

MARINA ŠĆIBAN, DRAGANA KUKIĆ,
JELENA PRODANOVIĆ, MILE KLAŠNJA

Originalni naučni rad
UDC:628.161.3

Tehnička celuloza kao adsorbent jona bakra i hroma

Mnoge industrije stvaraju otpadne vode sa relativno visokim sadržajem teških metala koji se zbog svoje toksičnosti i bioakumulacije moraju ukloniti iz efulenata. Poslednjih godina, jedna od najčešće ispitivanih metoda je biosorpcija – adsorpcija adsorbentima biološkog porekla. Među adsorbentima ove grupe sve veću pažnju privlače lignocelulozni materijali koji imaju relativno dobru efikasnost adsorpcije, dostupni su u velikim količinama i jeftini, jer se često javljaju kao otpadni materijal. U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja osobina tehničke celuloze kao adsorbenta, u cilju procene njenog doprinosa adsorpcionom kapacitetu kompleksnih lignocelulozних materijala. Ispitana je adsorpcija jona bakra i hroma iz model vode, a za opisivanje procesa primenjeni su različiti modeli adsorpcionih izoterma. Rezultati ogleđa pokazuju da tehnička celuloza ima znatno veći kapacitet adsorpcije za jone hroma nego za jone bakra. Ispitivanjem kinetike adsorpcije, došlo se do pretpostavke da se adsorpcija jona bakra odvija i na površini i u porama, a da se dihromatni joni adsorbuju samo na površini ovog adsorbenta.

Ključne reči: tehnička celuloza, adsorpcija, bakar, hrom.

UVOD

Jedna od ozbiljnih posledica ubrzanog industrijskog razvoja je onečišćenje životne sredine. Mnoge industrije stvaraju otpadne vode sa relativno visokim sadržajem teških metala čiji je uticaj na ekosistem od velikog značaja [1]. Neki metali iz ove grupe, poput Cu, Zn, Fe, Mn, Mo Ni i Co, u malim količinama omogućavaju normalno funkcionisanje živih organizama, a u većim dozama mogu imati toksični efekat, dok su neki (Hg, Cd, Pb) vrlo toksični i u malim koncentracijama [2-4]. Teški metali nisu biorazgradivi, tako da, kada se jednom ispuste u životnu sredinu postaju sastavni deo ekosistema, zbog čega njihove koncentracije sa vremenom često prelaze dozvoljene granice [5]. Zbog njihove toksičnosti i bioakumulacije, usled čega dospevaju u lanac ishrane, neophodno ih je ukloniti iz industrijskih efulenata. Poslednjih godina, jedna od najčešće ispitivanih metoda je biosorpcija – adsorpcija adsorbentima biološkog porekla. Među adsorbentima ove grupe sve veću pažnju privlače lignocelulozni materijali koji imaju relativno dobru efikasnost adsorpcije, dostupni su u velikim količinama i jeftini, jer se često javljaju kao otpadni materijal. Osnovne gradivne komponente ovih materijala su celuloza, lignin i hemiceluloze. Kako bi se povećao kapacitet adsorpcije lignocelulozni materijali se vrlo često podvrgavaju modifikaciji [6]. Ranija istraživanja su pokazala da se za uklanjanje jona nekih teških metala iz vode mogu primeniti celulozni materijali poput piljevine drveta, kore drveta, tehničke celuloze, modifikovane celuloze, lignina itd. [3,4,7].

Adresa autora: Tehnološki fakultet Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija

Primijeno za publikovanje: 14. 08. 2013.

Prihvaćeno za publikovanje: 23. 11. 2013.

U procesima hemijske prerade drveta, izdvajaju se lignin i hemiceluloze, a u velikim količinama nastaje tehnička celuloza. Tehničku celulozu čine manje ili više oštećena celulozna vlakna, koja se zatim dalje obrađuju i koriste za različite svrhe. Iako se ona donekle razlikuje po svojoj strukturi od nativne celuloze, cilj ovog rada je bio ispitivanje mogućnosti adsorpcije dvovalentnih katjona bakra i dihromatnih anjona ovim materijalom, da bi se mogao proceniti doprinos celuloze adsorpcionom kapacitetu lignocelulozних materijala.

MATERIJALI I METODE

U ovom radu je kao adsorbent primenjena tehnička celuloza proizvedena sulfatnim postupkom iz drveta topole (oko 70%) i bukve (oko 30%) u jednoj fabrici celuloze. Sam postupak dobijanja se zasniva na delignifikaciji drveta prevođenjem lignina u rastvorni oblik pri čemu nastaje crni lug. Ovakva celuloza ima najduža vlakna u odnosu na celulozu dobijenu drugim komercijalnim postupcima, dužine oko 1 mm, i naziva se „jaka“ celuloza, a sadrži izvesnu količinu zaostalih hemiceluloza (16 – 19%) i lignina (2 – 4%). Specifična površina korišćene tehničke celuloze je mala i iznosi 0,72 m²/g, a sadržaj suve materije 94,5%.

Adsorpcija je izvedena u model vodi sa različitom početnom koncentracijom jona metala. Za pripremu model vode korišćeni su 0,25 mol/l rastvori CuSO₄ i K₂Cr₂O₇. Rastvori određene koncentracije jona metala su pripremani razblaživanjem osnovnog rastvora demineralizovanom vodom. Za podešavanje pH vrednosti korišćen je rastvor hlorovodonične kiseline.

Adsorpcija je izvođena šaržnim postupkom u Erlenmajer tikvicama (300 ml), na sobnoj temperaturi. U 200 ml model vode željene početne koncentracije jona metala, odgovarajuće vrednosti pH,

dodavan je adsorbent u količini od 5 g/l. Sadržaj je zatim mućkan na tresilici 3 sata, što bi trebalo da bude sasvim dovoljno vreme za postizanje ravnoteže adsorpcije [7,8], nakon čega je filtracijom kroz guč G3, pomoću vakuum pumpe, odvajan adsorbent. Optimalna vrednost pH, pri kojoj se joni metala izdvajaju iz vode usled adsorpcije, a ne usled nekog drugog fenomena, npr. taloženja u obliku hidroksida, utvrđena je ranijim eksperimentima za svaki metal posebno – za bakar pH 4, a za hrom pH 3 [7,8].

Koncentracija jona bakra u vodi je određivana kompleksometrijski (titracijom rastvorom EDTA uz odgovarajući indikator) [9]. Koncentracija hroma, koji je na pH 3 uglavnom u obliku dihromatnog anjona, određivana je oksido-redukcionom titracijom [10].

Na osnovu podataka za koncentraciju jona metala u model vodi pre i nakon adsorpcije, može se izračunati količina adsorbovanog teškog metala po jedinici mase adsorbenta (q) i efikasnost adsorpcije, preko sledećih formula:

$$q(\text{mmol/g}) = \frac{C_o - C}{X}$$

$$\text{Efikasnost}(\%) = \frac{C_o - C}{C_o} \cdot 100$$

gde je:

C_o – početna koncentracija jona teškog metala u model vodi,

C – preostala koncentracija jona teškog metala u model vodi nakon adsorpcije,

X – masa adsorbenta.

Za opisivanje procesa adsorpcije primenjeni su Langmuir-ov i Freundlich-ov model adsorpcionih izoterma. Langmuir-ov model glasi:

$$q = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$$

gde su:

q_m – konstanta koja predstavlja maksimalnu količinu adsorbata koja se može adsorbovati po jedinici mase adsorbenta,

K_L – konstanta koja je povezana sa entalpijom adsorpcije i koja ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbentu.

Freundlich-ov model glasi:

$$q = K_F \cdot C^{1/n}$$

gde su:

K_F – konstanta koja ukazuje na kapacitet adsorbenta,

n – konstanta koja ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbentu.

Da bi kapacitet adsorbenta u potpunosti bio iskorišćen, potrebno je obezbediti dovoljno dugo vreme kontakta adsorbenta i vode koja se obrađuje, koje zavisi od brzine adsorpcije, a takođe nije ekonomski opravdano da se adsorpcija izvodi u dužem vremenskom periodu nego što je potrebno. Zbog toga je ispitana dinamika adsorpcije jona bakra i hroma (VI) na tehničkoj celulozi. Primenjen je adsorbent u količini od 5 g/l i varirano je vreme kontakta adsorbenta i model vode dok su svi ostali uslovi rada bili jednaki. Model voda sa jonima bakra je sadržavala oko 0,8 mmol/l ovih jona, dok je model voda sa jonima hroma (VI) imala početnu koncentraciju oko 0,9 mmol/l.

Rezultati dobijeni u ogledima kinetike adsorpcije jona bakra i hroma (VI) primenjeni su za određivanje kinetičkih parametara preko različitih modela.

Model pseudo-prvog reda [11,12] je jedan od najčešće primenjivanih kinetičkih modela i glasi:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2,303} t$$

gde su:

q_e i q_t – kapaciteti adsorpcije u stanju ravnoteže, odnosno nakon vremena t ,

k – konstanta brzine adsorpcije.

Primenjen je i Model pseudo-drugog reda [13] koji glasi:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Treći primenjeni kinetički model je Elovich-ev model [14]:

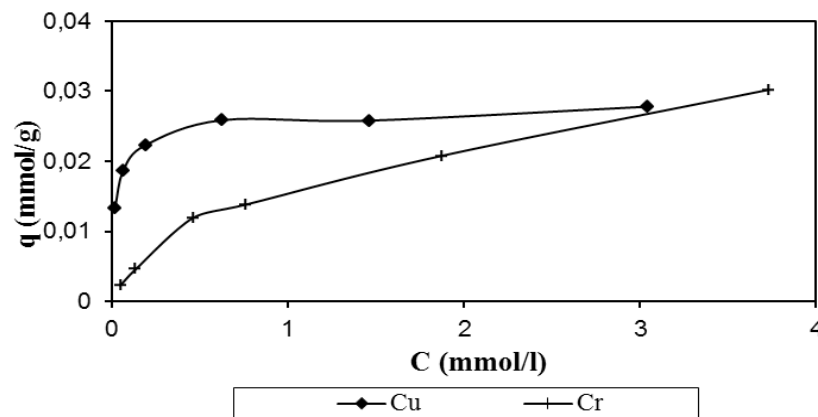
$$q_t = a + k \cdot \ln t$$

gde je:

a – konstanta.

REZULTATI I DISKUSIJA

Adsorpcija jona teških metala izvođena je šaržnim postupkom primenom tehničke celuloze kao adsorbenta, u model vodi različitih početnih koncentracija jona bakra i hroma (VI). Nakon isteka ranije definisanog vremena kontakta, celuloza je izdvojena i u vodi su određivane preostale koncentracije metala. Na osnovu tih podataka konstruisane su krive adsorpcionih izoterma koje su prikazane na slici 1.



Slika 1 - Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona bakra i hroma (VI) tehničkom celulozom

Tabela 1 - Konstante u Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi za adsorpciju jona bakra i hroma (VI) iz vode tehničkom celulozom

Metal	Langmuir-ove konstante			Freundlich-ove konstante		
	K_L (l/mmol)	q (mmol/g)	r^2	K_F (l/g)	$1/n$	r^2
Cu	21,86	0,028	0,999	0,0146	0,13	0,914
Cr(VI)	1,014	0,036	0,964	0,0015	0,59	0,985

Iz rezultata prikazanih na slici 1 može se videti da tehnička celuloza ima veliki afinitet prema jonima bakra, a znatno manji prema jonima hroma. Na osnovu prikazanih rezultata su određene konstante u jednačinama adsorpcionih izotermi. Rezultati su prikazani u tabeli 1.

Prema koeficijentu determinacije (tabela 1) adsorpcija jona bakra se bolje opisuje Langmuir-ovim modelom, što znači da je površina tehničke celuloze homogena u odnosu na jone bakra, odnosno da se ovi joni vezuju za ista aktivna mesta na površini. Adsorpciju jona hroma (VI) nešto bolje opisuje Freundlich-ova adsorpciona izoterma, što znači da se ovi joni adsorbuju na više različitih aktivnih mesta. To je moguće s obzirom da tehnička celuloza nije čista celuloza, nego sadrži izvesnu količinu zaostalih primesa.

Veliki afinitet tehničke celuloze prema jonima bakra potvrđuje i vrlo visoka vrednost Langmuir-ove konstante K_L i mala vrednost Freundlich-ove konstante $1/n$. Ovo ukazuje da će celuloza biti vrlo efikasna za adsorpciju jona bakra iz rastvora male koncentracije. Sa druge strane, na osnovu vrednosti Langmuir-ove konstante (q_m) veći kapacitet adsorpcije celuloza ima za jone hroma (IV), nego za jone bakra.

Kada se vrednosti za q_m iz tabele 1 uporede sa kapacitetom adsorpcije piljevine drveta topole, od koje većinom potiče ova tehnička celuloza, i adsorpcionim kapacitetom Kraft lignina koji potiče iz istog procesa, može se videti da oba ova adsorbenta imaju veći kapacitet i za jone bakra i za jone hroma (VI) [7,15,16]. Upoređivanjem rezultata se dolazi do

zaključka da su za adsorpciju na piljevini drveta odgovorni i celuloza i lignin, ali celuloza u manjoj meri, što je i za očekivati s obzirom na hemijsku strukturu celuloznih vlakana. Alila i Boufi [17] su, takođe, utvrdili da je adsorpcija jona metala prirodnom celulozom vrlo slaba, čak 50 do 100 puta slabija u poređenju sa adsorpcijom zeolitima ili aktivnim ugljem. Pored hemijskog sastava ligno-celuloznih supstrata, na njihovu efikasnost primene kao adsorbentata značajno utiče i anatomski građa tih tkiva, kao i ostali faktori koji imaju uticaj na adsorpciju.

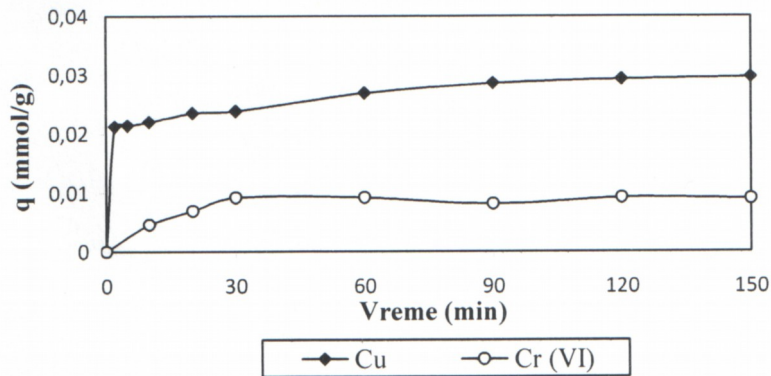
Rezultati ispitivanja kinetike adsorpcije tj. Utvrđivanja dovoljnog vremena kontakta adsorbenta i model vode, prikazani su na slici 2.

Brzina adsorpcije jona hroma(VI), koji su u rastvoru prisutni u obliku anjona, se pokorava saturacionoj kinetici, što potvrđuje stagniranje vrednosti količine vezanih jona nakon 30 minuta. Nakon tog vremena velika većina aktivnih mesta zaposednuta je jonima hroma i postoji mala mogućnost za dalju adsorpciju. Kapacitet adsorpcije jona hroma je manji u odnosu na kapacitet adsorpcije jona bakra, što je u skladu sa rezultatima prikazanim na slici 1 za početne koncentracije jona metala koje su primenjene u ogledima ispitivanja kinetike adsorpcije. Dinamika adsorpcije jona bakra je nešto malo drugačija. Usled velikog afiniteta tehničke celuloze za jone bakra, njihova adsorpcija je vrlo brza i već u prvih 2 minuta se adsorbuje većina (oko 72%) od maksimalno moguće količine jona, dok se sa daljim vremenom dešava spora adsorpcija, najverovatnije u porama adsorbenta. Plato, odnosno ravnoteža adsorpcije se dostiže tek nakon 120 minuta. Raz-

log da isti fenomen nije primećen i prilikom adsorpcije jona hroma (VI) je verovatno njihov značajno veći jonski radijus, u odnosu na jone bakra, koji im onemogućava ulazak u pore adsorbenta. Za adsorpciju jona hroma (VI) se može preporučiti kao dovoljno vreme kontakta 30 minuta, a za adsorpciju jona bakra ili 2-5 minuta, sa nešto većom dozom adsorbenta, ili 120 minuta sa manjom dozom ad-

sorbenta, a šta je ekonomičnije treba proveriti detaljnijom tehnokonomskom analizom.

Podaci o količini adsorbovanih jona bakra i hroma u različitim vremenskim periodima su upotrebjeni za određivanje kinetičkih parametara u tri različita modela. Vrednosti dobijenih parametara prikazane su u tabeli 2.



Slika 2 - Dinamika adsorpcije jona bakra i hroma (VI) tehničkom celulozom

Tabela 2 - Parametri kinetičkih modela za kinetiku adsorpcije jona bakra i hroma (VI) na tehničkoj celulozi

Kinetički model	Parametar	Cu(II)	Cr(VI)
Model pseudo-prvog reda	$k \cdot 10^2$ (1/min)	1,22	1,03
	q_e (mg/g)	0,6572	0,1047
	r^2	0,9814	0,2915
Model pseudo-drugog reda	k (g/mg·min)	9,207	0,4805
	q_e (mg/g)	0,4551	0,4805
	r^2	0,9981	0,9918
Elovich-ev model	a (mg/mg)	1,145	0,0387
	k	0,1378	0,0964
	r^2	0,9039	0,8835

Model kinetike pseudo-prvog reda, ili Lagergren-ov model, je jedan od najčešće primenjenih modela za opisivanje kinetike adsorpcije, zbog čega je primenjen i u ovom radu. Međutim, u slučaju adsorpcije jona hroma tehničkom celulozom pokazao se kao znatno lošiji od ostalih primenjenih modela. Pored male vrednosti r^2 i izračunata maksimalna količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta, q_e , je mnogo manja od eksperimentalno dobijene vrednosti.

Model pseudo-drugog reda zasniva se na pretpostavci Coleman-a i saradnika [18] da se na površini adsorbenta odigrava i adsorpcija i jonska izmena i da je ograničavajući faktor brzine adsorpcije hemijsko vezivanje za aktivna mesta. Na osnovu vrlo visokih vrednosti koeficijenta korelacije može

se videti da se ovim modelom dobro opisuje adsorpcija i jona bakra i jona hroma. Eksperimentalne vrednosti maksimalne količine jona hroma koja se vezuje po jedinici mase adsorbenta su slične vrednostima q_e dobijenim primenom modela pseudo-drugog reda, dok za jone bakra to nije slučaj ni kod ovog modela.

Elovich-ev model se obično primenjuje za opisivanje kinetike adsorpcije gasova na čvrstim adsorbentima, ali se u poslednje vreme uspešno primenjuje i za opisivanje adsorpcije čvrsto-tečno [14, 19]. Prema Cheung [19], ako Elovich-eva jednačina dobro opisuje adsorpciju, može se pretpostaviti da se joni metala vezuju za adsorbent pretežno hemisorpcijom. Na osnovu vrednosti r^2 se može videti da se ovim modelom kinetika adsorpcije i jona bakra i jona hroma opisuje bolje nego modelom pseudo-prvog reda, ali slabije nego modelom pseudo-drugog reda.

ZAKLJUČAK

U radu je ispitana mogućnost primene tehničke celuloze, koja nastaje u procesu hemijske prerade drveta, kao adsorbenta za uklanjanje jona bakra i hroma (VI) iz vode.

Rezultati su pokazali da tehnička celuloza ima znatno veći afinitet prema jonima bakra nego prema jonima hroma, dok je kapacitet ovog adsorbenta veći za jone hroma. Usled toga se može preporučiti primena tehničke celuloze za adsorpciju jona bakra iz vode sa malom koncentracijom jona, a jona hroma iz vode sa većom koncentracijom. Za opisivanje adsorpcije jona bakra se bolji pokazao Langmuir-ov model, što ukazuje da se ovi joni vezuju za istu vrstu aktivnih mesta. Za opisivanje adsorpcije dihromatnih anjona se bolje pokazao Fre-

undlich-ov model, pa se može pretpostaviti da se ovi joni mogu vezivati za više vrsta aktivnih mesta.

Ispitivanjem kinetike adsorpcije, došlo se do pretpostavke da se adsorpcija jona bakra odvija i na površini i u porama, a da se dihromatni joni, koji su većih dimenzija u odnosu na jone bakra, adsorbuju samo na površini ovog adsorbenta. Za opisivanje kinetike adsorpcije jona oba teška metala se dobro pokazao model pseudo-drugog reda koji implicira da se joni vezuju za aktivna mesta adsorbenta i ostvarivanjem hemijske veze i jonskom izmenom.

Zahvalnica

Ovaj rad je deo projekta III 43005 finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

REFERENCE

- [1] Gavrilescu, M., (2004), Removal of heavy metals from the environment by biosorption, *Engineering in Life Science*, 4, 3, 219-232.
- [2] Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., Srekanth, T. V. M., (2010), Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 8, 199–216.
- [3] O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T. F., (2008), Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresource Technology*, 99, 6709–6724.
- [4] Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P., (2008), Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027.
- [5] Igwe, J. C., Abia, A.A., (2006), A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents, *African Journal of Biotechnology*, 5, 1167-1179.
- [6] Demirbas, A., (2008), Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 220–229.
- [7] Šćiban, M., Klašnja, M., (2004), Wood sawdust and wood originate materials as adsorbents for heavy metal ions, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 62, 69-73.
- [8] Šćiban, M., Klašnja, M., (1998 - 1999), Removal of chromium (VI) from water by natural organic materials, *Acta Periodica Technologica*, 29-30, 59-65.
- [9] Sajo, I., (1973), *Komplexometria*, Muszaki konykiado, Budapest
- [10] Kolarov, Lj., Lončar, E., Ačanski, M., (1996), Kvantitativna hemijska analiza, Tehnološki fakultet, Novi Sad
- [11] Ho, Y.-S., (2006), Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials B1*, 36, 681–689.
- [12] Qiu, H., Lv, L., Pan, B.C., Zhang, Q.J., Zhang, W.M., Zhang, Q.X., (2009), Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10, 5, 716-724.
- [13] Ho Y.S., G. McKay (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465.
- [14] Lopez, E., Soto, B., Arias, M., Nunez, A., Rubinos, D., Barral, M.T., (1998), Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment, *Water Research*, 32, 4, 1314-1322.
- [15] Šćiban, M., Radetić, B., Kevrešan, Ž., Klašnja, M., (2007), Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust, *Bioresource Technology*, 98, 2, 402–409.
- [16] Šćiban, M., Klašnja, M., Antov, M., (2011), Study of the biosorption of different heavy metal ions onto Kraft lignin, *Ecological Engineering*, 37, 2092-2095.
- [17] Alila, S., Boufi, S., (2009), Removal of organic pollutants from water by modified cellulose fibres, *Industrial Crops and Products*, 30, 93–104.
- [18] Coleman, N.T., McClung, A.C., Moore, D.P., (1956), Formation constants for Cu(II)-peat complexes, *Science*, 123, 330-331.
- [19] Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., (2001), Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char, *Water Research*, 35, 3, 605-612.

ABSTRACT

TECHNICAL CELLULOSE AS AN ADSORBENT OF COPPER AND CHROMIUM IONS

The presence of heavy metals in the natural environment is mainly due to the rapid industrial development and it is a significant problem in terms of environmental protection. Due to their toxicity and bioaccumulation it is necessary to remove them from industrial effluents. One of the most commonly applied method is adsorption by various adsorbents of biological origin - biosorbents. In recent years, attention is drawn to lignocellulose materials which meet the basic requirements for adsorbents: relatively good adsorption efficiency, availability in large quantities and a low price, because they often occur as waste material. Basic components of lignocellulosic materials are cellulose, lignin and hemicelluloses. In this paper the adsorption properties of cellulose was investigated in order to assess its contribution to adsorption capacity of these complex materials. The adsorption of nickel, copper, zinc, cadmium and chromium ions by pulp, was investigated. To describe the process, different models of adsorption isotherms were applied. The results showed that, according to Langmuir's constants, pulp has the highest adsorption capacity for cadmium and chromium ions, and the lowest for zinc ions.

Key words: pulp, adsorption, copper, chromium.

Scientific paper

Received for Publication: 14. 08. 2013.

Accepted for Publication: 23. 11. 2013.