



OPTIMIZACIJA PROCESA UKLANJANJA ANJONSKIH BOJA IZ VODENIH MEDIJUMA PRIMENOM KATJONSKIH ADSORBENATA NA BAZI SKROBA

Nataša Karić¹, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu
Marina Maletić², Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu
Danka Rnjaković³, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu
Marija Vukčević⁴, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu
Aleksandra Perić-Grujić⁵, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu
Mirjana Ristić⁶, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu
Katarina Trivunac⁷, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Apstrakt: Tekstilna industrija spada u red industrija sa najvećom potrošnjom vode u svom proizvodnom procesu. Opšta karakteristika otpadnih voda iz tekstilne industrije je, pre svega, visok sadržaj organskih materija i visoka obojenost. Sa aspekta zaštite životne sredine, uslovi za ispuštanje otpadnih voda su sve strožiji, dok je primena ekološki i ekonomski prihvatljivih adsorbenata za tretman otpadnih voda veliki izazov današnjice. Upravo zbog toga, u okviru ovog rada ispitivana je mogućnost primene katjonskih adsorbenata na bazi prirodnog materijala skroba za uklanjanje metil oranž (MO) boje iz vodenih rastvora. Korišćena su dva derivata katjanskog skroba, skrob modifikovan sa glicidiltrimetilamonijum hloridom (CS-G) i skrob modifikovan sa betain hidrohloridom (CS-B). Karakterizacija funkcionalnih grupa na površini materijala izvršena je korišćenjem infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), dok je morfologija materijala ispitana pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Kako bi se utvrdili optimalni adsorpcioni uslovi ispitana je kinetika adsorpcije, adsorpcione izoterme, kao i uticaj pH vrednosti. Na osnovu dobijenih kapaciteta adsorpcije pri optimalnim uslovima, određene su efikasnosti uklanjanja MO iz vodenih medijuma. Takođe, ispitana je i adsorpcija drugih anjonskih i katjonskih boja. Ispitivani katjanski skrobovi su se pokazali kao efikasni adsorbenti za uklanjanje MO i drugih anjonskih (alizarin crveno S, ARS), ali i katjonskih (metilensko plavo, MB i brilijant zelena, BG) boja iz vodenih rastvora.

Ključne reči: katjanski skrob, adsorpcija, tekstilna industrija, anjonske boje, katjonske boje

OPTIMIZATION OF PROCESS REMOVAL OF ANIONIC DYES FROM AQUEOUS MEDIA USING CATIONIC ADSORBENTS BASED ON STARCH

Abstract: The textile industry is one of the industries with the highest water consumption in its production process. The general characteristic of wastewater from the textile industry is, primarily, the high content of organic matters and high coloration. From the aspect of environmental protection, the conditions for wastewater discharge are becoming more stringent, while the application of environmentally and economically acceptable adsorbents for wastewater treatment is a great challenge today. For this reason, the possibility of using cationic adsorbents based on

¹ nkaric@tmf.bg.ac.rs

² mvukasinovic@tmf.bg.ac.rs

³ danka.rnjakovic@gmail.com

⁴ marijab@tmf.bg.ac.rs

⁵ alexp@tmf.bg.ac.rs

⁶ risticm@tmf.bg.ac.rs

⁷ trivunac@tmf.bg.ac.rs

natural starch material to remove methyl orange (MO) from aqueous solutions was investigated. Two cationic starch derivatives were used, starch modified with glycidyltrimethylammonium chloride (CS-G) and starch modified with betaine hydrochloride (CS-B). Surface functional groups were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), while the morphology of the material was examined using scanning electron microscopy (SEM). In order to determine the optimal reaction conditions, the kinetics of adsorption, adsorption isotherms, as well as the influence of pH values were examined. Based on the obtained adsorption capacities under optimal conditions, the efficiencies of MO removal from aqueous media were determined. The adsorption of other anionic and cationic dyes was also investigated. The tested cationic starches proved to be effective adsorbents for the removal of MO and other anionic (alizarin red S, ARS), but also cationic (methylene blue, MB and brilliant green, BG) dyes from aqueous solutions.

Keywords: cationic starch, adsorption, textile industry, anionic dyes, cationic dyes

1. UVOD

Intenzivna proizvodnja i upotreba boja praćena je pojavom sve veće količine obojene otpadne vode, što u smislu zaštite životne sredine i održivog razvoja zahteva poboljšanje postojećih i uvođenje novih postupaka prečišćavanja [1]. Posebnu naučno-tehnološku pažnju zahtevaju azo boje, koje su u prirodi veoma teško razgradive. Azo boje su podložne bioakumulaciji, a zbog kancerogenih i mutagenih svojstava neretko su pretnja po životnu sredinu i zdravlje ljudi [2]. Primenu fizičko-hemijskih metoda za uklanjanje azo-boja iz otpadnih voda često ograničavaju visoke cene, potrebe za odlaganjem nastalog štetnog mulja ili nastanak toksičnih sastojaka razgradnje. Proces adsorpcije je sve zastupljeniji u tretmanu svih vrsta otpadnih voda, pa tako i onih koje sadrže azo boje, zbog ekonomičnosti, jednostavnosti, kao i visokog stepena efikasnosti procesa [3]. Takođe, sve više pažnje posvećuje se upotrebi prirodnih materijala kao adsorbenata [4]. Obilje izvora, obnovljivost, niska cena, biorazgradivost i netoksičnost skroba, u kombinaciji sa ekološki i ekonomski prihvatljivim postupkom modifikacije, čine derivate skroba izuzetno pogodnim za primenu u procesima prečišćavanja otpadnih voda [5].

U okviru ovog rada ispitivana je mogućnost primene katjonskih adsorbenata na bazi prirodnog materijala skroba, za uklanjanje anjonskih boja, metil oranž (MO) i alizarin crveno S (ARS), ali i katjonskih boja, metilensko plavo (MB) i brilijant zelena (BG) iz vodenih rastvora. Korišćena su dva derivata skroba, skrob modifikovan sa glicidiltrimetilamonijum hloridom (CS-G) i skrob modifikovan sa betain hidrohloridom (CS-B). Karakterizacija adsorbenata izvršena je primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), dok su kinetika adsorpcije, uticaj početne koncentracije i pH vrednosti ispitani u cilju utvrđivanja optimalnih adsorpcionih uslova.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Kao adsorpcioni materijali korišćeni su modifikovani skrobovi, CS-G i CS-B, sa stepenima katjonizacije 0,22 i 0,17, redom. Korišćene su sledeće boje: anjonske – metil oranž (MO) i alizarin crveno S (ARS), i katjonske – metilensko plavo (MB) i brilijant zelena (BG). Za karakterizaciju ispitivanih adsorbenata korišćene su tehnike FTIR (tip instrumenta Nicolet iS10, Thermo Scientific) i SEM (tip instrumenta FE-SEM, TESCAN Mira3 XMU). Za određivanje koncentracije ispitivanih boja korišćen je spektrofotometar za vidljivu oblast.

Adsorpciona ispitivanja izvedena su u šaržnom sistemu i sobnoj temperaturi. Kinetika adsorpcije MO pri konstantnoj masi adsorbenta (0,2 g), zapremini rastvora (100 cm³) i početnoj koncentraciji (50 mg/dm³), ispitana je u intervalu od 5-180 min. Uticaj različitih početnih koncentracija rastvora MO (25, 50, 100 i 250 mg/dm³) na efikasnost adsorpcije, određen je pri konstantnoj masi adsorbenta (0,1 g) i zapremini rastvora (50 cm³), nakon 180 min. Zavisnost adsorpcije MO od pH vrednosti rastvora ispitana je podešavanjem pH vrednosti u opsegu od 2 do 12, za vreme od 180

min, dok su masa adsorbenta (0,1 g), početna koncentracija (50 mg/dm³) i zapremina rastvora (50 cm³) bili konstantni. Nakon ispitivanja uticaja različitih adsorpcionih parametara, ispitana je adsorpcija ostalih boja ARS, MB i BG, pri konstantnoj masi adsorbenta (0,1 g), početnoj koncentraciji (50 mg/dm³) i zapremini rastvora (50 cm³), nakon 180 min. pH vrednost su podešene na vrednosti za koje je utvrđeno da obezbeđuju najefikasniju adsorpciju.

Količina adsorbovane boje određena je merenjem koncentracije u rastvoru pre i nakon procesa adsorpcije, posle vremena t . Afinitet adsorbenta prema ispitivanoj boji može se odrediti pomoću adsorpcionog kapaciteta i procenta uklanjanja boje iz vodenih rastvora [1]. Adsorpcioni kapacitet, q (mg/g), se može izračunati prema jednačini (1):

$$q = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) \cdot V \quad (1)$$

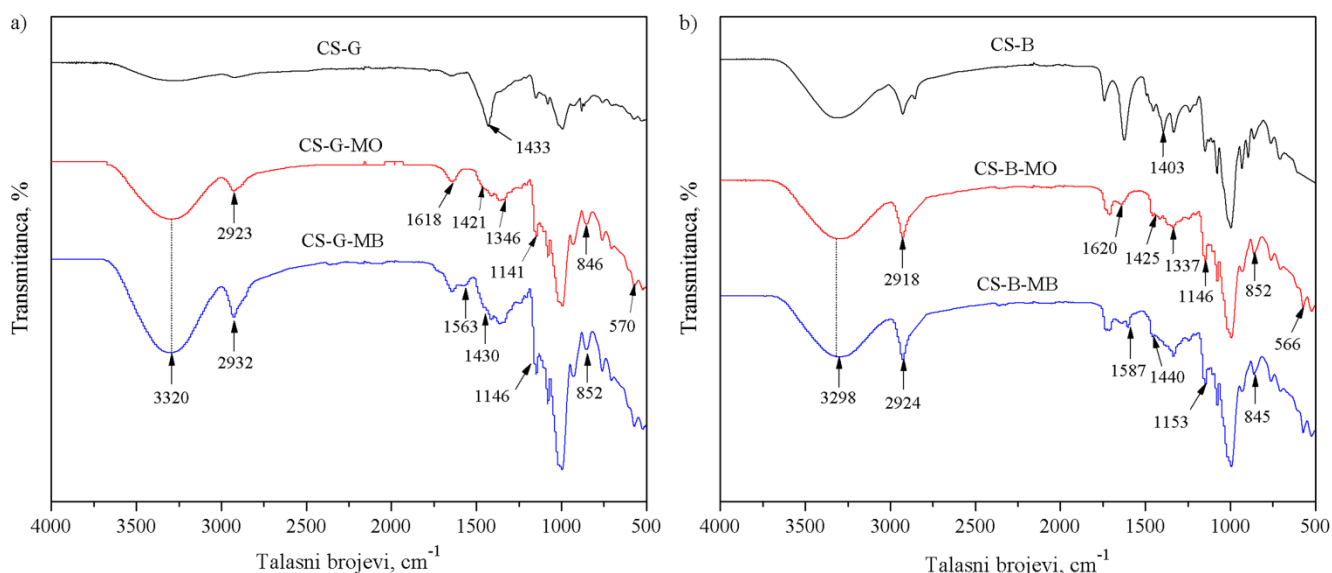
Efikasnost uklanjanja (%) izabranih boja iz vodenih rastvora, R , se izračunava na osnovu istih podataka prema formuli (2):

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

gde je: C_0 i C_t – koncentracije boje na početku i posle vremena t (mg/L), V – zapremina rastvora (mL), i m – masa ispitivanog adsorbenta (mg).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati FTIR karakterizacije adsorbentata pre i nakon adsorpcije MO i MB boja prikazani su na Slici 1. Pored karakterističnih pikova za strukturu skroba [2], dodatne trake na 1433 i 1413 cm⁻¹ na spektrima katjonskih skrobova, pripisuju se vibracijama istezanja –C–N veze [6].



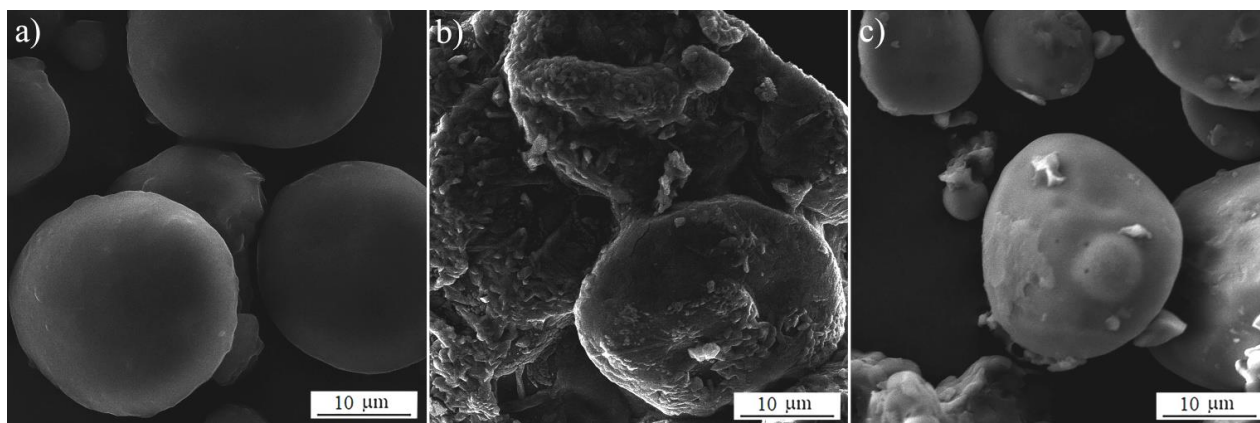
Slika 1. FTIR spektri : a) CS-G i b) CS-B pre i nakon adsorpcije

Izvor: *Izvorno autorsko*

Adsorpcione trake na 3320 i 3298 cm⁻¹ ukazuju na preklapajuće –NH/–OH istežne vibracije. FTIR spektri CS-G-MO i CS-B-MO: adsorpcione trake na 2923 i 2918 cm⁻¹ ukazuju na asimetrične vibracije istezanja –CH₃ grupe, dok pikovi na 1421 i 1425 cm⁻¹ potiču od –C=C–N vibracija. Adsorpcioni pikovi na 846 i 852 cm⁻¹ ukazuju na vibracije benzenovog prstena. Trake na 1618 i 1620 cm⁻¹ ukazuju na –N=N– istežne vibracije, dok vibracije na 1141 i 1146 cm⁻¹ potiču od –C–N

grupe. Adsorpcione trake na 570 i 566 cm^{-1} potiču od isteznih vibracija $-\text{C}-\text{S}$, dok trake na 1346 i 1337 cm^{-1} potiču od $-\text{S}=\text{O}$ vibracija [7]. FTIR spektri CS-G-MB i CS-B-MB: adsorpcione trake na 2932 i 2924 cm^{-1} potiču od simetričnih vibracija istezanja $-\text{CH}_2$ grupe, zatim pikovi na 1563 i 1587 pripadaju $-\text{C}=\text{O}$ vibracijama, dok se $-\text{C}-\text{N}$ vibracije pojavljuju na 1430 i 1440 cm^{-1} . Adsorpcione trake na 1146 i 1153 cm^{-1} ukazuju na prisustvo $-\text{N}-\text{H}$, dok trake na 852 i 845 cm^{-1} ukazuju na $-\text{C}-\text{N}$ veze iz amidne grupe [8].

SEM karakterizacija adsorbenata prikazana je na Slici 2. Sa Slike 2a se vidi da je površina nemodifikovanih granula skroba glatka, bez pora i pukotina, a granule su sfernog ili ovalnog oblika. Na mikrografijama katjonskih skrobova (Slike 2b i 2c) uočava se da je površina granula postala neravna, sa izbočinama i rupama. Granule potpuno (Slika 2b) ili delimično (Slika 2c) gube svoj jasan oblik, usled delimične ili potpune želatinizacije i aglomeracije granula nakon katjonizacije [9].



Slika 2. SEM mikrografije: a) nemodifikovanog skroba, b) CS-G i c) CS-B

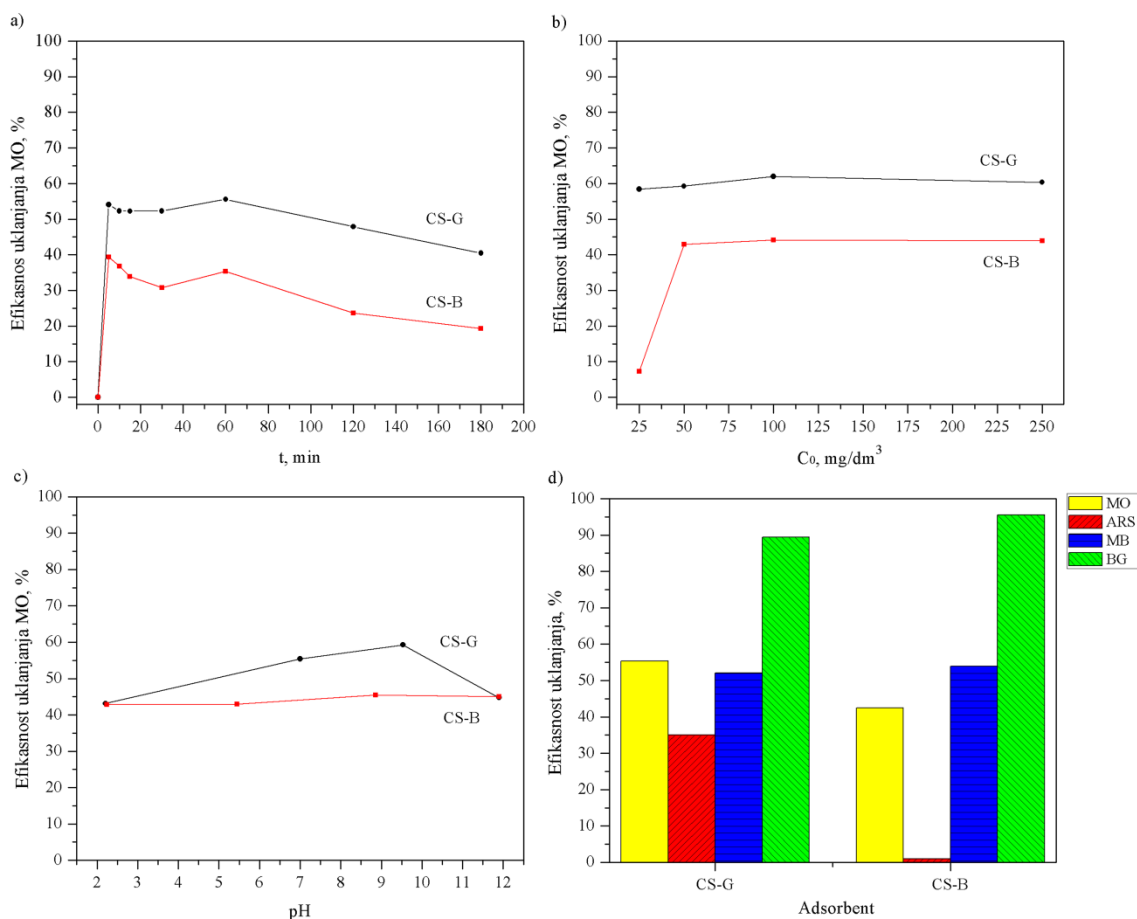
Izvor: Izvorno autorsko

Rezultati ispitivanja adsorpcionih svojstava adsorbenata na bazi katjonskog skroba grafički su prikazani na Slici 3. Zavisnost efikasnosti uklanjanja MO boje od vremena prikazana je na Slici 3a. Oba materijala su pokazala sličnu zavisnost efikasnosti adsorpcije od vremena: na početku, adsorpcija MO je relativno brza, dostižući već nakon 15 min maksimalan kapacitet adsorpcije, dok nakon 60 min dolazi do blage desorpcije boje.

Zavisnost adsorpcione efikasnosti od početne koncentracije prikazana je na Slici 3b. Rezultati pokazuju da adsorpciona efikasnost raste sa povećanjem početne koncentracije do 100 mg/dm^3 , nakon čega dolazi do uspostavljanja adsorpcione ravnoteže.

Uticaj pH vrednosti na adsorpciju MO boje na CS-G i CS-B prikazan je na Slici 3c. Efikasnost adsorpcije raste sa porastom pH i dostiže svoj maksimum pri $\text{pH}=9,5$ a sa daljim porastom pH efikasnost opada. U kiseloj sredini anjonske grupe elektrostatički intereaguju s protonovanim amino grupama iz katjonskog skroba, neutrališući anjonsko naelektrisanje boje. Maksimalna efikasnost adsorpcije dostiže se prilikom potpune neutralizacije anjonskog naelektrisanja. Kada je kao adsorbent korišćen CS-B, efikasnost adsorpcije nije zavisila od početne pH vrednosti rastvora, odnosno, konstantna je u ispitanom opsegu pH.

Na Slici 3d prikazani su komparativni rezultati efikasnosti CS-G i CS-B u uklanjanju različitih katjonskih i anjonskih boja. Pored dobre efikasnosti u uklanjanju MO, kao anjonske boje, ispitani materijali su se pokazali kao efikasni adsorbenti i za uklanjanje katjonskih boja, MB i BG. Oba materijala pokazala su slične efikasnosti uklanjanja anjonske, MO i katjonske, MB boje, dok je visoka efikasnost ostvarena pri uklanjanju katjonske boje, BG (preko 90% za oba materijala). Najniža efikasnost dobijena je za uklanjanje ARS boje, posebno u slučaju adsorpcije sa CS-B. Dobijene razlike u adsorpcionim efikasnostima CS-G i CS-B, mogu biti posledica različitih strukturnih karakteristika ispitanih boja.



Slika 3. Zavisnost adsorpcije od: a) vremena, b) početne koncentracije, i c) pH vrednosti rastvora; d) efikasnost uklanjanja različitih katjonskih i anjonskih boja, korišćenjem CS-G i CS-B

Izvor: *Izvorno autorsko*

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je mogućnost primene katjonskih adsorbenata na bazi prirodnog materijala skroba, za uklanjanje anjonskih boja, metil oranž i alizarin crveno, kao i katjonskih boja, metilensko plavo i brilijant zelena, iz vodenih rastvora. Rezultati FTIR analize ukazali su na prisustvo katjonskih grupa u strukturi ispitanih materijala pre adsorpcije, kao i prisustvo ispitanih boja u strukturi materijala nakon adsorpcije. Optimalni adsorpcioni uslovi utvrđeni su ispitivanjem kinetike procesa, uticaja početne koncentracije, kao i pH vrednosti na efikasnost adsorpcije. Iako su ispitivani materijali strukturno slični, skrob modifikovan sa glicidiltrimetilamonijum hloridom pokazao je nešto višu efikasnost u uklanjanju boje metil-oranž. Oba modifikovana skroba pokazali su se kao visoko-efikasni adsorbenti brilijant zelene boje, sa efikasnošću uklanjanja od preko 90 % za skrob modifikovan sa glicidiltrimetilamonijum hloridom i 95 % za skrob modifikovan sa betain hidrohloridom.

ZAHVALNICA

Izrada ovog rada podržana je od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (brojevi ugovora: 451-03-9/2021-14/200135 i 451-03-9/2021-14/200287).

LITERATURA

- [1] Ilgin, P., Ozay, H., Ozay, O. The efficient removal of anionic and cationic dyes from aqueous media using hydroxyethyl starch-based hydrogels, *Cellulose*, (2020), pp. 1–16, ISSN: 0969-0239.
- [2] Lawchoochaisakul, S., Monvisade, P., Siriphannon, P. Cationic starch intercalated montmorillonite

- nanocomposites as natural based adsorbent for dye removal, *Carbohydrate Polymers*, (2020) 1–26, ISSN: 0144-8617.
- [3] Klimaviciute, R., Riauka, A., Zemaitaitis, A. The Binding of Anionic Dyes by Cross-Linked Cationic Starches, *Journal of Polymer Research*, 14 (2007), pp. 67–73, ISSN: 1022-9760.
- [4] Sami, A. J., Khalid, M., Iqbal, S., Afzal, M., Shakoori, A. R. Synthesis and Application of Chitosan-Starch Based Nanocomposite in Wastewater Treatment for the Removal of Anionic, *Pakistan Journal of Zoology*, 49 (2017), pp. 21–26, ISSN: 0030-9923.
- [5] Guo, J., Wang, J., Zheng, G. Synthesis of cross-linking cationic starch and its adsorption properties for reactive dyes, *IOP Conf. Series: Earth Environmental Science*, 227 (2019), pp. 062034.
- [6] Nasir, N. M., Abdulmalek, E., Zainuddin, N. Preparation and Optimization of Water-Soluble Cationic Sago Starch with a High Degree of Substitution Using Response Surface Methodology, *Polymers*, 12 (2020), pp. 2614, ISSN: 2073-4360.
- [7] Kalyani, D. C., Telke, A. A., Govindwar, S. P., Jadhav, J. P. Biodegradation and Detoxification of Reactive Textile Dye by Isolated *Pseudomonas* sp. SUK1, *Water Environment Research*, 2009 (81) 3, pp. 1–11, ISSN: 1061-4303.
- [8] Xia, Y., Yao, Q., Zhang, W., Zhang, Y., Zhao, M. Comparative adsorption of methylene blue by magnetic baker's yeast and EDTAD-modified magnetic baker's yeast: Equilibrium and kinetic study, *Arabian Journal of Chemistry*, (2015), pp. 1–10, ISSN: 1878-5352.
- [9] Liu, C., Hong, J., Zheng, X. Effect of heat-moisture treatment on morphological, structural and functional characteristics of ball-milled wheat starches, *Starch/Stärke*, 67 (2015), pp. 1–9, ISSN: 0038-9056.