

HITOZAN/BENTONIT GRANULE ZA TRETMAN OTPADNIH VODA

Jaroslava Budinski-Simendić¹, Jelena Pavličević¹, Ayse Aroguz², Katalin Mészáros Szécsényi³, Vesna Teofilović¹, Oskar Bera¹, Mirjana Jovičić¹

Izvod: Cilj ovog istraživanja je bila sinteza hitozan/bentonit nanokompozitnih granula za prečišćavanje obojenih otpadnih voda metodom adsorpcije. Proučavan je uticaj postupka pripreme na morfologiju, kao i na adsorpciona i toplotna svojstva nanokompozitnih biopolimera. Dokazano je da način pripreme hibridnih granula utiče na morfologiju, kao i na entalpiju isparavanja adsorbovane vode čija vrednost zavisi od molarosti NaOH, a ne utiče na temperaturu prelaska u staklasto stanje. Sposobnost adsorpcije hitozana je poboljšana dodavanjem modifikovanog bentonita, koji je poželjan u tretmanu obojenih otpadnih voda.

Gljučne reči: otpadne vode, uklanjanje boje, hitozan/bentonit granule, adsorpcija, toplotna svojstva.

Uvod

Otpadne vode iz industrije sadrže velike količine organskih zagađivača, intenzivno su obojene i veoma su štetne po okolinu (Crini, 2008.). Konvencionalni postupci uklanjanja veoma malih količina zagađujućih materija veoma su skupi, pa nisu u širokoj primeni. Kao završni korak u tretmanu voda i otpadnih voda, najčešće se koristi metod adsorpcije. Trenutno se radi na razvoju mnogih metoda koje koriste kompozite od hitozana za adsorpciju boja kao zamenu za konvencionalne metode uklanjanja obojenja iz otpadnih voda (Popuri, 2009.).

Zbog prisustva primarnih amino grupa, hitozan ima jedinstvena svojstva i u kombinaciji sa drugim polimerima, uspešno se koristi za sintezu kompozitnih materijala (Moreno, 2007.). Neotrovnost, nekoroziivnost i bezbednost prilikom rukovanja su glavni razlozi za korišćenje hitozana u tretmanu otpadnih voda. Osim toga, prednost mu je i to što se koristi u mnogo manjim koncentracijama u odnosu na metalne soli, kao i efikasno uklanjanje obojenja iz hladne vode jer nema zaostalih metala koji mogu izazvati probleme sekundarnog zagađenja (Japanese Chitin and Chitosan Society, 1995.). Kada je hitozan prisutan u niskim koncentracijama, znatno povećava gustinu taloga i olakšava njegovo sušenje u poređenju sa proizvodima sa metalnim solima. Osim toga, biorazgradiv je, pa se talog može efikasno razgraditi mikro-organizmima.

¹ Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija (jarkamer@gmail.com)

² Ayse Aroguz, Departman za hemiju, Fakultet za inženjerstvo, Univerzitet u Istanbulu, 34320 Avcilar-Istanbul, Turska (aroguz@istanbul.edu.tr)

³ Katalin Mészáros Szécsényi, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija (mszk@uns.ac.rs)

Bentonit ima veliku specifičnu površinu i površinsku energiju, i stoga pokazuje jake adsorpcione sposobnosti. Međutim, zbog negativnog površinskog naelektrisanja i velikog broja razmenjivih pozitivnih jona, površina minerala je prekrivena slojem molekula vode, što čini bentonit prirodno veoma hidrofilnim, pa tako i neefikasnim adsorbensom za organska zagađenja. Da bi se bentonit koristio kao adsorbens za uklanjanje zagađivača iz otpadnih voda, površinska svojstva moraju se promeniti iz hidrofilnih u hidrofobna i to zamenom zauzetih lokacije na površini bentonita organskim katjonima (Tayel, 2011.).

Cilj ovog istraživanja bila je sinteza hitozan/bentonit kompozitnih granula za tretman otpadnih voda metodom adsorpcije. Proučavan je uticaj načina pripreme kompozitnih granula na morfologiju i toplotna svojstva nanokompozitnih biopolimera, radi mogućnosti primene u tretmanu obojenih otpadnih voda.

Materijali i metode rada

Za postupak dobijanja kompozitnih granula korišćeni su sledeći materijali: hitozan (*Sigma Aldrich* - stepen deacetilacije veći od 85%), bentonit (MTA, Ankara, Turska), cetiltrimetil amonijum-bromid (CTAB), natrijumhidroksid NaOH i sirćetna kiselina analitičkog stepena (*HIMEDIA*).

Prvo je bentonit sušen 2 h na 110 °C, a potom prosejan kroz sito prečnika pora od 200 µm. Nakon toga, bentonit je modifikovan na sledeći način: na sobnoj temperaturi, u 100 ml destilovane vode rastvoren je 1 g gline. Zatim je u vrućoj vodi rastvoren 1 mas.% cetiltrimetil amonijum-bromida i nakon toga sipan u rastvor bentonita i mešan 24 h na sobnoj temperaturi. Modifikovani bentonit je filtriran, tri puta opran, pa osušen u vakuum sušnici i na kraju samleven i ponovo prosejan. Hitozan je rastvoran 25 minuta u vodi na 121 °C, a zatim je u rastvor dodata sirćetna kiselina, i mešan 48 h na magnetnoj mešalici radi dobijanja homogenog rastvora. Po sledećoj proceduri pripremljena su četiri različita hitozan/bentonit nanokompozita (Tabela 1): modifikovana glina je bubrila u 50 ml destilovane vode, a zatim je dodata u 50 ml rastvora hitozana. Pripremljena smeša je mešana 12 h na 60 °C. Radi formiranja granula, pripremljen hitozan/glina rastvor ostavljen je u rastvoru NaOH 12 h. Dobijene granule su prvo filtrirane, a potom ispirane dejonizovanom vodom i nakon toga, čuvane u destilovanoj vodi. Prečnik dobijenih hitozan/bentonit kompozitnih granula je iznosio između 2,5 i 3,0 mm.

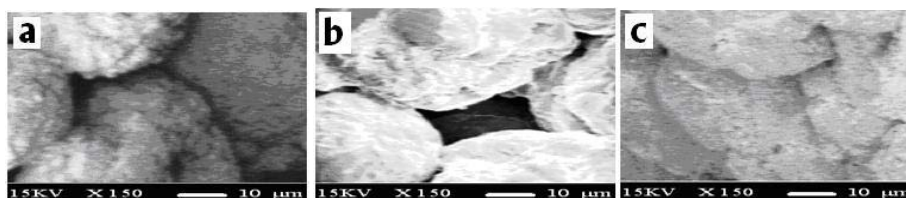
Struktura i morfologija dobijenih hitozan/bentonit nanokompozita proučavani su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa, JEOL JSM-6460, pri uvećanjima od 10^3 do 2×10^6 na 15 kV. Toplotna svojstva biopolimernih kompozitnih granula ispitana su na uređaju za diferencijalnu skenirajuću kalorimetriju, *DSC Q20 TA Instruments*, u temperaturnom opsegu od 30 °C do 300 °C, brzinom zagrevanja od 10 °C/min.

Tabela 1. Naziv, opis i način pripreme uzoraka dobijenih hitozan/bentonit granula
 Table 1. Name, description and the method of preparation of obtained samples
 chitosan/bentonite beads

Oznaka uzorka Sample	Rastvor hitozan/glina [ml] A solution of chitosan/clay [ml]	Prah hitozan/glina [mas. %] The chitosan/clay powder [mas. %]	NaOH [ml]	NaOH [mol]
A	3	6	10	1
B	5	4	10	1
C	3	6	10	5
D	2	5	10	5

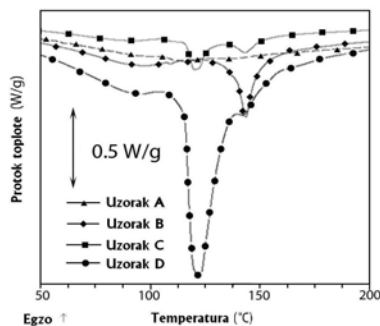
Rezultati istraživanja i diskusija

Struktura tri različita uzorka hitozan/bentonit kompozitnih granula sa umetnutim slojevima gline je prikazana na Slici 1. Na SEM mikrofotografijama, može se uočiti da granule koje su formirane u rastvoru sa većom molarnosti baze (NaOH) nisu sfernog oblika.



Slika 1. SEM mikrofotografija pripremljenih hitozan kompozitnih granula: a) uzorak A, b) uzorak B i c) uzorak C

Fig. 1. SEM micrograph of prepared chitosan composite beads: a) sample A, b) sample B, and c) sample C



Slika 2. DSC krive pripremljenih hitozan/bentonit granula

Fig. 2. DSC curves of prepared chitosan/bentonite beads

Na Slici 2, nalazi se DSC termogram dobijenih hitozan/bentonit kompozitnih granula. Endotermni pik (iznad 100 °C) se pripisuje isparavanju adsorbovane vode i vidi se da entalpija tog procesa zavisi od molarnosti NaOH. Kako bi se uklonio efekat isparavanja vode, izvršena su dva ciklusa zagrevanja. Nakon drugog ciklusa zagrevanja, sa DSC krive određena je temperatura prelaska u staklasto stanje biopolimernih kompozita, koja je za sve pripremljene granule iznosila oko 144 °C (Slika 2).

Zaključak

U ovom radu su uspešno pripremljene biopolimer/glina kompozitne granule od hitozana i bentonita, namenjene prečišćavanje otpadnih voda. Dokazano je da način pripreme granula utiče na morfologiju i na entalpiju isparavanja adsorbovane vode čija vrednost zavisi od molarnosti NaOH. Postupak pripreme hitozan/bentonit kompozita ne utiče na temperaturu prelaska u staklasto stanje, koja je za sve uzorke iznosila oko 144 °C. Sposobnost adsorpcije hitozana je poboljšana dodavanjem bentonita, koji je poželjan prilikom primene dobijenih biopolimera u prečišćavanju obojenih otpadnih voda.

Napomena

Istraživanja u ovom radu deo su projekta „Višeskalno strukturiranje polimernih nanokompozita i funkcionalnih materijala primenom različitih prekursora“, III45022, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije i projekta „Sinteza hibridnih materijala i polimera na osnovu obnovljivih sirovina“, 114-451-2396/2011-01, Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj APV.

Literatura

Crini, G., Badot, P.M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33, 399–447

Popuri, S. R., Vijaya, Y., Boddu, V. M., & Krishnaiah, A. (2009). Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. *Bioresource Technology*, 100, 194–199

Moreno H.; Cocke D., Gomes J., Morkovsky P.; Parga J., Peterson E., *Electrocoagulation Mechanism for metal removal*, ECS Trans, 2007, 2, 51-70

Japanese Chitin and Chitosan Society. *Chitin and Chitosan handbook*. Tokyo: Gihodo, 1995 (p. 460-83)

Tayel A., Moussa H., El-Tras W., Elguindy N., Opwis K., *Int. J Biol. Macromol.* 49 (2011) 241

THERMAL PROPERTIES OF CHITOSAN/BENTONITE HYBRID MATERIALS

Jaroslava Budinski-Simendić¹, Jelena Pavličević¹, Ayse Aroguz², Katalin Mészáros Szécsényi³, Vesna Teofilović¹, Oskar Bera¹, Mirjana Jovičić¹

Abstract

Abstract: Aim of this research was synthesis of chitosan/bentonite nanocomposite beads for colored wastewater treatment by adsorption. Influence of preparation procedure on the morphology, adsorption and thermal properties has been studied. It was proved that procedure method affects morphology, as well as enthalpy of absorbed water evaporation, which depends on the molarity of NaOH, and does not affect glass transition temperature. Chitosan adsorption capacity was improved by addition of modified bentonite, which is desirable in colored wastewater treatment.

Key words: wastewater treatment, color removal, chitosan/bentonite beads, adsorption, thermal properties.

¹ University in Novi Sad, Faculty of Technology, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia (jarkamer@gmail.com)

² Department of Chemistry, Engineering Faculty, Istanbul University, 34320 Avcilar-Istanbul, Turkey (aroguz@istanbul.edu.tr)

³ University in Novi Sad, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia (mszk@uns.ac.rs)