

EKOLOŠKA PRIMENA SORPCIONIH SVOJSTAVA GLINA

Jugoslav Krstić¹, Zorica Mojović¹, Anđela Abu Rabi¹, Davor Lončarević¹, Goran Starčević², Dušan Jovanović¹
¹Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd
²NIS-Rafinerija nafte, Pančevo

Sadržaj – Savremena industrija u velikoj meri koristi sintetičke boje. Značajna količina boja dospeva u životnu sredinu gde uzrokuje brojne probleme. I pored postojanja konvencionalnih tehnika i metoda za uklanjanje boja iz otpadnih voda, uočljiva je veoma izražena potreba za jeftinim sorbentom koji je tehnološki lako primenljiv. U ovom radu je ispitana mogućnost korišćenja bentonita, kao prirodnog materijala, za uklanjanje metilensko plavog iz vodenih rastvora. Određena je raspodela veličina čestica korišćenog bentonita. Ispitan je uticaj kontaktnog vremena za dva različita odnosa bentonit-rastvor na efikasnost uklanjanja boje iz rastvora. Za pet različitih koncentracija suspenzije bentonita, pri jednakom početnom sadržaju boje (4 mg/dm³) određena je efikasnost uklanjanja boje iz rastvora.

1. UVOD

Sintetičke boje su danas u širokoj upotrebi u brojnim industrijskim granama. Proizvodi savremene tekstilne, prehrambene ili kozmetičke industrije bili bi praktično neprepoznatljivi bez upotrebe sintetičkih boja. Poznato je da godišnja svetska proizvodnja boja prelazi 700 000 tona. Procenjuje se da 10-15% ove količine biva nepovratno izgubljeno u tehnološkim procesima [1]. Ova količina uz manju ili veću kontrolu dospeva u životnu sredinu. Nema sumnje da je upotreba boja povezana sa problemima uticaja na životnu sredinu. Najpre, prodor obojenih otpadnih voda u ekosisteme slatkih voda (pre svega stajaćih), direktno uzrokuje smanjenje transparentije ovih voda, što utiče na uspešnost fotosinteze kod fitosistema [2]. Povezanost svih članova ekosistema preko deobe staništa i lanca ishrane govori o mogućem sekundarnom uticaju ovog tipa zagađenja na floru i faunu. Sa druge strane, neke od sintetičkih boja degradirajući daju toksične i kancerogene produkte. Poznata je pozitivna korelacija karcinom dojke-upotreba boja za kosu, kod žena [3].

Postoje brojne konvencionalne tehnike i metode za uklanjanje boja iz otpadnih voda. Pre svih to su koagulacija i flokulacija, reverzna osmoza i jonska izmena [4]. Zbog izuzetnog kapaciteta i odlične efikasnosti posebno je interesantna sorpcija na aktivnom uglju. Ipak, ogromne količine otpadnih voda uzrok su snažnog ekonomskog pritiska na iznalaženje materijala koji bi se koristio kao jeftin sorbent, a čija bi upotreba bila tehnološki jednostavna i brza.

Upotreba prirodnih materijala za sorpciju boja iz otpadnih voda, čini se, daje odgovore na ove zahteve. Posebna pogodnost upotrebe ovih sorbenata leži u činjenici da se njihovom upotrebom ne bi uzrokovalo sekundarno zagađenje životne sredine.

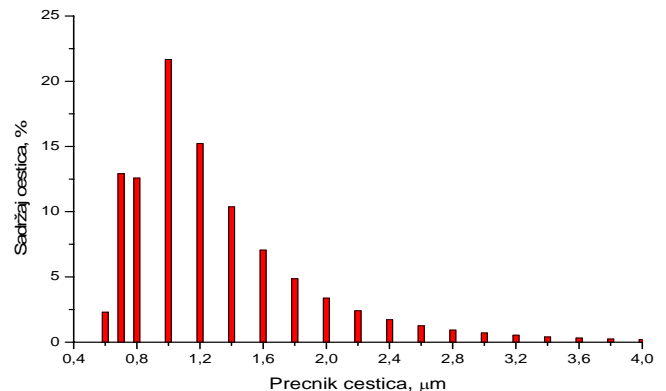
Ovaj rad deo je širih istraživanja u okviru koga se testiraju sorpciona svojstva različitih prirodnih materijala (bentonit, diatomit, sepiolit) samostalno ili u okviru kompozitnih materijala [5-7]. U ovom radu su dati podaci o dimenzijama čestica koje izgrađuju masu bentonita domaćeg porekla, nakon mlevenja i prosejavanja kroz sito od 74 μ m. Takođe, prikazani su rezultati adsorpcije metilensko plavog na bentonitu. Ispitan je uticaj kontaktnog vremena između

bentonita i rastvora metilensko plavog, kao i uticaj različitih koncentracija suspenzije bentonita na efikasnost eliminacije boje.

2. EKSPERIMENT I METODOLOGIJA

2.1 Bentonit

U svim eksperimentima kao sorpciono sredstvo korišćen je bentonit iz rudnika „Bogovina”-Istočna Srbija. Polazni bentonit je samleven u kugličnom mlinu i izdvojena je frakcija <74 μ m prosejavanjem na situ. Izvršeno je merenje dimenzija i distribucije čestica ovako izdvojene frakcije upotrebom laserskog analizatora dimenzija čestica (Mastersizer 2000 - Malvern Instruments). Merenje je vršeno upotrebom 0,0054% vodene suspenzije uz prethodnu ultrazvučnu disagregaciju koja je trajala 10 minuta. Vreme disagregacije određeno je u preliminarnim eksperimentima sa deset uzastopnih merenja. Merenja dimenzija čestica su vršena u opsegu od 20 nm do 74 μ m. Vrednosti indeksa refrakcije za dispergant i disperziono sredstvo iznosili su 1,650 odnosno 1,330.



Sl. 1. Raspodela veličina čestica bentonita (nakon mlevenja i prosejavanja na situ < 74 μ m)

Na sl. 1. prikazani su rezultati merenja za opseg od 0,4 do 4 μ m. Iznenaduje podatak da je samo procesom mlevenja i prosejavanja dobijen materijal izuzetne usitnjenosti i homogenosti. Praktično, 99,10% svih čestica ima prečnik manji od 4 μ m uz činjenicu da čestica manjih od 0,5 μ m praktično ni nema. Ovo je posebno bitno uzimajući u obzir da se ostvarena homogenost dobija tehnološki jednostavnim postupcima koji ekonomski ne opterećuju dobijanje jeftinog prirodnog sorbenta. Merenja pokazuju da 50,00% svih čestica ($D_{0,5}$) ima prečnik manji od 1,006 μ m. Proračun zastupljenosti čestica u pojedinim intervalima pokazuje da se u oblasti do 4 μ m nalazi 59,05% ukupne zapremine svih čestica. Ovo ne čudi kada se uzme u obzir doprinos frakcija većih prečnika ukupnoj zapremini materijala. Vredan pomena je i podatak da 90,00 % ukupne zapremine polaznog materijala ($D_{0,9}$), čine čestice dijametra manjeg od 11,099 μ m.

Pored utvrđivanja dimenzija čestica izdvojene frakcije <74 μ m izvršena je hemijska i rentgenostrukturalna analiza. Iako su rezultati ovih analiza već prezentovani ranije [7,8] ovde ćemo ponoviti najznačajnije zaključke koji iz njih proizilaze, a koji su značajni za tumačenje sorpcionih karakteristika ispitivanog materijala. Rezultati potvrđuju da je

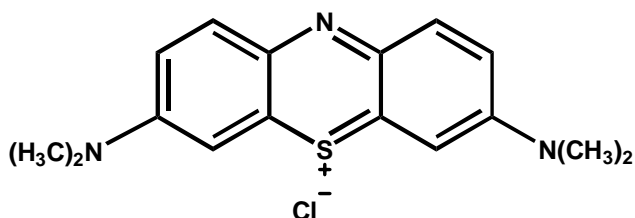
reč o bentonitu sa dominantnim sadržajem smektitnog montmorilonita. Rentgenostrukturnom analizom je utvrđeno preovlađujuće prisustvo dioktaedarskog smektita uz manji sadržaj kvarca, ilita, kalcita i feldspata.

Od posebnog značaja za razumevanje rezultata ispitivanja je poznavanje strukture tipa smektita. Slojevitost strukturu smektita čine jedan oktaedarski sloj koji se nalazi između dva tetraedarska sloja sa kojima je koordinatno vezan preko zajedničkih kiseoničnih atoma. Centralni atomi u tetraedrima su obično Si ili Al, dok su u oktaedrima najčešće Al, Fe, Mg. Negativno naelektrisanje potiče od izomorfne izmene atoma, kako u tetraedrima tako i u oktaedrima, atomima nižeg oksidacionog stanja (Si(IV) se zameni sa Al(III) odnosno Al(III) sa Mg(II)). Naelektrisanje slojeva je uravnoteženo prisustvom izmenljivih hidratiranih katjona (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}), koji su zajedno sa slobodnom vodom smešteni između slojeva.

Dodatna karakterizacija frakcije $<74\mu\text{m}$ izvršena je fizisorpcijom azota na -196°C (Sorptomatic 1990, ThermoFinnigan). Određena je specifična površina po metodi Brunauer-a, Emmett-a i Teller-a (S_{BET}). Izračunata vrednost iznosi $96\text{ m}^2/\text{g}$ što je više u odnosu na komercijalno dostupno Wyoming bentonit ($44\text{ m}^2/\text{g}$), a nešto manje od Mossburg montmorilonita ($124\text{ m}^2/\text{g}$) ili Otay montmorilonita ($144\text{ m}^2/\text{g}$) [9]. Nezavisno od činjenice da se mehanizmi sorpcije metilenskog plavog iz rastvora i fizisorpcija azota na -196°C na bentonitu suštinski razlikuju, dobijeni rezultat za S_{BET} potkrepio je pretpostavku o velikoj sorpcionoj moći izdvojene frakcije.

2.2 Metilen plavo

Metilen plavo je katjonska tiazinska boja koja je puno proučavana [10-12]. Na sl. 2. je predstavljena struktura molekula metilen plavog. Molekulska struktura metilen plavog ima i jonsku prirodu jer ima delokalizovano pozitivno naelektrisanje.



Sl. 2. Strukturna formula metilensko plavog

Jonska priroda može da igra važnu ulogu pri zadržavanju vrste na površini sorbenta, dovodeći do hemijske reakcije pored adsorpcionih fenomena.

2.2 Eksperiment

Tokom svih eksperimenata početna koncentracija metilensko plavog, u svim radnim rastvorima, iznosila je $4,0\text{ mg}/\text{dm}^3$. U cilju eliminisanja uticaja pH rastvora boje na transparentnost rastvora svi radni rastvori podešeni su na konstantnu pH vrednost od 11,0 pH jedinica. Jako bazna sredina je odabrana na osnovu pregleda literature [10-12] u cilju mogućeg upoređivanja dobijenih rezultata. Podešavanje pH vrednosti je vršeno dodavanjem mikrolitarskih zapremina rastvora NaOH koncentracije $4\text{ mol}/\text{dm}^3$. Vrednost pH je merena na pH-metru 3320 JENWAY sa sondom za temperatursku kompezaciju.

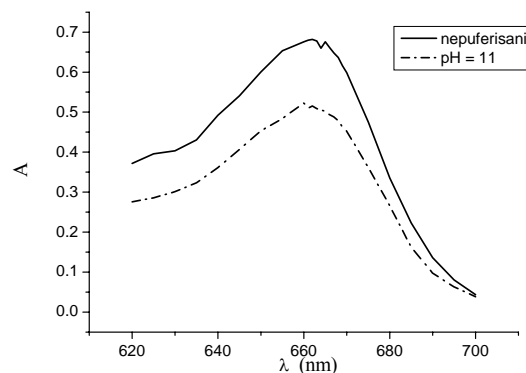
Za ispitivanje sorpcionih karakteristika bentonita pripremljena je disperzija bentonita u destilovanoj vodi,

koncentracije $2,5\text{ g}/\text{dm}^3$, ultrazvučnom disagregacijom u trajanju od 10 minuta. Nakon toga, u pripremljene radne rastvore metilensko plavog, dodavane su zapremine suspenzije bentonita koje su omogućavale da se dobije pet različitih radnih suspenzija bentonita koncentracija od 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 i $20,0\text{ mg}/\text{dm}^3$. Suspenzija je mešana tokom 24 časa pomoću elektromagnetne mešalice, nakon čega je centrifugirana 10 minuta frekvencijom od 4000 obrtaja/minuti. Zatim je izvršeno dekantovanje bistrih rastvora. Konačno, pre spektrofotometrijskog (SPEKOL 10, Carl Zeiss Jena) određivanja koncentracije boje, pH svih rastvora još jednom je podešena na 11,0 pH jedinica. Određivanje koncentracije boje vršeno merenjem apsorpcije na talasnoj dužini od 662 nm metodom kalibracione krive. Izabrana talasna dužina predstavlja maksimum apsorpcije za metilensko plavo.

Određivanja koncentracije boje, nakon sorpcionog tretmana, vršeno je metodom kalibracione prave. Spektrofotometrijski kalibracioni dijagrami su rađeni za svako merenje posebno, sa dnevno pripremanim rastvorima (uz pufisanje), u koncentracionom opsegu od 0,5 do $5,0\text{ mg}/\text{dm}^3$. Dobijene kalibracione krive su imale korelacione faktore $\geq 0,99$. Osim uobičajenih ograničenja važenja Lamebert-Berovog zakona, metilensko plavo u oblasti visokih koncentracija (koncentracije veće od $10\text{ mg}/\text{dm}^3$) gradi agregate koji pomeraju maksimum apsorpcije. Stoga su u radu korišćeni vodeni rastvori koncentracije manje od $5\text{ mg}/\text{dm}^3$.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Eksperimentalni uslovi su određeni na osnovu preliminarnih merenja. Na sl. 3. predstavljeni su apsorpcioni spektri nepufisanog (pH=5,5) i pufisanog (pH = 11,0) rastvora metilensko plavog koncentracije $4,0\text{ mg}/\text{dm}^3$.



Sl. 3. Apsorpcioni spektri rastvora metilensko plavog, (pufisan i nepufisan) koncentracije $4,0\text{ mg}/\text{dm}^3$

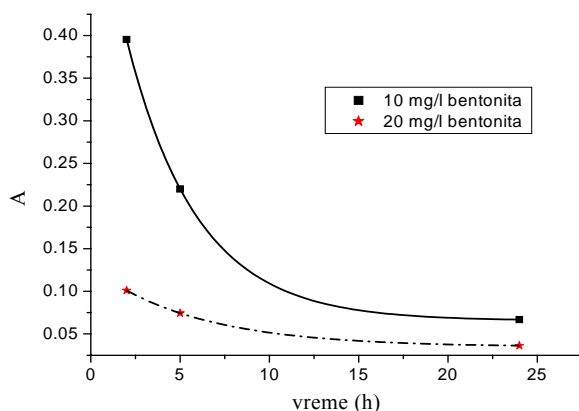
Dobijeni rezultati sugerišu da razlika u intenzitetu apsorpcionih spektara proističe iz pojave auto-agregacije boje koja je nesumnjivo prisutna u baznim sistemima. Očigledno neizmenjeni oblik spektra, za različite vrednosti pH, govori o tome da nije u pitanju hemijska reakcija sa jonima dodatim prilikom pufisanja. Dobijeni rezultati navode na opreznost prilikom tumačenja rezultata eliminacije boje u smislu razdvajanja doprinosa sorpcionog sredstva od efekata koji su karakteristika same boje.

Literaturni podaci o maksimumu apsorpcione krive za razblažene vodene rastvore metilensko plavog se razlikuju i kao maksimum navode talasne dužine od 664 nm i 668 nm.

Međutim, u ovom eksperimentu, pod datim uslovima i sa datom instrumentacijom, taj maksimum se nalazi na 662 nm, kako u nepuferisanom, tako i u puferisanom rastvoru. Stoga su sva dalja spektrofotometerska merenja vršena na talasnoj dužini od 662 nm.

Drugi važan parametar koji utiče na adsorpciju boje na glini je vreme kontakta između boje i gline. Ne postoji sveobuhvatno objašnjenje mehanizma adsorpcije katjonskih boja, poput metlensko plavog, na površini slojevitih silikata. Dominantna hipoteza objašnjava proces eliminacije boje mehanizmom nespecifične adsorpcije-jonskom izmenom. Građenje relativno slabih, neselektivnih kompleksa boja-čestica, uz pojavu reverzibilnosti procesa tipično je za difuziono kontrolisane reakcije. Ipak, pojedini parametri (a pre svega zavisnost efikasnosti eliminacije boje iz suspenzije sa promenom pH vrednosti) ukazuju na doprinos površinske precipitacije. Pored svih pomenutih doprinosa, mehanizam sorpcije boje je modifikovan i agregacijom organskih katjona. Ovu pojavu uočili su i autori rada. Agregacija značajno menja osobine apsorbujuće hromofore. Mešanjem suspenzije gline i rastvora metilensko plavog uočljiva je značajna promena boje datog sistema što je upravo posledica agregacije boje. Iako suštinska kvantifikacija ove pojave (oblik spektra i kinetika agregacije) nije tema ovog rada, upotreba Diode Array spektrofotometara sa protočnom ćelijom sigurno bi dala odgovor i na ova pitanja. Neki autori primećuju da spektralne promene zavise ne samo od reakcionih uslova već i od izbora gline [12]. Ako je ovo tačno lako je postaviti brzu i efikasnu metodu kojom bi se vršila identifikacija vrsta glina na osnovu spektara snimljenih neposredno po dodavanju suspenzije gline u rastvor boje. Pri ispitivanju zapaženo je da tokom vremena dolazi do promene boje suspenzije. Ovo sasvim sigurno proističe usled naknadne energetske stabilizacije već vezanih klastera boje. Konačni ishod je degradacija klastera boje [11].

Da bi se odredilo vreme kontakta između boje i gline koje je potrebno za postizanje ravnotežnih uslova urađena su dva probna sistema boja/bentonit sa dodatih 10,0 odnosno 20,0 mg/dm³ bentonita. Probni uzorci su analizirani nakon 2h, 5h i 24h intenzivnog mešanja sistema, merenjem apsorbanca nakon centrifugiranja. Rezultati su prikazani na sl. 4.

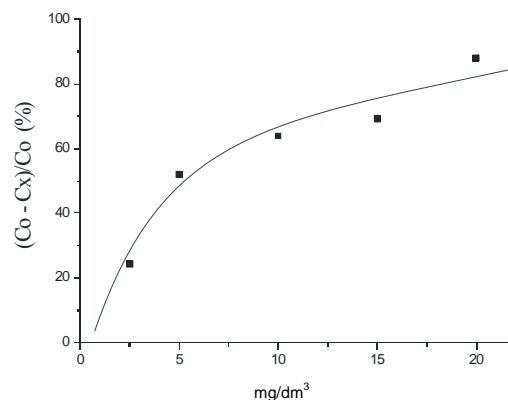


Sl. 4. Promena apsorpcije u funkciji vremena za dve različite koncentracije suspenzije bentonita za rastvore metilensko plavog koncentracije 4mg/dm³

Dobijeni rezultati ukazuju na nekoliko važnih činjenica. Najpre, proces agregacije boje i vezivanja za čestice bentonita, odigrava se brzo (vreme vezivanja može se izraziti u minutima mereno minutima). Disagregacija boje i uspostavljanje ravnoteže je nasuprot tome spor proces,

verovatno kontrolisan odnosom između broja dostupnih centara za vezivanje i koncentracije boje u suspenziji. Uticaj vremena kontakta između boje i bentonita na adsorpciju boje je znatno više izraženo u slučaju manje količine bentonita u sistemu. Na osnovu Lambert-Berovog zakona manjoj apsorbanca odgovara manja koncentracija boje prisutne u rastvoru. Dakle, povećan sadržaj bentonita povećava sorpciju boje, ali ne samo prostim prisustvom većeg broja adsorpcionih centara, već i uticajem na mehanizam agregacije boje, dodatno doprinoseći efikasnosti procesa. Potvrda ovog leži u činjenici da vrednosti odnosa adsorbovane boje iz suspenzija bentonita koncentracija 20mg/dm³ i 10,0mg/dm³ za sva kontaktna vremena daleko prevazilaze odnos koncentracija suspenzija sve do uspostavljanja ravnoteže. Eventualna merenja za vreme kontakata manje od 20 sati ne bi reprezentovale ravnotežne uslove sorpcije. Zbog ove činjenice, sva dalja merenja vršena su nakon 24 časovnog kontakta boja-bentonit.

Sorpcione karakteristike bentonita su ispitane dodavanjem različitih količina bentonita u rastvor metilensko plavog iste početne koncentracije. U rastvor metilensko plavog koncentracije 4 mg/dm³ i pH = 11,0 dodavane su količine bentonita tako da koncentracija bentonitske suspenzije bude 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 i 20,0 mg/dm³. Merena je sorpcija rastvora nakon 24 h. Rezultati su prikazani na slici 5 i u



Sl. 5. Uticaj količine dodatog bentonita na sorpciju metilensko plavog na bentonitu

tabeli 1.

Na slici 5. C₀ predstavlja početnu koncentraciju boje u rastvoru, C_x predstavlja koncentraciju boje izmerene u rastvoru nakon 24h, dok je (C₀-C_x) koncentracija adsorbovane boje.

Tabela 1: Uticaj količine dodatog bentonita na količinu

Koncentracija bentonita u suspenziji (mg/dm ³)	Koncentracija uklonjene boje (mg/dm ³)	Efikasnost ulanjanja (%)
2,5	0,88	35,2
5,0	2,08	41,6
10,0	2,56	25,6
15,0	2,77	18,5
20,0	3,52	17,6

adsorbovanog metilensko plavog

Ako se kao kriterijum efikasnosti uzme odnos mase adsorbovane boje i mase bentonita, najefikasniji sistem (41,6%) je sa dodatih 5 mg/dm³ bentonita što dodatno

potvrđuje zaključak o postojanju idealnog odnosa sorbent/sorbat za ovakve sisteme. Ovo svakako ne znači da se pri eventualnom korišćenju preporučuje upotreba suspenzije ove koncentracije. Niska cena bentonita omogućuje da se koriste veći sadržaji bentonita koji imaju najveću apsolutnu moć uklanjanja. Svega 0,48 mg/dm³ boje zaostane nakon tretmana bentonitnom suspenzijom najveće koncentracije (20mg/dm³). Prave mogućnosti o upotrebnoj moći bentonita kao sredstva za uklanjanje metilensko plavog iz vodenih rastvora može se shvatiti kroz podatak da bi za dekolORIZACIJU 1000 litara vode bilo neophodno tek nešto više od 20g bentonita (naravno, uz ostvarivanje uslova iz postavljenog eksperimenta).

Analizirajući podatke o eliminaciji metilensko plavog bentonitom može se zaključiti da je izabrana frakcija uzorka bentonita, koji potiče iz rudnika „Bogovina”, materijal sa izuzetno visokim potencijalom za eliminaciju metilensko plavog iz vodenih rastvora. Prirodno poreklo, niska cena i jednostavnost tehnološke primene čine bentonit odličnim kandidatom za eliminaciju ne samo metilensko plavog već svih baznih, katjonskih organskih boja.

LITERATURA

- [1] M. Al-Ghouti, M. Khraisheh, S. Allen, M. Ahmad, "The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth", *J. Environ Manag.*, vol. 6, pp. 229-238, 2003.
- [2] S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z. Zhu, "Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud", *Water Research*, vol. 39, pp. 129-138, 2005.
- [3] T. Zheng, T. Holford, S. Mayne et al. "Use of hair colouring and breast cancer risk: a case-control study in Connecticut". *Eur. J. Cancer* vol. 38, pp. 1647-52, 2002.
- [4] B. Acemioglu, "Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite", *Chemical Engineering Journal*, vol. 106, pp. 73-81, 2005.
- [5] A. Milutinović-Nikolić, S. Lukić, J. Krstić, Z. Vuković, M. Stanković, "Composites based on bentonite clays and nonwoven textiles", in *Proc. of VII International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry*, Belgrade, Serbia & Montenegro, 2004, pp. 496-498.
- [6] A. Milutinović-Nikolić, S. Lukić, J. Krstić, D. Jovanović, "Composite materials based on bentonite in environment protection", in *Proc. 4th Inter. Conf. Chemical Societies of the South-Eastern European Countries*, Belgrade, Serbia & Montenegro, 2004, vol. 2, pp. 84.

- [7] Z. Vuković, J. Krstić, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, A. Abu Rabi, D. Jovanović, "Acid-modified bentonites as heavy metal sorbents", in *Proc. 4th Inter. Conf. Chemical Societies of the South-Eastern European Countries*, Beograd, Serbia & Montenegro, 2004, vol. 2, pp. 232.
- [8] Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, J. Krstić, A. Abu-Rabi, T. Novaković, D. Jovanović, "The influence of acid treatment on nanostructure and textural properties of bentonite clays", *Materials Science Forum*, vol. 494, pp. 339-344, 2005.
- [9] H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, "Studies in Surface Science and Catalysis", vol. 58, *Introduction to zeolite science and practice*, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, 1991.
- [10] K. Bergmann and C.T. O'Konski, "A Spectroscopic Study of Methylene Blue Monomer, Dimer, and Complexes with Montmorillonite", *J. Phys. Chem.* vol. 67, pp. 2169 -2177, October 1963.
- [11] A. Czimerova, L'uboš Janković and J. Bujdak, "Effect of the exchangeable cations on the spectral properties of methylene blue in clay dispersion", *J. Coll. Interface Sci.*, vol. 274, pp. 126 – 132, 2004.
- [12] J. Cenens, R.A. Schoonheydt, "Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B and barasym in aqueous suspension", *Clays Clay Miner.* vol. 36 pp. 214-224, 1988.

Abstract – Synthetic dyes are used extensively by modern industry. Significant amounts of these dyes pollute the environment causing a numerous problems. Although number of methods for water refining is already developed, there is still a demand to find cheaper and technologically easily applicable sorbents. Possibility of using bentonite as naturally occurring material for methylene blue removal from its aqueous solutions was investigated in this paper. Particle size distribution of bentonite was determined. The influence of contact time for two different bentonite-solution ratios on day removal efficiency was investigated. For constant acidity of solution (pH=11,0) the influence of bentonite concentration on sorption of methylene blue was estimated.

ECOLOGICAL APPLICATION OF SORPTIVE PROPERTIES OF CLAYS

Jugoslav Krstić, Zorica Mojović, Anđela Abu Rabi, Davor Lončarević, Goran Starčević, Dušan Jovanović S