

DOBIJANJE BIOSORBENTA HEMIJSKO-TERMIČKOM MODIFIKACIJOM TRESETA I PRIMENA U PREČIŠĆAVANJU VODE*

**Marjan S. Randelović, Milovan M. Purenović, Aleksandra R. Zarubica, Miloš M.
Kostić, Radomir B. Ljupković, Aleksandar Lj. Bojić**
Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš, Srbija

U ovom radu je izvršena hemijsko-termička modifikacija treseta, sa ciljem da se dobije jeftin sorbent boljih hemijskih i mehaničkih svojstava u odnosu na polazni material. U toku modifikacije, dolazi do polimerizacije i imobilizacije huminskih i fulvo kiselina, što smanjuje njihovu rastvorljivost, a dobijeni sorbent ne bubri u vodi, hemijski je stabilniji i lakše se odvaja od tečne faze. Koncentracija kiselih grupa na površini je određena konduktometrijskom titracijom vodene suspenzije modifikovanog treseta, a sorpciona svojstva su ispitana u interakciji sa vodenim rastvorima katjonske boje metil violet 6B. Termodinamika sorpcije je ispitana adsorpcionom izotermom, koja je analizirana Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelima. Imajući u vidu da je površina materijala heterogena, sa velikim brojem kiseoničnih i azotnih funkcionalnih grupa, mogući vidovi vezivanja adsorbata su jonska izmena, vodonične veze i fizičke interakcije. Rezultati ispitivanja su pokazali da se dobijeni materijal može upotrebiti kao jeftin sorbent za uklanjanje štetnih sastojaka iz vode.

Ključne reči: Biosorbent; Treset, Metil-violet 6B, Adsorpcija, Prečišćavanje vode.

UVOD

Treset je delimično raspadnuti biljni organski material, kompleksnog sastava, sa ligninom, celulozom i huminskim kiselinama, kao glavnim konstituentima. Obično je

* Rad saopšten na IX Simpozijumu "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac, 21. i 22. oktobar 2011. godine

Adresa autora: Marjan Randelović, Prirodno-matematički fakultet, Višegradska 33, 18000 Niš, Srbija

e-mail: hemija@gmail.com

braon boje, veoma porozan i nastaje u uslovima gde nema dovoljno kiseonika, tako da je akumulacija biljnog materijala veća od brzine razgradnje. Pomenuti konstituenti, a naročito lignin i huminske kiseline, imaju veliki broj polarnih funkcionalnih grupa, koje uzrokuju hidrofilitnost treseta, sposobnost da bubri u vodi i dobra sorpciona svojstva za polarna jedinjenja i katjone teških metala [1]. Najzastupljenije funkcionalne grupe na tersetu su: hidroksilne grupe (alkoholna i fenolna), keto, aldehidne, karboksilne, etarske itd. Ova svojstva treseta, dostupnost u prirodi i niska cena privukli su pažnju naučnika poslednjih nekoliko decenija ka ispitivanju mogućnosti primene ovog prirodnog materijala za prečišćavanje otpadnih voda od teških metala, organske materije, ulja, neprijatnih mirisa i drugih zagađivača [1,2].

Sve strožiji zahtevi kada je u pitanju kvalitet otpadnih voda iz industrije, kao i potrebe za čistom pijaćom vodom, uslovile su razvoj novih materijala i tehnologija za prečišćavanje vode. Postupci taloženja, koji se često koriste za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda od teških metala, imaju ograničenu primenu, jer se njihova koncentracija može smanjiti samo do nivoa koji je određen proizvodom rastvorljivosti teško rastvornog jedinjenja i često je znatno veći od koncentracija propisanih od strane nadležnih institucija. Još jedna poteškoća je uklanjanje malih koncentracija toksičnih teških metala iz vode što uglavnom zahteva primenu skupih tehnologija, zasnovanih na reversnoj osmozi, jonskoj izmeni itd. Ovaj problem otvara mogućnost za razvoj novih, alternativnih materijala i tehnologija za tretman voda zagađenih teškim metalima. Adsorpcija na jeftinim materijalima, kao što je treset je atraktivno rešenje za uklanjanje jonskih i koloidnih formi metala iz vodenih sistema. Zbog svojih loših fizičkih osobina i hemijske nestabilnosti, sirovi treset nije pogodan za široku komercijalnu upotrebu. Hemijski i termijski tretman, granulisanje i imobilizacija u vidu sfera su neka od rešenja da se pomenuti nedostaci nativnog treseta u tretmanu otpadnih voda prevaziđu [1]. Takođe, treset može poslužiti i kao polazni materijal u proizvodnji aktivnih ugljeva.

U ovom radu predstavljen je postupak modifikacije i aktivacije nativnog treseta. Površinska koncentracija kiselih funkcionalnih grupa je procenjena konduktometrijskom titracijom vodene suspenzije hemijsko-termički modifikovanog treseta. Efikasnost materijala u uklanjanju katjonskih zagađivača je ispitano u interakciji sa vodenim rastvorima boje metil-violet 6B, koja je u ovom radu korišćena kao model katjonskog zagađivača u vodi. Eksperimentalni rezultati adsorpcije su predstavljeni adsorpcionom izotermom i tumačeni Langmuirovim i Freundlichovim modelom. Maksimalni adsorpcioni kapacitet, dobijen analizom parametara Langmuirove jednačine adsorpcione izoterme, iznosi 96,43 mg/g.

EKSPERIMENTALNI DEO

Priprema materijala

Treset je najpre ispran destilovanom vodom, a zatim osušen na sobnoj temperaturi i usitnjen u avanu sa tučkom, a na kraju prosejan je kroz sito (8 mesh). Suspenzija od 50 g pripremljenog treseta u 300 cm³ 1 M rastvora CaCl₂ je mešana na magnetnoj mešalici, uz zagrevanje na 95°C u vremenu od 1 h. Nakon hlađenja, suspenzija je

procedena na Bihnerovom levku pod vakuumom, a potom je dobijeni Ca^{2+} -treset osušen u sušnici na 105°C . Celokupna masa je prenesena u porculanski lončić i termički modifikovana, prema sledećem temperaturnom režimu. Zagrevanje je započeto od sobne temperature, brzinom $6^\circ\text{C}/\text{min}$ do 230°C i na toj temperaturi termički tretman je nastavljen još 3 h. Nakon hlađenja, material je suspendovan u 0,1 M HCl i mešan na magnetnoj mešalici, a potom proceden na Bihnerovom levku. Proces je ponovljen dva puta, a potom je material ispran na levku sa dosta dejonizovane vode i na kraju vreloom dejonizovanom vodom. Masa sa Bihnerovog levka je potom suspendovana u 1% rastvoru NaHCO_3 i nakon mešanja na magnetnoj mešalici, procedena i ispirana dejonizovanom vodom. Dobijeni sorbent je osušen i označen kao hemijsko-termički modifikovani treset (HTMT).

Konduktometrijska titracija

Ukupna koncentracija kiselih grupa na površini HTMT je određena konduktometrijskom titracijom suspenzije 0,2 g materijala u 50 cm^3 dejonizovane vode. Jedan uzorak suspenzije je titrovao sa 0,05 M rastvorom NaOH, a drugi sa 0,025 M HCl. Tačke ekvivalencije, za svaku od titracija, se dobijaju ekstrapolacijom linearnih delova titracionih krivih. Vrednost koncentracije površinskih kiselih grupa izračunata je korišćenjem jednačine I.

$$X = \frac{C_t \cdot V}{m} \quad (\text{I})$$

u kojoj je: X - koncentracija kiselih površinskih grupa u $\mu\text{mol}/\text{g}$; C_t - koncentracija NaOH ili HCl u $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$; V - zapremina utrošenog rastvora NaOH ili HCl u tački ekvivalencije, u dm^3 ; m - masa HTMT u gramima.

Eksperimenti adsorpcije metil violet 6B na HTMT

Zapremina rastvora boje je u svim eksperimentima ispitivanja adsorpcije bila 50 cm^3 , a masa adsorbenta iznosila je 0,1 g. Nakon uspostavljanja ravnoteže, izvršeno je centrifugiranje, a koncentracija boje u supernatantu je određena spektrofotometrijskom metodom, merenjem apsorbanca na talasnoj dužini od 590 nm, uz pomoć UV/VIS spektrofotometra Perkin Elmer Lambda 15. Snimljene su apsorpcione krive serije standardnih rastvora (0,5; 1; 2; 4 mg/l) za boju Metil Violet 6B (MV 6B) i konstruisana je kalibraciona prava. Svi eksperimenti su izvedeni na konstantnoj temperaturi od $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Konstante Langmuirove i Freundlichove adsorpcione izoterme su određene korišćenjem sledećih linearizovanih oblika jednačina.

Linearizovani oblik Langmuir-ove jednačine:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (\text{II})$$

u kojoj su q_e (mg/g) adsorpcioni kapacitet, C_e (mg/l) koncentracija adsorbata u rastvoru, u stanju ravnoteže. Konstanta K_L (L/g) je Langmuirova ravnotežna konstanta, a K_L/a_L daje teoretski monoslojni saturacioni kapacitet, q_0 . Vrednost R_L je

bezdimenzionalna konstanta koja se naziva faktor separacije ili ravnotežni faktor, a koja je definisana jednačinom:

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad \text{(III)}$$

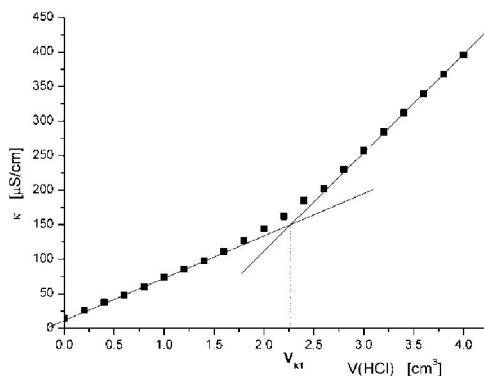
Linearna forma Freundlich-ove adsorpcione izoterme je:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{(IV)}$$

u kojoj je K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{dm}^{3/n} \text{g}^{-1}$) Freundlichova konstanta, a n (g/L) je Freundlichov eksponent.

REZULTATI I DISKUSIJA

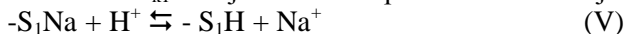
U toku termijske modifikacije, dolazi do aktivacije celuloze i lignina, kao i do delimične polimerizacije huminskih i fulvo kiselina. Prema hipotezi Shafizadeh i Bradbury položaji 1 i 4 na glukoznim jedinicama celuloze su najpodložniji oksidaciji, ali i drugi položaji takođe mogu stupiti u reakciju sa kiseonikom [3]. U prvom stupnju nastaju radikali koji daljom reakcijom dovode do formiranja peroksida ili do beta cepanja, što uzrokuje dehidrataciju ili depolimerizaciju celuloze. Obe reakcije su veoma brze u poređenju sa reakcijom nastajanja radikala. U području temperature od 160 do 220°C znatno je izraženija dehidratacija od depolimerizacije celuloze, kada se na površini obrazuju nove kiseonične grupe. Površinski piranozni prstenovi celuloze mogu da formiraju perokside, pri čemu je moguće razlikovati dva stupnja. Prvi obuhvata oduzimanje vodonika, pomoću kiseonika i formiranje peroksi ($\text{HOO}\cdot$) ili hidroksi ($\text{HO}\cdot$) radikala. Drugi stupanj je određen brzinom razlaganja peroksida [4]. Huminske kiseline polimerizuju pri čemu postaju nerastvorne ili manje rastvorljive u vodi, što se dešava zahvaljujući reakcijama kondenzacije između kiselih grupa, kao što su aromatične karboksilne grupe i fenolne hidroksilne grupe [5].



Slika 1. Konduktometrijska titracija 50 cm³ suspenzije koja sadrži 0,2 g HTMT sa 0,025 M HCl na 20°C

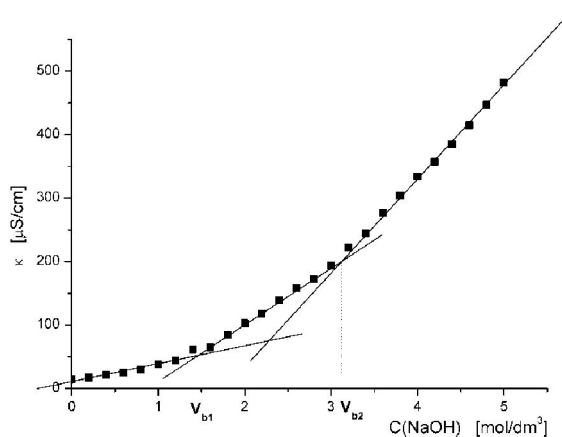
Konduktometrijska titracija HTMT suspenzije kiselinom je prikazana na Slici 1, a tačka ekvivalencije (V_{k1}) se postiže nakon dodatka $2,26 \text{ cm}^3$ $0,025 \text{ M HCl}$.

U toku titracije u oblasti do V_{k1} odvija se sledeća protolitička reakcija na površini:



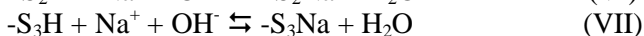
Dakle, protoni se vezuju za površinu, pa povećanje provodljivosti potiče od porasta koncentracije Na^+ i Cl^- jona. Nakon tačke V_{k1} protoni dodati u rastvor su slobodni i direktno učestvuju u povećanju provodljivosti. S obzirom da H^+ joni imaju veću provodljivost od Na^+ jona, drugi deo krive ima veći nagib. Površinske grupe $-S_1H$ su najkiselije na površini HTMT, jer su u toku pripreme materijala neutralisane slabom bazom, odnosno rastvorom $NaHCO_3$. Koncentracija površinskih grupa tipa $-S_1H$ iznosi $0,282 \text{ } \mu\text{mol/g}$.

Postoje dve tačke ekvivalencije za titraciju suspenzije sa $0,05 \text{ M NaOH}$ (Slika 2), $V_{b1} = 1,45 \text{ cm}^3$ i $V_{b2} = 3,13 \text{ cm}^3$. Ovo ukazuje da na površini postoje još dva tipa kiselinskih grupa, od kojih jedna ima slabije, a druga jače izražene kisele osobine.



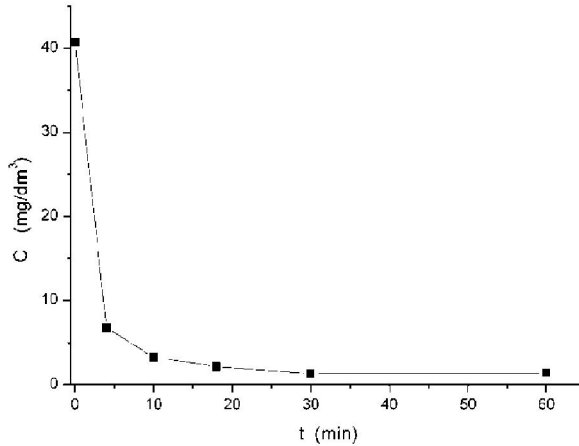
Slika 2. Konduktometrijska titracija 50 cm^3 suspenzije koja sadrži $0,2 \text{ g}$ HTMT sa $0,05 \text{ M NaOH}$ na 20°C

Reakcije se mogu prikazati sledećim jednačinama:



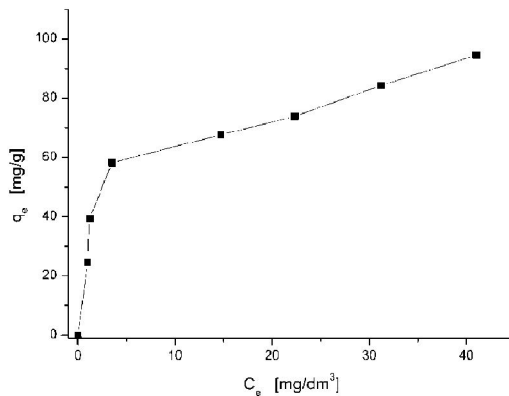
Do tačke V_{b1} , Na^+ joni izmenjuju protone vezane za površinske centre $-S_2^-$, koji potom stupaju u reakciju sa OH^- gradeći slabo disosovano jedinjenje H_2O . Od tačke V_{b1} do V_{b2} , $NaOH$ reaguje sa još slabijim površinskim kiselinskim centrima (jednačina VII), kada dolazi do povećanja nagiba titracione krive. Nakon V_{b2} povećava se koncentraciji slobodnih OH^- jona i na taj način i provodljivost, što se na grafiku zapaža kao drugo povećanje nagiba titracione krive. Koncentracija površinskih grupa tipa $-S_2H$ iznosi $0,362 \text{ } \mu\text{mol/g}$, dok su grupe tipa $-S_2H$ prisutne na površini u koncentraciji od $0,420 \text{ } \mu\text{mol/g}$. Prema tome, na površini postoje najmanje tri vrste kiselinskih centara, pri čemu je odnos njihovih jačina dat sledećim redom: $-S_1H > -S_2H > -S_3H$. Površinske grupe

sa najizraženijim kiselim karakterom ($-S_1H$) su najverovatnije karboksilne grupe, a njihov udeo na površini iznosi 26,53% ukupnog broja svih kiselih grupa. Promena koncentracija MV 6B u toku vremena je data na Slici 3. sa koje se uočava da je ravnoteža praktično uspostavljena već nakon 30 min.



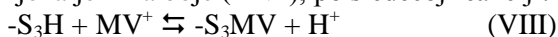
Slika 3. Kinetika uklanjanja MV 6B ($40,7 \text{ mg/dm}^3$) pomoću $0,5 \text{ g}$ HTMT u 250 cm^3 rastvora

Uobičajni način predstavljanja ravnotežne koncentracije adsorbata i mase koja je adsorbovana na površini adsorbensa je pomoću adsorpcione izoterme. Na Slici 4. je data adsorpciona izoterma boje MV 6B za početne koncentracije boje od 50 do 250 mg/dm^3 . Sa povećanjem početne koncentracije najpre naglo raste i količina adsorbovane boje, a potom je taj porast manje izražen. Adsorpciona izoterma pokazuje da je HTMT efikasno uklanja MV 6B iz vodenih rastvora, a razlog je u postojanju velikog broja negativno naelektrisanih grupa i izmenjivih katjona na površini HTMT, pri čemu postoji mogućnost za elektrostatičko vezivanje boje i jonsku izmenu.



Slika 4. Adsorpciona izoterma MV 6B na HTMT

Zbog postojanja –OH i drugih kiseoničnih funkcionalnih grupa moguća je i hemisorpcija kao mehanizam retencije boje na površini, građenjem vodoničnih veza. Srednja pH vrednost rastvora boje iznosila je 6,43, a nakon interakcije sa HTMT i uspostavljanja ravnoteže, pH vrednost je iznosila 6,04. Smanjenje pH vrednosti je u posledica izmene H⁺ jona jonima boje (MV⁺), po sledećoj reakciji:



U Tabeli 1. date su vrednosti konstanti Langmuirove i Freundlichove jednačine adsorpcione izoterme za adsorpciju MV 6B na HTMT.

Tabela 1. Parametri adsorpcionih izoterma

Langmuir					Freundlich		
K _L	α _L	q ₀	R _L	r ²	K _F	n	r ²
(dm ³ /g)	(dm ³ /mg)	(mg/g)	/	/	(mg ^{1-1/n} dm ^{3/n} g ⁻¹)	/	/
25,62	0,2657	96,43	0,016- 0,045	0,968	38,98	4,56	0,938

Langmuirov teorijski model bolje opisuje eksperimentalne rezultate od Freundlichovog modela, a vrednost faktora separacije ukazuje da se radi o favorizovanoj adsorpciji.

ZAKLJUČAK

Hemijsko-termička modifikacija treseta obuhvata zasićenje nativnog treseta Ca²⁺ jonima i termički tretman Ca²⁺-treseta na 230°C, u statičkim uslovima. U toku modifikacije dolazi do polimerizacije huminskih i fulvo kiselina, pri čemu se znatno smanjuje njihova rastvorljivost u vodi. Takođe, na temperaturi termičke modifikacije dolazi i do oksidacije površine celuloze, kao jednog od glavnih konstituenata treseta, pri čemu se obrazuju dodatne kiseonične grupe na površini, a reakcija teče radikalskim mehanizmom uz obrazovanje peroksi radikala. Na površini HTMT postoje najmanje tri tipa površinskih kiselih grupa, a njihove koncentracije na površini su procenjene konduktometrijskom titracijom. Vreme potrebno za dostizanje ravnotežne adsorpcije u sistemu HTMT-vodeni rastvor boje MV 6B iznosi 30 min, a maksimalni ravnotežni kapacitet, dobijen analizom konstanti Langmuirove jednačine, je 96,43 mg/g. Glavni mehanizmi uklanjanja boje su jonska izmena, fizičke interakcije kao i hemisorpcija. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je HTMT efikasno sredstvo za uklanjanje katjonskih zagađivača iz vode i moguće ga je dobiti jednostavnim postupkom od jeftinog polaznog materijala – treseta.

Literatura

- [1] D. Couillard, Wat. Res. 28(6) (1994) 1261-1274.
- [2] P. A. Brown, S. A. Gill and S. J. Allen, Wat. Res. 34(16) (2000) 3907-3916.
- [3] F. Shafizadeh, A.G.W. Bradbury, J. Appl. Polym. Sci. 23 (1979) 1431–1442.

[4] V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, J. Anal. Appl. Pyrolysis 80 (2007) 151–165.

[5] H. Seki, A. Suzuki, J. Colloid Interface Sci. 171 (1995) 490-494.

SUMMARY

BIOSORBENT PREPARATION BY CHEMICAL AND THERMAL MODIFICATION OF PEAT MOSS AND ITS APPLICATION FOR WATER PURIFICATION

(Original scientific paper)

Marjan S. Randelović, Milovan M. Purenović, Aleksandra R. Zarubica, Miloš M. Kostić, Radomir B. Ljupković, Aleksandar Lj. Bojić

Faculty of Science and Mathematics, Niš, Serbia

In this work the chemical and thermal modification of the peat was done in order to obtain a low-cost sorbent with better chemical and mechanical properties, compared to the starting material. During modification, the polymerization and immobilization of humic and fulvic acids occurred, reducing their solubility. As a result, the obtained sorbent does not swell in water, it becomes chemically more stable and can be easily separated from the liquid phase. The concentration of acidic groups on the surface was estimated by the conductometric titration of a modified peat aqueous suspension. The sorption properties were studied in the interaction of the sorbent with aqueous solutions of cationic dye methyl violet 6B. Sorption thermodynamic was investigated by the adsorption isotherm and analyzed by using Langmuir and Freundlich models. Bearing in mind that the material surface is heterogeneous, with a large number of oxygen and nitrogen functional groups, the possible mechanisms of adsorbate binding are ion exchange, hydrogen bonding and physical interactions. The results showed that the obtained material can be used as an inexpensive sorbent for the removal of harmful substances from water.

Key words: Biosorbent; Peat moss; Methyl violet 6B; Adsorption; Water purification.

Primišten / Received: 16. maj 2011. godine

Prihvaćen / Accepted: 12. jul 2011. godine