

SADRŽAJ

<i>Malcom Watson, Aleksandra Tubić, Jasmina Nikić, Marijana Kragulj Isakovski, Srđan Rončević, Jasmina Agbaba, Božo Dalmacija</i>	
Ispitivanje uklanjanja arsena iz vode primenom adsorbenata na bazi cerijuma	15
<i>Ivona Janković-Častvan, Slavica Lazarević, Rada Petrović, Đorđe Janačković</i>	
Uklanjanje katjonske boje iz vode adsorbicijom na sepiolitu	21
<i>Slavica Lazarević, Ivona Janković-Častvan, Rada Petrović, Đorđe Janačković</i>	
Simultana adsorpcija jona kadmijuma i katjonske boje iz vode na sepiolitu.....	27
<i>Miloš Rajković, Mirjana Stojanović, Ivana Mladenović</i>	
Analiza kvaliteta vode za piće kojom se snabdevaju naselja Vidikovac i Julino Brdo (Beograd) sa aspekta sadržaja teških metala.....	33
<i>Milica Milovanović, Vladimir Lukić, Dušan Đurić, Dušan Dobričić</i>	
Mogućnosti proširenja mreže hemijskog monitoringa podzemnih voda Republike Srbije	42
<i>Radojica Graovac, Dragomir Marković, Miloš Radojković</i>	
Planiranje opreme video nadzora za tehničku zaštitu izvorišta vode i fabriku vode	50
<i>Radojica Graovac, Milica Vlajić, Đorđe Milanović, Aleksandra Kuč</i>	
Modernizacija sistema za upravljanje (SCADA sistem) vodnim izvorištem i fabrikom vode	57
<i>Stanko Stankov</i>	
Upravljanje i nadzor vodovodnog sistema	63
<i>Milan Đorđević</i>	
Bezbednost informacionog sistema vodovoda kao IKT sistema od posebnog značaja.....	73
<i>Larisa Jovanovići, Milan Radosavljević</i>	
Integrativni menadžment vodnih resursa u skladu s evropskom pravnom regulativom	80
<i>Nemanja Sibinović, Slaviša Trajković, Dragan Milićević, Milan Gocić</i>	
Navodnjavanje u uslovima nedostatka vode, studija slučaja: Selo Hum kod Niša	88

SIMULTANA ADSORPCIJA JONA KADMIJUMA I KATJONSKE BOJE IZ VODE NA SEPIOLITU

SIMULTANEOUS ADSORPTION OF Cd^{2+} IONS AND CATIONIC DYE FROM WATER BY ADSORPTION ON SEPIOLITE

SLAVICA LAZAREVIĆ¹, IVONA JANKOVIĆ-ČASTVAN²,
RADA PETROVIĆ³, ĐORĐE JANAČKOVIĆ⁴

Rezime: Otpadne vode tekstilne industrije, pored boja, sadrže često i jone metala kao posledicu obrade i oplemenjivanja tekstilnih materijala, što utiče na zagađenje prirodnih voda. Pokazano je da je adsorpcija na prirodnim mineralima efikasan i ekonomičan postupak za uklanjanje mnogih boja, kao i za uklanjanje katjona teških metala, a u poslednje vreme se ispituje mogućnost simultanog uklanjanja boja i katjona metala na različitim glinenim mineralima.

U ovom radu je ispitivano simultano uklanjanje katjonske boje Basic Yellow 28 i Cd^{2+} jona na prirodnom glinenom mineralu sepiolitu. Utvrđeno je da povećanje pH vrednosti ne utiče na količinu adsorbovane boje, dok u slučaju Cd^{2+} jona adsorpcioni kapacitet raste sa porastom pH. Pokazano je da povećanje koncentracije boje ne dovodi do smanjenja količine adsorbovanih Cd^{2+} jona, kao i da povećanje koncentracije Cd^{2+} jona ne uzrokuje smanjenje količine adsorbovane boje.

Ključne reči: sepiolit, adsorpcija, Cd^{2+} joni, katjonska boja

Abstract: Wastewaters of textile industry contain dyes and metal ions as a result of processing and finishing of textile materials which affects the pollution of natural waters. The adsorption on natural minerals is effective and economic method for the removal of both dyes and metal ions. Recently, the possibility of simultaneous removal of dyes and metal cations onto clay minerals has been investigated.

In this study, simultaneous adsorption of dye Basic Yellow 28 and Cd^{2+} ions on natural sepiolite was investigated. It was shown that increase of pH value had no influence on the adsorption capacity for dye, while the adsorption capacity for Cd^{2+} ions increased with pH

¹ Slavica Lazarević, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

² Ivona Janković-Častvan, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

³ Rada Petrović, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

⁴ Đorđe Janačković, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

increasing. The increase of dye concentration did not decrease the quantity of adsorbed Cd^{2+} ions and the increase of Cd^{2+} ions concentration did not decrease the quantity of adsorbed dye.

Key words: sepiolite, adsorption, cadmium ions, cationic dye

1. Uvod

Zagađenje vodenih resursa je u najvećoj meri uzrokovano izlivanjem otpadnih industrijskih voda u površinske tokove. Otpadne vode tekstilne industrije, pored boja, sadrže često i jone metala kao posledicu obrade i oplemenjivanja tekstilnih materijala. Zbog toksičnosti većine boja i jona metala, ove otpadne vode predstavljaju značajan izvor zagađenja prirodnih voda. Da bi se na ekonomičan način otpadne vode prečistile, neophodno je primeniti postupak koji na efikasan način uklanja istovremeno i boju i jone metala. Pokazano je da je adsorpcija na prirodnim mineralima efikasan i ekonomičan postupak za uklanjanje mnogih boja, kao i za uklanjanje katjona teških metala, a u poslednje vreme se ispituje mogućnost simultanog uklanjanja boja i katjona metala na različitim glinenim mineralima. [1-3].

U ovom radu je ispitano simultano uklanjanje katjonske boje Basic Yellow 28 i Cd^{2+} jona na prirodnom mineralu sepiolitu, vlaknastom glinenom mineralu velike specifične površine, koji po hemijskom sastavu predstavlja hidratizirani magnezijum-silikat formule $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gde je $n = 6-8$. Prethodna istraživanja su pokazala da sepiolit ima veliki kapacitet i za Cd^{2+} jone i za katjonsku boju, zahvaljujući specifičnoj strukturi koja se odlikuje velikom poroznošću, velikom specifičnom površinom i negativnim naelektrisanjem površine [4-7]. Ispitan je uticaj pH vrednosti na adsorpciju pri određenim koncentracijama boje i Cd^{2+} jona i određene su adsorpcione izoterme za boju pri konstantnoj početnoj koncentraciji Cd^{2+} jona i za Cd^{2+} jone pri konstantnoj početnoj koncentraciji boje.

2. Eksperimentalna procedura

U eksperimentalnom radu korišćen je prirodni sepiolit iz ležišta Andrići kod Čačka i to frakcija čestica $< 250 \mu\text{m}$.

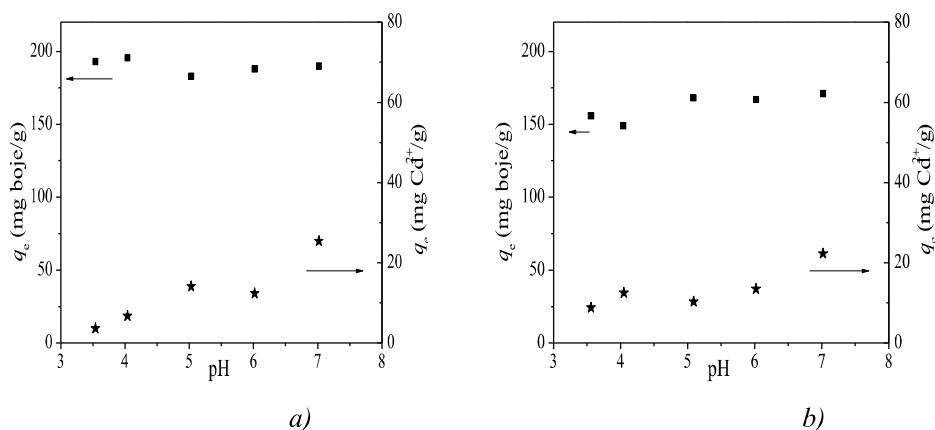
Sva ispitivanja adsorpcije izvedena su pri šaržnim uslovima, uravnotežavanjem 20 cm^3 rastvora boje Basic Yellow 28 i Cd^{2+} jona sa $0,02 \text{ g}$ sepiolita u termostatu sa šejkerom, u cilju održavanja konstantne temperature, u toku 24 h. Nakon uravnotežavanja, suspenzije su centrifugirane. Koncentracija boje u rastvorima posle adsorpcije (ravnotežne koncentracije, c_e), kao i u početnim rastvorima (c_0), određena je spektrofotometrom Shimadzu UV-160A, na talasnoj dužini od 437 nm . Koncentracije jona kadmijuma pre i posle adsorpcije određene su primenom atomske adsorpcione spektroskopije (AAS) (Perkin Elmer 730).

Adsorpcioni kapacitet (q_e) sepiolita za Basic Yellow 28 i Cd^{2+} jone određen je u funkciji početne pH vrednosti, na temperaturi od 25°C i pri vremenu uravnotežavanja od 24 h. U jednoj seriji eksperimenta korišćen je rastvor koncentracije 275 mg/dm^3 boje i 90 mg/dm^3 Cd^{2+} jona, dok je u drugoj seriji korišćen rastvor koncentracije boje od 200 mg/dm^3 i 110 mg/dm^3 Cd^{2+} jona.

Adsorpciona izoterma za adsorpciju boje određena je na temperaturi od 25°C korišćenjem rastvora boje koncentracija 150 - 600 mg/dm³, pri početnoj pH vrednosti rastvora od 4,0 ± 0,1 i pri konstantnoj koncentraciji jona kadmijuma ~ 90 mg/dm³. Adsorpciona izoterma za adsorpciju Cd²⁺ jona određena je korišćenjem rastvora Cd²⁺ jona koncentracija 5–40 mg/dm³, na temperaturi od 25°C, pri početnoj pH vrednosti rastvora od 4,0 ± 0,1 i pri konstantnoj koncentraciji boje od ~ 250 mg/dm³. Posle centrifugiranja u cilju razdvajanja adsorbenta od rastvora, određena je ravnotežna koncentracija boje i jona kadmijuma.

3. Rezultati i diskusija

Rezultati ispitivanja uticaja pH vrednosti na adsorpcioni kapacitet sepiolita za Basic Yellow 28 i Cd²⁺ jone u slučaju simultane adsorpcije iz rastvora u kome je koncentracija boje bila 275 mg/dm³, a koncentracija Cd²⁺ jona 90 mg/dm³, kao i iz rastvora manje koncentracije boje (200 mg/dm³), a veće koncentracije Cd²⁺ jona (110 mg/dm³), dati su na slici 1.

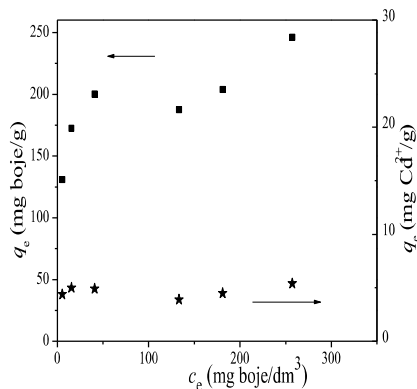


Slika 1. Uticaj pH vrednosti na adsorpcioni kapacitet sepiolita za boju Basic Yellow 28 i Cd²⁺ jone, na temperaturi 25°C: a) koncentracija boje 275 mg/dm³, koncentracija Cd²⁺ jona 90 mg/dm³; b) koncentracija boje 200 mg/dm³, koncentracija Cd²⁺ jona 110 mg/dm³

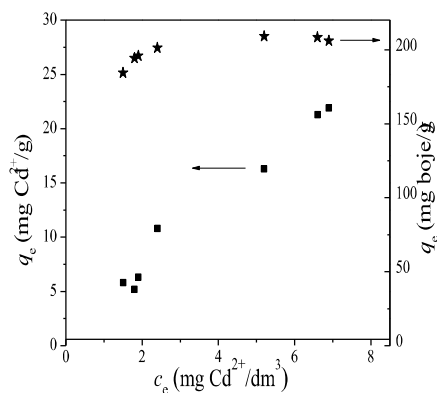
Na osnovu prikazanih zavisnosti, ne uočava se bitna promena adsorpcionog kapaciteta za boju sa promenom početne pH vrednosti u opsegu 3-7, dok se adsorpcija Cd²⁺ jona povećava sa porastom pH. Sa povišenjem pH vrednosti, povećava se negativno površinsko naelektrisanje, što pozitivno utiče na adsorpciju katjona. Međutim, u slučaju adsorpcije katjona boje, očigledno je dominantniji uticaj veličine molekula, a mala promena naelektrisanja usled povišenja pH vrednosti od 3 do 7 ne dovodi do primetne promene adsorpcionog kapaciteta, kao u slučaju adsorpcije katjona metala.

Adsorpcioni kapacitet za Cd²⁺ jone je približno isti za obe početne koncentracije rastvora (slika 1a i b), dok je adsorpcioni kapacitet za boju veći u slučaju

veće početne koncentracije rastvora. Da bi se utvrdio maksimalni adsorpcioni kapacitet u slučaju simultane adsorpcije i uticaj prisustva Cd^{2+} jona na adsorpciju boje, kao i uticaj prisustva boje na adsorpciju Cd^{2+} jona, određena je adsorpciona izoterma za boju pri konstantnoj koncentraciji Cd^{2+} jona, kao i adsorpciona izoterma za Cd^{2+} pri konstantnoj koncentraciji boje, pri početnoj pH=4. Dobijeni rezultati su prikazani na slikama 2 i 3.



Slika 2. Adsorpciona izoterma za boju, q_e (mg boje/g) – c_e (mg boje/dm^3), i količina adsorbovanih Cd^{2+} jona ($\text{mg Cd}^{2+}/\text{g}$); početna koncentracija Cd^{2+} jona $\sim 90 \text{ mg/dm}^3$



Slika 3. Adsorpciona izoterma za Cd^{2+} jone, q_e ($\text{mg Cd}^{2+}/\text{g}$) – c_e ($\text{mg Cd}^{2+}/\text{dm}^3$), i količina adsorbovane boje (mg boje/g); početna koncentracija boje $\sim 250 \text{ mg/dm}^3$

Na osnovu slike 2, uočava se da se sa povećanjem količine adsorbovane boje ne smanjuje količina Cd^{2+} jona adsorbovanih iz istih rastvora, što ukazuje da koncentracija boje nema uticaja na adsorpciju kadmijuma, odnosno da se boja i Cd^{2+} joni ne adsorbuju na ista mesta na površini sepiolita. Do istog zaključka se dolazi i na osnovu slike 3: sa povećanjem količine adsorbovanih Cd^{2+} jona, koncentracija boje koja se adsorbuje iz istog rastvora se ne smanjuje.

U cilju boljeg opisivanja procesa adsorpcije boje i Cd^{2+} jona na sepiolitu, ispitano je slaganje eksperimentalnih rezultata sa dva modela adsorpcionih izoterma, Langmuir-ovim i Freundlich-ovim. Dobijeni parametri adsorpcije i koeficijenti korelacije dati su u tabeli 1.

Na osnovu koeficijenata korelacije, zaključeno je da se proces adsorpcije i boje i Cd^{2+} jona bolje opisuje Langmuir-ovim nego Freundlich-ovim modelom, mada je razlika između korelacionih koeficijenata mala. Langmuir-ov model pretpostavlja monoslojnu adsorpciju i uspostavljanje jakih veza sa površinom adsorbenta, pri čemu su sva mesta energetski identična, dok Freundlich-ov model opisuje višeslojnu adsorpciju na heterogenoj površini, pri čemu mesta nisu energetski identična [8]. Imajući u vidu pretpostavke modela i dobijene rezultate, može se pretpostaviti da se adsorpcija i boje i Cd^{2+} jona odigrava formiranjem jakih veza sa

specifičnim mestima na površini sepiolita za boju, odnosno Cd^{2+} jone, pri čemu ta mesta ne moraju biti ergetski identična za dati adsorbat.

Tabela 1. Parametri adsorpcije i koeficijenti korelacije (R^2) za simultanu adsorpciju boje i Cd^{2+} jona za Langmuir-ov i Freundlich-ov model adsorpcione izoterme na 25 °C (q_m – maksimalni adsorpcioni kapacitet, K_L - Langmuir-ova ravnotežna konstanta, K_f i $1/n$ - konstante Freundlich-ovog modela, koje se odnose na adsorpcioni kapacitet i intenzitet adsorpcije)

Model	Parametri adsorpcije	Adsorpcija boje	Adsorpcija Cd^{2+} jona
Langmuir-ov model $q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}$	K_L (dm ³ /mg)	0,314	0,07
	q_m (mg/g)	247,2	24,6
	R^2	0,925	0,965
Freundlich-ov model $q_e = K_f \cdot c_e^{1/n}$	K_f (mg ¹⁻ⁿ dm ³ⁿ /g)	122,1	4,72
	$1/n$	0,10	0,80
	R^2	0,900	0,950

Maksimalni adsorpcioni kapaciteti sepiolita za boju, odnosno Cd^{2+} jone u slučaju simultane adsorpcije su približno jednaki odgovarajućim kapacitetima u slučaju adsorpcije iz jednokomponentnih rastvora [5], što dodatno govori u prilog pretpostavci da se adsorpcija boje i Cd^{2+} jona odigrava na različitim mestima na površini sepiolita.

4. Zaključak

Ispitivanjem istovremene adsorpcije katjonske boje Basic Yellow 28 i Cd^{2+} jona iz dvokomponentnih vodenih rastvora na prirodnom sepiolitu utvrđeno je da promena pH vrednosti u ispitanom opsegu pH od 3 do 7 nije bitno uticala na količinu adsorbovane boje, dok se adsorpcioni kapacitet za Cd^{2+} jone povećava sa povišenjem pH vrednosti. Povećanje koncentracije boje ne dovodi do smanjenja količine adsorbovanih Cd^{2+} jona, isto kao što povećanje koncentracije Cd^{2+} jona ne smanjuje količinu adsorbovane boje, što ukazuje da se boja i Cd^{2+} joni adsorbuju na različitim mestima na površini sepiolita.

Poređenjem eksperimentalnih rezultata sa modelima adsorpcionih izoterma, utvrđeno je da se proces adsorpcije i boje i Cd^{2+} jona bolje opisuje Langmuir-ovim nego Freundlich-ovim modelom, što ukazuje da se adsorpcija i boje i Cd^{2+} jona odigrava formiranjem jakih veza sa specifičnim mestima na površini sepiolita za boju, odnosno Cd^{2+} jone. Vrednosti adsorpcionih kapaciteta prirodnog sepiolita za simultanu adsorpciju boje i jona kadmijuma pokazuju da se ovaj prirodni mineral može upotrebiti kao efikasan adsorbent za prečišćavanje voda zagađenih katjonskim bojama i katjonima teških metala.

5. Literatura

- [1] Yogesh Kumar K, Muralidhara H.B, Arthoba Nayaka Y, Balasubramanyam J, Hanumanthappa H, Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution, *Powder Technol.* 246, 125–136, 2013.
- [2] Jović-Jovičić N, Milutinović-Nikolić A, Banković P, Mojović Z, Žunić M, Gržetić I, Jovanović D, Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions, *Appl. Clay Sci.* 47, 452–456, 2010.
- [3] Jović-Jovičić N. P, Milutinović-Nikolić A. D, Žunić M. J, Mojović Z. D, Banković P. T, Gržetić I. A, Jovanović D. M, Synergic adsorption of Pb^{2+} and reactive dye — RB5 on two series of organomodified bentonites, *J. Contam.Hydrol.* 150, 1–11, 2013.
- [4] Dojčinović M. M, Simić D. S, Martić M. R, Sepiolit-domaća mineralna sirovina za mala i srednja preduzeća i zaštitu životne sredine, *Hem.ind.* 56(1), 30–34, 2002.
- [5] Milošević K, Uklanjanje katjonske boje iz vode adsorpcijom na prirodnom i modifikovanom sepiolitu, master rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2013.
- [6] Lazarević S, Janković-Častvan I, Jovanović D, Milonjić S, Janačković Đ, Petrović R, Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Appl. Clay Sci.*, 37, 47-57, 2007.
- [7] Lazarević S, Janković-Častvan I, Radovanović Ž, Potkonjak B, Janačković Đ, Petrović R, Sorption of Cu^{2+} and Co^{2+} ions from aqueous solutions onto sepiolite: an equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *J. Serb. Chem. Soc.* 76, 101-112, 2011.
- [8] Habish A. J, Lazarević S, Janković-Častvan I, Jokić B, Kovač J, Rogan J, Janačković Đ, Petrović R, Nanoscale zerovalent iron (nZVI) supported by natural and acid-activated sepiolites: the effect of the nZVI/support ratio on the composite properties and Cd^{2+} adsorption, *Environ. Sci. Pollut. R.*, 24(1), 628-643, 2017.