

**KORIŠĆENJE PEPELA KLIPA KUKURUZA ZA DEKOLORIZACIJU
OTPADNE VODE POSLE BOJENJA TEKSTILA****Mirjana Mizdraković, Miodrag Šmelcerović, Dragan Đorđević**

Tehnološki fakultet, Leskovac

Adsorpcioni proces uz pomoć pepela mogao bi se deklarirati kao jednostavna, selektivna i jeftina alternativa za konvencionalne fizičko-hemijske postupke. U radu je istraživana primena prirodnog adsorbenta za disperznu tekstilnu boju. Pepeo dobijen sagorevanjem klipa kukuruza je vrlo jeftin materijal za prečišćavanje otpadne vode tekstilne industrije, tj. otpadne vode nastale posle procesa bojenja. Kapacitet primenjenog adsorbenta za adsorpciju neke boje bio je dovoljan u poređenju sa konvencionalnim adsorbentima. Zbog visokog afiniteta između boje i adsorbenta, za otprilike 15-tak minuta, bilo je ostvareno uklanjanje obojenosti u iznosu preko 90%. Adsorpciono ponašanje tekstilne disperzne boje na pepelu klipa kukuruza bilo je istraživano korišćenjem UV-vis spektrofotometra. Istraživan je uticaj količine pepela, početne koncentracije boje i vremena mešanja na adsorpciju. Takođe, bila je istraživana adsorpcija na površini čestica pepela korišćenjem dva vrlo dobro poznata izoterma modela: Langmuirov i Frojndlihov. Rezultati sugerišu da adsorpcija boje na pepelu kao adsorbentu ima potencijala za masovni postupak obrade otpada tekstilnih fabrika.

Uvod

Sve je neophodnije prečišćavanje, tj. tretiranje i obrada industrijskih otpadnih voda, posebno u bliskoj budućnosti, ako ni zbog čega drugog onda zbog međunarodne regulacije koja sve strožije propisuje smanjenje različitih hemikalija u čistoj vodi. U tom pogledu, čista okolina i ekološki zahtevi vezani za prisustvo boja u otpadnoj vodi postaju izazov i problem za industrijsku proizvodnju boja, obradu tekstila i sl. Pojavom strožih standarda za boje, podstiče se društvo na smanjenje emisije obojenih otpadnih voda u prirodnim vodotokovima. Ima podataka da otpadne vode industrija tekstila, hartije i sl. sadrže sumnjive kancerogene materije koje nose mnoge rizike za život vodenih organizama. Stoga je neophodno smanjiti i eliminisati zagađivače u otpadnoj vodi pre njihovog ispuštanja [1-7].

Različite procesi kao, nanofotokataliza [2, 3, 5], elektrohemijski i membranski procesi [8-9] ali i drugi, korišćeni su za odstranjivanje organskih zagađivača iz otpadnih voda. Adsorpcija se pokazala kao odličan postupak za tretiranje otpadnih voda jer nudi prednosti nad konvencionalnim procesima [10]. Adsorpcija je relativno zastupljenija prema drugim procesima zbog niske cene, jednostavnosti primene, upotrebljivosti i sposobnosti tretiranja boja [11-12]. Zrnasti aktivni uglj je najpopularniji adsorbent koji može biti korišćen sa velikim uspehom. Međutim,

dobijanje kvalitetnog adsorbenta od tako aktivnog uglja je preskupo, a takođe je često veoma teška regeneracija i prečišćavanje korišćenog uglja [13-16]. Prema tome, pažnja mnogih istraživača usmerena je ka istraživanju mogućnosti korišćenja materijala sa niskom cenom, jednostavnijim dobijanjem i lakom primenom. Zna se da je adsorpcioni kapacitet određenog adsorbenta funkcija porozne strukture, hemijske prirode površine i pH vodenog rastvora. Prisustvo i koncentracija površinskih funkcionalnih grupa igra važnu ulogu u adsorpcionom kapacitetu i mehanizmu uklanjanja adsorbata [17]. Adsorpcija različitih boja putem korišćenja, npr. kore pomorandže ili ljuske sojinog brašna već je afirmisano u laboratoriji [18-19]. Skoro su objavljene studije o adsorpciji metilensko plavog na aktivnom ugljeniku [20], mahuni pirinča [21], ljuski kikirikija [22], KOH-aktivnom uglju [23], staklenim vlaknima [24], baznih i kiselih boja na oksihumolitu (oksidovani mrki ugalj) [25] i sl.

Jezgro vlakna kokosa je sporedni proizvod u industriji prerade vlakana kokosovih oraha u Indiji. Ta mekana biomasa odvojena od mahune kokosovog oraha se, pri preradi vlakna kokosa, karbonizuje i koristi u tretiranju otpadnih voda. Uklanjanje boje pomoću uglja od jezgra kokosovog vlakna (94%) može se uporediti sa komercijalnim ugljem (90%) pri pH 8.6. Ugalj od jezgra kokosovog vlakna je takođe efikasan u odstranjivanju metala [26] i hlorofenola [27].

Cilj ovog rada je pokušaj eliminacije obojenosti otpadne vode iz tekstilne industrije pomoću pepela klipa kukuruza, kao prirodnog i lako dostupnog adsorbenta. Radi se o adsorpciji disperzne boje koja se uglavnom koristi za bojenje sintetičkih vlakana. Danas na tržištu ima dosta tekstilnih proizvoda od sintetičkih vlakana koji polako ali sigurno cenom i lakom dostupnošću bacaju u zaborav tekstilne proizvode od prirodnih vlakana.

Ekperimentalni deo

Klip kukuruza bez zrna sakupljan je u okolini Leskovca, sušen na suncu 6h i zatim spaljen na otvorenom. Pepeo klipa kukuruza je zatim prosejan do veličine čestica od 250 – 500 μm i kao takav korišćen za proučavanje adsorpcije boje iz vodenog rastvora.

Korišćene su Langmuir-ova i Freundlich-ova, izoterma za proučavanje ravnotežne adsorpcije, na taj način što su spektrofotometrijskom metodom određivane ravnotežne koncentracije boje posle adsorpcije u nizu rastvora različitih početnih koncentracija boje, držeći pri tome masu adsorbenta – pepela konstantnom. Ekperimentalni deo je podeljen u dva dela, prvi, dobijanje kalibracionog dijagrama za spektrofotometrijsko određivanje koncentracije boje i drugi, spektrofotometrijsko određivanje koncentracije boje u rastvoru posle adsorpcije na pepelu.

Serijski adsorpcioni eksperimenti bili su izvedeni mešanjem 500 mg pepela sa 100 ml rastvora (30, 60, 90, 120 i 150 mg/dm^3) disperzne boje Tecocet Blau HWF, Textil Color, Švajcarska, pri pH=2 (optimalni pH utvrđen prethodnom proverom) pri 200 min^{-1} , 20°C na magnetnoj mešalici sa termostatom (Technika, Slovenija). Rastvor boje je odvojen od adsorbenta dekantovanjem posle stajanja od 60 min i izmerena je

njegova absorbanca na 660 nm pomoću UV-VIS spektrofotometra (Cary 100 Conc UV-VIS, Varian).

Radi utvrđivanja uticaja vremena mešanja kao i ravnotežne adsorpcije, uzorci su bili uzimani u vremenskim razmacima (5, 10, 20, 30, 60 i 90 min).

Količina adsorbovane boje (adsorbata) po jedinici mase pepela klipa kukuruza (adsorbenta) bila je određena izrazom:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{W}$$

gde su:

C_0 – početna koncentracija adsorbata, mg/dm³,

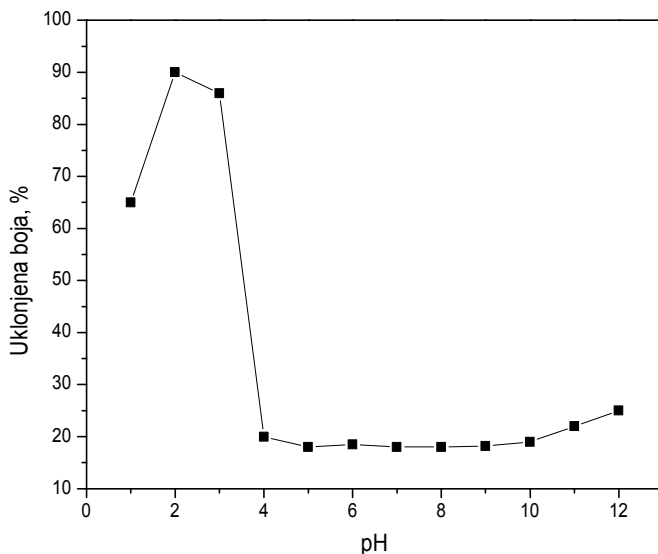
C_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mg/dm³,

V – zapremina rastvora, dm³,

W – masa adsorbenta, g.

Rezultati i diskusija

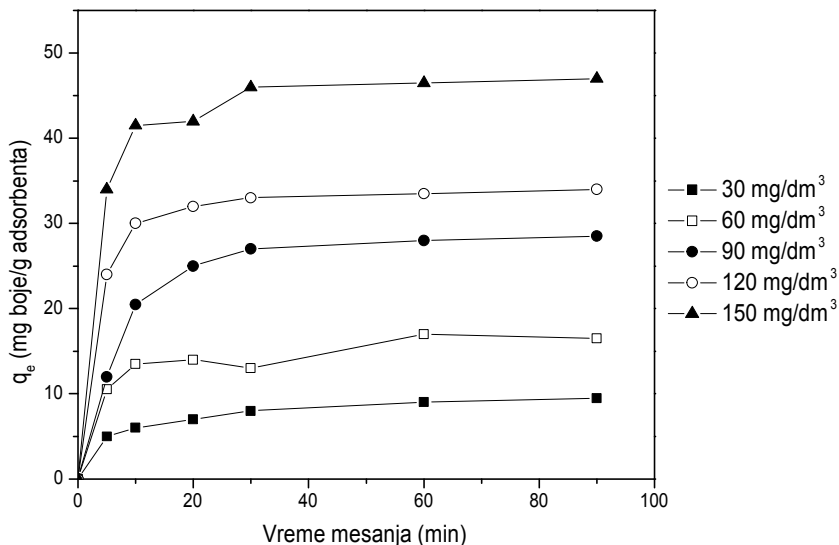
pH ima važnu ulogu u procesima adsorpcije, naročito na sposobnost, tj kapacitet adsorpcije. Uticaj pH na adsorpciju disperzne boje je prikazan na slici 1. Maksimalno uklanjanje boje (oko 90%) bilo je ostvareno pri pH rastvora 2 za koncentraciju boje 30 mg/dm³ u toku 90 min, pretpostavljajući pri tome, da će se slična pojava manifestovati i pri ostalim koncentracijama disperzne boje i ostalim vremenima tretiranja (mešanja). Između pH 2 i 4 javlja se drastičan pad sposobnosti uklanjanja boje, što se zadržava povećanjem pH do 12.



Sl. 1. Uticaj pH na uklanjanje disperzne boje iz rastvora pomoću pepela

Uticaj pH na adsorpciju boje, prikazan na slici 1 je očekivan a određen je stanjem površine adsorbenta i hemijom vodenog rastvora. Objašnjenje se može naći u literaturi, naime, poznato je da u kiselim uslovima, pozitivan naboj dominira na površini adsorbenta-pepela. Zbog toga postoji značajno visoka elektrostatička privlačnost između pozitivno naelektrisane površine adsorbenta i negativno naelektrisane boje [28]. Optimalna sredina za adsorpciju disperzne boje jeste kisela, pa ako se pH sistema poveća, površina adsorbenta naginje stvaranju negativnog naelektrisanja, koji ne ide u prilog adsorpciji disperzne boje usled elektrostatičkog odbijanja. U isto vreme, prisustvo viška OH⁻ jona će u alkalnoj sredini konkurisati anjonu disperzne boje za adsorpciju [28]. Niska vodena rastvorljivost boje [29] izaziva veći afinitet ka čvrstoj površini nego ka vodi. Disperzne boje su više ili manje hidrofobne, pa ako je rastvorljivost u vodenoj sredini mala, javlja se tendencija ka akumuliranju na površini adsorbenta [30], što znači da će sposobnost adsorpcije rasti što je rastvorljivost boje manja.

Slika 2 prikazuje uticaj koncentracije boje i dužine mešanja na adsorpciju boje, tj. obezbojavanje. Utvrđeno je vreme od 60 min kao ravnotežno vreme za korišćenu boju. Količina boje adsorbovana po jedinici mase adsorbenta se uvećava sa povećanjem početne koncentracije boje. Maksimalna količina adsorbovane boje raste od 8 do 47 mg boja/g adsorbenta kada početna koncentracija boje ide od 30 do 150 mg/l. Objašnjenje se nalazi u činjenici da veća koncentracija boje dovodi do pojave veće pokretačke sile kao rezultata postojanja koncentracionog gradijenta. Ova pokretačka sila ubrzava difuzija boje od rastvora ka adsorbentu [31].



Langmuir-ova izoterma i njena linearna forma su predstavljene sledećim jednačinama [10-13]:

$$q_e = \frac{b \cdot Q_0 \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \frac{1}{q_e} = \left[\frac{1}{b \cdot Q_0} \right] \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0}$$

gde su:

q_e - količina adsorbata adsorbovanog po jedinici mase adsorbenta (mg/g),

Q_0 - kapacitet adsorpcije (mg/g),

b - energija adsorpcije (dm^3/mg) i

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbat u rastvoru (mg/dm^3).

Freundlich-ova izoterma i njena linearna forma su predstavljeni sledećim jednačinama [10-13]:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

gde su:

K_f – Freundlich-ov koeficijent snage,

$1/n$ je Freundlich-ov parametar jačine.

Langmuir-ova i Freundlich-ova izoterma, za zadati sistem adsorbent-adsorbat, dobijaju se iz dijagrama $q_e - C_e$. Da bi se odredile vrednosti njihovih konstanti i koeficijenata formirani su dijagrami, $C_e/q_e - C_e$ za Langmuir-ovu adsorpcionu izotermu i $\log q_e - \log C_e$ za Freundlich-ovu adsorpcionu izotermu, koje daju pravolinijske zavisnosti. Odatle, iz nagiba i odsečka na ordinati, dobijene konstante i korelacioni koeficijenti Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme prikazani su u tabeli 1.

U datom slučaju, Langmuir-ov i Freundlich-ov analitički izrazi za uklanjanje disperne boje pomoću pepela predstavljaju se kao:

Langmuir-ova jednačina, $q_e = \frac{534.49 \cdot C_e}{1 + 11.112 \cdot C_e}$

Freundlich-ova jednačina, $q_e = 63.02 \cdot C_e^{0.4381}$

Nađeno je da su obe izoterme prikladne za eksperimentalne podatke. Primenjivost ovih izotermi sugerise monoslojno pokrivanje površine pepela bojom.

Tab. 1. Langmuir-ove i Freundlich-ove izotermne konstante i korelacioni koeficijenti

Langmuir			Freundlich		
Q_0	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
48.1	11.112	0.9478	63.02	0.4381	0.9341

Karakteristike Langmuir-ove izoterme mogu biti izražene preko beskonačno male konstante, tzv. ravnotežni parametar R_L [32], koji je definisan kao:

$$R_L = \frac{1}{(1 + b \cdot C_0)}$$

gde su:

b – Langmuir-ova konstanta

C_0 - početna koncentracija boje (mg/dm^3).

Vrednost R_L ukazuje da li je izoterma nepovoljna ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), povoljna ($0 < R_L < 1$) ili jednostrana ($R_L = 0$). Prema tabeli 2 sledi da se R_L nalazi između 0 i 1, tj. adsorpcija je povoljna.

Tab. 2. Langmuir-ov ravnotežni parametar za dati sistem adsorbent-adsorbat

Početna konc. boje (mg/dm^3)	R_L
30	0.002991
60	0.001498
90	0.000999
120	0.000749
150	0.0006

Freundlich-ova jednačina opisuje heterogeni sistem i reverzibilnu adsorpciju; i nije ograničena stvaranjem kompletnog monosloja. To se može videti iz tabele 1 gde je koeficijent korelacije za Freundlich-ove izoterme neznatno manji od onog za Langmuir-ov izraz.

Zbog toga, Freundlich-ova izoterma ne može biti potpuno odbačena. Freundlich-ov parametar jačine, $1/n$, ukazuje na devijaciju adsorpcione izoterme od linearnog izraza. Ako je $n=1$, adsorpcija je linearna, tj. adsorpciona mesta su homogena i nema interakcije između adsorbovanih vrsta. Ako je $1/n < 1$, adsorpcija je povoljna; kapacitet adsorpcije raste uz pojavu novih adsorpcionih mesta. Ako $1/n > 1$, adsorpcija je nepovoljna; adsorpcione veze postaju slabe i sposobnost adsorpcije opada. Vrednosti $1/n$ je ispod 1 (tabela 1) što ukazuje na povoljnu adsorpciju.

Zaključak

U laboratorijskim uslovima pepeo klipa kukuruza je pokazao odličnu sposobnost adsorpcije disperzne plave boje iz vodenog rastvora. Sposobnost adsorpcije zavisi od pH rastvora - niži pH ide u korist adsorpciji, što se dovodilo u vezu sa prisustvom viška pozitivnog naboja na njegovoj površini. Preko 92% boje je uklonjeno pri $\text{pH} = 2$. Neophodan nizak pH će svakako imati uticaja na troškove u realnim uslovima. Količina adsorbovane boje se uvećava sa povećanjem kontaktnog vremena i početne koncentracije boje. Kinetički podaci, potvrđujući sorpciju disperzne boje na česticama pepela klipa kukuruza. Langmuir-ova izoterma najbolje prikazuju ravnotežnu adsorpciju. Kao sirovina, klip kukuruza se uglavnom odbacuje u preradi kukuruza, pa se očekuje da postupak tretiranja koji koristi pepeo klipa kukuruza bude ekonomičan. Cena i karakteristike adsorpcije favorizuju pepeo klipa kukuruza za njegovo korišćenje kao efikasnog adsorbenta za uklanjanje disperzne plave boje iz otpadnih voda tekstilne industrije.

Literatura

- [1] Malik, P.K., Use of activated carbons prepared from sawdust and rice – husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes Pigments* 56, (2003) 239–249.
- [2] Mahmoodi, N.M., Arami, M., Yousefi Limaee, N., Salman Tabrizi, N., Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chem. Eng. J.* 112, 1–3, (2005) 191–196.
- [3] Mahmoodi, N.M., Arami, M., Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nano particles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 182, 1, (2006) 60–66.
- [4] Mahmoodi, N.M., Arami, M., Yousefi Limaee, N., Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (reactive red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: bench scale study, *J. Hazard. Mater. B* 133, 1–3, (2006) 113–118.
- [5] Mahmoodi, N.M., Arami, M., Yousefi Limaee, N., Salman Tabrizi, N., Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor, *J. Colloid Interf. Sci.* 295, 1, (2006) 159–164.
- [6] Ozcan, A., Ozcan, A.S., Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *J. Hazard. Mater. B* 125, (2005) 252–259.
- [7] Crini, G., Peindy, H.N., Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups, *Dyes Pigments* 70, (2006) 204–211.
- [8] Fernandes, A., Morao, A., Magrinho, M., Lopes, A., Goncalves, I., Electrochemical degradation of C.I. Acid Orange 7, *Dyes Pigments* 61, (2004) 287–296.
- [9] Akbari, A., Remigy, J.C., Aptel, P., Treatment of textile dye effluents using a polyamide-based nanofiltration membrane, *Chem. Eng. Prog.* 41, (2002) 601–609.
- [10] Ravikumar, K., Krishnan, S., Ramalingam, S., Balu, K., Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent, *Dyes Pigments* 72, 1, (2007) 66–74.
- [11] Kannan, N., Sundaram, M.M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study, *Dyes Pigments* 51, (2001) 25–40.
- [12] Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A.E., Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, *Water Res.* 35, (2001) 3357–3366.

- [13] EL-Geundi, M.S., Adsorbents for industrial pollution control, *Adsorpt. Sci. Technol.* 15, (1997) 777–787.
- [14] Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate, *Adv. Environ. Res.* 6, (2002) 191–198.
- [15] Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater. B* 92, (2002) 263–274.
- [16] Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M., Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere* 61, (2005) 492–501.
- [17] Yenisoy, K.S., Aygun, A., Gunes, M., Tahtasakal, E., Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics, *Carbon* 42, (2004) 477–484.
- [18] Arami, M., Yousefi Limaee, N., Mahmoodi, N.M., Salman Tabrizi, N., Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetics studies, *J. Colloid. Interf. Sci.* 288, (2005) 371–376.
- [19] Arami, M., Yousefi Limaee, N., Mahmoodi, N.M., Salman Tabrizi, N., Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *J. Hazard. Mater. B* 135, 1–3, (2006) 171–179.
- [20] Shaobin, W., Zhua, Z.H., Anthony, C., Haghseresht, F., Luc, G.Q., The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater, *J. Colloid Interface Sci.* 284, (2005) 440–446.
- [21] Vadivelan, V., Vasanth Kumar, K., Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J. Colloid Interface Sci.* 286, (2005) 90–100.
- [22] Renmin, G., Yingzhi, S., Jian, C., Huijun, L., Chao, Y., Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, *Dyes Pig.* 67, (2005) 175–181.
- [23] Wu, F.C., Tseng, R.-L., Hu, C.-C., Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons, *Micropor. Mesopor. Mater.* 80, (2005) 95–106.
- [24] Sampa, C., Binay, K.D., On the adsorption and diffusion of methylene blue in glass fibers, *J. Colloid Interface Sci.* 286, (2005) 807–811.
- [25] Pavel, J., Pavel, S., Milena, R., Sylvie, G., Sorption of basic and acid dyes from aqueous solutions onto oxihumolite, *Chemosphere* 59, (2005) 881– 886.

- [26] Kadirvelu, K., Namasivayam, C., Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coir pith, *Sep. Purif. Technol.* 24, (2001) 497–505.
- [27] Namasivayam, C., Kavitha, D., Adsorptive removal of 2,4- dichlorophenol from wastewater by low-cost carbon from an agricultural solid waste: coconut coir pith, *Sep. Sci. Technol.* 39, (2004) 1407–1425.
- [28] Namasivayam C, Kavitha D. Removal of Congo Red from water by adsorption on activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes and Pigments* 54, (2002) 47-58.
- [29] Ramakrishna KR, Viraraghavan T. Use of slag for dye removal, *Waste Management*, 17, (1997) 483-488.
- [30] Ozacar M, Sengil AI. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 98, (2003) 211-224.
- [31] Ozacar M, Sengil AI. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Bioresource Technology*, 96, (2005) 791-795.
- [32] Namasivayam C, Radhika R, Suba S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith, *Waste Management*, 21, (2001) 381-387.

Summary

WASTE WATERS DECOLORATION AFTER TEXTILE DYEING BY MAIZE COB ASH

Scientific paper

Mirjana Mizdrakovic, Miodrag Smelcerovic, Dragan Djordjevic

Faculty of Technology, Leskovac, Serbia

Adsorption processes with ash could constitute a simple, selective and economical alternative to conventional physical–chemical treatments. The natural adsorbent application for disperse dye has been investigation at this paper. Natural ash derived after maize cob combustion is very cheap materials for purification wastewater from textile industry, i.e. wastewater after textile dyeing processes. The capacity of that adsorbent to adsorb some dyes was well enough in comparison to conventional adsorbents. A coloration removal of over 90% was achieved in approximately 15 min because of the high affinity between dyes and adsorbent. The adsorption behavior of textile disperse dyes on maize cob ash samples was investigated using a UV–vis spectrophotometric technique. The effect of ash concentration, initial dye concentrations, and shaking time on adsorption was investigated. Moreover, adsorption coverage over the surface of ash particles was studied using two well-known isotherm models: Langmuir’s and Freundlich’s. These results suggest that the dye adsorption process mediated by ash, as adsorbent, has a potential for large-scale treatment of textile mill discharges.

