



UNIVERZITET U NIŠU

TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU



**Goran S. Amin**

**ZBRINJAVANJE OTPADNE VODE POSLE  
OPTIMIZACIJE BOJENJA AKRILNIH  
VLAKANA POSTUPKOM ADSORPCIJE NA  
MODIFIKOVANOM ZEOLITU**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Leskovac, 2025.



UNIVERSITY OF NIS



FACULTY OF TECHNOLOGY IN LESKOVAC

**Goran S. Amin**

**TREATMENT OF WASTEWATER AFTER  
OPTIMIZATION OF ACRYLIC FIBER  
DYEING BY ADSORPTION ON MODIFIED  
ZEOLITE**

DOCTORAL DISSERTATION

Leskovac, 2025.

## Podaci o doktorskoj disertaciji

Mentor:	Prof. dr Dragan Đorđević, redovni profesor, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu
Naslov:	ZBRINJAVANJE OTPADNE VODE POSLE OPTIMIZACIJE BOJENJA AKRILNIH VLAKANA POSTUPKOM ADSORPCIJE NA MODIFIKOVANOM ZEOLITU
Rezime:	<p>Doktorska disertacija se bavi istraživanjem procesa bojenja i tretmana otpadne vode posle bojenja, primenom adsorpcije na modifikovanom nativnom zeolitu. U prvom delu istraživanja akcenat je na optimizaciji procesa bojenja akrilnih vlakana u laboratorijskim uslovima, sa ciljem povećanja efikasnosti vezivanja boje za vlakna i smanjenja koncentracije boje u otpadnoj vodi. Drugi deo rada fokusiran je na razvoj adsorbenta na bazi nativnog zeolita, koji je namenjen uklanjanju baznih boja iz otpadnih vodenih rastvora. U istraživanju su korišćene dve bazne tekstilne boje, plava i crvena, koje su uobičajene za bojenje akrilnih vlakana, kao i dva različita adsorbenta dobijena iz iste sirovine – nativnog zeolita. Studija se bavi rešavanjem dva ključna problema: smanjenjem količine obojenog otpada i njegovim adekvatnim zbrinjavanjem.</p> <p>Postignuti rezultati disertacije uključuju:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>a) optimizaciju procesa bojenja akrilnih vlakana;</li><li>b) definisanje najefikasnijeg postupka za izradu adsorbenta, uzimajući u obzir troškove i jednostavnost procesa;</li><li>c) određivanje optimalnog modela adsorpcije (linearno i nelinearno modelovanje);</li><li>d) definisanje optimalnog kinetičkog reakcijskog modela adsorpcije (linearno i nelinearno modelovanje);</li><li>e) definisanje optimalnog kinetičkog difuzionog modela adsorpcije (linearno i nelinearno modelovanje);</li><li>f) razumevanje mehanizma adsorpcije boja na adsorbent;</li><li>g) određivanje termodinamičkih parametara adsorpcije;</li><li>h) optimizaciju odnosa između količine adsorbenta i preostale boje u rastvoru;</li><li>i) definisanje optimalnog vremena potrebnog za postizanje ravnotežne adsorpcije;</li><li>j) praktičnu primenu procesa za obradu modelnih obojenih voda na laboratorijskom nivou;</li><li>k) praktičnu primenu procesa za obradu originalnih otpadnih voda posle bojenja akrila na laboratorijskom nivou.</li></ol>

Naučna oblast:	Tehnološko inženjerstvo
Naučna disciplina:	Materijali i hemijske tehnologije
Ključne reči:	Poliakrilonitrilna vlakna, Bojenje, Zeolit, Modifikacija, Bazna boja, Adsorpcija, Zaštita okoline, Kvalitet vode.
UDK:	677.027.4:677.494.7:628.3 (043.3)
CERIF klasifikacija:	T 470 Tekstilna tehnologija
Tip licence Kreativne zajednice:	CC BY-NC-ND

## Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	Dragan Djordjevic, PhD, Full Professor, University of Nis, Faculty of Technology in Leskovac
Title:	TREATMENT OF WASTEWATER AFTER OPTIMIZATION OF ACRYLIC FIBER DYEING BY ADSORPTION ON MODIFIED ZEOLITE
Abstract:	<p>The doctoral dissertation explores the dyeing process and wastewater treatment after dyeing, using adsorption on modified natural zeolite. The first part of the research focuses on optimizing the dyeing process of acrylic fibers under laboratory conditions, aiming to enhance dye uptake by the fibers and reduce dye concentration in wastewater. The second part of the study is dedicated to developing a natural zeolite-based adsorbent designed for the removal of basic dyes from aqueous waste solutions. The research utilized two basic textile dyes, blue and red, commonly used for dyeing acrylic fibers, as well as two different adsorbents derived from the same raw material – natural zeolite. The study addresses two key issues: reducing the amount of dyed waste and ensuring its proper disposal.</p> <p>The dissertation's achieved results include:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>a) optimization of the acrylic fiber dyeing process;</li><li>b) defining the most efficient procedure for adsorbent preparation; considering cost and process simplicity;</li><li>c) determining the optimal adsorption model (linear and nonlinear modeling);</li><li>d) defining the optimal kinetic reaction model for adsorption (linear and nonlinear modeling);</li><li>e) defining the optimal kinetic diffusion model for adsorption (linear and nonlinear modeling);</li><li>f) understanding the adsorption mechanism of dyes on the adsorbent;</li><li>g) determining the thermodynamic parameters of adsorption;</li><li>h) optimizing the ratio between the amount of adsorbent and the remaining dye in the solution;</li><li>i) defining the optimal time required to achieve equilibrium adsorption;</li><li>j) practical application of the process for treating model colored waters at the laboratory level;</li><li>k) practical application of the process for treating original wastewater after acrylic dyeing at the laboratory level.</li></ol>

Scientific Field: Technological engineering  
Scientific Discipline: Materials and chemical technologies

Key Words: Polyacrylonitrile fibers, Dyeing, Zeolite, Modification, Basic dye, Adsorption, Environmental protection, Water quality.

UDC: 677.027.4:677.494.7:628.3 (043.3)

CERIF Classification: T 470 Textiles technology

Creative Commons License Type: CC BY-NC-ND

## **Zahvalnica**

*Izražavam najdublju zahvalnost svom mentoru, prof. dr Draganu Đorđeviću, na prihvatanju saradnje, posvećenosti, pomoći i savetima prilikom izbora teme i izrade disertacije. Vaše vreme, podrška i strpljenje, kao i stručni saveti, bili su od presudnog značaja za moj rad i istrajnost tokom eksperimentalnog dela i pisanja disertacije.*

*Posebnu zahvalnost upućujem članovima komisije: prof. dr Sandri Konstantinović i prof. dr Igoru Jordanovu, na uloženom trudu i vremenu koje ste izdvojili za čitanje disertacije i konstruktivnim sugestijama.*

*Za značajnu podršku u realizaciji istraživanja zahvaljujem se sledećim institucijama: Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, Institut IMS ad Beograd, Zdravlje AD Leskovac, Zavod za javno zdravlje u Leskovcu, kao i Tehnološki fakultet u Leskovcu.*

*Disertaciju posvećujem ćerki Gorani, supruzi Mariji i roditeljima Sardaru i Snežani, kojima dugujem neizmernu zahvalnost, čija su podrška, saveti i vera u mene bili neizostavna vodilja, koja mi je osvetljavala put ka napretku i uspehu.*

**Goran**

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>TEORIJSKI DEO</b> .....	<b>3</b>
<b>1. Akrilna vlakna</b> .....	<b>3</b>
1.1 Opšte o vlaknima.....	3
1.2 Bojenje .....	5
1.2.1 Bazne boje.....	8
<b>2. Tečni otpad iz tekstilne industrije</b> .....	<b>10</b>
2.1 Boje za tekstil.....	11
2.2 Obrada tečnog otpada.....	13
<b>3. Proces adsorpcije</b> .....	<b>18</b>
3.1 Adsorbenti nativnog porekla – zeoliti.....	19
3.1.1 Svojstva i primena.....	19
3.1.2 Modifikacija nativnog zeolita .....	21
3.2 Novija istraživanja o zeolitu kao adsorbentu .....	24
3.3 Modeli ravnotežne adsorpcije .....	34
3.3.1 Linearni izotermni modeli.....	35
3.3.1.1 Henryjev model.....	35
3.3.1.2 Langmuirov model .....	35
3.3.1.3 Freundlichov model .....	35
3.3.1.4 Fowler-Guggenheimov model .....	36
3.3.2 Nelinearni izotermni modeli .....	36
3.3.2.1 Tothov model .....	36
3.3.2.2 Hillov model .....	36
3.3.2.3 Marczewski-Jaroniecov model .....	37
3.3.2.4 Fritz-Schlunderov V model.....	37
3.4 Kinetika ravnotežne adsorpcije .....	37
3.4.1 Reakcioni modeli kinetike adsorpcije .....	38
3.4.1.1 Pseudo-prvi red .....	38
3.4.1.2 Avramijev model.....	38

3.4.1.3 Kombinovani 1,2 model.....	38
3.4.1.4 Fraktalno slični kombinovani 1,2 model.....	38
3.4.1.5 Brouers-Weron-Sotolongov model.....	39
3.4.1.6 Hiperbolički tangens model.....	39
3.4.2 Difuzioni modeli kinetike adsorpcije.....	39
3.4.2.1 Weber-Morrisov model.....	40
3.4.2.2 Banghamov model.....	40
3.4.3 Model za spoljašnji prenos mase.....	41
3.4.3.1 Mathews-Weberov model.....	41
3.5 Termodinamika ravnotežne adsorpcije.....	41
3.6 Statistička analiza podobnosti modela.....	42
<b>4. Ciljevi istraživanja.....</b>	<b>43</b>
<b>EKSPERIMENTALNI DEO.....</b>	<b>45</b>
<b>5. Upotrebljeni materijal.....</b>	<b>45</b>
<b>6. Postupak pripreme adsorbenata.....</b>	<b>48</b>
6.1 Prethodna priprema.....	48
6.2 Modifikacija.....	48
<b>7. Procedura bojenja akrilnih vlakana.....</b>	<b>48</b>
<b>8. Procedura adsorpcije boje na modifikovanom zeolitu.....</b>	<b>49</b>
<b>9. Merne metode.....</b>	<b>50</b>
9.1 UV-VIS Spektrofotometrija.....	50
9.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	50
9.3 Raspodela veličine čestica.....	50
9.4 Fizički parametri.....	51
9.5 Tačka nultog naelektrisanja.....	51
9.6 Infracrvena spektroskopija.....	52
9.7 Rendgenska fluorescentna spektrometrija.....	52
9.8 Analiza vode.....	52
9.9 Desorpcija.....	53

<b>REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>54</b>
<b>10. Optimizacija bojenja akrilnih vlakana .....</b>	<b>54</b>
10.1 Uticaj pH banje na jačinu obojenja .....	55
10.2 Uticaj elektrolita na jačinu obojenja .....	55
10.3 Uticaj usporivača na jačinu obojenja .....	56
10.4 Uticaj temperature na jačinu obojenja.....	57
10.5 Uticaj vremena na jačinu obojenja.....	57
10.6 Receptura bojenja akrila posle optimizacije .....	58
<b>11. Karakterizacija adsorbenata.....</b>	<b>59</b>
11.1 Fizička svojstva adsorbenata.....	59
11.2 SEM analiza adsorbenata .....	62
11.3 XRF analiza adsorbenata.....	67
11.4 FTIR analiza adsorbenata.....	69
<b>12. Adsorpcija bazne boje na adsorbent – uticaj različitih parametara.....</b>	<b>71</b>
12.1 Uticaj pH rastvora na adsorpciju bazne boje.....	72
12.2 Uticaj vremena kontakta na adsorpciju bazne boje.....	74
12.3 Uticaj temperature na adsorpciju bazne boje .....	77
12.4 Uticaj početne koncentracije boje na adsorpciju bazne boje .....	79
12.5 Uticaj količine adsorbenta na adsorpciju bazne boje .....	81
12.6 Modelovanje stepena iscrpljenja boje putem višestruke linearne regresije .....	83
12.7 Modelovanje količine adsorbovane boje putem višestruke linearne regresije.....	85
12.8 Adsorpcija bazne boje iz originalnih obojenih otpadnih voda.....	87
<b>13. Desorpcija bazne boje iz adsorbenta .....</b>	<b>88</b>
<b>14. Modeli ravnotežne adsorpcije boje u vodenom rastvoru .....</b>	<b>89</b>
14.1 Linearni izotermni model.....	90
14.2 Nelinearni izotermni model .....	98
<b>15. Kinetički modeli ravnotežne adsorpcije u vodenom rastvoru .....</b>	<b>106</b>
15.1 Adsorpcioni kinetički modeli.....	107
15.2 Adsorpcioni mehanistički modeli .....	121
15.3 Spoljašnji prenos mase.....	125

<b>16. Termodinamika adsorpcije u vodenom rastvoru.....</b>	<b>128</b>
<b>17. Parametri kvaliteta voda u režimu adsorpcije .....</b>	<b>134</b>
<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>138</b>
<b>LITERATURA.....</b>	<b>141</b>

## SPISAK SIMBOLA

$T_g$	Temperatura staklastog prelaza
$S_f$	Vrednost zasićenja
% o.w.m.	% na masu materijala
$K_L$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ )	Odnos konstante brzine adsorpcije i konstante brzine desorpcije adsorbata
$k_m$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Maksimalna količina adsorbata na adsorbentu
$R^2$	Koeficijent determinacije
$E_A$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Energija aktivacije
$K_H$	Konstanta Henryjevog modela
$q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Adsorbovana količina adsorbata u ravnoteži
$q_t$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Kapacitet adsorpcije u vremenu $t$
$C_e$ ( $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	Ravnotežna koncentracija adsorbata u tečnoj fazi
$C_0$ ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	Početna koncentracija adsorbata
$t$ (min)	Vreme
$q_m$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Maksimalna količina adsorbata na adsorbentu
$b$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ )	Konstanta Langmuirovog modela
$R_L$	Ravnotežni parametar Langmuirove izoterme
$R$ ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	Univerzalna gasna konstanta
$K_F$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})^{(1/n)}$ )	Konstanta Freundlichovog modela
$n$	Konstanta Freundlichovog modela
$K_{FG}$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ )	Konstanta Fauler-Gugenhajmovog modela
$\Theta$	Stepen pokrivenosti površine
$W$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Energija interakcije između adsorbovanih molekula
$T$ (K)	Apsolutna temperatura
$q_{mT}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Maksimalni adsorpcioni kapacitet Tothovog modela
$K_T$	Ravnotežna konstanta Tothovog modela
$m_T$	EkspONENT Tothovog modela
$Q_H$ ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	Maksimalni kapacitet adsorpcije Hillovog modela
$K_H$	Konstanta Hillovog modela
$n_H$	Koeficijent Hillovog modela
$Q_{MJ}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Maksimalni kapacitet adsorpcije Marczewski-Jaroniecovog modela

$K_{MJ} (\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})$	Konstanta ravnoteže Marczewski-Jaroniecovog modela
$n_{MJ}$ i $m_{MJ}$	Eksponenti Marczewski-Jaroniecovog modela
$Q_{FS} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Maksimalni kapacitet adsorpcije Fritz-Schlunderovog modela
$K_1, K_2, m_1$ i $m_2$	Parametri Fritz-Schlunderovog modela
$k_1 (\text{min}^{-1})$	Konstanta brzine adsorpcije modela pseudo-prvog reda
$k_A (\text{min}^{-1})^{-n_{AV}}$	Kinetička konstanta Avramijevog modela
$n_A$	Konstanta Avramijevog modela
$k_{MF} (\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{min}^{-1})$	Prividna konstanta adsorpcije modifikovanog Freundlichovog modela
$m_{MF}$	Konstanta modifikovanog Freundlichovog modela
$\alpha (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	Početna brzina adsorpcije Elovichevog modela
$\beta (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	Konstanta desorpcije Elovichevog modela
$v_{FP} (\text{min}^{-1})$ i $k_{FP} (\text{mg g}^{-1})$	Parametri modela frakcione snage
$f_M$	Koeficijent modela kombinovani 1,2
$k_M (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	Konstanta brzine adsorpcije modela kombinovani 1,2
$k_{FLM} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	Koeficijent modela fraktalno slični kombinovani 1,2
$a_{FLM}$ i $f_{FLM}$	Konstante modela fraktalno slični kombinovani 1,2
$n_{BWS}$	Red fraktalne reakcije Brouers-Weron-Sotolongovog modela
$\alpha_{BWS}$	Eksponent fraktalnog vremena Brouers-Weron-Sotolongovog modela
$i_{BWS} (\text{min})$	Vreme za adsorbovanje polovine maksimalne količine Brouers-Weron-Sotolongovog modela
$t_{HT} (\text{min})$	Vreme za ravnotežno stanje modela Hiperbolički tangens
$n_{HT}$	Heterogenost površine adsorbenta modela Hiperbolički tangens
$k_{WM} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2})$	Konstanta brzine Weber-Morrisovog modela
$m (\text{g})$	Masa adsorbenta
$v (\text{dm}^3)$	Zapremina rastvora
$K_B$ i $\alpha_B$	Konstante Banghmanovog modela
$C_t (\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3})$	Koncentracija boje posle vremena $t$
$\beta_{MW} (\text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$	Koeficijent prenosa mase Mathews-Weberovog modela
$S_{MW} (\text{cm}^{-1})$	Spoljašnja površina zapremine adsorbenta Mathews-Weberovog modela
$\Delta G (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	Promena slobodne energije

$K_{eq}$	Konstanta termodinamičke ravnoteže
$\Delta H$ (J·mol <sup>-1</sup> )	Promena entalpije
$\Delta S$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	Promena entropije
$C_s$ (mg·dm <sup>-3</sup> )	Koncentracija adsorbata na adsorbentu
$K_d$ (dm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Distribicioni koeficijent
$K_p$	Particioni koeficijent
$M_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	Molska masa adsorbata
$n$	Broj merenja
$w$ (g)	Masa adsorbenta
$\varepsilon_t$	Poroznost sorbenta
$\rho_0$ (kg·m <sup>-3</sup> )	Nasipna gustina
$\rho_r$ (kg·m <sup>-3</sup> )	Realna (čestična) gustina
$\rho_s$ (g·cm <sup>-3</sup> )	Nasipna gustina adsorbenta u slobodnom stanju
$\rho_z$ (g·cm <sup>-3</sup> )	Nasipna gustina adsorbenta u zbijenom stanju-100 udara
$pH_{pzc}$	Tačka nultog naelektrisanja
$C_{ad}$ (mg·dm <sup>-3</sup> )	Količina adsorbovane boje na adsorbentu
$C_{des}$ (mg·dm <sup>-3</sup> )	Količina desorbovane boje iz adsorbenta

## SPISAK SKRAĆENICA

PAN	Akrilna vlakna
MAC	Modakrilna vlakna
BOD, BPK	<i>Biochemical Oxygen Demand</i> , Biološka potrošnja kiseonika
COD, HPK	<i>Chemical Oxygen Demand</i> , Hemijska potrošnja kiseonika
DO	Rastvoreni kiseonik
TSS	Ukupan sadržaj čvrstih materija
TDS	Ukupno rastvorenih čvrstih materija
XRD	Rendgenska difrakcija praha
APEO	Alkil fenol etoksilati
SS	Suspendovane čvrste materije
TN	Ukupan azot
TP	Ukupni fosfor
UV	Ultraljubičasto zračenje
TOC	Ukupni organski ugljenik
AOX	Adsorbirajući organski halogenidi
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju
ANA	Anahim
CHA	Kabazit
HEU	Klinoptilolit
ERI	Erionit
MOR	Mordenit
PHI	Filipsit
FER	Ferierit
MB	Methylene blue, Metilensko plavo
RB	Rhodamine B, Rodamin B
ANA-nit	Aluminijum nitrat
ANA-sul	Aluminijum sulfat
ANA-isop	Aluminijum izopropoksid
ANA-sodalu	Natrijum aluminat
ANA-chl	Aluminijum hlorid
IR	Infracrvena spektroskopija

FTIR	Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija
ZM	Sintetička mešavina zeolita
V	Vajrakit
AR	Andezit
AT	Kisela obrada
BT	Bazna obrada
ATT	Kombinovana kiselo-termička obrada
BTT	Bazno-termička obrada
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija
SEM-EDS	Energo-disperzivna spektrometrija
RB5	Reaktivna crna 5 boja
BG	Briljantna zelena boja
BET	Specifična površina
BF	Fuchsin bazna boja
NYC	Kompozit Y zeolita
CV	Kristal violet boja
SO	Safranin-O boja
CMTKG	Karboksimetil tamarind jezgra gume
PSMA	Poli(stiren-alt-maleinski anhidrid)
PANI	Polianilin matrica
CuO-ZT	Bakar oksid-zeolit
MG	Malahit zelena boja
MV	Metil violet boja
BR46	Basic Red 46
BB41	Basic Blue 41
ZEO-Kis	Adsorbent posle kisele modifikacije zeolita
ZEO-Alk	Adsorbent posle alkalne modifikacije zeolita
UV-VIS	Ultraljubičasto-vidljiva spektrofotometrija
XRF	Rendgenska fluorescentna spektrometrija
K/S	Jačina obojenja
EDAX	Energetska disperzivna rendgenska spektroskopija
NTU	Nefelometrijska jedinica zamućenja

## UVOD

Akrilna vlakna se uveliko koriste u industriji tekstila za proizvodnju odevnih artikala različitih boja, mada, nije uvek bilo tako. Nekada, sastavljena iz homopolimera poliakrilonitrila, vlakna su ispoljavala velike nedostatke pri bojenju zbog čega su učinjeni znatni napori od strane proizvođača da se dođe do novih, modifikovanih tipova ovih vlakana. Ovi nedostaci su otklonjeni kopolimerizacijom akrilonitrila sa drugim vinilnim monomerima koji služe kao plastifikatori, što je dovelo do poboljšanja bojenja polimera i vlakana, veće reakcione sposobnosti, hidrofилности i elastičnosti akrilnih vlakana [1,2].

Danas se „akrilnim vlaknima“ (PAN), nazivaju ona vlakna koja sadrže bar 85% akrilonitrila. Naziv „modakrilna vlakna“ (MAC), odnosi se na vlakna koja sadrže 50%-80% akrilonitrila. Polimeri, koji sadrže manje od 50% akrilonitrila, imaju posebna imena kao što su: hlor-vlakna ili „trivinili“, ako se radi o terpolimerima [3].

Među akrilnim vlaknima najzastupljenija su ona sa kiselim (anjonskim) terminalnim grupama koja poseduju izraziti afinitet prema katjonskim (baznim) bojama. Anjonski karakter nitrilnih grupa omogućava afinitet akrilnim vlaknima prema katjonskim bojama, pri čemu se koristi neko katjonsko pomoćno sredstvo kao retarder za kompenzovanje negativnog naboja vlakana [4].

Osnovno područje primene akrilnih vlakana je za izradu voluminozne pređe i za pletene proizvode gornje odeće (puloveri, jakne, bluze, haljine). Za ovu svrhu se ova vlakna mogu koristiti u mešavini sa drugim vlaknima, kao što su vuna i PES [2].

Posle bojenja tekstila, ostaje otpadna obojena voda koju treba preraditi pre ispuštanja u vodotokove ili recipijente. Tekstilna industrija spada u red industrija sa najvećom potrošnjom vode u proizvodnom procesu. Tehnološka voda, određenog stepena mekoće, koristi se za rastvaranje agenasa i boja, kao medijum za odvijanje hemijskih procesa, za pripremu sirovina, za ispiranje obrađenih materijala, itd. Opšta karakteristika otpadnih voda tekstilne industrije iz procesa bojenja je, pre svega, visok sadržaj organskih materija i visoka obojenost [5].

Boja vode posle obrade tekstila kreće se od veoma intenzivnih nijansi, kod otpadnih voda bojačnica, do nežnih nijansi, kod otpadnih voda iz procesa dorade. Za otpadne vode tekstilne industrije karakteristično je variranje pH vrednosti, od izrazito kisele reakcije, preko neutralne, do slabo alkalne, kao i variranje temperature od 20 °C do 70 °C [1-3]. Osnovna karakteristika organski zagađenih otpadnih voda je slaba hemijska i biološka oksidacija, a time i obezbojavanje. Obojenost je utoliko veća ukoliko je iscrpljenje iz banje za bojenje slabije. Potrebne su veoma male količine boje u vodi (<1 ppm za pojedine boje) da izazovu vidljivu promenu u obojenju vode [6].

Osim estetskog problema, najveća briga u pogledu otpadne obojene vode je adsorpcija i refleksija sunčeve svetlosti, a samim tim i ometanje fotosinteze vodenih biljaka i poremećaj ekološke ravnoteže. Boje mogu imati akutne, hronične, toksične ili mutagene efekte na izložene organizme, u zavisnosti od vremena izloženosti kao i koncentracije boja. Osim toga, boje imaju dovoljnu stabilnost na svetlost i prema oksidacionim agensima [6,7].

Otpadne vode od bojenja tekstilnih vlakana predstavljaju veliku opasnost za životnu sredinu, pa je njihovo prečišćavanje imperativ za društvo u celini. Sa aspekta zaštite okoline, uslovi za ispuštanje otpadnih voda su sve stroži, a neophodan je i jeftiniji postupak za njihovu obradu. Upravo zato, istraživanje u oblasti obrade tekstilnih otpadnih voda, danas se kreće ka sve većoj primeni prirodnih materijala, npr. zeolita, pre svega zbog njegove efikasnosti, ali i zbog njegove niske cene [8].

Istraživanje predstavljeno u ovoj doktorskoj disertaciji ima dva dela. Prvi deo se odnosi na postupak optimizacije bojenja akrilnih vlakana baznim bojama, dok je drugi deo predstavljen kroz korišćenje nativnog adsorbenta za obezbojavanje – prečišćavanje obojenih voda od bojenja akrila.

Predmet istraživanja je optimizacija bojenja akrila baznim bojama u cilju formiranja što manje količine obojenog tečnog otpada, kao i priprema – modifikacija zeolita, kao adsorbenta, za obezbojavanje obojene vode posle bojenja tekstila.

Ciljevi istraživanja su optimizacija procesa bojenja i uklanjanje obojenosti vode do nivoa mogućnosti ispuštanja u okolinu ili recikliranja.

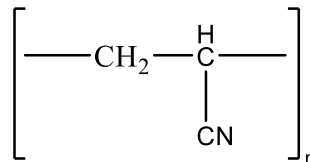
Dobijeni rezultati, bazirani na savremenim procedurama, teorijskim rešenjima i većem broju eksperimenata, dali su najpovoljnija rešenja za optimalnije bojenje akrila u laboratorijskim uslovima, kao i efikasno zbrinjavanje tečnog otpada i eliminisanje obojenosti adsorpcijom na adsorbentu na bazi nativnog zeolita.

## TEORIJSKI DEO

### 1. Akrilna vlakna

#### 1.1 Opšte o vlaknima

Generički naziv za akrilna vlakna odnosi se na vlakna izgrađena od linearnih makromolekula poliakrilonitrila u kojima ima najmanje 85% ponavljajućih akrilonitrilnih jedinica (slika 1). Međunarodna skraćenica za akrilna vlakna je PAN (poliakrilonitril). Prvo akrilno vlakno je Du Pont (SAD) prodao pod trgovačkim imenom „Orlon“ (1944.), razvijajući proces suvog pređenja polimera iz rastvora u N,N-dimetilformamidu. Na svetskoj rang listi, Orlon se nalazi na četvrtom mestu po upotrebi veštačkih vlakana u tekstilnoj industriji. Postoje i tzv. „modakrilna vlakna“ (MAC), koja se odnose na vlakna sa 50%-80% akrilonitrila, dok polimeri koji sadrže manje od 50% akrilonitrila imaju posebna imena [9,10].



Slika 1 Osnovni motiv strukture akrilnog vlakna

Početni slab afinitet prema bojama i agensima za oplemenjivanje i velika hidrofobnost ovih vlakana su otklonjeni kopolimerizovanjem akrilonitrila sa drugim vinilnim monomerima (vinil i metilvinilpiridin, metilakrilati, N-vinilamidazolakrilamid, vinilpirolidon, akrilna i metakrilna kiselina, vinilsulfonati, metilsulfonati i dr.).

Na sadašnjem stadijumu razvoja različitih tipova akrilnih vlakana postoje sledeće grupe [9,10]:

- klasična akrilna i modakrilna vlakna za odevne svrhe;
- akrilna vlakna sa boljim modulom elastičnosti i otpornosti prema alkalnoj sredini za ojačavanje betona, za filtracione svrhe i
- oksidovana akrilna vlakna, koja nastaju u prvoj fazi transformacije akrilnih vlakana u ugljenična vlakna.

Osnovna namena PAN vlakana je izrada voluminozne pređe, za pletene proizvode gornje odeće, dok mekoća, toplotno-mehanička svojstva i dobra postojanost oblika omogućavaju izradu materijala za haljine, kostime, suknje, odela i zimski veš. Zahvaljujući dobroj postojanosti na svetlost i lakom održavanju, od PAN vlakana se izrađuju dekorativne tkanine i unutrašnje zavese, kao i sve vrste ćebadi, mebl-štofova, tkanih i tafting-tepiha i sl. [11,12].

Tabela 1 sumira fizička svojstva akrilnih vlakana različitih proizvođača, a u tabeli 2 su dati uporedni podaci najvažnijih fizičkih svojstava pet najupotrebljivijih vlakana u proizvodnji tekstilnih odevnih artikala. U poređenju sa najlonskim i poliestarskim vlaknima, akrilna vlakna imaju manje izduženje i manji rad do kidanja, što sugeriše da su mehanička svojstva akrilnih vlakana inferiornija od najlona ili poliestra [13].

Poliakrilonitrilno vlakno je prepoznato kao najvažniji i obećavajući prethodnik za proizvodnju ugljeničnih vlakana. Prednosti tako dobijenih ugljeničnih vlakana su: visok stepen molekulske orijentacije, viša tačka topljenja i veći prinos.

*Tabela 1 Fizička svojstva akrilnih vlakana različitih proizvođača [13]*

<b>Vlakno</b>	<b>Acrilan B-16</b>	<b>Orion 42</b>	<b>Euroacril</b>	<b>Courtelle</b>	<b>Dow type 500</b>	<b>Acrilan B-96</b>	<b>Zefran 253A</b>
Proizvođač	Monsanto	du Pont	ANIC	Courtaulds	Dow	Monsanto	Dow
Krajnja upotreba	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Industrija	Tepih	Tepih
Denije (finoća)	1,2	3,4	3,1	4,5	6,0	15,0	15,0
Čvrstoća (cN·dtex <sup>-1</sup> )	3,2	2,6	2,4	2,2	3,1	1,9	2,0
Izduženje (%)	42	33	35	64	33	56	62
Početni modul (cN·dtex <sup>-1</sup> )	39	40	36	33	-	18	17
Skupljanje pri ključanju (%)	1,0	0,7	0,7	1,2	1,0	1,0	1,0

*Tabela 2 Poređenje mehaničkih svojstava akrilnih vlakana sa ostalim vlaknima [13]*

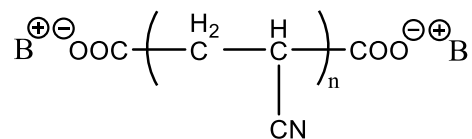
<b>Vlakno</b>	<b>Relativna jačina (cN·dtex<sup>-1</sup>)</b>	<b>Izduženje (%)</b>	<b>Početni modul (cN·dtex<sup>-1</sup>)</b>
Akril	2,7	25,0	61,8
Najlon 6,6	3,7	43,0	10,0
Poliestar	3,8	37,0	87,4
Pamuk	4,5	6,5	72,8
Vuna	1,1	42,5	23,0

## 1.2 Bojenje

Svojstva bojenja i dorade akrilnih vlakana, kao i svakog hemijskog vlakna, zavise od fizičko-hemijskih svojstava, molekulske i nadmolekulske građe. U zavisnosti od svojih jonskih grupa (komonomer), akrilna vlakna se mogu bojiti baznim (katjonskim), disperznim, metal-kompleksnim, anjonskim, a ređe i sa drugim grupama boja [14].

Anjonski karakter nitrilnih grupa omogućava afinitet poliakrilonitrilnih vlakana prema disperznim i baznim bojama, pri čemu se pri upotrebi baznih boja koristi katjonsko pomoćno sredstvo kao retarder (usporivač) za suzbijanje negativnog naboja vlakana.

Među akrilnim vlaknima najzastupljenija su ona sa kiselim (anjonskim) krajnjim grupama, koje poseduju izraziti afinitet prema baznim bojama (B), a vežu se stabilnim jonskim vezama (slika 2) [1,15].

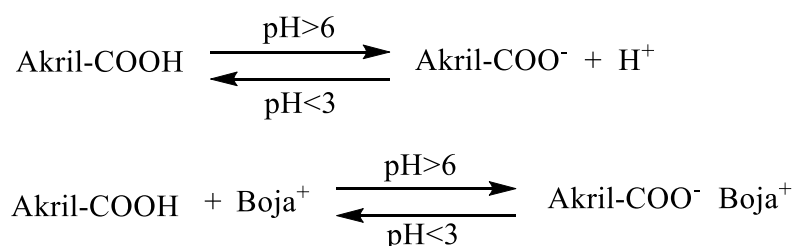


Slika 2 Jonske veze između boje i PAN vlakana [1,15]

Zbog izrazitog afiniteta ovih vlakana prema baznim bojama, brzog iscrpljenja u kratkom temperaturnom intervalu (70 °C-100 °C), kao i slabe migracije, dolazi do neravnomernog obojenja. Da bi se postiglo ravnomerno obojenje pri bojenju ovih vlakana, važan je izbor baznih boja i pomoćnih sredstava, od kojih su glavni dodaci retarderi [1,15].

Kod bojenja PAN i MAC vlakana u raznim tonovima, boja važan je pravilni odabir baznih boja. Pokazalo se da bazne boje imaju svojstvo da međusobno utiču na brzinu prelaza na vlakno. Izabrane boje u kombinaciji moraju imati istu brzinu prelaza na vlakno u cilju postizanja ravnomernog obojenja i ekonomičnog bojenja.

Brzina i opseg adsorpcije baznih boja za akrilna vlakna mogu se znatno smanjiti sa povećanjem sadržaja kiseline. Kod akrilnih vlakana, koja sadrže visoki udeo karboksilnih grupa u odnosu na sadržaj kiselih sulfonskih i sulfatnih grupa, karakteristike bojenja u velikoj meri zavise od pH (slika 3) [2,15].

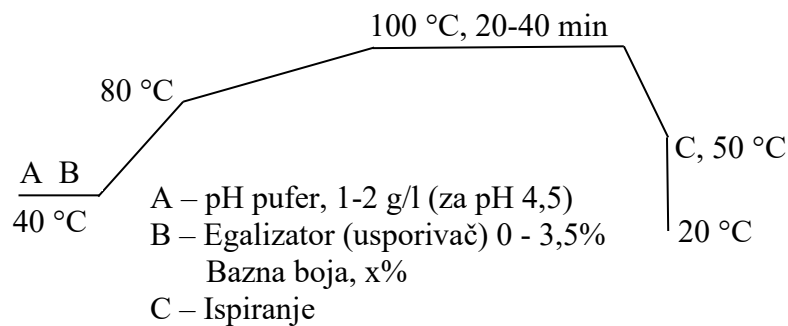


Slika 3 Ponašanje akrilnih vlakana sa karboksilnom grupom u kiseljoj sredini [2,15]

Na primer, kod metode iscrpljenja, bojenje može započeti na 60 °C uz brzo zagrevanje do 70 °C-75 °C, zavisno od vrste vlakna. Sledi veoma sporo i dobro kontrolisano povećanje temperature sa gradijentom od 0,25 °C·min<sup>-1</sup> do 0,5 °C·min<sup>-1</sup>, da bi se održala niska brzina adsorpcije boje. Pri ključanju, adsorpcija boje se završava u roku 20 min-60 min zavisno od koncentracije boje [2,15].

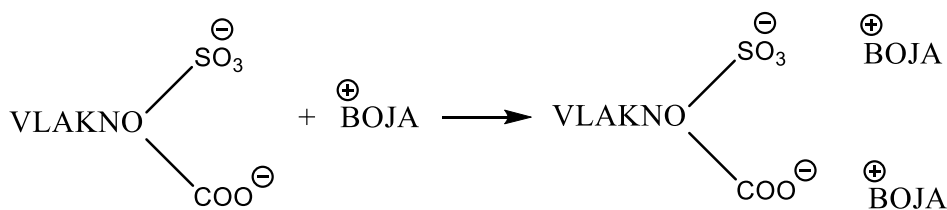
Posebna metoda bojenja baznim bojama se izvodi na mestu formiranja vlakana tokom procesa vlažnog pređenja. Neposredno nakon uklanjanja rastvarača za pređenje vodom, vlakno se i dalje nalazi u stanju gela. U ovom stanju, vlakno je veoma dostupno, a adsorpcija i vezivanje boje se dešava izuzetno brzo. Dakle, proces bojenja se može izvesti tokom pređenja vlakana pre nego što se formirana vlakna odvoje i osuše. Tokom sušenja, gel-stanje isčezava i nepovratno ugrađuje boju.

Šematski prikaz primera standardnog bojenja akrila baznom bojom [15,16] prikazan je na slici 4.



Slika 4 Primer standardnog bojenja akrilnih vlakana baznom bojom

Akrilna vlakna se boje baznim bojama samo iznad temperature staklastog prelaza  $T_g$ , koja ima karakterističnu vrednost za svaku vrstu vlakana i za većinu vlakana se nalazi između 70 °C i 80 °C. Bazne boje formiraju heteropolarnu vezu sa anjonskim grupama vlakana. Broj anjonskih mesta u vlaknu, odnosno maksimalna količina boje, koju vlakno može da preuzme, određuje vrednost zasićenja,  $S_f$ . Komercijalna akrilna vlakna sadrže kisela mesta do 30-35 mek·kg<sup>-1</sup>, koja daju mogućnost bojenja baznim bojama. Mesta za bojenje na vlaknu mogu biti sulfonske ili karboksilne grupe (slika 5) [16].



Slika 5 Mehanizam bojenja akrila baznom bojom [16]

Kod bojenja baznim bojama uključena su tri koraka [17]:

- a) Adsorpcija katjona boje na površini vlakna;
- b) Difuzija u vlakno;
- c) Zauzimanje mesta za bojenje unutar vlakna.

Prva dva koraka određuju brzinu bojenja, dok poslednji utiče na ravnotežu bojenja. Adsorpcija bazne boja na površini akrilnih vlakana može se opisati Langmuirovom izotermom, pri čemu se zasićenje javlja pri niskim koncentracijama boje u banji. Brzina bojenja je skoro nezavisna od razmere banje [17].

Jonska privlačnost između bazne boje i sulfonske grupe u akrilnim vlaknima je jaka, što za rezultat ima visoku postojanost obojenja na pranje. Sa druge strane, tokom bojenja, kompaktna fizičko-hemijska priroda akrilnih vlakana i jaka veza između boje i vlakana, mogu rezultovati lošim svojstvima migracije i egalizovanja [17].

Bazne boje pokazuju odlično nakupljanje i postojanost, a mnoge daju briljantne nijanse na akrilima. Ove boje su jeftinije od disperznih boja, međutim, njihova migracijska svojstva su generalno loša. Bojenje treba sprovesti pažljivo, tako da upijanje boje bude ujednačeno od početka. Boja se, zbog toga, rastvori prvo kao pasta, sa jednakom količinom sirćetne kiseline (30%), a zatim dodaje 20-50 puta više ključale vode. Neke boje zahtevaju posebne metode pripreme, kao što je prikazano u tabeli 3.

Tipična receptura za bojenje akrila je sledeća [17]:

- x% bazna boja;
- 1-2 g·dm<sup>-3</sup> sirćetna kiselina (30%) za pH 3,5-4,0;
- 0-2,5 g·dm<sup>-3</sup> Glauberova so ili obična so;
- 0,25-0,5% nejonski deterdžent;
- y% katjonski usporivač.

Poznato je nekoliko metoda brzog bojenja za akrilna vlakna i većina se zasniva na bojenju u optimizovanim uslovima postizanjem nivoa bojenja od početka procesa, eliminišući potrebu za vremenom migracije ili mrtvog vremena pre faze iscrpljenja.

Predložena metoda brzog bojenja je zasnovana na upotrebi migrirajućih baznih boja. Kontrola temperature je jednostavna – kontroliše se samo krajnja temperatura, a ne i brzina povećanja temperature [14].

Tabela 3 Opšte preporuke za bojenje akrilnih vlakana [14]

<b>Aditivi za bojenje</b>	<b>Svetla nijansa</b>	<b>Srednja nijansa</b>	<b>Duboka nijansa</b>
Nejonski dispergator, g·dm <sup>-3</sup>	0,2-0,5	0,5	0,5
Sirćetna kiselina, pH	3,6	3,6	4,5
Natrijum acetat bezvodni, g·dm <sup>-3</sup>			0,5
Natrijum sulfat bezvodni, g·dm <sup>-3</sup>	5	5	
Katjonski usporivač (vrednost K oko 3), %	1,5-3	0,3-1,5	
<b>Parametri bojenja</b>			
Početa temperatura, °C	75	80	85
Konačna temperatura, °C	95	98-100	98-100
Brzina zagrevanja, od početka do kraja, °C·min <sup>-1</sup>	0,5	0,3-0,4	0,25
Maksimalno vreme zadržavanja na 98 °C, min	20	40	60
Maksimalno vreme zadržavanja na 102 °C, min	15	30	40
Hlađenje posle bojenja	0,3 °C·min <sup>-1</sup> do 60 °C		

### 1.2.1 Bazne boje

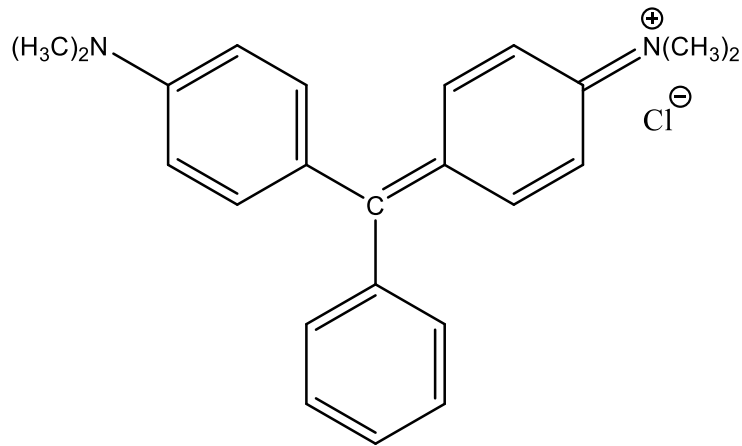
Bazne (katjonske) boje najčešće se koriste za bojenje čistih poliakrilnitrilnih vlakana ili onih sa najmanje 85% akrilonitrila. Veza između poliakrilnih vlakana i baznih boja ostvaruje se tako što bazna boja sa anjonskom grupom vlakana stvara jonsku vezu [16,17].

Bazne boje su dobro rastorljive u vodi, hromogen je katjenskog karaktera, po čemu je cela grupa dobila ime, a zbog vrlo briljantnih tonova imaju najveću primenu za PAN vlakna.

S obzirom na položaj pozitivnog naelektrisanja, bazne boje se dele u dve grupe [16,17]:

- boje kod kojih naelektrisanje nije lokalizovano već je raspoređeno po celom molekulu (delokalizovano naelektrisanje i
- boje kod kojih je naelektrisanje lokalizovano na jednom atomu azota.

Po hemijskom sastavu, bazne boje pripadaju grupi azo-, trifenilmetanskih, difenilmetanskih, akridinskih, azinskih, oksazinskih, tiazinskih, ksantenskih i drugih boja, a najčešće se nalaze u obliku hlorida (slika 6).



Slika 6 Malahit zeleno – tipičan predstavnik trifenilmetanskih boja [16]

Prva sintetička boja (*Perkin's Mauve*), pripada klasi baznih ili katjonskih boja. Magenta i malahit zelena su takođe među najranijim sintetičkim bojama. Bazne boje su tako nazvane jer su izvedene iz organskih baza koje ne sadrže hromofor, a obojenje se javlja samo pri formiranju soli [14].

Katjonske boje se uglavnom prodaju u obliku soli, obično hloridi, ali ponekad i u obliku oksalata ili dvostrukih soli (dva ili više različitih katjona ili anjona) sa cink hloridom. Izvanredne karakteristike baznih boja su sjaj i intenzitet obojenja, dok je jasnoća nijanse izuzetna [14,17].

Pod određenim uslovima, kada se pomešaju sa anjonskim bojama kao što su direktne ili kisele boje, bazne boje se talože. Shodno tome, ne mogu se koristiti zajedno, osim u prisustvu antiprecipitanata ili u malim koncentracijama. Konvencionalne bazne boje imaju slabu postojanost na svetlost i slabu do umerenu postojanost pranja kod vune i svile. Modifikovane bazne boje sa poboljšanom postojanošću na svetlost sada se široko koriste za akrilne materijale [16,17].

Konvencionalne bazne boje mogu pripadati jednoj od sledećih hemijskih klasa [14,16]:

- a) Difenilmetani ili keton imini (prisustvo C=NH grupe).
- b) Trifenilmetani.
- c) Tiazini (atomi azota i sumpora formiraju prsten sa C-atomima benzena).
- d) Oksazini, slični tiazinima, ali atomi azota i kiseonika formiraju prsten sa C-atomima benzena.
- e) Azini, slični tiazinima, ali dva atoma azota formiraju prsten sa C-atomima benzena.
- f) Derivati ksantena (dva benzenova prstena povezana atomom kiseonika i metilenskim mostom).
- g) Derivati akridina (dva benzenova prstena povezana atomom azota i –CH= grupom).
- h) Azo grupe.

Modifikovane bazne boje mogu biti [14,17]:

- a) boje sa katjonom koji ima nerezonantno pozitivno naelektrisanje;
- b) boje sa delokalizovanim pozitivnim naelektrisanjem i
- c) boje sa heterocikličnim prstenom koji sadrži kvaternerni atom azota, koji ne ulazi u sastav hromogena.

Pored nastojanja da se poboljša svetlosna postojanost, posebno značajan doprinos napravljen je u proizvodnji boja, koje imaju specifičan afinitet za akrilna vlakna. Iznad određene minimalne koncentracije boje u tečnosti, brzina adsorpcije je, u prvoj aproksimaciji, proporcionalna brzini difuzije boje u vlakno i može biti znatno veća kod boja koje imaju visoku kompatibilnost (K vrednost) od onih koje imaju nižu vrednost. Međutim, brzina adsorpcije nije odlučujući faktor za kompatibilnost, već kombinovani efekat afiniteta i brzine difuzije. Fizički značaj afiniteta je da će hidrofilni supstituenti povećati afinitet boje prema vodi, ili obrnuto, smanjiti njen afinitet za hidrofobna vlakna. S druge strane, hidrofobni supstituenti povećavaju afinitet boje za akrilna vlakna i smanjuju njen afinitet prema vodi. Veoma glomazni hidrofobni supstituenti mogu ograničiti difuziju boje i dva efekta mogu jedan drugog da ponište [14,17].

## **2. Tečni otpad iz tekstilne industrije**

Danas je otpadna voda od bojenja i štampanja tekstila ili jednom rečju „tečni otpad“, jedan od značajnijih izvora zagađivanja. Ispuštanje otpadne vode iz tekstilne industrije u okolinu, pod nekontrolisanim uslovima, izaziva značajne ekološke probleme. Važnost kontrole zagađenja i efikasna obrada tečnog otpada je ključni faktor za budućnost čoveka. Kada tekstilni pogon ispusti otpadnu vodu u okolinu bez obrade, to stvara ozbiljan uticaj na prirodne vodotokove i zemljište u okruženju. Visoke vrednosti COD i BOD, prisustvo čestica i taloga, ulja i masnoća u otpadnoj vodi izazivaju potrošnju rastvorenog kiseonika, što ima štetan uticaj na vodeni ekološki sistem. Za proizvodnju 1 kg tekstila potroši se oko 50 do 100 litara vode, tako da na kraju procesa ostaju veće količine efluenta-otpadne vode [18].

Tokom različitih mokrih obrada, proces odskrobljavanja proizvodi oko polovinu otpadne vode, koja ima visoke BOD vrednosti. Generisanje visoko toksičnih hlorovanih organskih nusproizvoda je glavno pitanje i problem procesa beljenja. Proces mercerizacije, stvara otpadnu vodu sa velikom količinom neiskorišćenog NaOH. Proces bojenja, pored boja, koristi mnoge druge zagađujuće hemikalije: teški metali, soli, surfaktanti, sulfiti i formaldehid. Generalno, tekstilne otpadne vode ugrožavaju i ljudsko zdravlje i životnu sredinu, kada se uopšte ne tretiraju ili se ne tretiraju pravilno [18].

Neorganski zagađivači su prvenstveno bazna i kisela jedinjenja zajedno sa metalnim solima. Organske hemikalije se po prirodi mogu reciklirati ili ne reciklirati. Biorazgradive organske komponente smanjuju kvalitet vode, jer se kiseonik koristi za njihovo razlaganje, a to rezultira niskim vrednostima rastvorenog kiseonika, koji na kraju ometa život u vodi [18].

Industrijske otpadne vode se, prema ukupnoj koncentraciji zagađivača, mogu podeliti u tri osnovne grupe:

1. čiste vode (vode od hlađenja);
2. vode koje najčešće sadrže beznačajne količine zagađivača (malo zagađene) i uglavnom nastaju pri pranju gotovih proizvoda i
3. zagađene vode, koje karakteriše visok stepen zagađenosti.

Zavisno od prirode i koncentracije zagađivača koje sadrže, industrijske otpadne vode se mogu klasifikovati i na drugi način [7,19,20]:

- I. otpadne vode sa velikim organskim zagađenjem;
- II. otpadne vode sa velikim organskim zagađenjem i značajnom toksičnošću;
- III. otpadne vode sa niskim organskim zagađenjem i velikom toksičnošću.

Za obradu otpadnih voda potrebno je poznavati njihovu količinu, fizičke, hemijske i biološke karakteristike, kao i najbolji način za smanjenje koncentracije zagađivača u vodi (tabela 4).

Tabela 4 Tipičan sastav industrijskih otpadnih voda [7]

Vrsta industrije	PH, mg·dm <sup>-3</sup>	TSS, mg·dm <sup>-3</sup>	BPK, mg·dm <sup>-3</sup>	HPK, mg·dm <sup>-3</sup>	TDS, mg·dm <sup>-3</sup>	Ulja i masti, mg·dm <sup>-3</sup>
Industrija mleka	4	12150	14000	21100	19000	320
Industrija kvasca	5,3	540	2100	3400	3500	9
Konzerviranje voća i povrća	5,5	2200	800	1400	1270	94
Tekstilna industrija	6	1800	840	1500	17000	155
Industrija papira	8	1640	360	2300	1980	-
Industrija pića	9	760	620	1150	1290	-

## 2.1 Boje za tekstil

Velika količina boja se troši u industriji tekstila na svetskom nivou. Gubitak sintetičkih boja u samoj proizvodnji u svetu iznosi 1%-2% godišnje. Procenjeno je da se zbog neefikasnosti postupaka bojenja izgubi 10%-15% od ukupne količine boja upotrebljenih u procesu bojenja, koje završavaju u otpadnim vodama [21].

S obzirom na njihov obim i sastav, otpadne vode iz tekstilnih fabrika se obično klasifikuju kao najveći zagađivači. Posle završetka postupka bojenja tekstila, ostaje tečni otpad, koji ima visoku koncentraciju soli, intenzivno je obojen i znatno opterećen organskim materijama.

Sastav otpadnih tekstilnih voda je izuzetno složen a zavisi od vrste hemikalija koje se koriste tokom mokrih procesa. Naime, otpadne tekstilne boje, osim boja u originalnom ili hidrolizovanom obliku, sadrže razne aditive, deterdžente, površinski aktivne supstance i sredstva za izbeljivanje. U prisustvu, čak i veoma malih količina boje u vodi ( $0,005 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), zagađenje je uočljivo i ozbiljno utiče na estetski kvalitet i transparentnost vodotokova. Naime, boje blokiraju prodiranje svetlosti, remete fotosintetsku aktivnost biljnog sveta, uzrokuju nedostatak kiseonika i ograničavaju upotrebu vode nizvodno (slika 7) [21,22].

Veštačko poreklo i složena hemijska struktura boja čine da su otporne prema biorazgradnji (na primer, poluživot hidrolizovane boje Reactive Blue 19 je oko 46 godina), ali, na svu sreću, zakonodavstvo u oblasti životne sredine obavezuje industriju da eliminiše boju iz svojih otpadnih voda pre ispuštanja u vodotokove [22,23].



Slika 7 Prikaz direktnih i indirektnih štetnih efekata otpadnih voda iz tekstilne industrije [23]

Neke trifenilmetanske boje (npr. kisela ljubičasta 19, malahit zelena, kristalno ljubičasta) dovode do fitotoksičnosti u poljoprivrednim kulturama, citotoksičnosti u ćelijama sisara i stimulišu razvoj tumora kod nekoliko vrsta riba. Alkil fenol etoksilati (APEO), kao što su nonilfenol etoksilati i oktilfenol etoksilati, uveliko se koriste u bojama kao sredstva za kvašenje. Etoksilati se, pored ostalog, mogu koristiti u preliminarnim operacijama, kao što su beljenje i iskuvavanje. APEO su opasni za vodena bića, jer poseduju hormonske disruptore [24].

Bakar, cink, hrom, olovo, kobalt, nikel ili mangan su uobičajeni teški metali povezani sa različitim bojama. Oslobođanje ovih teških metala u vodotokove i zemljište je opasno po ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Izloženost ljudi bojama dovodi do iritacije kože i pluća, glavobolje, urođenih malformacija i mučnine, a pored toga, zabeleženo je i prisustvo nekih mutagenih agensa. Nepotpuna degradacija hemikalija može dovesti do stvaranja aromatičnih amina, zbog azo i nitro grupa prisutnih u organskim bojama, koji su uzročnici kancera kod ljudi. Biorazgradiva organska jedinjenja opstaju u ekosistemu i mogu se infiltrirati i poremetiti lanac ishrane, dovodeći do bioakumulacije, što negativno utiče na život životinja i ljudi [25].

## **2.2 Obrada tečnog otpada**

Minimiziranje otpada je od velike važnosti zbog smanjenja opterećenja zagađivačima i troškova prečišćavanja. Tradicionalne tehnologije za obradu tekstilnih otpadnih voda obuhvataju razne kombinacije bioloških, fizičkih i hemijskih metoda, ali su visoki troškovi investicija i rada. Tehnologije na bazi membranskih sistema su među najboljim alternativnim metodama koje se mogu usvojiti za ekološke procese obrade [26].

Otpadne vode se mogu obraditi u tekstilnoj fabrici ili u fabrici za obradu otpadnih materija. Prednost obrade vode u tekstilnoj fabrici je u tome što omogućava delimičnu ili potpunu ponovnu upotrebu vode.

Za recikliranje i ponovnu upotrebu tekstilne otpadne vode, proces ima nekoliko faza. Prvo, organska jedinjenja u tekstilnoj otpadnoj vodi se elektrohemijski oksidišu do biorazgradljivih sastojaka pre nego što se pristupi biološkoj obradi pod aerobnim uslovima. Sledi uklanjanje boje i mirisa u drugom elektro-oksidacionom procesu. Mikroorganizmi se neutrališu fotohemijском obradom. Dobijena obrađena voda u ovoj fazi može da se koristi za ispiranje i pranje. Ako se uvede i jonoizmenjivačka faza, onda se voda može koristiti za industrijsku preradu [27].

Sa druge strane, čistija proizvodnja pomera fokus problema sa otpadnih voda, pa se sprovede intenzivna istraživanja tehnologije štampanja i bojenja za poboljšanje iskorišćenja materijala i energije. Prevencija i obrada otpadnih voda iz bojenja i štampanja su komplementarni, treba da se koriste, kako preventivne, tako i razne metode kontrole otpada i ponovna upotreba obrađene vode.

Ovo ne samo da će smanjiti potrošnju vode, već će efikasno smanjiti zagađenje od otpadne vode iz štampanja i bojenja i postići održivi razvoj društva [28].

S obzirom na štetnost, u pogledu ispuštanja otpadnih voda, postoje strogi zahtevi i propisi, tabela 5. Međutim, usled razlike u sirovinama, proizvodima, bojama, tehnologiji i opremi, standardi za ispuštanje otpadne vode imaju veliki broj stavki i različiti su u raznim zemljama [28].

Linija za prečišćavanje otpadnih voda formira se prema potrebnom stepenu obrade otpadnih voda [29]:

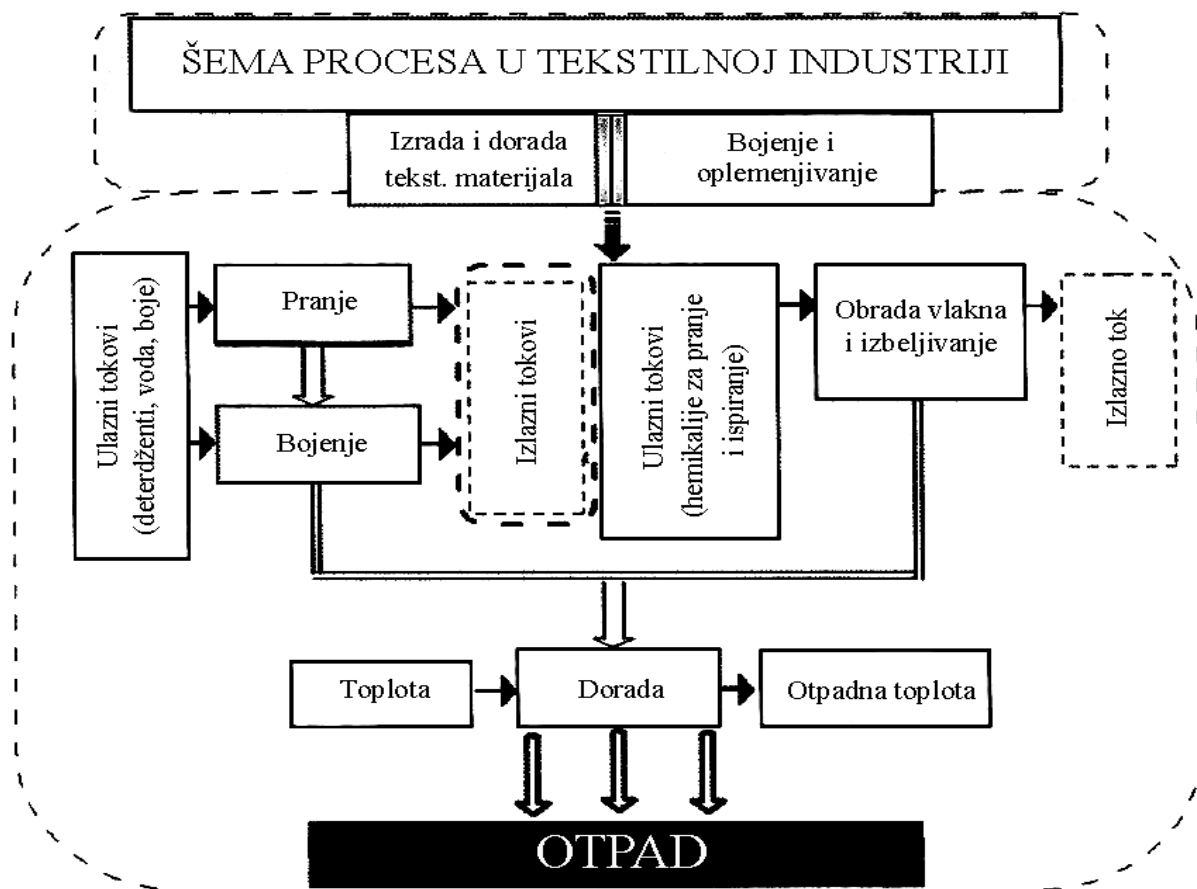
- primarno prečišćavanje (prvi stepen) – obuhvata operacije mehaničkog prečišćavanja;
- sekundarno prečišćavanje (drugi stepen) – obuhvata procese uklanjanja biorazgradivog zagađenja biološkim, hemijskim i fizičko-hemijskim postupcima prečišćavanja;
- tercijarno prečišćavanje (treći stepen) – obuhvata procese za uklanjanje nutrijenata biološkim ili hemijskim putem;
- kvaternarno prečišćavanje (četvrti stepen) – obuhvata procese za uklanjanje preostalog zagađenja i dezinfekciju vode;
- sistem za izdvajanje mulja izolovanog prethodnim postupcima.

*Tabela 5 Standardi tekstilne industrije za zagađivače vode (pH 6-9) [28]*

<b>Parametri</b>	<b>Granice ispuštanja, mg·dm<sup>-3</sup></b>	<b>Granice ispuštanja za novu fabriku, mg·dm<sup>-3</sup></b>	<b>Posebne granice ispuštanja, mg·dm<sup>-3</sup></b>
COD	100	80	60
BOD	25	20	15
SS	70	60	20
Obojenost	80	60	20
TN (ukupan azot)	20	15	12
NH <sub>3</sub> N	15	12	10
TP	1,0	0,5	0,5
S	1,0	Ne detektuje se	Ne detektuje se
ClO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,5
Cr <sup>6+</sup>	0,5	Ne detektuje se	Ne detektuje se
Anilin	1,0	Ne detektuje se	Ne detektuje se

Poreklo tekstilne otpadne voda iz realnog proizvodnog procesa tekstilne industrije prikazan je šematski na slici 8. Voda se uglavnom koristi za pripremu sirovine i za ostale postupke obrade, od kojih su najznačajniji: pranje, iskuvavanje, izbeljivanje, oplemenjivanje, bojenje, ispiranje, neutralizacija i sl.

Za vreme procesa u tekstilnoj industriji, voda se uglavnom koristi u dve svrhe: kao rastvarač za pripremu procesnih hemikalija i izvođenje procesa i kao medijum za pranje i ispiranje. Osim toga, deo procesne vode otpada na rad jonskih izmenjivača za pripremu vode, kotlova, rashladnih uređaja, proizvodnju pare za sušenje i čišćenje i sl. [29,30].



Slika 8 Procesna šema tekstilno-industrijskog procesa sa ulaznim i izlaznim tokovima vode i nastanka otpadne vode [30]

Generalno, tehnike prečišćavanja otpadnih voda su kategorisane u tri grupe: hemijske, fizičke i biološke. Hemijska obrada uključuje različite procese, koagulaciju/flokulaciju i hemijsku oksidaciju. Operacije koagulacije i flokulacije su među najefikasnijim tehnikama hemijske obrade otpadnih voda i često se koriste u obradi jer zahtevaju kratko vreme zadržavanja i lako se njima upravlja. Koagulant, koji se najčešće koristi u procesima prečišćavanja otpadnih voda, uključuju aluminijum sulfat ili stipsu  $[Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O]$ , kreč  $[Ca(OH)_2]$  i soli gvožđa, kao što je feri sulfat  $[Fe_2(SO_4)_3 \times 7H_2O]$  ili feri hlorid  $[FeCl_3 \times 7H_2O]$  [30].

Procesi oksidacije su najčešće primenjivane tehnike prečišćavanja tekstilnih otpadnih voda hemijskom metodom. Ključni oksidacioni agens je tipično  $H_2O_2$  i zahteva aktivaciju određenim metodama, kao što je UV zračenje. Tehnike hemijske dekolizacije mogu se zasnivati na aktivaciji  $H_2O_2$ , pri čemu hemijska oksidacija eliminiše boju iz efluenta razbijanjem aromatičnog prstena molekula boje [31]. Ozon je veoma pogodan oksidans jer je veoma nestabilan u poređenju sa hlorom i  $H_2O_2$ . Oksidacijom pomoću ozona je moguće razgraditi fenole, pesticide, hlorovane i druge aromatične ugljovodonike. Kratak poluživot je glavni nedostatak ozonizacije. Tempo razlaganja ozona se povećava u alkalnoj sredini, tako da je stalno proveravanje pH vrednosti efluenta od suštinskog značaja [32]. Fotohemijska degradacija razlaže molekule boje na  $CO_2$  i vodu primenom UV u prisustvu  $H_2O_2$ . Prednost fotohemijske obrade je u tome što se ne stvara mulj i što se smanjuje neugodan miris [33]. Postupak sa natrijum hipohloritom ( $NaOCl$ ) napada hlor u amino grupi molekula boje, pokreće i ubrzava razgradnju azo veze. Ova tehnika nije prikladna za disperzne boje. Primena hlora za eliminisanje boje poslednjih godina je sve ređa zbog štetnih efekata koje ima na prijemne vode i zbog toga što oslobađa kancerogene molekule aromatičnih amina [34].

Elektrohemijsko razlaganje je relativno novi postupak, koji je evoluirao poslednjih godina XX veka. Zahteva malo korišćenje hemikalija, pa se u ovom procesu ne stvara mulj. Razgrađeni metaboliti obično nisu opasni što ih čini bezbednim da se ispuštaju u prijemne vode. To je efikasna i jeftina tehnika za eliminaciju degradiranih boja [35].

Postoje brojne tehnike fizičke obrade, kao što su membranska filtracija i adsorpcija, koje se dosta koriste u obradi tekstilnih otpadnih voda.

Tehnike adsorpcije su privukle pažnju poslednjih godina zbog njihove niske cene i efikasnosti u eliminaciji zagađivača [36]:

- Glina: Od najprimitivnijih dana civilizacije, upotreba prirodnih minerala (glina) je priznata i dobro poznata društvu. Zbog niske cene, velikog prisustva širom sveta, visokog kvaliteta adsorpcije i efikasnosti jonske razmene, glineni materijali se široko koriste kao adsorbenti. Montmorilonitna glina se najčešće koristi, jer ima veću površinu i veći kapacitet izmene katjona od svih glina.
- Glinica: Boksit je prirodna porozna kristalna glinica koja je često obojena kaolinitom i oksidima gvožđa. Pojedine tehnike uklanjanja boje pomoću glinice su dale dobre rezultate.
- Čvrsti poljoprivredni otpad: Aktivni ugalj je najčešće korišćeni adsorbent za eliminaciju boje, veoma je efikasan za adsorbovanje katjonskih, kiselih boja, močila i u manjoj meri direktnih, disperznih pigmenta, redukcionih ili reaktivnih boja. Obično se priprema od lokalno dostupnih jeftinih materijala kao što su ugalj, ljuške kokosovog oraha, lignit, drvo i slično.

- Industrijski nusproizvodi: Mulj metalnog hidroksida, leteći pepeo i crveni mulj, mogu se koristiti kao adsorbenti za eliminaciju boje jer su jeftini i lako dostupni. Leteći pepeo je ključni industrijski nusproizvod za koji se pokazalo da adsorbuje boje. Crveni mulj su mnogi istraživači koristili i za remedijaciju boja.

*End-of-pipe* tehnologije za obradu otpadnih voda mogu biti ili vrlo jednostavne procedure ili veoma sofisticirani koncepti, odnosno skup metoda koji su prilagođeni specifičnoj situaciji u tekstilnoj fabrici i primenjuju se sukcesivno. Odvajanje koncentrisanog otpada i obrada male količine koncentrata je mnogo efikasniji postupak u odnosu na obradu mešane otpadne vode [37].

Kao prvi korak, preporučuje se odvajanje različitih vrsta otpadnih voda u sledeće grupe [37]:

- koncentrisane tečnosti (paste za štampanje, banje za bojenje.);
- srednje zagađene otpadne vode (voda za pranje, banje za ispiranje);
- nisko zagađene vode (voda za hlađenje).

Hemijska analiza vode obuhvata određivanje električne provodljivosti, pH vrednosti, hemijske potrošnje kiseonika, biološke potrošnje kiseonika, ukupnog organskog ugljenika (TOC), organskih halogenida (AOX), teških metala, grubo suspendovanih materija, isparnog ostatka, tvrdoće vode itd. [38].

Tipičan primer rezultata za HPK i BPK merenja posle industrijske obrade pamuka i vune prikazan je u tabeli 6.

Biološke metode obrade otpadnih voda iz tekstilne industrije su ključne za smanjenje ekološkog otiska ove industrije. Ove metode koriste mikroorganizme ili enzime za razgradnju zagađujućih supstanci, čime se omogućava efikasnije prečišćavanje otpadnih voda [35-37].

Glavne biološke metode obrade su sledeće [35-37]:

1. Aerobna biodegradacija;
2. Anaerobna digestija;
3. Fitoremedijacija;
4. Biološki reaktori sa membranskom tehnologijom;
5. Biosorpcija.

Biološke metode obrade otpadnih voda su ključne za održivu proizvodnju u tekstilnoj industriji, jer smanjuju zagađenje i omogućavaju reciklažu vode. U kombinaciji sa fizičko-hemijskim metodama, mogu značajno poboljšati kvalitet otpadnih voda pre ispuštanja u prirodne resurse.

Tabela 6 Hemijska analiza vode posle industrijske obrade pamuka i vune [38]

Tehnološki proces oplemenjivanja tekstila	HPK (mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> )	BPK (mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> )
<b>Pamuk</b>		
Pranje	3000-6000	4000-6000
Iskuvavanje	8000-1400	7000-12000
Beljenje	800-1200	80-150
Optičko beljenje	7-50	10-70
Mercerizacija	400-1600	300-1400
Bojenje	≈1200	≈1000
Štampanje	100-300	100-300
Ispiranje	1000-2000	≈2000
<b>Vuna</b>		
Pranje sirove vune	≈22000	42000
Valjanje	4000-24000	6000-43000
Karbonizacija	200-500	200-700
Bojenje	200-4000	500-5000

### 3. Proces adsorpcije

Među različitim metodama koje su evoluirale u industrijama prečišćavanja i separacije, proces adsorpcije je dobio izuzetnu pažnju zbog svoje jeftine, nekomplikovane i ekološki prihvatljive prirode. IUPAC definiše adsorpciju kao „povećanje koncentracije supstance na granici kondenzovanog i tečnog ili gasovitog sloja usled delovanja površinskih sila“. Adsorbat je supstanca u čvrstoj, tečnoj ili gasovitoj fazi, koja se adsorbuje, a supstanca (površina) u koju se adsorbuje naziva se adsorbent.

Procesi adsorpcije su kategorisani u fizičke i hemijske klase na osnovu prirode sila između adsorbata i adsorbenta. Van der Waalsove sile igraju ključnu ulogu u fizičkoj adsorpciji, mada su tu prisutne i dipol-dipol interakcije ili elektrostatičko privlačenje, koje ne uključuju stvaranje nove hemijske veze, već privlačenje između molekula i površine adsorbenta bez prelaska energije u obliku hemijskih reakcija [39].

Hemijske veze su povezane sa hemijskom adsorpcijom, koja uključuje stvaranje jakih, često kovalentnih veza između molekula boje i funkcionalnih grupa na površini adsorbenta. Takođe, ove reakcije mogu uključivati i: elektronsku razmenu između površinskih centara adsorbenta i adsorbata; formiranje kovalentnih veza između molekula boje i aktivnih površinskih grupa; vodonične veze i druge specifične interakcije koje zahtevaju aktivacijsku energiju i odvijaju se sporije nego fizisorpcija; redoks reakcije ako adsorbat ili adsorbent ima redoks-aktivne forme (npr. oksidacija ili redukcija boje na površini adsorbenta) [39].

Industrijski proces adsorpcije može se klasifikovati u dve kategorije: proces separacije u rasutom stanju i proces prečišćavanja. Pristup prečišćavanju posebno uzima u obzir uklanjanje supstanci iz različitih tokova, kao što su organska jedinjenja iz vazduha, voda iz prirodnog gasa, jedinjenja sumpora iz vodonika, rastvarači i mirisi iz vazduha, miris i ukus vode za piće i obezbojavanje šećernih sirupa, biljnih ulja i naftnih frakcija. Industrijski proces adsorpcije može se realizovati u šaržnom i kontinuirano protivstrujnom režimu [39].

U šaržnom procesu, tok napajanja prolazi kroz fazu adsorbenta sa fiksnim slojem dok se ne postigne zasićenje adsorbenta. Posle postignutog zasićenja, sloj adsorbenta se regeneriše ili zamenjuje svežim. Kontinuirani proces adsorpcije uzima u obzir dva paralelna fiksna sloja koji istovremeno rade na adsorpcionom i desorpcionom režimu, a njihovi modovi se menjaju po postizanju zasićenja [39].

Kada adsorbent dođe u kontakt sa vodenim rastvorom boje, dolazi do adsorpcije organske materije, tj. vezivanja adsorbata, odnosno, boje za površinu adsorbenta, uz istovremeno odvijanje i suprotnog procesa, koji se naziva desorpcija. Posle određenog vremena, brzine adsorpcije i desorpcije se izjednačavaju i dolazi do uspostavljanja ravnoteže. Adsorpciona izoterma pruža zavisnost između količine adsorbata na adsorbentu i njene ravnotežne koncentracije u rastvoru, pri konstantnoj temperaturi. Na osnovu ove funkcionalne zavisnosti, omogućeno je određivanje maksimalnog adsorpcionog kapaciteta adsorbenta pri datim eksperimentalnim uslovima [39].

### **3.1 Adsorbenti nativnog porekla – zeoliti**

#### *3.1.1 Svojstva i primena*

Zeoliti su grupa kristalnih ili hidratisanih alumosilikata, nativnog ili sintetičkog porekla, kompleksne, porozne i trodimenzionalne strukture u koju mogu da se nađu molekuli vode ili različiti katjoni (katjoni alkalnih i zemnoalkalnih metala). Naziv zeolit (na grčkom „kamen koji ključa“) prvi put je korišćen u XVIII veku, kada je opisivao kao mineral koji otpušta paru kada se zagreje. Do sada je otkriveno preko par stotina vrsta zeolita, od čega preko 60 prirodnih.

U svetu postoji veći broj nalazišta za eksploataciju sledećih 7 nativnih vrsta zeolita: analhim (ANA), kabazit (CHA), klinoptilolit (HEU), erionit (ERI), mordenit (MOR), filipsit (PHI) i ferierit (FER). Sredinom XX veka napravljen je prvi sintetički zeolit i otada počinje njegova značajna proizvodnja i komercijalna upotreba [40].

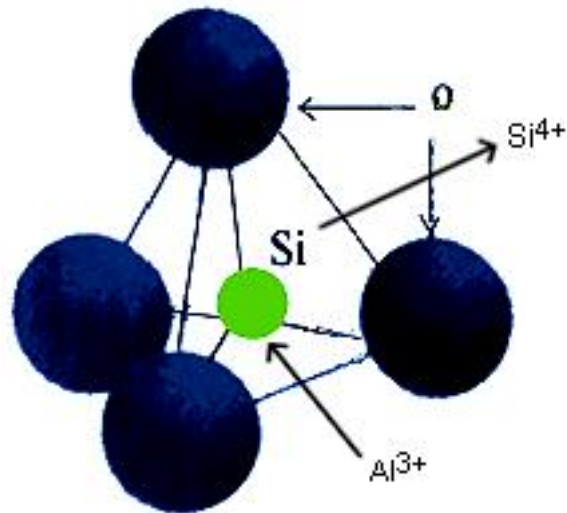
Hemijska formula zeolita je  $M_{2/n}OAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , gde je M katjon valence n, x je 2 ili više a y je broj molekula vode. Strukturu zeolita čini 3D mreža sastavljena od tetraedarskih struktura  $AlO_4$  i  $SiO_4$ , spojenih preko zajedničkih atoma kiseonika. Silicijum ima četiri valentna elektrona, pa je tetraedar  $SiO_4$  neutralan.

Kada jon  $Al^{3+}$  zameni  $Si^{4+}$  u centru tetraedra, nastaje negativno naelektrisanje kristalne rešetke, koje se neutrališe slabo vezanim katjonima vodonika, natrijuma, kalcijuma ili magnezijuma (slika 9). Tetraedri se povezuju preko atoma kiseonika, formirajući različite sekundarne strukturne forme, koje se dalje povezuju gradeći šupljine i kanale [40,41].

Zeoliti imaju veoma usku raspodelu veličina pora, pa su za određeni tip zeolita sve pore jednog tipa praktično iste i kreću se obično od 0,1 nm do 2 nm. Veće oblasti primene zeolita su izmena jona, separacija, kataliza i adsorpcija, odnosno, u ekologiji, poljoprivredi, zdravstvu, energetici, itd. Poslednjih godina se vrše probe primene zeolita u medicinske svrhe, jer nema štetnog dejstva po zdravlje čoveka i životinja. Zeoliti vezuju toksine i pokazuju antibakterijsku aktivnost prema *Escherichia coli* i roda *Clostridium*. Poseduju i sposobnost da vezuju kancerogene materije, što im omogućava potencijalnu primenu u terapiji malignih oboljenja [40,41].

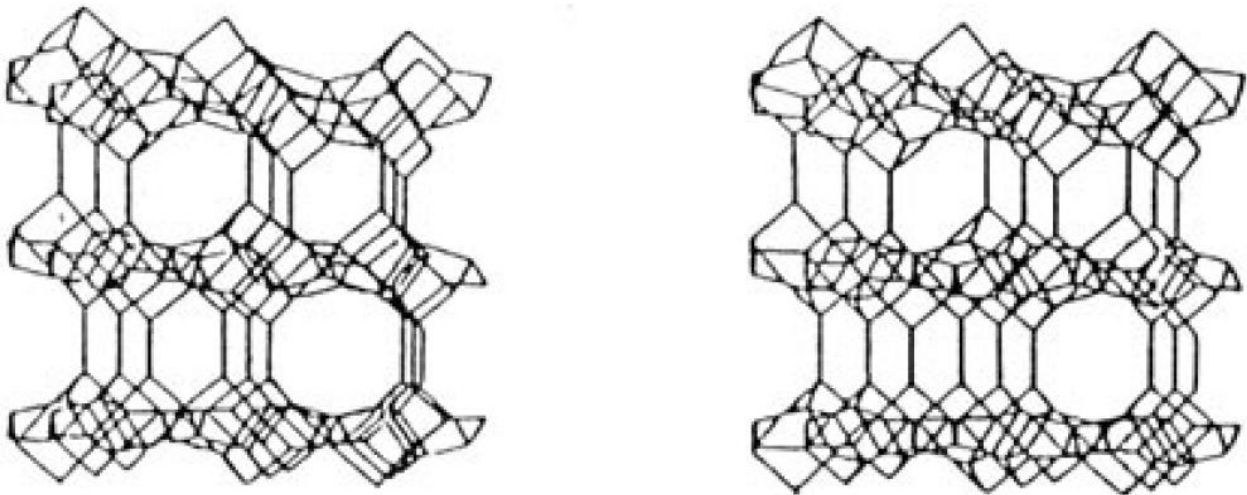
U oblasti zaštite okoline nativni zeoliti se obično koriste za [40-43]:

- Uklanjanje amonijaka iz otpadnih voda, s obzirom da ovaj katjon nesmetano prodire u tetraedarsku strukturu klinoptilolita putem jonske, vodonične ili kombinovane veze. Posle vezivanja amonijaka, zeoliti se mogu iskoristiti za proizvodnju amonijačnog đubriva ili se termičkom obradom mogu regenerisati i ponovo upotrebiti.
- Uklanjanje jona teških metala iz industrijskih otpadnih voda.
- Obrada radioaktivnog otpada pri dekontaminaciji otpadnih voda za uklanjanje radioizotopa Cs i Sr, ili ekstrakcija radionuklida iz vode u nuklearnim postrojenjima pomoću filtera od klinoptilolita. Omekšavanje vode, uklanjanjem jona  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ , koji čine ukupnu tvrdoću vode, naime, jonskom izmenom, zeoliti vezuju  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ , joni  $Na^+$  i  $K^+$  prelaze u rastvor i na taj način dolazi do omekšavanja vode.



Slika 9 Šematski prikaz strukturne izmene Si i Al jona u strukturi zeolita

Jedan od rasprostranjenijih nativnih zeolita jeste mineral klinoptilolit (slika 10) koji spada u grupu zeolita hejlanditskog tipa (HEU-tip). Osim njega, ovde spadaju i hejlandit, dehidratirani Ca, NH<sub>4</sub>-hejlandit, kao i sintetički zeolit LZ-219 [44].



Slika 10 Mreža klinoptilolita sa kanalima sačinjenim od osmočlanih i desetočlanih prstenova [44]

### 3.1.2 Modifikacija nativnog zeolita

Danas se sve više vrši modifikacija zeolita sa ciljem povećanja svojstava adsorpcije i izmene jona. Postoje dva osnovna načina modifikacije zeolita i to: fizička i hemijska modifikacija [45,46].

#### Fizička modifikacija zeolita

Fizičkom modifikacijom se menjaju površinske karakteristike i omogućava migracija katjona, čime se utiče na otvor pora i položaj katjona u strukturi zeolita. Izvodi se termičkom i tribomehaničkom aktivacijom [47,48].

Termička obrada počinje zagrevanjem zeolita na temperaturama do 400 °C, pri čemu se povećava zapremina pora uklanjanjem molekula vode, menja tekstura i specifična površina zeolita. Uz visoke temperature, Brönstedovi kiseli centri se prevode u Lewisove kisele centre dehidroksilacijom i prihvatanjem elektrona. Ovako nastali, Lewisovi kiseli centri učestvuju u selektivnim oksidacijama organskih materija [47,48].

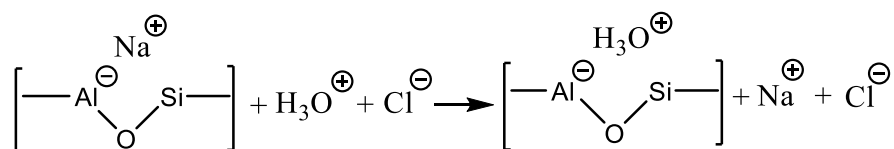
Tribomehanička aktivacija je postupak usitnjavanja čestica zeolita u mikro i nanočestice. Tom prilikom ne aktivira se samo spoljašnja površina, već i struktura materijala ispod same površine čestica i to kao posledica promene energetske stanja čestica zbog promene njihovih unutrašnjih energija. Pri tome nema promena u hemijskom sastavu, ali se menjaju određena fizičko-hemijska svojstva, odnosno, povećava se elektrostatičko naelektrisanje, kapacitet jonske izmene, specifična aktivna površina i kapacitet adsorpcije, a iz unutrašnjosti kristalne strukture oslobađa se voda [49].

#### Hemijska modifikacija zeolita

Hemijska modifikacija nativnih zeolita izvodi se uz pomoć kiselina, alkalija, katjonskih i anjonskih površinski aktivnih materija i neorganskih soli [50].

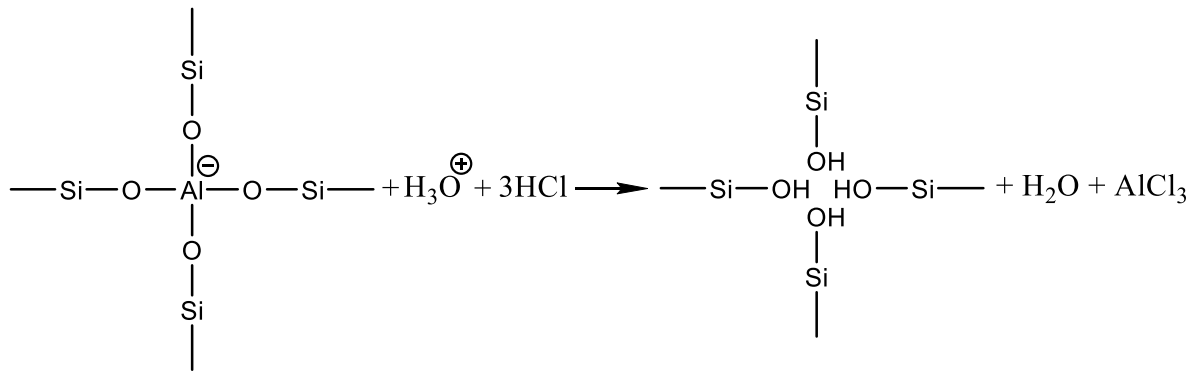
Struktura zeolita, kao i njegova hemijska i fizička svojstva mogu se menjati neorganskim kiselinama (HCl, HNO<sub>3</sub>) ili alkalijama (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>). Modifikacija kiselinama je jedna od najčešćih i jednostavnijih metoda modifikacije zeolita. Uopšteno, delovanjem kiseline na prirodne zeolite uklanjaju se nečistoće koje blokiraju pore, dolazi do progresivne dekatjonizacije (zamenom zeolitnih katjona H<sup>+</sup> jonima iz kiseline), i na kraju dealuminacije strukture. Dealuminacija se odvija kod nižih vrednosti pH, u kojoj proton napada slabe Al-O veze, uzrokujući otkidanje formiranih AlOH<sup>2+</sup> jona, skeletne praznine i deformacije, kao i gubitak kristaliničnosti, posebno kod zeolita sa niskim Si/Al odnosom. Slobodna mesta i deformacije uzrokuju povećanje otvora pora zeolita, povećavaju površinu i sposobnosti adsorpcije. Za razliku od kiselina, koje deluju na Al-O veze, alkalije deluju na Si-O veze. Zavisno od koncentracije, alkalije mogu uzrokovati površinske, strukturne i hemijske promene [50,51].

Obradom klinoptilolita kiselinom dolazi do jonske izmene prisutnih katjona sa H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> prema šemi na slici 11 [52,53]:



Slika 11 Jonska izmena katjona u klinoptilolitu sa hidronijum jonom

Daljim delovanjem kiseline, Al-O grupa hidrolizuje, Al odlazi iz strukture klinoptilolita u rastvor i H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> joni se uklanjaju iz klinoptilolitskih kanala (slika 12) [53,54]:



Slika 12 Hidroliza Al-O grupe u klinoptilolitu posle reakcije sa kiselinom

Ovo konačno dovodi do formiranja strukture klinoptilolita sa velikom unutrašnjom površinom. Ako je koncentracija kiseline veća od  $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , dolazi do značajnog narušavanja strukture zeolita, amorfizacija postaje primaran proces i smanjuje se specifična površina [53,54].

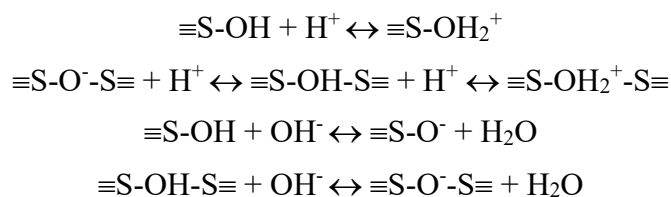
Poznato je da silicijum u svim hemijskim oblicima reaguje vrlo lako sa alkalijama, čak i pri niskoj koncentraciji. Hidroksidni joni uzrokuju kidanje Si-O veza, pri čemu se povećava negativno naelektrisanje strukture,  $\text{Si-O}^-$ , koji predstavlja potencijalna mesta adsorpcije. Različite koncentracije kiseline i alkalija, kao i vreme reakcije, u različitoj meri utiču na svojstva krajnjeg proizvoda [53,54].

Nativni zeoliti imaju negativno naelektrisanu hidrofilnu površinu i kao takvi, ne pokazuju afinitet prema hidrofobnim, slabo polarnim i nepolarnim organskim molekulama, kao ni prema anjonima. Da bi se omogućilo uklanjanje nepolarnih i slabo polarnih organskih i anjonskih neorganskih materija, nužna je modifikacija spoljašnjih kristalnih površina zeolita sa jonskim organskim površinski aktivnim materijama. Modifikacijom površine zeolita sa površinski aktivnim materijama smanjuje se mogućnost izmene katjona, jer su izmenjivi katjoni unutar kristalne rešetke, zbog spoljašnjih steričkih smetnji, samo delimično na raspolaganju za katjonsku izmenu sa metalnim jonima iz rastvora [51,53].

Jedna od modifikacija je prevođenje zeolita u homo-jonski oblik uz pomoć  $\text{NaCl}$  i  $\text{CaCl}_2$ . Posebnu pažnju zauzima hemijska modifikacija prirodnog zeolita sa gvožđe(III) solima, koji je pokazao značajan porast efikasnosti za uklanjanje teških metala u odnosu na prirodni zeolit.

Za razliku od nativnih zeolita koji imaju afinitet isključivo prema katjonima, modifikovani zeolit pokazuje sklonost vezivanja i katjona i anjona.

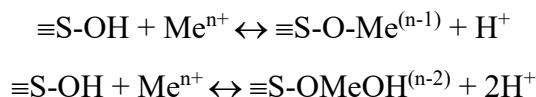
Površinske aktivne grupe zeolitne čestice mogu biti protonovane ili deprotonovane u kiselom ili alkalnom medijumu [55]:



gde je: S – atom Si ili Al.

Poznato je da  $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$  površinske grupe kao i  $\equiv\text{Al-OH}$ ,  $\equiv\text{Si-OH}$  i  $\equiv\text{Fe-OH}$  pod uticajem pH postaju aktivna mesta zeolita. Ove grupe su povezane sa reakcijama jonske izmene i reakcijama površinskog kompleksiranja koje se odvijaju uklanjanjem ili dodavanjem  $\text{H}^+$  jona [56].

Adsorpcija se najčešće događa na površini zeolita formiranjem unutar sferičnih kompleksa. Tokom kompleksiranja,  $\text{H}^+$  se oslobađa i uzrokuje smanjenje pH rastvora prema reakciji [57]:



gde je: S – atom Si, Al ili Fe;  $\text{Me}^{n+}$  – metalni katjon sa n naelektrisanjem.

### 3.2 Novija istraživanja o zeolitu kao adsorbentu

Istraživači širom sveta pokušavaju da reše problem tečnog otpada koristeći jeftine prirodne adsorbente, pored ostalog, i nativne ili sintetičke zeolite. Prikaz rezultata u narednom delu, odnosi se na različita istraživanja koja uključuju primere na laboratorijskom i poluindustrijskom nivou. U istraživanje su uključeni nativni ili veštački zeoliti, težnja je da budu efikasniji, da imaju perspektivu, održivost i budućnost [44-50].

Esmaeili i sar. su sproveli sveobuhvatnu studiju o adsorptivnim karakteristikama sintetizovanih, mordenita i zeolita Y (i njihovih različitih oblika), prema odabranim katjonskim bojama i efekte različitih modifikacionih pristupa. Kao kriterijum adsorpcione sposobnosti korišćene su katjonske boje srednje veličine molekula (Methylene blue, MB) i većih molekula, (Rhodamine B, RB). Glavna prepreka je bio nedostatak adsorpcije većih molekula katjonskih boja u mikropore ovih zeolita. U literaturi ne postoje konkretni rezultati o direktnoj adsorpciji RB na čisti mordenit ili zeolit Y. Pomenuto istraživanje se bavi promenom fizičkih svojstava ova dva zeolita kako bi se omogućila direktna adsorpcija kabastih katjonskih zagađivača. I zeoliti i njihovi različiti oblici pokazali su sposobnost uklanjanja malih molekula katjonske boje MB za manje od 1 h, ali nijedan nije ospešno uklonio veće molekula katjonske boje RB. Primenjene metode modifikacije su bile uspešne u povećanju adsorpcione moći zeolita. Mordenit je pokazao robusno ponašanje tokom nekoliko hemijskih i fizičkih obrada, što može biti posledica njegovog većeg odnosa Si/Al, što znači manji sadržaj Al i manje strukturno naprezanje. Utvrđeno je da primena kombinacije kisele obrade ( $\text{HNO}_3$ ,  $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) i ultrazvučnog zračenja obezbeđuje adekvatna sredstva za dobijanje visoko adsorptivnog mordenita. Zeolit Y, sa većim odnosom Si/Al (više Al sadržaja), ima poteškoća u realizaciji različitih obrada, ali je pokazao određeni potencijal u adsorpciji RB posle obrade sa amonijum heksafluorosilikatom. Rezultati se mogu smatrati obećavajućim u manipulisanju poroznom strukturom već postojećih/pripremljenih zeolita (posebno onih sa većim odnosom Si/Al), kako bi se upotrebili u ekologiji, posebno u uklanjanju zagađivača kao što su boje. Eksperiment adsorpcije/desorpcije  $\text{N}_2$  dokazao je formiranje mezoporoznih područja u supstratima.

Mordenit odlikuje robusnije ponašanje u pogledu održavanja sposobnosti adsorpcije posle ciklusa oporavka. Prema Langmuirovoj izotermi, mordenit obrađen u kiseloj sredini uz ultrazvuk, ima najveći kapacitet adsorpcije između supstrata pripremljenih i proučavanih u istraživanju [58].

Narasimharao i Kamaluddin [59] su analizirali kristalne uzorke zeolita Analcime (ANA), koji su uspešno sintetizovani korišćenjem različitih prekursora aluminijuma, kao što su: aluminijum nitrat (ANA-nit), aluminijum sulfat (ANA-sul), aluminijum izopropoksid (ANA-isop), natrijum aluminat (ANA-sodalu) i aluminijum hlorid (ANA-chl), radi proučavanja uticaja različitih anjona na svojstva strukture ANA zeolita. Fizičko-hemijska svojstva uzoraka proučavana su elementarnom mikroanalizom, difrakcijom rendgenskih zraka, infracrvenom spektroskopijom, skenirajućim elektronskim mikroskopom, N<sub>2</sub>-fizisorpcijom, spektroskopijom rendgenskih fotona i UV-VIS.

Sintetizovani uzorci Analcima su imali visoko kristalnu ANA strukturu. Anjoni prisutni u prekursoru Al uticali su na veličinu kristalita i čestica. UV-VIS apsorpcioni spektri boje Methylene blue (MB) pokazuju transformaciju od mono-MB do H-agregiranih MB oblika usled fenomena metahromazije (promena obojenosti). Formiranje H-agregiranih MB vrsta se razlikuje za sintetizovane ANA uzorke, što zavisi od prisustva aktivnih oblika na površini ANA. Uzorak ANA-nit pokazao je brz metahromatski fenomen zbog više površinskih osnovnih mesta (npr. O<sup>2-</sup>, O<sup>-</sup>) raspoređenih preko različitih (mikro-, mezo- i makro-) pora. Formiranje površinskih defekata se uočava kod uzoraka ANA-nit i ANA-isop usled uticaja gustine anjonskog naelektrisanja na proces kristalizacije. Studije fizisorpcije N<sub>2</sub> pokazuju da su uzorci posedovali različite površine; ANA-sodalu uzorak ima najveću, dok ANA-nit ima najmanju specifičnu površinu, što je verovatno zbog visoke prosečne veličine čestica uzoraka ANA-sodalu, ANA-isop, ANA-sul i ANA-chl. Dobijeni obrasci raspodele veličine pora ukazuju na to da su uzorci posedovali mikro i mezopore, osim što je ANA-nit imao dodatne makropore, verovatno zbog delimično aglomerisane površine. Sintetizovani uzorci analcima su imali fenomen metahromazije MB pod UV svetlom. Agregacija MB<sup>+</sup> zavisi od hemijske prirode površine analcima, a prisustvo različitih vrsta O<sup>2-</sup>, O<sup>-</sup> i O<sub>ads</sub> igralo je važnu ulogu. Uzorak ANA-nit sa većim brojem O<sup>2-</sup> i O<sup>-</sup> jona i makropora pokazao je brzu samoagregaciju MB<sup>+</sup> jona [59].

Hammood i sar. su proučavali uklanjanje tekstilnih boja iz otpadnih voda, što u poslednje vreme izaziva veliku pažnju, zbog toksičnosti, a samim tim i negativnih posledica na vodenu sredinu. U poređenju sa veoma skupim tehnikama, uklanjanje boja korišćenjem procesa adsorpcije, relativno je jednostavno i zahteva manje troškove. U ovom istraživanju je korišćen sintetički zeolit, kao nano-adsorbent visokog kapaciteta za uklanjanje reaktivnih boja iz obojene otpadne vode. Praćen je uticaj glavnih parametara: količina adsorbenta (0,0025 g do 0,02 g), koncentracija zagađivača (25 mg·dm<sup>-3</sup> do 200 mg·dm<sup>-3</sup>), vreme kontakta (10 min do 120 min), stepen mešanja (25 o·min<sup>-1</sup> i 300 o·min<sup>-1</sup>) i pH rastvora (2-8). Optimalne vrednosti ovih parametara za efikasno uklanjanje boja (90%) bile su 0,02 g, 200 mg·dm<sup>-3</sup>, 80 min, 300 o·min<sup>-1</sup>. U istraživanju su primenjena dva modela, Langmuirova i Freundlichova izoterma.

Langmuirova izoterma se pokazala efikasnijom za analizu podataka od Freundlichove. Rezultati Langmuirove izoterme ( $K_L=0,08 \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ ,  $k_m=6,02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  i  $R^2=0,98$ ) se poklapaju sa podacima vezanim za adsorpciju zeolita. Studija je pokazala da je zeolit kompetentan za adsorpciju tekstilnih boja iz vodenog rastvora. Vreme kontakta od oko 1 h je bilo adekvatno za približavanje ravnotežnom stanju, otkrivajući visok afinitet zeolita za reaktivne boje. Neutralni pH je bio povoljan za adsorpciju reaktivnih boja. Površinsko naelektrisanje je ograničavajući faktor za proces razmene molekula jonske i katjonske boje, koji je prvenstveno kontrolisan pH rastvorom. Sa količinom adsorbenta većom od 0,8 g, proces jonske razmene je u potpunosti ostvaren [60].

Caliskan i sar. su istraživali efikasnost adsorpcije za uklanjanje bazne žute boje (Astrazon Yellov 7GLL) iz vodenih rastvora korišćenjem različitih tipova modifikovanih zeolita u mešanom jednostepenom šaržnom sistemu. Uzorci zeolita, sastavljeni uglavnom od klinoptilolita, bili su prikupljeni iz regiona Bigadic u Turskoj. Optimalna količina adsorbenta je bila 0,5 g u primarnim eksperimentima. Cilj je određivanje aktivnih centara na površini zeolita, definisanje uticaja termičkih i hemijskih modifikacija na proces uklanjanja boje korišćenjem spektroskopskih i kinetičkih studija. Astrazon Yellow 7GLL boja je izabrana kao model katjonske boje koja se uglavnom koristi za proces bojenja akrila. Istražena je kinetika adsorpcije sa konstantnom početnom koncentracijom boje  $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , brzinom mešanja  $250 \text{ min}^{-1}$  i temperaturom  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju 180 min. Za opisivanje kinetičkih podataka procesa adsorpcije korišćena su tri kinetička modela: pseudo-prvi, nelinearni kinetički modeli pseudo-drugog reda i difuzija unutar čestica. Posle kinetičke procene, izabrana je kinetička jednačina prvog reda na osnovu najviših koeficijenata regresije ( $R^2$ ). Testiran je i model intračestične difuzije i utvrđeno je da je spoljni prenos mase bio značajan samo za početni vremenski period, a intračestična difuzija je kontrolisala brzinu adsorpcije u drugoj fazi, da bi zatim ravnoteža bila postignuta u završnom periodu. Na eksperimentalne podatke ravnoteže, realizovane sa koncentracijama boje u opsegu od  $12 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $550 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , primenjeno je nelinearno fitovanje modela izoterme adsorpcije po Langmuiru i Freundlichu. Podaci o izotermama su bolje korelisani pomoću Langmuirovog modela, maksimalni kapaciteti adsorpcije boje su bili u rasponu od  $17,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  do  $21,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , za različite tipove modifikovanih zeolita. Zaključeno je da se spektroskopski rezultati slažu sa rezultatima dobijenih kinetičkih i adsorpcionih eksperimenata, jer kisela predobrada zeolita dozvoljava najveću brzinu uklanjanja molekula boje, budući da se koncentracije različitih aktivnih mesta (oblici kiseonika, slobodne  $\text{Al}^+$  i  $\text{Si}^+$  pozicije, itd.) povećavaju na površini. Nasuprot tome, bazna obrada izaziva opterećenje površine hidroksilnim grupama, koje međusobno deluju preko H-veza izazivajući povećanu brzinu uklanjanja. Pored procesa dekatjonizacije, utvrđeni su i novi tipovi interakcija koje će pomoći da se optimizuje količina adsorpcije boje na površini zeolita [61].

Amelia i Maryudi [62] su proučavali otpad nastao korišćenjem katjonsko heterociklično aromatične boje Methylene blue u tekstilnoj industriji, koja se teško prirodno razlaže i izaziva narušavanje ekosistema u vodi. Ovo jedinjenje je toliko stabilno, da se teško prirodno razlaže i štetno je za životnu sredinu u većim koncentracijama, tako da je neophodna tehnologija obrade otpada koja može smanjiti koncentraciju otpadne boje u vodi. Jedna od metoda, koja se može koristiti, je adsorpcija pomoću prirodnog zeolita, kao jednog od nemetalnih mineralnih proizvoda ili višenamenskih industrijskih minerala. Cilj studije je utvrđivanje potencijala prirodnog zeolita u adsorpciji Methylene blue. Postupci u ovom eksperimentu uključuju pripremu prirodnog zeolita sa varijacijama veličine 20-60 mesh, 60 mesh-100 mesh i >100 mesh kao i varijacijama u koncentraciji MB, 15 ppm, 30 ppm i 45 ppm sa vremenom kontakta od 0 min do 180 min. Rezultati studije pokazuju da smanjenjem veličine prirodnog zeolita, raste procenat uklanjanja boje, pa tako pri veličini >100 mesh procenat uklanjanja boje je samo 32,11%. Kada su u pitanju varijacije koncentracije MB, što je manja koncentracija, prirodni zeolit radi optimalnije, odnosno, pri koncentraciji 15 ppm u vremenu 180 min zaostala koncentracija Methylene blue je 0,145 ppm. Na osnovu rezultata istraživanja, može se zaključiti da razlika u koncentraciji Methylene blue utiče na kapacitet adsorpcije. Pored toga, vreme kontakta tokom procesa adsorpcije takođe utiče na rezultate adsorpcije ili što je duže vreme kontakta, to se više adsorbata adsorbuje na adsorbent [62].

Youssef i sar. [63] su proučavali sintetičku mešavinu zeolita (ZM) koja sadrži analcim (ANA), vajrakit (V) i filipsit (PHI). Vršena je alkalna obrada u hidrotermalnim uslovima od 1,0 i 3,0 mol·dm<sup>-3</sup> NaOH, 100 °C i trajanja 1-5 dana. Glavni parametri, koji utiču na kristalizaciju ZM faze su alkalnost, sastav rastvora, brzina rastvaranja i trajanje reakcije. Niska koncentracija alkalije je korisna za formiranje ANA, a okruženje heterokatjonske suspenzije koja sadrži natrijum i kalcijum, rezultiralo je ko-kristalizacijom serije ANA-V zeolita. FTIR spektri su potvrdili konverziju stene prekursora u zeolite, dok je izmerena površina pokazala povećanje BET stene sa 2,62 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> na 91,4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, posle zeolitizacije. Sa ekonomskog aspekta, ZM je formiran pri niskom sadržaju alkalija od 1,0 mol·dm<sup>-3</sup> na 100 °C i korišćen je 5 dana za uklanjanje Methylene blue boje, kao modela tekstilne otpadne vode. Istražen je uticaj pH vrednosti, vremena kontakta, početne koncentracije i količine zeolita na adsorpciju. Merenja zeta potencijala su pokazala da je  $pH_{pzc}$  bio 1,9. Maksimalna efikasnost adsorpcije je 95,7% pri 10 pH u roku od 240 min i količini od 1,5 g·dm<sup>-3</sup> zeolita. Visoka efikasnost u uklanjanju molekula boje kroz 6 uzastopnih ciklusa demonstrirana je u eksperimentima regeneracije: 1. Hidrotermalno rastvaranje istrošenog andezita pod niskim alkalitetom dovelo je do kristalizacije mešavine zeolita koja sadrži analcim, vairakite i filipsite, sa analcimom kao dominantnom fazom; 2. Analcim i vairakite su razvijeni u seriji čvrstih rastvora zbog hetero-katjonske mešavine, koja sadrži Na<sup>+</sup> i Ca<sup>2+</sup> katjone u istom reakcionom mediju;

3. U ranoj fazi obrade stena pri niskoj koncentraciji alkalija od  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH, nepotpuno rastvaranje faza stene je ograničilo razvoj filipzinitnih kristala zbog nedostatka odgovarajućih elemenata; 4. Visoka alkalnost ( $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH) je bila nepovoljna za formiranje analcima-vairakita, ali je favorizovao kristalizaciju filipsite zbog veće dostupnosti isporučenih sastojaka usled osetljivog rastvaranja stene; 5. Sintetički zeolit je pokazao zadovoljavajuće uklanjanje MB (95%) pri optimalnim uslovima ( $1,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pH 10 i  $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  MB posle 240 min). Korišćenjem šarže zeolita u obradi simuliranog efluenta, otkrivena efikasnost uklanjanja dostigla je 92,63%; 6. Mehanizam adsorpcije MB se dobro poklapao sa kinetikom pseudo-prvog reda i fitovao se modelom Freundlichove izoterme. Negativna vrednost  $\Delta G$  odražava spontani aspekt procesa adsorpcije, pozitivna  $\Delta H$  je otkrio da je proces adsorpcije endoterman, dok pozitivna  $\Delta S$  sugeriše povećanje slučajnosti interfejsa čvrstog i tečnog stanja adsorpcijom MB na dobijenom zeolitu. Izvršena je regeneracija zeolita u visokoalkalnoj sredini i ponovna upotreba njihovog regenerisanog oblika pokazala je dobru efikasnost za adsorpciju MB kroz pet ciklusa [63].

Hor i sar. su proučavali različite jednostavne i isplative fizičko-hemijske metode za povećanje adsorpcionog kapaciteta prirodnog zeolita radi uklanjanja metilenskog plavog (MB). Analizirali su četiri različite fizičko-hemijske metode: kiselinska (AT), bazna (BT), kombinovana kiselno-termička (ATT) i bazno-termička obrada (BTT). Razmatran je uticaj fizičko-hemijskih metoda na karakteristike površine i svojstva modifikovanog zeolita kroz napredne metode karakterizacije korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije, infracrvene spektroskopije, merenje specifične površine i poroznosti modela Brunauere Emmette Teller. Serije studije adsorpcije su sprovedene korišćenjem modifikovanih adsorbenata zeolita, kako bi se procenila najveća efikasnost uklanjanja MB pod različitim uslovima adsorpcije: pH, početna koncentracija MB i modifikovanog zeolita. Rezultati su pokazali da su i fizičko-hemijske metode AT (koristeći  $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HCl) i BT (koristeći  $4,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH) u stanju da povećaju kapacitet adsorpcije prirodnog zeolita sa 41% na 98,8% i 52,2%, respektivno. Podaci o adsorpciji su analizirani i modelovani korišćenjem modela Langmuira, Freundlicha, Redlich-Petersona i Koble-Corrigana, a takođe je praćena i kinetika adsorpcije korišćenjem modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Utvrđeno je kinetika adsorpcije najbolje definisana korišćenjem modela Koble-Corrigana i modela pseudo-drugog reda. Utvrđeno je da su poboljšanja, koja su postignuta kroz AT i BT modifikovane zeolite, obećavajuća i da imaju potencijal da se koriste kao jeftini adsorbenti za obradu otpadnih voda. Kroz ovu studiju je utvrđeno da jednostavne fizičko-hemijske metode obrade prirodnog zeolita kiselinom, alkalijom i kombinovanom termičkom obradom mogu povećati njegov kapacitet adsorpcije, a samim tim i efikasnost uklanjanja. AT i BT modifikovani zeoliti daleko su bolji od onih koji uključuju kombinovanu kiselno-baznu i termičku obradu (ATT i BTT modifikovani zeoliti).

Obrada kiselinom je efikasnija od bazne obrade u povećanju ukupne BET specifične površine do  $21,40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , kao i formiranju mezopora sa opsegom prečnika od 2 nm do 50 nm za AT modifikovani zeolit. Zbog boljih performansi adsorpcije i znatno manjih zahteva u pogledu koncentracije kiseline i trajanja obrada, AT modifikovani zeolit se, u tehno-ekonomskom smislu, pokazao najefikasnijim za obradu otpadnih voda [64].

Ignat i sar. [65] su proučavali vulkanski tuf tipa klinoptilolit u pogledu njegove efikasnosti za uklanjanje katjonske boje Basic Blue 41 (BB-41) iz vodenih rastvora. Optimalni uslovi rada su utvrđeni uzimanjem u obzir uticaja veličine čestica, početnog pH, koncentracije boje, vremena kontakta i temperature. Uzorci tufa su okarakterisani korišćenjem tehnika SEM/EDKS, FTIR i adsorpcije-desorpcije gasa  $\text{N}_2$ . Eksperimentalni podaci u ravnoteži su pokazali bolje fitovanje kinetike adsorpcije sa modelima pseudo-drugog reda i Langmuira, dok termodinamički parametri ukazuju na endotermni spontani proces. Utvrđeno je da su čestice tufa srednje veličine  $47 \mu\text{m}$ , koje čine najveći sadržaj zeolita, najpogodnije za praktičnu upotrebu kao adsorbenti, postizujući maksimalni kapacitet adsorpcije od  $123,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  na 323 K. Analiziran je i binarni sistem sa druge dve katjonske boje, rodamin B (RhB) i metilen plava (MB). Adsorbent pokazuje relevantnu selektivnost prema BB-41, na koju utiču komercijalni aditivi za bojenje, strukturna konfiguracija, veličina molekula i vreme kontakta, pri čemu je efikasnost uklanjanja boje od 99,7% tokom 24 h samo blago smanjena u binarnim sistemima sa RhB – 97,4%, MB – 90,2%. Ova studija je potvrdila da su čestice tufa efikasan adsorbent za prečišćavanje otpadnih voda od bojenja tekstila. Vulkanski tuf tipa klinoptilolit veoma je efikasan kada se koristi u šaržnom režimu za uklanjanje boje BB-41 iz pojedinačnih i binarnih vodenih rastvora sa drugim katjonskim bojama, MB i RhB. Stepenn korelacije sa izotermama varirao je u redosledu modela: Langmuir > Freundlich > Dubinin-Radushkevich. Dobijeni rezultati podržavaju praktičnu upotrebu čestica tufa tipa klinoptilolit sa visokim sadržajem zeolita za uklanjanje boje BB-41 [65].

Von-Kiti i sar. [66] su istraživali adsorpciju katjonske boje, metilen plavo (MB) i cviterjonske boje, 8-hidroksihinolina (8-HK), na zeolite sintetizovane iz različitih glina. Prisustvo određenih metala i odnos Si/Al u matičnoj glini utiču na vrstu proizvedenih zeolita. Zeoliti LTA i FAU su dobijeni hidrotermalnom metodom. Adsorpcioni kapacitet FAU se značajno razlikuje od zeolita LTA za uklanjanje MB. Veći kapacitet adsorpcije zeolita FAU je pripisan geometrijskim efektima. Adsorpcija relativno manjeg molekula 8-HK, nije pokazala značajnu razliku u oba tipa zeolita. Karakterizacija površine i strukture pokazala je da su interakcije adsorbat/adsorbenti uslovljene i geometrijskim (razmak između rešetki koji daje veću površinu adsorbenta) i elektronskim razlozima (elektrostatička odbijanja kroz povratnu donaciju elektrona od metala u zeolitskoj strukturi).

Kristalna struktura zeolita (mikroporozni materijal, koji ima površinu od oko  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  –  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) sa dobro definisanim mikro šupljinama i kanalima, takođe, utiče na svojstva adsorpcije. Udeo  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  u zeolitima utiče na njihova fizička i hemijska svojstva. Odnos Si/Al je obrnuto proporcionalan sadržaju katjona, a površinska selektivnost zeolita se menja od hidrofilnog do hidrofobnog sa povećanjem odnosa Si/Al. Zeoliti sa niskim sadržajem silicijum dioksida imaju molski odnos  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  od 1,18 do 2,35, molski odnos  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  od 3,53 do 11,76 ukazuje na srednje silicijum zeolite, dok zeoliti sa visokim silicijum dioksidom imaju molski odnos veći od 11,76. Organski molekuli (ugljovodonici, jedinjenja koja sadrže kiseonik, halogenovani derivati, amini, huminske kiseline, proteini i lipidi) koji su preveliki da prodru u kanale zeolita, adsorbuju se na njegovu površinu. Zeoliti mogu biti efikasni odstranjivači boje u zavisnosti od topologije površine molekula boje. Formiranje zeolita LTA ili FAU tokom hidrotermalne sinteze iz lokalnih naslaga gline zavisi od odnosa Si/Al u glini prekursora. Adsorpcija boja je modelovana Freundlichovom izotermom. Optimalni kapaciteti adsorpcije za 20 min na ABZ i MZ (zeoliti LTA) su  $76,44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  odnosno  $77,07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , što je značajno niže od ANFZ (zeolit FAU),  $79,43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Međutim, nema značajne razlike u adsorpcionim kapacitetima zeolita LTA i FAU kada se 8-hidroksihinolin odstranjuje iz rastvora pH 8,64 ( $32,93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $33,46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  i  $33,61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  za ABZ, MZ i ANFZ respektivno) [66].

Kiwaan i sar. su prikazali rezultate vezane za svojstva adsorpcije na površinu Na-Ks zeolita za uklanjanje boja, reaktivne crne 5 (RB5) i briljantne zelene boje (BG), odnosno efikasnost prema adsorpciji RB5 i BG. Dinamika adsorpcije proučavana je vremenskim varijacijama, a promena koncentracije ukazuje da podaci o adsorpciji prate kinetiku pseudo-drugog reda i model Langmuirove izoterme sa maksimalnim kapacitetima adsorpcije od  $25,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (pH 2,0) za RB5 i  $24,13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (pH 10,0) za BG boju, što ukazuje na hemisorpcionu adsorpciju na površinu adsorbenta. Istražena su i površinska svojstva Na-Ks zeolita, uticaj količine zeolita, početne koncentracije RB5 i BG i broja ciklusa adsorpcije RB5 i BG iz vodenog rastvora. Mikropore Na-Ks zeolita imaju sferni oblik sa visokom kristaliničnošću. Veličina kristalita Na-Ks zeolita, izračunata iz pika visokog intenziteta, je  $37,8 \text{ nm}$ , BET površina (SBET) je  $327,077 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a zapremina pora  $0,2344 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ravnoteža adsorpcije je pokazala da je i za RB5 i za BG boje, Langmuirova izoterma najbolje odgovarala eksperimentalnim podacima u poređenju sa ostalim modelima. Vrednost srednje energije adsorpcije je  $27,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  i  $23,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  za RB5 i BG, respektivno, što ukazuje na proces hemisorpcije. Utvrđeno je da kinetika adsorpcije usvaja kinetički model pseudo-drugog reda, na osnovu koeficijenta korelacije ( $R^2$ ). Termodinamički parametri ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  i  $\Delta G$ ) su pokazali da je adsorpcija obe boje na Na-Ks zeolit bila delom spontana, endotermna za RB5 i egzotermna za BG u eksperimentalnim uslovima. Na-Ks zeolit ima svojstva ponovne upotrebe, jer i dalje aktivan sa više od 90% prvobitnog kapaciteta posle trećeg ciklusa [67].

Mohammed i sar. [68] su proučavali upotrebu Fe-ZSM-5 kao potencijalnog adsorbenta za prečišćavanje tekstilnih otpadnih voda. Fe-ZSM-5 zeolit je sintetizovan hidrotermalnom metodom, korišćenjem tetrapropilamonijum bromida kao veziva za baznu Fuchsin (BF) boju iz vodene sredine. Pripremljeni Fe-ZSM-5 je pokazao dobru površinsku hemiju (prisustvo hidroksilnih grupa) sa odličnim teksturalnim svojstvima (mikroporoznost, velika površina i granularna morfologija). SEM analiza je potvrdila da Fe-ZSM-5 ima granularni oblik sa kvaziheksagonalnom strukturom, što je u saglasnosti sa njegovom kristaliničnošću prikazanom XRD analizom. FTIR analiza ukazuje na prisustvo više Si-OH grupa na površini Fe-ZSM-5. Merenje adsorpcije-desorpcije N<sub>2</sub> je ukazalo na mikroporoznu strukturu (veličina pora oko 1,93 nm) Fe-ZSM-5 sa BET površinom od 399 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Eksperimentalni rezultati, vezani za adsorpciju, poklopili su se sa kinetikom pseudo-drugog reda i Langmuirovom izotermom, sa maksimalnom adsorbovanom količinom od 251,87 mg·g<sup>-1</sup>. Adsorpcija BF boje na Fe-ZSM-5 bila je spontana pojava, ostvarena elektrostatičkim interakcijama i vodoničnim vezama. Najveći stepen uklanjanja BF boje je 99,6% pod optimalnim uslovima: pH 5, količina Fe-ZSM-5 0,75 g·dm<sup>-3</sup>, početna koncentracija BF 10 mg·dm<sup>-3</sup> tokom 120 min na 20 °C. Na osnovu dobijenih rezultata, Fe-ZSM-5 zeolit je predlažen kao alternativni adsorbent sa izvanrednim performansama za uklanjanje BF boje iz otpadne vode [68].

Al-Jubouri i sar. su sintetisali ekonomski isplativ, nanokristalni kompozit Y zeolita (NIC) uz pomoć ekološki prihvatljivog supstrata pripremljenog od biološkog otpada i organskog lepka. Metoda zelene sinteze je omogućila primenu hemijski bezopasnih jedinjenja kako bi se obezbedila homogena distribucija zeolita preko poroznog ugljenika. Korišćenje održivih, jeftinih i bogatih prekursora čini ovu sintezu, sloj po sloj, zelenijom, lakšom i jeftinijom za proizvodnju NYC, koji se koristi za uklanjanje drugih zagađivača. Funkcionalizovani adsorbent daje visoko uklanjanje MV (94%) zbog svojih izvanrednih karakteristika uključujući prisustvo negativnih grupa na površini, koje su odgovorne za elektrostatičku interakciju sa =N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> grupom katjonske boje. NIC je imao površinu od 176,44 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> i zapreminu pora od 0,0573 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Modeli po Halseiju i Langmuiru su najprikladniji za predstavljanje ravnotežnih podataka sa maksimalnim kapacitetom adsorpcije od 108,7 mg·g<sup>-1</sup>. Studije su pokazale da je Elovichov model najpogodniji za opisivanje eksperimentalnih podataka. Interpretacija podataka Boydovim modelom otkriva da je proces adsorpcije MV određen i film difuzijom i difuzijom unutar čestica. Proces adsorpcije MV od strane NYC je spontan, izvodljiv i egzoterman. Performanse regeneracije su pokazale da se NYC može lako regenerisati i ponovo koristiti uz održavanje prihvatljivih performansi do četvrtog ciklusa. Na kraju, ova studija je potvrdila da pripremljeni kompozit može poslužiti kao odličan adsorbent za uklanjanje katjonskih boja, kao što je Metil violet pod blagim uslovima [69].

Gilani i sar. [70] su istraživali novi pristup sintezi kristala nano-sodalit zeolita, kao tradicionalnog zeolita sastavljenog od kubnog niza beta-kaveza, koji sadrže šestočlane prstenaste otvore za pore veličine ~2,8 Å. Efekti različitih eksperimentalnih parametara, kao što su pH, količina adsorbenta, vreme kontakta, početna koncentracija boje i temperatura, analizirani su u šaržnom režimu. Adsorpcija u velikoj meri zavisi od različitih radnih parametara, kao što su pH, količine adsorbenta, vreme kontakta, početna koncentracija boje i temperatura. Podaci o ravnotežnoj adsorpciji su bolje prilagođeni Freundlichovom nego Langmuirovom izotermom. Kinetičke studije su pokazale da je kinetika adsorpcionog procesa pseudo-drugog reda, što ukazuje da je glavni mehanizam adsorpcije hemijska adsorpcija. Prema termodinamičkim parametrima adsorpcija CV iz vodenog rastvora nano-sodalit zeolitom je spontan proces. Rezultati su pokazali da se sintetisani nano-sodalit zeolit može koristiti kao obećavajuće jeftin i efikasan adsorbent za uklanjanje CV iz vodenog rastvora i predložili da se može primeniti za obradu otpadnih voda zagađenih CV bojom [70].

Boudraa i sar. su sintetisali seriju n-p hetero-povezanih katalizatora ( $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ ) posebnom metodom. Optimizacija je pokazala da čvrsti rastvor  $\text{TiO}_2\text{-0,2Bi}_2\text{O}_3\text{-0,25CuO}$  ima najbolja optička svojstva, te da dodavanje  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{CuO}$   $\text{TiO}_2$  dovodi do formiranja čistih kristalnih struktura sa uređenom distribucijom zrna u obliku kugle. Uvođenje  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pomera apsorpcioni spektar ka vidljivom regionu, dok dodavanje  $\text{CuO}$  stvara adsorpciju u celom vidljivom regionu. Ovaj katalizator na prirodnom zeolitu, pod ultrazvučnim talasima, značajno je poboljšao kapacitet adsorpcije-fotodegradacije rezultujućeg materijala. Korišćena Safranin-O boja je visoko rastvorljiva u vodi i široko se koristi u kožarskoj i tekstilnoj industriji za bojenje vune, pamuka, vlakana, papira, tanina, svile i kože, a koristi se i u biološkim naukama za bojenje u histologiji i citologiji, za razlikovanje vrsta bakterija između različitih gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija. Svako postojanje SO boje u otpadnoj vodi imalo bi štetne efekte na život u vodi, jer je poznato da je kancerogen u ekosistemu. U ovom istraživanju je izvršen pokušaj da se odredi promena obojenosti SO boje u vodenom rastvoru i tekstilnoj otpadnoj vodi u prisustvu  $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ -zeolit katalizatora u mraku i pod zračenjem vidljive/sunčeve svetlosti. Parametri adsorpcije, kao što su efekat vremena kontakta, količina adsorbenta i početna koncentracija, optimizovani su u mraku da bi se postigla najveća eliminacija SO boje iz vodenih rastvora. Uticaj n-p veze na zeolit tokom fotodegradacije zagađujućeg rastvora pokazao je odlične rezultate za degradaciju katjonske boje sa efikasnošću uklanjanja koja je dostigla 94,1% i 80,23%, pod sunčevom svetlošću za Safranin-O boju u destilovanoj vodi i u otpadnoj vodi iz lokalne fabrike za bojenje tekstila. Aktivnost je pripisana formiranju hetero-cikličnog jedinjenja, što je dovelo do jakog razdvajanja naelektrisanja.

Uprkos obećavajućim rezultatima, postoje ograničenja, na primer, fotokatalitička aktivnost sintetizovanih katalizatora bi mogla biti dalje optimizovana promenom uslova sinteze, kao što su temperatura i vreme. Trebalo bi utvrditi stabilnost i eventualnu ponovnu upotrebu katalizatora, kako bi se procenila mogućnost njihove praktične primene. Upotreba prirodnog zeolita kao potpornog materijala ekološki je prihvatljiva i isplativa, što ga čini atraktivnom alternativom sintetičkim podlogama. U zaključku studija pruža dragocen uvid u razradu i karakterizaciju katalizatora n-p heterosistema i njihovih fotokatalitičkih svojstava za uklanjanje katjonskih boja [71].

Rani i sar. su dizajnirali različite formulacije hidrogelova na bazi karboksimetil tamarind gume (CMTKG) ispunjene zeolitom kao potencijalnih adsorbentata za uklanjanje Crystal violet (CV) boje. Određivan je kapacitet bubrenja svih sintetizovanih hidrogelova i korišćen je onaj sastav hidrogela, koji je dao maksimalno bubrenje za eksperiment sa karakterizacijom i uklanjanjem boje. Eksperiment adsorpcije je urađen variranjem koncentracije CV, količine adsorbenta hidrogela, temperature, pH rastvora boje, vremena adsorpcije i jonske jačine. Urađena je BET analiza, procenjena je specifična površina  $20,176 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Prečnik pora i zapremina pora su  $23,907 \text{ nm}$  i  $0,138 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respektivno. CMTKG/PSMA hidrogel je imao maksimalno uklanjanja CV boje (81%), dok je prisustvo zeolita povećalo ovu vrednost do 93%. Maksimalni kapacitet adsorpcije ( $Q_{max}$ ) hidrogela ugrađenog u zeolit je  $123,60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Podaci o adsorpciji su se više uklopili u Langmuirov model sa  $R^2 = 0,9942$ . Pored toga, za praćenje kinetičke brzine CV adsorpcije korišćeni su i kinetički modeli pseudo-prvog reda i intračestične difuzije. Urađena je i studija regeneracije boje za ZH-4 hidrogelove, koji su pokazali efikasnost desorpcije boje od 82%. Dobijeni rezultati su pokazali da se CMTKG/PSMA hidrogelovi mogu koristiti kao dobri adsorbenti za uklanjanje katjonske boje [72].

Dahou i sar. su sintetisali kompozite CuO-ZT koprecipitacijom i *in situ* oksidativnom polimerizacijom sintetisali polianilin matricu (PANI) ojačanu bakar oksid-zeolitom (PANI@CuO-ZT) sa ciljem određivanja efikasnosti PANI@CuO-ZT kao efikasnog adsorbenta za uklanjanje MV i MG boje. Osim toga, dobijeni troslojni nanokompozit pokazuje odlične elektrohemijske performanse i može se koristiti kao elektrodni materijal za superkondenzator. Rezultati elektrohemijskih performansi pokazuju da PANI@CuO ima odličnu stabilnost u poređenju sa PANI@CuO-ZT. Kao rezultat toga, CuO efikasno poboljšava stabilnost ciklusa PANI lanca čak i pri visokim brzinama pražnjenja (81,9% posle 1500 ciklusa). Suprotno tome, prisustvo CuO-ZT efikasno poboljšava svojstva površine PANI matrice, što je pogodno za ubrzanje prenosa elektrona i adsorpciju boja MG i MV na PANI@CuO-ZT. Utvrđeno je da PANI@CuO ima visoku specifičnu kapacitivnost od  $311,5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  pri  $1,0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , u poređenju sa PANI@CuO-ZT ( $222,7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Dalje, PANI@CuO je imao odličnu stabilnost ciklusa na  $1,0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  u sistemu sa dve elektrode.

Shodno tome, proizvodnja PANI matrice na CuO predstavlja jednostavan i održiv način za poboljšanje kapacitivnih performansi superkondenzatora. Uklanjanje MV i MG boja, pomoću PANI@-CuO-ZT adsorbenta, može se opisati modelom pseudo-prvog reda i Temkinovim modela. Maksimalni adsorpcioni kapacitet boja Metil ljubičaste i Malahit zelene bio je  $249,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  i  $198,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , respektivno. Adsorpciju ovih boja prati Langmuirov i Temkinov model, respektivno. PANI@CuO-ZT ima izgleda da bude obećavajući adsorbent za obradu otpadnih voda i obnavljanje ekološke sredine [73].

### **3.3 Modeli ravnotežne adsorpcije**

Izoterma adsorpcije se uspostavlja kada adsorbat i adsorbent dođu u kontakt dovoljno dugo, kada je koncentracija na graničnim površinama u dinamičkoj ravnoteži sa koncentracijom adsorbata. Sam proces adsorpcije je određen različitim eksperimentalnim faktorima, kao što su pH, temperatura, početna koncentracija adsorbata, priroda adsorbenta i koegzistirajući joni. Obećavajući adsorbent treba da ima neke prednosti kao što su niska cena, visok kapacitet adsorpcije, visoka specifična površina, porozna struktura, dobra hemijska i termička stabilnost, dostupnost, lakoća desorpcije i ponovne upotrebe i brza kinetika. Najčešće se izoterma adsorpcije dobija promenom početnih koncentracija rastvora ili količine adsorbenta a održavanjem drugih uslova konstantnim [74].

S obzirom da između adsorbenta i adsorbata postoje različite interakcije, to se razlikuju dva tipa adsorpcije: fizička (fizisorpcija) i hemijska (hemisorpcija). Nema jasne granice između hemisorpcije i fizisorpcije, s obzirom da je nekada teško ustanoviti o kom tipu adsorpcije se radi. Entalpija adsorpcije je znatno veća za hemijsku, nego za fizičku adsorpciju, koja se uglavnom dešava zahvaljujući elektrostatičkim interakcijama, Van der Waalsovima silama i vodoničnim vezama. Van der Waalsove sile su slabe, pa je i energija koja se oslobodi tokom fizisorpcije mala ( $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ - $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Energije vodonične veze ide u rasponu  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  –  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Pri fizisorpciji oslobodi se malo energije, a manifestuje se kao toplota, koju dobijaju čestice adsorbata. Zahvaljujući tome, čestice adsorbata migriraju po površini adsorbenta, postepeno gube energiju i na kraju se smeste-adsorbuju [75,76].

Posle fizisorpcije, čestice zadržavaju svoju početnu hemijsku strukturu, pa se desorpcijom vraćaju u svoje početno stanje. Nasuprot tome, hemisorpcija obuhvata formiranje hemijskih veza između čestica adsorbenta i adsorbata u površinskom sloju. Zbog toga, posle hemisorpcije, čestice se hemijski menjaju (hemijska reakcija ili disocijacija), gube svoju početnu strukturu i ne mogu se vratiti u rastvor običnom desorpcijom.

Hemisorpcija se odvija na temperaturama višim od onih karakterističnim za fizičku sorpciju. Visoka energija aktivacije,  $E_A$  ( $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ - $800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ukazuje na hemijsku sorpciju, dok je mala energija aktivacije ( $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ - $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) tipična za fizičku sorpciju [75,76].

### 3.3.1 Linearni izotermni modeli

#### 3.3.1.1 Henryjev model

Henryjev model, kao jednostavna adsorpciona izoterma, opisuje adsorpciju adsorbata pri niskim koncentracijama [77].

Ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru i čvrstoj fazi povezana je linearnim izrazom:

$$q_e = K_H \cdot C_e \quad (1)$$

gde su:  $q_e$  – kapacitet adsorpcije ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $C_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ );  $K_H$  – Henryjeva konstanta.

#### 3.3.1.2 Langmuirov model

Langmuirov linearni model [78] se koristiti za kvantitativno opisivanje adsorpcije iz rastvora:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

gde su:  $q_e$  – kapacitet adsorpcije ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $C_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ );  $q_m$  – maksimalna količina adsorbata na adsorbent ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $b$  – Langmuirova konstanta ( $\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

Ravnotežni parametar ( $R_L$ ) Langmuirove izoterme se definiše kao [79]:

$$R_L = \frac{1}{(1+b \cdot C_0)} \quad (3)$$

#### 3.3.1.3 Freundlichov model

Freundlichov model predstavljen je sledećom linearnom jednačinom [81]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

gde su:  $K_F$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )·( $\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ )<sup>(1/n)</sup> i  $n$  – konstante karakteristične za posmatrani sistem: adsorbent, adsorbat i rastvarač.

### 3.3.1.4 Fowler-Guggenheimov model

Fowler-Guggenheimova linearna jednačina [82] predstavljena je izrazom:

$$\ln \frac{C_e \cdot (1-\theta)}{\theta} = -\ln K_{FG} + \frac{2 \cdot W \cdot \theta}{R \cdot T} \quad (5)$$

gde su:  $K_{FG}$  – Fowler–Guggenheim ravnotežna konstanta ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ );  $\theta = (1 - C_e/C_0)$  – stepen pokrivenosti površine;  $W$  – energija interakcije između adsorbovanih molekula ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $R$  – univerzalna gasna konstanta ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $T$  – apsolutna temperatura (K).

Vrednosti  $K_{FG}$  i  $W$  su procenjene iz odsečka i nagiba, respektivno, na osnovu linearnog grafika  $\ln(C_e(1-\theta)/\theta)$  u odnosu na  $\theta$ , prema eksperimentalnim podacima.

### 3.3.2 Nelinearni izotermni modeli

#### 3.3.2.1 Tothov model

Tothova izoterma je još jedna empirijska modifikacija Langmuirove jednačine sa ciljem da se smanji greška između eksperimentalnih podataka i predviđene vrednosti ravnotežnih podataka [83].

Nelinearna jednačina Tothove izoterme predstavljena je izrazom:

$$q_e = q_{mT} \frac{C_e}{(K_T + C_e^{m_T})^{1/m_T}} \quad (6)$$

gde su:  $C_e$  – ravnotežna koncentracija boje ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $q_{mT}$  – maksimalni kapacitet adsorpcije ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $K_T$  – ravnotežna konstanta,  $m_T$  – eksponent.

#### 3.3.2.2 Hillov model

Hillova jednačina objašnjava vezivanje različitih molekula na homogene supstrate [84]. Model pretpostavlja da je proces adsorpcije kooperativan fenomen sa sposobnošću da vezivanje boje na jednom mestu na vlaknu, može uticati na ostala mesta vezivanja na istom vlaknu.

Nelinearni oblik modela Hillove izoterme se prikazuje na sledeći način [84]:

$$q_e = \frac{Q_H \cdot C_e^{n_H}}{K_H + C_e^{n_H}} \quad (7)$$

gde su:  $Q_H$  – maksimalni kapacitet adsorpcije ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $K_H$  – konstanta,  $n_H$  – koeficijent kooperativnosti interakcije vezivanja.

### 3.3.2.3 Marczewski-Jaroniecova model

Opšta četvoroparametarska Marczewski-Jaroniecova jednačina je izvedena na osnovu Langmuirove izoterme i raspodele energija adsorpcije u aktivnim mestima adsorbenta.

Jednačina modela izražava se na sledeći način [86]:

$$q_e = Q_{MJ} \cdot \left( \frac{(K_{MJ} \cdot C_e)^{n_{MJ}}}{1 + (K_{MJ} \cdot C_e)^{n_{MJ}}} \right)^{\frac{m_{MJ}}{n_{MJ}}} \quad (8)$$

gde su:  $Q_{MJ}$  – maksimalni jednoslojni kapacitet adsorpcije ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $K_{MJ}$  – konstanta ravnoteže ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ );  $n_{MJ}$  i  $m_{MJ}$ , eksponenti modela.

### 3.3.2.4 Fritz-Schlunderov V model

Fritz-Schlunderov V empirijski izraz ima pet parametara koji daju široko polje podataka o ravnoteži [86]:

$$q_e = \frac{Q_{FS} \cdot K_1 \cdot C_e^{m_1}}{1 + K_2 \cdot C_e^{m_2}} \quad (9)$$

gde su:  $q_e$  – količina adsorbata adsorbovana u ravnotežnom stanju ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_e$  – ravnotežna koncentracija ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ );  $Q_{FS}$  – Fritz-Schlunderov maksimalni kapacitet adsorpcije ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $m_1$  i  $m_2$ , Fritz-Schlunderovi parametri (eksponenti  $m_1$  i  $m_2$  su manji ili jednaki 1).

Petoroparametarski Fritz-Schlunderov V model svodi se na Langmuirov model kada su eksponenti  $m_1$  i  $m_2$  jednaki jedinici. Za veće koncentracije u tečnoj fazi, Fritz-Schlunderov V model se transformiše u Freundlichov model [86].

## 3.4 Kinetika ravnotežne adsorpcije

Postoje nekoliko matematičkih modela za opisivanje adsorpcionih podataka koji se generalno mogu klasifikovati kao reakcioni (kinetički) modeli i difuzioni (mehanistički) modeli adsorpcije. Oba modela se primenjuju za opisivanje kinetičkog procesa adsorpcije, uz naglasak da se međusobno razikuju i da su različite prirode [87,88].

### 3.4.1 Reakcioni modeli kinetike adsorpcije

Reakcioni modeli kinetike adsorpcije potiču iz kinetike hemijskih reakcija i zasnivaju se na sveobuhvatnom procesu adsorpcije bez razmatranja pojedinačnih koraka ili faza, kako to čini difuzioni model adsorpcije [89].

#### 3.4.1.1 Pseudo-prvi red

Kinetički podaci opisani linearnim modelom pseudo-prvog reda [90], predstavljaju poznatu jednačinu za opis brzine adsorpcije:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (10)$$

gde su:  $q_e$  – kapacitet adsorpcije u ravnoteži ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $q_t$  – kapacitet adsorpcije u vremenu  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $k_1$  – konstanta brzine adsorpcije ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### 3.4.1.2 Avramijev model

Avramijev model definiše moguće promene brzine adsorpcije u funkciji početne koncentracije i vremena adsorpcije, kao i određivanje kinetičkog reda frakcije [91]:

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{q_e}{q_e - q_t} \right) \right] = n_A \cdot \ln k_A + n_A \cdot \ln t \quad (11)$$

gde su:  $k_A$  – kinetička konstanta ( $\text{min}^{-1}$ ) <sup>$n_A$</sup> ;  $n_A$  – konstanta povezana sa mehanizmom adsorpcije.

#### 3.4.1.3 Kombinovani 1,2 model

Kombinovani 1,2 model (Mixed 1,2) je kombinacija pseudo-prvog i pseudo-drugog reda.

Formula modela se može izraziti na sledeći način [95]:

$$q_t = q_e \cdot \frac{1 - \exp(-k_M \cdot t)}{1 - f_M \cdot \exp(-k_M \cdot t)} \quad (12)$$

gde su:  $f_M$  – bezdimenzionalni koeficijent mešovitoeg reda 1,2;  $k_M$  – konstanta brzine adsorpcije ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

#### 3.4.1.4 Fraktalno slični kombinovani 1,2 model

Fraktalno slični kombinovani 1,2 model (Fractal Like Mixed 1,2) sličan fraktalu je modifikacija mešovitoeg modela 1,2-reda [95].

Izražava se kao:

$$q_t = q_e \cdot \frac{1 - \exp(-k_{FLM} \cdot t^{\alpha_{FLM}})}{1 - f_{FLM} \cdot \exp(-k_{FLM} \cdot t^{\alpha_{FLM}})} \quad (13)$$

gde su:  $k_{FLM}$  – koeficijent fraktalnog mešovitog 1,2-reda ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $\alpha_{FLM}$  i  $f_{FLM}$  – konstante fraktalnog mešovitog modela 1,2-reda.

#### 3.4.1.5 Brouers-Weron-Sotolongov model

Brouers-Weron-Sotolongov fraktalni nelinearni kinetički model [96] je predstavljen sledećom jednačinom:

$$q_t = q_e \cdot \left[ 1 - \left( 1 + (n_{BWS} - 1) \cdot \left( \frac{t}{i_{BWS}} \right)^{\alpha_{BWS}} \right)^{-1/(n_{BWS}-1)} \right] \quad (14)$$

gde su:  $n_{BWS}$  – red fraktalne reakcije;  $\alpha_{BWS}$  – eksponent fraktalnog vremena;  $i_{BWS}$  – vreme potrebno za adsorbovanje polovine maksimalne količine (min).

#### 3.4.1.6 Hiperbolički tangens model

Jednačina Hiperbolički tangens [97] (*Hyperbolic Tangent*) je razvijena na osnovu hiperboličke tangentne nelinearne funkcije:

$$q_t = q_e \cdot \left[ \tanh \left( \pi \cdot \frac{t}{t_{HT}} \right) \right]^{n_{HT}} \quad (15)$$

gde su:  $t_{HT}$  - vreme neophodno da adsorpcija dostigne ravnotežno stanje (min);  $n_{HT}$  - heterogenost površine adsorbenta;  $t$  - vreme kontakta (min).

#### 3.4.2 Difuzioni modeli kinetike adsorpcije

Da bi se razumeo mehanizam koji kontroliše kompletnu kinetiku adsorpcije, uglavnom se koristi difuzioni ili mehanistički (teorijski) model. Sa mehanističkog stanovišta, za pojašnjenje eksperimentalnih podataka, potrebno je definisati korake uključene u adsorpciju, opisane difuzijom kroz granični sloj i difuzijom unutar čestica.

Mehanistički kinetički model se uvek zasniva na nekoliko koraka [98,99]:

- 1) difuzija rastvorene supstance iz rastvora u film (granični sloj) koji okružuje česticu;
- 2) difuzija iz filma na površinu čestice (spoljna difuzija ili difuzija kroz film);
- 3) difuzija sa površine u unutrašnjost čestice (intračestična difuzija ili unutarčestična difuzija); koja se sastoji od „difuzije kroz pore“ (difuzija kroz tečnost koja ispunjava poru) i od „površinske difuzije“ (difuzija kroz adsorbovanu fazu na unutrašnjoj površini pore);

- 4) vezivanje ili pozicioniranje u unutrašnjosti, koje uključuje obično više mehanizama: fizičko-hemijska adsorpcija, jonska izmena, taloženje ili kompleksiranje.

Prvi i poslednji korak adsorpcije se odvijaju brzo, pa je brzina adsorpcije ograničena difuzijom mase kroz film i difuzijom u unutrašnjost čestica. Sporiji proces će odrediti ukupnu brzinu adsorpcije.

Ključna razlika između difuzije kroz film i intračestične difuzije jeste u osetljivosti na spoljašnje faktore. Naime, sa povećanjem brzine mešanja, smanjuje se debljina graničnog sloja i povećava brzina difuzije kroz film. Intračestična difuzija je nezavisna od brzine mešanja. Prečnik čestica menja veličinu dodirne površine i putanju difuzije, pa utiče na difuziju kroz film kao i na intračestičnu difuziju [99].

Reakcioni kinetički modeli adsorpcije ne opisuju pojedinačno ove pomenute korake.

#### 3.4.2.1 Weber-Morrisov model

Weber-Morrisov model ili model intračestične difuzije ili difuzije unutar čestica, prikazan je jednačinom [99]:

$$q_t = k_{WM} \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

gde su:  $k_{WM}$  – konstanta brzine intračestične difuzije ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$ );  $t$  – vreme (min).

Ako je kriva regresije  $q_t$  prema  $t^{1/2}$  linearna i prolazi kroz nulu, onda je difuzija unutar čestica jedini korak koji ograničava adsorpciju, a ukoliko ne prolazi koordinatni početak, onda difuzija unutar čestica nije jedini korak u kontroli brzine adsorpcije.

#### 3.4.2.2 Banghamov model

Banghamov model je dvostruka eksponencijalna jednačina, koja se zasniva na intradifuziji. Povezuje logaritam početne koncentracije adsorbata sa vremenom adsorpcije.

Model se matematički izražava kao jednačina [99]:

$$\log \left[ \log \left( \frac{C_0}{C_0 - q_t \cdot m} \right) \right] = \log \left( \frac{K_B \cdot m}{2.303 \cdot v} \right) + \alpha_B \log(t) \quad (17)$$

gde su:  $C_0$  – početna koncentracija adsorbata ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ );  $q_t$  – količina adsorbata adsorbovanog u vremenu,  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $m$  – masa adsorbenta (g);  $v$  – zapremina rastvora ( $\text{dm}^3$ );  $K_B$  i  $\alpha_B$  – konstante.

### 3.4.3 Model za spoljašnji prenos mase

#### 3.4.3.1 Mathews-Weberov model

Mathews-Weberov model [100] se koristi za određivanje koeficijenata spoljašnjeg prenosa mase za adsorpciju organskih materijala na osnovu sledećeg odnosa:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -\beta_{MW} \cdot S_{MW} \cdot t \quad (18)$$

gde su:  $C_t$  – koncentracija boje posle vremena  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ );  $C_0$  – početna koncentracija boje ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ );  $\beta_{MW}$  – koeficijent prenosa mase ( $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $S_{MW}$  – spoljašnja površina zapremine adsorbenta u jedinici suspenzije bez čestica ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Generalno,  $S_s$  je teško odrediti, pa se proizvod  $\beta_{MW} \cdot S_{MW}$  koristi za opisivanje procesa adsorpcije [100].

## 3.5 Termodinamika ravnotežne adsorpcije

Procena termodinamičkih parametara ukazuje na moguću izvodljivost procesa adsorpcije u ravnotežnim uslovima. Spontanost sistema se definiše procenom promene slobodne energije, promene entalpije i entropije [101].

Promena slobodne energije (Gibbsova energija),  $\Delta G$ , [101] izražava se kao:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) \quad (19)$$

gde su:  $K_{eq}$  – konstanta termodinamičke ravnoteže;  $R$  – univerzalna gasna konstanta ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $T$  – temperatura (K).

Zavisnost  $\Delta G$  [101] od ravnotežne promene entalpije ( $\Delta H$ ) i ravnotežne promene entropije ( $\Delta S$ ) je:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (20)$$

Iz jednačina (19) i (20) sledi relacija:

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (21)$$

Konstanta ravnoteže ( $K_{eq}$ ) je bezdimenzionalna veličina u skladu sa dimenzijama jednačine (21).

Konstanta ravnoteže može biti izvedena iz distribucionog koeficijenta ( $K_d$ ), particionog koeficijenta ( $K_p$ ) ili Langmuirove konstante, bitno je da  $K_{eq}$  bude bezdimenzionalna veličina [101,102].

$K_d$  i  $K_p$  se izražavaju na način:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{i} \quad K_p = \frac{C_s}{C_e} \quad (22)$$

gde su:  $C_s$  – koncentracija adsorbata na adsorbentu ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ );  $C_e$  – koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ).

Distribucionni koeficijent,  $K_d$  se izračunava iz relacije  $\ln(q_e/C_e)$  prema  $C_e$  uz ekstrapolaciju  $C_e$  na nulu [101].

Kako koeficijent  $K_d$  ima dimenziju, vrši se prevođenje u bezdimenzionalnu veličinu množenjem sa gustinom vode ili množenjem faktorom 55,5 i molskom masom adsorbata [101]:

$$K_{eq}(\text{bezdimenzionalna veličina}) = 1000 (\text{g}\cdot\text{dm}^{-3})\cdot K_d (\text{dm}^3\cdot\text{g}^{-1}) \quad (23)$$

$$K_{eq}(\text{bezdimenzionalna veličina}) = 55,5 (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})\cdot M_w(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})\cdot K_d (\text{dm}^3\cdot\text{g}^{-1}) \quad (24)$$

ili

$$\Delta G = -R\cdot T\cdot \ln(1000\cdot K_d) \quad (25)$$

$$\Delta G = -R\cdot T\cdot \ln(55,5\cdot M_w\cdot K_d) \quad (26)$$

gde su: faktor 55,5 broj molova vode po litru;  $M_w$  molska masa adsorbata ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Vrednost  $K_p$  se dobija iz grafika  $\ln(C_s/C_e) : C_e$  uz ekstrapolaciju  $C_e$  na nulu. Ovde nema potrebe za prevođenjem u bezdimenzionalnu veličinu [101].

$$K_{eq}(\text{bezdimenzionalna veličina}) = K_p \quad (27)$$

ili

$$\Delta G = -R\cdot T\cdot \ln(K_p) \quad (28)$$

Za izračunavanje energije aktivacije koristi se Arrheniusova jednačina [103]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R\cdot T}} \quad (29)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R\cdot T} \quad (30)$$

gde su:  $k$  – konstanta brzina reakcije;  $E_A$  – energija aktivacije ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $R$  – univerzalna gasna konstanta ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ );  $T$  – apsolutna temperatura (K);  $A$  – faktor učestalosti adsorpcije.

### 3.6 Statistička analiza podobnosti modela

Dobijeni rezultati posle linearnog ili nelinearnog fitovanja izotermnih jednačina modela ravnotežne adsorpcije i kinetičkih modela upoređeni su na osnovu statističkog parametra, koeficijenta determinacije  $R^2$ , koji se izračunava iz eksperimentalnih i izračunatih (modelovanih) vrednosti kapaciteta adsorpcije [104].

Obe vrste regresije su prikladno realizovane korišćenjem računarskih softvera, Microsoft Excel i OriginPro.

#### **4. Ciljevi istraživanja**

Zbrinjavanje otpadne vode tekstilne industrije postaje sve neophodnije u bliskoj budućnosti zbog svesti o zaštiti okoline, kao i zbog zakonske regulative. Među različitim postupcima prečišćavanja pokazalo se da je adsorpcija obećavajući postupak, koji se karakteriše efikasnošću, kapacitetom i primenljivošću u velikom obimu za uklanjanje nerazgradljivih boja iz vode.

Sušтина istraživanja u disertaciji se odnosi na obradu obojene vode adsorbentom na bazi prirodnog materijala, tj. na dekolorizaciju obojene vode, ostvarenu preko procesa adsorpcije. Naučnim pristupom u rešavanju ekološkog problema analizirani su morfologija, struktura, hemijska priroda i hemija površine prirodnog adsorbenta, kao i ponašanje molekula boje u rastvoru pri različitim uslovima.

U obradi je uključen nativni adsorbent – zeolit i, često primenjivana u industriji, bazna boja i akrilna vlakna.

Sadržaj istraživanja u disertaciji čine:

1. bojenje akrilnih vlakana baznom bojom – klasična metoda;
2. bojenje akrilnih vlakana baznom bojom – optimizovana metoda;
3. priprema adsorbenta – modifikacija;
4. adsorpcija bazne boje na različitim količinama adsorbenta – uticaj količine zeolita;
5. adsorpcija bazne boje u toku vremena – kinetika procesa;
6. adsorpcija bazne boje na različitim temperaturama – termodinamika procesa;
7. adsorpcija bazne boje – uticaj količine boja na adsorpciju;
8. desorpcija boje iz otpadnog adsorbenta posle adsorpcije;
9. linearno modelovanje procesa adsorpcije bazne boje na modifikovanom zeolitu;
10. nelinearno modelovanje procesa adsorpcije bazne boje na modifikovanom zeolitu;
11. praktična provera efekata zbrinjavanja bazne boje posle bojenja akrilnih vlakana u laboratoriji.

Koncepcija istraživanja u disertaciji, na jednoj strani, nastoji da smanji količinu otpadne obojene vode optimizovanjem procesa bojenja, a na drugoj teži da se, obojena otpadna voda iz faze bojenja akrila adekvatno obradi novim adsorbentom i bez rizika ispusti u okolinu ili, još bolje, ponovo upotrebi u postupku recikliranja.

Imajući u vidu značaj, koji zbrinjavanje tečnog otpada ima u tekstilnoj industriji, tema disertacije predstavlja aktuelnu problematiku, posebno ako se imaju u vidu ciljevi, sadržaj i rezultati istraživanja koji hronološki vode disertaciju, počev od serije eksperimenata optimizacije bojenja, preko izrade novih adsorbenata do primene istih za uklanjanje bazne boje zaostale posle bojenja.

Osnovni naučni cilj disertacije je iznalaženje novijeg sistema za prečišćavanje otpadne obojene vode, koja zaostaje posle optimizovanog bojenja akrila i upoznavanje mehanizma procesa. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka naučnim postupkom, određeni su optimalni parametri procesa zbrinjavanja – dekolorizacije. S obzirom da su realizovani i postupci optimizacije bojenja i zbrinjavanja otpadne vode zaostale posle bojenja akrila, rezultati disertacije od posebnog su značaja, jer upućuju na rešavanje praktičnih industrijskih problema, koji se realno i dešavaju. Istraživanje utvrđuje korelacije između bitnih parametara procesa, kao što su priroda i koncentracija adsorbenta, uticaj pH rastvora, koncentracija i priroda boje, kinetički parametri, termodinamički parametri procesa adsorpcije. Sve to omogućava izbor i oformljenje modela za procese obrade obojene otpadne vode, a time i za optimizaciju procesa i njegovu efikasnu kontrolu.

Rezultati naučnog istraživanja otkrivaju postojanje vrlo složenih postupaka koji za kraj imaju minimum obojenog otpada uz maksimalni efekat zbrinjavanja. Pored naučnog doprinosa, dobijeni rezultati pružaju šansu za organizaciju uklanjanja boje u industrijskim uslovima.

Sledeći navodi sadrže ključne rezultate disertacije:

- optimizovana metoda bojenja akrilnog tekstila baznom bojom – optimalna radna receptura za bojenje sa najmanjim opterećenjem okoline od otpadne vode;
- novi način pripreme adsorbenta – modifikacija;
- novi sistemi za obezbojavanje otpadne vode;
- nove korelacije između bitnih parametara procesa, kao što su priroda i koncentracija adsorbenta, uticaj pH rastvora, koncentracija i priroda boja i sl.;
- optimalni ravnotežni model procesa adsorpcije boje na čvrstom supstratu;
- optimalni ravnotežni kinetički model procesa adsorpcije boje na čvrstom supstratu;
- termodinamički parametri procesa adsorpcije boje na čvrstom supstratu;
- optimalni uslovi procesa adsorpcije u odnosu na primenjenu količinu adsorbenta, vreme i temperaturu obrade, prisustvo pomoćnih sredstava i dodataka;
- dobijena tehnička voda, potencijalno primenjiva u industriji tekstila, za procese pranja, ispiranja ili bojenja (recikliranje).

## **EKSPERIMENTALNI DEO**

Istraživanje se sastoji iz dva dela: prvi deo obuhvata proces optimizacije bojenja akrilnih vlakana baznom bojom po postupku iscrpljenja u laboratorijskim uslovima; drugi deo se tiče procesa obezbojavanja, tj. dekolorizacije modelnih obojenih voda pripremljenih po uzoru na zaostalu boju posle bojenja iz prvog dela eksperimenta. Dodatno, tu je i obrada originalnih otpadnih voda posle optimizovanog bojenja akrila. S obzirom da se sve veća pažnja poklanja analizi biodegradibilnih adsorbenata koji potiču iz obnovljivih izvora, zbog ekoloških i ekonomskih uslova, značajan deo istraživanja se bavi proverom mogućnosti upotrebe zeolita kao adsorbenta.

Cilj je ukloniti obojenost vode posle bojenja akrila, posmatrana vizuelno. U procesu bojenja su upotrebljene boje koje se često koriste za bojenje akrilnog tekstilnog materijala i to u tamnijim nijansama koje je, po pravilu, teže ukloniti.

Proces adsorpcije je sve zastupljeniji u obradi različitih vrsta otpadnih voda, pa tako i onih koje sadrže ovde korišćene bazne ili katjonske boje, zbog ekonomičnosti, jednostavnosti, posebno kada se kao adsorpciono sredstvo koristi prirodni produkt.

### **5. Upotrebljeni materijal**

Za bojenje akrilnih vlakana, upotrebljene su bazne boje, C.I. Basic Red 46 (BR46) i C.I. Basic Blue 41 (BB41), proizvođača DyStar Colours, Nemačka.

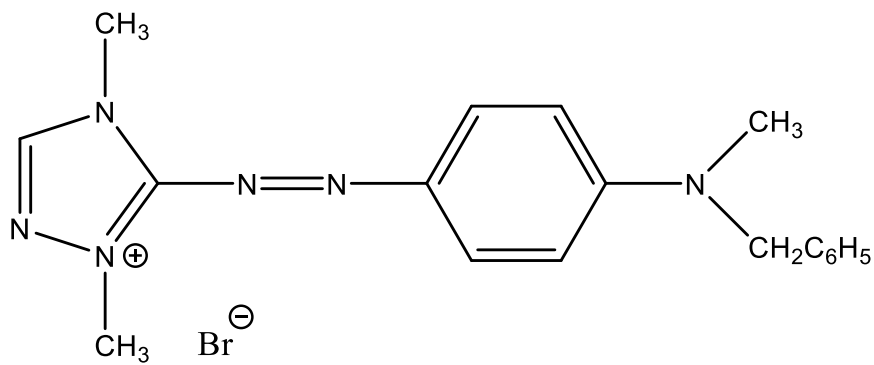
Crvena bazna boja (molekulska formula  $C_{18}H_{21}BrN_6$ ;  $M_m = 401,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) je tamnocrveni prah, čija je rastvorljivost u vodi  $80 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  na  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  i uglavnom se koristi za bojenje i štampanje akrilnih vlakana. Plava bazna boja (molekulska formula  $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2/C_{21}H_{27}ClN_4O_3S$ ;  $M_m = 482,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) je tamno ljubičasti prah, rastvorljivosti u vodi  $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  i koristi se za bojenje akrilnih vlakana, pletenina, tkanina kao i za štampanje tekstila.

Strukturna formula primenjenih boja, kao i trodimenzionalne oblike, dobijene softverom ChemBioDraw Ultra 14.0, prikazani su na slikama 13-16.

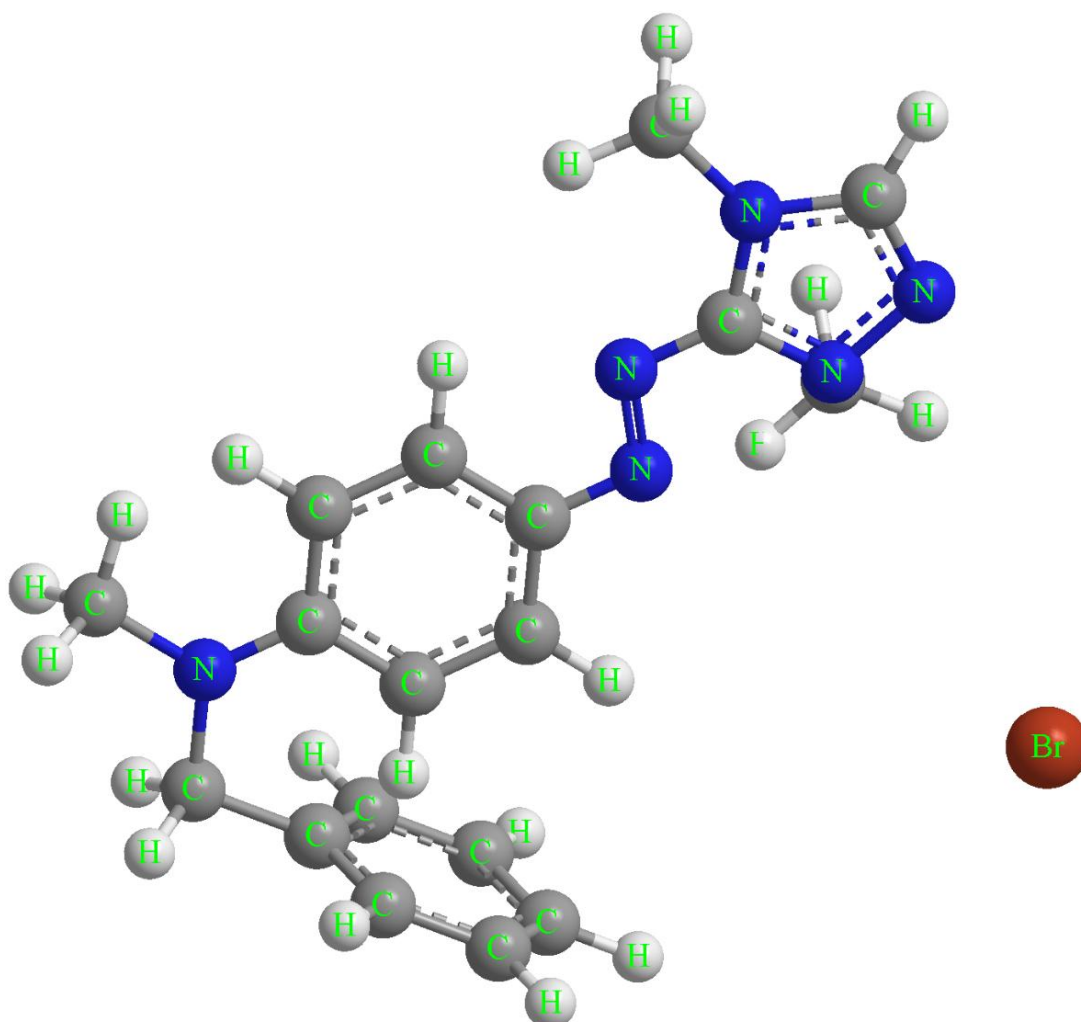
Kao adsorbent, korišćen je zeolit dobijen iz nalazišta „Igroš-Vidojević“ kod Brusa, Srbija.

Kao supstrat za bojenje, korišćena su štapelna akrilna vlakna (100% PAN) trgovačkog naziva *Acryluna* (proizvođač, Aksa Akrilik Kimya Sanayii A.S., Turska), finoće 2,4 dtex, relativne prekidne jačine  $33 \text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$  i prekidnog izduženja 35%.

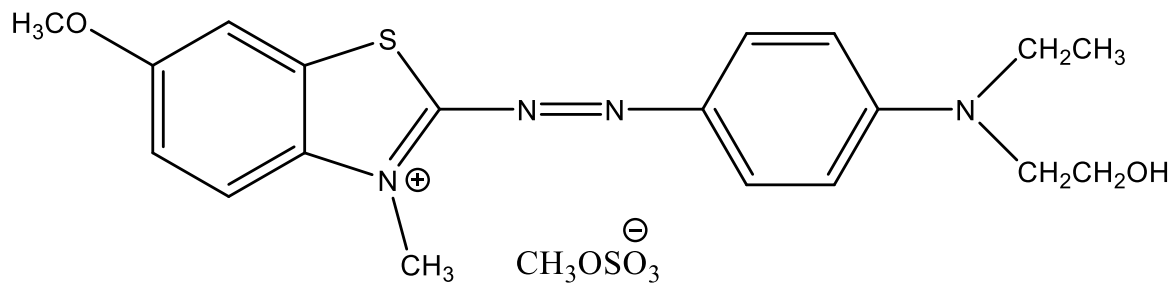
Deo eksperimenta (modifikacija zeolita) je obuhvatao i primenu ultrazvučne energije, korišćen je uređaj Elac Ultrasonic Laboratory Reactor URS 1000 (AlliedSignal ELAC Nautik GmbH, Nemačka), snage 50 W i frekvencije 180 kHz.



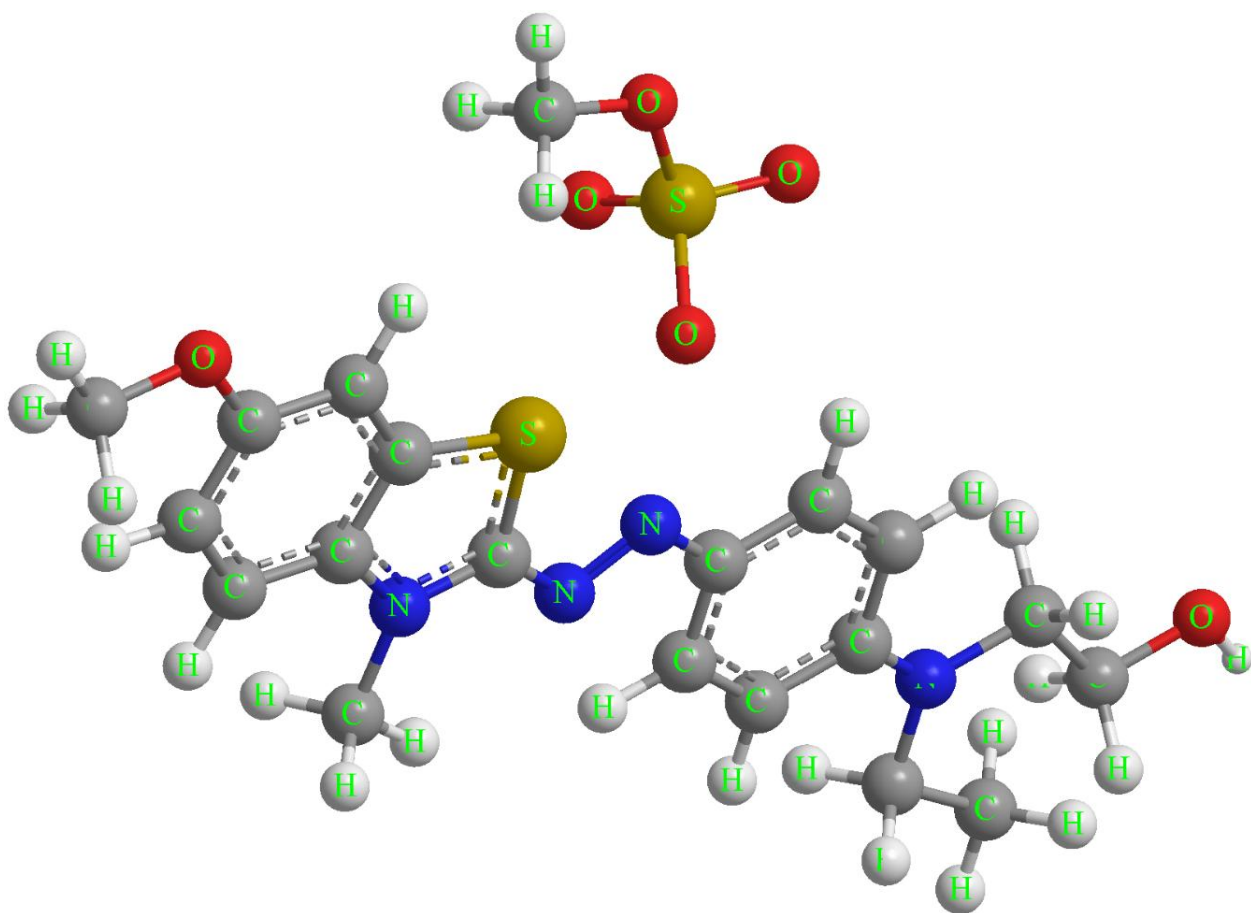
Slika 13 Struktura bazne boje C.I. Basic Red 46 (softvera ChemDraw 21.0.0)



Slika 14 Trodimenzionalna struktura bazne boje C.I. Basic Red 46 (softver ChemDraw 21.0.0)



Slika 15 Struktura bazne boje C.I. Basic Blue 41 (softvera ChemDraw 21.0.0)



Slika 16 Trodimenzionalna struktura C.I. Basic Blue 41 (softver ChemDraw 21.0.0)

## **6. Postupak pripreme adsorbenata**

### **6.1 Prethodna priprema**

Prethodna priprema zeolita, pre modifikacije, obuhvata prosejavanje do prosečne veličine čestice od 0,6 mm kao i toplo pranje (60 °C, 30 min, 1:100) čistom destilovanom vodom. Sledi sušenje i priprema za modifikaciju. Osušeni zeolit ima kremastu teksturu, u obliku je finog praha, smeđe do sive boje.

### **6.2 Modifikacija**

Priprema ili modifikacija prethodno pripremljenog zeolita i prevođenje u odgovarajući jeftini adsorbent za primenu u obradi obojenih voda od tekstilnih baznih boja, urađena je korišćenjem dva postupka. Izbor postupaka zasnovan je na literaturnim istraživačkim podacima [45-54], kao i na osnovu sopstvenih preliminarnih eksperimentalnih analiza.

Postupak kisele modifikacije za dobijanje adsorbenta (oznaka ZEO-Kis): Prethodno pripremljeni zeolit je obrađen 5%-nim vodenim rastvorom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:80) uz ultrazvuk, 60 min, na 20 °C-40 °C. Po isteku vremena, smeša je ostavljena 24 h na sobnoj temperaturi, a višak tečnosti je odvojen dekantovanjem pa ceđenjem, nakon čega sledi obilno ispiranje destilovanom vodom do neutralne reakcije alikvota. Posle sušenja na 80 °C do suva, adsorbent je bio spreman za upotrebu, tj. adsorpciju baznih boja iz vodenog rastvora.

Postupak alkalne modifikacije za dobijanje adsorbenta (oznaka ZEO-Alk): Postupak je identičan prethodnom, samo što se zeolit obrađuje 10%-nim vodenim rastvorom KOH (1:80).

Upotreba ultrazvuka, tj. sonohemijskih reakcija tokom modifikacije nativnog zeolita je izvedena zbog boljih efekata modifikacije. Uzete su u obzir činjenice da kavitacija tokom sonolize povećava površinsku interakciju i omogućava bolju difuziju reaktanata u poroznu strukturu zeolita. Ultrazvuk uklanja zaostale materije sa površine zeolita, a pomaže i u smanjenju aglomeracije zeolitnih struktura stvarajući homogeniju morfologiju.

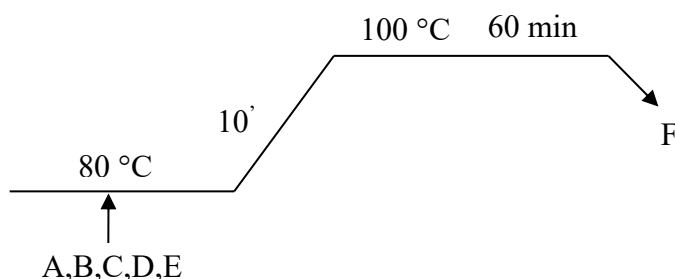
## **7. Procedura bojenja akrilnih vlakana**

Bojenje akrilnih vlakana baznom bojom izvedeno je na osnovu preporuke od proizvođača boja. Ova procedura je optimizovana u laboratorijskim uslovima i predložena za industrijsku upotrebu. Optimizacija se zasniva na uštedi u količini hemikalija, u vremenu i toploti, uz očuvanje prihvatljivih bojenih karakteristika akrila i dovoljnog stepena iscrpljenja.

Procedura bojenja baznom bojom (C.I. Basic Red 46):

- A – boja,  $0,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ .
- B –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $35 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ .
- C – TC-Retard KMLB,  $1,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ .
- D –  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ , za pH 4,5.
- E – akrilna vlakna, 1 g.
- F – ispiranje, toplo – hladno.
- 1:100.
- Aparat za bojenje: Original Hanau Linitest (Hanau, Nemačka).

Šema bojenja akrilnih vlakana prikazana je na slici 17.



*Slika 17 Šema bojenja akrilnih vlakana baznim bojama*

## **8. Procedura adsorpcije boje na modifikovanom zeolitu**

Test adsorpcije izveden je u staklenim sudovima u kojima je suspendovan adsorbent (modifikovani zeolit) u rastvoru boje – adsorbat (bazna boja). Sudovi su postavljeni na mućkalici – šejkeru ( $130 \text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$ ) i držani određeno vreme. Varirana je količina zeolita, od 1 g do 4 g, dok je rastvor boje bio u konstantnoj količini od  $0,1 \text{ dm}^3$ .

Početne koncentracije boje za adsorpciju na modifikovanom zeolitu određene su na osnovu zaostale količine boje posle optimizovanog bojenja akrilnih vlakana. Dakle, uzeta je otpadna voda posle optimizovanog bojenja akrila, određena koncentracija boje i na osnovu te koncentracije napravljena je serija početnih koncentracija boje za eksperiment, tj. radi se o koncentracijama, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Ovi rastvori su imitirali rastvore otpadne boje posle bojenja akrila. Vreme obrade, uz neprekidno mešanje, iznosilo je 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 min, temperatura od  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok je pH vodenog rastvora boje bio 4,5.

Ravnotežno vreme adsorpcije boje na zeolitu postignuto je za 60 min, sa produženjem vremena tretiranja, nije se značajnije menjala adsorpcija.

Po završetku adsorpcije, rastvori boje i zeolita, propušteni su kroz filter papir. Na tako dobijenom rastvoru merena je apsorbanca na UV-VIS spektrofotometru. Na osnovu kalibracione krive za obojene rastvore poznatih koncentracija primenjenih boja, analitičkog izraza i poznate apsorbance određivana je nepoznata koncentracija boja posle adsorpcije na modifikovanim zeolitima.

Stepen iscrpljenja (SI, %) boje se izračunava na osnovu koncentracija boje [104]:

$$SI = \frac{C_0 - C_{e,t}}{C_0} \times 100 \quad (31)$$

gde su:  $C_0$  – početna koncentracija rastvora boje ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ );  $C_{e,t}$  – koncentracija rastvora boje u ravnoteži (e) ili posle vremena (t) ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ).

Količina adsorbovane boje u ravnoteži i posle određenog vremena [105] izražava se kao:

$$q_{e,t} = \frac{(C_0 - C_{e,t}) \cdot V}{w} \quad (32)$$

gde su:  $q_{e,t}$  – količine adsorbovane boje, u ravnoteži (e) i posle vremena (t) ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $w$  – masa adsorbenta (g);  $V$  – zapremina rastvora ( $\text{dm}^3$ ).

## **9. Merne metode**

### **9.1 UV-VIS Spektrofotometrija**

Za merenje apsorbance obojenih rastvora, korišćen je UV-VIS spektrofotometar (*Cary 100 Conc UV-VIS, Varian*) na  $\lambda = 520$  nm i 590 nm (maksimum talasne dužine spektra rastvora crvene i plave bazne boje, respektivno).

### **9.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija**

Merenja tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) izvršena su mikroskopom TESCAN MIRA3 (Češka Republika) uz korišćenje detektora za sekundarne elektrone pri 10 kV. Uzorci su naneti na adhezivnu grafitnu traku i fiksirani na nosače, nakon čega su jonskim naparavanjem prekriveni tankim slojem zlata pomoću uređaja PO-LARON SC502 Sputter Coater.

### **9.3 Raspodela veličine čestica**

Za određivanje veličine čestica korišćeno je 6 sita različite nominalne veličine (finoće) i prihvatna posuda (po evropskoj Farmakopeji br. 8). Na vagi su izvršena merenja prihvatne posude kao i svakog sita ponaosob. Na prihvatnoj posudi ređana su sita po nominalnoj veličini, počev od onih sa najmanjim otvorima do onog na vrhu sa najvećim otvorima.

Prethodno izmereni uzorak se stavlja u sito na vrhu i pokriva poklopcem. Tako poređana sita sa posudom i uzorkom stavljena su na električni šejker. Vreme prosejavanja je 10 min. Zatim se sita mere zajedno sa frakcijom, a masa svake frakcije dobija se kada se od ukupne mase sita sa frakcijom oduzme masa praznog sita.

#### 9.4 Fizički parametri adsorbenta

- Prinos adsorbenta [106], posle modifikacije sirovog zeolita, određen je sledećom jednačinom:

$$\text{Prinos adsorbenta, \%} = \frac{\text{Masa dobijenog adsorbenta}}{\text{Masa sirovog zeolita}} \times 100 \quad (33)$$

- Gustina adsorbenta,  $\rho_r$ , prema standardu: SRPS EN ISO 2811-1:2023.
- Sadržaj vlage u adsorbentu, prema standardu: dnaSRPS EN ISO 18134-2:2022.
- Nasipna gustina adsorbenta u slobodnom ( $\rho_s$ , g·cm<sup>-3</sup>) i zbijenom stanju – 100 udara ( $\rho_z$ , g·cm<sup>-3</sup>), prema standardu: prSRPS EN ISO 17828:2022.
- Poroznost adsorbenta  $\varepsilon_t$ , [107] prema formuli:

$$\varepsilon_t = 1 - \frac{\rho_0}{\rho_r}; \quad (34)$$

gde je  $\rho_0$  - nasipna gustina (kg·m<sup>-3</sup>);  $\rho_r$  - realna (čestična) gustina (kg·m<sup>-3</sup>).

- Gubitak žarenjem na 950 °C, na osnovu važećih standarda SRPS EN 196-2:2015.
- Zapreminska masa i specifična površina prema standardima: SRPS B.C8.023:2021 i SRPS EN 196-6:2019, respektivno.
- Granulometrijska analiza, SRPS EN 933-1:2009.

#### 9.5 Tačka nultog naelektrisanja

Za analizu površinskog naelektrisanja adsorbenta korišćena je pH analiza nulte tačke ( $pH_{pzc}$ ). Napravljena je serija rastvora kalijum nitrata koncentracije 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> (pH 2-10), čiji je pH podešavan razblaženim rastvorima 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> KOH i 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>. Izmerene vrednosti pH ovih rastvora predstavljaju  $pH_i$ . U rastvore je dodato po 0,1 g adsorbenta i smeše ostavljene 48 h, uz povremeno mućkanje. Po isteku vremena, izmerena je pH, koja predstavlja  $pH_f$ , nacrtan je dijagram  $pH_f=f(pH_i)$ , a tačka preseka linija  $pH_f=f(pH_i)$  i  $pH_i=f(pH_i)$  predstavlja vrednost tačke nultog naelektrisanja [108].

Merenje pH je vršeno je pH metrom, Metrohm 826 (Metrohm AG, Švajcarska).

## 9.6 Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (FTIR) je korišćena za identifikaciju promena u strukturi različitih hemijskih jedinjenja. Spektri su snimani kalijum-bromidnom tehnikom na spektroskopu BOMEM *Hartmann&Braun* MB-Series ( $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ ).

Priprema pastila za merenje obuhvata mrvljenje čvrstog jedinjenja u ahatnom avanu i vibracionoj mešalici, zajedno sa prethodno žarenim KBr do veličine čestica od  $\pm 2\ \mu\text{m}$ . Koncentracija uzorka u odnosu na KBr varirala je između 0,1% i 2%. Smeša, homogenizovana u homogenizatoru, presovana je u specijalnom kalupu pomoću hidraulične prese. Tokom procesa presovanja, kalup je povezan sa vakuum pumpom kako bi se uklonile vlaga i ugljen dioksid.

## 9.7 Rendgenska fluorescentna spektrometrija

Hemijski sastav jedinjenja je određen metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF). Aparat je energetske disperzivni spektrometar marke ED2000 proizvođača *Oxford Instruments* (V. Britanija). Konkretnije, korišćena je metodom energetske disperzivne rendgenske fluorescencije (EDXRF).

Svetlo iz izvora pobude prolazi kroz filter ili monohromator i pada na uzorak, koji apsorbuje deo upadne svetlosti. Neki molekuli u uzorku fluoresciraju kao rezultat toga. Fluorescentno svetlo se emituje u svim pravcima. Deo ovog fluorescentnog svetla prolazi kroz još jedan filter ili monohromator i stiže do detektora, koji je postavljen pod uglom od  $90^\circ$  u odnosu na zrak upadne svetlosti kako bi se minimizirao uticaj propuštenog ili reflektovanog upadnog svetla.

## 9.8 Analiza vode

Kvalitet obojenih voda je analiziran sledećim metodama:

- Hemijska potrošnja kiseonika (HPK), prema SRPS ISO 6060:1994 (Zavod za javno zdravlje Leskovac).
- Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK<sub>5</sub>), prema SRPS EN ISO 5815-1:2020 (Zavod za javno zdravlje Leskovac).
- pH, prema US ERA, metoda 150.1 (1982), Zavod za javno zdravlje Leskovac.
- Mutnoća (turbidimetrija), prema SRPS EN ISO 7027-1:2016 (Zavod za javno zdravlje Leskovac).
- Elektropovodljivost, prema SRPS EN 27888:2009 (Zavod za javno zdravlje Leskovac).

## 9.9 Desorpcija

Za desorpciju su korišćeni, 1 mol·dm<sup>-3</sup> rastvori NaOH, NaCl i CH<sub>3</sub>COOH. Desorpcija je izvedena na sličan način kao i adsorpcija, uz pomoć šejkera, 130 o·min<sup>-1</sup>, na 20 °C. Posle ceđenja, merena je apsorbanca, identično kao prilikom adsorpcije.

Količina desorbovane boje (%) [109], određena je preko zavisnosti:

$$\text{Desorpcija (\%)} = \frac{C_{\text{des}}}{C_{\text{ad}}} \cdot 100 \quad (35)$$

gde su  $C_{\text{ad}}$  – koncentracija adsorbovane boje na adsorbentu (mg·dm<sup>-3</sup>);  $C_{\text{des}}$  – količina desorbovane boje iz adsorbenta (mg·dm<sup>-3</sup>).

## **REZULTATI I DISKUSIJA**

Prvi deo rezultata istraživanja u disertaciji tiče se optimizacije procesa bojenja akrilnih vlakana baznim bojama u laboratorijskim uslovima, na osnovu preporučene fabričke recepture i modifikovanjem pojedinih parametara u cilju efikasnijeg bojenja i manje zaostale boje u vodenom rastvoru po završetku procesa bojenja.

Drugi deo rezultata bavi se prikazom i analizom efekata uklanjanja bazne boje iz modelnih obojenih voda uz pomoć modifikovanog nativnog zeolita, kada se regresionom analizom i direktnom opservacijom dolazi do podataka bitnih za eventualnu praktičnu primenu i korisnost novog produkta za adsorpciju. Pored modelnih obojenih voda, korišćene su i realne (originalne) otpadne vode posle optimizovanog bojenja akrilnih vlakana u laboratorijskim uslovima.

### **10. Optimizacija bojenja akrilnih vlakana**

Proces bojenja ili reakcija između boje i akrila odigrava se u saglasnosti sa sorpcionim procesom, koji nasuprot supstantivnosti uključuje mehanizam prvenstveno zavistan od pH. Osnovni kriterijum u bojenju akrilnih vlakana baznom bojom je stepen fiksiranja vezama, koje se uspostavljaju između boje i vlakna, a što je u velikoj meri određeno svojstvima boje i uslovima bojenja. Kod baznih boja do izražaja dolaze elektrostatičke sile između molekula boje i akrilnih vlakna. Adsorpcija i fiksiranje boje su odvojene veličine i svaka za sebe se može odrediti i predstaviti u zavisnosti od uticajnih faktora [17].

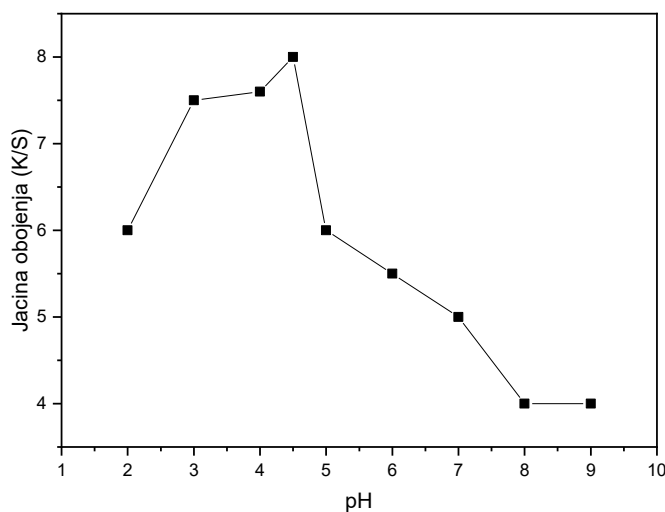
Optimizacija bojenja podrazumeva odabir najbolje kombinacije činilaca od važnosti za uspešno bojenje i stvaranje minimalne količine otpadne boje na kraju procesa bojenja. Bojenje je vršeno recepturom preporučenom od strane proizvođača: crvena bazna boja (BR46)  $0,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 1:100,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $35 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , TC Retard KMLB  $1,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 60 min, pH 4,5. Koncentracija boje i razmera banje su u svim postupcima bojenja bili konstantni, dok su ostali parametri varirali u cilju odabira najpovoljnije količine hemikalija, temperature i vremena obrade.

Za prikaz rezultata posle optimizacije, odabrana je bazna boja C.I. Basic Red 46, s obzirom da se manje iscrpljuje tokom bojenja akrila od plave boje. Razlog je poboljšanje iscrpljenja crvene boje kroz optimizacije procesa bojenja.

### 10.1 Uticaj pH banje na jačinu obojenja

pH rastvora značajnije utiče na efikasno i kvalitetno bojenje akrila baznom bojom. Na slici 18 prikazan je dijagram na osnovu koga se direktno određuje vrednost pH rastvora koja daje maksimalnu jačinu obojenja (K/S), odnosno najintenzivnije obojenje akrilnih vlakana.

Parametar K/S predstavlja količinu boje na tekstu i direktno je proporcionalan količini boje vezane za tekstilni materijal [110]. Najveća vrednost za parametar K/S postiže se pri pH = 4,5, što znači da se u kiseljoj sredini najviše boje vezuje za vlakno.

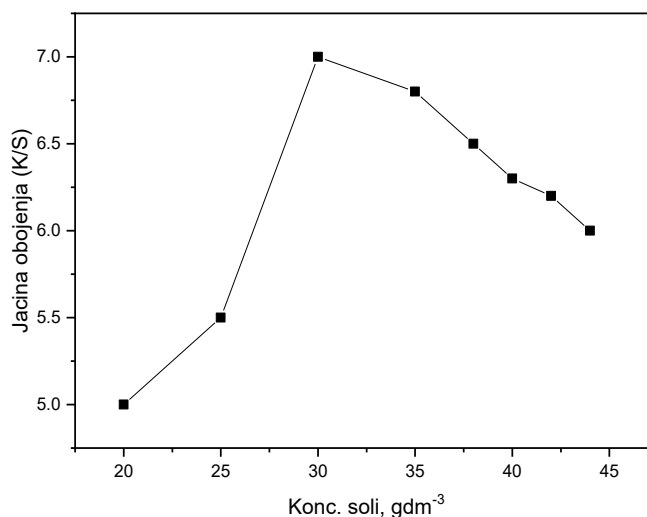


Slika 18 Uticaj pH rastvora za bojenje na jačinu obojenja

### 10.2 Uticaj elektrolita na jačinu obojenja

Iscrpljenje banje u procesu bojenja zavisi od koncentracije elektrolita. Sa povećanjem koncentracije elektrolita, po pravilu se povećava iscrpljenje boje. Prisustvo elektrolita neophodno je naročito u slučaju upotrebe boje sa visokim afinitetom za vlakno jer usporava migraciju boje, čime se postiže bolje ujednačavanje postignutog obojenja. Pojedine boje zahtevaju obavezno prisustvo egalizatora, koji doprinosi ravnomernijem raspoređivanju boje u strukturi vlakna i egalnijem obojenju na kraju procesa bojenja [110].

Slika 19 prikazuje uticaj količine Glauberove soli na jačinu obojenja za obojene akrilne uzorke. Sa slike se vidi da sa povećanjem koncentracije soli jačina obojenja kontinuirano raste. Posle postizanja maksimuma, rast se usporava i opada pri većim količinama elektrolita. Kod koncentracije soli od  $30 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , postiže se najjače obojenje na PAN vlaknu, prema parametru K/S.

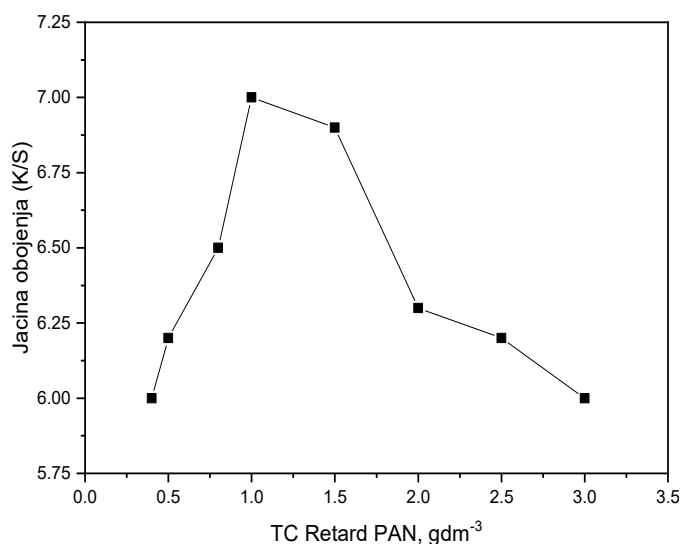


Slika 19 Uticaj soli-elektrolita u rastvoru za bojenje na jačinu obojenja

### 10.3 Uticaj usporivača na jačinu obojenja

Usporivači obojenja ili retarderi koriste se za smanjenje brzine bojenja radi postizanja ujednačenijeg obojenja tekstilnog materijala u toku procesa bojenja. Veliki afinitet boje za odabrani uzorak tekstila može učiniti da se obojenje akrila dogodi veoma brzo, za svega nekoliko minuta, međutim, uz sporedni nepovoljni efekat, neegalno ili šareno obojenje na tekstilu [110].

Na slici 20 se vidi da je količina od 1% retardera TC Retard KMLB sasvim dovoljna da se najviše boje iscrpi na tekstilni materijal, kao i da se ne izazovu problemi u ravnomernosti obojenja.

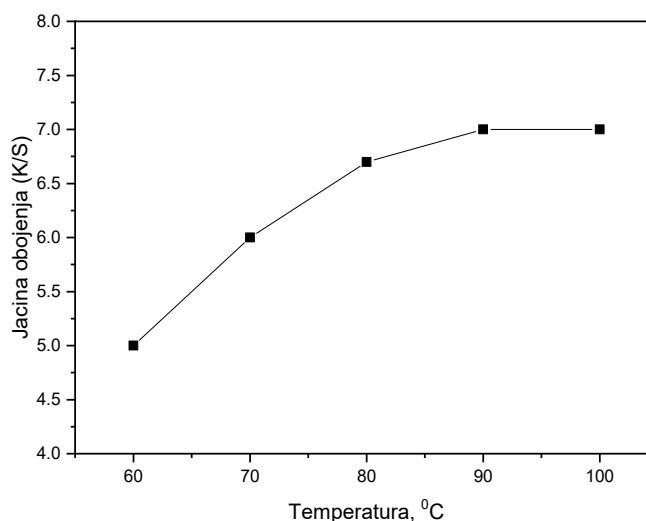


Slika 20 Uticaj retardera u rastvoru za bojenje na jačinu obojenja

## 10.4 Uticaj temperature na jačinu obojenja

Brzina bojenja znatno zavisi od temperature i u svim slučajevima se povećava sa povišenjem temperature. Pojačanje adsorpcije boje sa temperaturom može se pripisati povećanju broja aktivnih površinskih mesta, povećanju poroznosti, bubrenju i ukupnoj slobodnoj zapremini u unutrašnjosti vlakana [110].

Uticaj temperature na sposobnost bojenja akrila baznom bojom testiran je na više temperatura (60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C i 100 °C). Slika 21 pokazuje kontinuirano povećanje jačine obojenja sa povećanjem temperature bojenja. Kako se na temperaturama 90 °C i 100 °C, K/S ne menja, preporučuje se temperatura bojenja od 90 °C, zbog uštede energije. Slabije bojenje na nižim temperaturama može se pripisati stanju u kome se nalazi vlakno, kao i nedovoljnom stepenu bubrenja, što za rezultat ima slabiju migraciju i agregaciju boje u unutrašnjosti vlakana.

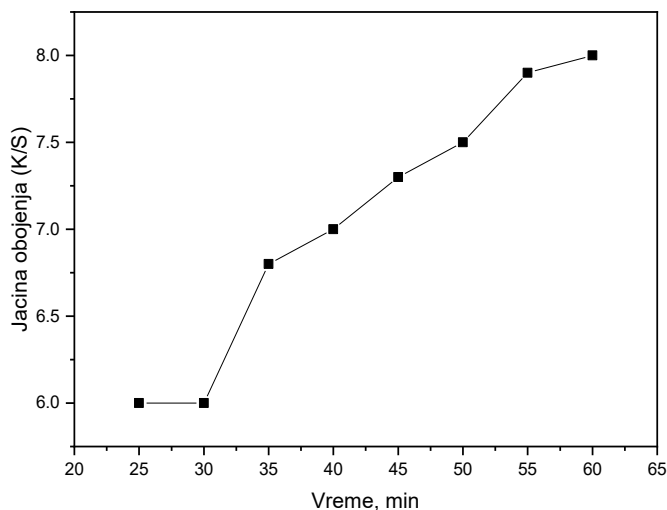


Slika 21 Uticaj temperature rastvora za bojenje na jačinu obojenja

## 10.5 Uticaj vremena na jačinu obojenja

Vreme obrade utiče na efikasnost bojenja, pre svega, na veće iscrpljenje boje iz rastvora. U principu, obrade koje traju duže, daju bolje rezultate, mada ne uvek u meri, koja bi bila dovoljna da se ovi parametri prihvate kao radni. Sa gledišta ekonomičnosti i racionalnosti, određivanje vremena bojenja je od krucijalnog značaja.

Uticaj trajanja procesa bojenja na jačinu obojenja akrilnih vlakana je testiran u vremenu od 25 min do 50 min. Sa slike 22 može se uočiti kontinuirani rast parametra K/S, tj. jačine obojenja, uz neznatno usporenje kod najdužih obrada. Obrada u trajanju od 60 min je dala najbolji rezultat, sa ekonomskog i aspekta kvaliteta obojenog tekstila.



Slika 22 Uticaj vremena bojenja na jačinu obojenja

### 10.6 Receptura bojenja akrila posle optimizacije

Na osnovu izvršenih provera parametara, koji direktno utiču na efekte bojenja i rezultate, utvrđene su optimizovane recepture, prema prethodno prikazanim analizama.

Za baznu boju BR46, optimizovana receptura bojenja izgleda ovako:

- **pH 4,5** pufer  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$  (preporuka proizvođača boje **pH 4,5**).
- **$30 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$**  Glauberove soli (preporuka proizvođača boje  **$35 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$** ).
- **$1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$**  TC Retard KMLB, agens za usporavanje bojenja (preporuka proizvođača boje  **$1,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$** ).
- Temperatura bojenja,  **$90 \text{ }^\circ\text{C}$** , (preporuka proizvođača boje  **$100 \text{ }^\circ\text{C}$** ).
- **60 min** bojenja (preporuka proizvođača boje **60 min**).

## **11. Karakterizacija adsorbenata**

### **11.1 Fizička svojstva adsorbenata**

Karakterizacija fizičkih svojstava adsorbenta važan je korak za izbor i efikasniju adsorpciju organskih jedinjenja. Adsorbent – zeolit je praškasti materijal čestica sitnih dimenzija i najčešće nepravilnog geometrijskog oblika. Čestice adsorbenta, koje dolaze u međusobni kontakt, ne ispunjavaju u potpunosti prostor koji materijal fizički zauzima u celosti.

U tabeli 7 date su brojne vrednosti analiziranih fizičkih karakteristika korišćenih praškastih materijala, odnosno adsorbenata od zeolita.

Prinos adsorbenata od zeolita je visok i to 90% za ZEO-Alk i 78% za ZEO-Kis.

Sadržaj vlage je najveći kod nativnog-nemodifikovanog zeolita, a najmanji kod zeolita ZEO-Alk. Po pravilu, veći sadržaj vlage u česticama praškastog materijala ukazuje na potencijalno slabiju aktivnost prilikom adsorpcionih procesa. Ovo se objašnjava činjenicom da vlaga i nečistoća u strukturi čestica adsorbenta od zeolita blokira šupljine materijala, čineći ih nedostupnim za jone boje iz rastvora [55,56]. Kao posledica toga, javlja se smanjenje kapaciteta adsorpcije prema molekulima boje, koji se iz vodenog rastvora adsorbuju u poroznu strukturu adsorbenta.

Gubitak mase žarenjem kod adsorbenta nastaje kao posledica kontinualnog gubitka mase. Najpre dolazi do gubitka vode vezane za različite katjonske centre u kanalima zeolita ili na površini (dehidratacija), a zatim do dehidratacije i gubitka fizički adsorbovane vode i vode koja koordinira izmenljive katjone. Pri daljem zagrevanju, dolazi do sporijeg gubitka mase, koji potiče od sporog otpuštanja strukturne vode (dehidroksilacija) [63,64]. Na najvišoj temperaturi, 950 °C, nastaje razlaganje karbonata, kao i fazna transformacija pojedinih minerala. Najveći procenat gubitka mase žarenjem javlja se kod ZEO-Kis, posle kisele hidrolize nativnog zeolita, dok je najmanji registrovan kod ZEO-Alk. Nezavisno od strukture čvrstog materijala, osnovni parametar njegovog stanja predstavlja specifična masa ili zapreminska masa. Kolebanje specifične mase zavisi prvenstveno od sastava praha, ali ne i od usitnjenosti. Specifična masa predstavlja masu jedinice zapremine materijala bez pora i šupljina (apsolutno kompaktni materijal). Kod svih uzoraka, prema tabeli 7, rezultati zapreminske mase su približni, tj. razlike su na drugoj decimali.

Specifična površina je najveća kod nativnog uzorka, a najmanja kod adsorbenta ZEO-Alk. Specifična površina se odnosi na površinu čestica po jediničnoj masi ili volumenu. Površina se povećava, kako se smanjuje veličina čestica. Najčešće, veća specifična površina podrazumeva i veću kontaktnu površinu između adsorbovanog materijala i korišćenog medijuma, što bi trebalo da vodi većoj brzini rastvaranja [111].

Kada je reč o gustini ovakvih materijala, sa tehničkog aspekta praktičnije je govoriti o nasipnoj gustini, koja predstavlja odnos mase materijala i njegove nasipne zapremine, koja je obično manja od gustine homogenih materijala. Pored nasipne gustine i gustine samih čestica materijala, postoji i gustina materijala u zbijenom stanju. Ona predstavlja gustinu materijala u stanju u kojem je smanjena zapremina između čestica (zrna) rastresitog materijala procesom sabijanja. Veća je od nasipne, a manja od teoretske gustine homogenog materijala [112].

Nasipna gustina u slobodnom i zbijenom stanju za oba nova adsorbenta iznose ispod  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . ZEO-Kis ima najmanju nasipnu gustinu u slobodnom stanju, dok nativni zeolit poseduje najveću. Nasipna gustina u slobodnom stanju uključuje međučestičnu zapreminu, odnosno interpartikularne pore. Ovaj redosled ostaje isti i za nasipnu gustinu u sabijenom stanju. Inače, nasipna gustina u zbijenom stanju se može koristiti za procenu kompresibilnosti praškastog materijala.

Tabela 7 Odabrana fizička svojstva korišćenih praškastih adsorbenata

Parametar	Nativni zeolit	ZEO-Kis	ZEO-Alk
Prinos, %	-	78	90
Sadržaj vlage, %	9,93	6,27	4,51
Gubitak mase žarenjem, % na 950 °C	15,32	17,56	13,65
Zapreminska masa, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,25	2,21	2,24
Specifična površina, $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$	6540	4990	3430
Nasipna gustina u slobodnom stanju, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,71	0,63	0,69
Nasipna gustina u zbijenom stanju, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,91	0,81	0,87
Poroznost, %	68	71	69

Poroznost predstavlja jednu od najznačajnijih strukturnih karakteristika materijala i direktno utiče na njegovu gustinu. Pod ovim pojmom, u opštem slučaju, podrazumeva se prisustvo praznog prostora (pore i šupljine) u strukturi čvrste supstance od koje je izgrađen materijal. Pore su nevidljive, mikroskopski sitne, dok su šupljine znatno veće i lako se zapažaju golim okom. S obzirom na veličinu, pore se mogu podeliti na kapilarne i nekapilarne. Prečnici kapilarnih pora su reda  $10^{-9}$  m do  $10^{-7}$  m, a prečnici nekapilarnih pora su veći od  $10^{-7}$  m. Pore i šupljine su skoro uvek nepravilnog oblika i prostiru se u svim pravcima kroz masu materijala, mogu biti međusobno izdvojene, tj. nepovezane i povezane među sobom ili sa spoljašnjom sredinom. U prvom slučaju radi se o zatvorenim porama, a u drugom o otvorenim porama [107]. Oba adsorbenta imaju za nijansu veću poroznost od nativnog predstavnika.

Granulometrijska (sitovna) analiza se sprovodi tako što se precizno određena masa materijala prosejava kroz niz sita sa sve gušćim otvorima. Materijal koji prolazi kroz određeno sito označava se sa minus (-), dok se onaj koji ostaje na situ označava sa plus (+). Posle prosejavanja, vrši se merenje mase svake frakcije, odnosno mase materijala zadržanog na svakom situ.

Rezultati granulometrijske analize prikazani su tabelarno (tabele 8-10) i mogu se iskoristiti za definisanje funkcije raspodele zrna, kao i za određivanje ekvivalentnog prečnika čestice. Primetno je da sirovi zeolit ima najviše krupnih čestica, >1000  $\mu\text{m}$  (3,97%), sledi ZEO-Alk (3,33%) i sa najmanjom frakcijom najvećih čestica, ZEO-Kis (1,59%). Sa druge strane, najsitnije čestice, <45  $\mu\text{m}$ , poseduje ZEO-Alk (29,17%). Treba istaći da je ova frakcija najprisutnija kod svih adsorbenata. Veličina čestica se dovodi u vezu sa delovanjem aktivatora, kiseline ili alkalije, kada dolazi do smanjenja dimenzija čestica zeolita usled fizičko-hemijskog kontakta tokom obrade.

Tabela 8 Raspodela veličine čestica nativnog zeolita (masa uzorka 40,09 g)

Nominalna veličina sita (broj sita) ( $\mu\text{m}$ )	Masa praznog sita (g)	Masa sita sa zadržanim granulatom (g)	Masa frakcije granulata (g)	Procentni udeo frakcije (%)
1000	327,39	328,98	1,59	3,97
710	296,22	297,17	0,95	2,37
250	258,08	267,25	9,17	22,87
150	266,12	270,33	4,21	10,50
63	238,10	246,66	8,56	21,35
45	253,97	258,81	4,84	12,07
Prihvatna posuda	341,75	352,53	10,78	26,89

Tabela 9 Raspodela veličine čestica ZEO-Kis (masa uzorka 35,94 g)

Nominalna veličina sita (broj sita) ( $\mu\text{m}$ )	Masa praznog sita (g)	Masa sita sa zadržanim granulatom (g)	Masa frakcije granulata (g)	Procentni udeo frakcije (%)
1000	327,47	328,04	0,57	1,59
710	296,52	297,24	0,72	2,00
250	258,16	265,94	7,78	21,65
150	265,95	269,71	3,76	10,46
63	238,17	246,39	8,22	22,87
45	254,23	259,57	5,34	14,86
Prihvatna posuda	341,79	351,34	9,55	26,57

Tabela 10 Raspodela veličine čestica ZEO-Alk (masa uzorka 42,88 g)

Nominalna veličina sita (broj sita) ( $\mu\text{m}$ )	Masa praznog sita (g)	Masa sita sa zadržanim granulatom (g)	Masa frakcije granulata (g)	Procentni udeo frakcije (%)
1000	327,47	328,90	1,43	3,33
710	295,91	296,92	1,01	2,35
250	258,33	266,52	8,19	19,1
150	266,17	269,82	3,65	8,51
63	238,14	247,88	9,74	22,71
45	254,16	259,66	5,5	12,83
Prihvatna posuda	341,80	354,31	12,51	29,17

### 11.2 SEM analiza adsorbenata

Izgled i spoljašnja površina nativnog zeolita i njegovih derivata, pri uvećanjima 1000 $\times$ , 5000 $\times$  i 30.000 $\times$ , prikazana je preko SEM mikrografima preko slika 23-25.

Prema snimcima, svi adsorbenti su zrnasti materijali sa relativno heterogenim česticama, različitog oblika i forme, uglavnom ispod 50  $\mu\text{m}$  veličine zrna, mada je vidljiva i aglomeracija u izvesnoj meri. Poroznost je omogućena upravo prisustvom čestica nepravilnog oblika i velikim brojem praznina u strukturi, gde bi molekuli boje mogli da uđu, kroz pore i kanale, absorbujući se na unutrašnjim aktivnim centrima.

Na površini tufa primetne su šupljina promenljivih veličina, što sugeriše visok stepen hrapavosti i fazne nehomogenosti, koji mogu da poboljšaju proces adsorpcije. Ova neujednačena topografija, sastavljena od širokog dimenzionalnog raspona šupljina i spojenih kristala, osigurava dobra sorpciono-difuzionna svojstva materijala.

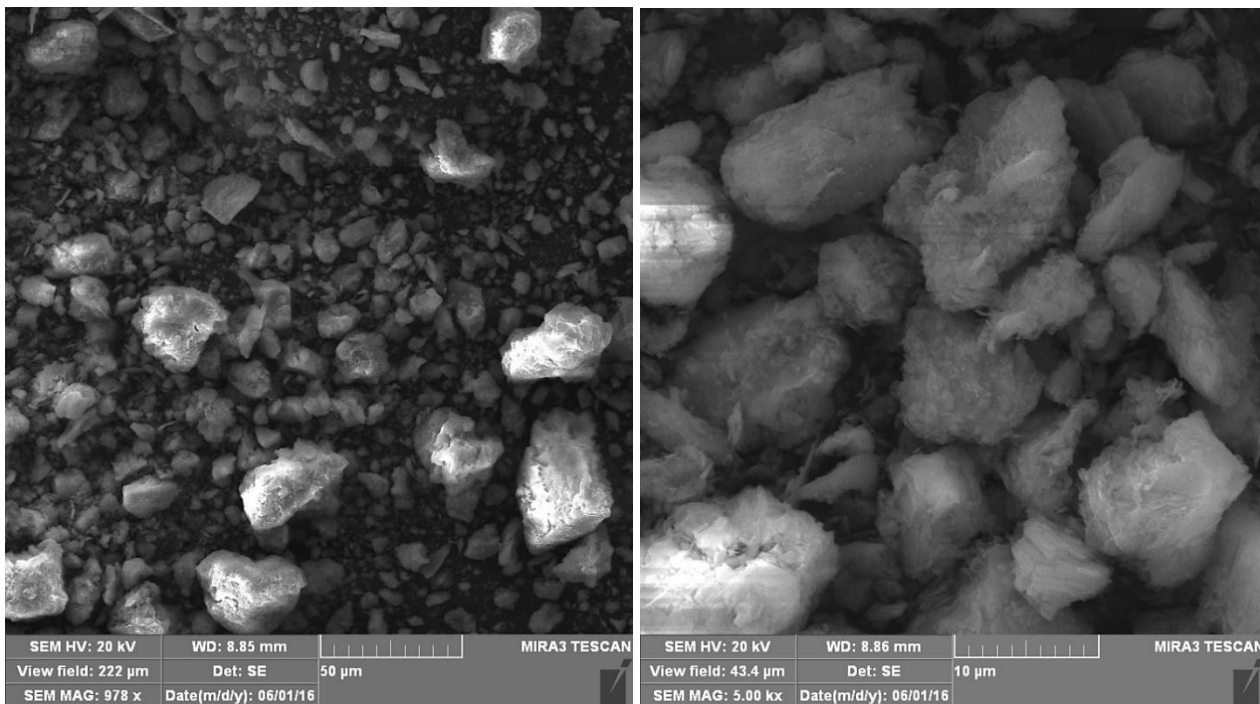
Prema mikrografima, adsorbenti ZEO-Kis i ZEO-Alk, kao i sirovi uzorak zeolita, imaju relativno sličan izgled i formu, što se povezuje sa činjenicom da potiču od iste sirovine.

Svi uzorci pokazuju značajnu kristalizaciju, kristalnu fazu sa nekoliko agregata i delimično svernih, tetraedarskih i kristala nalik prizmi. Ovi, relativno dobro definisani kristali adsorbenata različitih veličina i oblika, pojavljuju se kao svetlije oblasti unutar matrice, bolje dispergovane i fragmentovane. U toku procesa modifikacije nije došlo do bitnijih morfoloških promena samih kristala. Kristali su zadržali monokliničnu morfologiju (pločaste do tabličaste forme), što je karakteristično za klinoptilolit – hejlandit [113].

Na slikama 23-25 može se uočiti da svi adsorbenti sadrže kombinaciju kristala sferula zajedno sa okruglim amorfnim česticama različitog prečnika. Modifikovani zeoliti imaju pravilniju granularnu i porozniju površinsku morfologiju, koja promovise difuziju molekula boje na unutrašnju površinu modifikovanih zeolita, u poređenju sa sirovim uzorcima zeolita. Morfologija površine nativnog neobrađenog zeolita izgleda hrapavo sa nepravilnim ivicama. Takva morfologija potencijalno povećava ukupnu specifičnu površinu, kao i veličinu pora i zapreminu nativnog zeolita. Nasuprot tome, morfologija površine modifikovanog zeolita sa kiselinom ima glađi – čistiji izgled sa pravilnijim ivicama. Kod obrade zeolita alkalijom vidljiva je nešto nepravilnija forma, uzorci imaju srednju hrapavost površine između nativnog neobrađenog zeolita i kiselinom modifikovanog zeolita.

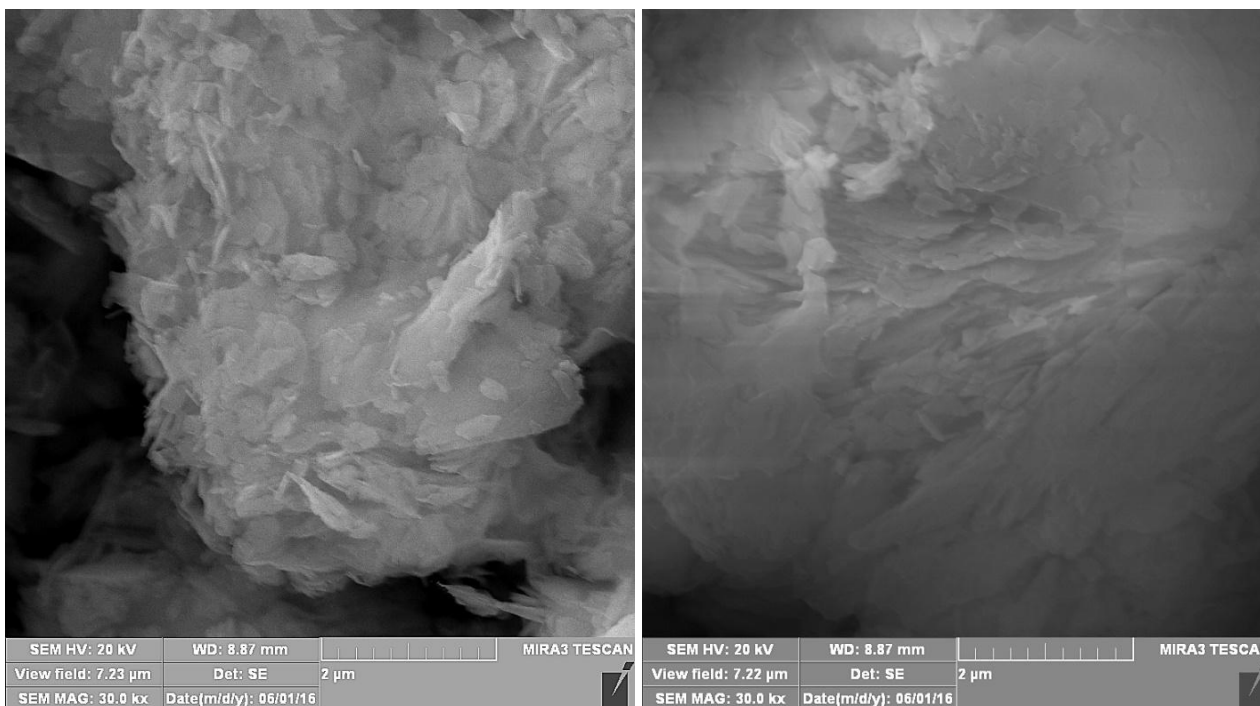
SEM analiza je pokazala da se modifikacijom nativnog zeolita dobijaju forme koje imaju različite mikro- i mezoporozne neujednačene teksturalne strukture, što rezultira različitim površinama i zapreminama pora.

Kiselinskom obradom se mogu ukloniti nečistoće koje postoje unutar strukturne rešetke zeolita, što uzrokuje povećanje površine i zapremine pora. KOH i termička obrada mogu dovesti do kolapsa rešetke zeolita i stvaranja strukture sa manjom površinom i zapreminom pora. Međutim, sve ove obrade mogu da promene karakter površinskih funkcionalnih grupa i tako dovedu do dekatjonizacije. Ova neujednačena topografija kod modifikovanog zeolita, sastavljena od širokog dimenzionalnog raspona šupljina i spojenih kristala, poboljšava proces adsorpcije molekula boje.



a)

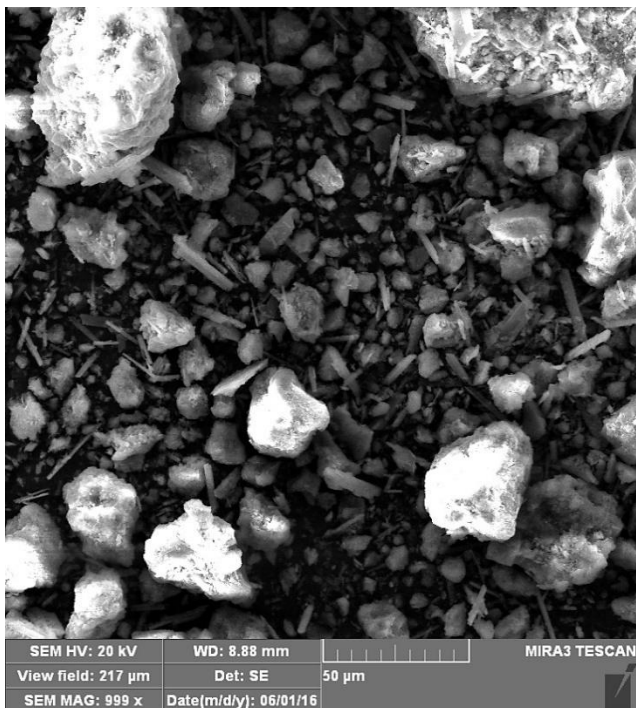
b)



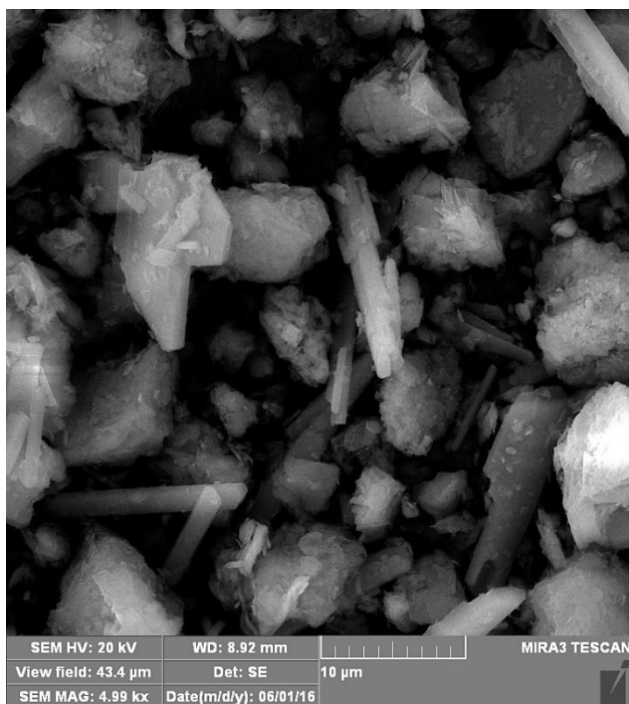
c)

d)

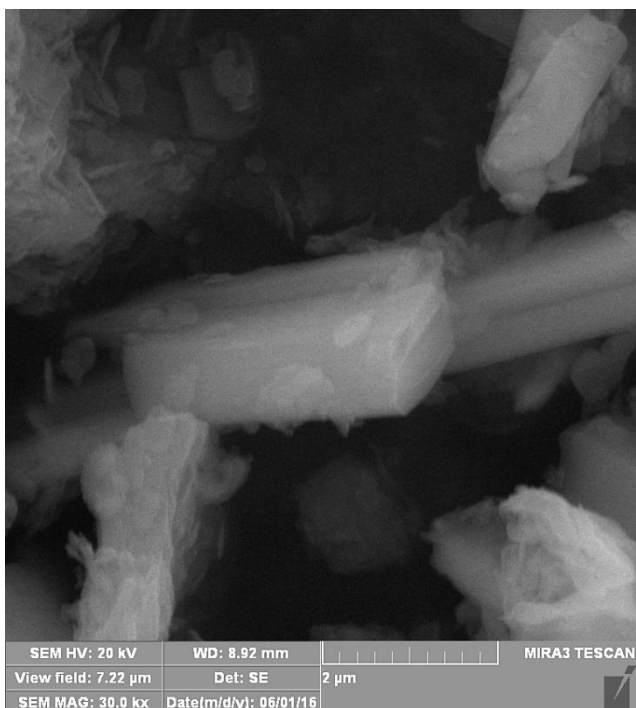
Slika 23 Izgled čestica nativnog zeolita  
a) 978x; b) 5.000x; c) 30.000x; d) 30.000x;



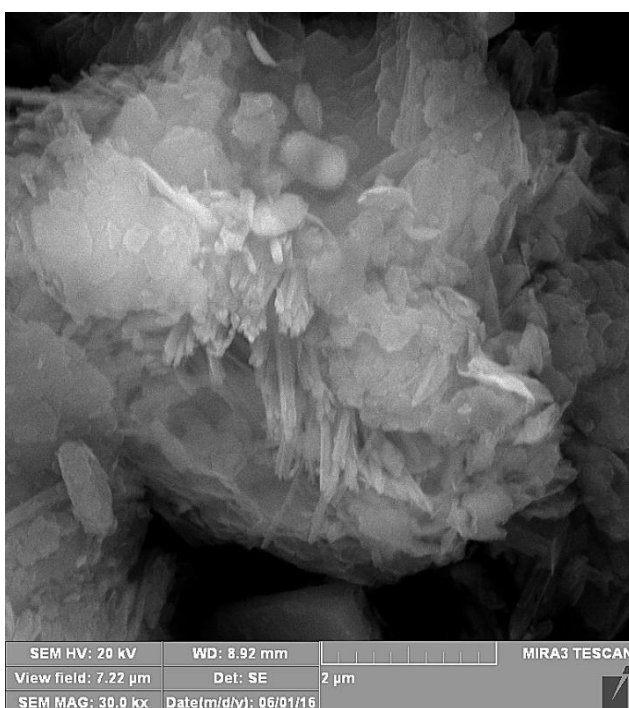
a)



b)



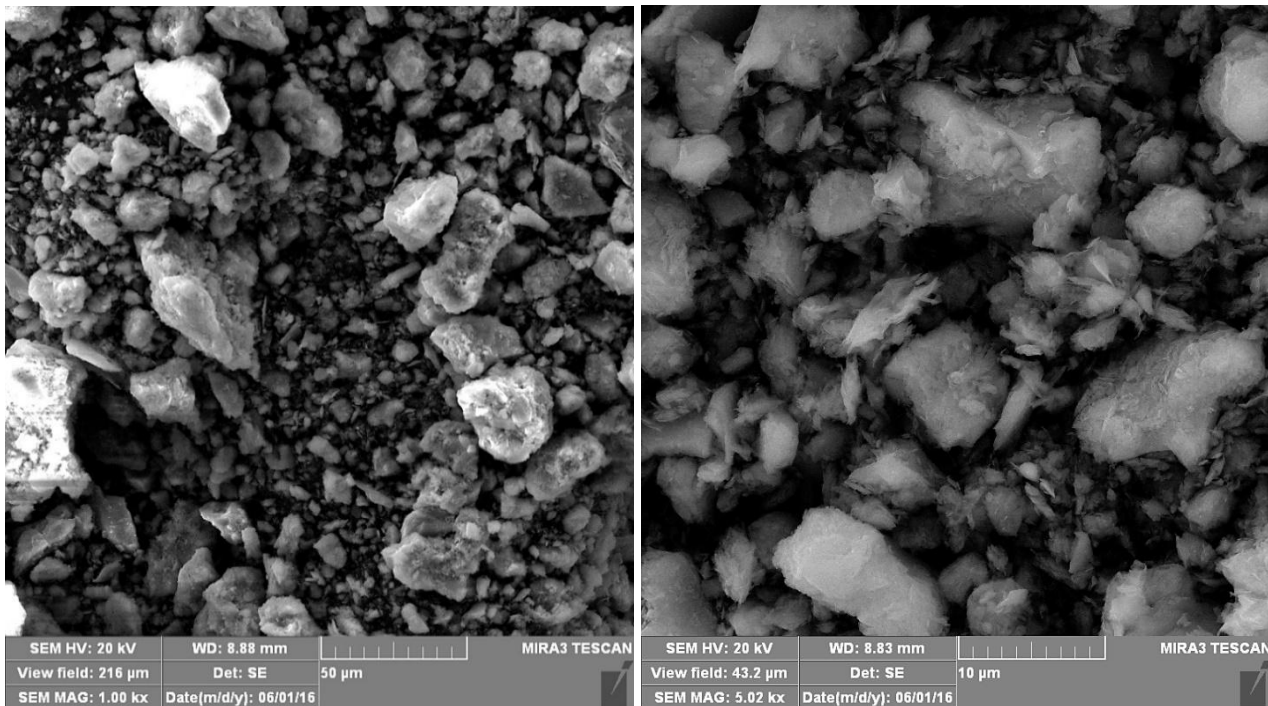
c)



d)

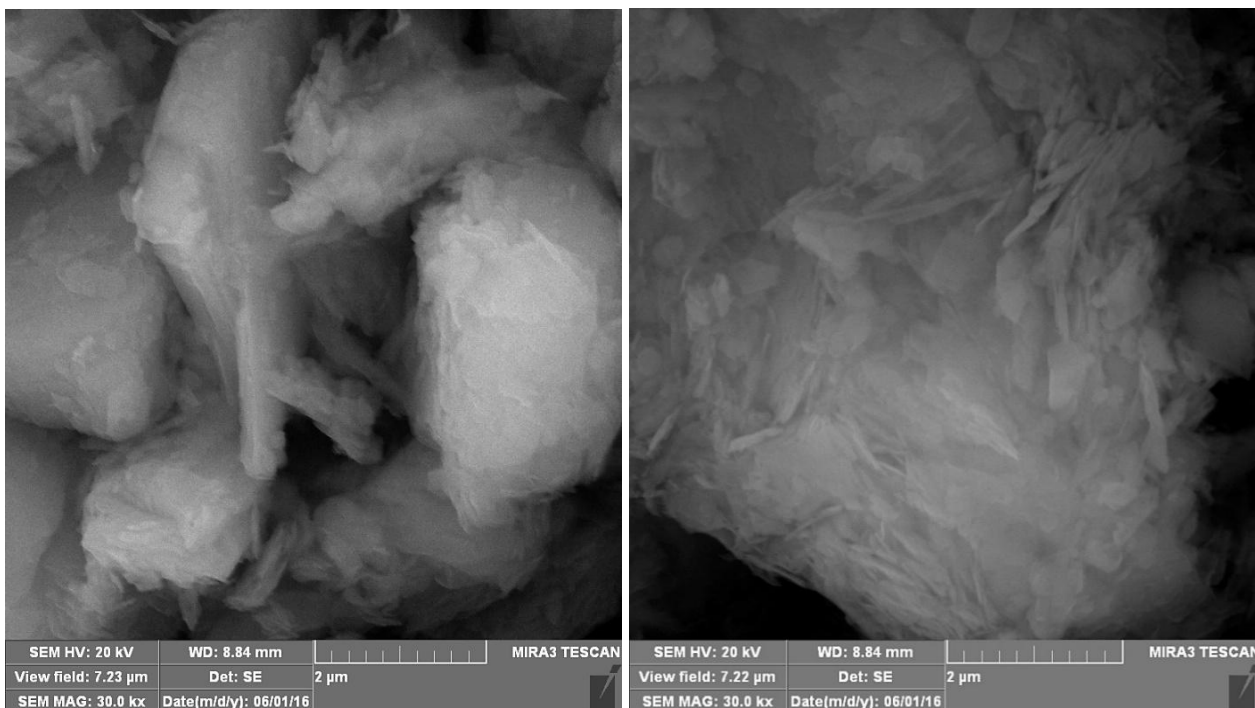
Slika 24 Izgled čestica modificiranog nativnog zeolita oznake ZEO-Kis

a) 999x; b) 4.990x; c) 30.000x; d) 30.000x;



a)

b)



c)

d)

Slika 25 Izgled čestica modificiranog nativnog zeolita oznake ZEO-Alk

a) 1.000x; b) 5.020x; c) 30.000x; d) 30.000x;

### 11.3 XRF analiza adsorbenata

XRF analizom je određen sadržaj metalnih oksida u zeolitu, pre i posle kisele i alkalne aktivacije (tabela 11).

EDAX analiza nativnog i modifikovanih zeolita ukazuje na postojanje različitih molskih odnosa silicijum/aluminijum za sve korišćene zeolite: nativni zeolit (4,65), ZEO-Kis (5,30) i ZEO-Alk (4,59). Modifikacija zeolita je bila uspešna s obzirom da vrednosti molskih odnosa Si/Al za uzorke obrađene kiselinom i alkalijom. Primetna odstupanja molskog odnosa Si/Al kod modifikovanih uzoraka, u odnosu na nativni zeolit, ukazuju na supstituciju  $Al^{3+}$  sa  $Si^{4+}$  i obrnuto u rešetki zeolita.

Nativni zeolit sadrži (preko 70%) sledeća jedinjenja:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$  i  $K_2O$ ; dok su ostali oksidi prisutni u koncentracijama manjim od 1% ili u tragovima. Većina prirodnog zeolita sadrži veliku količinu klinoptilolita, trodimenzionalne kristalne strukture i obično u kanalima poseduje jono-izmenljive katjone, kao što su Na, K, Ca i Mg. Takvi katjoni daju zeolitu visoku sposobnost katjonske izmene, što može da dovede do zamene organskim molekulima, kao što su katjonske boje ili neorganskim katjonima (teški metali).

Molski odnos (Si/Al) u velikoj meri utiče na fizičko-hemijske karakteristike zeolita i na proces transformacije zeolita. Elementi u tragovima (Fe, Ca, K i Mg), smatraju se izmenljivim katjonima, koji u velikoj meri utiču na sastav, kristalnu strukturu, a isto tako utiču i na teksturu zeolita, na prečnik pora i površina. Sitne nečistoće u tragovima, oksidi titanijuma i sumpora, mogu izazvati neželjene sekundarne reakcije u slučaju upotrebe zeolita kao katalizatora.

Korišćeni uzorci se razlikuju po hemijskom sastavu a najveća razlika je primećena u sadržaju  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , i  $CaO$ . Nativni zeolit sadrži najveće količine  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , i  $Fe_2O_3$ , u kiselom modifikovanom zeolitu ima više  $CaO$ ,  $Na_2O$  i  $SO_3$ , dok kod alkalno modifikovanog zeolita ima više  $TiO_2$  i  $K_2O$ .

Odnos  $SiO_2/Al_2O_3$  kod ZEO-Alk opada na 4,59 u odnosu na nativni zeolit (4,65), dok se kod ZEO-Kis povećava na 5,30. XRF vrednosti odnosa  $SiO_2/Al_2O_3$  za zeolite tretirane alkalijom i kiselinom se donekle razlikuju od rezultata za nativni zeolit. Rezultati potvrđuje efekte desilifikacije i dealuminacije posle alkalne i kisele obrade, respektivno.

Procesom aktivacije nativnog zeolita sa  $H_2SO_4$ , uklanjaju se nečistoće, na šta ukazuje redukovana količina  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$  i  $MnO$ . Pri aktivaciji kiselinom, aktivacioni agens izaziva dealuminaciju nativnog zeolita, dok se pri aktivaciji alkalnom obradom dešava proces desilifikacije [47,48,53].

Molarni odnos Si/Al je smanjen u uzorku tretiranom alkalijom, atomi Si su ekstrahovani iz zeolitne rešetke tokom desilikacije, što je rezultiralo nižim odnosom Si/Al [41].

Alkalna obrada nativnog zeolita sa 1 M NaOH proizvela je modifikovani materijal sa uglavnom većom površinom putem mehanizma desilikacije. Pored toga, ukupna zapremina pora je povećana sa povećanjem alkalne koncentracije i alkalno obrađeni zeoliti imaju obično veće vrednosti srednjeg prečnika pora u poređenju sa nativnim zeolitom [50]. Iz ovih rezultata se naslućuje da su alkalnom obradom stvorene dodatne mezopore.

Difuzija bazne boje iz mase rastvora adsorbata u pore nativnog zeolita manjeg prečnika bila je ograničena, odlažući proces adsorpcije. Prosečan prečnik pora nativnog zeolita mogao bi da primi jedan ili par molekula boje, koji bi difundovali iz mase rastvora adsorbata u pore adsorbenta. S druge strane, svaka pora desilikovanog zeolita mogla bi da primi i desetak molekula boje.

Tabela 11 Hemijski sastav nativnog i modifikovanih zeolita

Sastav, %	Nativni zeolit	ZEO-Kis	ZEO-Alk
SiO <sub>2</sub>	58,23	51,54	53,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,62	8,22	9,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,50	3,39	3,32
TiO <sub>2</sub>	0,52	0,53	0,56
CaO	8,48	9,12	7,85
MgO	0,90	0,54	0,79
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,55	0,09
K <sub>2</sub> O	2,00	1,86	10,32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	0,01	0,12
SO <sub>3</sub>	0,03	6,5	0,03
Cl	0,008	0,00	0,03
MnO	0,11	0,08	0,11
Si/Al	4,65	5,30	4,59

## 11.4 FTIR analiza adsorbenata

FTIR spektroskopija nativnog ili modifikovanog zeolita pruža dragocene informacije o njegovoj molekularnoj strukturi, funkcionalnim grupama i strukturnim karakteristikama. Analiza spektara dozvoljava identifikaciju ključnih vibracija vezanih uz aluminosilikatnu mrežu, prisustvo vode, modifikaciju i drugih karakteristika, koje su važne za razumevanje svojstva zeolita.

Na slici 26 prikazani su FTIR spektri svih analiziranih uzoraka adsorbenata, apsorpcioni maksimumi, tipični za nativni zeolit, kao i odgovarajuće apsorpcione trake za modifikovane uzorke zeolita, ZEO-Alk i ZEO-Kis. Generalno, najvažnije trake u spektru zeolita potiču od Si-O i Al-O veza u tetraedarskim jedinicama [(Si,Al)O<sub>4</sub>] [114-116].

FTIR spektar (slika 26) nativnog zeolita sadrži trake koje potiču od:

- Asimetričnih valentnih vibracija  $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$  i  $\nu_{as}(\text{Si-O-Al})$  na  $\sim 1045 \text{ cm}^{-1}$ .
- Simetričnih valentnih vibracija  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$  i  $\nu_s(\text{Si-O-Al})$  veza, čiji se pikovi i javljaju na nižim vrednostima, u opsegu  $671\text{-}794 \text{ cm}^{-1}$ .
- Deformacionih vibracija  $\delta(\text{Al-O})$  i  $\delta(\text{Si-O})$  veza na  $459 \text{ cm}^{-1}$ .
- Valentnih vibracija  $\nu(\text{OH})$  hidroksilne grupe u oblasti  $3448\text{-}3631 \text{ cm}^{-1}$  (širina i intenzitet trake sugerise, ne samo na prisustvo—OH grupa i vode u strukturi nativnog zeolita, nego i na prisustvo vodoničnih veza između hidroksilnih grupa. Inače, nativni zeoliti često sadrže vodu koja je adsorbovana unutar pora ili vezana uz aluminosilikatnu strukturu).
- Deformacionih vibracija  $\delta(\text{H-O-H})$  molekula vode, koje se nalaze na  $\sim 1641 \text{ cm}^{-1}$  koje ukazuju na adsorbovanu molekularnu vodu.
- Asimetričnih valentnih vibracija  $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$  i  $\nu_{as}(\text{Si-O-Al})$  veza na  $1209 \text{ cm}^{-1}$ .

Inače, nativni zeolit nije zagađen glinama ili karbonatima, pa shodno tome, nije registrovana karakteristična traka ovih grupa, koja se inače javlja na  $1400\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$  (karbonatni joni, prisustvo kalcita ili dolomita).

Alkalna obrada zeolita (rastvorom KOH) dovodi do poremećaja i preraspodele Si i Al u strukturi, što rezultuje povećanom poroznošću, formiranjem novih faza ili čak delimičnom amorfizacijom zeolita [117-119].

U FTIR spektru (slika 26), ZEO-Alk mogu se uočiti sledeće trake i promene postojećih u odnosu na nativni zeolit:

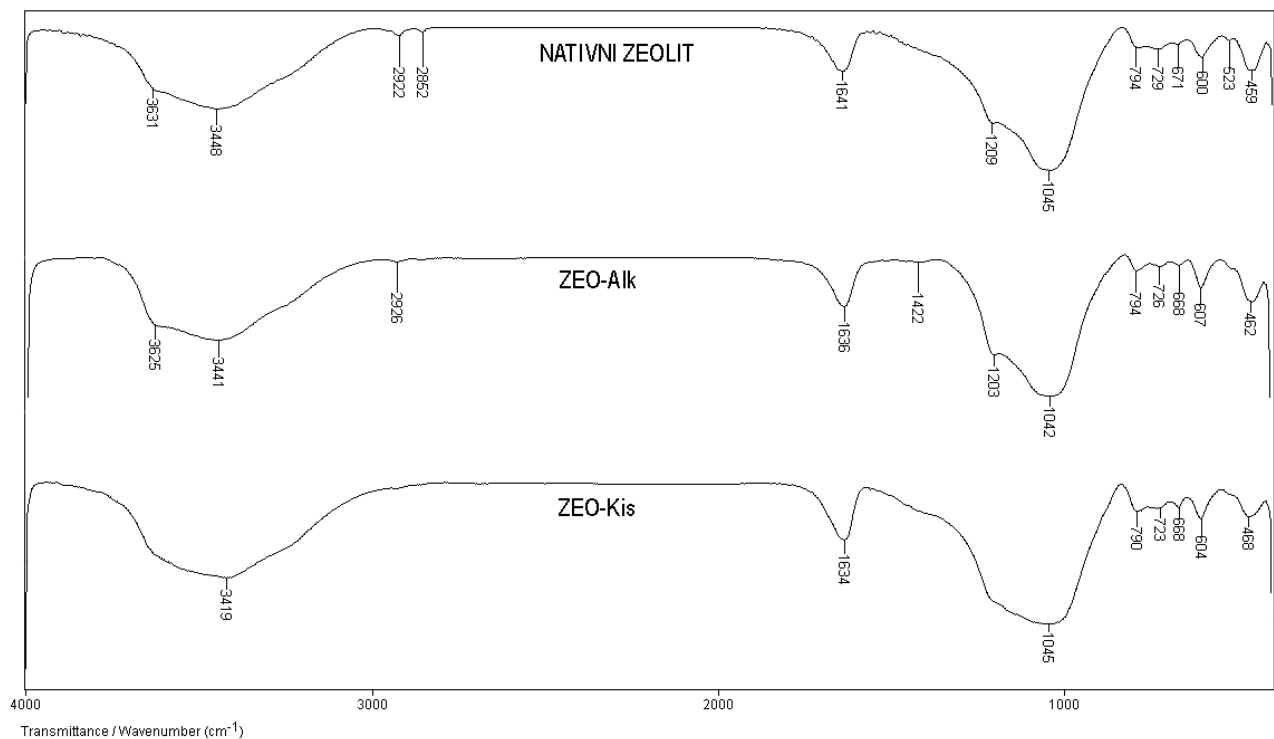
- Usled povećane adsorpcije vode, trake koje potiču od valentnih  $\nu(\text{OH})$  i deformacionih vibracija  $\delta(\text{OH})$  hidroksilne grupe nešto su intenzivnije ( $3441\text{-}3625 \text{ cm}^{-1}$  i  $1636 \text{ cm}^{-1}$ , respektivno), što ukazuje na povećanu količinu Si-OH grupa i bolju sposobnost adsorpcije vode.

- Traka slabijeg intenziteta, koja se javlja na  $1442\text{ cm}^{-1}$ , potiče od valentne vibracije  $\nu(\text{CO}_3)$  karbonatne grupe, kao rezultat alkalne obrade pri kojoj nastaju pomenuti joni. Batohromno pomeranje asimetričnih valentnih vibracija  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$  i  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Al})$  grupa ( $1203\text{-}1042\text{ cm}^{-1}$ ) upućuje na degradaciju silikatne mreže.
- Izostanak trake u oblasti  $950\text{-}970\text{ cm}^{-1}$  potvrđuje da nema povećane mezoporoznosti i formiranja Si-OH grupa.
- U opsegu  $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ , nema pojave novih traka, što znači da izostaje formiranje novih zeolitnih faza tokom alkalne obrade, odnosno koncentracija alkalije nije bila visoka.

Generalno, kiselna obrada zeolita utiče na strukturu i funkcionalne grupe. Ključne promene uključuju uklanjanje vode i karbonatnih nečistoća, dealuminaciju i degradaciju silikatne mreže. Posle kisele obrade zeolita uklanjaju se nestrukturalni katjoni ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ), dolazi do degradaciju strukture, posebno eliminacije Al iz skeleta. To uklanjanje aluminijumovih centara rezultira u promenama u Si/Al molskom odnosu i strukturnim svojstvima (posle kisele obrade veći je Si/Al odnos u odnosu na nativni i alkalno modifikovani zeolit, što je potvrđeno XRF analizom u ovom istraživanju) [120-122].

U FTIR spektru (slika 26), ZEO-Kis mogu se uočiti sledeće trake i promene postojećih u odnosu na nativni zeolit:

- Traka koja potiče od asimetričnih valentnih vibracija  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$  i  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Al})$  pomerena je hipsokromno zbog dealuminacije, tj. povećane silicijumizacije (dominantnost Si-O-Si veza).
- Trake koje se javljaju u oblasti  $530\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  i potiču od deformacionih valentnih vibracija  $\nu(\text{Si-O})$  i  $\nu(\text{Al-O})$ , slabijeg su intenziteta, što znači da je došlo do ekstrakcije Al iz strukture.
- Smanjen je intenzitet traka u području  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  koje potiču od valentnih vibracija  $\nu(\text{M-O})$  veze, rezultat su uklanjanja izmenljivih katjona (npr.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ), što dovodi do slabljenja signala za metal-oksidne veze (npr. Ca-O, Na-O).
- Široka traka na  $\sim 3419\text{ cm}^{-1}$ , koja potiče od valentne vibracije  $\nu(\text{O-H})$  hidroksilne grupe, pomerena je ka nižim vrednostima, tj. batohromno, usled modifikacije -OH grupa u zeolitu.
- Traka na  $1634\text{ cm}^{-1}$ , koja potiče od deformacionih vibracija  $\delta(\text{H-O-H})$  molekula vode, nešto je većeg intenziteta, što govori o promeni interakcije vode sa strukturom.
- U spektru se ne mogu uočiti trake, koje potiču od valentnih vibracija karbonatne grupe ( $1450\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ ) usled uklanjanja karbonatnih nečistoća (npr. kalcit).
- Trake ( $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ) koje potiču od asimetričnih valentnih vibracija  $\nu(\text{Si-O-Si})$  i  $\nu(\text{Si-O-Al})$  veza, slabog su intenziteta, što je posledica dealuminacije i degradacije silikatne mreže.



Slika 26 FTIR spektar nativnog zeolita, ZEO-Alk i ZEO-Kis

## 12. Adsorpcija bazne boje na adsorbent – uticaj različitih parametara

Analiza je pokazala da adsorbent ZEO-Alk daje nešto bolje rezultate u smislu sorpcionih karakteristika, pa su u nastavku teksta, prikazani rezultati samo za ovaj adsorbent.

Crvena boja BR46 je korišćena u optimizaciji bojenja, s obzirom da se manje adsorbuje za vlakno, a više zaostaje u banji. Imajući ovo u vidu, crvena bazna boja BR46 je učestvovala u adsorpciji iz modelnih obojenih voda, koje imitiraju one posle optimizovanog bojenja akrila.

U pojedinim slučajevima procesa adsorpcije upotrebene su i originalne otpadne vode posle bojenja akrila crvenom baznom bojom na laboratorijskom nivou.

Mehanizam adsorpcije boje na adsorbent u procesu uklanjanja ili dekolorizacije vodenog rastvora obuhvata tri faze:

- difuziju molekula boje do površine adsorbenta (utiču koncentracija boje i mešanje);
- adsorpciju molekula boje na površinu adsorbenta (utiče priroda boje);
- difuzija molekula boje u unutrašnjost adsorbenta (određuje brzinu adsorpcije).

## **12.1 Uticaj pH rastvora na adsorpciju bazne boje**

Generalno, adsorpcija rastvorene materije – boja (adsorbat) iz rastvora na čvrsti materijal – zeolit (adsorbent), odvija se uglavnom po jednom od sledećih mehanizama [56,58,59]:

- razmena molekula iz rastvora na adsorbent;
- fizička adsorpcija koja je uslovljena uglavnom Van der Waalsovima silama;
- hemisorpcija.

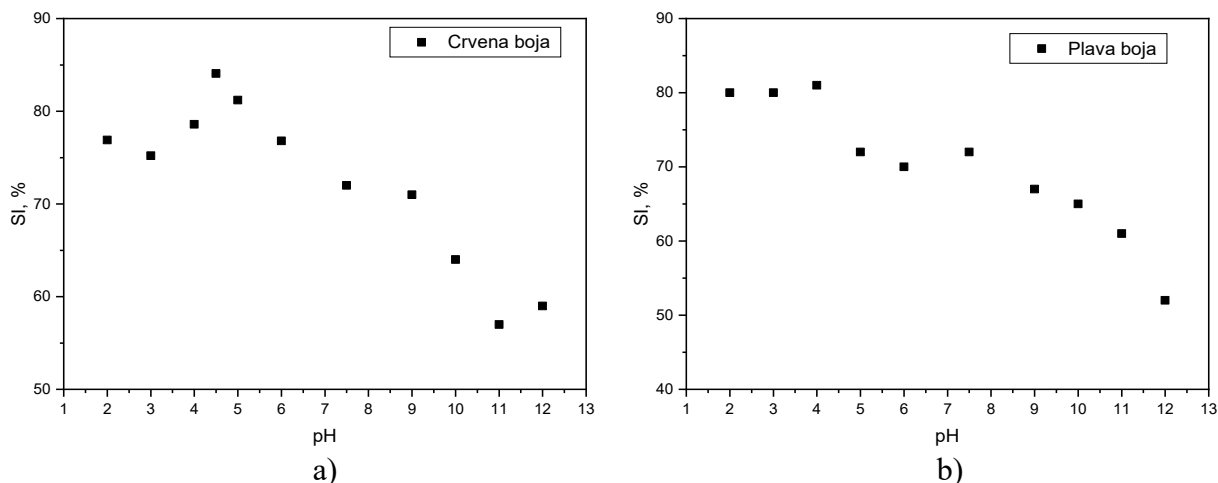
U suštini, površina modifikovanog zeolita zadobija pozitivno naelektrisanje absorbujući jon vodonika ( $H^+$ ) posle potapanja u vodu. U slučaju niskog pH i povećanja koncentracije  $H^+$  jona u sistemu, površina modifikovanog zeolita postaje intenzivno pozitivno naelektrisana, što generalno ne favorizuje adsorpciju pozitivno naelektrisanog katjona boje zbog elektrostatičkog odbijanja – repulzije. Shodno tome, teorijski, u alkalnoj sredini bi postojala značajno visoka elektrostatička interakcija između negativno naelektrisane površine adsorbenta i pozitivno naelektrisane bazne boje [58,59,61].

Kao što se sa slike 27 vidi, najveće iscrpljenje za obe boje pri pH 4-5, može se objasniti na sledeći način. Naime, bazna boja se sastoji iz pozitivno naelektrisanog organskog i negativno naelektrisanog bromidnog (crvena boja), odnosno, metilsulfatnog jona (plava boja). Dodatno protonovanje katjonske boje u prisustvu  $H^+$  iz sumporne kiseline, povećava pozitivno naelektrisanje molekula boje i utiče na rastvorljivost i interakcije u rastvoru. Prisustvo  $HSO_4^-$  ili  $SO_4^{2-}$  jona može doprineti formiranju novih soli katjonske boje, menjajući rastvorljivost boje u vodi. Dalje, protonovanje katjonske boje dovodi do promene u elektronskoj strukturi, koja utiče na adsorpciju (pri nižem pH dolazi do promene nijanse boje). Dodatno, u prisustvu sumporne kiseline, katjonska boja se može oksidovati ili degradirati, naročito pri povišenim temperaturama.

U kiseloj sredini anjon boje, koji potiče od jakih kiselina, reaguje sa protonovanom površinom zeolita, povlačeći za sobom i organski molekul boje ka površini adsorbenta. U baznoj sredini nema značajnije interakcije sa bojom, s obzirom da se na površini zeolita nalaze  $OH^-$  joni.

Sa druge strane, reakcija katjonske boje i soli ( $Na_2SO_4$ ) zavisi od prirode soli, kao i od specifične strukture katjonske boje. Ove reakcije su često fizičko-hemijske i uključuju interakcije između jonskih vrsta, formiranje soli, promenu rastvorljivosti, taloženje ili promenu nijanse boje. Anjoni iz soli mogu zameniti anjone u molekulu katjonske boje, što utiče na rastvorljivost boje, stabilnost u rastvoru i ponašanje u koloidnom obliku (micelama). Prisustvo soli smanjuje elektrostatičko odbijanje između jona boje, što olakšava formiranje agregata ili micela. Sulfatni jon,  $SO_4^{2-}$ , može izazvati taloženje katjonskih boja, što takođe otežava adsorpciju boje na modifikovani zeolit [15-17].

Generalno, promena stepena iscrpljenja u funkciji pH rastvora, ukazuje da vezivanje boje za nativni zeolit zavisi od svojstva površine adsorbenta i strukture boje, odnosno, zeolit adsorbuje molekule boje uglavnom vezama fizičkog karaktera. U intervalu pH 5-8, postoje slabije promene u polaritetu, jer se uklanjanje obojenosti menja neznatno i monotono. Najmanje uklanjanje boje je pri pH 11-12 za crvenu i pH 12 za plavu boju.



Slika 27 Uticaj pH na iscrpljenje boje od strane nativnog zeolita  
a) crvena boja; b) plava boja; ( $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 60 min, 20 °C)

Tačka nultog naelektrisanja sa oznakom,  $pH_{pzc}$ , označava pH vrednost suspenzije pri kojoj je površina adsorbenta bez naelektrisanja. Ako je pH vrednost suspenzije veća od  $pH_{pzc}$ , onda je površina adsorbenta negativno naelektrisana, dok u slučaju da je pH suspenzije manji od  $pH_{pzc}$ , površina adsorbenta je pozitivno naelektrisana [108].

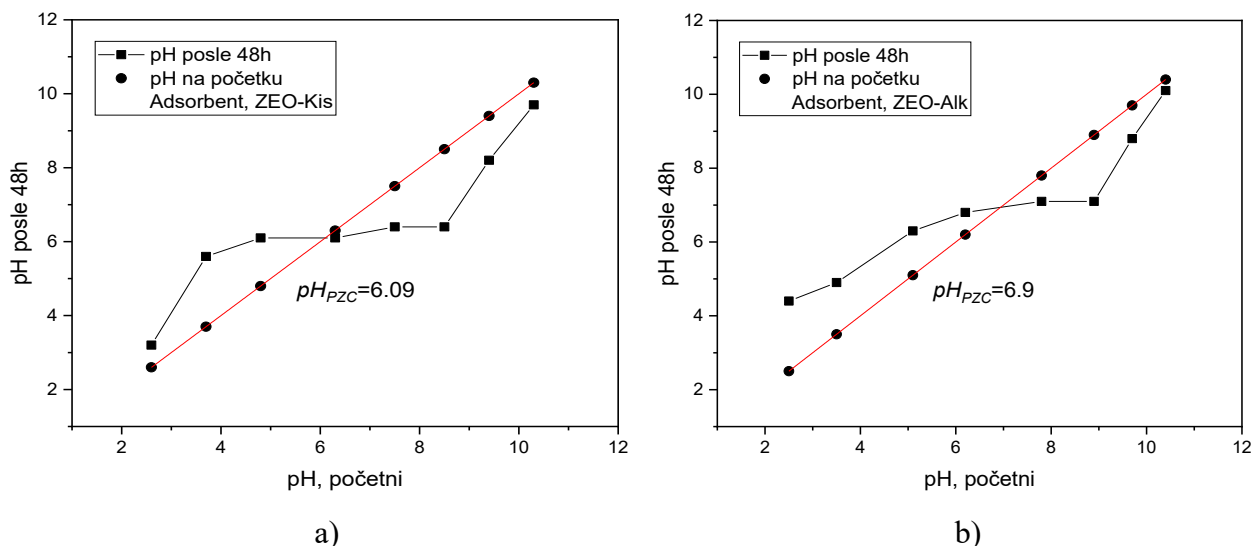
Iznos  $pH_{pzc}$  je određen iz dijagrama, kao presek krive zavisnosti i prave sa nagibom 1 (slika 28). Za adsorbent sa oznakom ZEO-Kis,  $pH_{pzc}$  iznosi 6,09, dok je za ZEO-Alk to 6,9. Brojne vrednosti  $pH_{pzc}$  imaju značaja u predviđanju privlačnih/odbojnih sila površine prema jonima prisutnim u rastvoru, pri konkretnoj pH vrednosti.

Iznos pH suspenzije adsorbenta u vodi, bez dodataka, pokazatelj je prisustva kiselih, odnosno baznih funkcionalnih grupa na površini modifikovanog zeolita posle kisele/bazne termičke, hemijske i sono-aktivacije.

Plato postoji u pH opsegu od ~3,5 do ~8,5 za ZEO-Kis i ~5 do ~9 za ZEO-Alk. U ovim opsezima pH vrednosti adsorbenti se ponašaju kao pufere. Dodavanje  $H^+$  ili  $OH^-$  jona ne dovodi do promena ravnotežnih pH vrednosti i one su jednake tačkama nultog naelektrisanja.

Dalje povećavanje pH iznad 8,5, odnosno 9, kod ZEO-Kis i kod ZEO-Alk dovodi do povećanja ravnotežnih pH vrednosti i krive zavisnosti pokazuju porast. Može se zaključiti da je površina ZEO-Kis i ZEO-Kis pozitivno naelektrisana pri  $pH < 3,5$  ( $< 5$ ), neutralna u intervalu pH vrednosti od (3,5-8,5 ili 5-9) i negativno naelektrisana pri  $pH > 8,5$  ( $> 9$ ), respektivno.

Specifična adsorpcija, koja podrazumeva stvaranje jonskih parova i građenje kompleksa između adsorbata i adsorbenta, pomera tačku nultog naelektrisanja ka nižim pH vrednostima u slučaju adsorpcije katjona, odnosno ka višim pH vrednostima u slučaju adsorpcije anjona. Adsorpcijom katjona smanjuje se broj raspoloživih mesta na površini sorbenta za adsorpciju  $H^+$  jona pri čemu u rastvoru ostaje višak ovih jona, što vodi sniženju pH vrednosti, a time i  $pH_{pzc}$ . Adsorpcijom anjona smanjuje se broj raspoloživih mesta na površini adsorbenta za adsorpciju  $OH^-$  jona, pri čemu u vodenom rastvoru ostaje višak ovih jona, što vodi povećanju pH vrednosti, a time i  $pH_{pzc}$ .



Slika 28 Dijagrami za izračunavanje  $pH_{pzc}$  pri adsorpciji boje na modificovani zeolit  
a) ZEO-Kis; b) ZEO-Alk;

## 12.2 Uticaj vremena kontakta na adsorpciju bazne boje

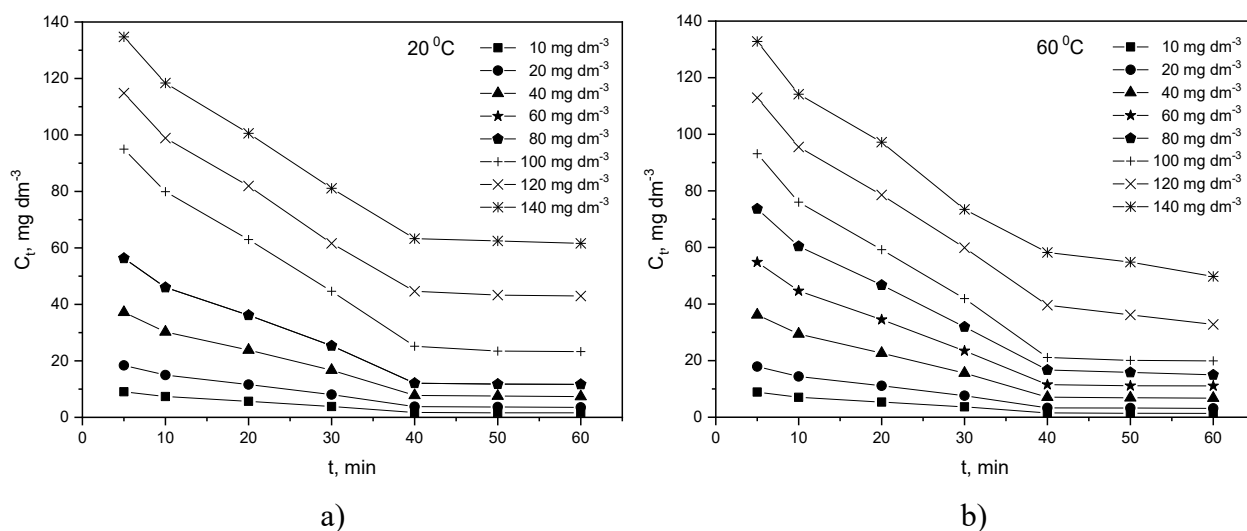
Uticaj vremena kontakta za uklanjanje crvene bazne boje procesom adsorpcije grafički je predstavljen slikama 29-33. Za 1 g adsorbenta, koncentracija boje u rastvoru opada sa vremenom, u početku brže, a kasnije sve sporije (slika 29). Boja se brže adsorbuje i iscrpljuje na adsorbent u početku (slike 30 i 31), prema očekivanju, da bi kasnije nastavila sporije, do ravnotežnog vremena od 60 min.

Joni boje se prvo adsorbuju od strane slobodne i lako dostupne spoljašnje površine adsorbenta. Kada adsorpcija na spoljnoj površini dostigne maksimum, joni boje počinju da ulaze u unutrašnjost čestica. Linearni-početni delovi krivih sa dijagrama na slikama 30-33, predstavljaju difuziju u površinskom sloju, dok delovi platoa na istim krivama odgovaraju difuziji u porama.

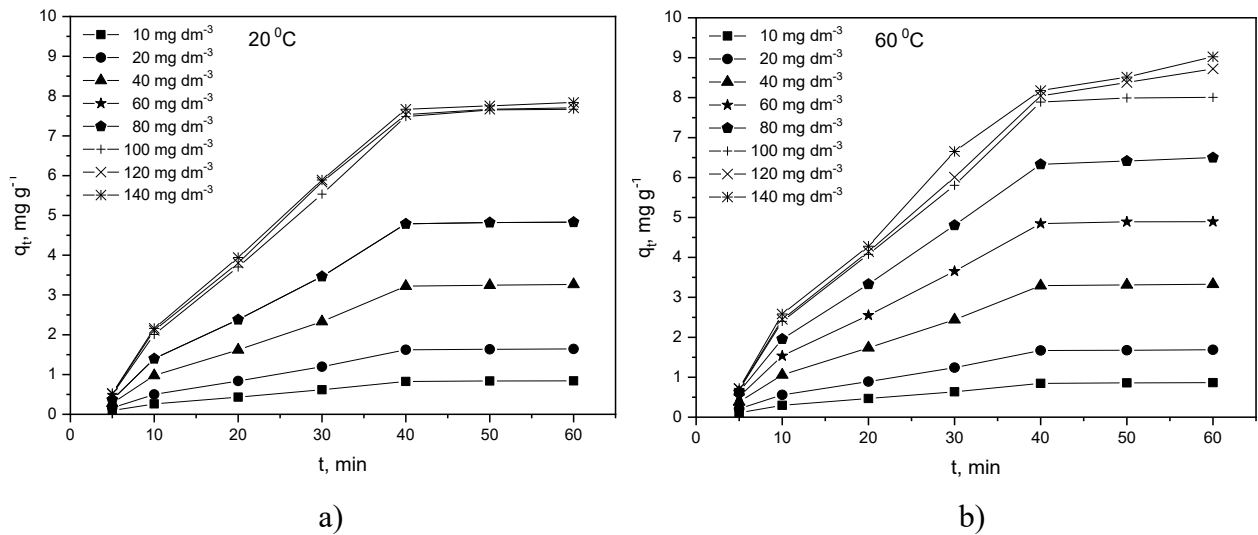
Dijagrami na slici 29, pokazuju zavisnosti koncentracije boje u rastvoru od vremena, za 1 g adsorbenta (ZEO-Alk), pri temperaturama od 20 °C i 60 °C, za crvenu baznu boju. Promena koncentracije boje u rastvoru je na datim temperaturama veoma slična, što ide u prilog činjenici da temperatura slabije utiče na promenu koncentracije boje tokom adsorpcije na zeolitu. Slične relacije su primećene za  $q_t$  i stepen iscrpljenja i dijagrame na slikama 30-33.

Prema slikama 32 i 33 i izgledu dijagrama, primetan je značajan uticaj mase adsorbenta na količinu adsorbovane boje i stepen iscrpljenja tokom vremena i to nešto značajnije kod 2 g adsorbenta (ZEO-Alk). Međutim, apsolutna količina iscrpljene boje raste sa povećanjem mase adsorbenta.

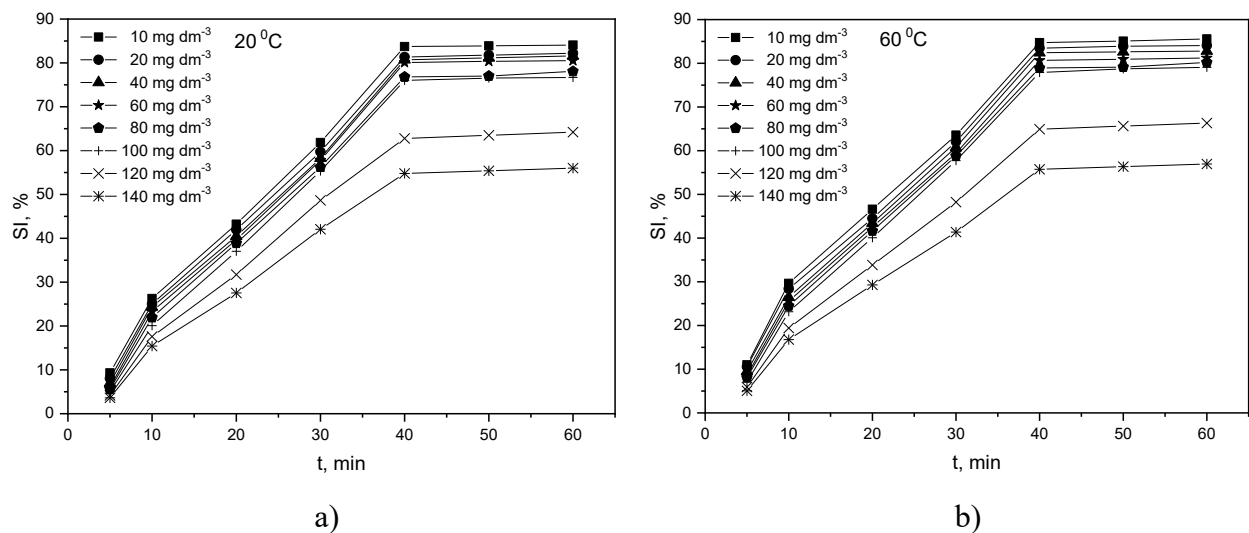
Količina adsorbovane boje se smanjuje sa povećanjem mase adsorbenta, ali stvarna količina adsorbovane boje u apsolutnom iznosu raste sa povećanjem količine adsorbenta.



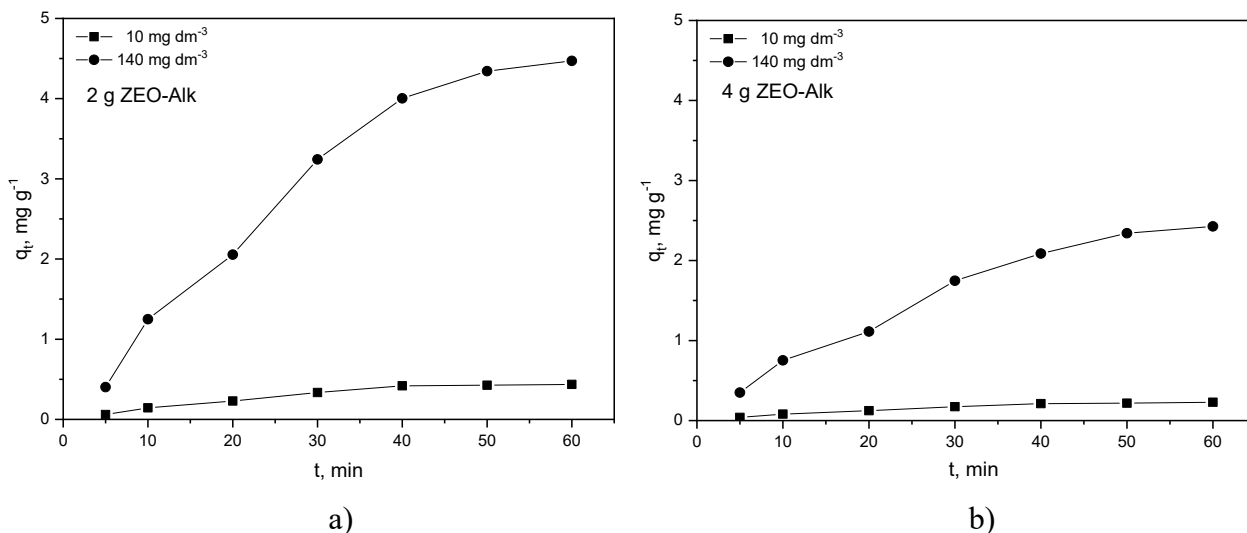
Slika 29 Promena početne koncentracije crvene bazne boje u toku vremena pri adsorpciji na 1 g ZEO-Alk a) 20 °C; b) 60 °C;



Slika 30 Promena količine adsorbovane crvene bazne boje u toku vremena pri adsorpciji na 1 g ZEO-Alk a) 20 °C; b) 60 °C;

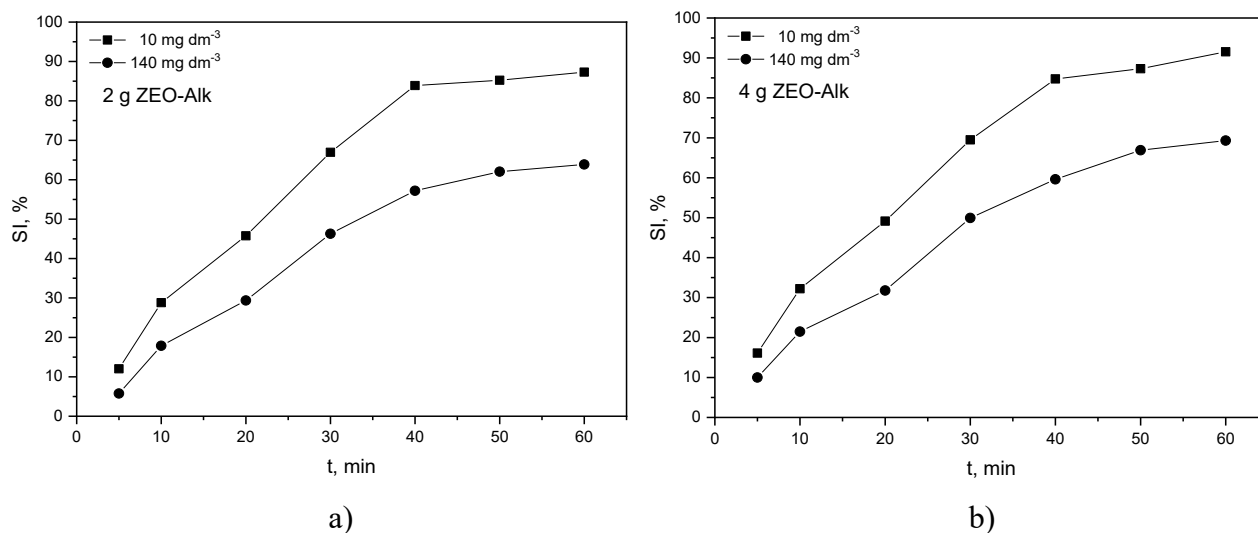


Slika 31 Promena stepena iscrpljenja crvene bazne boje u toku vremena pri adsorpciji na 1 g ZEO-Alk a) 20 °C; b) 60 °C;



Slika 32 Promena količine adsorbovane crvene bazne boje u toku vremena pri adsorpciji na 20 °C

a) 2 g ZEO-Alk; b) 4 g ZEO-Alk;



Slika 33 Promena stepena iscrpljenja crvene bazne boje u toku vremena pri adsorpciji na 20 °C

a) 2 g ZEO-Alk; b) 4 g ZEO-Alk;

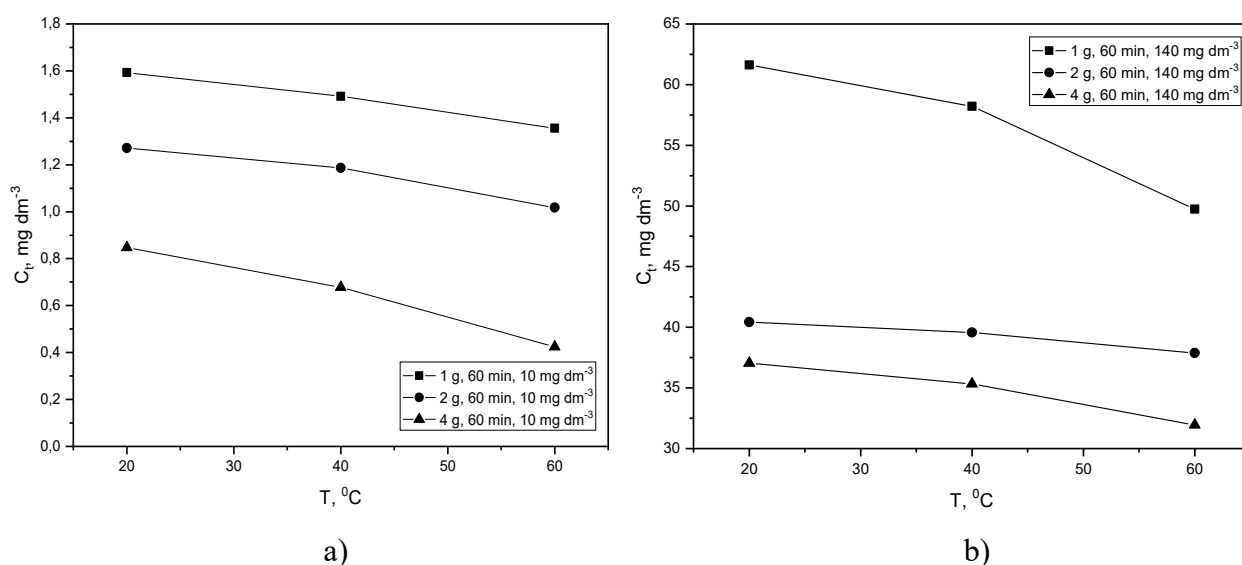
### 12.3 Uticaj temperature na adsorpciju bazne boje

Uticaj temperature na koncentraciju crvene bazne boje tokom adsorpcije, stepen iscrpljenja i količinu adsorbovane boje, analiziran je u temperaturnom području od 20 °C do 60 °C, tokom 60 min, za 1 g, 2 g i 4 g adsorbenta (ZEO-Alk). Rezultati su prikazani dijagramima (slike 34-36).

Dobijeni rezultati potvrđuju da se na višim temperaturama lakše uklanja boja adsorpcijom na adsorbent. Generalno posmatrano, uticaj temperature nije značajan, jer se radi o neznatnim promenama, što je posebno izraženo kod najmanjih početnih koncentracija boje.

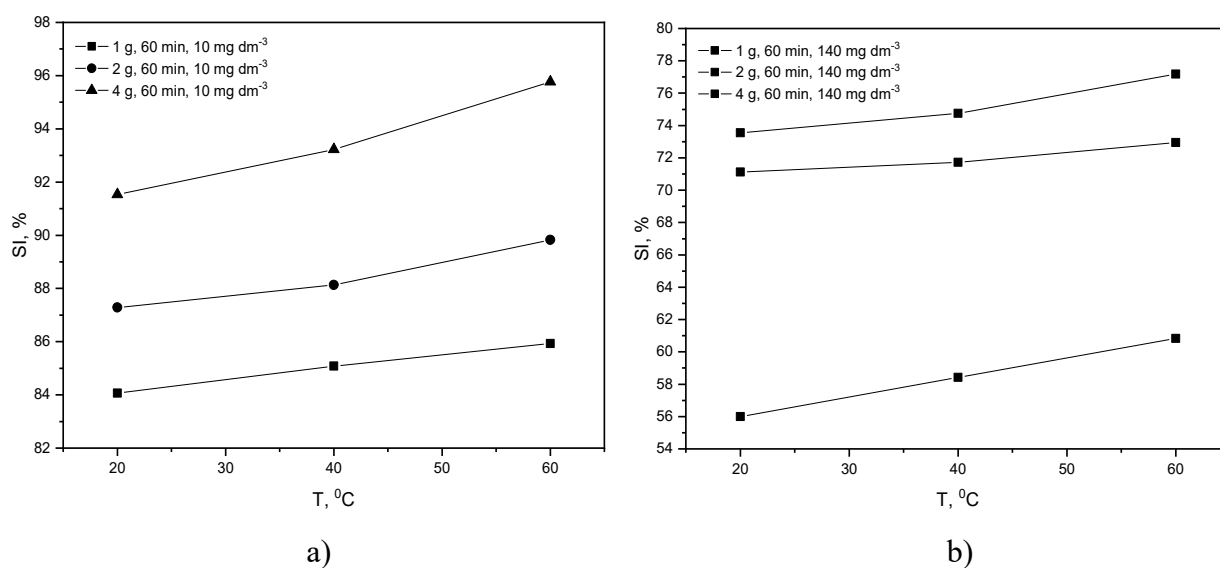
Neznatno pojačanje adsorpcije sa temperaturom, koje se registruje kod svih testiranih uzoraka, govori o tendenciji procesa, a može se pripisati nešto većoj aktivnosti molekula boje, većem broju dostupnih aktivnih mesta na površini adsorbenta, relativnom povećanju poroznosti i ukupne zapremine pora adsorbenta.

Na osnovu dijagrama prikazanog na slici 34, minimalna i maksimalna koncentracija boje u rastvoru opada sa porastom temperature, što rezultira povećanim prisustvom boje na adsorbent, za sve mase adsorbenta. Step en iscrpljenja i količina adsorbovane crvene bazne boje na adsorbentu imaju blagi porast sa temperaturom, što se vidi sa dijagrama na slikama 35 i 36.



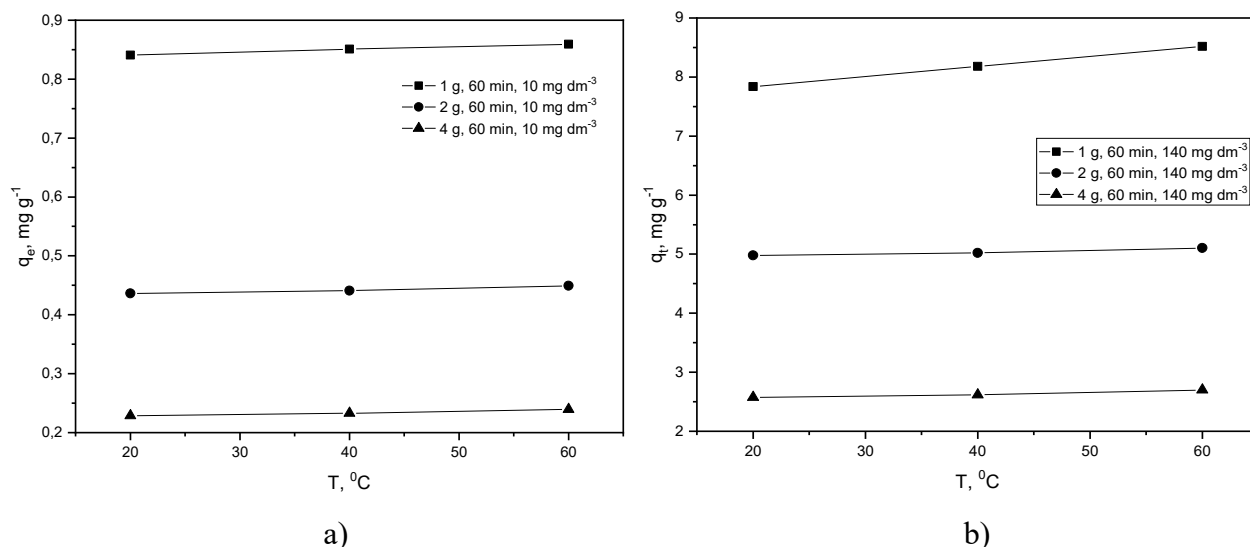
Slika 34 Promena početne koncentracije crvene bazne boje sa temperaturom

a)  $C_0 = 10 \text{ mg } dm^{-3}$ ; b)  $C_0 = 140 \text{ mg } dm^{-3}$ ;



Slika 35 Promena stepena iscrpljenja crvene bazne boje sa temperaturom

a)  $C_0 = 10 \text{ mg } dm^{-3}$ ; b)  $C_0 = 140 \text{ mg } dm^{-3}$ ;



Slika 36. Promena količine adsorbovane crvene bazne boje sa temperaturom

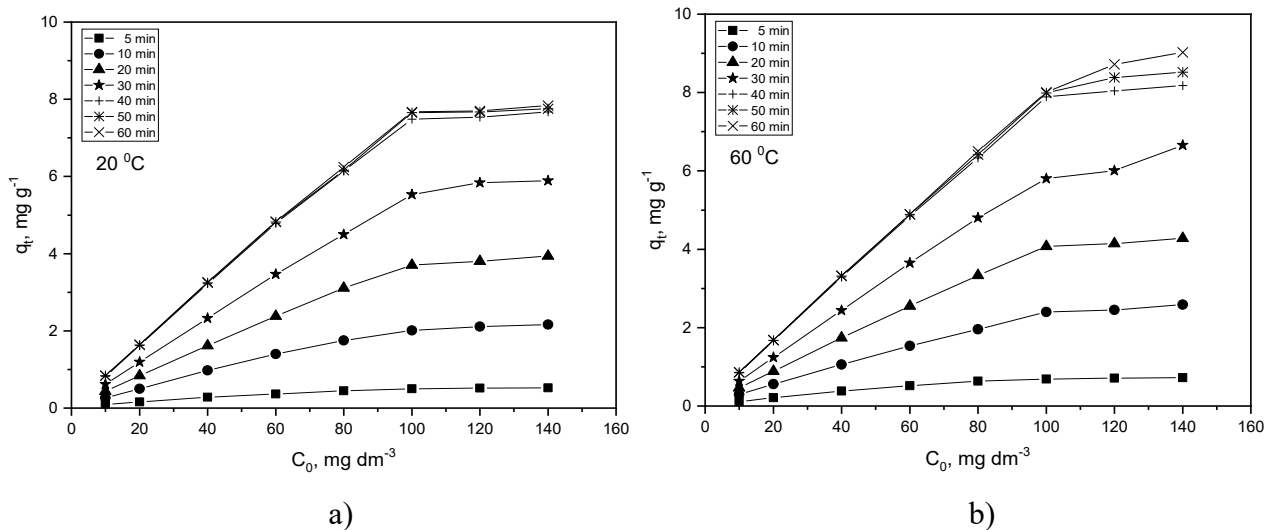
a)  $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; b)  $C_0 = 140 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ;

#### 12.4 Uticaj početne koncentracije boje na adsorpciju bazne boje

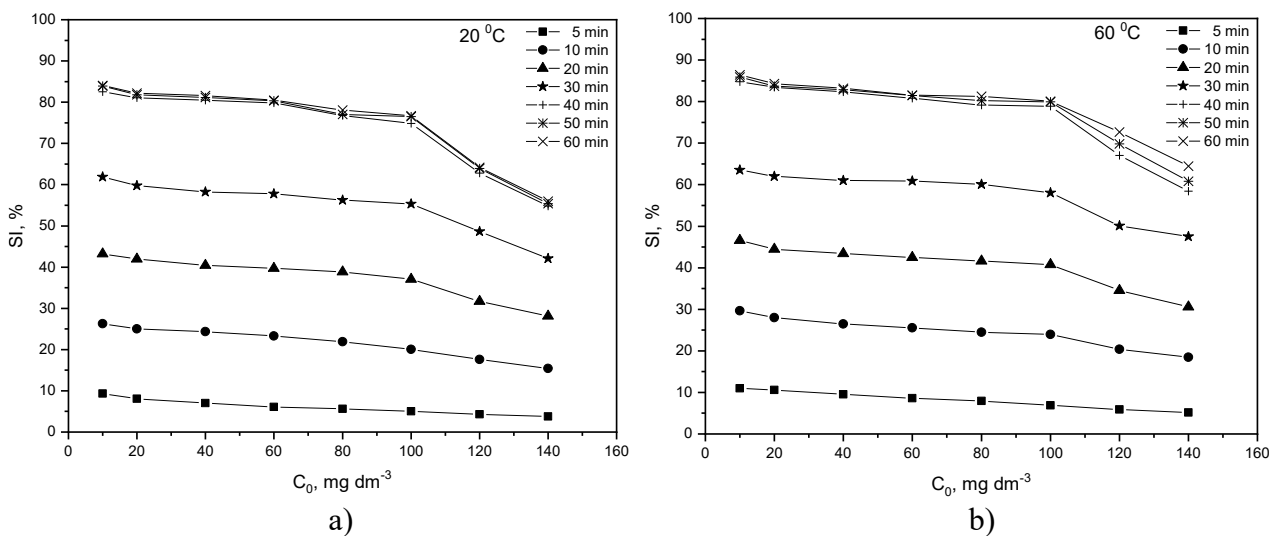
Uticaj početne koncentracije boje na stepen iscrpljenja i količinu adsorbovane crvene bazne boje tokom 60 min, u opsegu koncentracija od  $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  do  $140 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , temperaturnom rasponu od  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  i količini adsorbenta od 1 g do 4 g, prikazan je slikama 37-40.

Prema dijagramima na slici 37, sa povećanjem početne koncentracije boje, povećava se količina adsorbovane boje,  $q_t$ , na 1 g adsorbenta u svim slučajevima, zavisno od vremena adsorpcije boje. Taj rast je kontinualan i prilično linearan od početne koncentracije boje do  $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , posle čega sledi usporavanje  $q_t$ , sve do maksimalne početne koncentracije. Prema ovoj slici, najveći nagib rasta  $q_t$  javlja se pri vremenu adsorpcije od 40 min do 60 min, što je primećeno kod mase adsorbenta 2 g i 4 g (slika 40). Povećanje temperature deluje slabije na promenu količine adsorbovane boje, uz veoma sličan tok krivih, nezavisno od vremena.

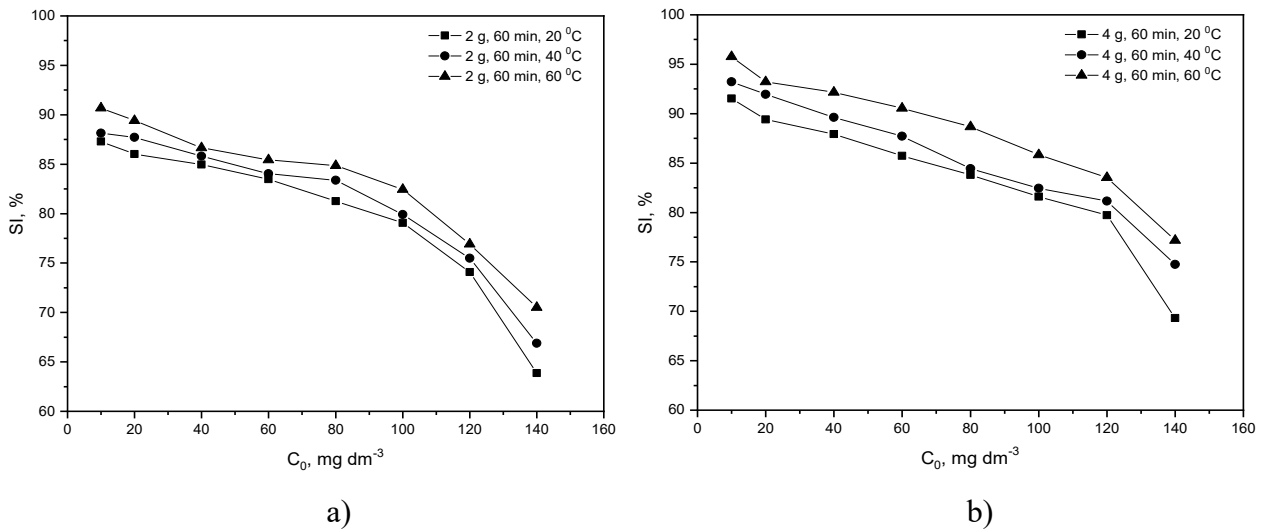
Sa slike 38, primećuje se da rast početne koncentracije crvene bazne boje redukuje iscrpljenje boje na 1 g adsorbenta, nezavisno od vremena adsorpcije, uz činjenicu da je najveći pad registrovan kod najdužih postupaka. Shodno prethodnom, temperatura rastvora za adsorpciju slabije utiče na stepen iscrpljenja bazne boje. Slična pojava je primećena kod mase adsorbenta od 2 g i 4 g (slika 39). Dakle, početna koncentracija boje ne utiče na vreme postizanja ravnoteže, ali veoma doprinosi brzini difuzije molekula boje kroz rastvor do površine adsorbenta, pošto je brzina mešanja konstantna u svim slučajevima.



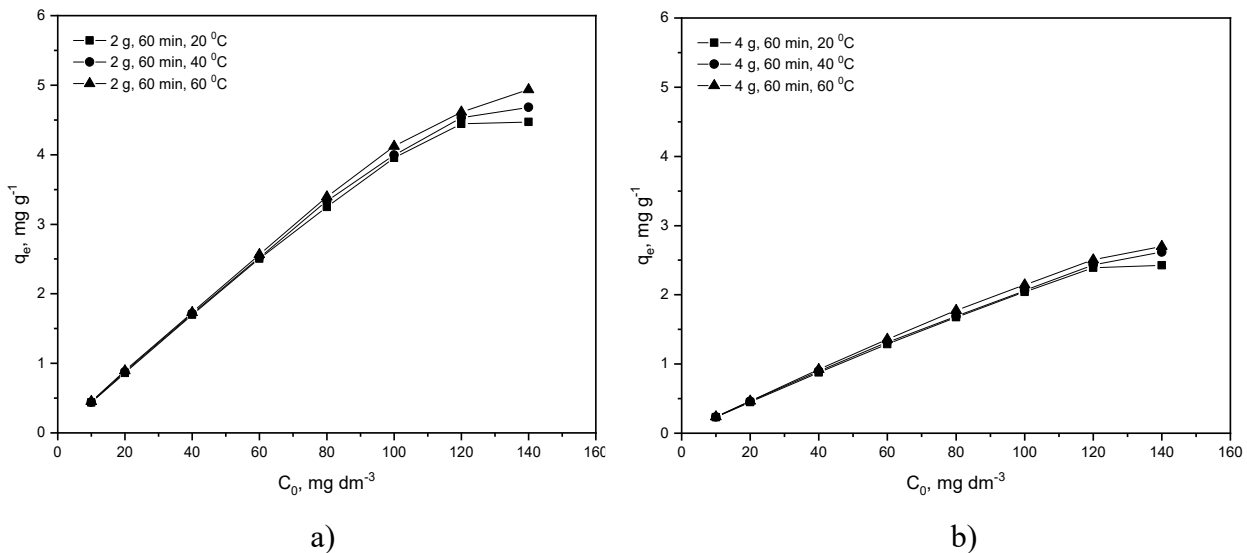
Slika 37 Promena količine adsorbovane crvene bazne boje u zavisnosti od početne koncentracije za 1 g adsorbenta; a) 20 °C; b) 60 °C;



Slika 38 Promena stepena iscrpljenja crvene bazne boje u zavisnosti od početne koncentracije za 1 g adsorbenta; a) 20 °C; b) 60 °C;



Slika 39 Promena stepena iscrpljenja crvene bazne boje u zavisnosti od početne koncentracije  
a) 2 g ZEO-Alk; b) 4 g ZEO-Alk;

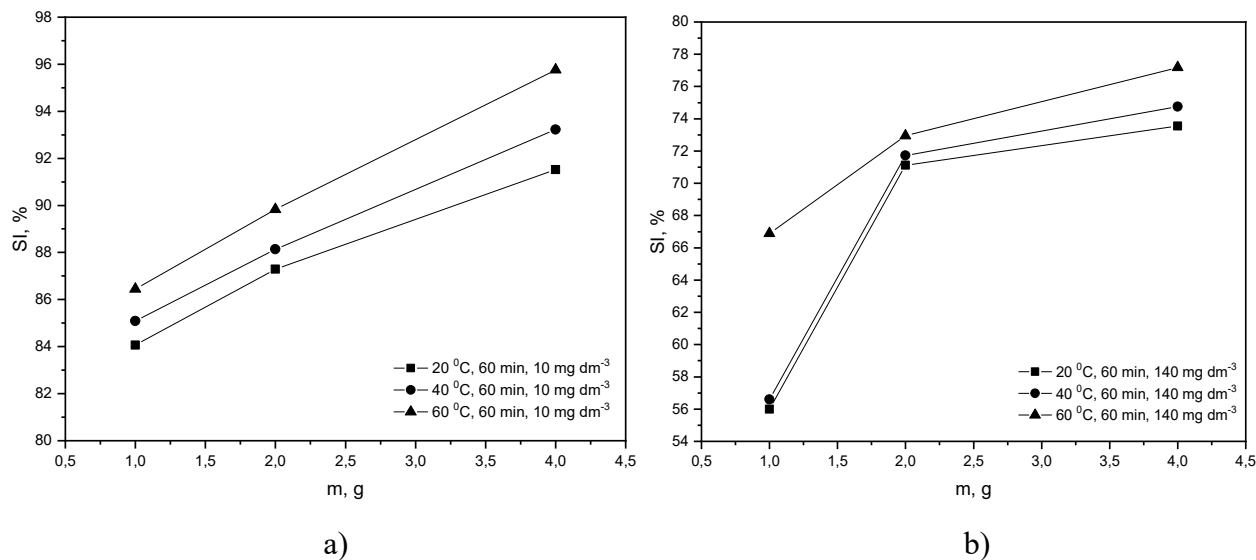


Slika 40 Promena količine adsorbovane crvene bazne boje u zavisnosti od početne koncentracije  
a) 2 g ZEO-Alk; b) 4 g ZEO-Alk;

### 12.5 Uticaj mase adsorbenta na adsorpciju bazne boje

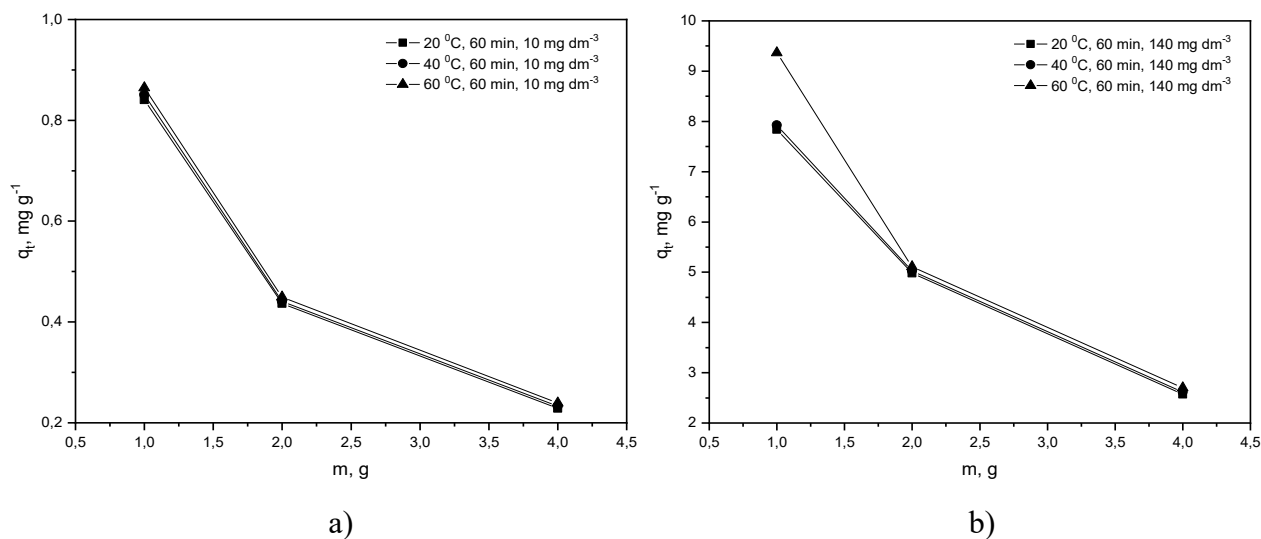
Masa adsorbenta utiče na stepen iscrpljenja i  $q_t$  tokom adsorpcije crvene bazne boje uz mešanje (slike 41 i 42). Sa porastom količine adsorbenta, povećava se i stepen iscrpljenja za minimalnu i maksimalnu početnu koncentraciju (slika 41). Na ovaj efekat utiče i povećanje temperature, pa su rezultati pokazali da adsorpcija na 60 °C ima najveći stepen iscrpljenja pri ravnotežnom vremenu adsorpcije. Pri najvećoj početnoj koncentraciji i nižim temperaturama, javlja se drugačiji tok krivih, u prvom delu krive prisutan je nagli skok, a kasnije daleko ravnomerniji rast.

Količina adsorbovane bazne boje  $q_t$  opada sa povećanjem mase adsorbenta (slika 42), nešto jače kako raste temperatura adsorpcije. Smanjenje  $q_t$  je prividno i objašnjava se recipročnom zavisnošću od mase adsorbenta u formuli za izračunavanje. Dijagrami za ostale početne koncentracije bazne boje nisu prikazani, jer su njihove krive zavisnosti veoma slične onima koje su već date.



Slika 41 Promena stepena iscrpljenja crvene bazne boje prema masi adsorbenta

a)  $C_0 = 10 \text{ mg dm}^{-3}$ ; b)  $C_0 = 140 \text{ mg dm}^{-3}$ ;



Slika 42. Promena količine adsorbovane crvene bazne boje prema masi adsorbenta

a)  $C_0 = 10 \text{ mg dm}^{-3}$ ; b)  $C_0 = 140 \text{ mg dm}^{-3}$ ;

## 12.6 Modelovanje stepena iscrpljenja boje putem višestruke linearne regresije

Primenjena je višestruka linearna regresija (*Multiple linear regression*) za analizu veza između nekoliko regresorskih (nezavisnih) varijabli i kriterijumske (zavisne) varijable i/ili predikciju (predviđanje) vrednosti zavisne varijable na osnovu jedne ili više regresorskih varijabli. Radi se o proširenju proste linearne regresije u kojoj sada postoji više nezavisnih promenljivih, a koristi se za analizu efekata više od jedne nezavisne promenljive ( $x_1, x_2, x_3...$ ) na zavisnu promenljivu ( $y$ ) [123].

U konkretnom slučaju, zavisna varijabla je stepen iscrpljenja (SI) boje tokom njene adsorpcije na praškasti adsorbent. Za nezavisne varijable uzete su *početna koncentracija boje* ( $C_0$ ), *vreme* ( $t$ ) i *temperatura* ( $T$ ) i one su upotrebljene za objašnjenje varijabiliteta zavisne varijable, odnosno *stepena iscrpljenja* (SI). Drugim rečima, to su varijable na osnovu kojih se želi opisati i/ili predvideti rezultati varijable, SI.

U tabelama 12 i 13 prikazani su podaci ove vrste analize, počev od primenjenih parametara i njihovih koeficijenata, preko osnovnih statističkih podata o uspešnosti opisa zavisnosti pa do *Anova* analize, tj. analize varijansi.

Prema tabeli 12, jednačina zavisne od nezavisnih varijabli, tzv. regresijska jednačina-model, može biti predstavljena kao:

$$SI=16,46+1,22\times t+0,07\times T-0,12\times C_0 \quad (36)$$

Ova regresijska jednačina se koristiti u proveru, tj. predviđanju, vrednosti varijable, *stepena iscrpljenja*, za nova merenja kod novih adsorpcija bazne boje na adsorbent od zeolita ili sličnog praškastog prirodnog materijala.

Na primer, provera modela i konačni obračun za stepen iscrpljenja pri adsorpciji crvene bazne boje na 20 °C, početne koncentracije 10 mg·dm<sup>-3</sup>, tokom 60 min je sledeći:

$$SI_{\text{mod}}=16,46+1,22\times 60+0,07\times 20-0,12\times 10=89,86\% \quad (37)$$

ili  $SI_{\text{mod}} = 89,86\%$ ,

odnosno za eksperiment,  $SI_{\text{eks}} = 84,07\%$ .

S obzirom na relativno visoku vrednost koeficijenta determinacije ( $R^2 = 0,894$ ), konstatuje se da 89,4% varijabiliteta zavisne promenljive (*stepen iscrpljenja*) može biti objašnjeno pomoću analiziranih nezavisnih promenljivih.

Prema tabeli 12, nezavisne varijable *početna koncentracija boje* i *vreme*, značajno doprinose modelu zbog statističkog podatka ( $\text{prob} > |t| < 0,05$ , tj.  $0 < 0,05$  i  $1.1\times 10^{-13} < 0,05$ ). Kod nezavisne promenljive, *temperature*, to nije slučaj, tj.  $\text{prob} > |t|$  nije manje od 0,05, tj. 0,085 nije manje od 0,05, pa ova promenljiva slabije doprinosi modelu.

Tabela 12 Vrednosti koeficijenta regresionog modela za stepen iscrpljenja

	Vrednost	Standardna greška	t-vrednost	prob >  t
Odsečak	16,46	2,4	6,85	$1,4 \times 10^{-10}$
Vreme	1,22	0,034	36,30	0
Temperatura	0,07	0,04	1,73	0,085
Početna koncentracija boje	-0,12	0,015	-8,11	$1,1 \times 10^{-13}$

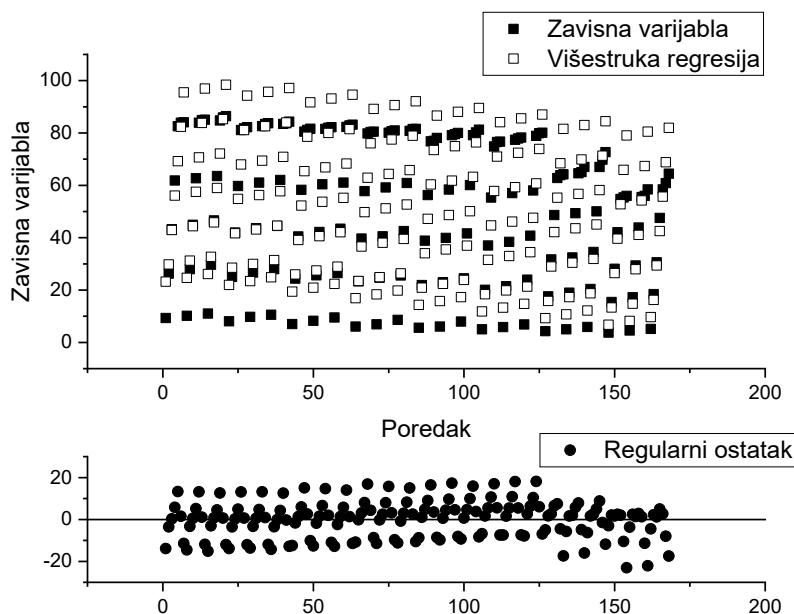
Analiza varijansi za višestruku regresiju (tabela 13) testira značajnost regresione veze, odnosno, proverava da li su nezavisne promenljive relevantne za opisivanje ponašanja zavisne promenljive. Ova tabela ističe statistički značajnu  $F$ -vrednost ( $\text{prob} > F = 0 < 0,05$ ), pa je upotreba ovog modela opravdana, tj. svi regresori, početna koncentracija boje, vreme i temperatura uzrokuju najmanje 95% varijanse varijable (stepen iscrpljenja), što znači da postoji statistički značajna povezanost ključne varijable i njenih regresorskih varijabli. Drugim rečima, korišćeni regresioni model je praktično upotrebljiv, jer se za odabrana svojstva adsorpcije boje može sa velikom pouzdanošću predvideti SI.

Tabela 13 Anova analiza regresionog modela za stepen iscrpljenja

Suma kvadrata	Srednji kvadrat	F-vrednost	prob > F
109983	36660,95	462,15	0
13009,6	79,33	-	-
122992	-	-	-

Dijagrami pomoću kojih se proverava normalnost i linearnost raspodele, kao i postojanje netipičnih tačaka, predstavljeni su na slici 43. Na gornjem dijagramu ove slike može se videti da su tačke zavisne promenljive i one koje potiču iz modela raspoređene uz visoko preklapanje, čime se zaključuje da je zadovoljen kriterijum prihvatljivosti i značajnosti regresionog modela za SI.

Na donjem dijagramu slike 43, uočava se da nema netipičnih tačaka, jer nema slučajeva većeg variranja reziduala, odnosno, odstupanja su prilično ravnomerno raspoređena i većina rezultata je nagomilana oko prave linije, odnosno oko tačke 0. Obrazac horizontalnog pojasa sugeriše da je varijansa reziduala konstantna.



Slika 43 Dijagram validnosti modela za stepen iscrpljenja i regularnost ostataka

### 12.7 Modelovanje količine adsorbovane boje putem višestruke linearne regresije

Izvršena je analiza rezultata primenom modela višestruke linearne regresije (*Multiple linear regression*). U izabranom slučaju, zavisna varijabla je količina adsorbovane boje na modifikovani zeolit (ZEO-Alk), dok su za nezavisne varijable uzete *početna koncentracija boje* ( $C_0$ ), *vreme* ( $t$ ) i *temperatura* ( $T$ ), koje su upotrebljene za objašnjenje varijabiliteta zavisne varijable,  $q_t$ . Relativna uspešnost modela je potvrđena prema statističkom parametru pouzdanosti,  $R^2 = 0,808$ .

U tabelama 14 i 15 prikazani su podaci ove vrste analize, počev od primenjenih parametara i njihovih koeficijenata, preko osnovnih statističkih podata o uspešnosti opisa zavisnosti pa do *Anova* analize.

Prema podacima, nezavisni parametri, *vreme* i *početna koncentracija boje*, značajno doprinosi modelu (u oba slučaja,  $\text{prob} > |t| = 0 < 0,05$ ).

Varijabla *temperatura* ima vrednost za  $\text{prob} > |t| = 0,29 > 0,05$ , pa najmanje doprinosi modelu s obzirom da premašuje standardni nivo značajnosti ( $p = 0,05$ ).

Prema tabeli 14, jednačina regresijska jednačina-model, može biti predstavljena kao:

$$q_t = -2,41 + 0,09 \times t + 0,006 \times T + 0,04 \times C_0 \quad (38)$$

Izgled modela i provera za adsorpciju boje na  $60^\circ\text{C}$ , početne koncentracije  $140\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  tokom 60 min je sledeći:

$$q_{t,\text{mod}} = -2,41 + 0,09 \times 60 + 0,006 \times 60 + 0,04 \times 140 = 8,95\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \quad (39)$$

ili  $q_{t,\text{mod}} = 8,95\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,

odnosno za eksperiment,  $q_{t,\text{eks}} = 9,03\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Tabela 14 Vrednosti koeficijenta regresionog modela za količinu adsorbovane boje

	Vrednost	Standardna greška	t-vrednost	prob >  t
Odsečak	-2,41	0,32	-7,47	$4,4 \times 10^{-12}$
Vreme	0,09	0,0049	18,28	0
Temperatura	0,006	0,006	1,05	0,29
Početna koncentracija boje	0,04	0,002	18,83	0

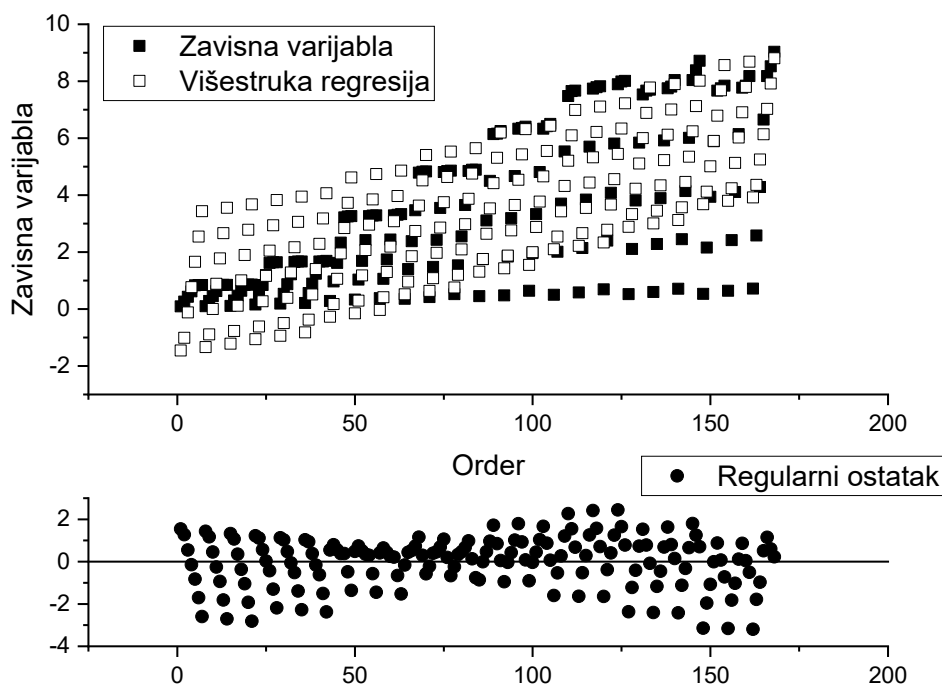
Analiza varijansi za višestruku regresiju (tabela 15) testira značajnost regresione veze. Prema brojnim vrednostima za parametar  $F$ -vrednost ( $\text{prob} > F = 0 < 0,05$ ), upotreba ovog modela je opravdana, tj. regresori početna koncentracija boje, vreme i temperatura, uzrokuju najmanje 95% varijanse varijable  $q_t$ .

Tabela 15 Anova analiza regresionog modela za količinu adsorbovane boje

Suma kvadrata	Srednji kvadrat	F-vrednost	prob > F
986,60	328,86	230,04	0
234,46	1,43	-	-
1221,05	-	-	-

Dijagrami pomoću kojih se proverava normalnost i linearnost raspodele, kao i postojanje netipičnih tačaka, predstavljeni su na slici 44. Na gornjem dijagramu mogu se videti da se tačke zavisne promenljive i one koje potiču iz modela, raspoređene uz visoko preklapanje, čime je zadovoljen kriterijum prihvatljivosti i značajnosti regresionog modela.

Na donjem dijagramu slike 44, uočava se da nema netipičnih tačaka, jer nema slučajeva većeg variranja reziduala, odnosno, odstupanja su prilično ravnomerno raspoređena i većina rezultata je nagomilana oko prave linije, odnosno oko tačke 0. Prema izgledu horizontalnog pojasa, varijansa reziduala je konstantna.



Slika 44 Dijagram validnosti modela za količinu adsorbovane boje i regularnost ostataka

## 12.8 Adsorpcija bazne boje iz originalnih obojenih otpadnih voda

Pored modelnih, adsorpcija je izvedena i sa originalnim (realnim) obojenim vodama posle bojenja akrila u laboratorijskim uslovima. Ove vode, pored kiselog vodenog rastvora crvene bazne boje, imaju i dodatke: so ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) i egalizator (TC-Retard KMLB).

Poređenjem rezultata stepena iscrpljenja crvene bazne boje iz modelne vode i originalne obojene vode, na modifikovanom zeolitu, došlo se do sledećih rezultata i zaključaka:

- Pri identičnim uslovima (ZEO-Alk 1 g, temperatura 20 °C, vreme 60 min, 130 min<sup>-1</sup>, pH 4,5), crvena bazna boja iz modelne vode se iscrpi preko 80%, dok je kod originalne otpadne vode SI između 50% i 60%.
- Prisustvo elektrolita i egalizatora ometa isprpljenje boje na modifikovanom zeolitu. Podešavanjem pH (6,5) kod originalnih obojenih voda, dolazi do blagog rasta SI, maksimalno između 65% i 70%. Zbog slabijih rezultata za realnu obojenu vodu, oni nisu detaljnije prikazani u daljem tekstu.
- Slabija adsorpcija crvene bazne boje na modifikovanom zeolitu iz originalne otpadne vode, može se objasniti na više načina: reakcija između tenzida i katjonske boje je specifična zbog međusobnih interakcija između naelektrisanih jona oba jedinjenja; ključni aspekti uključuju elektrostatiku, solubilizaciju i potencijalno formiranje kompleksa ili taloga; katjonska boja može biti solubilizovana unutar micela (hidrofobni deo boje može se smeštati unutar hidrofobne jezgre micela) što ometa adsorpciju na adsorbentu.

- Dekolorizacija adsorpcijom na modifikovanom zeolitu, kod realnih obojenih voda, mogla bi biti bolja kada bi se radilo, na primer, tzv. selektivnim pristupom. Prvo ide uklanjanje soli iz otpadne vode, poznato i kao desalinizacija, različitim postupcima (npr. filtracija, membranska tehnika, isparavanje, jonska izmena, napredni oksidacioni procesi (AOP) ili biološki procesi). Zatim sledi prečišćavanje tenzida (egalizator) iz otpadne vode, kada bi se uključile: fizičke, hemijske ili biološke metode, a često i u kombinaciji. Na kraju, kada je obojena voda oslobođena soli i tenzida, sledi adsorpcija organske boje na pogodnom adsorbentu.

### **13. Desorpcija bazne boje iz adsorbenta**

Proces desorpcije se obično izvodi zbog regeneracije adsorbenta. Pored dobre adsorpcije, neophodna je i zadovoljavajuća regeneracija adsorbenta kako bi se ceo proces ponovio i učinio ekonomičnijim.

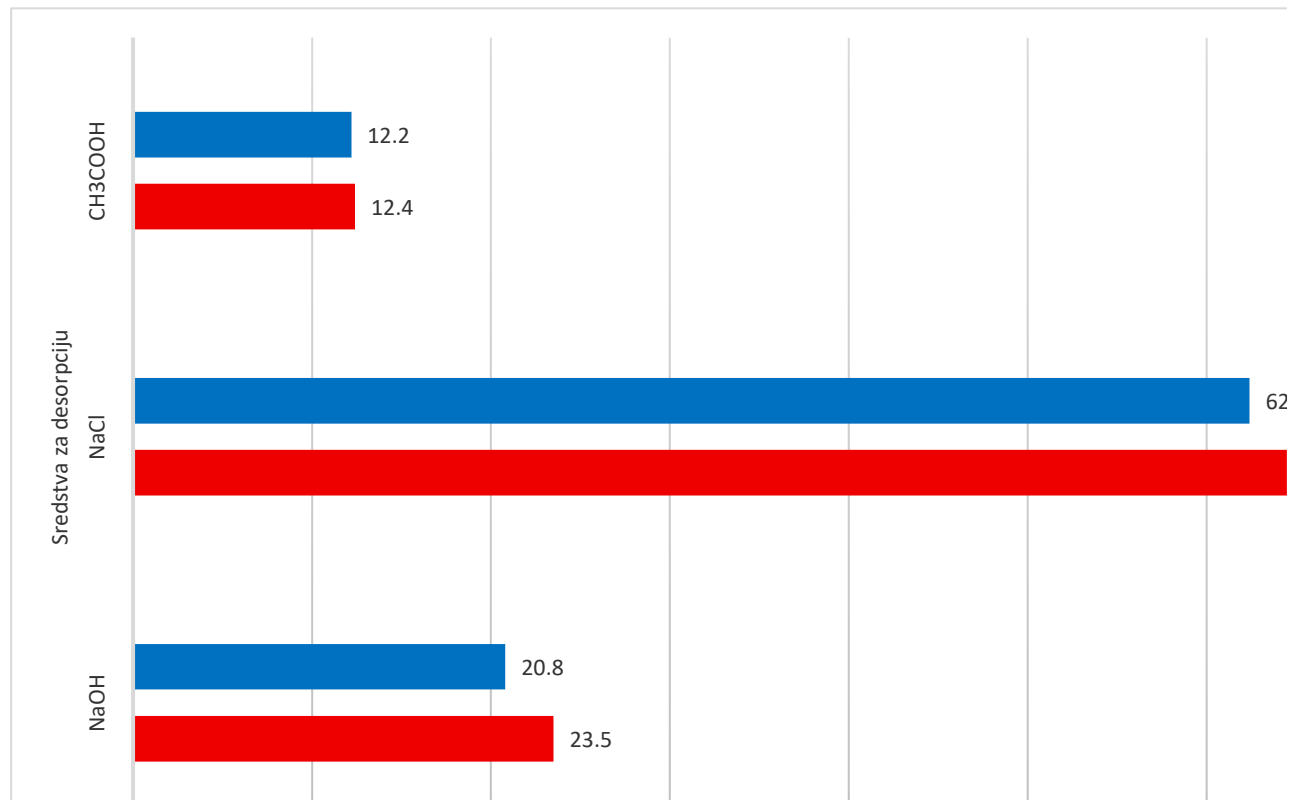
Na slici 45, dati su rezultati desorpcije baznih boja iz adsorbenta na bazi nativnog zeolita (ZEO-Alk) pomoću različitih neorganskih hemikalija. Najveći procenat desorpcije registrovan je korišćenjem  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  natrijum hlorida, tj. 62,4% za BB41 i 65,8% za BR46 boju. Rastvor kuhinjske soli je najbolji reagens za regeneraciju korišćenog adsorbenta. Ostale hemikalije, natrijum hidroksid i sirćetna kiselina, dovode do slabijih rezultata desorpcije bazne boje.

Desorpcija organske boje iz adsorbenta na bazi nativnog zeolita zavisi od jačina hemijske ili fizičke veze, npr. jonske ili kovalentne veze ili slabije sile, kao što su Van der Waalove i vodonične sile i dipol-dipol interakcije [109].

Na osnovu rezultata desorpcije, primetno je da dominiraju fizičke veze između molekula boja i površine adsorbenta na bazi nativnog zeolita, mada ima i izvesnih hemijskih kontakata, koji zadržavaju molekule boje u unutrašnjost adsorbenta. Pored toga, u prisustvu elektrolita-soli, elektrostatička interakcija između molekula boje i adsorbenta popušta, izazivajući umerenu do visoku desorpciju, što nije slučaj kod korišćenja alkalije ili kiseline. Prema rezultatima, desorpcija se povećava kako raste vreme obrade pri konstantnoj brzini mešanja (ukupno 120 min). Veća vrednost desorpcije za plavu boju se objašnjava činjenicom, da se ova boja u većoj količini adsorbuje za adsorbent, pa shodno s tim, očekuje se da se više i desorbuje iz adsorbenta.

Prema rezultatima desorpcije, praškasti adsorbent, na bazi nativnog zeolita sa adsorbovanim molekulima bazne boje, dobro desorbuje i može se ponovo upotrebiti. Kada se za desorpciju upotrebe isti uslovi eksperimenta, ali umesto mešanja koristi ultrazvuk, onda se dobijaju bolji rezultati desorpcije za 15%-20% (u najboljem slučaju oko 75%), za sve upotrebljene hemikalije za desorpciju.

Utvrđeno je da se adsorbent može ponovo upotrebiti tokom 3 ciklusa ponovne adsorpcije, posle regeneracije sa  $0,1 \text{ mol-dm}^{-3}$  NaCl, pokazujući praktičnost i opravdanost upotrebe (efikasnost  $>50\%$ ).



Slika 45 Desorpcija baznih boja iz adsorbenta na bazi nativnog zeolita

#### 14. Modeli ravnotežne adsorpcije boje iz vodenog rastvora

Najvećim delom, adsorpcija je zasnovana na aktivnim pozicijama kontakta i prirodi sadejstva između adsorbenta i adsorbata.

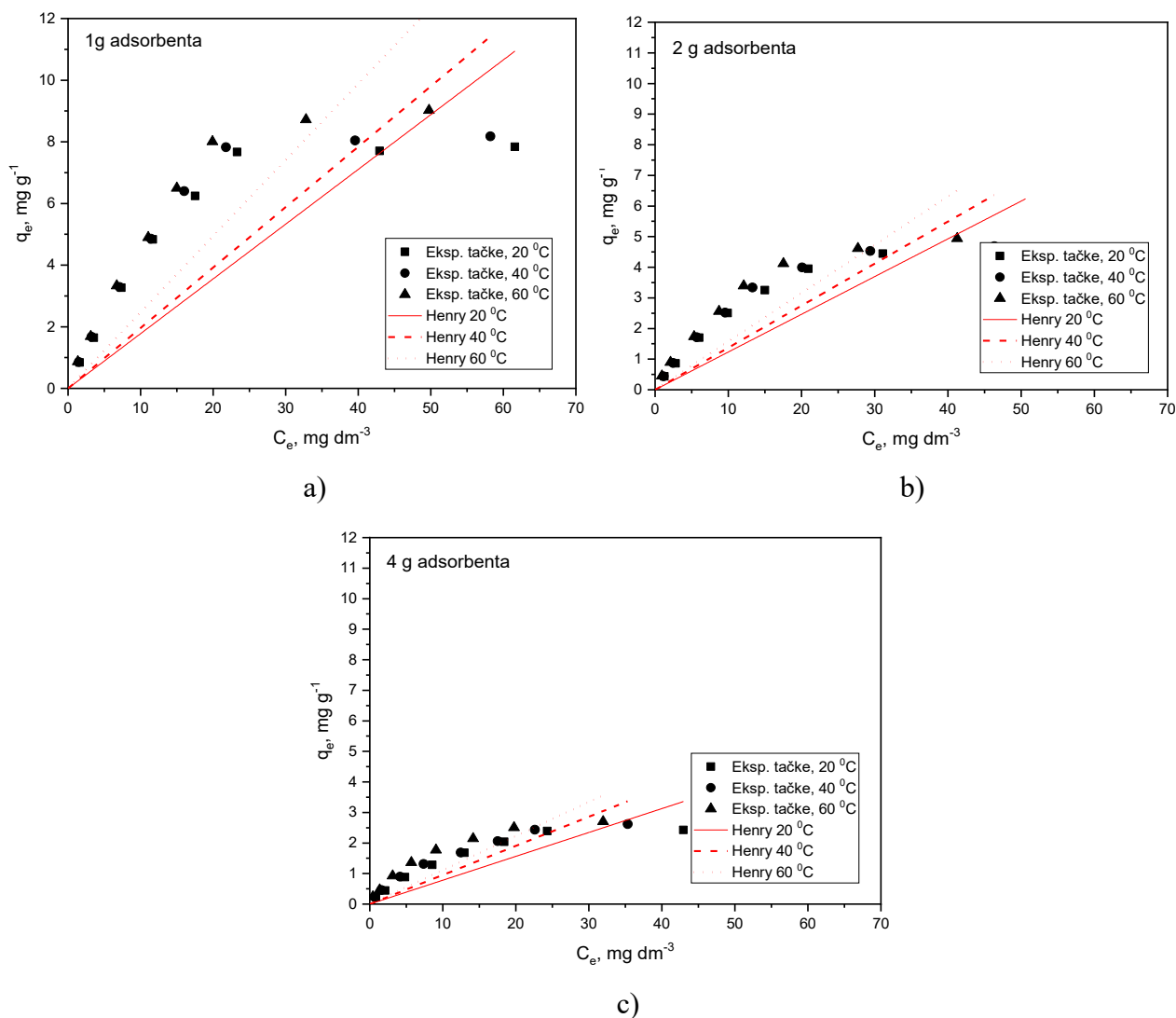
U istraživanju su odabrani sledeći izotermni modeli ravnotežne adsorpcije: jednoparametarski (Henryjev), dvoparametarski (Langmuirov, Freundlichov, Fowler-Guggenheimov), troparametarski (Tothov, Hillov), četvoroparametarski (Marczewski-Jaroniecov) i petoparametarski (Fritz-Schlunderov V).

Prikazani rezultati u nastavku odnose se na adsorpciju crvene bazne boje, na adsorbentu sa oznakom ZEO-Alk.

## 14.1 Linearni izotermni model

Henryjev model je jednostavan, ima samo jedan nepoznati parametar i može se uspešno primeniti za mnoge slučajeve adsorpcije. Prema izgledu dijagrama (slika 46), za slučaj adsorpcije crvene bazne boje na 1 g, 2 g i 4 g adsorbenta (20 °C-60 °C), primetno je da ovaj model ne daje zadovoljavajući rezultat, fitovane krive ne prolaze kroz ili vrlo blizu eksperimentalnih tačaka, pa se ne bi mogao upotrebiti u konkretnom slučaju adsorpcije bazne boje na adsorbentu na bazi nativnog zeolita.

Ovu tvrdnju potkrepljuju brojni podaci prikazani u tabeli 16, konstanta vezivanja boje za površinu adsorbenta, kao i podaci za parametar koeficijent determinacije  $R^2$ , prema kome se definiše ispravnost modela (uglavnom ispod 0,9).



Slika 46 Dijagrami linearnog Henryjevog modela za adsorpciju crvene bazne boje na ZEO-Alk

a) 1 g Zeo-Alk; b) 2 g Zeo-Alk; c) 4 g Zeo-Alk;

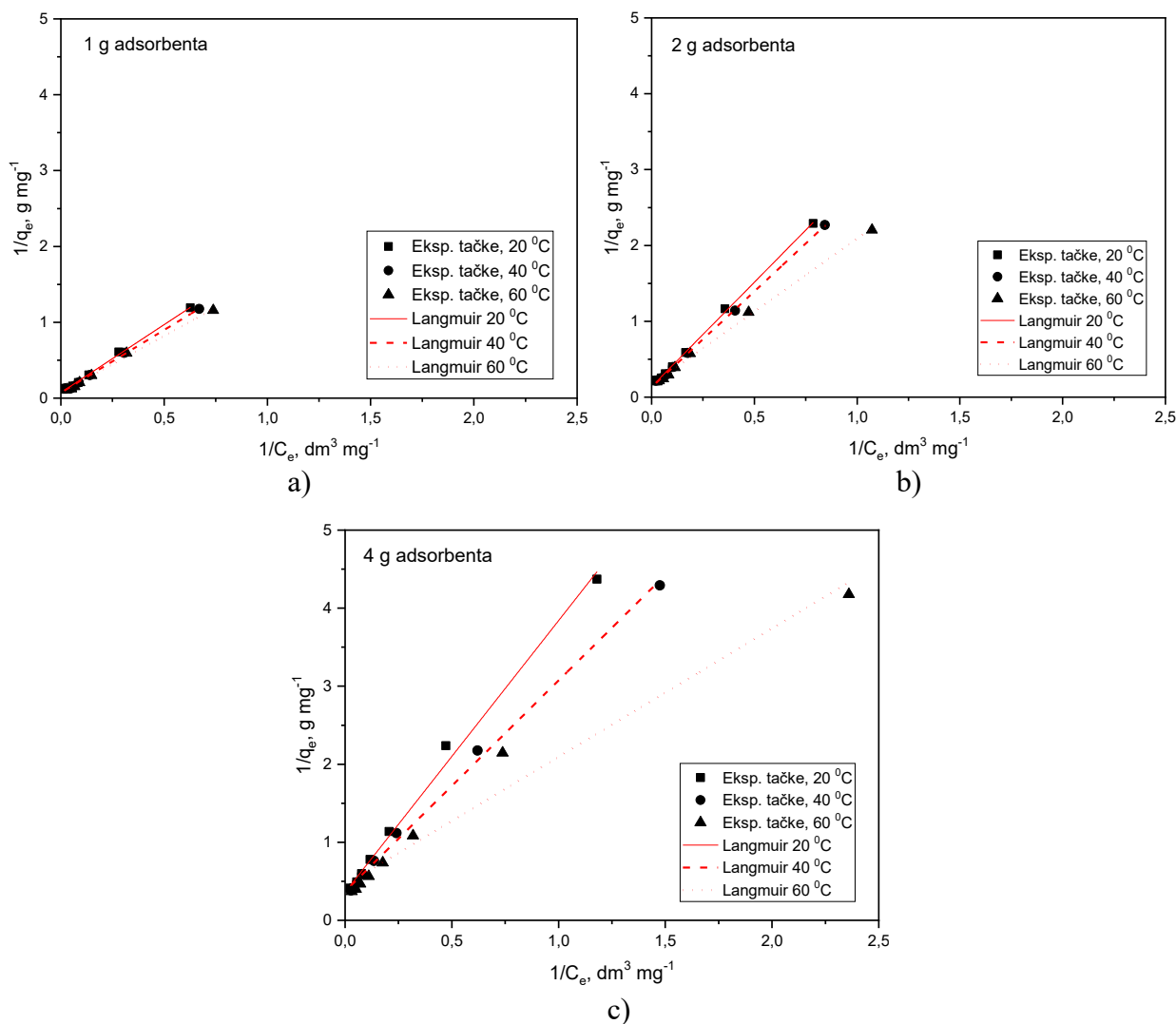
Tabela 16 Kvantitativni rezultati izotermne jednačine po Henryju

Temperatura (°C)	Količina adsorbenta (g)					
	1		2		4	
	$K_H$ (dm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_H$ (dm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_H$ (dm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	0,18	0,826	0,12	0,865	0,08	0,875
40	0,20	0,832	0,14	0,880	0,09	0,921
60	0,25	0,878	0,16	0,892	0,11	0,888

Dijagrami, koji su prilazani na slici 47, predstavljaju grafički izraz Langmuirove adsorpcione izoterme za adsorpciju crvene bazne boje na različitim količinama ZEO-Alk i svim primenjenim temperaturama. Iz ovih dijagrama, odnosno nagiba i odsečka funkcionalnih pravih linija, izračunate su vrednosti parametara iz Langmuirovog modela.

Prema izgledu dijagrama, vidljiva je visoka funkcionalnost promenljivih, što navodi da se Langmuirov model može ozbiljno uzeti u razmatranje za konkretan slučaj adsorpcije bazne boje BR46 na novi adsorbent od modifikovanog zeolita. Fitovane linije prolaze kroz eksperimentalne tačke, ili vrlo blizu njih.

Crvena bazna boja u početku difunduje iz rastvora na spoljašnju površinu adsorbenta. Kada se dostigne kritičan broj zasićenja, molekuli boje ulaze u unutrašnjost čestica adsorbenta gde uspostavljaju nove kontakte. Dostizanje ravnotežnog stanja adsorpcije boje u potpunosti se pokorava Langmuirovom modelu, kod svih količina adsorbenta i na svim temperaturama.



Slika 47 Dijagrami linearnog Langmuirovog modela za adsorpciju crvene bazne boje na ZEO-Alk

a) 1 g Zeo-Alk; b) 2 g Zeo-Alk; c) 4 g Zeo-Alk;

Vrednosti  $q_m$  i  $b$  iz Langmuirovog modela za adsorpciju bazne boje na novi adsorbent, kao i vrednosti koeficijenta determinacije  $R^2$ , dati su u tabeli 17. Ove vrednosti izoterme posebno zavise od količine adsorbenta, a nešto slabije od temperature. U konkretnom slučaju vrednost,  $q_m$  je slabo rasla sa povećanjem temperature (20 °C, 40 °C i 60 °C), ali je zato jako opadala sa količinom adsorbenta (1 g, 2 g i 4 g).

Konstanta  $b$ , uglavnom slabije raste kako sa povećava temperatura ili masa adsorbenta, što se može objasniti postojanjem nepravilne distribucije energije zbog različitih površinskih grupa sa različitim nivoima energija aktivacije za raspon reakcije adsorpcije. Razlog može biti u činjenici da parametar  $b$ -energija (brzina) adsorpcije, može biti u korelaciji sa variranjem površine i poroznosti sorbenta. Ovaj parametar definiše afinitet adsorbenta za vezivanjem boje, uopšteno, više brojne vrednosti za parametar  $b$  znače jače vezivanje boje za adsorbent.

Koeficijent determinacije je relativna mera efikasnosti fitovane linije ili mera korisnosti modela. Model je reprezentativniji što je  $R^2$  bliži jedinici. Prema visokim brojnim vrednostima koeficijenta determinacije, iz tabele 17 (između 0,974 i 0,999), može se potvrditi apsolutna prihvatljivost modela monoslojne adsorpcije za opis adsorpcione ravnoteže crvene bazne boje na modifikovanom zeolitu.

Tabela 17 Kvantitativni rezultati iz izotermne Langmuirove jednačine

Temp, (°C)	Količina adsorbenta (g)								
	1			2			4		
	$q_m$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$b$ (dm <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_m$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$b$ (dm <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_m$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$b$ (dm <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
20	13,67	0,041	0,997	7,22	0,050	0,999	2,78	0,10	0,994
40	14,04	0,043	0,998	7,60	0,052	0,999	2,70	0,14	0,997
60	14,01	0,048	0,996	6,15	0,084	0,998	2,22	0,27	0,974

Vrednost Langmuirovog parametra  $R_L$  (tabela 18) pojašnjava koliko je povoljna ova izoterma. Kako  $R_L$  leži između 0 i 1 u svim slučajevima adsorpcije, to znači da je adsorpcija pogodna za sve korišćene količine adsorbenta. Sa porastom temperature adsorpcije ili količine adsorbenta, ova konstanta slabo i kontinuirano opada, približavajući se nuli, tj. slučaju kada je izoterma ireverzibilna.

Tabela 18 Rezultati za ravnotežni Langmuirov parametar  $R_L$ 

Temperatura (°C)	$R_L$		
	Količina adsorbenta (g)		
	1	2	4
20	0,149	0,124	0,064
40	0,142	0,120	0,049
60	0,130	0,078	0,025

Freundlichova izoterma izvedena je uz pretpostavku heterogenosti površine sa neravnomernom distribucijom toplote adsorpcije po površini. Dijagrami sa slike 48 predstavljaju linearni prikaz Freundlichove izoterme za adsorpciju crvene bazne boje na adsorbent. Sa ovih dijagrama, primetna je relativno visoka funkcionalnost promenljivih, slično kao kod Langmuirovog modela.

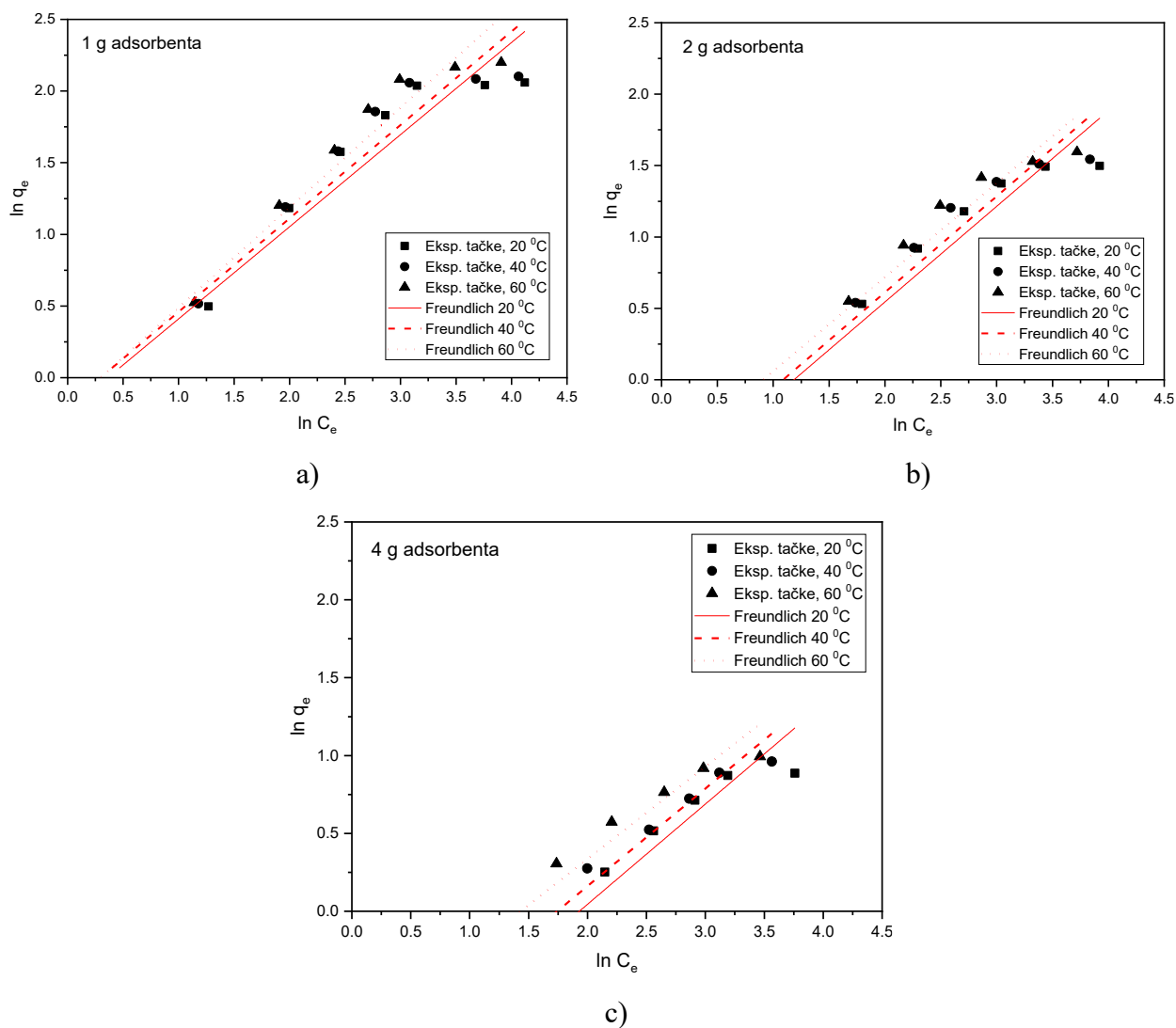
Na osnovu ovih grafičkih prikaza određene su Freundlichove konstante, a preko koeficijenta determinacije, vrednovana podobnost ovog modela za opisivanje procesa adsorpcije tekstilne bazne boje na adsorbentu na bazi nativnog zeolita.

U tabeli 19 su prikazane brojne vrednosti konstanti,  $K_F$  i  $n$ , Freundlichovog modela. Prva konstanta se koristi kao relativna mera kapaciteta adsorpcije, tako što veća vrednost  $K_F$  ukazuje na veći kapacitet adsorpcije. Druga konstanta  $n$ , empirijski je parametar, koji se menja sa nivoom heterogenosti, ukazujući na stepen nelinearnosti između kapaciteta primanja boje i koncentracije neadsorbovane boje i odnosi se na raspodelu vezanih jona na površini adsorbenta.

S obzirom da je  $1/n < 1$ , potvrđuje se da je adsorbat povoljno adsorbovan na adsorbent, adsorpcioni kapacitet raste, javljaju se nove pozicije za adsorpciju, što je veća vrednost  $n$ , jači je intenzitet adsorpcije.

Prema tabeli 19, koeficijenti determinacije Freundlichove izoterme ( $R^2 = 0,918-0,986$ ) su slabiji od vrednosti koje ima Langmuirov izraz, pa se ipak prednost daje Langmuirovom modelu, zbog generalno većih vrednosti  $R^2$ .

Kako Freundlichov model predviđa adsorpciju na heterogenoj površini, a ima slabiji  $R^2$  od Langmuirovog modela, to znači da se adsorpciona energija ne razlikuje u značajnoj meri na različitim mestima adsorpcije.



Slika 48 Dijagrami linearnog Freundlichovog modela za adsorpciju crvene bazne boje na modifikovanom zeolitu; a) 1 g Zeo-Alk; b) 2 g Zeo-Alk; c) 4 g Zeo-Alk;

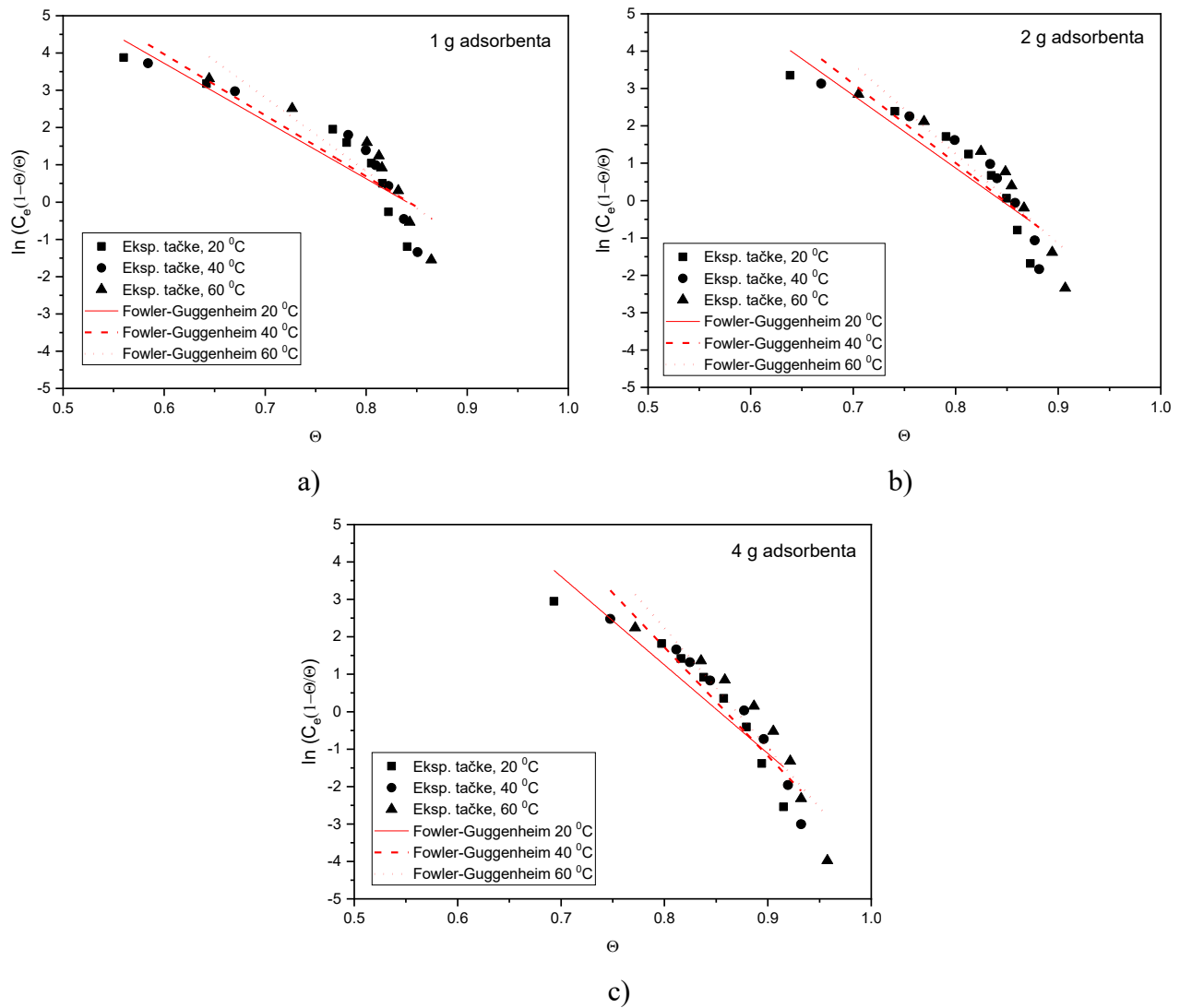
Tabela 19 Kvantitativni rezultati parametara za Freundlichovu izotermu

Temp, (°C)	Količina adsorbenta (g)								
	1			2			4		
	$K_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) $\cdot$ ( $\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ ) <sup>(1/n)</sup>	$n$	$R^2$	$K_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) $\cdot$ ( $\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ ) <sup>(1/n)</sup>	$n$	$R^2$	$K_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) $\cdot$ ( $\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ ) <sup>(1/n)</sup>	$n$	$R^2$
20	0,79	1,55	0,918	0,45	1,49	0,952	0,29	1,55	0,971
40	0,82	1,53	0,927	0,48	1,48	0,958	0,33	1,60	0,986
60	0,81	1,43	0,955	0,55	1,52	0,970	0,43	1,69	0,981

Fowler–Guggenheimov izotermni model (slika 49), razmatra bočne interakcije adsorbovanih molekula, u konkretnom slučaju molekula bazne boje. Toplota adsorpcije varira linearno sa adsorpcijom molekula. Ako je interakcija između adsorbovanih molekula privlačna ( $W$  je pozitivan), toplota adsorpcije se povećava sa nagomilavanjem, kada raste i interakcija između adsorbovanih molekula. Ovo znači da izmerena toplota adsorpcije ima uzlazni trend u odnosu na količinu nagomilanih molekula, odnosno pozitivnu bočnu interakciju između adsorbovanih molekula. Nasuprot tome, ako je interakcija između adsorbovanih molekula odbojna ( $W$  je negativan, slučaj u ovom istraživanju,  $W = -24,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - -46,88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (tabela 20)), toplota adsorpcije opada sa količinom nagomilanih molekula. Dakle, u konkretnom slučaju adsorpcije bazne boje na modifikovanom zeolitu, lateralna interakcija je odbojna između adsorbovanih molekula boje.

Negativne vrednosti energije interakcije (tabela 20) ukazuju na postojanje odbijanja između adsorbovanih molekula, što znači da nema nagomilavanja, postoji monosloj molekula boje na površini čestica modifikovanog zeolita, koji su dovoljno udaljeni jedni od drugih, što podržava i Langmuirov model. Sa druge strane, ove odbojne interakcije otežavaju adsorpciju i smanjuju adsorpcionu količinu na površini adsorbenta.

Naravno, kako je  $R^2$  uglavnom manji od 0,9, to se ovi zaključci uzimaju sa rezervom s obzirom da je statistički pokazatelj validnosti modela nešto slabiji.



Slika 49 Dijagrami linearnog Fowler-Guggenheimovog modela za adsorpciju crvene bazne boje na modifikovanom zeolitu; a) 1 g Zeo-Alk; b) 2 g Zeo-Alk; c) 4 g Zeo-Alk;

Tabela 20 Kvantitativni rezultati parametara iz izotermne jednačine  
po modelu Fowler-Guggenheim

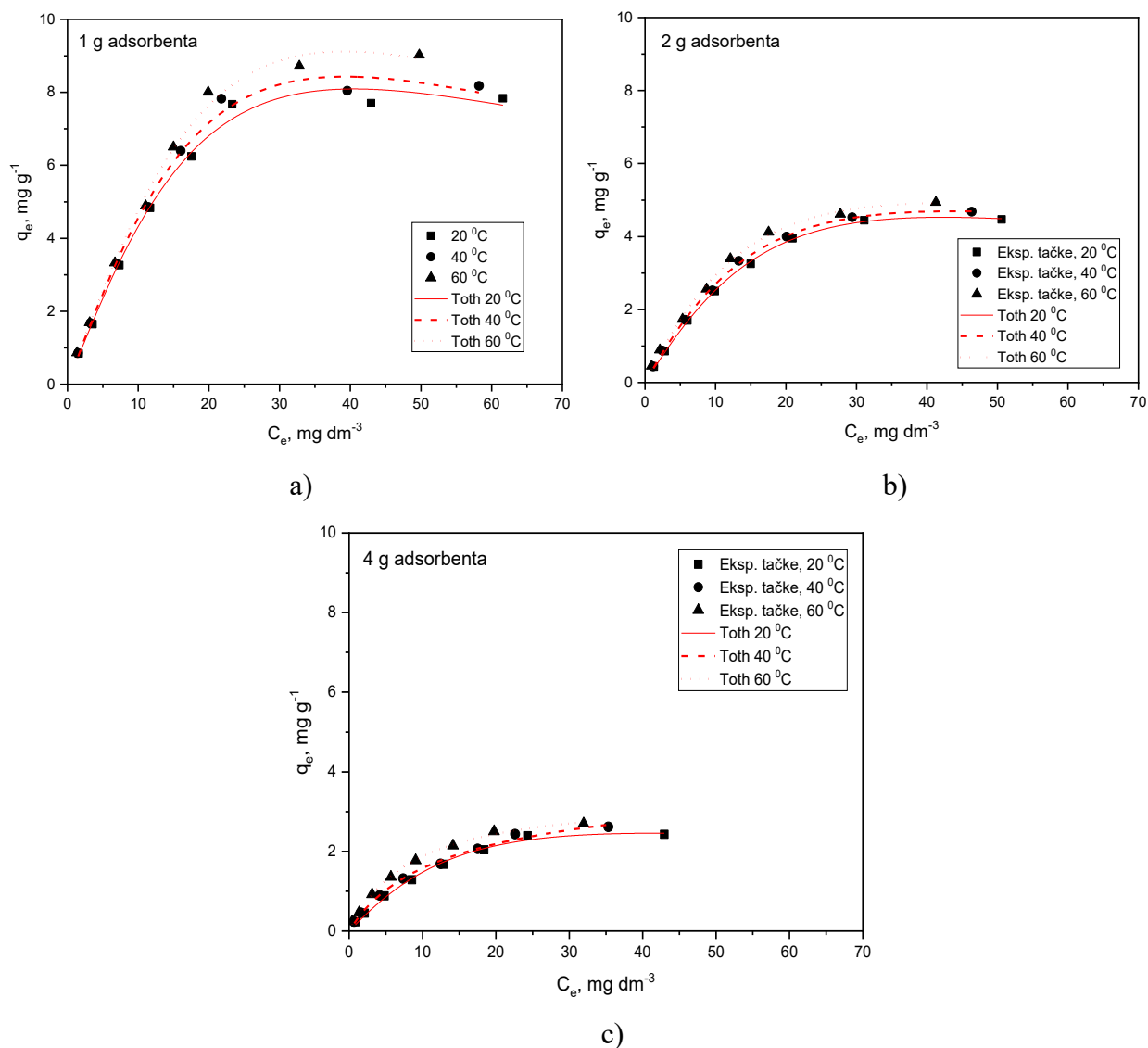
Temp. (°C)	Količina adsorbenta (g)								
	1			2			4		
	$K_{FG}$ (dm <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> )	$W$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_{FG}$ (dm <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> )	$W$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_{FG}$ (dm <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> )	$W$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	2,2×10 <sup>-6</sup>	-24,02	0,834	6,9×10 <sup>-8</sup>	-30,25	0,836	1,7×10 <sup>-9</sup>	-36,67	0,859
40	1,0×10 <sup>-6</sup>	-24,75	0,829	1,5×10 <sup>-8</sup>	-32,07	0,845	1,4×10 <sup>-11</sup>	-43,80	0,912
60	5,8×10 <sup>-8</sup>	-29,04	0,821	1,2×10 <sup>-9</sup>	-35,25	0,866	8,5×10 <sup>-13</sup>	-46,88	0,880

#### 14.2 Nelinearni izotermni model

Troparametarski, četvorparametarski i petoparametarski modeli su predstavljani putem nelinearne regresije i analiziraju odnos između zavisne i nezavisne promenljive kontinuirano se krećući prema vrednostima koje minimiziraju unapred definisanu funkciju greške. Odabrani algoritam optimizacije definiše način da se procenjeni skup vodi ka optimizovanim vrednostima [105].

Na slici 50 su dati dijagrami koji predstavljaju poređenje nelinearnog izoternog Tothovog modela za 1 g, 2 g i 4 g adsorbenta i na svim temperaturama. Prema izgledu ovih dijagrama, primetan je sličan tok nelinearnih fitovanih krivih na različitim temperaturama i količinama adsorbenta, koje prolaze veoma blizu eksperimentalnih tačaka. Snižanjem temperature, kod iste mase, razdvajaju se izoterme krive, pokazujući manji nagib kako pada temperatura.

Inače, Tothova izoterma je empirijska jednačina razvijena da bi se poboljšalo uklapanje Langmuirove izoterme u sistemima sa neravnomernom raspodelom energije adsorpcije.



Slika 50 Dijagrami nelinearnog Tothovog modela za adsorpciju crvene bazne boje na modifikovanom zeolitu; a) 1 g Zeo-Alk; b) 2 g Zeo-Alk; c) 4 g Zeo-Alk;

Postoji visoka funkcionalnost za sve količine adsorbenta i temperature adsorpcije, prema statističkom parametru (tabela 21). Prema vrednostima za  $R^2$  (0,993-0,999), dobijeni su značajni rezultati, tj. jaka funkcionalnost, čime se potvrđuje važnost i validnost nelinearnog Tothovog modela za adsorpciju bazne boje na modifikovanom zeolitu.

Podaci za Tothov parametar  $m_T = 0,92-1,78$  ukazuju na homogenost i heterogenost adsorpcionog sistema. Što je vrednost ovog parametra dalja od jedinice, to je sistem heterogeniji. Ako je vrednost  $m_T = 1$ , Tothova izoterma se približava Langmuirskoj izotermi, dok vrednosti  $m_T > 1$  ukazuju na heterogenost adsorpcionog sistema [83]. Dobijene vrednosti (tabela 21) ukazuju na heterogenost adsorpcionog sistema za masu adsorbenta 1 g i 2 g, dok je kod 4 g adsorbenta, prisutnija homogenost.

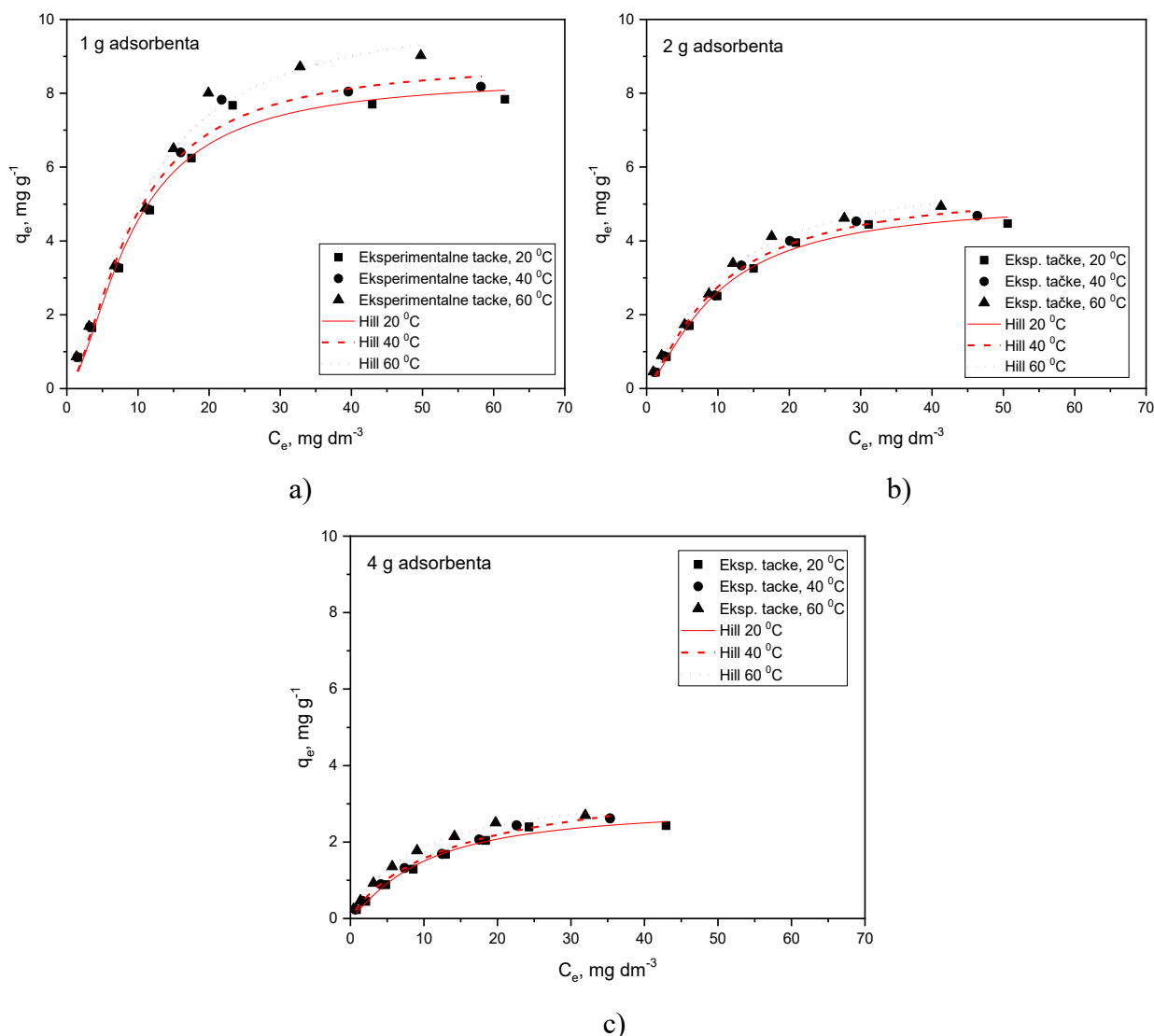
Kod modifikovanog zeolita, proces adsorpcije je uglavnom rezultat slabih interakcija između molekula adsorbenta i boje, kao što su Van der Waalsove sile, elektrostatičke sile i slične interakcije.

Tabela 21. Kvantitativni rezultati parametara Tothovog modela

Temperatura (°C)	Parametri izoterme	Količina adsorbenta (g)		
		1	2	4
20	$q_{mT}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	9,45	5,60	3,15
	$K_T$	0,031	0,035	0,041
	$m_T$	1,68	1,55	1,45
	$R^2$	0,993	0,999	0,994
40	$q_{mT}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	9,70	5,99	3,48
	$K_T$	0,031	0,038	0,097
	$m_T$	1,71	1,46	0,92
	$R^2$	0,993	0,999	0,994
60	$q_{mT}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	10,17	6,35	3,54
	$K_T$	0,029	0,042	0,10
	$m_T$	1,78	1,42	1,03
	$R^2$	0,995	0,997	0,997

Hillov model polazi od toga da je proces adsorpcije generalno kooperativni fenomen, s tim što adsorbujuća supstanca stacionirana na jednom aktivnom mestu, može uticati na nekoliko okolnih aktivnih mesta adsorbenta. Nelinearni oblik ovog modela, za sve količine adsorbenta i sve temperature, prikazan je odgovarajućim dijagramima (slika 51). Kako se može primetiti, prisutna je visoka funkcionalnost nelinearnih krivih, tako da se Hillov model može koristiti u tumačenju adsorpcije bazne boje na proizvodu na bazi nativnog zeolita.

Ovaj izotermni model najbolje fituje podatke ravnotežne adsorpcije, koji sugerišu kooperativnu interakciju putem mehanizma fiziorpcije i hemisorpcije.



Slika 51 Dijagrami nelinearnog Hillovog modela za adsorpciju crvene bazne boje na modifikovanom zeolitu; a) 1 g Zeo-Alk; b) 2 g Zeo-Alk; c) 4 g Zeo-Alk;

U tabeli 22 su prikazani podaci koji karakterišu Hillov model, tj.  $K_H$ , kao Hillovu konstantu disocijacije i  $n_H$  kao Hillov koeficijent za interakciju, odnosno meru molekularne kooperativnosti. Statistički parametar  $R^2$  (0,983-0,997) definiše značajnu podobnost nelinearnog modela da opiše adsorpciju bazne boje na modifikovanom zeolitu. Za količinu adsorbenta od 1 g i 2 g,  $n_H$  je veći od 1, što omogućava pozitivno kompleksiranje bazne boje i adsorbenta.

Za 4 g adsorbenta,  $n_H \leq 1$ , pa je prisutno negativno kompleksiranje, odnosno, kako je  $n_H$  blizu 1, implicira se nekooperativno ili hiperboličko vezivanje boje za adsorbent, tj. vezivanje jednog molekula smanjuje verovatnoću vezivanja drugih molekula. Model je fleksibilan i može se koristiti za opisivanje adsorpcije na površinama sa više vezivnih mesta.

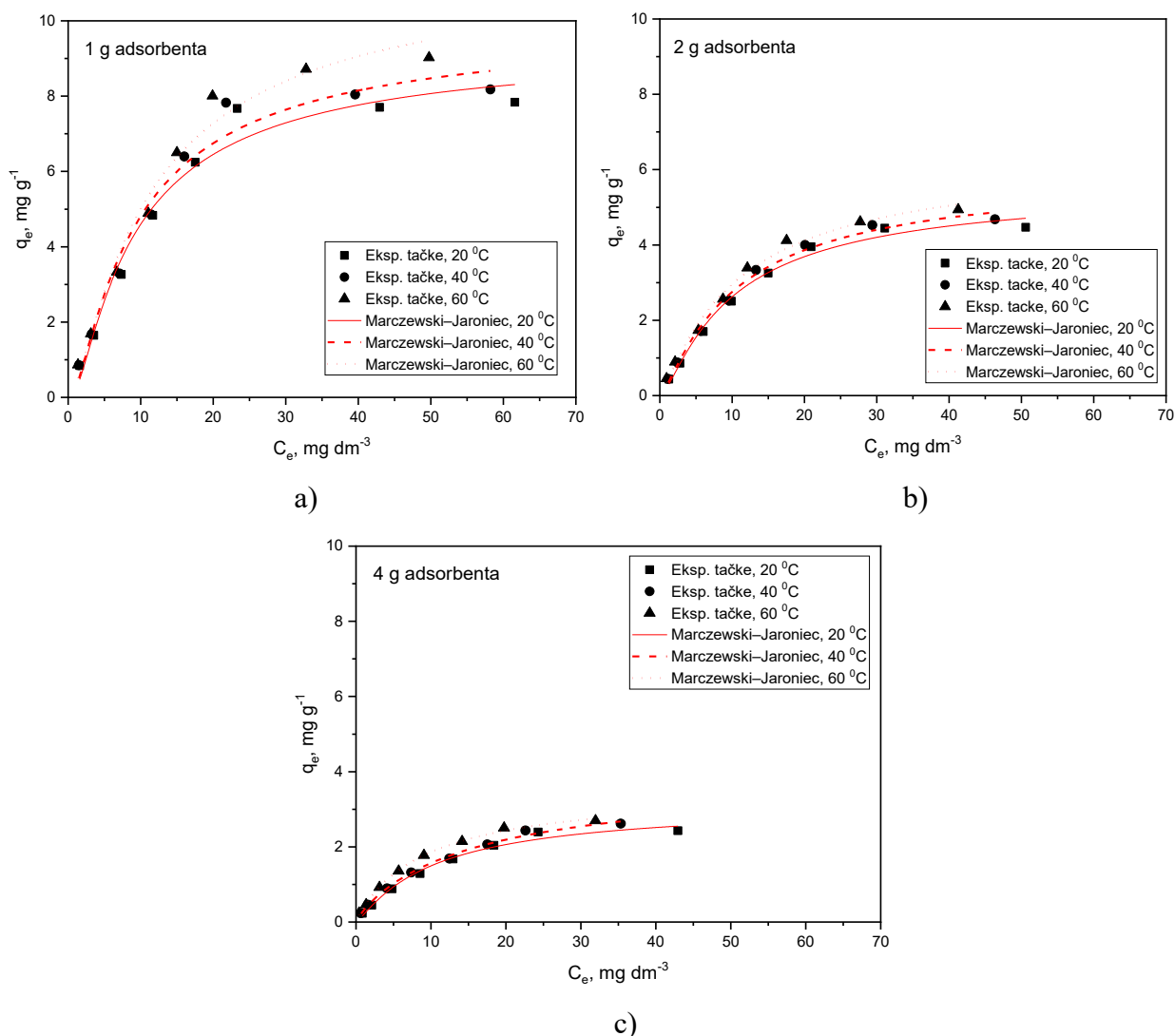
Tabela 22 Kvantitativni rezultati za parametre Hillovog modela

Temperatura (°C)	Parametri izoterme	Količina adsorbenta (g)		
		1	2	4
20	$Q_H$ (mg·dm <sup>-3</sup> )	8,43	5,14	2,97
	$n_H$	1,64	1,36	1,19
	$K_H$	37,35	22,10	15,12
	$R^2$	0,984	0,993	0,988
40	$Q_H$ (mg·dm <sup>-3</sup> )	8,90	5,48	4,01
	$n_H$	1,60	1,29	0,90
	$K_H$	34,23	19,10	12,42
	$R^2$	0,983	0,994	0,995
60	$Q_H$ (mg·dm <sup>-3</sup> )	10,22	5,92	3,55
	$n_H$	1,48	1,22	0,98
	$K_H$	32,19	16,50	8,59
	$R^2$	0,987	0,993	0,997

Slika 52 predstavlja grafički prikaz Marczewski-Jaronieceve nelinearne izoterme za adsorpciju bazne boje na modifikovanom zeolitu na svim temperaturama i količinama adsorbenta. Ovaj model se inače drugačije naziva opšta četvoroparameterska Langmuirova jednačina, kao teorijska izoterma, Marczewski-Jaroniecova jednačina opisuje lokalizovanu fizičku adsorpciju iz rastvora na površinu energetski heterogene čvrste supstance.

Prema izgledu fitovanih nelinearnih krivih Marczewski-Jaroniecovog modela, primetna je odlična pokrivenost, tj. krive prolaze veoma blizu eksperimentalnih tačaka, nezavisno od mase adsorbenta ili temperature adsorpcije.

Ovaj četvoroparameterski model podržava i temelji se na Langmuirovoj izotermi i raspodeli energije adsorpcije u aktivnim mestima na adsorbentu. Ovo je u skladu sa rezultatima za Langmuirovu izotermu, koji je najpodesniji linearni model.



Slika 52 Dijagrami nelinearnog Marczewski-Jaroniecovog modela za adsorpciju crvene baze boje na modifikovanom zeolitu; a) 1 g Zeo-Alk; b) 2 g Zeo-Alk; c) 4 g Zeo-Alk;

Tabela 23 prikazuje kvantitativne podatke iz Marczewski-Jaronieeve izoterme posle nelinearne regresije, za adsorpciju baze boje na modifikovanom zeolitu.

Na osnovu statističkog parametra  $R^2$  i njegovih visokih vrednosti (0,975-0,997), za sve modele i uslove adsorpcije, konstatuje se da je Marczewski-Jaroniecov model apsolutno prihvatljiv za nelinearno simuliranje ravnotežne adsorpcije u datom slučaju.

Kako su eksponenti  $n_{MJ} = 1$ , u svim slučajevima i  $m_{MJ} = 0,85 - 2,99$ , to se može tvrditi da se Marczewski-Jaroniecov izoterma svodi na Langmuir-Freundlichovu izotermu ( $0 < m_{MJ} = n_{MJ} \leq 1$ ).

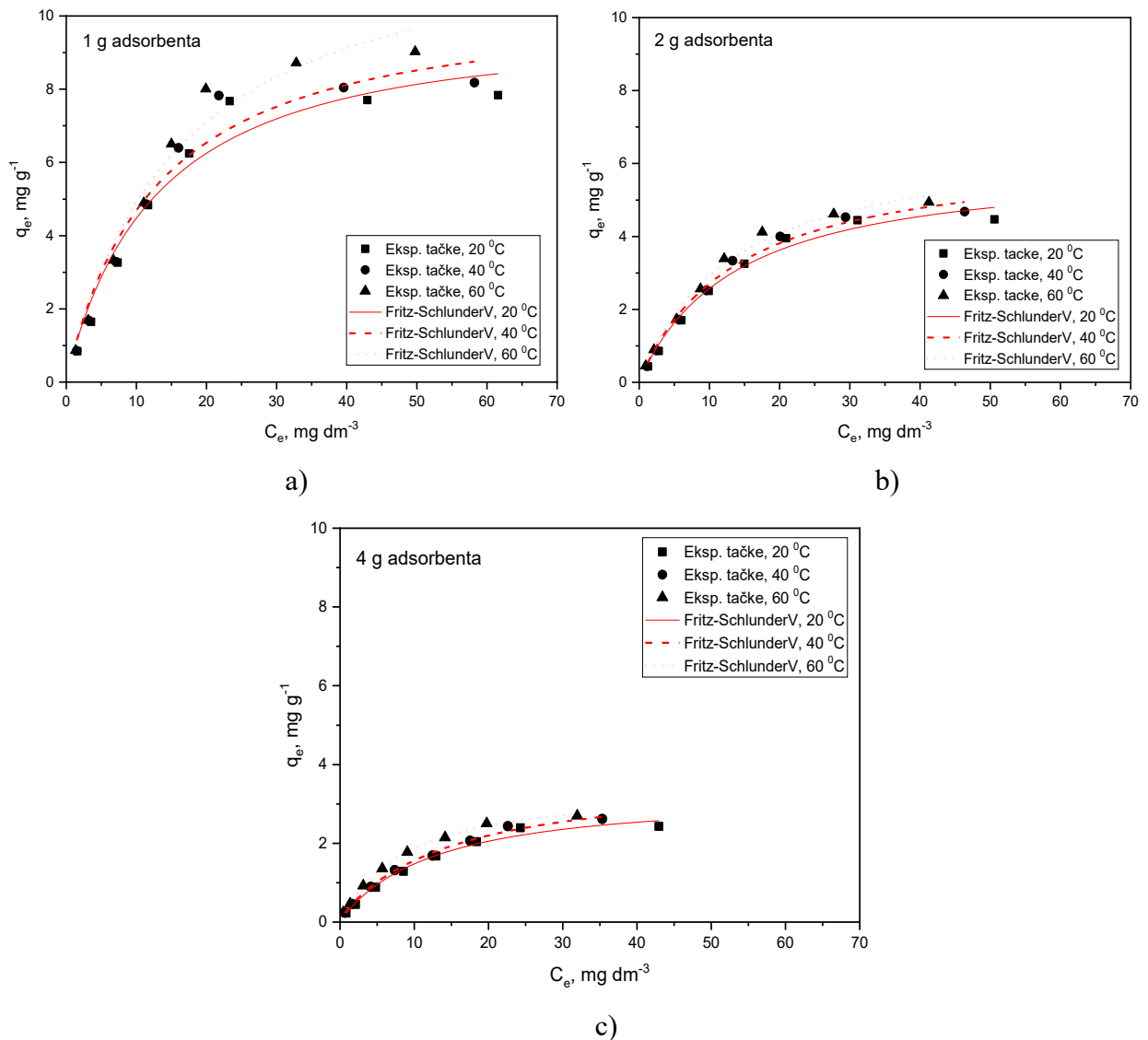
Model je orijentisan na adsorbente sa heterogenom površinom, što znači da Marczewski-Jaroniecov model uzima u obzir razlike u energijama adsorpcionih mesta, a to je često prisutno kod realnih adsorbentata. Model je pogodan za opisivanje i fizičke i hemijske adsorpcije, kao i za slučajeve gde adsorpcija uključuje složene mehanizme.

Tabela 23 Kvantitativni rezultati Marczewski-Jaroniecovog modela

Temperatura (°C)	Parametri izoterme	Količina adsorbenta (g)		
		1	2	4
20	$Q_{MJ}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	9,46	5,64	3,18
	$K_{MJ}$ (dm <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> )	0,37	0,18	0,12
	$n_{MJ}$	1	1	1
	$m_{MJ}$	2,99	1,73	1,24
	$R^2$	0,975	0,990	0,987
40	$Q_{MJ}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	9,99	5,97	3,85
	$K_{MJ}$ (dm <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> )	0,30	0,15	0,05
	$n_{MJ}$	1	1	1
	$m_{MJ}$	2,51	1,50	0,85
	$R^2$	0,975	0,992	0,995
60	$Q_{MJ}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	11,58	6,41	3,55
	$K_{MJ}$ (dm <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> )	0,18	0,12	0,10
	$n_{MJ}$	1	1	1
	$m_{MJ}$	1,94	1,30	0,93
	$R^2$	0,982	0,992	0,997

Na osnovu dijagrama sa slike 53, za petoparametarski Fritz-Schlunderov V model i izgleda nelinearnih krivih fitovanja za različite mase adsorbenta i temperature, primetna je visoka pokrivenost eksperimentalnih podataka, a time i prihvatljivost ovog modela. Ovaj empirijski model sa pet parametara uključuje najveći broj promenljivih u poređenju sa svim ostalim modelima, što dozvoljava preciznije simuliranje varijacije modela.

Krive regresije ovog modela odlično pokrivaju merne tačke, prateći putanju relacije  $q_t : C_e$ , pet parametara ovog modela precizno opisuje širok spektar adsorpcionog ponašanja, uključujući i kombinovane efekte fizičke (van der Waalsove interakcije, dipol-dipol interakcije ili elektrostatičko privlačenje) i hemijske adsorpcije (elektronska razmena, kovalentne interakcije, vodonične veze i druge specifične interakcije ili redoks reakcije [86]). Veći broj parametara otežava optimizaciju, a interpretacija parametara može biti manje intuitivna u poređenju sa jednostavnijim modelima.



Slika 53 Dijagrami nelinearnog Fritz-Schlunderovog V modela za adsorpciju crvene baze boje na modifikovanom zeolitu; a) 1 g Zeo-Alk; b) 2 g Zeo-Alk; c) 4 g Zeo-Alk;

Brojne vrednosti Fritz-Schlunderovog V parametra izotermne jednačine date su u tabeli 24. Visoke vrednosti za  $R^2$  (0,959-0,990) potvrđuju da je model podesan za opis adsorpcije baze boje na adsorbent.

Model je validan samo u opsegu  $m_1 \leq 1$  i  $m_2 \leq 1$ , pa kako oba parametra teže jedinici, potvrđena je validnost modela. Generalno, pokazalo se da adsorpcija u jednom sloju na homogenoj površini karakteriše postojeći adsorpcioni sistem. Fritz-Schlunderov V model se svodi na Langmuirov model kada su eksponenti  $m_1$  i  $m_2$  približno jednaki, što je ovde slučaj u većini uslova modelovanja (izuzetak je rezultat za 4 g adsorbenta na 40 °C i 60 °C).

U poređenju sa Marczewski-Jaroniecovim modelom, a na osnovu statističkog parametra  $R^2$ , može se navesti da je ovaj model manje pogodan za objašnjenje adsorpcije.

Tabela 24 Kvantitativni rezultati Fritz-Schlunderovog V modela

Temperatura (°C)	Parametri izoterme	Količina adsorbenta (g)		
		1	2	4
20	$Q_{FS}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	0,47	0,67	0,53
	$K_1$	1,76	0,66	0,52
	$K_2$	0,059	0,062	0,057
	$m_1$	0,94	0,96	0,92
	$m_2$	1	1	1
	$R^2$	0,959	0,983	0,986
40	$Q_{FS}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	0,58	0,67	0,99
	$K_1$	1,45	0,68	4,99
	$K_2$	0,066	0,064	10,22
	$m_1$	0,96	0,98	1
	$m_2$	1	1	0,50
	$R^2$	0,961	0,986	0,979
60	$Q_{FS}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	0,57	0,71	0,94
	$K_1$	1,42	0,72	7,07
	$K_2$	0,060	0,067	10,66
	$m_1$	0,99	0,97	1
	$m_2$	1	1	0,55
	$R^2$	0,973	0,990	0,971

## 15. Kinetički modeli ravnotežne adsorpcije u vodenom rastvoru

Kinetika adsorpcije organskih molekula za adsorbent značajna je zbog određivanja optimalnih radnih uslova tokom izvođenja procesa. Kinetika zavisi od mnogo faktora, poput strukture adsorbenta i adsorbata, temperature, pH i sl., a može se predstaviti dijagramom poznatim kao kinetička izoterma [87,88].

Prenos mase adsorbata iz rastvora do aktivnih mesta na česticama adsorbenta limitiraju otpori prenosu mase, koji determinišu vreme za koje će se ravnoteža uspostaviti. Vreme odvijanja procesa adsorpcije definiše kinetika adsorpcije. Određivanje kinetike adsorpcije neophodno je zbog definisanja mehanizma ograničavajućeg stadijuma prenosa mase i određivanja karakterističnih parametara prenosa [88].

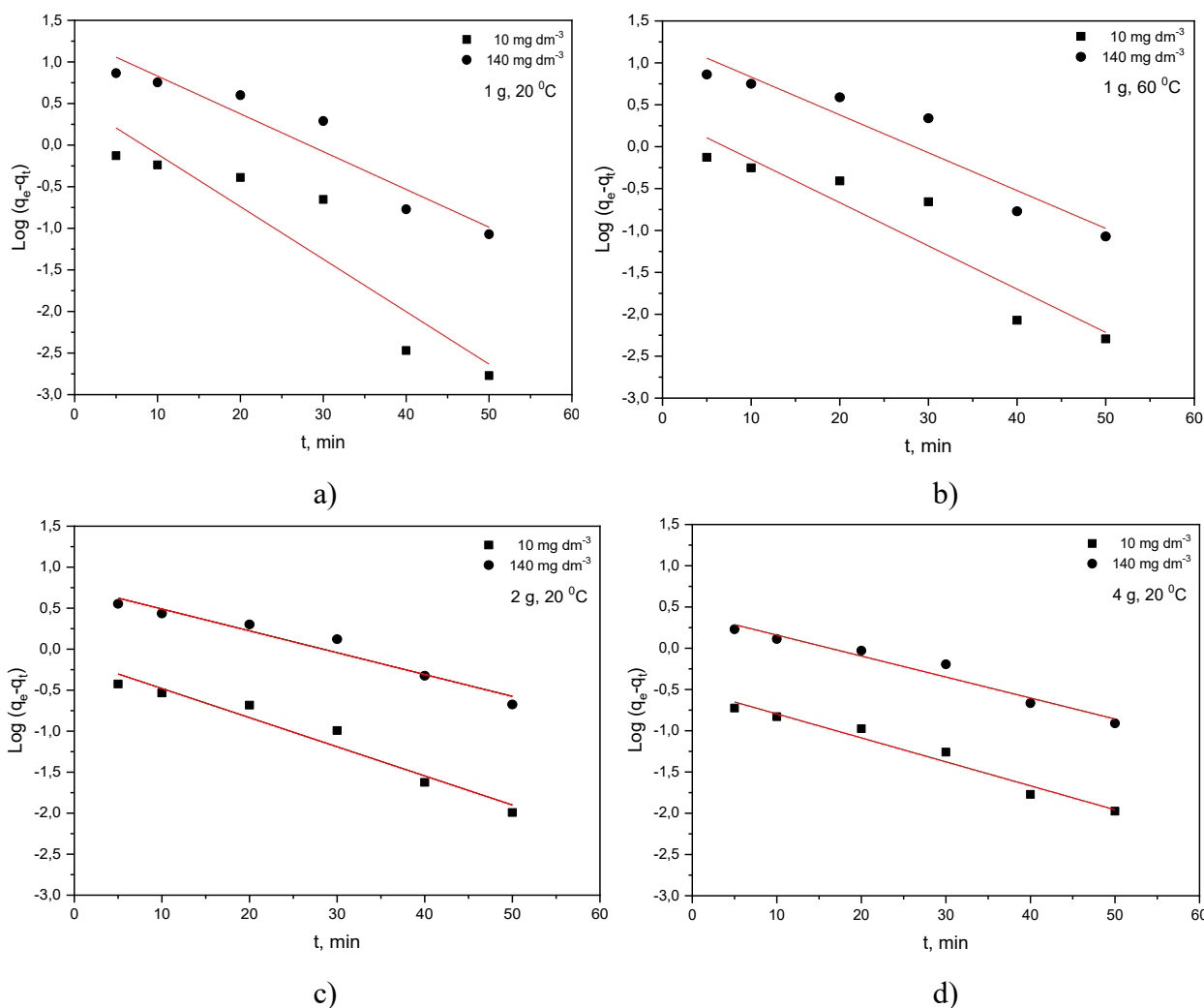
### 15.1 Reakcioni kinetički modeli

U realnim sistemima, adsorpciona ravnoteža se ne uspostavlja trenutno. To je posebno izraženo kod adsorbenata koji imaju visoko razvijenu poroznu površinu. Pokazalo se da performanse procesa i krajnji troškovi sorpcionog sistema zavise od efikasnosti dizajna i procesa [89].

Kinetika adsorpcije crvene bazne boje na adsorbent na bazi nativnog zeolita analizirana je uz pomoć sledećih linearnih modela: pseudo-prvi red, Avrami, kombinovani 1,2, fraktalno slični kombinovani 1,2, Brouers-Weron-Sotolongo i Hiperbolički tangens. Validnost i prikladnost svakog kinetičkog modela procenjuje se na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije,  $R^2$ .

Na slici 54 su dati dijagrami, koji predstavljaju model pseudo-prvog reda, a opisuju kinetiku adsorpcije bazne boje na različitim količinama adsorbenta, različitim temperaturama, minimalnu i maksimalnu početnu koncentraciju boje.

Krive fitovanja ovog kinetičkog modela dobro pokrivaju eksperimentalne tačke za 2 g i 4 g adsorbenta i nešto slabije za 1 g adsorbenta, nezavisno od početne koncentracije.



Slika 54 Dijagrami linearnog kinetičkog modela pseudo-prvog reda za adsorpciju crvene bazne boje  
a) 1 g Zeo-Alk, 20 °C; b) 1 g Zeo-Alk, 60 °C; c) 2 g Zeo-Alk, 20 °C; d) 4 g Zeo-Alk, 20 °C;

U tabelama 25 i 26 su prikazani rezultati kinetičkih parametara procesa adsorpcije bazne boje za sve količine adsorbenta, minimalnu i maksimalnu početnu koncentraciju boje. U svim slučajevima koeficijent determinacije se kreće u rasponu 0,858-0,967, što znači relativno dobru funkcionalnost, mada su razlike između parametara  $q_{e,izr}$  i  $q_{e,eks}$  značajne, što ide u prilog slabije primenljivosti modela kinetike pseudo-prvog reda. Prema ovom kinetičkom modelu, favorizovana je nespecifična fizička adsorpcija, odnosno postojanje Van der Waalsovih, dipol-dipol ili elektrostatičkih privlačenja. Uslov je da se odigrava adsorpcija jednog molekula adsorbata na jednom mestu adsorbenta.

Kinetički model pseudo-prvog reda je relativno uspešan, ali ne i najbolji, što otvara mogućnost da se brzina adsorpcije ne može kompletno opisati samo na osnovu kapaciteta adsorpcije.

Zbog toga, proveren je i kinetički model pseudo-drugog reda, međutim, ovaj model se pokazao lošijim ( $R^2 = 0,555-0,970$ ), pa rezultati nisu predstavljeni.

Tabela 25 Kvantitativni rezultati kinetičkog modela pseudo-prvi red za adsorpciju bazne boje za 1 g adsorbenta

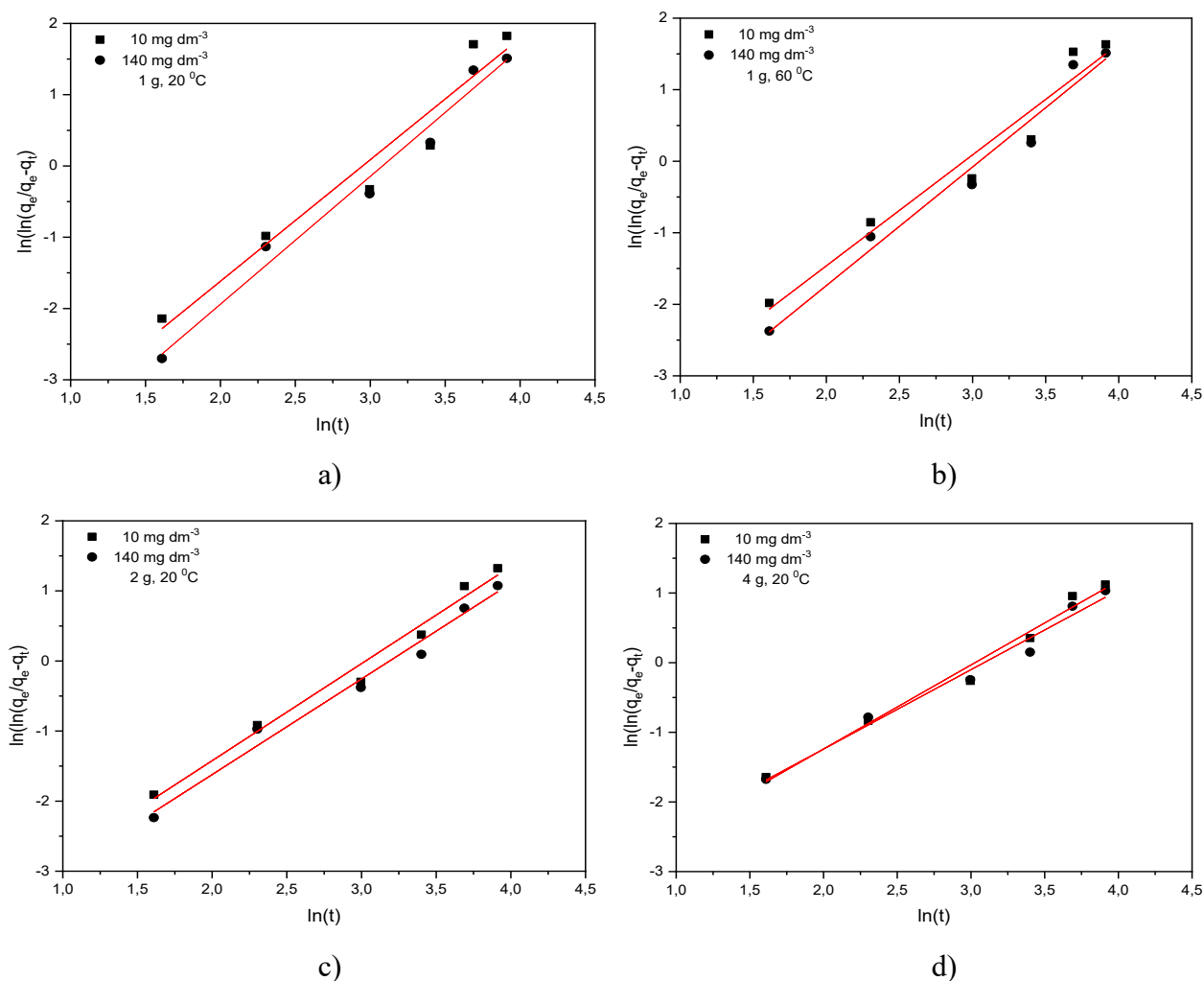
Temperatura (°C)	Koncentracija boje (mg·dm <sup>-3</sup> )	$q_{e,eks}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$q_{e,izr}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	10	0,84	3,33	0,14	0,858
	140	7,84	19,22	0,10	0,915
40	10	0,85	3,21	0,14	0,869
	140	7,92	19,65	0,10	0,901
60	10	0,86	2,31	0,12	0,880
	140	7,97	19,12	0,10	0,904

Tabela 26 Kvantitativni rezultati kinetičkog modela pseudo-prvi red za adsorpciju bazne boje za 2 g i 4 g adsorbenta

Količina adsorbenta	Koncentracija boje (mg·dm <sup>-3</sup> )	$q_{e,eks}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$q_{e,izr}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
2	10	0,44	0,74	0,082	0,953
	140	3,97	5,57	0,061	0,955
4	10	0,23	0,31	0,067	0,967
	140	2,05	2,52	0,058	0,960

Avramijeva jednačina brzine reakcije je jedan od modela koji opisuje „fraktalnu kinetiku“. Dijagrami, koji prikazuju kinetiku adsorpcije crvene bazne boje na adsorbent od modifikovanog zeolita prema Avramijevom modelu, predstavljeni su na slici 55. Ova jednačina ima frakcioni broj povezan sa mogućim promenama mehanizma adsorpcije, koji se dešava tokom procesa adsorpcije, što znači da mehanizam adsorpcije može da prati višestruke kinetičke redoslede, koji se menjaju tokom kontakta adsorbata sa adsorbentom.

Na dijagramima sa slike 55, vidljiva je visoka linearnost, krive pokrivaju ili prolaze veoma blizu eksperimentalnih tačaka na dijagramima.



Slika 55 Dijagrami linearnog kinetičkog Avramijevog modela za adsorpciju crvene bazne boje

a) 1 g Zeo-Alk, 20 °C; b) 1 g Zeo-Alk, 60 °C; c) 2 g Zeo-Alk, 20 °C; d) 4 g Zeo-Alk, 20 °C;

Na osnovu rezultata prikazanih u tabelama 27 i 28 primetna je visoka validnost ( $R^2=0,944-0,984$ ), vrednosti  $n_A$  opadaju sa temperaturom, dok se vrednosti  $k_A$  neznatno menjaju sa temperaturom i početnom koncentracijom. Kapacitet adsorpcije za eksperiment ( $q_{e,eks}$ ) i model (izračunati) ( $q_{e,izr}$ ) poklapaju se u velikoj meri, što je znak da se ovaj kinetički model može uzeti ozbiljno u razmatranje brzine adsorpcije (tabele 27 i 28).

Kod Avramijevog kinetičkog modela, raspodela molekula adsorbata na površinu adsorbenta je homogena i adsorpcija ide uglavnom konstantnom brzinom. U konkretnom slučaju, vrednosti parametra  $n_A$  malo variraju za različite početne koncentracije boje i jednu količinu adsorbenta. Kada je  $n_A > 1$ , proces adsorpcije je ograničen površinskom reakcijom, a difuzija molekula boje je brza, dok je pri  $n_A = 1$  adsorpcija boje trenutna.

Tabela 27 Kvantitativni rezultati Avramijevog kinetičkog modela za adsorpciju boje na 1 g adsorbenta

Temperatura (°C)	Koncentracija boje (mg·dm <sup>-3</sup> )	$q_{e,eks}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$q_{e,izr}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_A$ (min <sup>-1</sup> )	$n_A$	$R^2$
20	10	0,84	0,84	0,052	1,70	0,944
	140	7,84	7,79	0,046	1,79	0,980
40	10	0,85	0,85	0,053	1,65	0,946
	140	7,92	7,86	0,046	1,74	0,975
60	10	0,86	0,85	0,053	1,55	0,954
	140	7,97	7,90	0,047	1,66	0,974

Tabela 28 Kvantitativni rezultati Avramijevog kinetičkog modela na 20 °C za 2 g i 4 g adsorbenta

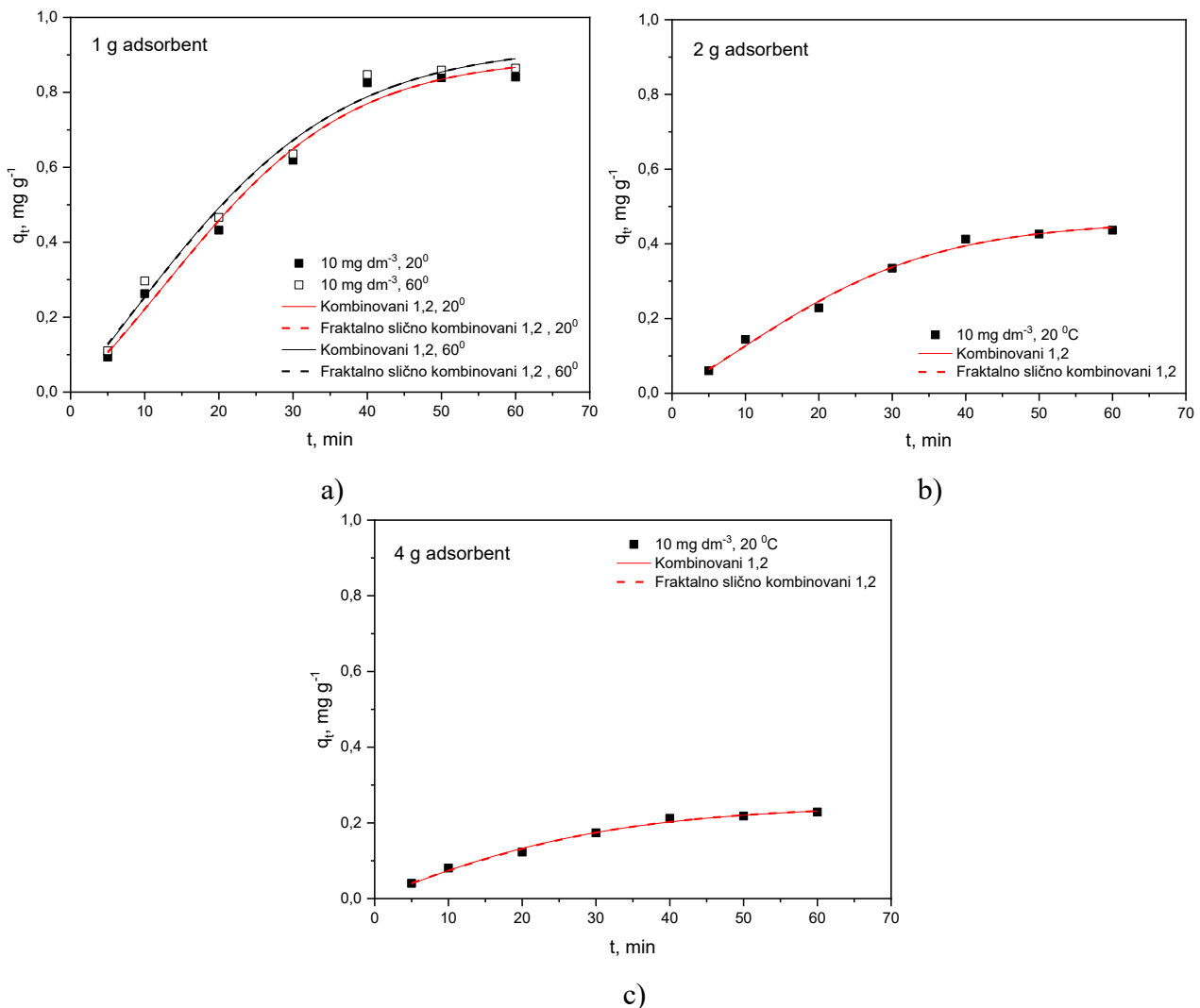
Masa adsorbenta (g)	Koncentracija boje (mg·dm <sup>-3</sup> )	$q_{e,eks}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$q_{e,izr}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_A$ (min <sup>-1</sup> )	$n_A$	$R^2$
2	10	0,44	0,43	0,048	1,21	0,983
	140	3,97	3,83	0,041	1,36	0,983
4	10	0,23	0,22	0,048	1,21	0,984
	140	2,05	1,96	0,045	1,14	0,981

Pored linearne regresije, korišćena je i nelinearna regresija. U suštini, kod fitovanja modela, nelinearna regresija ima prednost nad linearnom regresijom, jer se izbegava pristranost zbog linearne transformacije. Ovaj tip regresije je realizovan korišćenjem računarskog softvera, OriginPro.

Na osnovu dijagrama prikazanih na slici 56, može se konstatovati da nelinearna regresija modela *Kombinovani 1,2* i *Fraktalno slični kombinovani 1,2*, daje odlične rezultate, fitovane krive prolaze kroz ili veoma blizu ekperimentalnih tačaka. Oba modela su korisna kod pojašnjenja kinetike adsorpcije crvene boje na modifikovanom zeolitu, nezavisno od količine adsorbenta ili temperature.

Kinetički model *Kombinovani 1,2* koristi se za opisivanje složenih kinetičkih procesa u kojima se odvijaju mehanizmi adsorpcije, difuzije i hemijske reakcije, kombinovanjem kinetike *Pseudo-prvog* i *Pseudo-drugog* reda. Ovaj model je posebno koristan kada se proces adsorpcije ne može jasno opisati jednim jednostavnim kinetičkim modelom.

Model *Fraktalno slični kombinovani 1,2* je proširenje klasičnog *Kombinovani 1,2* modela koji uključuje koncept fraktalnosti kako bi se opisali heterogeni kinetički procesi, koji se odvijaju na neravnim ili poroznim površinama adsorbenta. U ovom modelu, kinetika adsorpcije ne zavisi samo od vremenskog toka i koncentracije adsorbata, već i od složenosti i fraktalne prirode površine na kojoj se adsorpcija odvija.



Slika 56 Dijagrami nelinearnih kinetičkih modela *Kombinovani 1,2* i *Fraktalno slični kombinovani 1,2* za adsorpciju crvene bazne boje; a) 1 g Zeo-Alk; b) 2 g Zeo-Alk; c) 4 g Zeo-Alk;

*Kombinovani 1,2* model vrši robusniju analizu analitičkih oblika jednačina brzine projektovanih od strane prvog i drugog reda, kombinovanjem obe jednačine. Dobro uklapanje modela *Kombinovani 1,2*, za sistem koji se razmatra, sugeriše moguće postojanje pseudo hemijskog reda reakcije.

Fitovanje eksperimentalnih tačaka pomaže u razumevanju korelacije između izračunatih (modelnih)  $q_e$  – vrednosti ( $q_{e,izr}$ ) i eksperimentalnih  $q_e$  – vrednosti ( $q_{e,eks}$ ). Bolja korelacija između ovih  $q_e$  – vrednosti dozvoljava funkciji da preciznije opiše podatke. Vizuelnim pregledom dijagrama na slici 56 može se uočiti značajna korelacija između krivih tačaka  $q_{e,izr}$  i  $q_{e,eks}$  za sve količine adsorbenta.

Rezultati iz tabela 29-32, pokazuju da povećanje temperature adsorpcije povećava koeficijente kinetike brzine, a smanjuje fraktalne eksponente. Smanjenje fraktalnog ponašanja sa temperaturom može se pripisati povećanju fraktalne adsorpcije, dok sa druge strane, povećanje količine adsorbenta dovodi do rasta koeficijenata kinetike brzine i porasta fraktalnih eksponenata. Ovo je u saglasnosti sa fraktalnim modelima koji imaju najviše brojne vrednosti koeficijenta determinacije.

Koeficijenti determinacije modela *Kombinovani 1,2* kreću se u opsegu 0,977-0,993, što pretpostavlja visoku validnost rezultata ovog modela, posebno kod adsorpcije na većim količinama adsorbenta. Kod modela *Fraktalno slični kombinovani 1,2*, koeficijent determinacije je u opsegu  $R^2 = 0,983-0,993$ , što predviđa još značajniju validnost rezultata, posebno izraženu kod adsorpcije sa većim količinama modifikovanog zeolita.

Za oba modela,  $q_{e,izr}$  i  $q_{e,eks}$  imaju gotovo identične brojne vrednosti, posebno za 2 g i 4 g adsorbenta, mada se za nijansu veće poklapanje javlja kod modela *fraktalno slični kombinovani 1,2*.

Oba modela pretpostavljaju situaciju kada adsorpcija uključuje i fizičku i hemijsku komponentu. Tu je i situacija kada je brzina reakcije ograničena difuzijom adsorbata kroz poroznu strukturu adsorbenta, kao i kada adsorpcija uključuje više faza, poput heterogene katalize.

Tabela 29 Kvantitativni rezultati kinetičkog modela Kombinovani 1,2 za 1 g adsorbenta  
( $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

Temperatura (°C)	Parametri izoterme	Iznos
20	$k_M (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,054
	$f_M$	-1
	$q_{e,\text{eks}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,84
	$q_{e,\text{izr}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,88
	$R^2$	0,979
40	$k_M (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,060
	$f_M$	-1
	$q_{e,\text{eks}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,85
	$q_{e,\text{izr}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,89
	$R^2$	0,977
60	$k_M (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,061
	$f_M$	-1
	$q_{e,\text{eks}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,86
	$q_{e,\text{izr}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,89
	$R^2$	0,981

Tabela 30 Kvantitativni rezultati kinetičkog modela Kombinovani 1,2 za 2 g i 4 g adsorbenta  
( $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Količina adsorbenta (g)	Parametri izoterme	Iznos
2	$k_M (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,061
	$f_M$	-1
	$q_{e,\text{eks}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,44
	$q_{e,\text{izr}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,45
	$R^2$	0,990
4	$k_M (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,053
	$f_M$	-0,64
	$q_{e,\text{eks}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,23
	$q_{e,\text{izr}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,23
	$R^2$	0,993

Tabela 31 Kvantitativni rezultati modela Fraktalno slični kombinovani 1,2 za 1 g adsorbenta  
( $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

Temperatura (°C)	Parametri izoterme	Iznos
20	$k_{\text{FLM}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,033
	$a_{\text{FLM}}$	1,18
	$f_{\text{FLM}}$	-1
	$q_{\text{e,eks}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,84
	$q_{\text{e,izr}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,87
	$R^2$	0,984
40	$k_{\text{FLM}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,040
	$a_{\text{FLM}}$	1,12
	$f_{\text{FLM}}$	-1
	$q_{\text{e,eks}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,85
	$q_{\text{e,izr}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,88
	$R^2$	0,983
60	$q_{\text{e}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,92
	$k_{\text{FLM}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,049
	$a_{\text{FLM}}$	1,07
	$f_{\text{FLM}}$	-1
	$q_{\text{e,eks}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,86
	$q_{\text{e,izr}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,88
	$R^2$	0,984

Tabela 32 Kvantitativni rezultati modela Fraktalno slični kombinovani 1,2 za 2 g i 4 g adsorbenta ( $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Količina adsorbenta (g)	Parametri izoterme	Iznos
2	$k_{\text{FLM}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,049
	$a_{\text{FLM}}$	1,07
	$f_{\text{FLM}}$	-1
	$q_{\text{e,eks}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,44
	$q_{\text{e,izr}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,44
	$R^2$	0,992
4	$k_{\text{FLM}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,071
	$a_{\text{FLM}}$	0,94
	$f_{\text{FLM}}$	-1
	$q_{\text{e,eks}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,23
	$q_{\text{e,izr}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,23
	$R^2$	0,993

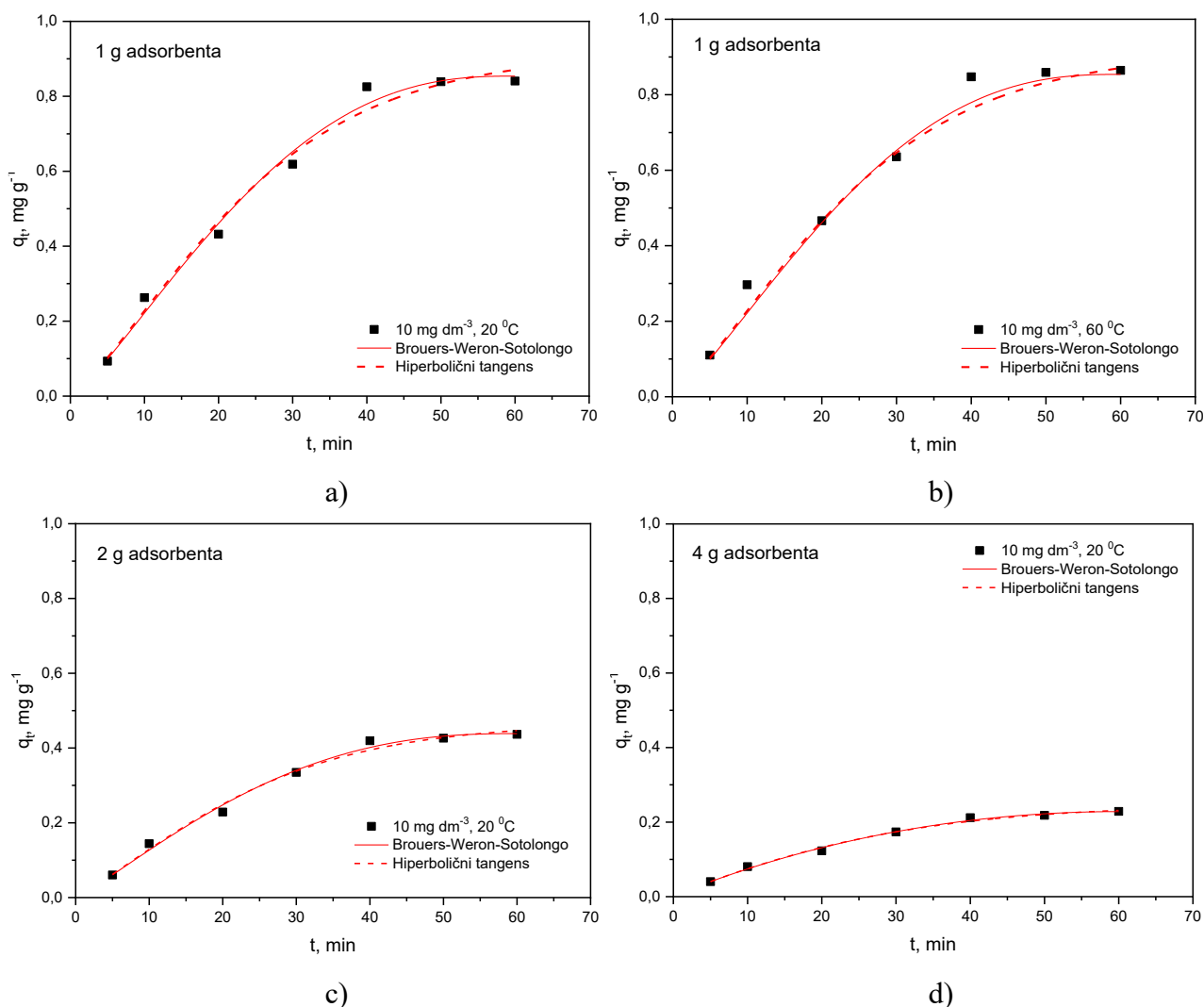
Na slici 57 su predstavljeni nelinearni dijagrami *Brouser-Weron-Sotolongov* i *Hiperbolički tangensov* kinetički model. Dijagrami sadrže rezultate za sve količine adsorbenta i minimalnu početnu koncentraciju crvene boje, na temperaturama  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Izgled nelinearnih krivih je skoro identičan između modela, krive odlično pokrivaju eksperimentalne tačke adsorpcije i mogu biti korisne za pojašnjenje brzine difuzije crvene bazne boje na modifikovanom zeolitu.

*Brouser-Weron-Sotolongov* model koreliše modele kinetike prvog i drugog reda. Ovaj model uvodi red fraktalne reakcije ( $n_{\text{BVS}}$ ) i fraktalni eksponent vremena ( $\alpha_{\text{BWS}}$ ), koji determinišu varijaciju konstante brzine u vremenu. Prema ovom modelu, mehanizam adsorpcije bazne boje za adsorbent je prilično složen. Radi se o opštoj fraktalnoj kinetičkoj jednačini za analizu složenijih sistema adsorpcije. Pored ostalog, *Brouser-Weron-Sotolongov* model može uključivati i delimični hemijski kontakt između molekula adsorbata i dostupnih funkcionalnih grupa na površini adsorbenta, kao što su vezivanje vodonika i izmene liganda. [75,76].

*Hiperbolički tangens* kinetički model dobijen je na osnovu hiperboličke tangentne funkcije. Na slici 57, iscrtana hiperbolička tangenta odlično se uklapa i fituje eksperimentalne podatke. Pored toga, uz pomoć ovog modela, može se izračunati vreme neophodno da adsorpcija dostigne ravnotežno stanje, na osnovu čega se predviđa egzaktno vreme ravnoteže procesa adsorpcije. Ovo je vrlo bitno za optimizaciju troškova realizacije adsorpcionog sistema. U konkretnom slučaju to vreme ravnoteže iznosi od 97 do 113 min, shodno količini adsorbenta.

Ovaj model se koristi u sistemima gde adsorpcija pokazuje progresiju prema ravnoteži sa inicijalno brzom kinetikom, koja kasnije usporava.

Bolje uklapanje *Brouser-Veron-Sotolongovog* kinetičkog modela prema rezultatima za koeficijent determinacije, pokazuje da adsorpciju bazne boje na modifikovanom zeolitu delom prati interakcija tipa hemisorpcije, što sa svoje strani upućuje da korak za kontrolu brzine može biti hemijska adsorpcija (npr. razmena ili distribucija elektrona između molekula boje i zeolita).



Slika 57 Dijagrami nelinearnih kinetičkih modela po Brouers-Weron-Sotolongou i Hiperbolički tangens za adsorpciju crvene bazne boje na ZEO-Alk

a) 1 g Zeo-Alk, 20 °C; b) 1 g Zeo-Alk, 60 °C; c) 2 g Zeo-Alk, 20 °C; d) 4 g Zeo-Alk, 20 °C;

Tabele 33-36 daju brojne vrednosti kinetičkih parametara nelinearnih *Brouers-Weron-Sotolongo* i *Hiperbolički tangens* modela za adsorpciju bazne boje na modifikovanom zeolitu. Primetne su visoke vrednosti koeficijenta determinacije, koje otkrivaju bolji rezultat za *Brouers-Weron-Sotolongo* kinetički model, što navodi da je uklanjanje bazne boje potpomognuto i nekom vrstom hemisorpcionih interakcija, tj. da se radi o pseudo hemijskim kontaktima, gde u stvari dominiraju različite fizičke interakcije (elektronska razmena, vodonične veze, redoks reakcije i druge specifične interakcije), koje daju prividni efekat hemijske interakcije koje prepoznaje model.

Za podobnost kinetičkih modela može se iskoristiti još jedan uporedni kriterijum, kada se vrši poređenje izračunatih-modelnih ( $q_{e,izr}$ ) vrednosti sa eksperimentalnim ( $q_{e,eks}$ ) vrednostima.

Na primer, kod adsorpcije crvene bazne boje koncentracije  $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  na 1 g adsorbenta, na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , korišćeni kinetički modeli imaju sledeće brojne vrednosti  $q_e$ :

- *Brouers-Weron-Sotolongo*,  $q_{e,izr} = \mathbf{0,85} \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .
- *Hiperbolički tangens*,  $q_{e,izr} = 0,91 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .
- Eksperimentalna vrednost,  $q_{e,eks} = \mathbf{0,84} \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Za adsorpciju crvene bazne boje koncentracije  $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  na 4 g adsorbenta, na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , dobijene su sledeće brojne vrednosti  $q_e$ :

- *Brouers-Weron-Sotolongo*,  $q_{e,izr} = \mathbf{0,23} \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .
- *Hiperbolički tangens*,  $q_{e,izr} = 0,25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .
- Eksperimentalna vrednost,  $q_{e,eks} = \mathbf{0,23} \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije (0,987-0,994) za sve količine adsorbenta, potvrđene su visoke performanse *Brouers-Weron-Sotolongo* modela za modelovanje kinetike adsorpcije crvene bazne boje na adsorbentu na bazi nativnog zeolita.

Sa nešto slabijim rezultatima za kinetičke parametre, model *Hiperbolički tangens*, može biti upotrebljiv, posebno za predviđanje ravnotežnog vremena ili za procese, gde brzina adsorpcije opada tokom vremena zbog zasićenja površine, odnosno, kada difuzija u poroznim strukturama ima prirodno ograničenje.

Tabela 33 Kvantitativni rezultati Brouers-Weron-Sotolongovog modela za 1 g adsorbenta  
( $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

Temperatura (°C)	Parametri izoterme	Iznos	R <sup>2</sup>
20	$q_{e,izr} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	0,85	0,989
	$q_{e,eks} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	0,84	
	$n_{BWS}$	0,62	
	$\alpha_{BWS}$	1,24	
	$i_{BWS} \text{ (min)}$	27,55	
40	$q_{e,izr} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	0,86	0,987
	$q_{e,eks} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	0,85	
	$n_{BWS}$	0,61	
	$\alpha_{BWS}$	1,17	
	$i_{BWS} \text{ (min)}$	27,07	
60	$q_{e,izr} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	0,88	0,987
	$q_{e,eks} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	0,86	
	$n_{BWS}$	0,58	
	$\alpha_{BWS}$	1,13	
	$i_{BWS} \text{ (min)}$	27,55	

Tabela 34 Kvantitativni rezultati Brouers-Weron-Sotolongovog modela za 2 g i 4 g adsorbenta  
( $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 20 °C)

Količina adsorbenta (g)	Parametri izoterme	Iznos	R <sup>2</sup>
2	$q_{e,izr} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	0,44	0,992
	$q_{e,eks} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	0,44	
	$n_{BWS}$	0,60	
	$\alpha_{BWS}$	1,15	
	$i_{BWS} \text{ (min)}$	27,05	
4	$q_{e,izr} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	0,23	0,994
	$q_{e,eks} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	0,23	
	$n_{BWS}$	0,50	
	$\alpha_{BWS}$	0,96	
	$i_{BWS} \text{ (min)}$	29,16	

Tabela 35 Kvantitativni rezultati modela Hiperbolički tangens za 1 g adsorbenta

$$(C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3})$$

Temperatura (°C)	Parametri izoterme	Iznos	R <sup>2</sup>
20	$q_{e,izr} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,91	0,985
	$q_{e,eks} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,84	
	$t_{HT} \text{ (min)}$	97,40	
	$n_{HT}$	1,19	
40	$q_{e,izr} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,93	0,984
	$q_{e,eks} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,85	
	$t_{HT} \text{ (min)}$	98,89	
	$n_{HT}$	1,13	
60	$q_{e,izr} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,94	0,984
	$q_{e,eks} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,86	
	$t_{HT} \text{ (min)}$	101,58	
	$n_{HT}$	1,07	

Tabela 36 Kvantitativni rezultati modela Hiperbolički tangens za 2 g i 4 g adsorbenta

$$(C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}, 20 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Količina adsorbenta (g)	Parametri izoterme	Iznos	R <sup>2</sup>
2	$q_{e,izr} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,47	0,990
	$q_{e,eks} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,44	
	$t_{HT} \text{ (min)}$	98,68	
	$n_{HT}$	1,09	
4	$q_{e,izr} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,25	0,993
	$q_{e,eks} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,23	
	$t_{HT} \text{ (min)}$	113,78	
	$n_{HT}$	0,91	

## 15.2 Difuzioni (mehanistički) kinetički modeli

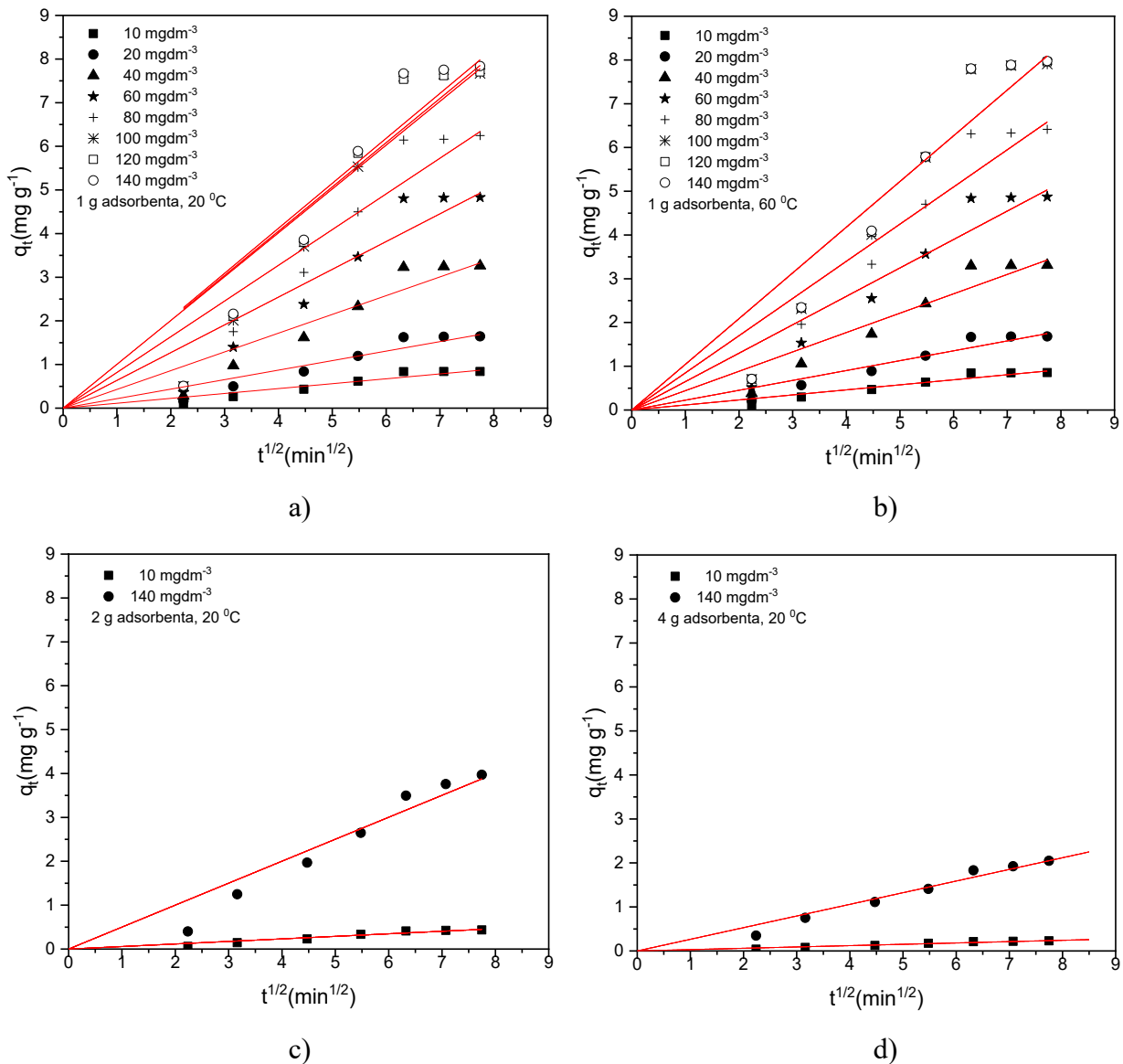
Mehanistički kinetički modeli koriste detaljan fizičko-hemijski koncept za opisivanje procesa adsorpcije. Često se koristi radi razumevanja mehanizma, koji kontroliše kinetiku adsorpcije. Za razliku od empirijskih modela (koji samo matematički opisuju podatke), mehanistički modeli objašnjavaju zašto i kako dolazi do adsorpcije, koristeći teorijske principe hemijske kinetike, termodinamike i transportnih pojava [98,99].

Mehanistički model brzine adsorpcije crvene bazne boje na modifikovanom zeolitu mora uključiti ili uzeti u obzir, brzinu reakcije adsorpcije i mehanizme prenosa mase unutar čestice adsorbenta (mikro-okruženje).

Weber-Morrisov (intračestična ili unutarčestična difuzija) kinetički mehanistički model predstavljen je kroz zavisnost  $q_t : \sqrt{t}$ , putem dijagrama na slici 58, za sve količine adsorbenta, 20 °C i 60 °C, kao i sve početne koncentracije. Prema izgledu fitovanih krivih na dijagramima ove slike, primećuje se vrlo dobro pokrivanje eksperimentalnih tačaka. S tim u vezi, Weber-Morrisovog model je dobar za obrazloženje difuzije crvene bazne boje na modifikovanom zeolitu, što znači da model difuzije unutar čestica (difuziju unutar pora adsorbenta) može biti ograničavajući korak.

Kako, prema izgledu dijagrama na slici 58, linije fitovanja idu iz koordinatnog početka i dobro fituju eksperimentalne podatke, potvrđuje se da unutarčestična difuzija može biti limitirajući korak, koji kontroliše brzinu adsorpcije. Ova difuzija u sistemu bazna boja – adsorbent, određena je difuzijom kroz pore, nema površinske difuzije jer nema odsečka. Nagib linearnog dela dijagrama predstavlja konstantu brzine intračestične difuzije,  $k_{WM}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0.5}$ ), dok se odsečak odnosi na efekat graničnog sloja. Što je veća brojna vrednost odsečka, to je veći uticaj površinske adsorpcije u koraku ograničavanja brzine.

Inače, intračestična difuzija može biti površinska difuzija i difuzija unutar pora, ili kombinacija obe. Difuzija unutar pora se odnosi na difuziju rastvorka iz rastvora u porama adsorbenta, dok se površinska difuzija odnosi na difuziju adsorbovanog rastvorka duž unutrašnje površine adsorbenta.



Slika 58 Dijagrami linearnog difuzionog Weber-Morrisovog modela za adsorpciju crvene bazne boje  
 a) 1 g Zeo-Alk, 20 °C; b) 1 g Zeo-Alk, 60 °C; c) 2 g Zeo-Alk, 20 °C; d) 4 g Zeo-Alk, 20 °C;

U tabelama 37 i 38 su date brojne vrednosti parametara Weber-Morrisovog modela, za različite količine adsorbenta i minimalnu i maksimalnu početnu koncentraciju bazne boje, na svim temperaturama. Primetna je izražena razlika konstante brzine za različite početne koncentracije boje. U klasičnoj hemijskoj kinetici, konstanta brzine reakcije je nezavisna od koncentracije reaktanata. Pojava da ipak postoji zavisnost  $k_{WM}$  od  $C_0$ , znači da se radi o složenim reakcijama adsorpcije, mešovitom mehanizmu ili je posledica kombinacije više koraka.

Brojne vrednosti koeficijenta determinacije su velike (0,973-0,991) i ističu podobnost modela. Analizirajući kvantitativne podatke iz tabela 37 i 38, može se konstatovati da intračestična difuzija boje ipak nije jedini korak koji kontroliše adsorpciju, već izgleda da to čine i drugi mehanizmi.

Tabela 37 Kvantitativni rezultati Weber-Morrisovog modela za 1 g adsorbenta

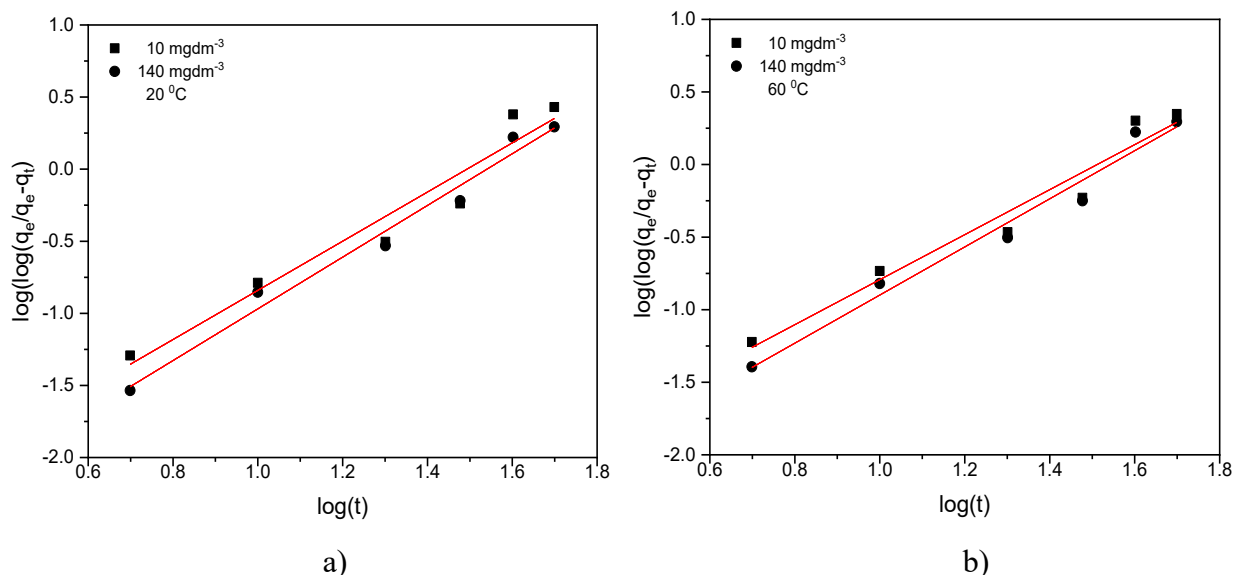
Temperatura (°C)	Koncentracija boje (mg·dm <sup>-3</sup> )	$k_{WM}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> )	R <sup>2</sup>
20	10	0,112	0,980
	140	1,03	0,973
40	10	0,114	0,982
	140	1,06	0,977
60	10	0,116	0,984
	140	1,15	0,978

Tabela 38 Kvantitativni rezultati Weber-Morrisovog modela na 20 °C za 2 g i 4 g adsorbenta

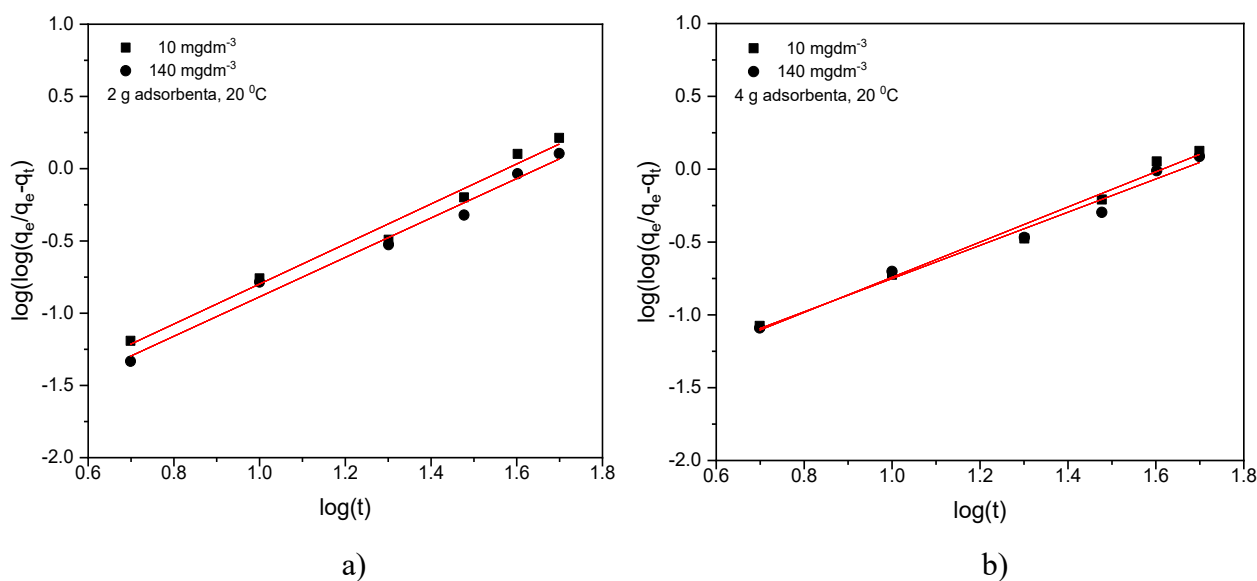
Masa sorbenta (g)	Koncentracija boje (mg·dm <sup>-3</sup> )	$k_{WM}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> )	R <sup>2</sup>
2	10	0,058	0,985
	140	0,570	0,978
4	10	0,030	0,991
	140	0,308	0,986

Banghamov model je korišćen za bližu procenu intračestične difuzije, tj. da li je brzina adsorpcije regulisana difuzijom unutar mikropora, mnogo više nego površinskom difuzijom. Inače, Banghamov dijagram bi trebalo da je linearan, ako je intračestična difuzija jedini korak kontrole brzine. Nelinearnost dijagrama Banghamovog modela ukazuje da se radi o difuziji kroz film, kao i difuziji kroz mikropore sa ograničenom brzinom. Ovaj model se fokusira na difuziju u unutrašnjosti poroznih materijala, gde je kinetika uslovljena veličinom i raspodelom pora, kao i interakcijama adsorbata sa aktivnim mestima na unutrašnjim površinama.

Slike 59 i 60 prikazuju grafički Banghamov model, za različite količine adsorbenta i najveću i najmanju početnu koncentraciju boje na 20 °C i 60 °C. Krive fitovanja prolaze blizu eksperimentalnih tačaka, tako da ovaj model može biti interesantan za opis mehanizma adsorpcije. Izgleda da je, kod većih količina adsorbenta, bolje pokrivanje mernih tačaka.



Slika 59. Grafički prikazi linearnog difuzionog modela Bangham za adsorpciju crvene bazne boje na 1 g ZEO-Alk; a) 20 °C; b) 60 °C;



Slika 60. Dijagrami linearnog difuzionog Banghamovog modela za adsorpciju crvene bazne boje na 20 °C; a) 2 g ZEO-Alk; b) 4 g ZEO-Alk;

Tabele 39 i 40 daju rezultate za parametre Banghamovog modela, za različite količine adsorbenta i minimalnu i maksimalnu početnu koncentraciju bazne boje, na svim temperaturama. Postoji razlika u brojnim vrednostima za konstantu brzine za različite početne koncentracije boje, slično kao kod Weber-Morrisovog modela. Sa druge strane, statistička procena validnosti modela, preko  $R^2$ , ide u prilog prihvatanja modela, s obzirom da se radi o vrlo visokim vrednostima, 0,954-0,988. Ipak prednost se daju modelu unutar čestične adsorpcije zbog generalno boljih vrednosti koeficijenta determinacije.

Na kraju, nema jednoznačnosti u podobnosti prikazanih mehanističkih modela, čini se da svaki od modela ima uticaja, najviše intračestična difuzija.

Tabela 39 Kvantitativni rezultati modela Bangham za 1 g adsorbenta

Temperatura (°C)	Koncentracija boje (mg·dm <sup>-3</sup> )	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_B$ (min <sup>-n</sup> )	$\alpha_B$	R <sup>2</sup>
20	10	0,86	0,0074	1,65	0,959
	140	8,01	0,0042	1,78	0,981
40	10	0,84	0,0083	1,62	0,954
	140	7,67	0,0071	1,58	0,984
60	10	0,85	0,0108	1,52	0,961
	140	7,83	0,0082	1,51	0,988

Tabela 40 Kvantitativni rezultati Banghamovog modela na 20 °C za 2 g i 4 g adsorbenta

Masa sorbenta (g)	Koncentracija boje (mg·dm <sup>-3</sup> )	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_B$ (min <sup>-n</sup> )	$\alpha_B$	R <sup>2</sup>
2	10	0,45	0,0145	1,40	0,978
	140	4,12	0,0085	1,51	0,987
4	10	0,48	0,0259	1,21	0,984
	140	4,31	0,0185	1,27	0,974

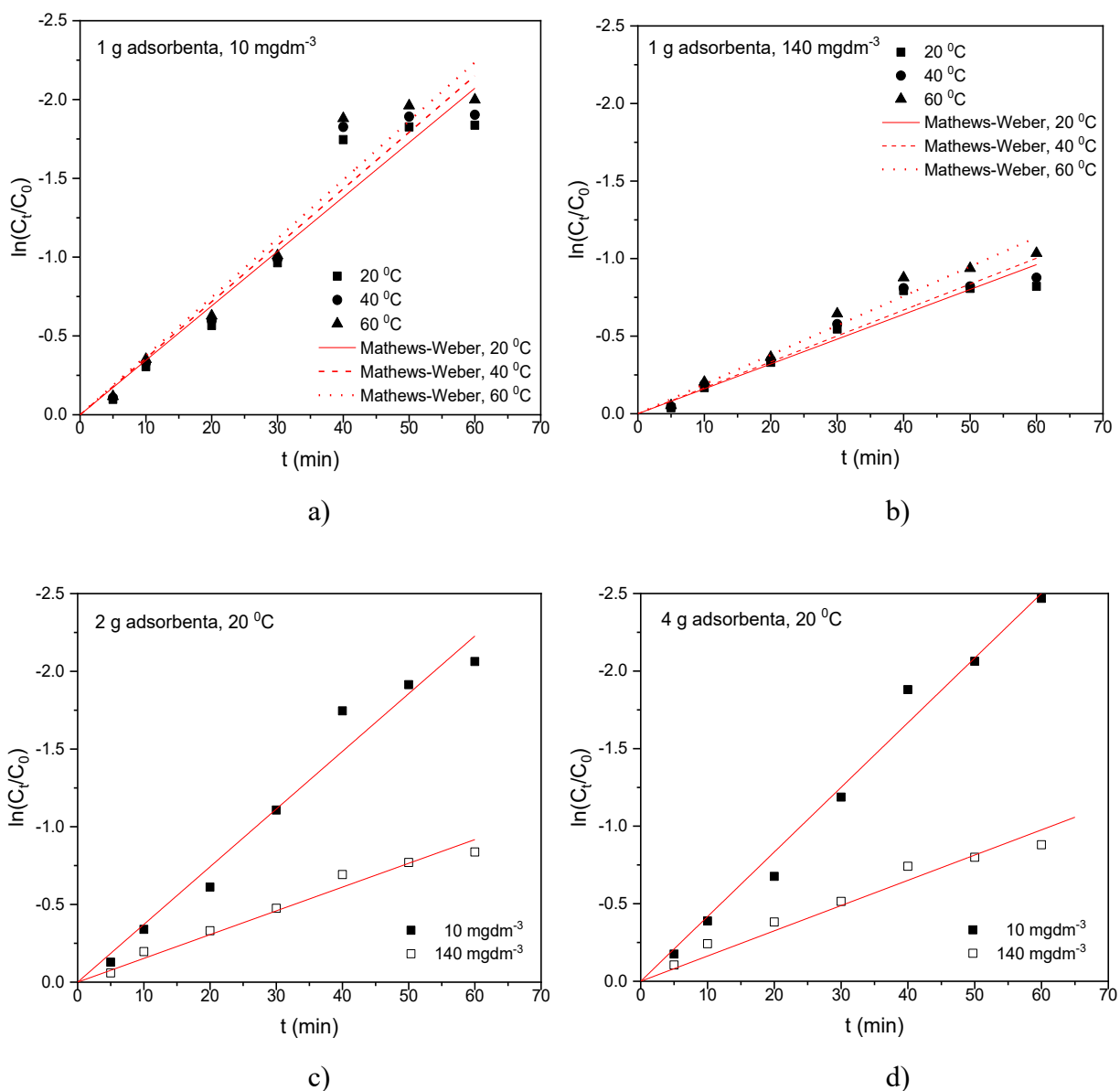
### 15.3 Spoljašnji prenos mase

Spoljašnji prenos mase odnosi se na kretanje molekula ili jona iz glavne mase fluida (npr. vode) kroz granični sloj, koji okružuje čvrsti adsorbent ili drugu fazu. Ovaj proces je prvi korak u ukupnom prenosu mase i ključan je za razumevanje fenomena, kao što su adsorpcija, apsorpcija i ekstrakcija. Prenos mase je povezan sa koeficijentom prenosa mase, čije povećanje ukazuje na smanjenje spoljašnjeg otpora prenosu mase. Molekuli ili joni se kreću iz unutrašnjosti rastvora prema površini adsorbenta pod uticajem gradijenta koncentracije. Granični sloj je tanak sloj fluida, koji neposredno okružuje čvrstu fazu (adsorbent). Unutar ovog sloja molekuli prelaze iz rastvora ka površini adsorbenta. Prenos mase u ovom sloju često je ograničavajući faktor, jer je difuzija u graničnom sloju sporija nego u glavnom delu fluida [100].

Mathews-Weberov model opisuje fenomene transporta mase u spoljnom filmu, koji okružuje čvrstu česticu. Spoljašnja difuzija filma je dominantna tokom početnog perioda adsorpcije i kontroliše proces adsorpcije.

Na slici 61 su predstavljeni dijagrami Mathews-Weberovog modela sa krivama regresije za različite početne koncentracije boje i mase aktivnog adsorbenta (ZEO-Alk), na svim temperaturama. Posle fitovanja, grafičke krive relativno dobro pokrivaju eksperimentalne tačke, posebno kod većih količina adsorbenta.

Prema Mathews-Weberovoj jednačini, linearni dijagram sa nultim presekom navodi da je kinetika adsorpcije bazne boje na derivat zeolita dobrim delom kontrolisana spoljašnjom difuzijom mase.



Slika 61 Dijagrami linearnog Mathews-Weberovog modela za adsorpciju crvene bazne boje  
 a) 1 g ZEO-Alk, 10 mg·dm<sup>-3</sup>; b) 1 g ZEO-Alk, 140 mg·dm<sup>-3</sup>; c) 2 g ZEO-Alk, 20 °C; d) 4 g ZEO-Alk, 20 °C;

Prema podacima iz tabela 41 i 42, može se primetiti visoka linearnost ( $R^2 = 0,975-0,995$ ) krivih fitovanja, bez odsečka. Nulti presek potvrđuje da Mathews-Weberov model ima značajnu primenu u procesu adsorpcije jona bazne boje na modifikovanom nativnom zeolitu.

Prema podacima iz ovih tabela, izračunati koeficijent prenosa mase ( $\beta_{MW}S_{MW}$ ) smanjuje se sa povećanjem početne koncentracije boje pa je brzina spoljašnjeg prenosa mase sporija kako raste početna koncentracija boje.

Brojne vrednosti za proizvod  $\beta_{MW}S_{MW}$  potvrđuju da je brzina prenosa boje iz tečne faze na površinu čestica dovoljno velika da ukloni molekule boje iz vodenog rastvora. Drugim rečima, brzina prenosa boje iz tečne u čvrstu fazu je usporavala, ali je difuzija unutar čestica rasla sa povećanjem početne koncentracije boje. Porastom temperature blago raste i parametar prenosa mase,  $\beta_{MW}S_{MW}$ .

Tabela 41 Kvantitativni rezultati Mathews-Weberovog modela za 1 g adsorbenta

$C_0, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	Temperatura, °C	$\beta_{MW}S_{MW}, \text{min}^{-1}$	$R^2$
10	20	0,0348	0,975
	40	0,0360	0,976
	60	0,0365	0,978
140	20	0,0160	0,979
	40	0,0162	0,980
	60	0,0164	0,980

Tabela 42 Kvantitativni rezultati Mathews-Weberovog modela na 20 °C za 2 g i 4 g adsorbenta

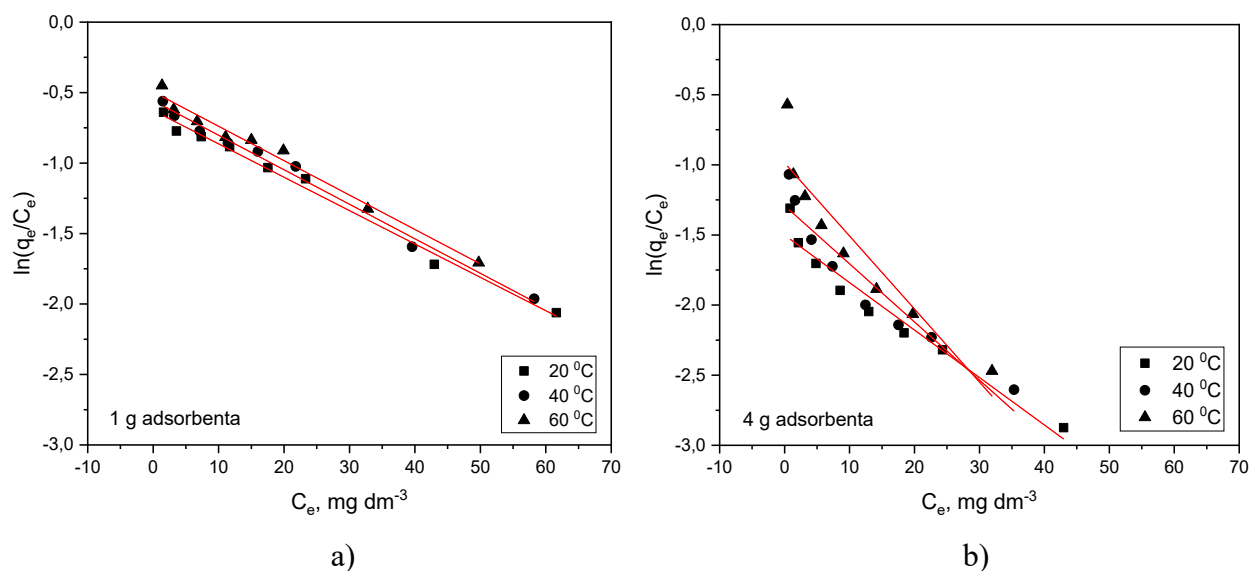
Količina adsorbenta, g	$C_0, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\beta_{MW}S_{MW}, \text{min}^{-1}$	$R^2$
2	10	0,0371	0,990
	140	0,0153	0,992
4	10	0,0417	0,995
	140	0,0163	0,988

Može se zaključiti da je adsorpcija crvene bazne boje na derivat zeolita, pored fizičke, podržana i hemisorpcijom, s obzirom na rezultate kinetičke analize. Veze uspostavljene kroz hemisorpciju značajno su slabije od veza uspostavljenih pri standardnoj hemijskoj reakciji. Druga bitna razlika je u tome, što se prava hemijska reakcija odigrava između pojedinačnih molekula reaktanata, dok u hemisorpciji, molekul (ili deo) adsorbata stupa u reakciju sa jednim ili više aktivnih mesta na površini adsorbenta [84].

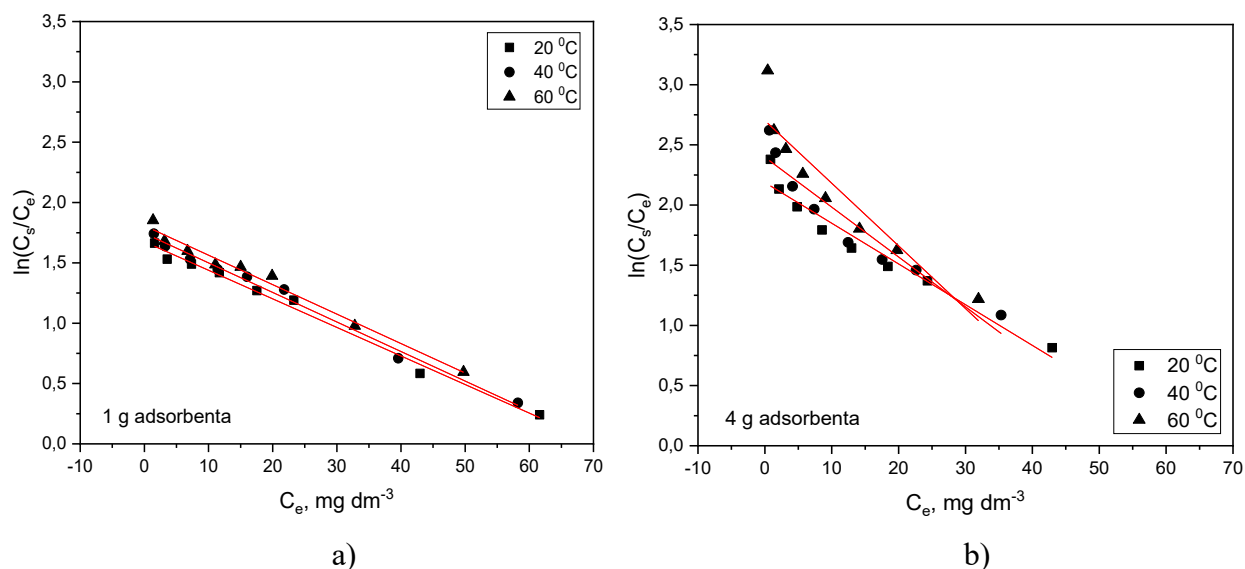
## 16. Termodinamika adsorpcije u vodenom rastvoru

Izračunavanjem brojnih vrednosti termodinamičkih parametara može se predvideti pravac odvijanja, odnosno spontanost procesa adsorpcije, kao i vrsta interakcije koja postoji između adsorbata i adsorbenta. Glavni termodinamički parametri procesa adsorpcije su: promena Gibsove slobodne energije ( $\Delta G$ ), promena entalpije ( $\Delta H$ ) i promena entropije ( $\Delta S$ ). Ovi parametri određuju uslove odigravanja procesa adsorpcije crvene bazne boje na adsorbentu na bazi nativnog zeolita.

Termodinamički parametri su izračunati na osnovu konstante ravnoteže dobijene od distribucionog i particionog koeficijenta. Na slikama 62 i 63 prikazani su dijagrami za izračunavanje distribucionog i particionog koeficijenta,  $K_d$  i  $K_p$ , za proces adsorpcije bazne boje na 1 g i 4 g adsorbenta (ZEO-Alk). Fitovane krive na ovim dijagramima vrlo dobro pokrivaju eksperimentalne tačke na različitim temperaturama ( $R^2 = 0,89-0,99$ ).



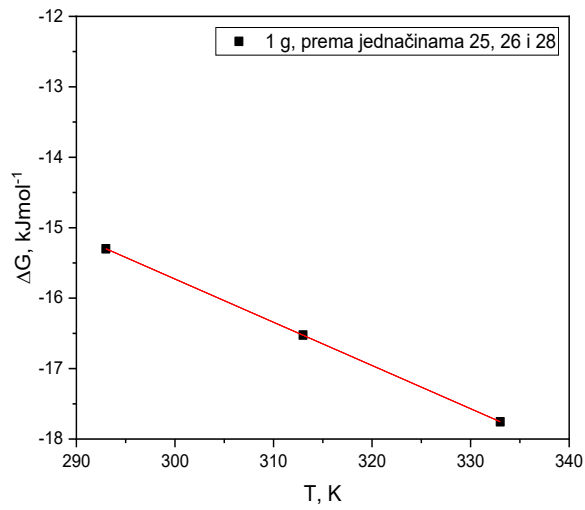
Slika 62 Dijagrami za izračunavanje distribucionog koeficijenta; a) 1 g ZEO-Alk; b) 4 g ZEO-Alk;



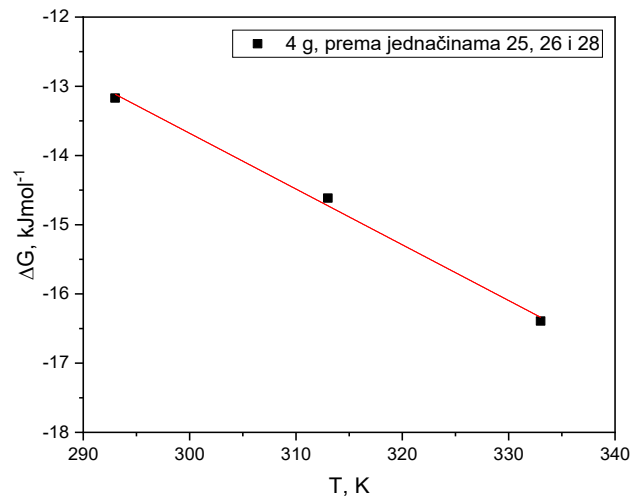
Slika 63 Dijagrami za izračunavanje particionog koeficijenta; a) 1 g ZEO-Alk; b) 4 g ZEO-Alk;

Iz odsečka na ordinati dijagrama sa slika 62 i 63, na osnovu jednačina (25), (26) i (28), izračunate su vrednosti promene slobodne energije,  $\Delta G$ . Slike 64 i 65 predstavljaju dijagrame, koji opisuju zavisnost slobodne energije od temperature za 1 g i 4 g adsorbenta, shodno postupku određivanja  $\Delta G$ , posredno, preko distribucionog ili particionog koeficijenta.

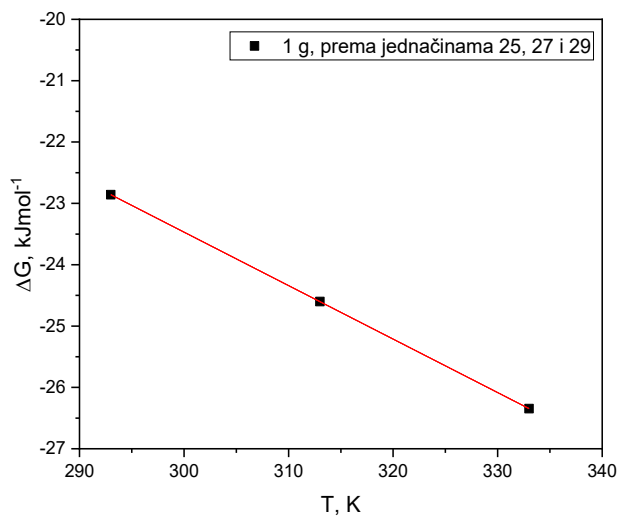
Vidljiva je značajna funkcionalnost fitovanih linija, koje prate eksperimentalne tačke. Prema rezultatima za nagib i odsečak, određeni su osnovni termodinamički parametri, entalpija i entropija procesa adsorpcije crvene bazne boje na modifikovanom zeolitu, na osnovu jednačine (27).



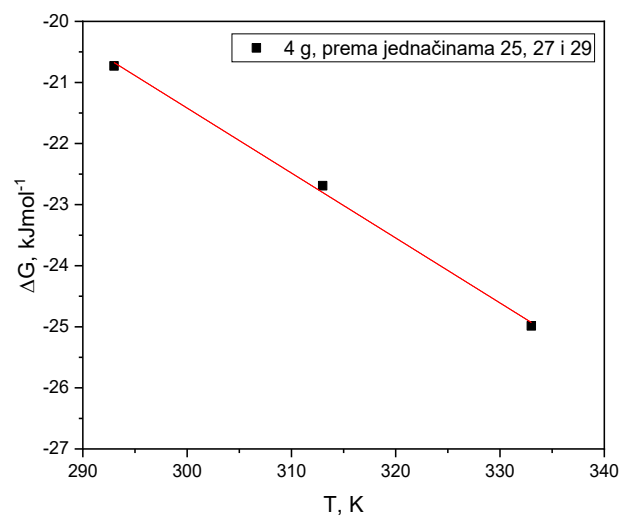
a)



b)

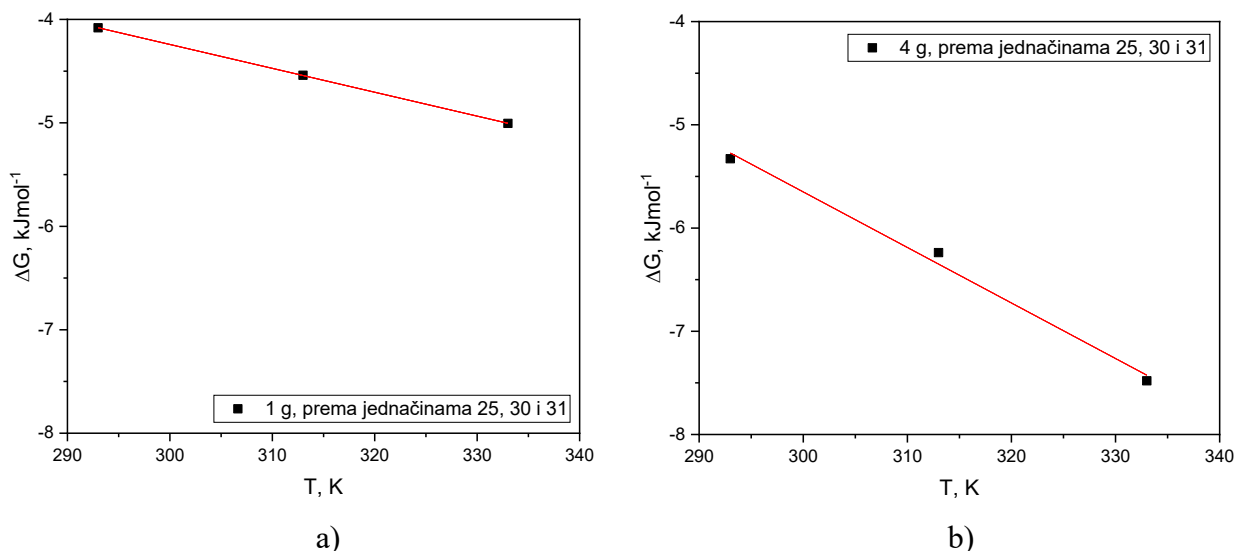


c)



d)

Slika 64 Zavisnost promene slobodne energije od temperature na osnovu konstante ravnoteže iz distribucionog koeficijenta; a) 1 g ZEO-Alk; b) 4 g ZEO-Alk; c) 1 g ZEO-Alk; d) 4 g ZEO-Alk;



Slika 65 Zavisnost promene slobodne energije od temperature na osnovu konstante ravnoteže iz particionog koeficijenta; a) 1 g ZEO-Alk; b) 4 g ZEO-Alk;

U tabelama 43-45 prikazani su rezultati za termodinamičke parametre dobijeni na osnovu konstante ravnoteže, bazirane na distribucionom i particionom koeficijentu.

Prema brojnim vrednostima za  $R^2$  u ovim tabelama primetna je visoka zavisnost promenljivih, u pojedinim slučajevima radi se o apsolutnoj funkcionalnosti kada je  $R^2 = 1$ . U ovom smislu, najprihvatljivije rezultate ima primena distribucionog koeficijenta, dok nešto slabije rezultate daje particioni koeficijent. Na osnovu ovoga, prihvata se validnost rezultata za osnovne termodinamičke parametre iz pomenutih koeficijenata.

Prema rezultatima prikazanim u tabelama 43-45, kao i statističkog parametra, vrednosti promene slobodne energije za 1 g i 4 g adsorbenta kreću se, u najboljem slučaju, između  $-20,73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i  $-24,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , što ukazuje na opravdanost i spontanost procesa adsorpcije boje na  $20^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  i  $60^\circ\text{C}$ . Ovi rezultati uglavnom potvrđuju dominantan fizički karakter adsorpcije bazne boje na adsorbent.

Prema teorijskim i literaturnim podacima, promena slobodne energije za fizisorpciju se kreće oko  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , dok je za hemisorpciju oko  $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [125].

Smanjenje vrednosti  $\Delta G$  sa porastom temperature ukazuje na to da je proces adsorpcije u ovom slučaju povoljan, spontan i efikasniji na višim temperaturama, te da se pri višim temperaturama favorizuje uklanjanje crvene bazne boje na adsorbent na bazi prirodnog zeolita.

Pozitivna vrednost entalpije za 1 g i 4 g adsorbenta, u optimalnom slučaju ( $2,68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  do  $10,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), upućuje na endotermnu prirodu adsorpcije, dok niža količina potrebne toplote uglavnom karakteriše fenomen fizisorpcije. Polarni molekuli i boje sa jonskim grupama (npr. sulfonatne grupe) često učestvuju u hemijskim interakcijama sa adsorbentom, što može povećati endotermne efekte.

Inače, opseg entalpije za fizičku sorpciju je između  $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , dok se entalpija hemisorpcije kreće od  $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  do  $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Hemisorpcija je sporiji proces u odnosu na fizisorpciju i ima ireverzibilan karakter. Fizička sorpcija je obično reverzibilan i brz proces (nema energije aktivacije) i odvija se na nižim temperaturama [126].

Promena entropije opisuje promene u rasporedu molekula i jona tokom adsorpcije boje iz vodenog rastvora na čvrsti adsorbent, odražavajući stepen (ne)uređenosti sistema pre i posle adsorpcije. Pozitivna promena entropije za 1 g i 4 g sorbenta, u optimalnim slučajevima (od  $0,087 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  do  $0,106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), potvrđuje povećan stepen slobode na međupovršini čvrsto/tečno. U ovom slučaju, pozitivne vrednosti promene entropije povećavaju verovatnoću spontanog procesa adsorpcije i ističu fizičku sorpciju uz moguće delimično prisustvo hemisorpcije, budući da su vrednosti  $\Delta S$  bliske nuli, ali ne i negativne.

Dakle,  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H > 0$  i  $\Delta S > 0$ , upućuju na termodinamički povoljnu reakciju pri višim temperaturama.

Tabela 43 Rezultati termodinamičkih parametara za adsorpciju crvene boje dobijeni iz distribucionog koeficijenta, prema jednačini (25)

Masa sorbenta (g)	Temperatura (K)	$\Delta G$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$R^2$	$\Delta H$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$R^2$
1	293	-15,30	0,991	2,68	0,061	1
	313	-16,52	0,991			
	333	-17,75	0,983			
4	293	-13,17	0,949	10,49	0,080	0,996
	313	-14,61	0,910			
	333	-16,39	0,878			

Tabela 44 Rezultati termodinamičkih parametara za adsorpciju crvene boje dobijeni iz distribucionog koeficijenta, prema jednačini (26)

Masa sorbenta (g)	Temperatura (K)	$\Delta G$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$R^2$	$\Delta H$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$R^2$
1	293	-22,86	0,991	2,68	0,087	1
	313	-24,60	0,991			
	333	-26,35	0,983			
4	293	-20,73	0,949	10,49	0,106	0,998
	313	-22,69	0,910			
	333	-24,98	0,878			

Tabela 45 Rezultati termodinamičkih parametara za adsorpciju boje  
dobijeni iz particionog koeficijenta, prema jednačini (28)

Masa sorbenta (g)	Temperatura (K)	$\Delta G$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\Delta H$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	293	-4,08	0,991	2,68	0,023	0,9999
	313	-4,54	0,991			
	333	-5,00	0,983			
4	293	-5,33	0,949	10,49	0,053	0,992
	313	-6,24	0,910			
	333	-7,48	0,878			

Promena konstante brzine adsorpcije od temperature pruža značajne informacije o energiji aktivacije ovog procesa. Budući da je Avramijev model, prema vrednostima koeficijenta determinacije, pokazao bolju prilagodljivost u odnosu na ostale kinetičke modele, za analizu energije aktivacije korišćena je kinetička konstanta Avramijevog modela.

Slika 66 daje grafičku zavisnost  $\ln(k_{AV})$  od  $1/T$ , na osnovu koje je, iz nagiba krive, izračunata energija aktivacije. Analiza je izvedena za 1 g adsorbenta (ZEO-Alk) i najveću početnu koncentraciju bazne boje, za tri različite temperature.

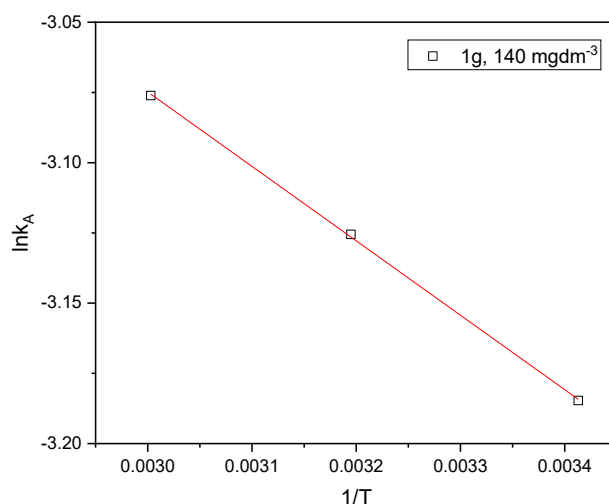
Energija aktivacije u adsorpciji odnosi se na minimalnu količinu energije potrebnu da molekuli boje iz vodenog rastvora prevaziđu prepreke i vežu se za površinu čvrstog adsorbenta. Pruža uvid i u prirodu adsorpcije, koja može biti fizička ili hemijska. Vrednosti energije aktivacije manje do 40 kJ·mol<sup>-1</sup> obično ukazuju na fizički mehanizam adsorpcije, dok veće vrednosti sugerišu hemisorpcijski mehanizam [124].

Energija aktivacije za fizičku adsorpciju je obično niska, jer su uključene interakcije slabe prirode (van der Waalove, dipol-dipol ili elektrostatičke interakcije). Nasuprot tome, hemijska adsorpcija se karakteriše specifičnošću i znatno jačim interakcijama (kovalentne veze), što rezultira mnogo većom energijom aktivacije u poređenju sa fizisorpcijom. Tu su i specifični kontakti koji simuliraju hemijsku adsorpciju, kao npr. transfer elektrona, vodonične veze, redoks reakcije idr.

Prema vrednosti energije aktivacije ( $E_A$ ) za 1 g adsorbenta od 2,2 kJ·mol<sup>-1</sup>, adsorpcija boje na modifikovanom zeolitu odvija se putem fizičkog mehanizma. Ovi nalazi su u saglasnosti sa ranijim tvrdnjama utvrđenim kod analize termodinamičkih parametara.

Inače, energija aktivacije ne zavisi od koncentracije reaktanata, ali zavisi od prirode reaktanata, njihovih međusobnih interakcija i uslova, kao što su temperatura i prisustvo katalizatora.

U konkretnom slučaju  $E_A$  ima niske vrednosti, što upućuje na brze reakcije. To se delimično može objasniti činjenicom da različiti strukturni segmenti adsorbenta mogu delovati kao katalizatori, smanjujući energiju aktivacije reakcije adsorpcije. Poznato je da reakcije koje se odvijaju u više koraka imaju nižu molekularnost, što doprinosi smanjenju energije aktivacije. U okviru asocijativnog mehanizma, povećanje brzine reakcije može biti posledica olakšanog prenosa elektrona, povoljnijeg položaja određenih atoma u reaktantima, kao i njihove bolje međusobne orijentacije [124,126]. Pri analizi ovih mehanizama, treba uzeti u obzir i činjenicu da se pored procesa adsorpcije istovremeno odigrava i proces desorpcije.



Slika 66 Dijagram za određivanje energije aktivacije za adsorpciju bazne boje na adsorbent

## 17. Parametri kvaliteta voda u režimu adsorpcije

Prilikom određivanja nivoa zagađenosti otpadnih voda, posebna pažnja posvećuje se ukupnom sadržaju organskih materija, naročito onih koje su podložne brzom mikrobnom razlaganju. Od značaja su i parametri poput pH vrednosti, mutnoće, elektroprovodljivosti i drugih karakteristika.

U tabeli 46 su predstavljeni rezultati izvesnih parametara, koji definišu kvalitet obojene vode (boja BR46 i BB41) pre i posle obezbojavanja, tj. adsorpcije na adsorbent od modifikovanog zeolita.

Mutnoća vode, kao karakteristika vode, najčešće je povezana sa prisustvom koloidnih i grubljih suspendovanih čestica prečnika većeg od 100  $\mu\text{m}$ . U konkretnom slučaju, radi se o suspendovanim česticama crvene i plave bazne boje u kiselom vodenom rastvoru. Visoka koncentracija ovih čestica smanjuje prolaz svetlosti kroz vodu, što se registruje kao mutnoća. Prikazani rezultati za mutnoću vode ukazuju na značajno smanjenje mutnoće posle obrade obojene vode.

Kod boje BR46, mutnoća je pre adsorpcije iznosila 41,1 NTU, dok je posle adsorpcije smanjena na 12,8 NTU (1 g adsorbenta). Sličan trend primećen je i kod boje BB41, gde je mutnoća pre adsorpcije iznosila 39,1 NTU, a posle je pala na 10,4 NTU. U kiseloj sredini (pH 4), boje hidrolizuju, menjaju svoju strukturu i utiču na mutnoću vodenog rastvora, pri čemu je ovaj efekat nešto izraženiji kod crvene, nego kod plave bazne boje. Inače, mutnoća vode iz okoline može značajno varirati, zbog čega većina država ima smernice koje pružaju maksimalno dozvoljeno povećanje u odnosu na normalne nivoe za svaki vodni rezervoar (5 NTU-10 NTU). Vrednosti mutnoće manje od 10 NTU smatraju se niskim, vrednost od 50 NTU smatra se umereno mutnom, dok se veoma visoke vrednosti mutnoće mogu kretati iznad 100 NTU. Čista voda ima mutnoću manju od 1 NTU, dok mutna reka može imati mutnoću veću od 1000 NTU. Mulj, mikroorganizmi, biljni materijali i hemikalije doprinose mutnoći vode. Vrednosti između 20 NTU-40 NTU u prirodnim vodama su uobičajene [128,129].

Na osnovu rezultata iz tabele 46, pH vrednosti rastvora pre i posle adsorpcije baznih boja su prilično slične, od 4,1 do 4,6. Ovi rastvori su prethodno podešeni na odgovarajući pH za adsorpciju obojenih voda, pri čemu nije vršeno razblaživanje ili neutralizacija. S obzirom na to da je granična vrednost na mestu za ispuštanje vode iz tekstilne industrije u površinske vode (pH = 6,5 do 9), proces neutralizacije ili razblaživanja obojenih voda ukloniće njihovu kiselost. Najčešće primenjivani postupci neutralizacije danas uključuju: neutralizaciju kiselih voda sa baznim vodama, neutralizaciju reagensima, kao što su gašeni kreč, soda ili filtriranje kroz materijale poput kreča, krečnjaka, dolomita, magnezita, krede itd. Kiseli tečni otpad se neutrališe pre nego što se ispusti, dok se talog obično šalje na spaljivanje ili deponiju opasnog otpada.

Na osnovu vrednosti za parametar elektroprovodljivosti iz tabele 46, može se zaključiti da se ovaj parametar smanjuje posle adsorpcije obojenih voda u odnosu na vrednosti pre ovog postupka. Kod crvene bazne boje je to nešto izraženije. Elektroprovodljivost vode zavisi od koncentracije rastvorenih anjona i katjona i predstavlja sposobnost uzorka vode da provodi električnu struju. Razlika u elektroprovodljivosti između plave i crvene boje, može se objasniti promenama u strukturi zaostalnih boja, kao i rastvaranjem veće ili manje količine primesa sa adsorbenta (kao što su aktivacioni agensi, neutralizatori, soli itd.). Vrednosti u prirodnim vodama obično se kreću od  $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (za kišnicu ili destilovanu vodu) do preko  $50.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (za morsku vodu). U tekstilnoj industriji i drugim procesima potrebna je voda niske provodljivosti (demineralizovana voda), tj. voda koja ima malo rastvorenih čvrstih materija [128,129].

Iz tabele 46, uočava se značajan pad vrednosti HPK i BPK<sub>5</sub> kod obojene vode posle adsorpcije, pri čemu su njihove vrednosti značajno niže. Na rezultate istraživanja može uticati prisustvo različitih supstanci, koje su toksične za mikroorganizme i mogu ometati biohemijsku oksidaciju. Na primer, prisustvo algi ili mikroorganizama može izazvati znatno povećanje vrednosti ovih parametara. Rezultati za HPK i BPK<sub>5</sub> su dosta ispod graničnih vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode iz pogona za preradu i proizvodnju tekstila (tabela 47).

Inače, HPK se koriste za procenu efikasnosti tretmana otpadnih voda; za pijaću vodu, obično je ovaj parametar < 2 mg·dm<sup>-1</sup>; za prirodnu vodu, 2 mg·dm<sup>-1</sup> – 10 mg·dm<sup>-1</sup>, zavisno od stepena zagađenja; za industrijsku otpadnu vodu, često prelazi 200 mg·dm<sup>-1</sup> pre obrade [27-29].

BPK, za pijaću vodu, iznosi obično < 1 mg·dm<sup>-1</sup>; za prirodnu vodu, 1 mg·dm<sup>-1</sup> – 5 mg·dm<sup>-1</sup> (dobar kvalitet), > 10 mg·dm<sup>-1</sup> (značajno zagađenje); za otpadnu vodu, neobrađene otpadne vode često imaju vrednosti iznad 200 mg·dm<sup>-1</sup> [27-29].

Tabela 46 Rezultati kvaliteta modelnih obojenih voda od BR46 i BB41  
posle adsorpcije na adsorbent ZEO-Alk

Uslovi adsorpcije	Parametar	Rezultati analize	
		Pre adsorpcije	Posle adsorpcije
1 g ZEO-Alk; 60 °C; 60 min; BR46 140 mg·dm <sup>-3</sup> ;	Mutnoća (NTU)	41,1	12,8
	pH	4,2	4,5
	Elektroprovodljivost (μS·cm <sup>-1</sup> )	203	111
	HPK (mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> )	250	104
	BPK <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> )	45	14
1 g ZEO-Alk; 60 °C; 60 min; BB41 140 mg·dm <sup>-3</sup> ;	Mutnoća (NTU)	39,1	10,4
	pH	4,1	4,6
	Elektroprovodljivost (μS·cm <sup>-1</sup> )	170	105
	HPK (mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> )	230	97
	BPK <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> )	48	16

Tabela 47 Izvod iz tabele za granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode iz postrojenja i pogona za preradu i proizvodnju tekstila [127]

<b>Parametar</b>	<b>Jedinica mere</b>	<b>Granična vrednost emisije</b>
Temperatura	°C	30
pH	-	6,5-9
BPK <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	30
HPK	mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	200

## ZAKLJUČAK

Zbrinjavanje obojenog tečnog otpada sprovedeno je korišćenjem modifikovanog nativnog zeolita. Uklanjanje tekstilnih baznih boja (crvena i plava boja) urađeno je iz dva izvora: modelne obojene vode, koja simulira otpadnu vodu posle bojenja, kao i originalne otpadne vode posle optimizovanog bojenja akrila u laboratorijskim uslovima.

Novi, lako pripremljeni adsorbent, efikasno pomaže u obradi tečnog efluenta, delujući kao aktivni agens sa dovoljnim kapacitetom za vezivanje organskih hemikalija, tekstilne boje, čime se stvaraju uslovi za uklanjanje potencijalnih zagađivača iz vode.

Na osnovu praktičnih rezultata i analiza mogu se izneti sledeći zaključci:

1. Obe primenjene bazne boje (adsorbati) imaju sličnu hemijsku prirodu. Radi se o jonizovanim jedinjenjima, crvena boja ima bromov anjon, dok plava boja ima metil sulfatni negativni jon.
2. Nativni zeolit je prisutan u Srbiji, ima različitu primenu, podesan je i za modifikaciju u aktivan adsorbent, npr. za tekstilne boje iz vodenih rastvora. Modifikacija nativnog zeolita je urađena na jednostavan način, upotrebom kiseline/alkaliije i ultrazvuka.
3. Proces bojenja akrila je optimizovan u laboratorijskim uslovima i predložen za industrijsku upotrebu. Optimizacija je zasnovana na uštedi u količini hemikalija i temperaturi, uz očuvanje prihvatljivih bojenih karakteristika akrilnih vlakana i dovoljnog stepena iscrpljenja.
4. Proces adsorpcije tekstilne bazne boje iz vodenog rastvora izveden je na jednostavan način uz variranje temperature, mase adsorbenta, koncentracije boje i vremena bojenja uz konstantnu zapreminu rastvora za adsorpciju, brzinu mućkanja i pH rastvora boje.
5. Prinos adsorbenata od zeolita, posle modifikacije, relativno je visok (ZEO-Alk-90% i ZEO-Kis-78%). Sadržaj vlage je najveći kod nativnog-nemodifikovanog zeolita, a najmanji kod zeolita ZEO-Alk. Najveći procenat gubitka žarenjem javlja se kod ZEO-Kis, a najmanji kod ZEO-Alk. Za specifičnu masu, kod svih uzoraka, rezultati su približni, tj. razlike su na drugoj decimali. Specifična površina je najveća kod nativnog uzorka, a najmanja kod adsorbenta ZEO-Alk. Nasipna gustina u slobodnom i zbijenom stanju za oba modifikovana adsorbenta iznose ispod  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Modifikovani zeoliti imaju za nijansu veću poroznost od nativnog predstavnika.
6. SEM snimci otkrivaju zrnastu strukturu adsorbenata sa relativno heterogenim česticama, različitog oblika i forme uglavnom ispod  $50 \mu\text{m}$  veličine zrna. Vidljiva je i aglomeracija u izvesnoj meri. Poroznost je omogućena upravo prisustvom čestica nepravilnog oblika i velikim brojem praznina u strukturi, gde bi molekuli boje mogli da se smeste tokom adsorpcije.

7. EDAX analiza adsorbenata ukazuje na različiti molski odnos silicijum/aluminijum za sve korišćene zeolite, nativni (4,65), ZEO-Kis (5,30) i ZEO-Alk (4,59). Modifikacija zeolita je bila uspešna s obzirom na molski odnos Si/Al za uzorke obrađene kiselinom i alkalijom. Manji ili veći odnos Si/Al kod modifikovanih uzoraka u odnosu na sirovi zeolit, ukazuje na supstituciju  $Al^{3+}$  sa  $Si^{4+}$  i obrnuto u rešetki zeolita.
8. U hemijskom sastavu nativnog zeolita dominiraju  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$  i  $K_2O$  sa preko 70%. Ostali oksidi su prisutni u koncentraciji manjoj od 1% ili u tragovima.
9. Prema analizi FTIR spektara, alkalna obrada zeolita dovodi do poremećaja i preraspodele Si i Al u strukturi, što rezultuje povećanom poroznošću, formiranjem novih faza ili čak delimičnom amorfizacijom zeolita. Kisela obrada zeolita uzrokuje promene u strukturu, uklanja se voda, karbonatne nečistoće i dolazi do dealuminacije.
10. Najveće iscrpljenje za obe boje dešava se u kiseljoj sredini, odnosno pri pH 4-5. Temperatura slabije utiče na promenu koncentracije boje tokom adsorpcije, dok apsolutna količina iscrpljene boje raste sa povećanjem mase adsorbenta. Rast početne koncentracije boje smanjuje iscrpljenje boje nezavisno od vremena adsorpcije, dok porast količine adsorbenta pojačava stepen iscrpljenja boje.
11. Višestruka linearna regresija za parametar *stepen iscrpljenja* pokazuje da nezavisne varijable, *početna koncentracija boje* i *vreme*, značajno doprinose modelu. Višestruka linearna regresija za parametar *količinu adsorbovane boje* potvrđuje da nezavisni parametri *vreme* i *početna koncentracija boje* značajno doprinose modelu.
12. Adsorbent na bazi nativnog zeolita, posle adsorpcije i sušenja, dobro desorbuje (>65%) i može se ponovo upotrebiti. Kod desorpcije uz ultrazvuk dobijaju se bolji rezultati desorpcije za 15%-20% (u najboljem slučaju oko 75%). Adsorbent se može ponovo upotrebiti tokom tri ciklusa ponovne adsorpcije, posle regeneracije sa NaCl (efikasnost >50%).
13. Od linearnih modela ravnotežne adsorpcije, Langmuirov model se pokazao najadekvatnijim za opisivanje adsorpcije crvene boje BR46 na novi adsorbent od modifikovanog zeolita za sve temperature i sve količine adsorbenta.
14. Od nelinearnih modela ravnotežne adsorpcije, Tothov model je najpogodniji za objašnjenje adsorpcije crvene bazne boje na modifikovani zeolit, pri svim količinama adseorbenta i testiranim temperaturama. Tothov modelom je u saglasnosti sa Langmuirovim modelom, čime se potvrđuje doprinos ovih izoterma za opis adsorpcije u konkretnom slučaju.

15. Adsorpcioni kinetički linearni Avramijev model najbolje opisuje brzinu adsorpcije, dok se od nelinearnih modela izdvaja Brouers-Weron-Sotolongov model.
16. Adsorpcioni mehanistički linearni model Weber-Morris pokazao se najadekvatnijim.
17. Najbolji postupak za izračunavanje termodinamičkih parametara potiče od distribucionog koeficijenta. Negativne vrednosti za promenu slobodne energije, potvrđuju spontanost prirode adsorpcije. Proces adsorpcije je lako izvodljiv, sa dobrim afinitetom molekula boje za adsorbent kroz fizisorpciju, koja dominira, pored hemisorpcije.
18. Pozitivna vrednost entalpije ukazuje na endotermnu prirodu adsorpcije, dok niža količina potrebne toplote uglavnom karakteriše fenomen fizisorpcije. Pozitivna promena entropije ukazuje na povećani stepen slobode na međupovršini čvrsto/tečno. Kako se vrednosti promene entropije približavaju nuli, time se potvrđuje fizička sorpcija, ali uz delimično prisustvo hemisorpcije, s obzirom da su vrednosti  $\Delta S$  bliske nuli. Manje vrednosti energije aktivacije potvrđuju da se proces adsorpcije boje na modifikovanom zeolitu odvija putem dominantnog fizičkog mehanizma.
19. Kvalitet modelnih obojenih voda posle adsorpcije, definisan preko parametara mutnoća, pH, elektroprovodljivost, HPK i BPK<sub>5</sub>, bolji je i povoljniji u odnosu na obojene vode pre adsorpcije. Posle dve uzastopne adsorpcije ovih voda, stepen iscrpljenja dostiže 98%, pa ima mogućnosti za ispuštanje u kanalizaciju ili reciklažu i upotrebu kod pojedinih mokrih obrada u pogonima dorade i bojenja tekstila.
20. Kvalitet originalnih otpadnih voda (posle bojenja akrila) posle adsorpcije, analiziran preko najvažnijih parametara kvaliteta voda, ima povoljnije rezultate u odnosu na obojene vode pre adsorpcije. Ako se primene dve uzastopne adsorpcije ovih voda, stepen iscrpljenja ide do 80%.

Nema sumnje da novi adsorbent prirodnog porekla ima veliki potencijal za komercijalnu primenu u budućnosti. Istraživanje je pokazalo da adsorbent izrađen od nativnog zeolita, može efikasno da ukloni pojedine bazne boje. Promenljiva hemijska svojstva otpadnih voda tokom različitih tehnoloških procesa dodatno otežavaju uklanjanje tekstilnih boja pogodnim adsorbentima. Razumevanje mehanizma adsorpcije ključno je za optimizaciju procesa, kao i za naknadnu regeneraciju adsorbenta, što je neophodno za dizajniranje efikasnih sistema adsorpcije.

## LITERATURA

- [1] Parac-Osterman Đ, Karaman B. *Osnove teorije bojenja tekstila*. Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Denona d.d. Zagreb, 2013.
- [2] Novaković M. *Teorija i tehnologija oplemenjivanja tekstila bojenjem i štampanjem*. Izdavačka jedinica Univerziteta u Nišu, BMG – Beograd, 1996.
- [3] Houck MM. *Identification of textile fibers*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2009.
- [4] Broadbent AD. *Basic Principles of Textile Coloration*. Society of Dyers and Colourists, England, 2001.
- [5] U.S. Environmental Protection Agency, *Manual, Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry*. EPA/625/R-96/004, September 1996.
- [6] Singh P. *Dye Pollution from Textile Industry*. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2024.
- [7] Patel H, Vashi RT. *Characterization and treatment of textile wastewater*. Elsevier Inc. USA, 2015.
- [8] Chakraborty JN. *Fundamentals and practices in colouration of textiles*. Woodhead Publishing India Pvt Ltd, New Delhi, Cambridge, Oxford, 2010.
- [9] Murthy HVS. *Introduction to Textile Fibres*. Woodhead Publishing India Pvt. Ltd., New Delhi, India, 2016.
- [10] Morton WE, Hearle JWS. *Physical properties of textile fibres*. Woodhead Publishing Limited, England, 2008.
- [11] Masson J. *Acrylic Fiber Technology and Applications*. Marcel Dekker Inc. New York, Basel, Hong Kong, 1995.
- [12] Gupta VB, Kothari VK. *Manufactured Fibre Technology*. Springer Dordrecht, Indian Institute of Technology, Delhi, India, 1977.
- [13] Eichhorn SJ, Hearle JWS, Jaffe M, Kikutani T. *Handbook of textile fibre structure, Volume 1: Fundamentals and manufactured polymer fibres*. Woodhead Publishing Limited, Oxford Cambridge New Delhi, 2009.
- [14] Clark M. *Handbook of textile and industrial dyeing, Volume 2: Applications of dyes*. Woodhead Publishing Limited, Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, 2011.
- [15] Burkinshaw SM. *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration*. John Wiley & Sons, Society of Dyers and Colorists, United Kingdom, 2016.
- [16] Hunger K. *Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

- [17] Mahapatra NN. *Textile dyes*. Woodhead Publishing India Pvt. Ltd., New Delhi, 2016.
- [18] Madhav S, Ahamad A, Singh P, Mishra PK. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. *Environmental Quality Management*. 2018, 27, 31–41.
- [19] Naveenraj V, Prabakaran, Kulanthaivel P. Treatment of contaminated wastewater from Textile industry. A review. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 1055 (2021) 012031.
- [20] Nyika J, Dinka M. Sustainable management of textile solid waste materials: The progress and prospects. *Materials Today: Proceedings*. 2022, 62, 6, 3320-3324.
- [21] Saha S, Mollah MJA, Susan ABH, Islam M. Treatment of Wastewater Containing Organic Dyes: Recovery of Dye Adsorbed on Starch Based Materials Through Conversion of Adsorbent into Alcohol. *Dhaka University Journal of Science*. 2015, 63, 119-124.
- [22] Adesanmi BM, Hung YT, Paul HH, Huhnke CR. Comparison of dye wastewater treatment methods: A review. *GSC Advanced Research and Reviews*. 2022, 10, 126–137.
- [23] Mishra RK, Mentha SS, Misra Y, Dwivedi N. Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater: A comprehensive review on current developments and future research. *Water-Energy Nexus*. 2023, 6, 74-95.
- [24] Ogugbue CJ, Sawidis T. Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas hydrophila* Isolated from Industrial Effluent. *Biotechnology Research International*. 2011, 967925, 1-11.
- [25] Elgarahy AM, Elwakeel KZ, Mohammad SH, Elshoubaky GA. A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021, 4, 100209.
- [26] Deng D, Lamssali M, Aryal N, Ofori-Boadu A, Jha MK, Samuel RE. Textiles wastewater treatment technology: A review. *Water Environment Research*. 2020, 92, 1805–1810.
- [27] Nahar N, Haque S, Haque SE. Groundwater conservation, and recycling and reuse of textile wastewater in a denim industry of Bangladesh. *Water Resources and Industry*. 2024, 31, 100249.
- [28] Hauser P. *Advances in Treating Textile Effluent*. InTech China, 2011.
- [29] Mostafa M. Waste water treatment in textile Industries - the concept and current removal technologies. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*. 2015, 7, 1, 501-525.
- [30] Korenak J, Helix-Nielsen C, Čurlin M, Petrinić I. Obrada otpadne vode tekstilne industrije u anaerobno-aerobnom membranskom bioreaktoru i postupkom naknadnog ozoniranja. *Tekstil*. 2016, 65, 258-264.

- [31] Karaboyaci M, Uysal M, Sencan A, Kilic M. Chemically Color Removal from Textile Wastewater with Oxidizing and Reducing Agents. *European Journal of Engineering and Natural Sciences*. 2017, 2, 217-221.
- [32] Lim S, Shi JL, Gunten U, McCurry DL. Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Research*. 2022, 213, 118053.
- [33] Groeneveld I, Kanelli M, Ariese F, van Bommel MR. Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate – An overview. *Dyes and Pigments*. 2023, 210, 110999.
- [34] Venkataraman A, Babu L, Aravamudan L. Unified, simple and decentralized treatment process for synthetic and real-time dye contaminated wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*. 2022, 423, Part B, 127059.
- [35] Yakameran E, Bhatt P, Aygun A, Adesope AW, Simsek H. Comprehensive understanding of electrochemical treatment systems combined with biological processes for wastewater remediation. *Environmental Pollution*. 2023, 330, 121680.
- [36] Adebawale KO, Olu-Owolabi BI, Chigbundu EC. Removal of Safranin-O from Aqueous Solution by Adsorption onto Kaolinite Clay. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*. 2014, 4, 89-104.
- [37] Chour V. Water resources protection today: end-of-pipe technology and cleaner production. Case study of the Czech Odra River watershed. *Water Science and Technology*. 2001, 43, 2001.
- [38] Parac-Osterman Đ, Sutlović A, Soljačić I. Voda u oplemenjivanju tekstila - sirovina i otpad. *Tekstil*. 2003, 52, 55-62.
- [39] Majd MM, Kordzadeh-Kermani V, Ghalandari V, Askari A, Sillanpää M. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of the Total Environment*. 2022, 812, 151334.
- [40] Mahler A. *Zeolites: Advances in Research and Applications*, Nova Science Publishers, Inc., NY, USA, 2020.
- [41] Li J, Gao M, Yan W, Yu J. Regulation of the Si/Al ratios and Al distributions of zeolites and their impact on properties. *Chemical Science*. 2023, 14, 1935–1959.
- [42] Tasić ŽZ, Bogdanović GD, Antonijević MM. Application of natural zeolite in wastewater treatment – A Review. *Journal of Mining and Metallurgy*. 2019, 55A, 67-79.
- [43] Kakhki MR, Zirjanizadeh S, Mohammadpoor M. A review of clinoptilolite, its photocatalytic, chemical activity, structure and properties: in time of artificial intelligence. *Journal of Materials Science*. 2023, 58, 10555-10575.

- [44] Ismawati R. Zeolite: Structure and potential in agriculture. *Jurnal Pena Sains*. 2018, 5, 57-64.
- [45] Uraz PSY, Ocaktan C, Yanar S, Olcay Z. Modification of Natural Zeolite for Anticorrosive Paint Preparation. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2022, 41, 2236-2246.
- [46] Moreira PVV, dos Santos DF, Vieira MF, Moreira WM, Straioto H. Hydrothermal modification of natural zeolite and its application in anti-inflammatory removal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2024, 99, 2677–2692.
- [47] Senila M, Cadar O. Modification of natural zeolites and their applications for heavy metal removal from polluted environments: Challenges, recent advances, and perspectives. *Heliyon*. 2024, 10, e25303.
- [48] Wahono SK, Stalin J, Addai-Mensah J, Skinner W, Vinu A, Vasilev K. Physico-chemical modification of natural mordenite-clinoptilolite zeolites and their enhanced CO<sub>2</sub> adsorption capacity. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020, 294, 109871.
- [49] Herceg Z, Lelas V, Brncic M, Tripalo B, Jezek D. Tribomechanical micronization and activation of whey protein concentrate and zeolite. *Sadhana*. 2004, 29, 13–26.
- [50] Rahmayani RFI, Arryanto Y, Kartini I. The effect of alkaline activation on the zeolite binding properties toward dissolved irons. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2020, 1460, 012084.
- [51] Meziani M, Amari M, Baloul M, Chelouah N. Study of chemical and thermal activations of zeolite-lime blend. *Cerâmica*. 67 (2021) 427-433.
- [52] Akkoca DB, Yulgin M, Ural M, Akçin H, Mergen A. Hydrothermal and Thermal Treatment of Natural Clinoptilolite Zeolite from Bigadiç, Turkey: An Experimental Study. *Geochemistry International*. 2013, 51, 495–504.
- [53] Cakicioglu-Ozkan F, Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005, 77, 47–53.
- [54] Huntley GM, Luck RL, Mullins ME, Newberry NK. Hydrochloric Acid Modification and Lead Removal Studies on Naturally Occurring Zeolites from Nevada, New Mexico, and Arizona. *Processes*. 2021, 9(7) 1238.
- [55] Bevilacqua M, Montanari T, Finocchio E, Busca G. Are the active sites of protonic zeolites generated by the cavities? *Catalysis Today*. 2006, 116, 132-142.
- [56] Pérez-Botella E, Valencia S, Rey F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. *Chemical Reviews*. 2022, 122, 17647-17695.

- [57] Spiridonov AM, Sokolova MD, Fedoseeva VI, Nikiforov LA, Okhlopkova AA. Adsorption complexes 'zeolite–cationic surfactant': properties and surface activity in a polymer composite material based on ultra-high-molecular-weight polyethylene. *Materials Today Chemistry*. 2021, 20, 100441.
- [58] Esmaeili S, Zanjanchi MA, Golmojdeh H, Mizani F. Increasing the adsorption capability of mordenite and Y zeolites via post-synthesis chemical/physical treatments in order to remove cationic dyes from polluted water. *Water and Environment Journal*. 2020, 34, 117–130.
- [59] Narasimharao K, Kamaluddin HS. Adsorption of methylene blue and metachromasy over analcime zeolites synthesized by using different Al precursors. *Materials Today Chemistry*. 2023, 32, 101675.
- [60] Hammood ZA, Chyad TF, Al-Saedi R. Adsorption Performance of Dyes Over Zeolite for Textile Wastewater Treatment. *Ecological Chemistry and Engineering S*. 2021, 28, 329-337.
- [61] Caliskan Y, Harbeck S, Bektas N. Adsorptive Removal of Basic Yellow Dye Using Bigadiç Zeolites: FTIR Analysis, Kinetics, and Isotherms Modeling. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2019, 38, s185-s195.
- [62] Amelia S, Maryudi M. Application of Natural Zeolite in Methylene Blue Wastewater Treatment Process by Adsorption Method. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*. 2019, 8, 144-147.
- [63] Youssef HF, Nasr RA, El-Anwar EAA, Mekky HS, El Rahim SHA. Preparation and characterization of different zeolites from andesite rock: Product evaluation for efficient dye removal. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021, 328, 111485.
- [64] Hor KY, Chee JMC, Chong MN, Jin B, Saint C, Poh PE, Aryal R. Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater. *Journal of Cleaner Production*. 2016, 118, 197-209.
- [65] Ignat ME, Dulman V, Ignat L, Ignat M, Humelnicu I. Evaluation of the Adsorptive Potential of Zeolite Volcanic Tuff in Single and Binary Aqueous Solutions of the Basic Blue 41 Cationic Dye. *ChemistrySelect*. 2022, 7, e202104460.
- [66] Von-Kiti E, Oduro WO, Animpong MA, Ampomah-Benefo K, Boafo-Mensah G, Kwakye-Awuah B, Williams CD. Evidence of electronic influence in the adsorption of cationic and zwitterionic dyes on zeolites. *Heliyon*. 2023, 9, e20049.
- [67] Kiwaan HA, Mohamed FSh, El-Ghamaz NA, Beshry NM, El-Bindary AA. Experimental and electrical studies of Na-X zeolite for the adsorption of different dyes. *Journal of Molecular Liquids*. 2021, 332, 115877.

- [68] Mohammed BB, Hsini A, Abdellaoui Y, Oualid HA, Laabd M, El Ouardi M, Addi AA, Yamni K, Tijani N. Fe-ZSM-5 zeolite for efficient removal of basic Fuchsin dye from aqueous solutions: Synthesis, characterization and adsorption process optimization using BBD-RSM modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020, 8, 104419.
- [69] Al-Jubouri SM, Al-Jendeel HA, Rashid SA, Al-Batty S. Green synthesis of porous carbon cross-linked Y zeolite nanocrystals material and its performance for adsorptive removal of a methyl violet dye from water. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2023, 356, 112587.
- [70] Gilani NS, Tilami SE, Azizi SN. One-step green synthesis of nano-sodalite zeolite and its performance for the adsorptive removal of crystal violet. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2021, 68, 2264–2273.
- [71] Boudra R, Talantikite-Touati D, Souici A, Djermoune A, Saidani A, Fendi K, Amrane A, Bollinger JC, Tran HN, Hadadi A, Mouni L. Optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CuO supported on natural zeolite for removing Safranin-O dye from water and wastewater. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. 2023, 443, 114845.
- [72] Rani I, Warkar SG, Kumar A. Removal of Cationic Crystal Violet dye using Zeolite-Embedded Carboxymethyl Tamarind Kernel Gum (CMTKG) based Hydrogel Adsorbents. *ChemistrySelect*. 2023, 8, e202301434.
- [73] Dahou FZ, Belardja MS, Moulefera I, Sabantina L, Benyoucef A. Preparation of ternary polyaniline-CuO –zeolite composite, discussion of characteristics, properties and their applications in supercapacitors and cationic dye adsorption. *Polymer International*. 2023, 72, 1025–1037.
- [74] Hu Q, Lan R, He L, Liu H, Pei X. A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. *Journal of Environmental Management*. 2023, 329, 117104.
- [75] Saleh TA. *Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents*. Elsevier B.V. 2022.
- [76] Ohshima H. *Fundamentals of Soft Interfaces in Colloid and Surface Chemistry*, Elsevier B.V. 2024.
- [77] Gumsel E, Bulut SN, Okur M. Investigation of adsorption potential of acid violet 90 dye with chitosan/ halloysite/boron nitride composite materials. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024, 264, 130531.
- [78] Agarwala R, Mulky L. Adsorption of Dyes from Wastewater: A Comprehensive Review. *ChemBioEng Reviews*. 2023, 10, 326–335.

- [79] Sawasdee S, Watcharabundit P. Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic of Dye Adsorption by Low – Cost Adsorbents. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2015, 6, 444-449.
- [80] Amin G, Konstantinovic S, Jordanov I, Djordjevic D. Removal of basic red 46 dye from aqueous solution using natural zeolite. *15<sup>th</sup> International symposium „Novel technologies and sustainable development“*. Leskovac, October, 20-21, 2023. pp. 9-20.
- [81] Amin G, Jordanov I, Konstantinovic S, Djordjevic D. Equilibrium Modeling of Acrylic Dyeing with Cationic Dyes. *Annals of University of Oradea, Fascicle of Textiles, Leatherwork*. 2024, 25, 11-18.
- [82] Nworie FS, Nwabue FI, Oti W, Mbam E, Nwali BU. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Activated Rice Husk Biochar: Adsorption Isotherms, Kinetics And Error Analysis. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2019, 64, 4365-4376.
- [83] Benjelloun M, Miyah Y, Evrendilek GA, Zerrouq F, Lairini S. Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. *Arabian Journal of Chemistry*. 2021, 14, 10303.
- [84] Oueslati K, Naifar A, Sakly A, Kyzas GZ, Abdelmottaleb Ben Lamine, Statistical and physical interpretation of dye adsorption onto low-cost biomass by using simulation methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022, 646, 128969.
- [85] Saruchi, Kumar V. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019, 12, 316-329.
- [86] Amin G, Konstantinovic S, Jordanov I, Djordjevic D. Adsorption Study of Textile Dye Basic Red 46 on Clinoptilolite. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2023, 42, 3676-3682.
- [87] Kumar KA, Bharath M, Krishna BM. Adsorption kinetics of reactive dye using agricultural waste: banana stem. *Water Practice and Technology*. 2022, 17, 128–138.
- [88] Serban GV, Iancu VI, Dinu C, Tenea A, Vasilache N, Cristea I, Niculescu M, Ionescu I, Chiriac FL. Removal Efficiency and Adsorption Kinetics of Methyl Orange from Wastewater by Commercial Activated Carbon. *Sustainability*. 2023, 15, 12939.
- [89] Al-Harby NF, Albahly EF, Mohamed NA. Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies for Efficient Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution onto Novel Cyanoguanidine-Modified Chitosan Adsorbent. *Polymers*. 2021, 13, 4446.

- [90] Revellame ED, Fortela DL, Sharp W, Hernandez R, Zappi ME. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*. 2020, 1, 100032.
- [91] Sivarajasekar N, Baskar R. Adsorption of Basic Magenta II onto H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activated immature *Gossypium hirsutum* seeds: Kinetics, isotherms, mass transfer, thermodynamics and process design. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019, 12, 1322-1337.
- [92] Tuttolomondo MV, Galdoporpora JM, Trichet L, Voisin H, Coradin T, Desimone MF. Dye–collagen interactions. Mechanism, kinetic and thermodynamic analysis. *RSC Advances*. 2015, 5, 57395–57405.
- [93] Aworanti OA, Agarry SE. Kinetics, Isothermal and Thermodynamic Modelling Studies of Hexavalent Chromium Ions Adsorption from Simulated Wastewater onto *Parkia biglobosa*-Sawdust Derived Acid-Steam Activated Carbon. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*. 2017, 3, 58-76.
- [94] Tan YL, Yalini MR, Mah CH, Teo TW, Deen GR. Synthesis, Swelling Characteristics, and Dye Adsorption Mechanism of a New Stimuli-Responsive Cationic Hydrogel. *European Journal of Advanced Chemistry Research*. 2022, 3, 12-24.
- [95] Aniagor CO, Hashem A, Badawy NM, Aly AA. Verification of the optimal kinetics behaviour during the methyl blue dye adsorption onto quaternized starch derivative. *Hybrid Advances*. 2023, 3, 100047.
- [96] Selmi T, Seffen M, Celzard A, Fierro V. Effect of the adsorption pH and temperature on the parameters of the Brouers–Sotolongo models. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, 27, 23437–23446.
- [97] Lou S. Applied Adsorption Kinetics Model for Removal of Hazards from Aqueous Solution: More Informational Parameters for Industrial Design. *Journal of Environmental Science and Public Health*. 2017, 1, 228-239.
- [98] Kodrić M, Kristić R, Ristić I, Nikodijević M, Djordjevic D. Kinetics of the Adsorption of Textile Disperse Dye to Modified Polyethylene Terephthalate. *Advanced technologies*. 2020, 9(1) 58-64.
- [99] Li J, Cai J, Zhong L, Cheng H, Wang H, Ma Q. Adsorption of reactive red 136 onto chitosan/montmorillonite intercalated composite from aqueous solution. *Applied Clay Science*. 2019, 167, 9–22.
- [100] Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*. 2020, 390, 122156.

- [101] Amin G, Konstantinovic S, Jordanov I, Djordjevic D. Thermodynamics Of Textile Cationic Dye Adsorption On Clinoptilolite. *Studia Ubb Chemia*. 2023, LXVIII, 1, 179-192.
- [102] Chena T, Da T, Ma Y. Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. *Journal of Molecular Liquids*. 2021, 322, 114980.
- [103] Ahmad MA, Puad NAA, Bello OS, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. *Water Resources and Industry*. 2014, 6, 18–35.
- [104] Usman MA, Aftab RA, Zaidi S, Adnan SM, Rao RAK. Adsorption of aniline blue dye on activated pomegranate peel: equilibrium, kinetics, thermodynamics and support vector regression modelling. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2022, 19, 8351–8368.
- [105] Hamzaoui M, Bestani B, Benderdouche N. The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2018, 9, 4, 1110-1118.
- [106] Hashem MA, Mim S, Payel S, Al-Jabeen H, Sakib MSR, Mizan A, Basaran B, Yapici AN, Sarker MI. Thermally activated adsorbent over chemically modified Carica papaya tree adsorbents for removal of chromium from tannery wastewater. *Bioresource Technology Reports*. 2024, 25, 101692.
- [107] Whittington P, Koiter A, Watts D, Brewer A, Golubev V. Bulk density, particle density, and porosity of two species of Sphagnum: Variability in measurement techniques and spatial distribution. *Soil Science Society of America Journal*. 2021, 85, 2220–2233.
- [108] Guilhen SN, Watanabe T, Silva TT, Rovani S, Marumo JT, Tenório JAS, Mašek O, de Araujo LG, Role of Point of Zero Charge in the Adsorption of Cationic Textile Dye on Standard Biochars from Aqueous Solutions: Selection Criteria and Performance Assessment. *Recent Progress in Materials*. 2022, 4(2) 1-20.
- [109] Kang SB, Min BC, Wang Z, Won SW. Adsorptive Removal of Reactive Dyes in Wastewater Using APTES-modified Spent Coffee Grounds. *Chemical Engineering Transactions*. 2023, 106, 583-588.
- [110] Amin G, Konstantinovic S, Jordanov I, Djordjevic D. Optimization of Acrylic Fiber Dyeing in Laboratory Conditions. *Textile and Garment Magazine*. 2023, 5, 146-152.
- [111] Rakanović M, Vukojević A, Savanović MM, Armaković S, Pelešić S, Živić F, Sladojević S, Armaković SJ. Zeolites as Adsorbents and Photocatalysts for Removal of Dyes from the Aqueous Environment. *Molecules*. 2022, 27(19) 6582.

- [112] Renugadevi N, Sangeetha R, Lalitha P. Effectiveness of an economic adsorbent in the adsorption of methylene blue from an industrial dyeing effluent. *Advances in Applied Science Research*. 2011, 2(4) 629-641.
- [113] Radosavljević-Mihajlović AS, Daković AS, Kašić VD, Mitić VV, Stojanović JN, Sokić MD, Marković BR. Mineraloške i kristalografske osobine zeolitskog tufa HEU-tipa lokaliteta Novaković, Bosna i Hercegovina. *Hemjska industrija*. 2018, 72(6) 371–382.
- [114] Markovic S, Dondur V, Dimitrijevic R, FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline, *Journal of Molecular Structure*, 2003, 654(1-3), 223-234.
- [115] Mozgawa W, Krol M, Barczyk K, FT-IR studies of zeolites from different structural groups, *Chemik*, 2011, 65(7) 667-674.
- [116] Gonzalez NKP, Guzman DD, Ramirez MV, Garcia FL, Urbiola EAC, Villanueva LET, Cardona MR, Interzeolite conversion of a clinoptilolite-rich natural zeolite into merlinoite, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2024, 63(4) 279–293.
- [117] Li ZY, Sun X, Xiao Q, Xiang SH, Effect of Alkali Treatment on the Structure and Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolite, *Chinese Chemical Letters*, 2005, 16(1) 115-118.
- [118] Oliveira DS, Lima RB, Pergher SBC, Caldeira VPS, Hierarchical Zeolite Synthesis by Alkaline Treatment: Advantages and Applications, *Catalysts* 2023, 13, 316.
- [119] Mesa HJ, Faro Jr AC, Rodrigues VO, Optimization and Study of the Response Surface of Properties for the Synthesis of ZSM-5 Zeolites with Hierarchical Pore Structure Obtained by Desilication, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2021, 32(6) 1193-1202.
- [120] Lecus A, Lin Y, Corrao J, Tailoring Natural Zeolites by Acid Treatments Marcia Silva, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2019, 7, 26-37.
- [121] Cakicioglu-Ozkan F, Becer M, Effect of the Acid Type on the Natural Zeolite Structure, *Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering*, 2019, 2(2) 69-74.
- [122] Ningtyas RP, Murdikaningrum G, Hutagalung JM, Kong S, Characterization of Natural Zeolite Modified through High-Temperature Heating and KNO<sub>3</sub> Addition, *CHEMICA: Jurnal Teknik Kimia*, 2024, 11(2) 62-73.
- [123] Ikenyiri PN, Abowei FM, Ukpaka CP, Amadi SA, Simulation of Rate of Adsorption by Approach of Multiple Regression Model. *Discovery*. 2019, 55(277) 24-32.
- [124] Chakraborty S, Mukherjee A, Das S, Maddela NR, Iram S, Das P. Study on isotherm, kinetics, and thermodynamics of adsorption of crystal violet dye by calcium oxide modified fly ash. *Environmental Engineering Research*. 2021, 26(1) 190372.

- [125] Bouaziz I, Hamza M, Abdelhedi R, Savall A, Serrano KG. A comparative study for the electrochemical regeneration of adsorbents loaded with methylene blue. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*. 2017, 2(1) 17-25.
- [126] Shankar SN, Dinakaran DR, Chandran DK, Mantha G, Srinivasan B, Kannaian UPN. Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics of a textile dye V5BN by a natural nanocomplex material: Clinoptilolite. *Energy Nexus*. 2023, 10, 100197.
- [127] Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, ("Sl. glasnik RS", br. 67/2011 i 48/2012.
- [128] Bakar NA, Othman N, Yunus ZM, Daud Z, Norisman NS, Hisham MH, Physico-Chemical Water Quality Parameters Analysis on Textile, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 498, 012077.
- [129] Yaseen DA, Scholz M, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16, 1193–1226.

## Biografija autora

### Goran Amin



Goran Amin je rođen 13.11.1985. godine u Nišu. Završio je Osnovnu školu „Josif Kostić“ u Leskovcu, a zatim i srednju Trgovinsko-ugostiteljsku školu „Vojislav Nikolajević“ u Leskovcu, smer trgovinsko-ekonomski tehničar. Tokom školovanja postigao odličan uspeh i zapažene rezultate. Diplomirao je na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, 2011. godine i stekao zvanje: Diplomirani inženjer tehnologije – dizajn i projektovanje tekstilnih proizvoda, sa prosečnom ocenom 8,10 i ocenom 10 na diplomskom radu.

Na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu upisao je 2011. godine doktorske akademske studije, smer Tehnološko inženjerstvo. Položio je sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija, sa prosečnom ocenom 8,4.

Naučno-stručno veće za tehničko-tehnološke nauke Univerziteta u Nišu, 2016. godine daje saglasnost na usvajanje teme doktorske disertacije pod nazivom „Zbrinjavanje otpadne vode posle optimizacije bojenja akrilnih vlakana postupkom adsorpcije na modifikovanom zeolitu“.

Učestvovao na međunarodnoj Tehnologijadi u Tivtu za izlaganje naučno-stručnog rada. Stekao praktično znanje u kompaniji „Falke Serbia“ kroz program stručne prakse u trajanju od 6 meseci. Aktivno je učestvovao u praćenju procesa oplemenjivanja tekstila, procesa proizvodnje čarapa, postupak prerade otpadnih voda i bio učesnik u projektu „Reverzna osmoza“ gde je vršio demineralizaciju vode. Radio je u kompaniji „Jeanci Serbia“ kao Diplomirani inženjer tehnolog u trajanju od 5 meseci.

Porodičan je čovek, oženjen i ima jedno dete. Poznaje engleski i kurdski jezik i rad na računaru.

Bavi se naučno istraživačkim radom, teme naučnih radova odnose se na obradu tekstila i ekologiju u tekstilnoj industriji.

Do sada je objavio ukupno 23 naučna rada:

- dva rada u međunarodnim časopisima (M22 i M23),
- pet radova u nacionalnim časopisima (M53),
- devet radova sa međunarodnih skupova štampanih u celini (M33),
- četiri rada sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu (M34),
- jedan rad u nacionalnom časopisu (M52),
- dva rada sa skupova nacionalnog značaja štampanih u celini (M63).

## ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

### **ЗБРИЊАВАЊЕ ОТПАДНЕ ВОДЕ ПОСЛЕ ОПТИМИЗАЦИЈЕ БОЈЕЊА АКРИЛНИХ ВЛАКАНА ПОСТУПКОМ АДСОРПЦИЈЕ НА МОДИФИКОВАНОМ ЗЕОЛИТУ**

која је одбрањена на ... факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио ауторска права, нити злоупотребио интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, \_\_\_\_\_

Потпис аутора дисертације:

\_\_\_\_\_  
(Горан, С. Амин)

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА  
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

**ЗБРИЊАВАЊЕ ОТПАДНЕ ВОДЕ ПОСЛЕ ОПТИМИЗАЦИЈЕ БОЈЕЊА АКРИЛНИХ  
ВЛАКАНА ПОСТУПКОМ АДСОРПЦИЈЕ НА МОДИФИКОВАНОМ ЗЕОЛИТУ**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао за уношење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, истоветан штампаном облику.

У Нишу, \_\_\_\_\_

Потпис аутора дисертације:

\_\_\_\_\_  
(Горан, С. Амин)

## ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

### **ЗБРИЊАВАЊЕ ОТПАДНЕ ВОДЕ ПОСЛЕ ОПТИМИЗАЦИЈЕ БОЈЕЊА АКРИЛНИХ ВЛАКАНА ПОСТУПКОМ АДСОРПЦИЈЕ НА МОДИФИКОВАНОМ ЗЕОЛИТУ**

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, \_\_\_\_\_

Потпис аутора дисертације:

\_\_\_\_\_  
(Горан, С. Амин)