

## Primena alumosilikatnih polimera na bazi metakaolina u adsorpciji jona kadmijuma iz otpadnih voda

NATAŠA N. MLADENOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

MARIJA M. IVANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča,

Laboratorija za materijale, Beograd

LJILJANA M. KLJAJEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča,

Laboratorija za materijale, Beograd

SNEŽANA S. NENADOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča,

Laboratorija za materijale, Beograd

JELENA J. GULICOVSKI, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča,

Laboratorija za materijale, Beograd

VERA P. PAVLOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Mašinski fakultet, Beograd

KATARINA V. TRIVUNA, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

*Originalni naučni rad*

*UDC: 628.316:678.86*

*DOI: 10.5937/tehnika1806749M*

*Za uklanjanje jona kadmijuma iz otpadnih voda korišćeni su alumosilikatni polimeri (geopolimeri) na bazi metakaolina kao prekursora i alkalni aktivator različitih koncentracija (2M, 4M, 6M i 8M NaOH/Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Eksperimenti su vršeni u šaržnom procesu na sobnoj temperaturi (23±1 °C) pri različitim radnim parametrima: vreme adsorpcije, pH vrednost rastvora, početna koncentracija metala i masa adsorbenata. Utvrđeno je da je optimalna pH vrednost za sve adsorbente iznad 6,0. Efikasnost adsorpcije raste sa porastom pH vrednosti rastvora. Sa povećanjem početne koncentracije kadmijuma raste adsorpcioni kapacitet i dostiže vrednost preko 200,0 mg/g. Eksperimentalni rezultati su pokazali dobro slaganje sa Freundlich-ovom adsorpcionom izotermom i modelom pseudo-drugog reda. Karakterizacija geopolimera urađena je pomoću rendgenske difrakcije (XRD), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR).*

**Ključne reči:** metakaolin, neorganski polimeri, geopolimer, kadmijum, adsorpcija

### 1. UVOD

Kadmijum spada u veoma toksične metale čak i pri veoma niskim koncentracijama [1]. Klasifikovan je kao kancerogena supstanca od strane Međunarodne agencije za istraživanje raka (International Agency for

Research on Cancer, IARC) i spada u I grupu karcinogena. Kadmijum ispoljava toksične efekte na bubrege, jetru, pluća, kardio-vaskularni sistem, imunološki sistem i reproduktivni sistem. Unos kadmijuma u organizam moguć je putem vode, vazduha i hrane i inhalacijom dima cigarete. Glavni put kadmijuma u čovekovom organizmu je vezivanje za metalotionein, protein koji učestvuje u homeostazi nekih metala [2]. Ne rastvara se u vodi, a u jako baznim sredinama dolazi do taloženja CdCO<sub>3</sub> i Cd(OH)<sub>2</sub>.

Postoji nekoliko metoda za njegovo uklanjanje kao što su hemijsko taloženje, jonska izmena, membranska

---

Adresa autora: Nataša Mladenović, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karneگیjeva 4

e-mail: natasa3009@yahoo.com

Rad primljen: 12.10.2018.

Rad prihvaćen: 03.12.2018.

filtracija, adsorpcija itd. Adsorpcija je u današnje vreme postala jedna od najčešće korišćenih metoda za uklanjanje toksičnih zagađivača iz vode, a pri tome je i veoma efikasna, ekonomična, i jednostavna metoda. Primenljiva je i pri niskim koncentracijama, a može biti primenjena i u kontinualnom i u šaržnom procesu, a, takođe postoji mogućnost regeneracije adsorbenta [3]. Adsorpcija Cd je ispitivana na različitim adsorbentima: aktivni ugljenik, aktivirana glina, komercijalni karbon na bazi kokosa koji je aktiviran na 900°C, [4, 5], kao i na biomasi u vidu poljoprivrednog otpada [6], inertnom organskom materijalu dobijenom mlevenjem osušenih biljaka [7], na modifikovanom ligninu iz bukovog i topolinog drveta [8]. Osim ovih sorbenata korišćeni su i prirodni minerali, mangan oksid [9], modifikovane nano čestice gvožđa [10], nano nula valentno gvožđe [11]. Takođe, postoje istraživanja vezana za ispitivanje sposobnosti nano kompozita polipirrol/titanijum dioksid za adsorpciju kadmijumovih jona iz vodenih rastvora [12].

Nova klasa alumosilikatnih materijala, neorganskih polimera – geopolimera predstavlja materijale sa visokom adsorpcionom efikasnošću za uklanjanje teških metala [13-15]. Geopolimeri na bazi metakaolina mogu adsorbovati različite teške metale, kao što su:  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $Cr^{3+}$  [1, 3, 14]. Što se kadmijuma tiče korišćeni su osim geopolimera na bazi metakaolina i geopolimeri na bazi zeolita [1], kaolin/zeolita [16], geopolimeri dobijeni iz letećeg pepela otpadnog uglja [17], modifikovani geopolimer sa magnetitom [18] itd. Za dobijanje geopolimera na bazi letećeg pepela i metakaolina manji su troškovi poredeći ih sa aktivnim ugljenikom, a istovremeno su i veoma efikasni adsorbenti za teške metale kao što su Pb (II), Cd (II), Cu (II) i Zn (II).

Davidovits je 1979. [19] skovao naziv geopolimeri kako bi predstavio neorganske polimere sačinjene od tetraedarskih veza  $SiO_4$  i  $AlO_4$ . Ovi neorganski polimeri nastaju reakcijom polikondenzacije između alkalnog rastvora i alumosilikatnog izvora kao što je metakaolin, leteći pepeo itd, na temperaturi ispod 100°C. Geopolimerizacija kao egzoterman proces [14, 20] rezultira formiranjem trodimenzionalne porozne mreže koja predstavlja jednu od glavnih strukturnih karakteristika geopolimera. Za njihovu sintezu koriste se alumosilikati koji se alkalno aktiviraju najčešće jakim bazama kao što su NaOH ili KOH u kombinaciji sa Navodenim staklom ( $Na_2SiO_3$ ) ili K-vodenim staklom ( $K_2SiO_3$ ). Koncentracija hidroksida igra veoma važnu ulogu u procesu sinteze geopolimera [21].

Neki istraživači su kao alkalne aktivatore koristili rastvore koji nisu sadržavali vodeno staklo. Prema Pintu [22] alkalni aktivator igra najvažniju ulogu u reakcijama polimerizacije koje se brže i lakše odigravaju

pri visokim pH vrednostima i u prisustvu rastvorljivog silicijuma.

Palomo i saradnici utvrdili su da upotreba vodenog stakla dovodi do porasta Si/Al molarnog odnosa i nastanka proizvoda sa većim sadržajem silicijuma i boljim mehaničkim svojstvima [23].

Xu i Deventer su proučavali alkalnu aktivaciju petnaest različitih alumosilikatnih materijala i zaključili da većina njih ne može obezbediti dovoljno silicijuma za početak geopolimerizacije zbog čega je bilo neophodno dodati određenu količinu silicijuma u obliku vodenog stakla. Na ovaj način su dokazali da upotreba vodenog stakla ubrzava proces rastvaranja polaznog materijala [24].

Alkalna aktivacija metakaolina pomoću natrijum-hidroksida različitih molariteta vršena je u cilju ispitivanja-mogućnosti adsorpcije jona teških metala, u ovom radu jona kadmijuma, iz vodenog rastvora pri različitim radnim parametrima.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

### 2.1. Sinteza geopolimera

Za sintezu geopolimera koristi se metakaolin (MK) kao prekursor koji se dobija termičkim tretmanom kaolina u struji vazduha programiranom brzinom zagrevanja 10°/min do 750°C. Vreme držanja na pomenutoj temperaturi je jedan čas. Dobijeni MK se spontano hladi do sobne temperature.

Geopolimeri su dobijeni reakcijom alkalne aktivacije metakaolina i alkalnog aktivatora (različite koncentracije NaOH 2M – 8M i  $Na_2SiO_3$  – tehnički; zapreminski odnos  $Na_2SiO_3/NaOH = 1,6$ ). Uzorci geopolimera dobijaju se mešanjem metakaolina i alkalnog rastvora u trajanju od 15 min, a zatim se ostavljaju na sobnoj temperaturi jedan dan.

Nakon toga uzorci su sušeni u sušnici 2 dana na 60°C i ostavljeni na sobnoj temperaturi 28 dana da stare. Ovaj period se smatra optimalnim periodom starenja. Uzorak geopolimera dobijen alkalnom aktivacijom metakaolina dvomolarnim rastvorom NaOH i  $Na_2SiO_3$  označen je kao GP2M (a); uzorak geopolimera GP4M je dobijen alkalnom aktivacijom metakaolina četvoromolarnim rastvorom NaOH i  $Na_2SiO_3$  (b); uzorak geopolimera GP6M je dobijen alkalnom aktivacijom metakaolina šestmolarnim rastvorom NaOH i  $Na_2SiO_3$  (c); uzorak geopolimera GP8M je dobijen alkalnom aktivacijom metakaolina osmomolarnim rastvorom NaOH i  $Na_2SiO_3$  (d).

### 2.2. Karakterizacija geopolimera

Karakterizacija svih uzoraka vršena je pomoću rendgenske difrakcije (XRD) koristeći difraktometar za prah Ultima IV Rigaku, sa  $Cu K\alpha_{1,2}$  zračenjem,

generatorom napona 40,0 mV i strujom 40,0 mA, u opsegu  $2\theta$   $5^\circ$ – $80^\circ$  sa korakom  $0,02^\circ$  i brzinom  $5^\circ/\text{min}$ .

FTIR spektri dobijeni su korišćenjem FTIR spektrometra Spektrum Two rezolucije  $4\text{ cm}^{-1}$  u opsegu  $4000$ – $400\text{ cm}^{-1}$  na sobnoj temperaturi. Uzorci za analizu su usitnjeni i homogenizovani sa osušenim kalijum bromidom (KBr).

### 2.3. Adsorpcija jona Cd (II)

Adsorpcija jona kadmijuma vršena je na sobnoj temperaturi, u šaržnom procesu, pri uticaju različitih radnih parametara. Rastvor Cd (II) pripremljen je rastvaranjem kadmijum-hlorida u destilovanoj vodi. pH vrednost rastvora podešavana je dodavanjem hlorovodonične kiseline.

Rastvori su, nakon adsorpcije, filtrirani i filtrat je analiziran pomoću atomskog adsorpcionog spektrofotometra (AAS PyeUnicam) na talasnoj dužini od  $228,5\text{ nm}$ . Ispitivani su različiti radni parametri kao što je vreme kontakta, početna koncentracija metala, pH rastvora i masa adsorbentata na efikasnost adsorpcije.

Adsorpcioni kapacitet,  $q_e$  (mg/g), definiše se izrazom (1):

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

gde je  $V$  ( $\text{dm}^3$ ) zapremina rastvora i  $m$  (g) masa adsorbentata.

Efikasnost adsorpcije,  $R$  (%), ispitivanih uzoraka je računata po sledećoj jednačini (2):

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \cdot 100 \quad (2)$$

gde su  $c_0$  i  $c_e$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) početna i krajnja koncentracija Cd (II) u rastvoru, redom.

Eksperimenti za određivanje zavisnosti adsorpcije kadmijuma na ispitivanim uzorcima geopolimera od radnih parametara vršeni su u vremenskom opsegu  $5$ – $195$  minuta, sa početnom koncentracijom kadmijuma od  $25,0$  do  $500,0\text{ mg}/\text{dm}^3$ , opsegu pH  $2,6$ – $7,5$  i pri različitoj masi adsorbentata ( $0,25$ – $10,0\text{ g/l}$ ).

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

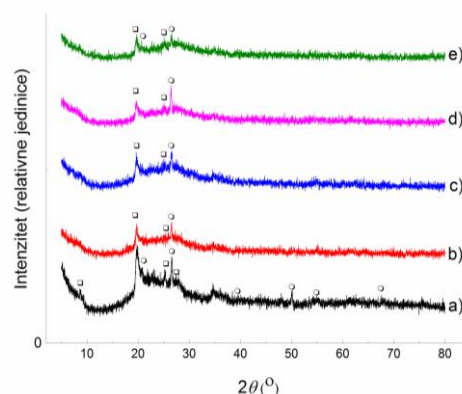
### 3.1. Strukturna analiza adsorbentata

Na slici 1 prikazani su difraktogrami geopolimera. Na spektru su uočene trake na  $\sim 3450$  i  $1635\text{ cm}^{-1}$  koje potiču od OH valencionih i HOH deformacionih vibracija adsorbovane vode [26, 27].

U regionu Si–O valencionih vibracija uočene su trake u opsegu od  $1044\text{ cm}^{-1}$  do  $1022\text{ cm}^{-1}$  koje ukazuju na istezanja Si veze sa bazalnim O u ravni [28, 29]. Traka koja se nalazi u opsegu  $1347$ – $1360\text{ cm}^{-1}$  pojavljuje se kod geopolimera i raste kako koncentracija

NaOH raste usled Al–O istezanja unutar Si kaveza ( $\text{TO}_4$ ) [30].

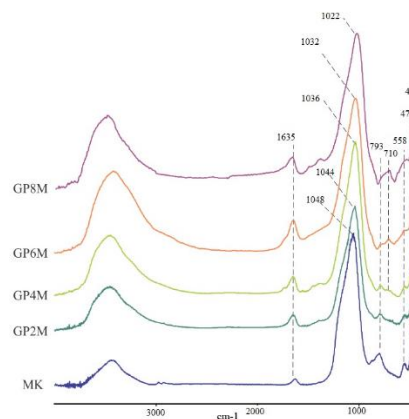
Prisustvo kvarca je potvrđeno trakom na  $793\text{ cm}^{-1}$  i  $458\text{ cm}^{-1}$ , dok se traka na  $710\text{ cm}^{-1}$  može pripisati asimetričnim Al–Si–O vibracijama istezanja [31]. U oblasti koja pripada Al–OH deformacionim vibracijama (od  $\sim 900$  do  $940\text{ cm}^{-1}$ ) [30] nisu detektovane trake. Traka na  $473\text{ cm}^{-1}$  potiče od Si–O, a na  $558\text{ cm}^{-1}$  od Si–O–Al<sup>VI</sup> deformacionih vibracija [32].



Slika 1 - Difraktogrami metakaolina i uzoraka geopolimera a) MK; b) GP2M; c) GP4M; d) GP6M; e) GP8M (○–kvarc; □–muskovit)

FTIR analiza adsorbentata pomaže u identifikaciji različitih formi minerala koji su prisutni u glinama [25].

FTIR spektri uzoraka geopolimera GP2M, GP4M, GP6M i GP8M su prikazani na slici 2.

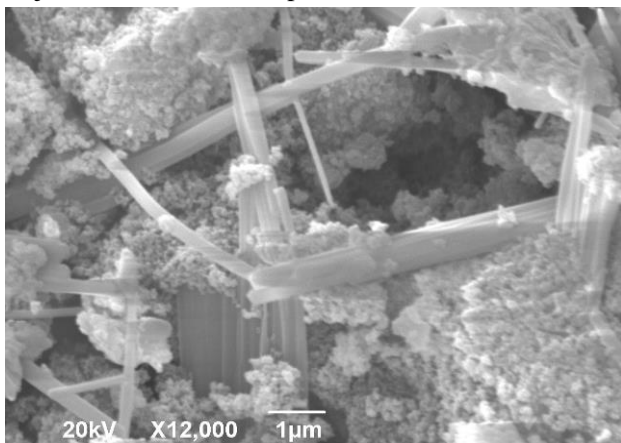


Slika 2 - FTIR spektri uzoraka geopolimera i metakaolina (MK)

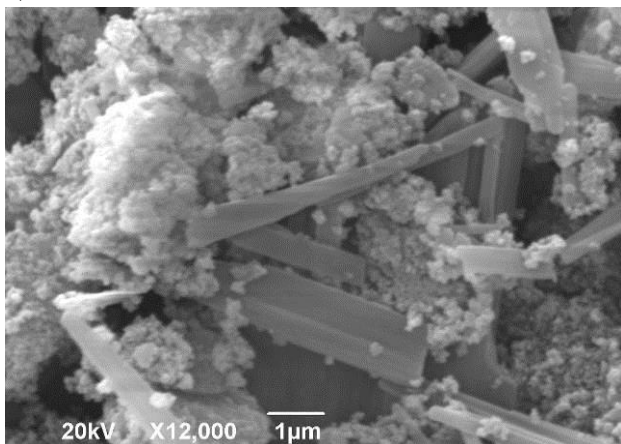
Prema nekim autorima oblast  $800$ – $550\text{ cm}^{-1}$  su trake koje odgovaraju vibracionim vezama koje nastaju spajanjem  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara pri čemu se obrazuju brojni prstenovi. Ova oblast je pouzdan znak obrazovanja geopolimerne structure [33]. Takođe, nestajanje trake na  $558\text{ cm}^{-1}$  kako molaritet NaOH raste, sugeriše da oktaedarska struktura Al prelazi u tetraedarsku i pentaedarsku. Trake na  $\sim 550\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati i vibracijama amorfnog aluminijum oksida.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) pojedinih uzoraka (GP4M i GP8M) ilustrirana je struktura sintetisanih geopolimernih materijala. Na slici 3 prikazane su SEM mikrografije uzoraka geopolimera a) GP4M i b) GP8M.

Sa slike 3 uočava se nehomogena, porozna struktura geopolimera. Uočavaju se čestice nepravilnog oblika i različitih dimenzija. Osim toga karakteristična je pojava štapića, na pojedinim mestima grupisanih i orijentisanih u različitim pravcima.



a)



b)

Slika 3 - SEM mikrografija uzoraka geopolimera a) GP4M i b) GP8M

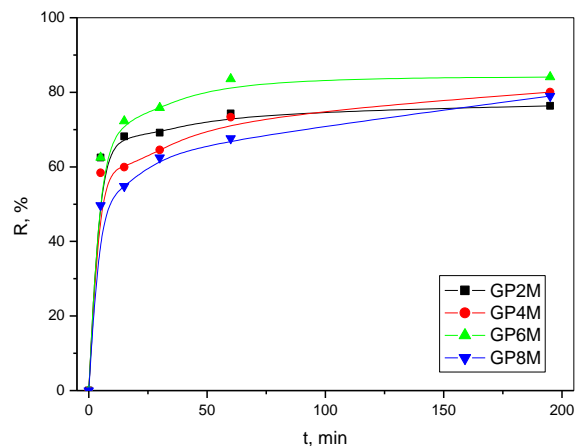
### 3.2. Analiza procesa adsorpcije

#### 3.2.1. Uticaj vremena

Rezultati ispitivanja uticaja vremena na proces adsorpcije kadmijumovih jona na geopolimernim uzorcima prikazani su na slici 4.

Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da proces adsorpcije započinje brzo. Posle sat vremena postiže se adsorpciona ravnoteža, pa je za dalje ispitivanje uticaja ostalih parametara odabrano vreme od 120 minuta.

Najveća efikasnost adsorpcije od preko 80% postignuta je korišćenjem adsorbenta GP6M.

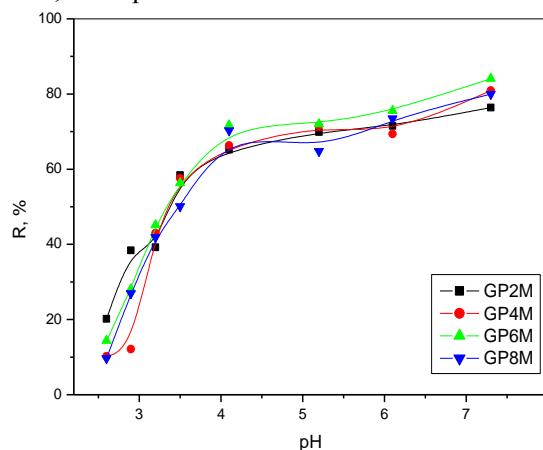


Slika 4 - Efikasnost adsorpcije u zavisnosti od vremena (pH 7,2,  $c_0=50,0 \text{ mg/dm}^3$ )

#### 3.2.2. Uticaj pH

Uticaj pH vrednosti rastvora na ispitivane uzorke praćen je podešavanjem pH vrednosti od 2,6 do 7,5, dodavanjem hlorovodonične kiseline. Rezultati zavisnosti efikasnosti adsorpcije od pH vrednosti rastvora prikazani su na slici 5.

Sa porastom pH vrednosti dolazi do povećanja efikasnosti adsorpcije jona kadmijuma na ispitivanim adsorbentima. Mala adsorpcija u kiseljoj sredini može se objasniti prisustvom velike količine hidronijum jona,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , koji su konkurenti jonima kadmijuma,  $\text{Cd}^{2+}$ , za raspoloživa mesta na adsorbentu.



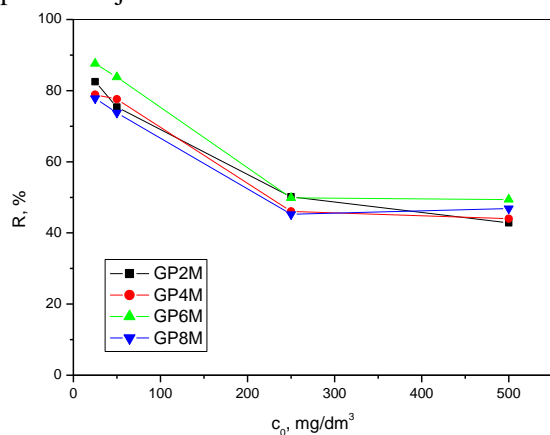
Slika 5 - Efikasnost adsorpcije u zavisnosti od pH vrednosti rastvora ( $t=120 \text{ min}$ ,  $c_0=50,0 \text{ mg/dm}^3$ )

Sa porastom pH, u rastvoru je dominantan jon kadmijuma i njegova koncentracija predstavlja pogonsku silu za adsorpciju na geopolimeru. Najveću efikasnost je pokazao adsorbent GP6M pri pH vrednosti rastvora od 7,2.

Vrednosti efikasnosti adsorpcije ukazuju da se najveća efikasnost adsorpcije postiže u slabo kiseljoj, odnosno u neutralnoj sredini, što je veoma značajno sa aspekta zaštite životne sredine i eventualnog ispuštanja prečišćene vode u recipijente.

### 3.2.3. Uticaj početne koncentracije

Uticaj početnih koncentracija kadmijuma na efikasnost adsorpcije ispitivanih uzoraka ispitivana je korišćenjem rastvora kadmijuma različitih početnih koncentracija od 25,0 do 500,0 mg/dm<sup>3</sup>. Zavisnost efikasnosti adsorpcije od početne koncentracije kadmijuma prikazana je na slici 6.



Slika 6 - Efikasnost adsorpcije geopolimera u zavisnosti od početne koncentracije kadmijuma ( $pH=7,2$ ,  $t=120$  min)

Može se uočiti da sa povećanjem početne koncentracije rastvora, opada i efikasnost adsorpcije jer dolazi do zasićenja raspoloživih mesta za vezivanje jona kadmijuma. Vrednosti adsorpcionog kapaciteta se kreću od približno 20 mg/g do približno 40 mg/g za početne koncentracije 25 mg/dm<sup>3</sup> i 50 mg/dm<sup>3</sup> redom, dok za početnu koncentraciju od 500 mg/dm<sup>3</sup> i za vreme od 120 min dostižu i preko 200 mg/g za sva četiri ispitivana adsorbenta. I za ovaj radni parametar može se zaključiti da je adsorbent GP6M najefikasniji u procesu uklanjanja jona kadmijuma iz vodenih rastvora.

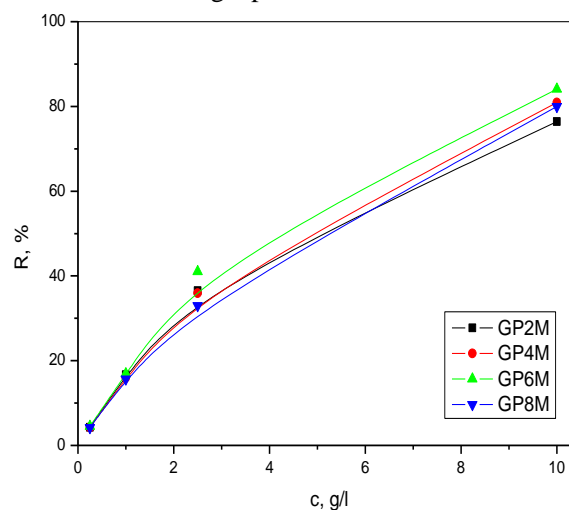
### 3.2.4. Uticaj mase adsorbenta

Uticaj mase adsorbenta na efikasnost adsorpcije kadmijuma, ispitivana je korišćenjem različitih masa adsorbenata od 0,25 do 10,0 g u 1 L vodenog rastvora. Sa slike 7 se vidi da sa porastom mase adsorbenta, raste i efikasnost procesa adsorpcije.

Iako sa povećanjem mase usled povećanja raspoloživih mesta za vezivanje kadmijuma dolazi do porasta efikasnosti adsorpcije, kapacitet adsorpcije se smanjuje. Vrednost od 2,5 g/l adsorbenta, odgovara graničnoj vrednosti ispod koje adsorpcioni kapacitet kadmijumovih jona znatno opada.

Da bi adsorpcija bila uspešna, potrebno je odrediti optimalne uslove tako da i adsorpcioni kapacitet i efikasnost adsorpcije budu značajni. Ispitivanja uticaja mase adsorbenta kao parametra procesa adsorpcije, adsorbent GP6M je pokazao najveću efikasnost. Na

osnovu primenjenih metoda nisu uočene velike razlike u strukturi uzoraka geopolimera.



Slika 7 - Efikasnost adsorpcije u zavisnosti od mase adsorbenata u 1 L vodenog rastvora ( $pH=7,2$ ,  $t=120$  min)

To je najverovatnije i razlog sličnog ponašanja, odnosno zavisnosti adsorpcionog kapaciteta od ispitivanih parametara. Ipak, izvesno odstupanje postoji kod uzorka GP6M. Ovaj adsorbent je pokazao veću efikasnost adsorpcije jona kadmijuma iz vode tokom ispitivanja svih radnih parametara. Uticaj drugih parametara i dodatne strukturne analize biće predmet sledećeg istraživanja.

### 3.2.5. Adsorpcione izoterme

Adsorpcija Cd jona kao adsorbata na GP-u kao adsorbentu se opisuje linearizovanim adsorpcionim izotermama radi utvrđivanja po kom teorijskom modelu se proces adsorpcije odvija. Adsorpcione izoterme definišu distribuciju adsorbata pri ravnoteži, odnosno zavisnost između količine adsorbovane supstance na adsorbentu i ravnotežne koncentracije u rastvoru, koji je u kontaktu sa adsorbentom pri konstantnoj temperaturi. Najpoznatije izoterme koje se koriste za opisivanje adsorpcionih sistema i interpretaciji fizičke i hemijske adsorpcije su Langmuir-ova, Freundlich-ova izoterma.

U Tabeli 1 su prikazani koeficijenti korelacije ( $R^2$ ) za eksperimentalne podatke opisane Langmuir-ovim i Freundlich-ovim izotermama. S obzirom na to da su vrednosti približno 1.0, može se zaključiti da sva četiri ispitivana adsorbenta pokazuju dobro slaganje sa oba modela. Može se zaključiti da je mehanizam adsorpcije po tipu hemisorpcija, a nešto bolja slaganja sa Freundlich-ovim modelom ukazuju da se odvija na heterogenoj površini. Ovakvi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima karakterizacije adsorbenata kojima je utvrđena nehomogenost površine ispitivanih adsorbenata.



Tabela 1. Korelacioni koeficijenti za izoterme

Adsorbent	R <sup>2</sup> (Langmuir)	R <sup>2</sup> (Freundlich)
GP2M	0,99828	0,99445
GP4M	0,97240	0,99953
GP6M	0,97042	0,99993
GP8M	0,97325	0,99881

### 3.2.6. Kinetika adsorpcije

Da bi se proučila kinetike adsorpcije, određena zapremina rastvora kadmijumovih jona se dovodi u kontakt sa određenom masom adsorbenta (geopolimera), pri čemu dolazi do promene koncentracije adsorbata sa vremenom koje se meri. Tokom adsorpcije, koncentracija kadmijumovih jona u rastvoru opada sa početne vrednosti,  $c_0$ , do ravnotežne koncentracije,  $c_{eq}$ . Eksperimentalno određenim kinetičkim krivama dobijeni su podaci koji su obrađeni modelom pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Koeficijenti korelacije između modela i podataka prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Korelacioni koeficijenti za kinetiku

Adsorbent	R <sup>2</sup> (pseudo-prvi red)	R <sup>2</sup> (pseudo-drugi red)
GP2M	0,67279	0,99985
GP4M	0,72864	0,99879
GP6M	0,57680	0,99980
GP8M	0,76690	0,99750

Na osnovu dobijenih vrednosti korelacionih koeficijenata, koje su znatno veće za kinetiku pseudo-drugog reda, može se zaključiti da je proces adsorpcije Cd jona po tipu hemisorpcija.

Poredeći dobijene rezultate sa literaturno dostupnim rezultatima vezanim za adsorpciju Cd jona iz vodenih rastvora upotrebom različitih adsorbenata kapacitet adsorpcije se kreće od približno 1,0 mg/g do 90 mg/g [4, 6-10, 12] u zavisnosti od početne koncentracije. Takođe, praćenjem kinetike adsorpcije pojedini autori su dobili dobra slaganja sa Freundlich-ovim [12], a drugi sa Langmuir-ovim adsorpcionim izotermama [1, 5, 6, 9, 10, 17], pri čemu kinetika odgovara, uglavnom, modelu pseudo-drugog reda. Naše istraživanje, što se tiče adsorpcionog kapaciteta, kao i ispitivanja kinetike adsorpcije je u granicama literaturno dostupnih istraživanja.

## 4. ZAKLJUČAK

Rendgenskom strukturnom analizom geopolimernih uzorka pokazano je da je struktura svih sintetisanih geopolimera amorfnu sa primesama kristalnih faza kvarca i muskovita. SEM analizom je pokazana nehomogena, porozna struktura uzoraka, što je jedan

od razloga da se dobijeni geopolimeri mogu koristiti kao adsorbenti.

Utvrđeno je da se adsorpciona ravnoteža uspostavlja posle 120 minuta. Efikasnost adsorpcije raste sa porastom pH vrednosti rastvora i optimalna pH vrednost za sve adsorbente je 7,2. Sa porastom početne koncentracije metala, efikasnost uklanjanja jona kadmijuma opada, dok sa porastom mase adsorbenta raste. Međutim, treba voditi računa i o kapacitetu adsorbenta, pa je uočeno da je vrednost od 2,5 g/l granična vrednost ispod koje adsorpcioni kapacitet opada. Bolje slaganje eksperimentalnih rezultata sa modelom pseudo-drugog reda i Freundlich-ovim modelom ukazuju da je proces adsorpcije po tipu hemisorpcija i da se odvija na heterogenoj površini. Adsorbent GP6M je pokazao najveću efikasnost adsorpcije za sve ispitivane parametre. Dalja istraživanja treba usmeriti na dodatnu karakterizaciju ovog adsorbenta kao i na ispitivanje adsorpcionih karakteristika u uklanjanju drugih jona teških metala iz vode.

## 4. ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansijski podržan od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije kroz projekte br. III 45012 i OI 172007. Dobijene rezultate istraživanja je podržao Centar za sintezu, procesiranje i karakterizaciju materijala za primenu u ekstremnim uslovima „CEXTREME LAB“ u okviru Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu.

## LITERATURA

- [1] Javadian H, Ghorbani F, Tayebi H-A, Seyed Asl S-M, Study of the Adsorption of Cd (II) from Aqueous Solution Using Zeolite-based Geopolymer, Synthesized from Coal Fly Ash; Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies, *Arabian Journal of Chemistry* Vol. 8, pp.837–849 2015.
- [2] Vukićević T, Toksični Efekti Kadmijuma, *Acta Medica Mediana* Vol. 51, pp.65-70, 2012.
- [3] Bhattacharyya KG, Gupta SS, Adsorption of a Few Heavy Metals on Natural and Modified Kaolinite and Montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 140, pp.114–131, 2008.
- [4] Jia Y.F., Thomas KM, Adsorption of Cadmium Ions on Oxygen Surface Sites in Activated Carbon, *Langmuir*, Vol. 16 (3), pp. 1114–1122, 2000.
- [5] Wasewar KL, Kumar P, Chand S, Padmini BN, Teng TT, Adsorption of Cadmium Ions from Aqueous Solution Using Granular Activated Carbon and Activated Clay, *Clean – Soil, Air, Water*, Vol. 38 (7), pp. 649–656, 2010.

- [6] Cheraghi E, Ameri E, Moheb A, Adsorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions Using Sesame as a Low-cost Biosorbent: Kinetics and Equilibrium Studies, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, Vol. 12, pp. 2579–2592, 2015.
- [7] Benhima H, Chiban M, Sinan F, Seta P, Persin M., Removal of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solution by Adsorption Onto Micro-particles of Dry Plants, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 61, pp. 10–16, 2008.
- [8] Demirbas A, Adsorption of Lead and Cadmium Ions in Aqueous Solutions Onto Modified Lignin from Alkali Glycerol Delignification, *J Hazard Mater.* Vol. 18 109(1-3), pp. 221-226, 2004.
- [9] Sönmezay A, Öncel AS, Bektaş N, Adsorption of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solutions Using Manganoxide Minerals, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 22, pp. 3131–3139, 2012.
- [10] Kakaei A, Kazemeini M, Removal of Cd (II) in Water Samples Using Modified Magnetic Iron Oxide Nanoparticle, *Iranian Journal of Toxicology*, Vol 10, No 1, 2016.
- [11] Boparaish HK, Joseph M, O'Carroll DM, Kinetics and Thermodynamics of Cadmium Ion Removal by Adsorption Onto Nano Zero Valent Iron Particles, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, pp. 458–465, 2011.
- [12] Tanzifi M, Nezhad MK, Karimipour K, Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Polypyrrole/Titanium Dioxide Nanocomposite, *J. Water Environ. Nanotechnol.*, Vol. 2(4), pp. 265-277, 2017.
- [13] Mužek MN, Svilović S, Zelić J, Fly Ash-based Geopolymeric Adsorbent for Copper Ion Removal from Wastewater, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 52, pp.2519–2526, 2014.
- [14] Al-Harashsheh MS, Zboon KA, Leema Al-Makhadmeh L, Hararah M, Mahasneh M, Fly Ash Based Geopolymer for Heavy Metal Removal: A Case Study on Copper Removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3 pp.1669-1677, 2015.
- [15] Trivunac K, Kljajević Lj, Nenadović N, Gulicovski J, Mirković M, Babić B, Stevanović S, Microstructural Characterization and Adsorption Properties of Alkali-Activated Materials Based on Metakaolin, *Science of Sintering* Vol.48, pp.209-220, 2016.
- [16] El-Eswed B, Alshaaer M, IbrahimYousef R, Hamadneh I, Khalil F, Adsorption of Cu (II), Ni(II), Zn (II), Cd (II) and Pb (II) onto Kaolin/Zeolite Based- Geopolymers, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, Vol. 2, pp. 119-125, 2012.
- [17] S, Kobayashi T, Thavorniti P, Jiemsirilers S, The Adsorption of Cadmium Ions on Fly Ash Based Geopolymer Particles, *Key Engineering Materials*, Vol. 766, pp. 65-70, 2018.
- [18] Cano-Rodríguez I, Valenzuela-Nubes A, Aguilera-Alvarado AF, Magnetic Geopolymer Based on Rice Husk Ash for the Removal of Metals from Aqueous Solutions, *Revista Enlace Quimico*, Universidad de Guanajuato. Vol. 3 (3), 2011.
- [19] Davidovits J, Polymère Minéral, French Patent Application FR 79.22041 (FR 2,464,227) and FR 80.18970 (FR 2,489,290); US Patent 4,349,386, Mineral polymer. (1979).
- [20] Pacheco-Torgal F, Castro-Gomes J, Jalali S, Alkali activated binders: A review Part 1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms and Hydration Products, *Construction and Building Materials*, Vol. 22, pp.1305–1304, 2008.
- [21] Chen L, Wang Z, Wang Y, Feng J, Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer, *Materials*, Vol. 9, pp.767-779, 2016.
- [22] Pinto A. T, Alkali Activated Metakaolin Based Binders. PhD Thesis. University of Minho; 2004
- [23] Palomo A, Grutzeck M W, Blanco MT, Alkali – Activated Fly Ashes, A Cement for the Future, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, pp. 1323 – 1329, 1999.
- [24] Xu H, Deventer JSJ, The Geopolymerisation of Alumino-silicate Minerals, *Mineral Engineering*, Vol. 82, pp.2259 – 2265, 2003.
- [25] Nayak PS, Singh BK, Instrumental Characterization of Clay by XRF, XRD and FTIR, *Bulletin of Materials Science*, 30 (2007) 235 – 238.
- [26] Karlsson C, Zanghellini E, Swenson J, Roling B, Bowron D. T, Börjesson L, Structure of Mixed Alkali/alkaline-Earth Alisilicate Glasses from Neutron Diffraction and Vibrational Spectroscopy, *Physics Review B*, Vol.72, pp.064206, 2005.
- [27] Provis JL, Rees CA, Geopolymer synthesis kinetics, in: Provis JL, van Deventer JSJ (Eds.), *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing, Abingdon, UK, pp. 118–136, 2009
- [28] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Peyratout C, Smith A, Rossignol S, In situ Inorganic Foams Prepared from Various Clays at Low Temperature, *Applied Clay Science*, Vol.51, pp.15–22, 2011.
- [29] Rees CA, Provis JL, Lukey GC, van Deventer JSJ, Attenuated Total Reflectance Fourier transform Infrared Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging, *Langmuir*, Vol. 23, pp.8170–8179, 2007.

- [30] Saikia B. J, Parthasarathy G, Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India, Journal of Modern Physics, Vol.1, pp.206-210, 2010.
- [31] Catauro M, Bollino F, Papale F, Lamanna G, Investigation of the Sample Preparation and Curing Treatment Effects on Mechanical Properties and Bioactivity of Silica Rich Metakaolin Geopolymer, Materials Science Engineering C- Materials for Biological Applications, Vol. 36, pp. 20–24, 2014..
- [32] Shiu, H-S, Lin K-L, Chao S-J, Hwang C-L, Cheng T-W, Effects of Foam Agent on Characteristics of Thin-film Transistor Liquid Crystal Display Waste Glass-metakaolin-based Cellular Geopolymer, Environmental Progress & Sustainable Energy, Vol. 33, pp.538–550, 2014.
- [33] Fernandez-Jimenez A, Palomo A, Mid-infrared Spectroscopic Studies of Alkaline Activated Fly Ash Structure, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 86 pp. 207-214, 2005

## SUMMARY

### APPLICATION OF ALUMOSILICATE POLYMERS BASED ON METAKAOLIN IN ADSORPTION OF CADMIUM IONS FROM WASTEWATER

*Alumosilicate polymers (geopolymers) based on metakaolin as precursor and alkaline activators of different concentrations (2M, 4M, 6M and 8M NaOH/Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) were used to remove ions of cadmium from wastewater. Experiments were carried out in a batch process at room temperature (23 ± 1 ° C) for different operating parameters: adsorption time, pH value of solution, initial concentration of metal and mass of adsorbents. It was found that the optimum pH value for all adsorbents is above 6.0. The adsorption efficiency increases with increasing pH of the solution. With an increase in the initial concentration of cadmium, the adsorption capacity increases and reaches a value of over 200.0 mg/g. The experimental results have better agreement with Freundlich's adsorption isotherm (surface heterogeneity, hemisorption mechanism) and the pseudo-second order model (the principle of the chemisorption mechanism and adsorption rate depend on the adsorbent concentration). Alumosilicate geopolymer samples were characterized using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).*

**Key words:** metakaolin, inorganic polymer, geopolymer, cadmium, adsorption