

Dragan Đorđević^{1*}, Snežana Urošević²,
Suzana Đorđević³

¹Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, Srbija,

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija,

³Visoka tehnološko umetnička strukovna škola Leskovac,
Leskovac, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:628.316.12/.13

doi:10.5937/ZasMat1703369D



Zastita Materijala 58 (3)

369 - 376 (2017)

Dekolorizacija obojene otpadne vode pomoću sorbenta napravljenog od prirodnih celuloznih vlakana

IZVOD

Ovaj rad se bavi zaštitom okoline od emisije obojene otpadne vode tekstilne industrije. Radi se o obezbojavanju uz pomoć sorbenta dobijenog od prirodnih celuloznih otpadnih vlakana pamuka i konoplje. Uklanjanje reaktivne boje sorbentom iz vodenog rastvora ispitivano je pod različitim uslovima. Utvrđeno je da adsorpcija zavisi od vremena kontaktiranja, početne koncentracije boje i pH rastvora. Korišćeni sorbent je relativno fino rasuti materijal sa heterogenim poroznim česticama, razuđenog oblika i forme, dimenzija ispod 0,7 mm. Prema rezultatima kvantitativnog sastava sorbenta zaključuje se da dominira ugljenik, količina ugljenika 67,26 %. Maksimum stepena uklanjanja boje dešava pri pH 2-3 (68,5 %). Adsorbovana količine boje na sorbentu sa vremenom raste sa povećanjem početne koncentracije. Izotermni modeli, Langmuir i Freundlich, vrlo dobro opisuju uklanjanje reaktivne boje iz vodenog rastvora uz pomoć sorbenta (koeficijenti determinacija = ili > 0,9), uz činjenicu da se prednost daje nelinearnom modelu Freundlich-a koji najbolje opisuje eksperimentalne podatke.

Cljučne riječi: pamučna vlakna, konopljina vlakna, reaktivna boja, sorbent, obezbojavanje, Langmuir, Freundlich.

1. UVOD

Tretiranje i obrada industrijskih otpadnih voda je imperativ, ako ni zbog čega drugog onda zbog međunarodne regulacije koja sve strožije propisuje smanjenje različitih hemikalija u vodi. U tom smislu, čista okolina i ekološki zahtevi vezani za prisustvo boja u otpadnoj vodi postaju izazov i problem za industrijsku proizvodnju boja i njihovu primenu, npr. u obradi tekstila. Pojavom strožijih standarda za boje, podstiče se društvo na smanjenje emisije obojenih otpadnih voda u prirodnim vodotokovima [1, 2].

Tekstilna industrija je jedna od najvećih i najkomplikovanijih vrsta industrijske proizvodnje. Otpad iz tekstilne industrije sastoji se od materijala čvrstog, tečnog i gasovitog agregatnog stanja a svaka faza proizvodnje tekstila ostvaruje otpad u različitom opsegu, cilj je minimizirati ga ili iskoristiti, reciklirati. Činjenica je da je tekstilna industrija značajan eksploator boja za bojenje vlakana.

Neke od boja su kancerogene i mutagene jer su prethodno nastale iz opasnih hemikalija kao što su benzidin, metali, itd. Izlivanje obojenog tečnog otpada u prihvatnim vodama ne samo da utiče na njihovu estetsku prirodu već i ometa prenos sunčeve svetlosti i time smanjuje fotosintetičku aktivnost, što narušava prirodnu ravnotežu utičući na vodeni svet i lanac ishrane [3-5].

Poslednjih nekoliko dekada objavljeno je nekoliko fizičkih, hemijskih i bioloških metoda dekolozacije od kojih je neke prihvatila tekstilna industrija. Među brojnim tehnikama za uklanjanje boja, postupak adsorpcija daje najbolje rezultate pošto se može koristiti za uklanjanje različitih vrsta obojivih materijala. Najviše komercijalnih sistema koristi aktivni uglj kao sorbent za uklanjanje boje iz otpadnih voda, zbog odlične adsorpcione sposobnosti [4, 5].

Konkretno istraživanje predstavlja kompleksnu analizu mogućnosti primene prirodnog otpadnog materijala (kratka otpadna prirodna celulozna vlakna iz tekstilnih pogona), posle fizičke i hemijske modifikacije, u procesima uklanjanja obojenosti otpadne vode, koja, u konkretnom slučaju nastaje posle bojenja tekstila reaktivnom bojom, čime se predupređuje izlivanje obojenog efluenta i eliminiše

*Autor za korespondenciju: Dragan Đorđević

E-mail: drag_64@yahoo.com

Rad primljen: 20. 05. 2017.

Rad prihvaćen: 15. 07. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

ne samo estetski problem, već rešava i briga veza-
na za ekosistem.

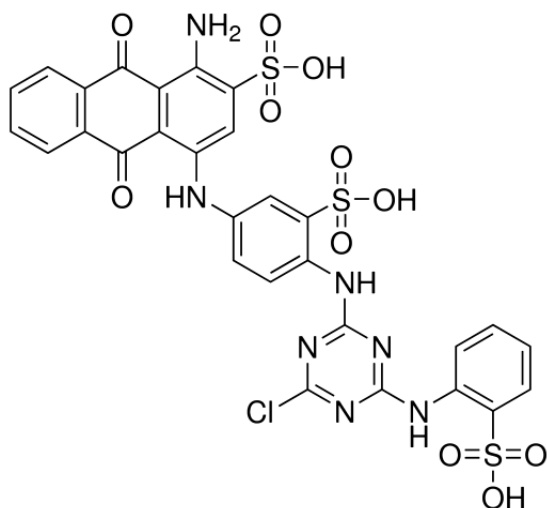
2. EKSPERIMENTALNI DEO

Za modifikaciju i naknadnu primenu u postupku
obezbojavanja efluenta tekstilne industrije upo-
trebljen je celulozni otpadak iz tekstilne industrije
koja koristi pamučnu i konopljinu sirovinu.

Celulozni otpadak je sakupljan periodično sa
delova mašina i podova tekstilnih pogona (predio-
nica, tkačnica, pogon užarije). Mešavina ovih siro-
vina u odnosu 30 % pamuk + 70 % konoplja koriš-
ćena je za pravljenje sorbenta.

Modeli za otpadnu vodu pripremljeni su reaktiv-
nom bojom C.I. Reactive Blue 2, slika 1. Poznato je
da su reaktivne boje obojene materije koje imaju
grupe sposobne da nagrađe kovalentne veze izme-
đu atoma ugljenika jona ili molekula boje i atoma
kiseonika, azota ili sumpora iz hidroksi, amino ili
merkaptanskih grupa odgovarajućih supstrata -
tekstilnih vlakana.

Prema strukturi sa slike 1, primetno je da se ra-
di o antrahinonskoj boji (derivat antrahinona ili
antracena) sa monohlortriazinskim prstenom preko
koga se ova boja veže za vlakno (celuloza), kon-
kretnije preko atoma hlora. Pored ovoga, boja po-
seduje i derivate benzen sulfonske kiseline (amini)
ili bolje rečeno u strukturu boje inkorporirana je i
anilin sulfonska kiselina.



Slika 1. Struktura korišćene reaktivne boje

Figure 1. The structure of the reactive dye used

Neposredno posle sakupljanja otpadnih celulo-
znih vlaknaca, vršeno je pranje deterdžentom u
toploj destilovanoj vodi (50°C), sušenje i tretiranje
koncentrovanom hlorovodoničnom kiselinom (100
g otpadna vlakna : 400 g HCl), u toku 48 h, na sob-
noj temperaturi (20°C). Posle ispiranja destilova-
nom vodom, usledila je neutralizacija do pH 7
(natrijum karbonat). Zatim, vršeno je mlevenje su-

vog sorbenta pa prosejavanje do veličine čestice
ispod 0,7 mm. Tako pripremljeni sorbent korišćen
je u eksperimentu - obezbojavanje obojene vode.

Modelovanje adsorpcije izvedeno je u stakle-
nim reaktorima u kojima je suspendovan sorbent u
rastvoru adsorbata (boje). Reaktori su postavljeni
na mućkalici sa 120 o/min na sobnoj temperaturi
(20°C) i držani u toku određenog vremena. Količi-
na sorbenta bila je 2 g, dok je rastvor u konstantnoj
količini od 100 cm³, sadržavao boju koncentracije
10, 30, 50, 70 i 100 mg/dm³. Vreme adsorpcije, uz
neprekidno mešanje, iznosilo je 5, 10, 20, 30, 45 i
60 min.

Navedene koncentracije boje odgovaraju uobi-
čajenim zaostalim količinama boje u rastvoru posle
fabričkog bojenja tekstila, na osnovu čega su i
pravljene modeli rastvora boje za eksperiment.
Adsorpcija je rađena pri pH 3, u svim slučajevima.

Po završetku adsorpcije, suspenzija sorbenta u
rastvoru boje je filtrirana kroz filter papir, posle
čega je filtratu merena apsorbancija na 605 nm,
korišćenjem spektrofotometra (Cary 100 Conc UV-
VIS, Varian).

Stepen iscrpljenja boje (*SI*) [5] iz rastvora na
sorbent izračunat je preko jednačine:

$$SI = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (\%) \quad (1)$$

gde su: C_0 i C_t , mg/dm³, početna i koncentracija
boje u vremenu t .

Količina adsorbovane boje po jedinici mase
sorbenta [5] izračunata je pomoću obrasca:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} \cdot V \quad (2)$$

gde su: C_0 , mg/dm³, početna koncentracija boje;
 C_e , mg/dm³, ravnotežna koncentracija boje posle
60 min; w , g, masa sorbenta i V , dm³, zapremina
rastvora iz kojeg je vršena adsorpcija.

Langmuir-ova izoterma [5] je predstavljena pomoću
linearnog:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot b} + \frac{1}{Q_{max}} \cdot C_e \quad (3)$$

ili nelinearnog izraza:

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4)$$

gde su: q_e (mg/g), adsorbovana količina adsorbata
(boja) po jedinici mase sorbenta; Q_{max} (mg/g),
Langmuir-ova konstanta ili maksimalna količina
adsorbata koja može da se veže na sorbent; b
(dm³/mg), Langmuir-ova konstanta ili odnos kon-
stante brzine adsorpcije i konstante brzine
desorpcije adsorbata.

Freundlich-ov model [5] prikazan je sledećom linearnom:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (5)$$

ili nelinearnom jednačinom:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

gde su: K_F (mg/g)·(dm³/mg)^(1/n) i n - konstante karakteristične za posmatrani sistem: sorbent, adsorbat i rastvarač.

Stanje površine sorbenta je posmatrano skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) JEOL JSM - 6610LV (Jeol, Japan).

EDS (Energetska disperzna spektroskopija) detektor X-zraka je iskorišćen za merenje sadržaja glavnih hemijskih elemenata.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Prinos (na osnovu razlika u masi) posle modifikacije celuloznih otpadnih vlakana u sorbent, prema primenjenom postupku, kretao se oko 40 %. Morfologija površine dobijenog sorbenta, pre adsorpcije, prikazana je preko mikrografa, na slici 2. Korišćeni sorbent je relativno fino rasuti materijal sa heterogenim poroznim česticama, razuđenog oblika i forme, generalno, ispod 0,7 mm veličine. Poznato je da je velika poroznost svojstvena sličnim sorbentima, a omogućena je upravo prisustvom čestica jako nepravilnih oblika, visokim stepenom amorfizacije i velikim brojem praznina u strukturi. Pored razlike u obliku, pore se razlikuju i po svojoj dostupnosti za molekule adsorbata, što se povezuje sa činjenicom da mogu biti zatvorene, otvorene samo na jednom ili na oba kraja, mogu biti izolovane ili međusobno povezane [6, 7].

Pretpostavlja se da molekuli boje lako prodiru u unutrašnjost čestica, kroz ove pore i kanale, gde se adsorbuju na brojnim unutrašnjim aktivnim centrima. Porozna struktura površine čestica olakšava difuziju boje u unutrašnjost pora, što je zapaženo i kod drugih istraživanja [7].

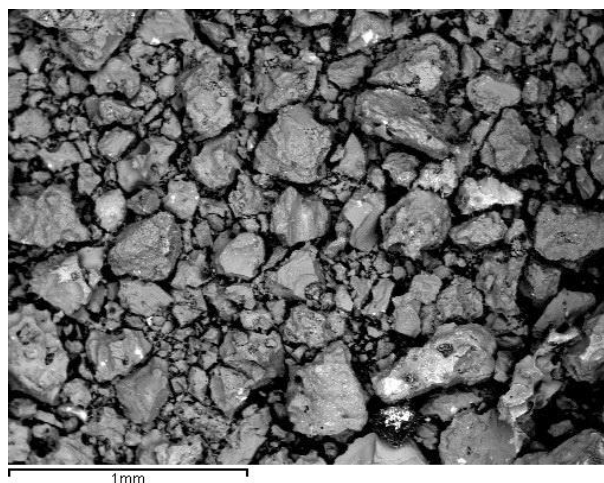
Tabela 1. Kvantitativan sastav sorbenta

Table 1. Quantitative composition of the sorbent

Hemijski elementi	C	O	Na	Al	Si	S	Ca	Σ
Srednja količina (mas. %)	67,26	29,05	2,98	0,03	0,00	0,51	0,17	100,00
Standardna devijacija (mas. %)	1,44	2,02	0,47	0,04	0,00	0,27	0,10	-
Maksimalna količina (mas. %)	69,53	31,15	3,49	0,09	0,00	0,72	0,29	-
Minimalna količina (mas. %)	65,84	26,04	2,41	0,00	0,00	0,22	0,07	-

3.1. Uticaj pH rastvora

Na slici 3, predstavljena je zavisnost stepena iscrpljenja boje iz rastvora od pH rastvora, za koncentraciju boje 10 mg/dm³. Za variranje pH vrednosti rastvora korišćeni su 1M rastvori NaOH i H₂SO₄. Maksimum iscrpljenja boje, skoro 70 %, de-



Slika 2. Mikrograf čestica korišćenog sorbenta

Figure 2. Micrograph of particles of sorbent used

U tabeli 1 dati su rezultati kvantitativnog sastava sorbenta, prema EDS analizi. Na osnovu prikazanih vrednosti, primećuje se da dominira ugljenik, dok se veće prisustvo kiseonika vezuje za okside aluminijuma, silicijuma ili alumosilikata. S druge strane, s obzirom da aluminijuma ima veoma malo a silicijuma ni malo, pretpostavlja se da do izražaja dolazi sposobnost sorbenta da reaguje sa kiseonikom iz vazduha. Slični sorbenti, aktivni ugljevi izloženi vazduhu podležu adsorpciji atmosferskog kiseonika što rezultuje povećanjem broja površinskih funkcionalnih grupa kao što su fenolne, laktanske, karboksilne... Interesantno je prisustvo sumpora, koji se pojavljuje npr. i u strukturi aktivnih ugljeva u elementarnom obliku (obično do 5 %) u vidu organskih ili neorganskih jedinjenja. Kompleksi ugljenika sa sumporom, u strukturi aktivnih ugljeva, veoma su stabilni i ne uklanjaju se ni na temperaturama višim od 1100°C, osim ukoliko nije prisutna redukciona atmosfera vodonika [8].

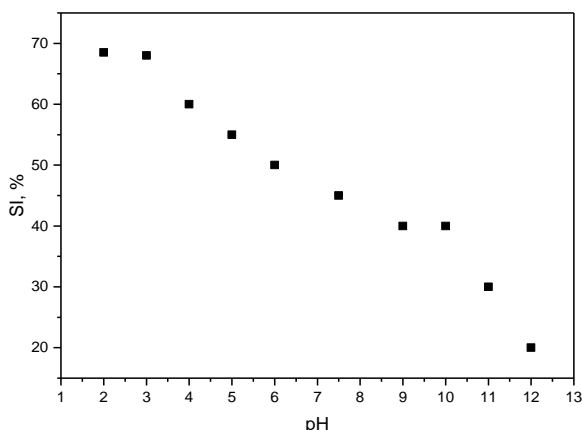
šava se pri pH 2-3, dok stepen uklanjanja boje u baznoj sredini iznosi tek nekih 20-ak %.

Uticaj pH sredine je prisutan iz prostog razloga što je boja složeno aromatsko jedinjenje sa različitim funkcionalnim grupama i nezasićenim vezama sa odgovarajućim jonizacionim potencijalima, shodno veličini pH. Na hemiju vode i prema tome

na prisutne raspoložive veze na površini sorbenta, takođe utiče pH rastvora. Ne treba izgubiti iz vida i moguću dimerizaciju u rastvoru, koja se objašnjava intermolekulskim silama, uključujući van der Waals-ove sile, jon-dipol i dipol-dipol interakcije [9].

Pored fizičkih veza, ne isključuje se hemijska adsorpcija boje koja se obično javlja zbog polarnih funkcionalnih grupa. Funkcionalne grupe molekula boje mogu biti vezane za sorbent različitim varijetima hemijskih veza. Sulfonatne grupe molekula boje se obično kovalentno vezuju za sorbent putem jonske razmene. Iako mehanizam svakog adsorpcionog procesa boje nije u potpunosti razumljiv, jonska izmena, kompleksiranje, koordinacija/helacija, elektrostatičke interakcije, vodonično vezivanje i dr. mogu biti smatrane kao fundamentalne interakcije [9].

U sličnom istraživanju [10], autori koriste kotlovski pepeo dobijen sagorevanjem uglja u elektrani kao sorbent za uklanjanje reaktivne boje iz vodenog rastvora. Rezultati pokazuju konstantno smanjenje upijanja boje od strane sorbenta iznad pH 4,0. Maksimalno uklanjanje boje (0,12 mg/g sorbenta), što odgovara 96 % adsorpciji boje, postignuto je pri pH < 2,0. Takođe, upijanje boje se povećalo sa smanjenjem veličine čestica, čime se potvrđuje da povećanje površine po zapremini čestica, čini sorbent dostupnijim za adsorpciju boje. Pokazuje se da proces adsorpcije reaktivne boje na sorbent uključuje elektrostatičke sile koje predstavljaju interakciju između negativnih naboja prisutnih u molekulama boje i pozitivnog naelektrisanja na površini sorbenta.



Slika 3. Uticaj pH na stepen iscrpljenja reaktivne boje

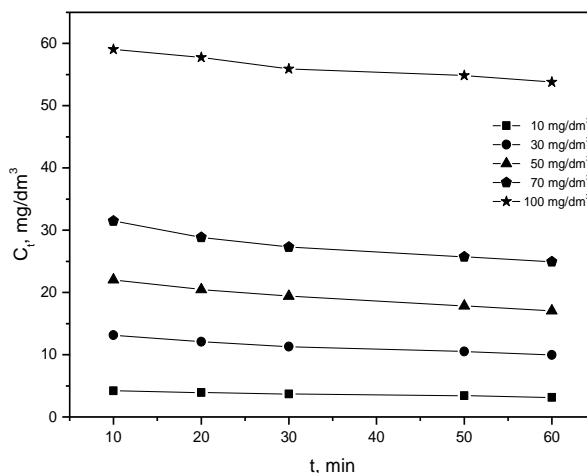
Figure 3. Influence of pH on the reactive dye exhaust degree

3.2. Uticaj vremena kontakta

Na slici 4 prikazana je promena količine reaktivne boje u rastvoru tokom trajanja adsorpcije pri

različitim početnim koncentracijama. Prema očekivanju, koncentracija boje u rastvoru smanjuje se sa vremenom, i to nešto intenzivnije kod viših početnih koncentracija boje, tako da najmanje boje posle adsorpcije zastaje kod najmanjih koncentracija. Takođe, količine boje koje zaostaju posle ravnotežnog vremena, veće su kod viših početnih koncentracija, što znači da više boje zaostane u rastvoru kod viših početnih koncentracija, ali je istovremeno tada veća količina boje adsorbovana na sorbentu.

U analognom radu [11] izrađen je jeftin aktivni uglj na bazi ljuske kokosa, kao poljoprivrednog otpada, za ispitivanje adsorpcije reaktivne Blue 19 boje iz vodenog rastvora. Prema rezultatima, adsorpcija boje se povećala kako vreme kontakta i temperatura rastu, što dokazuje da je proces endotermne prirode. Procenat uklanjanja boje iz rastvora povećao se sa 53,7 na 74,5 % na 28°C, sa 73,7 na 83,8 % na 60°C i sa 80,8 na 81,8% na 80°C kada se vreme kontakta povećalo sa 10 na 50 min. To može biti posledica povećanja mobilnosti molekula boja i povećanja broja aktivnih mesta za adsorpciju sa dužim trajanjem i rastom temperature.



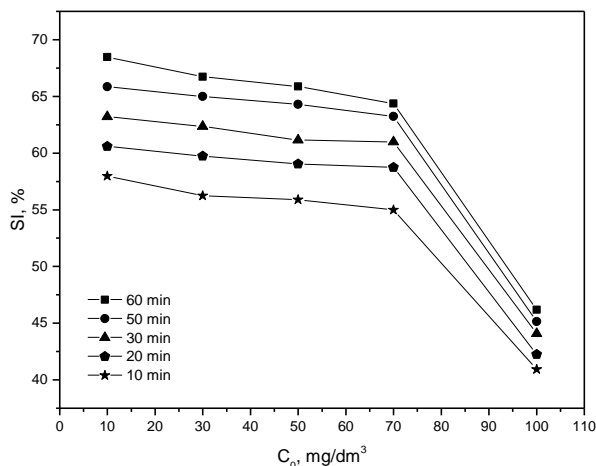
Slika 4. Promena količine reaktivne boje u rastvoru tokom adsorpcije

Figure 4. Change in the amount of reactive dye in solution during adsorption

3.3. Uticaj početne koncentracije

Slika 5 daje zavisnost stepena iscrpljenja reaktivne boje od početne koncentracije tokom vremena. Kod nižih početnih koncentracija postiže se veći stepen uklanjanja boje. Realno, međutim, veća količina boje se adsorbira na sorbentu kod viših početnih koncentracija. Viša koncentracija boje obezbeđuje veću pogonsku silu za savladavanje otpora prenosu mase boje između vodene i čvrste faze. Pored toga, povećanje koncentracije boje povećava broj sudara između jona boje i sorbenta, što favorizuje proces adsorpcije.

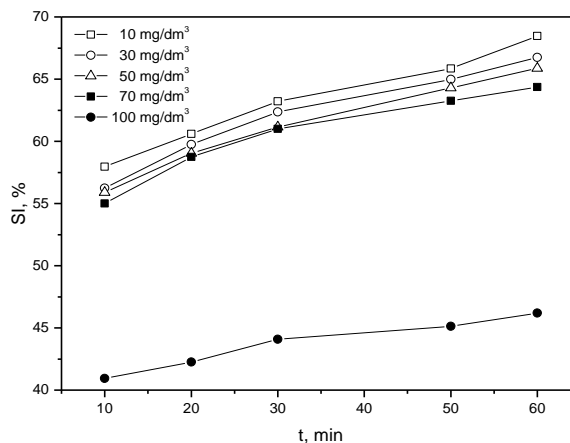
Do srodnih zaključaka su došli istraživači [11] kada su ispitivali adsorpciju reaktivne boje na aktivni ugalj dobijen od otpadaka kokosovog oraha. Naime, procenat uklanjanja boje ima inverzni odnos sa početnom koncentracijom boje i linearni odnos sa temperaturom. Na osnovu rezultata, javlja se smanjenje procenta uklanjanja boje od 87,8 do 39,6 % na 28°C, od 94,5 do 51,0 % na 60°C i od 99,0 do 56,4 % na 80°C, kada se menja početna koncentracija boje od 10 do 50 mg/l, tokom trajanja kontakta od 20 minuta.



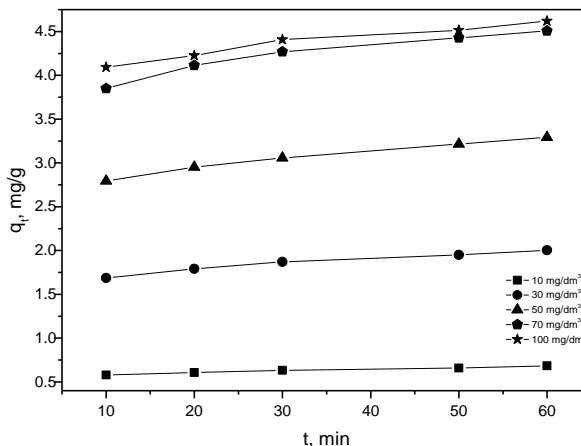
Slika 5. Iscrpljenje reaktivne boje u zavisnosti od početne koncentracije za različito vreme adsorpcije
Figure 5. Exhaustion of the reactive dye depending on initial concentration for different time of adsorption

Uticaj vremena ili dužine kontakta između adsorbata i sorbenta na adsorpciju – iscrpljenje boje, za različite početne koncentracije, prikazan je na dijagramu na slici 6. Prisutan je kontinuitet u promenama tokom vremena, tj. duže vreme nosi veći stepen iscrpljenja. Kod nižih koncentracija, javlja se veći procenat iscrpljene boje i taj trend se održava tokom celog procesa adsorpcije. Linearni delovi krive odražavaju difuziju u površinskom sloju dok delovi platoa na krivoj odgovaraju difuziji u porama.

Promena adsorbovane količine boje na sorbentu sa vremenom, za različite početne koncentracije boje, prikazana je dijagramom na slici 7. Primetno je da se q_t povećava sa povećanjem početne koncentracije boje. Promena je lagana i kontinualna u toku vremena do postizanja ravnotežnog stanja. Veća količina boje u rastvoru ili duže vreme adsorpcije donose nešto veću količinu adsorbovane boje po jedinici mase sorbenta, odnosno pri najvišim primenjenim koncentracijama boje i najdužim trajanjem dešava se i najveća adsorpcija.



Slika 6. Iscrpljenje reaktivne boje u zavisnosti od vremena adsorpcije za različite početne koncentracije
Figure 6. Exhaustion of the reactive dye depending on adsorption time for different initial concentrations



Slika 7. Količina adsorbovane boje po jedinici mase sorbenta tokom vremena za različite početne koncentracije
Figure 7. The amount of the dye adsorbed per unit of the sorbent mass over time for various initial concentrations

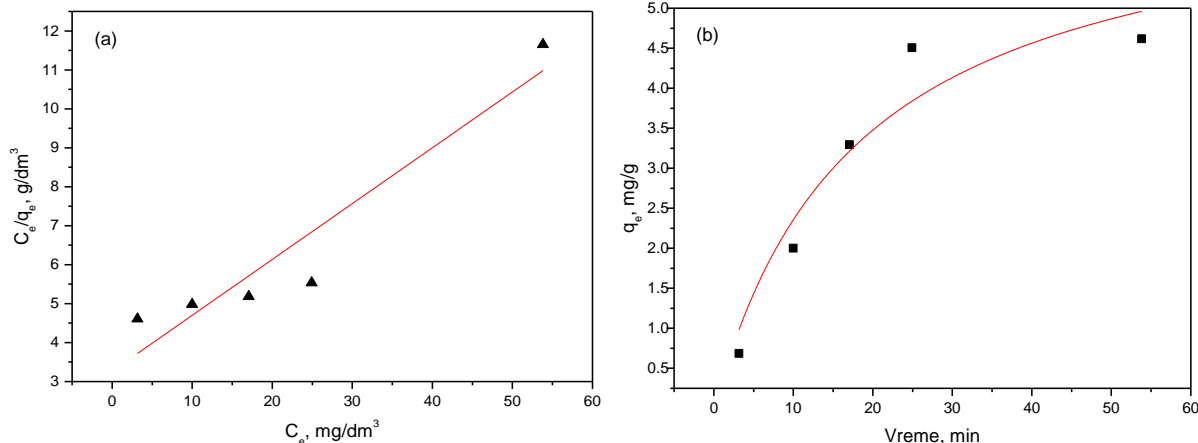
3.4. Adsorpcioni modeli

Izoterma adsorpcija je od suštinskog značaja za istraživanja procesa adsorpcije. Analiza izotermnih podataka njihovim uklapanjem - fitovanjem u različite izotermne modele važan je korak ka pronalaženju pogodnog modela koji se može koristiti za kontrolisanje procesa adsorpcije.

Dijagrami sa slike 8 predstavljaju linearnu i nelinearnu interpretaciju *Langmuir*-ove adsorpcione izoterme, prikazujući zavisnost parametra (C_e/q_e) u odnosu na ravnotežnu koncentraciju boje (C_e) za linearni model, kao i zavisnost parametra (q_e) u odnosu na ravnotežnu koncentraciju boje (C_e) za nelinearni model. Sa linearnog dijagrama, sl. 8(a),

odnosno nagiba i odsečka funkcionalne prave, dobijene postupkom fitovanja, određene su vrednosti *Langmuir*-ovih konstanti, Q_{max} i b . Slično, iz nelinearnog dijagrama, sl. 8(b), određeni su isti parametri. Prema dijagramu (a) na sl. 8, vidljivo je veće rasipanje podataka, pa se postavlja pitanje

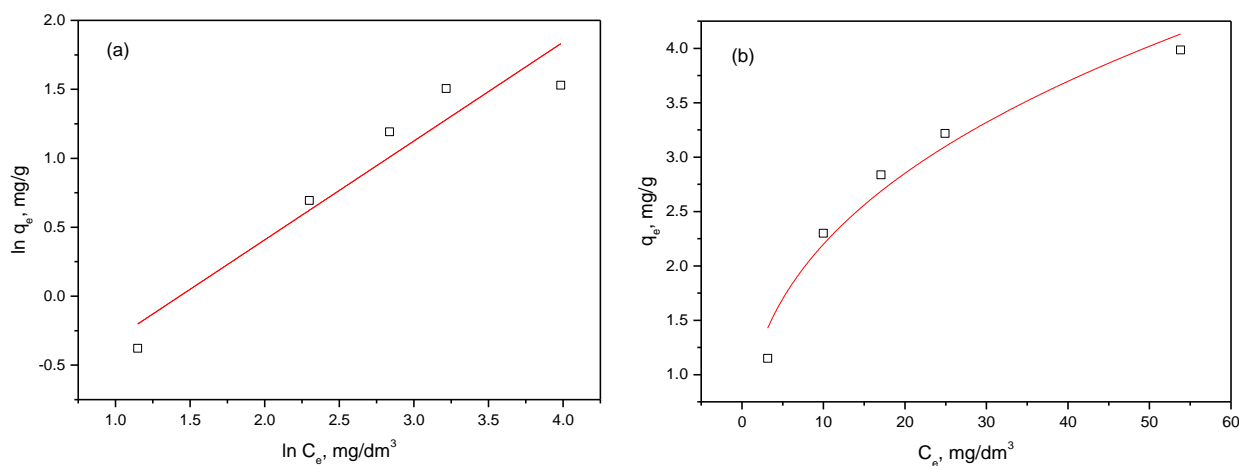
adekvatnosti *Langmuir*-ove linearne izoterme za opisivanje adsorpcione ravnoteže ispitivanih sistema (koef. determinacije, $R^2=0,90$). Za razliku od ovog linearnog modela, nelinearna izotermna adsorpcija, sl. 8(b), bolje opisuje proces adsorpcije, $R^2=0,93$.



Slika 8. Linearni (a) i nelinearni (b) oblik *Langmuir*-ove adsorpcione izoterme za sistem reaktivna boja – sorbent
Figure 8. Linear (a) and nonlinear (b) form of *Langmuir*'s adsorption isotherm for the reactive dye-sorbent system

Freundlich-ova izoterma adsorpcije izvedena je uz pretpostavku heterogenosti površine sa neravnomernom distribucijom toplote sorpcije po površini. Dijagrami sa slike 9 prikazuju *Freundlich*-ove izoterme za linearnu (a) i nelinearnu (b) adsorpciju boje na sorbent, za date eksperimentalne uslove. Sa ovih dijagrama, vidljiva je relativno visoka fun-

kcionalnost promenljivih, za linearni model je $R^2=0,92$ i dosta bolja, za nelinearni model, $R^2=0,97$. Na osnovu ovih dijagrama određene su *Freundlich*-ove konstante, a preko njih vrednovana podobnost ovog modela za opisivanje procesa adsorpcije primenjene boje na prirodnom sorbentu.



Slika 9. Linearni (a) i nelinearni (b) oblik *Freundlich*-ove adsorpcione izoterme za sistem reaktivna boja - sorbent
Figure 9. Linear (a) and nonlinear (b) form of *Freundlich*'s adsorption isotherm for the reactive dye system-sorbent

U tabeli 2 dati su analitički izrazi linearnih i nelinearnih adsorpcionih izoterma, vrednosti adsorpcionih parametara, kao i vrednosti koeficijenta determinacije R^2 , određeni korišćenjem softverskog paketa OriginPro (SAD). Koeficijent determinacije je relativna mera reprezentativnosti regresione linije ili mera korisnosti ovih modela.

Prema rezultatima za koeficijent determinacije iz table 1, potvrđuje se visoka vrednost (0,97) za *Freundlich*-ovu nelinearnu izotermu, što znači da je veliki procenat sume kvadrata odstupanja vrednosti varijable od aritmetičke sredine protumačen ovim regresijskim modelom. Dakle, izbor pada na *Freundlich*-ov nelinearni model koji na najprihvatljiviji

način pokriva eksperimentalne podatke vezane za adsorpciju reaktivne boje za sorbent. Konkretnije, K_F , kao jedna od *Freundlich*-ovih konstanti, koristi se kao relativna mera kapaciteta adsorpcije, veća vrednost K_F ukazuje na veći kapacitet adsorpcije. Druga *Freundlich*-ova konstanta, n , empirijski je parametar koji se menja sa nivoom heterogenosti, ukazujući na stepen nelinearnosti između kapa-

citeta primanja boje i koncentracije neadsorbovane boje a odnosi se na raspodelu vezanih jona na površinu adsorbenta. U principu, $1/n < 1$ ilustruje da je adsorbat povoljno adsorbovan na sorbentu, adsorpcioni kapacitet raste, javljaju se nove pozicije za adsorpciju, što je veća vrednost n jači je intenzitet adsorpcije.

Tabela 2. Analitički izrazi linearnih i nelinearnih izoterma sa koeficijentima za sistem reaktivna boja - sorbent

Table 2. Analytical expressions of linear and non-linear isotherms with coefficients for the reactive dye-sorbent system

Izoterma	Analitički izraz linearnog modela	Parametri modela		R ²
Langmuir (linearna)	$C_e/q_e = 3,27 + 0,14 \cdot C_e$	Q_{max} (mg/g)	6,98	0,90
		b (dm ³ /mg)	0,04	
Langmuir (nelinearna)	$q_e = \frac{0,33 \cdot C_e}{1 + 0,05 \cdot C_e}$	Q_{max} (mg/g)	6,63	0,93
		b (dm ³ /mg)	0,05	
Freundlich (linearna)	$\ln q_e = -1,02 + 0,72 \cdot C_e$	K_F (mg/g)·(dm ³ /mg) ^(1/n)	0,36	0,92
		n	1,39	
Freundlich (nelinearna)	$q_e = 0,93 \cdot C_e^{1/2,67}$	K_F (mg/g)·(dm ³ /mg) ^(1/n)	0,93	0,97
		n	2,67	

Takođe, u sličnom istraživanju [11] istraživači koriste Langmuir-ovu i Freundlich-ovu adsorpcionu izoterma kao i koeficijent determinacije da procene adsorpciju reaktivne boje na aktivni ugaj napravljen od otpadaka kokosovog oraha. Može se primetiti da se rezultati ravnotežne adsorpcije dobro fituju za obe izoterme, tj. eksperimentalni podaci su dobro pokriveni sa oba izotermna modela. U slučaju Langmuir-ove izoterme, postoji homogenost u prirodi površine aktivnog uglja, što znači da svaki molekul boje/aktivno mesto adsorpcije na sorbentu ima jednaku energiju aktivacije i pokazuje nastajanje jednoslojnog pokrivanja spoljašnje površine aktivnog uglja molekulima boje. S druge strane, Freundlich-ov izotermni model potvrđuje heterogenu prirodu sistema molekuli reaktivne boje/aktivna mesta sorbenta, tokom površinske interakcije. Vrednost Freundlich-ovih eksponenata n veća je od 1. Smatra se da je proces adsorpcije povoljan ako je vrednost n veća od 1 ($n > 1$). Prema rezultatima, ravnotežni podaci za adsorpciju reaktivne boje na aktivni ugaj najbolje su opisani modelom Freundlich-ove izoterme pri višim temperaturama a Langmuir-ovom izotermom u uslovima ambijentalne temperature.

4. ZAKLJUČAK

Zaštita okoline od obojene otpadne vode pomoću odgovarajućeg prirodnog sorbenta, predstavlja dobar način za rešavanje ekoloških problema vodotokova. Uklanjanje reaktivne boje sorbentom dobijenim od otpadnih celuloznih vlakana ispitivano

je pod različitim uslovima. Utvrđeno je da adsorpcija zavisi od vremena kontaktiranja, početne koncentracije boje i pH rastvora. Korišćeni sorbent je relativno fino rasuti materijal sa heterogenim poroznim česticama, razuđenog oblika i forme. Prema rezultatima kvantitativnog sastava sorbenta zaključuje se da dominira ugljenik.

Tokom adsorpcije, koncentracija boje u rastvoru postepeno se smanjuje sa vremenom i to nešto intenzivnije kod viših početnih koncentracija boje. Maksimalni stepena uklanjanja boje se dešava pri pH 2-3 (68,5 %). Kod nižih početnih koncentracija nastaje nešto veći stepen iscrpljenja boje, međutim, realno veća količina boje se adsorbuje na sorbentu kod najviše početne koncentracije. Promena adsorbovane količine boje na sorbentu sa vremenom, raste sa povišenjem početne koncentracije.

Modeli izotermne adsorpcije, *Langmuir* i *Freundlich*, dobro opisuju uklanjanje reaktivne boje iz vodenog rastvora uz pomoć sorbenta, uz činjenicu da se prednost daje nelinearnom modelu *Freundlich*-a koji najbolje fituje eksperimentalne podatke.

Na osnovu dobijenih rezultata, može se reći da je sorbent napravljen od otpadnih celuloznih prirodnih vlakana efikasan materijal za uklanjanje reaktivne boje iz vodenih rastvora sa opravdanom tendencijom primene i u industrijskim uslovima. U budućnosti, karakterizacija ostalih čvrstih otpadnih materijala, sličnih po prirodi, koji mogu da budu sirovina za proizvodnju sorbenta, može pomoći u procesima zbrinjavanja obojenog tečnog otpada.

5. LITERATURA

- [1] N.M.Mahmoodi, M.Arami (2006) Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium(IV) oxide nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182, 60-66.
- [2] N.M.Mahmoodi, M.Arami, N.Y.Limaee (2006) Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study, *Journal of Hazardous Materials*, B133, 113-118.
- [3] B.H.Hameed, R.R.Krishni, S.A.Sata (2009) A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 305-311.
- [4] P.Sharma, H.Kaur, M.Sharma, V.Sahore (2011) A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste, *Environmental Monitoring and Assessment*, 183, 151-195.
- [5] A.A.Pelaez-Cid, A.M.Herrera-Gonzalez, M.Salazar-Villanueva, A.Bautista-Hernández, (2016) Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization, *Journal of Environmental Management*, 181, 269-278.
- [6] N.K.Amin (2009) Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 52-62.
- [7] H.Denga, G.Li, H.Yanga, J.Tanga, J.Tanga (2010) Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation, *Chemical Engineering Journal*, 163, 373-381.
- [8] A.Asfaram, M.Ghaedi, S.Hajati, A.Goudarzi, E.A.Dil (2017) Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe₃O₄-nanoparticle-loaded activated carbon, *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 1-12.
- [9] S.Karaca, A.Gurses, M.Acikyildiz, M.Ejder (2008) Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon, Microporous and Mesoporous Materials, 115, 376-382.
- [10] C.Jarusiripot (2014) Removal of Reactive Dye by Adsorption over Chemical Pretreatment Coal Based Bottom Ash, *Procedia Chemistry*, 9, 121-130.
- [11] I.A.Umar, G.Abdulraheem, S.Bala, S.Muhammad, M.Abdullahi (2015) Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 265-273.

ABSTRACT

ENVIRONMENTAL PROTECTION FROM EMISSIONS OF COLORED WASTE WATER BY NATURAL SORBENT MADE FROM CELLULOSE FIBERS

Environment protecting from emissions of colored waste water of the textile industry is the subject of this paper. It's about the decolorization with the help of sorbent obtained from natural cellulose fiber waste cotton and hemp. Removal of reactive dye from an aqueous solution by the sorbent was examined under different conditions. It was found that adsorption depends on the contact time, initial dye concentrations and pH of the solution. The used sorbent is a relatively fine dispersion material with heterogeneous porous particles, the diverse shapes and forms, dimensions below 0.7 mm. According to the results of the quantitative composition of the sorbent it is concluded that dominates the carbon, carbon content 67.26 %. The maximum degree of dye removal occurs at pH 2-3 (68.5 %). The adsorbed amount of dye on the sorbent over time increases with increasing initial concentration. Isothermal models, Langmuir and Freundlich, very well describe the removal of reactive dye from aqueous solution with the help of sorbent (coefficients of determination = or > 0.9), with the notion that advantage is given to the nonlinear Freundlich model that best describes experimental data.

Keywords: cotton fiber, hemp fiber, reactive dye, sorbent, decolorization, Langmuir, Freundlich.

Scientific paper

Paper received: 20. 05. 2017.

Paper accepted: 15. 07. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal