m$  – максимални адсорпциони капацитет,  $K_L$  – Langmuir-ова равнотежна константа,  $K_f$  и  $1/n$  – константе Freundlich-овог модела, које се односе на адсорпциони капацитет и интензитет адсорпције)

Модел	Параметар	СР	адсорпција СР-а, $\text{Cu}^{2+}$ cons.	адсорпција $\text{Cu}^{2+}$ , СР cons.
Langmuir-ов $q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}$	$K_L$ ( $\text{dm}^3/\text{mmol}$ )	0,054	0,044	0,269
	$q_m$ ( $\text{mmol/g}$ )	140,9	227,3	45,4
	$R^2$	0,959	0,955	0,982
Freundlich-ов $q_e = K_f c_e^{1/n}$	$K_f$ ( $\text{mmol}^{1-n} \text{dm}^{3n} / \text{g}$ )	24,6	23,15	20,17
	$1/n$	0,330	0,456	0,159
	$R^2$	0,841	0,976	0,959

На основу вредности коефицијената корелације, као и вредности  $q_m$  – максималних адсорпционих капацитета блиских вредностима које се уочавају на сликама 1, 2 и 3, може се закључити да су адсорпција ципрофлоксацина, као и истовремена адсорпција СР-а и  $\text{Cu}^{2+}$  јона на сепиолиту у доброј корелацији са Langmuir-овом изотермом, што потврђује претпоставку да долази до

успостављања хемијске везе између  $\text{Cu}^{2+}$  јона,  $\text{OH}^-$  група са површине сепиолита и карбоксилне групе ( $-\text{COO}^-$ ) СР-а.

#### 4. Закључак

Сепиолит представља ефикасан адсорбенат за уклањање антибиотика циклофлосацина из водених раствора, из једнокомпонентног раствора ( $\sim 140 \text{ mg/g}$ ) као и у присуству јона тешког метала. Присуство мале количине бакра од  $\sim 20 \text{ mg/dm}^3$  побољшава адсорпцију ципрофлосацина на сепиолиту, услед премошћујућег ефекта, позитивни  $\text{Cu}^{2+}$  јони стварају мост између  $\text{OH}^-$  група са површине сепиолита и карбоксилне групе ( $-\text{COO}^-$ ) СР-а. Присуство велике количине бакра у раствору доводи до супротног ефекта, до смањене адсорпције СР-а, вишак  $\text{Cu}^{2+}$  унапред заузима места за адсорпцију СР-а. Додатак ципрофлосацина у количини од  $100 \text{ mg/dm}^3$  није довео до значајне промене капацитета адсорпције бакра на сепиолиту.

Резултати испитивања показују значајан капацитет адсорпције и јона бакра као и ципрофлосацина када су истовремено присутни у раствору, односно да употреба сепиолита, као јефтиног и у природи доступног минерала има велики потенцијал у третману отпадних вода.

#### 5. Литература

- [1] Ferech M, Coenen S, Malhotra-Kumar S, Dvorakova K, Hendrickx E, Suetens C, Goossens H, European Surveillance of Antimicrobial Consumption (ESAC): outpatient quinolone use in Europe, *J. Antimicrob. Chemother.*, 58, 423–427, 2006.
- [2] Ashiq A, Adassooriyaa N, Sarkar B, Rajapakshaa A U, Okd Y S, Vithanagea M, Municipal solid waste biochar-bentonite composite for the removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous media, *J. Environ. Manage.* 236, 428–435, 2019.
- [3] Roca Jalil M E, Baschini M, Sapag K, Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, 114, 69–76, 2015.
- [4] Lazarević S, Janković-Častvan I, Jovanović D, Milonjić S, Janačković Đ, Petrović R, Adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Appl. Clay Sci.*, 37, 47–57, 2007.
- [5] Lazarević S, Janković-Častvan I, Radovanović Ž, Potkonjak B, Janačković Đ, Petrović R, Sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions from aqueous solutions onto sepiolite: an equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *J. Serb. Chem. Soc.*, 76, 101–112, 2011.
- [6] Gu X, Tan Y, Tong F, Gu C, Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic ciprofloxacin and  $\text{Cu(II)}$  and onto goethite surfaces, *Chem. Eng. J.*, 269, 113–120, 2015.