

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

UKLANJANJE KATJONSKE BOJE IZ VODE ADSORPCIJOM NA SEPIOLITU

THE REMOVAL OF CATIONIC DYE FROM WATER BY ADSORPTION ON SEPIOLITE

IVONA JANKOVIĆ-ČASTVAN¹, SLAVICA LAZAREVIĆ²,
RADA PETROVIĆ³, ĐORĐE JANAČKOVIĆ⁴

Rezime: Boje se iz otpadnih voda uklanjaju različitim fizičkim, hemijskim i biološkim postupcima, među kojima adsorpcija ima veliki značaj. Među brojnim materijalima koji se poslednjih godina ispituju kao mogući adsorbenti za boje, glineni minerali su posebno zastupljeni, zbog velike rasprostranjenosti i niske cene. Zahvaljujući specifičnoj strukturi, sepiolit je jedan od glinenih minerala koji se u prirodnom obliku ili nakon različitih modifikacija primenjuje za uklanjanje boja iz vodene sredine.

U ovom radu je ispitana adsorpcija katjonske boje Basic Yellow 28 na prirodnom sepiolitu. Adsorpcija je ispitana pri različitim početnim koncentracijama boje, pH vrednostima i na različitim temperaturama (25, 40, 50 i 60 °C). Utvrđeno je da je maksimalni adsorpcioni kapacitet ~ 260 mg/g na 25 °C. Proces adsorpcije se najbolje opisuje Langmuir-ovom izotermom, dok se kinetika adsorpcije najbolje opisuje kinetičkim modelom pseudo-drugog reda.

Ključne reči: otpadne vode, sepiolit, adsorpcija, katjonska boja

Abstract: Many physical, chemical, and biological methods have been exploited to apply in treating the dye wastewater, including adsorption. Among the materials investigated recently as possible dye adsorbents, clay minerals have important role due to its abundant availability and low cost. Owing to specific structure, sepiolite is clay mineral used for the removal of dyes from aqueous solutions, in natural form or after some modifications.

In this study, the adsorption of cationic dye Basic Yellow 28 on natural sepiolite was investigated at various initial concentrations of dye and pH values, as well as at different temperatures (25, 40, 50 and 60 °C). The maximum adsorption capacity of natural sepiolite

¹ Ivona Janković-Častvan, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

² Slavica Lazarević, 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

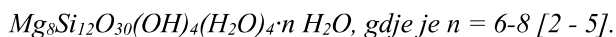
was ~ 260 mg/g at 25 °C. The adsorption process was well described by the Langmuir isotherm model. The pseudo-second order kinetic model provides the best correlation of the experimental kinetic data.

Key words: wastewater, sepiolite, adsorption, cationic dye

1. Uvod

Zagađenje prirodnih izvorišta voda uzrokovano je izlivanjem otpadnih industrijskih voda u površinske tokove, prolaskom podzemnih voda kroz zagađena zemljišta, kao i sve većom upotrebom hemijskih sredstava u svim sferama života. Mnoge industrije, kao što su tekstilna, kožna, prehrambena, kozmetička i industrija papira, koriste upravo boje za postizanje finalnog izgleda svojih proizvoda. Ispuštanje obojenih otpadnih voda u recipijente ima štetan uticaj na životnu sredinu, kako zbog činjenice da boja sprečava prodiranje Sunčeve svetlosti u dublje slojeve vode, tako i zbog činjenice da su neke boje štetne i/ili kancerogene [1]. Postoje brojni fizički, hemijski i biološki postupci dekolorizacije vode, među kojima značajno mesto zauzima adsorpcija.

Najviše korišćeni adsorbent je aktivni ugalj zahvaljujući velikom adsorpcionom kapacitetu koji je posledica velike poroznosti i specifične površine, ali se poslednjih godina ispituju i glineni minerali, koji su lako dostupni, jeftini i pogodni za modifikaciju u cilju poboljšanja svojstava i povećanja adsorpcionog kapaciteta. Jedan od glinenih minerala koji se primenjuje kao mogući adsorbent boja je sepiolit, vlaknasti mineral velike specifične površine i poroznosti, negativnog površinskog naelektrisanja u širokom opsegu pH vrednosti, koji je po hemijskom sastavu hidratizirani magnezijum-silikat formule



U ovom radu je ispitana adsorpcija boje Basic Yellow 28 na prirodnom sepiolitu pri različitim početnim koncentracijama boje, pH vrednostima i na različitim temperaturama. Boja Basic Yellow 28 spada u vodorastvorne katjonske boje i koristi se za bojenje akrilnih vlakana, kao i za papir, vunu i svilu.

2. Eksperimentalna procedura

U eksperimentalnom radu korišćen je sepiolit iz ležišta Andrići kod Čačka i to frakcija čestica < 250 μm .

Sva ispitivanja adsorpcije izvedena su pri šaržnim uslovima, uravnotežavanjem 20 cm^3 rastvora boje sa 0,02 g sepiolita u termostatu sa šejkerom, u cilju održavanja konstantne temperature. Nakon uravnotežavanja, suspenzije su centrifugirane. Koncentracija boje u rastvorima posle adsorpcije (c_e), kao i u početnim rastvorima (c_i), određena je primenom spektrofotometra Shimadzu UV-160A, na talasnoj dužini od 437 nm.

Uticaj pH vrednosti na adsorpciju ispitan je pri konstantnoj početnoj koncentraciji rastvora boje od 200 mg/dm^3 na temperaturi od 25°C. Vreme uravnotežavanja je bilo 24 h,

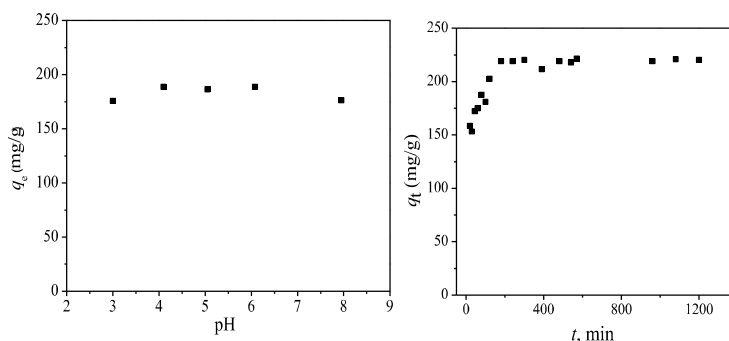
Kinetika adsorpcije ispitana je pri početnoj koncentraciji boje od 300 mg/dm^3 na 25°C , pri početnoj pH vrednosti od $4,0 \pm 0,1$.

U cilju utvrđivanja uticaja temperature na proces adsorpcije određene su adsorpcione izoterme na različitim temperaturama ($25, 40, 50$ i 60°C) pri pH vrednosti rastvora $4,0 \pm 0,1$, korišćenjem rastvora boje koncentracija $150 - 600 \text{ mg/dm}^3$.

3. Rezultati i diskusija

Zavisnost količine adsorbovane boje na sepiolitu od početne pH vrednosti rastvora na temperaturi od 25°C prikazana je na slici 1a. Uočava se da je količina boje koja se adsorbuje na sepiolitu za različite početne pH vrednosti skoro konstantna. Do malog smanjenja adsorpcionog kapaciteta dolazi pri $\text{pH}_i = 3$, verovatno zbog smanjenja negativnog površinskog naelektrisanja usled povećane koncentracije H^+ jona.

Pošto su pH vrednosti sveže pripremljenih rastvora boje različitih koncentracija bile približno 4, ova pH vrednost je odabrana kao najpogodnija za dalja ispitivanja.



Slika 1. Zavisnost količine adsorbovane boje od: a) početne pH vrednosti rastvora ($c_i = 200 \text{ mg/dm}^3$), b) kontaktnog vremena ($c_i = 300 \text{ mg/dm}^3$, $\text{pH}_i = 4,0 \pm 0,1$)

Uticaj kontaktnog vremena (vremena uravnotežavanja) na adsorpciju boje pri početnoj koncentraciji rastvora od 300 mg/dm^3 pri pH vrednosti $4,0 \pm 0,1$ na temperaturi 25°C , prikazan je na slici 1b. Na prikazanoj zavisnosti uočava se da se maksimum adsorpcije, ravnotežno stanje, postiže posle ~ 300 minuta.

Takođe se može uočiti da je uklanjanje boje iz rastvora dvostepeni proces. Na početku adsorpcije, broj i dostupnost aktivnih mesta na površini sepiolita predstavlja pokretačku snagu za adsorpciju boje, pa se ona odvija velikom brzinom. Nakon ove brze faze adsorpcije sledi sporiji porast količine adsorbovane boje, što je uslovljeno kako postepenim zauzimanjem aktivnih mesta na sepiolitu, tako i opadanjem koncentracije boje u rastvoru, pa se adsorpcija odvija sporije.

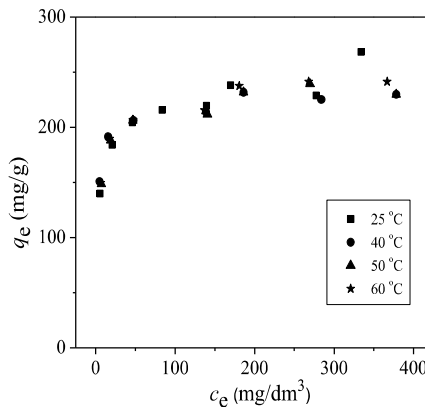
U cilju utvrđivanja mehanizma adsorpcije, stupnja koji određuje ukupnu brzinu adsorpcionog procesa i konstanti brzina adsorpcionog procesa, rezultati ispitivanja

kinetike su fitovani korišćenjem tri kinetička modela: jednačine pseudo-prvog reda predložene od Lagergen-a, pseudo-drugog reda predložene od Ho i McKay i modela unutarčestične difuzije Weber-a i Morris-a [6], a rezultati su prikazani u tabeli 1. Na osnovu ovih podataka, zaključeno je da se adsorpcija boje Basic Yellow 28 na sepiolitu najbolje opisuje kinetičkim modelom pseudo-drugog reda ($R^2 = 0,999$). Ovaj model podrazumeva postojanje različitih adsorpcionih mehanizama, kao što su površinsko kompleksiranje, jonska izmena, rastvaranje/precipitacija i dr.

Tabela 1. Kinetički parametri adsorpcije boje Basic Yellow 28 na sepiolitu

Pseudo-prvi red $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t$	k_1 (1/min)	$2,42 \cdot 10^{-3}$
	q_e (mg/g)	28,60
	R^2	0,507
Pseudo-drugi red $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	k_2 (g/mg·min)	$4,02 \cdot 10^{-4}$
	q_e (mg/g)	223,2
	R^2	0,999
Unutarčestična difuzija $q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C$	k_i (mg/g·min ^{1/2})	5,828
	C(mg/g)	133,0
	R^2	0,830

Zavisnosti količine adsorbovane boje na sepiolitu od ravnotežne koncentracije u rastvoru na 25, 40, 50 i 60°C (adsorpcione izoterme), prikazane su na slici 2. Na osnovu prikazanih izoterma može se zaključiti da sepiolit ima veliki kapacitet za ovu katjonsku boju i da temperatura nema velikog uticaja na adsorpciju u celom opsegu ispitivanih koncentracija.



Slika 2. Adsorpcione izoterme za boju Basic Yellow 28 na sepiolitu na različitim temperaturama

U cilju boljeg opisivanja procesa adsorpcije, ispitano je slaganje eksperimentalnih rezultata sa tri modela adsorpcionih izoterma: Langmuir-ov, Freundlich-ov model i Dubinin–Kaganer–Radushkevich-ev (DKR) model. Dobijeni parametri

adsorpcije i odgovarajući koeficijenti korelacije (R^2) za adsorpciju na 25°C sistematizovani su u tabeli 2.

Tabela 2. Korelacioni koeficijenti i adsorpcioni parametri za Langmuir-ov, Freundlich-ov i DKR model adsorpcione izoterme za adsorpciju na 25°C

Langmuir-ov model $\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{c_e}{q_m}$	K_L (dm ³ /mg)	0,075
	q_m (mg/g)	259,1
	R^2	0,984
Freundlich-ov model $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e$	K_f (mg ¹⁻ⁿ dm ³ⁿ /g)	117,0
	$1/n$	0,134
	R^2	0,917
DKR model $\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right)$	q_m (mg/g)	223,2
	β (g ² /J ²)	2,87·10 ⁻⁶
	R^2	0,704

Proces adsorpcije boje Basic Yellow 28 na prirodnom sepiolitu se najbolje opisuje Langmuir-ovim modelom, što je u skladu sa literaturnim podacima. Maksimalni adsorpcioni kapacitet prirodnog sepiolita na temperaturi od 25°C iznosi 259 mg/g i značajno je veći od vrednosti kapaciteta drugih adsorbenata korišćenih u literaturi [1,6,7].

4. Zaključak

Ispitivanjem adsorpcije katjonske boje Basic Yellow 28 iz vodenih rastvora na prirodnom sepiolitu iz ležišta Andrići utvrđeno je da je maksimalni adsorpcioni kapacitet ovog sepiolita na temperaturi od 25°C od približno 260 mg/g znatno veći u poređenju sa kapacitetima adsorpcije adsorbenata navedenih u literaturi. Promena pH vrednosti u ispitanom opsegu pH od 3 do 8 nije bitno uticala na količinu adsorbovane boje.

Poređenjem eksperimentalnih rezultata sa tri modela adsorpcionih izotermi utvrđeno je da se proces adsorpcije na sepiolitu najbolje opisuje Langmuir-ovom izotermom, što znači da se na površini adsorbenta nalazi određen broj aktivnih mesta koja su energetske identična i adsorpcija se završava formiranjem monosloja. Takođe je utvrđeno da kinetiku adsorpcije najbolje opisuje kinetički model pseudo-drugog reda, kao i da porast temperature u opsegu od 25°C do 60°C ne dovodi do značajne promene adsorpcionog kapaciteta sepiolita.

5. Literatura

- [1] Barka N, Assabbane A, Nounah A, Laanab L, Ichou Y.A, Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent, *Desalination* 235, 264-275, 2009.
- [2] 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.
- [3] Marjanović V, Lazarević S, Janković Častvan I, Potkonjak B, Janačković Đ, Petrović R, Chromium (VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolites, *Chem. Eng.J.* 166, 198-206, 2011.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Olgun A, Atar N, Equilibrium and kinetic adsorption of Basic Yellow and Basic Red 46 by a boron industry waste, *J. Hazard. Mater.* 161, 148-156, 2009.
- [7] Tehrani-Bagha A. R, Nikkar H, Mahmoodi N.M, Markazi M, Menger.M, The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic studies, *Desalination* 266, 274-280, 2011.