

ADSORPCIJA METILENSKOG PLAVOG NA AKTIVNOM UGLJENIKU DOBIJENOM OD PLODA PLATANA

Vladimir Dodevski¹, Branka Kaluđerović¹, Sanja Krstić¹, Đuro Čokeša¹, Danijela Brković²

vladimir@vinca.rs

¹Institut nuklearnih nauka „Vinča“, Beograd, Srbija

²Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

Izvod

Plod platana je korišćen za dobijanje praškastog aktivnog uglja. Kao aktivirajuće sredstvo u pripremi je upotrebljena koncentrovana fosforna kiselina. Izvršena je ravnotežna adsorpcija katjonske boje metilen plavo na sintetizovanom materijalu. Dobijeni rezultati su fitovani sa tri ravnotežna adsorpciona modela. Eksperimentalni rezultati su analizirani od strane Langmuir izoterme, Freundlich izoterme i Temkin izoterme. Najbolje slaganje eksperimentalnih rezultata sa teorijskim modelima je dobijeno u slučaju Langmuir-ovog ravnotežnog modela. Prema Langmuir-ovom modelu, postignut je najbolji adsorpcioni kapacitet boje na adsorbentu koji iznosi 354,60 mg g⁻¹ kada je aktivan ugalj tretiran sa NaOH.

Ključne reči: Adsorpcija, Metilen plavo, Platan, Aktivni ugalj

1. UVOD

Boje se sastoje od molekula koji teško biološki degradiraju. Sa sve većim korišćenjem širokog spektra boja, zagađenje od boja otpadnih voda postaje veće i alarmantnije. Većina boja se raspadaju dajući opasne proizvode, kao što su ugljen monoksid, ugljen dioksid i hloridi vodonika koji redukuju prodor svetlosti fotosinteze [1]. Štaviše boje po sebi su same toksične u živom organizmu. Metilen plavo boja je katjonska boja koja ima različite primene u hemiji, biologiji, medicini i u bojnoj industriji. Široku primenu u prečišćavanju zagađenih površinskih, podzemnih i industrijskih voda ima komercijalni aktivni ugalj kao adsorbent. Karakteristiku dobrog adsorbenta ima zbog velike specifične površine, raspodele pora kao i sposobnosti

da neselektivno u značajnoj meri adsorbuje mnoge štetne sastojke iz zagađene vode [2,3]. Aktivni ugalj se može proizvesti iz velikog broja prekursora (polaznih materijala), uključujući drvo, treset, kokosovu ljusku, poljoprivredni otpad, sintetičke smole i itd. [4]. Prekursori su izloženi različitim metodama aktiviranja kao što su fizička i hemijska u pokušaju da se dobije aktivni ugalj sa visokim stepenom adsorpcije za određenu primenu. Zbog velikog zagađenja javila se potreba za uklanjanjem i smanjivanjem zagađenja. Akcenat je stavljen na adsorpcionu tehniku. Agencija za zaštitu prirodne sredine (USEPA) navela je aktivni ugalj kao jedno od najboljih sredstava za kontrolu životne zagađeno

V. Dodevski, B. Kaluđerović, S. Krstić, D. Čokeša, D. Brković

Jedan od glavnih razloga korišćenja aktivnog uglja pored svojih dobrih osobina je njegova isplativost ako je u pitanju njegov alternativni način dobijanja od jeftinih polaznih sirovina [5]. Adsorpcija na aktivnom uglju ima primenu u prehrambenoj, farmaceutskoj, hemijskoj, automobilskoj, nuklearnoj industriji, itd. Primeri za to su razni filteri, prečišćivači, nosači katalizatora, baterije, kao elektrodni materijal u elektrohemiji i raznim drugim razlicitim granama industrije. Ukupna svetska proizvodnja aktivnog uglja iz 2002. godine iznosi 750.000 tona godišnje. Vodeći svetski proizvođači aktivnog uglja su : SAD, Kina, Japan i Holandija. Dobijeni aktivni ugalj se sastoji iz paralelnih ravni šestočlanih ugljeničnih prstenova koji zbog vakancija ili raznih primesa grade amorfnu strukturu [6]. Na ivicama ravni, hetero-atomi (kiseonik, vodonik, azot) poseduju funkcionalne grupe koje stupaju u međusobne interakcije ili interakcije sa odgovarajućim adsorbatom. Način aktivacije i vrsta prekursora direktno utiču na strukturu dobijenog aktivnog uglja tj. na njegovu poroznost kao i vrstu zastupljenosti funkcionalnih grupa na površini. Tretman kiselina se generalno koristi da oksiduje poroznu površinu ugljenika; da poboljša kiselu sredinu, ukloni mineralne elemente i poboljša hidrofилne površine. Površinski funkcionalne grupe konsolidovane su i unutar poroznog ugljenika. Utvrđeno je da su odgovorne za različitosti u katalitičkim i fizičko-hemijskim svojstvima ugljovodoničnih materijala [7-9]. Način aktiviranja i vrsta prekursora direktno utiču na strukturu dobijenog aktivnog uglja, na poroznost i tip funkcionalnih grupa na površini [10]. Mnogi istraživači su bili usmereni kako na izmene, kao i na karakterizaciju površinskih funkcionalnih grupa ugljenikovih materijala u cilju poboljšanja ili poboljšanja njihovih primena [11-13] Specifična površina, pore, struktura i površina hemijskih funkcionalnih grupa poroznog ugljenika određuju primenu [14-17]. Porozni ugljenik sa svojim velikim adsorpcionim sposobnostima i visokom poroznošću su u širokoj upotrebi u raznim oblastima, kao što su nosači katalizatora, elektrodni materijal za baterije, industrijsko prečišćavanje, dobijanje nanokompozita itd. [18]. Prirodni materijali kao što su pirinač [19], banana i kokosovo vlakno [20], palmino ulje [21] su

se koristili kao prekursori za dobijanje ugljenika. Struktura poroznog ugljenika se može kontrolisati na različite načine, kao što su: uslovi aktivacije (sredstvo aktivacije, temperatura i vreme), vrsta prekursora i itd. [22]. Platan (*platanaceae*) sadrži nekoliko vrsta drveća raspoređenih po severnoj hemisferi. Dlakavo, suvo, seme kao plod ju gusto upakovano u tvrdi drap loptu koja sadrži nekoliko stotina čekinja od kojih svaka ima jedno seme. Seme može biti prikupljeno sa drveta u jesen jer tada sazreva. Oni su jeftina i obnovljiva sirovina koja se može podići za nekoliko meseci svake godine [23]. U ovom radu, seme platana je iskorišćeno kao polazna sirovina za dobijanje aktivnog uglja pri čemu je kao aktivirajuće sredstvo korišćena fosforna kiselina. Dobijeni aktivni ugalj korišćen je kao adsorbent za uklanjanje katjonske boje metilen plavo (MP) iz vodenih rastvora. Izvršeno je određivanje adsorpcionih izoterma.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Priprema aktivnog uglja

Aktivni ugljenik je dobijen hidrotermalnom karbonizacijom ploda platana a kao aktivirajuće sredstvo je korišćena koncentrovana fosforna kiselina 85%(wt.%) za pH=1. Koncentracija rastvora je 1.333 M. Posle toga su napravljeni 0,05M rastvori: NaOH, Na₂CO₃ i NaHCO₃. Jedan uzorak je ostao u prvobitnom stanju, odnosno nije tertian a početna pH vrednost je 1. Po 0.5g uzorka stavljeno je u polietilenske boce i zatim je sipano 50 ml 0.05M različitog rastvora, tako da je u svakoj boci početni uzorak sa različitim rastvorom, a zatim je sve to izmešano magnetnom mešalicom pri konstantnoj brzini od 150 rpm, na sobnoj temperaturi. Nakon toga je isprano sa vodom i sušeno u sušnici na 100°C. Uzorci su pripremljeni za sorpciju bojom MP.

Metilen plavo (MP)

Metilen plavo (MP) je izabran kao adsorbat. Često se koristi kao adsorbat prilikom procenjivanja adsorpcionih sposobnosti novosintetisanih aktivnih ugljeva. Najviše se koristi u tekstilnoj industriji, u

V. Dodevski, B. Kaluđerović, S. Krstić, D. Čokeša, D. Brković

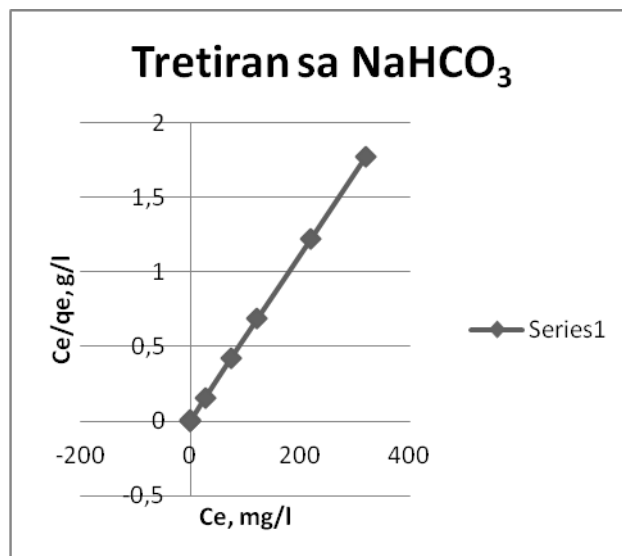
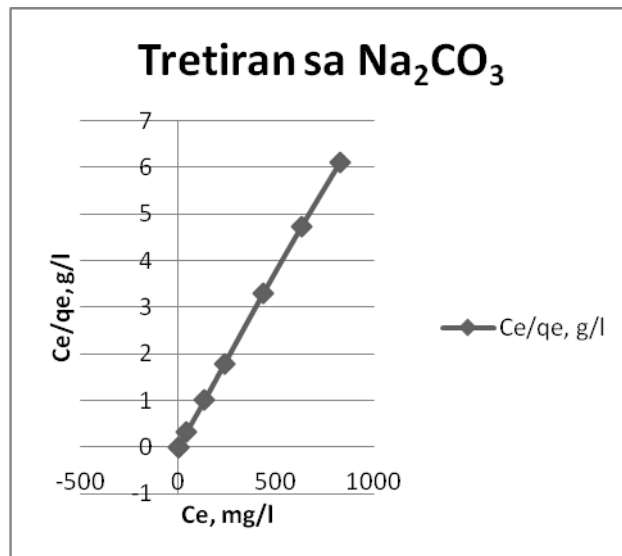
hemiji kao redoks indikator i medicini. Akutno izlaganje ovoj boji, kod čoveka može dovesti do ubrzanog rada srca, povraćanja, cianoze, žutice i nekroze tkiva [24]. Molekularna formula je $C_{16}H_{18}N_3SCl$ a ime po IUAPAC-u je 3.7-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride. Njegova molarna masa je $319.85 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$ i $\lambda_{\max}(\text{nm}) = 663$.

Adsorpcija metilen plavog na sintetisanom aktivnom uglju

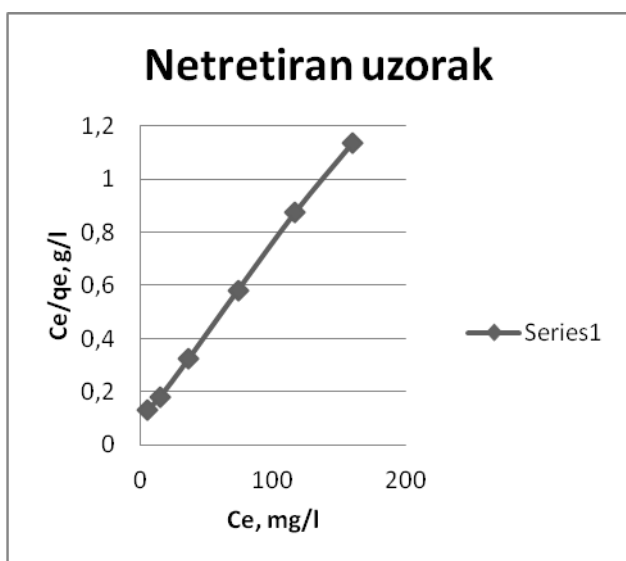
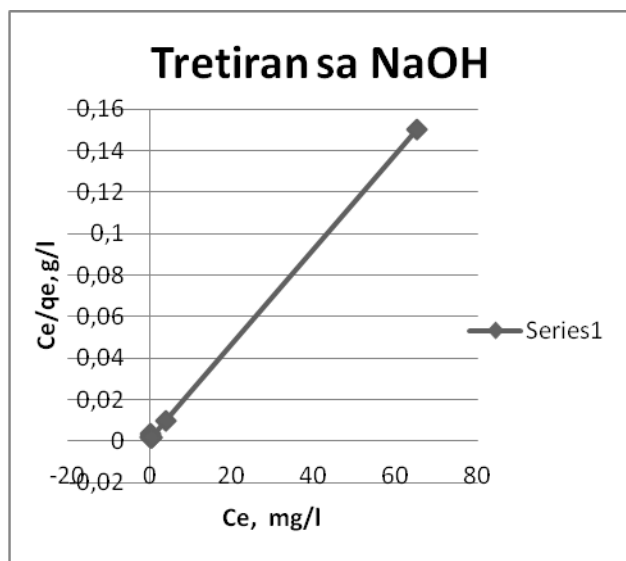
Ispitivanje adsorpcije MP je vršeno uravnotežavanjem po 50 mg uzoraka sintetisanog aktivnog ugljenika (netretiranog, tretiranog sa: Na_2CO_3 ; $NaHCO_3$ i $NaOH$) sa po 50 cm^3 rastvora MP različitih početnih koncentracija ($C_0 = 50 - 1000 \text{ mg dm}^{-3}$ bez podešavanja pH koje je iznosilo oko 5). Adsorpciona ravnoteža MP na pripremljenim materijalima je postignut posle 24 h mešanja na mešalici pri temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Uravnotežena suspenzija je razdvojena na centrifuge pri broju obrtaja $n=4000 \text{ min}^{-1}$ u trajanju 30 min. Ravnotežne koncentracije C_e su merene na UV-VIS spektrofotometru Thermo Fisher Scientific Evolution 60S pri talasnoj dužini 665 nm.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Adsorpcija MP na aktivnom uglju se opisuje linearizovanim adsorpcionim izotermama radi utvrđivanja po kom teorijskom modelu adsorpcije se proces odvija. Eksperimentalno dobijeni rezultati su fitovani prema sledećim linearizovanim teorijskim modelima izoterma: Langmuir-ovom, Freundlich-ovom i Temkin-ovom [25]. Najbolje se pokazala Langmuir-ova izoterma jer se javlja linearna zavisnost kod sva 4 ispitivana uzorka, a ostala dva modela nisu prikazana u rezultatima.



V. Dodevski, B. Kaluđerović, S. Krstić, D. Čokeša, D. Brković



Slika 1. Ravnotežni adsorpcioni model: Langmuir-ova izoterma

Ravnotežna količina MP adsorbovana na sintetisanom aktivnom ugljeniku je izračunata jednačinom (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

gde je C_0 (mg dm^{-3}) početna koncentracija MP, C_e (mg dm^{-3}) je ravnotežna koncentracija MP, $V = 50$

cm^3 je zapremina rastvora MP i $m = 50$ mg je masa adsorbenta.

Tabela 1. Parametri ravnotežnog modela adsorpcije

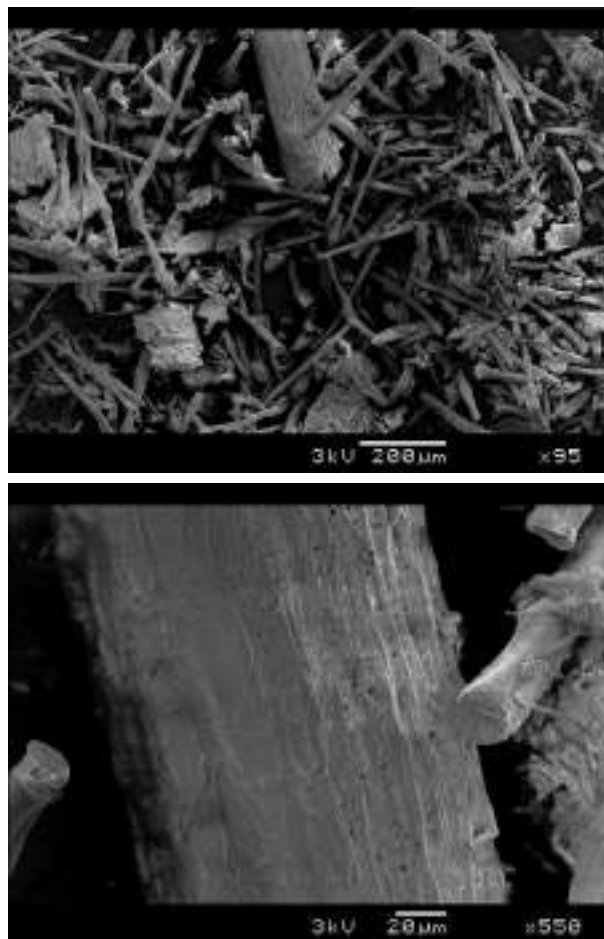
Tretirana sa	A	B	R	K_L, d m^3/g	$q_m,$ mg/g	S_M $P,$ m^2/g
Netretiran	0.087 14	0.006 63	0.999 71	76	150.82 96	41 6
Na_2CO_3	0.021 64	0.007 4	0.999 88	342	135.13 51	37 2
NaHCO_3	0.005 06	0.005 54	0.999 98	1095	180.50 54	49 7
NaOH	0.001 39	0.002 82	0.999 88	2029	354.60 99	97 7

Dobijeni laboratorijski rezultati adsorpcije MP na sintetisanom aktivnom ugljeniku su korelisani sa adsorpcionim izotermama: Langmuir-a; Freundlich-a i Temkin-a [10]. Najbolje korelacije se postižu Langmuir-ovim modelom koristeći linearizovanu Langmuir-ovu jednačinu:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} t \quad (2)$$

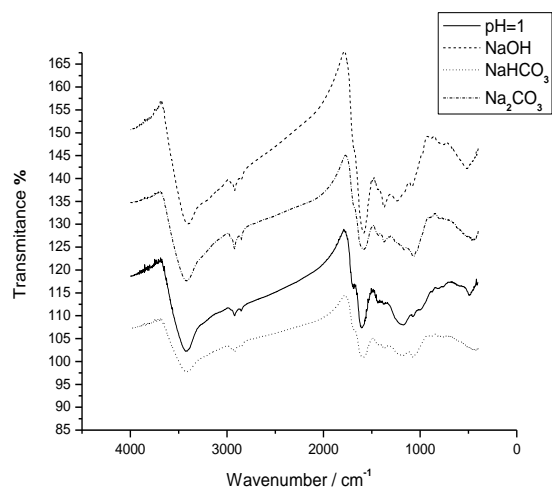
gde je: K_L Langmuir-ova konstanta; q_m (mg g^{-1}) maksimalna količina MP koja može biti adsorbovana. Koristeći maksimalnu količinu adsorbovanog MP izvršena je procena specifične međufazne površine uzorka pokrivena sa molekulima MP prema jednačine: $S_{MP} = q_m \times A_m \times 0,02 \times 10^{23}/M_{MP}$, gde je molekulska površina MP $A_m = 1,30 \text{ nm}^2$ i molekulska masa MP $M_{MP} = 284 \text{ g/mol}$. A je odsečak sa Langmuir-ove izoterme, B je nagib sa Langmuir-ove izoterme, R je preciznost fitovanja Langmuir-ove izoterme, Iz tabele 1. se vidi da je najbolje rezultate pokazao aktivan ugalj tretiran sa NaOH . Površina uzorka aktivnog uglja je prikazana SEM spektroskopijom. Slika 2 pokazuje morfologiju površine aktivnog uglja napravljenog od punih i šupljih štapića. Takođe, različiti oblici i veličine štapića se mogu videti na slici. Na većim uvećanjima, pore unutar štapića mogu se lepo uočiti.

V. Dodevski, B. Kaluđerović, S. Krstić, D. Čokeša, D. Brković

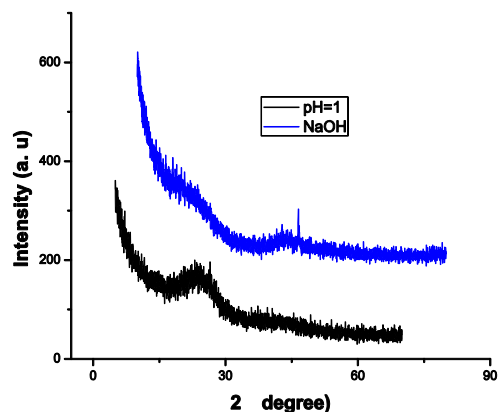


Slika 2. Aktivni ugljenik (plod platana) pH = 1

FTIR spektroskopija je široko korišćena za karakterizaciju površinskih grupa različitih materijala, i zbog te karakteristike je primenjena na različite vrste ugljeničnih materijala. FT-IR je korišćen kao kvalitativna metoda za određivanje hemijske strukture ugljeničnih materijala. Nije bilo lako dobiti dobar spektar jer uglj crni materijal koji apsorbuje skoro sva zračenja u vidljivom spektru, a pikovi dobijeni su obično suma od interakcije različitih tipova grupa. Na površini hemijskih funkcionalnih grupa dobijenog aktivnog uglja su okarakterisani FT-IR spektroskopijom i rezultat je dijagram koji je prikazan na slici 3.



Slika 3. FTIR spektar uzoraka i njegove funkcionalne grupe



Slika 4. XRD uzorka pH=1 i tretiranog sa NaOH

Pre svega bendovi su pronađeni, dodela na širok OH adsorpciju u rasponu plan od 3500 do 3200 cm^{-1} i C = o istežanje apsorpcija na 1690 cm^{-1} . Alifatski ugljovodonik (-C-H) je na približno 2900 cm^{-1} i trake na 1610 cm^{-1} može pripisati C = C istežanju aromatičnih i furanic prstenova. Karakteristične trake zbog C-O (hidroksil, estar ili etar) vibracije istežanja su uočene u opsegu 1300-1000 cm^{-1} , dok bend na 790 cm^{-1} je dobio aromatičnu C-H vezu van ravni savijanja. Sa slike 4. se vidi da je uzorak pH=1 amorfan.

V. Dodevski, B. Kaluđerović, S. Krstić, D. Čokeša, D. Brković

4. ZAKLJUČAK

Studija je pokazala da se opisanim postupkom dobija aktivni ugalj velike specifične površine i izraženih adsorpcionih sposobnosti za uklanjanje ispitivanih katjonskih vrsta iz vodenih rastvora.

Zbog pomenutih osobina i sposobnosti može se ukazati na potencijalnu upotrebu ploda platana kao lako dostupne prirodne sirovine i isplative za proizvodnju aktivnog uglja. Ispitivanjem ploda platana (aktivnog uglja) tretiranog sa NaOH utvrđeno je da se boja metilen plavo u znatno većoj meri adsorbuje u baznoj sredini zbog konkurentnog

uticaja protona pri adsorpciji, kao što se može videti iz linearne zavisnosti Langmuir-ove izoterme kao i rezultata iz tabele. Adsorpcioni kapacitet boje na adsorbentu koji iznosi 354,60 mg g⁻¹.

Zahvalnica

Ovaj rad je sa projekta III 45005, koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kojima se autori ovom prilikom zahvaljuju.

LITERATURA

- [1] Ould Brahim, M. Belmedani, A. Belgacema, H. Hadounb, Z. Sadaouib, *Chem Eng Trans.* 2014, 38, 121-126
- [2] M. Momčilović, M. Purenović, M. Miljković, A. Bojić, M. Randelović, *Hem Ind.* 2011, 65, 123-129
- [3] P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman, *Carbon.* 2005, 43, 3132-3143
- [4] H. Chiang, C. Huang, P. Chiang, *Chemosphere.* 2002, 47, 257-265
- [5] B. Sivakumar, C. Kannan, and S. Karthikeyan, *Rasayan J. Chem.* 2012, 5, 321-327
- [6] J. Pastor-Villegas, J.M. Meneses Rodriguez, J.F. Pastor-Valle, M. Garcia Garcia, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2007, 80, 507-514
- [7] S. Biniak, G. Szymansk, J. Siedlewski, A. Swiatkowski, *Carbon.* 1997, 35, 1799-1810
- [8] G. Szymansk, Karpinski Z, S. Biniak, A. Swiatkowski, *Carbon.* 2002, 40, 2627-2639
- [9] MT. Izquierdo, B. Rubio, C. Mayoral, JM. Andre's, *Appl Catal B Environ.* 2001, 33, 315-324
- [10] S.D. Faust, O.M. Aly, *Chemistry of Water Treatment*, 2nd ed., Taylor and Francis, 1998, p. 134
- [11] M. Izquierdo, B. Rubio, C. Mayoral, JM. Andre's, *Appl Catal B Environ.* 2001, m3, 315-324
- [12] J. Shim, S. Park, S. Ryu, *Carbon.* 2001, 39, 1635-1642
- [13] C. Yin, M. Aroua, W. Daud, *Sep Purif Technol.* 2007, 52, 403-415
- [14] P. Albers, K. Deller, B. M. Despeyroux, G. Prescher, A. Schafer, *J. Catal.* 1994, 150, 368-37
- [15] M. Sevilla, C. Sanchis, E. Morallon, A. B. Fuertes, *Electrochem. Acta.* 2009, 54, 2234-2238
- [16] H. Zhu, M. Mc Shane, M. J, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 13448-13449
- [17] A. Matilainen, M. Vieno, T. Tuhkanen, *Environ. Int.* 2006, 32, 324-331
- [18] M. Wisniewski, A. Pacholczyk, A. Terzyk, G. Rychlicki, *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 354, 891-894
- [19] L. Wang, Y. Guo, B. Zou, C. Rong, X. Ma, Y. Qu, Y. Li, Z. Wang, *Biores Techn.* 2011, 102, 1947-1950
- [20] A.J. Romero-Anaya, M.A. Lillo-Rodenas, C. Salinas-Martinez de Lecea, A. Linares-Solano, *Carbon.* 2012, 50, 3158-3169
- [21] J. Guo, A. Lua, *Mater Letter.* 2001, 55, 334-339
- [22] S.D. Faust, O.M. Aly, *Chemistry of Water Treatment*, 2nd ed., Taylor and Francis, 1998, p. 134
- [23] B. Kaludjerović, V. Jovanović, S. Stevanović, Ž. Bogdanov, *Ultrason Sonochem.* 2014, 21, 782-789