

**SPECTROPHOTOMETRIC OBSERVANCE OF MONOAZO DYE
TEXTILE ADSORPTION ON MFI ZEOLITES**

**SPEKTROFOTOMETRIJSKO PRAĆENJE ADSORPCIJE MONOAZO
TEKSTILNE BOJE NA MFI ZEOLITIMA**

S. Sladojević¹, D. Bodroža¹, J. Penavin Škundrić¹, Z. Levi¹, Lj. Vasiljević², B. Škundrić³

¹*Tehnološki fakultet, Banjaluka, Univerzitet u Banjaluci, BiH*

²*Tehnološki fakultet, Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, BiH*

³*Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, ANURS, BiH*

Kategorizacija rada: Originalni naučni rad

SAŽETAK

Ispitivana je adsorpcija tekstilne boje Reactive Violet 5 (RV-5) iz vodene sredine na MFI zeolitima kao adsorbensima na 283, 293 i 303 K. Reakcija je praćena na izvornom NH₄ZSM-5 zeolitu, proizvod američke kompanije Zeolyst International i na modifikovanom HZSM-5 zeolitu. Koncentracija boje prije i poslije adsorpcije određivana je spektrofotometrijski na instrumentu Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 25. Masena koncentracija boje je bila u rasponu od 5 mg/L do 50 mg/L. Dobiveni rezultati su pokazali da je adsorpcija uspješnija na izvornom NH₄ZSM-5 zeolitu. Karakteristike adsorpcionog sistema su opisane Freundlichovom izotermom, čiji oblik ukazuje da se radi o fizičkoj višeslojnoj adsorpciji.

Ključne riječi: azo boja, adsorpcija, zeolit

ABSTRACT

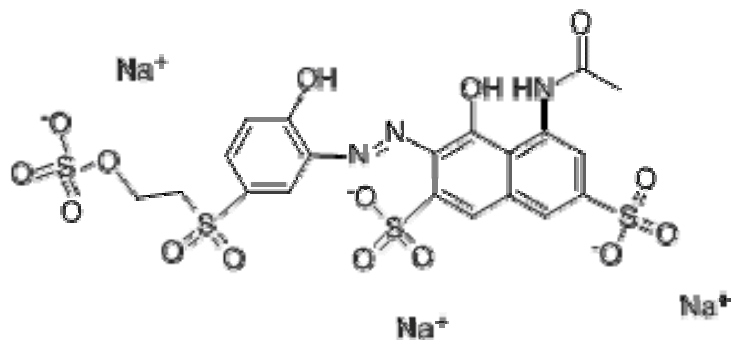
The study examined adsorption of Reactive Violet 5 (RV-5) textile dye from the aqueous environment on MFI zeolites as adsorbents at 283, 293 and 303 K. The reaction was observed on the original NH₄ZSM-5 zeolite, a product of the Zeolyst International American company, and on the modified HZSM-5 zeolite. The concentration of dye before and after the adsorption was established spectrophotometrically on the Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 25. The mass dye concentration was in the range from 5 mg/L to 50 mg/L. The obtained results showed that adsorption is more successful on the original NH₄ZSM-5 zeolite, The characteristics of adsorption system are described by the Freundlich isotherm, whose form indicates that the adsorption in question is a physical multilayer one.

Keywords: azo dye, adsorption, zeolite

1. UVOD

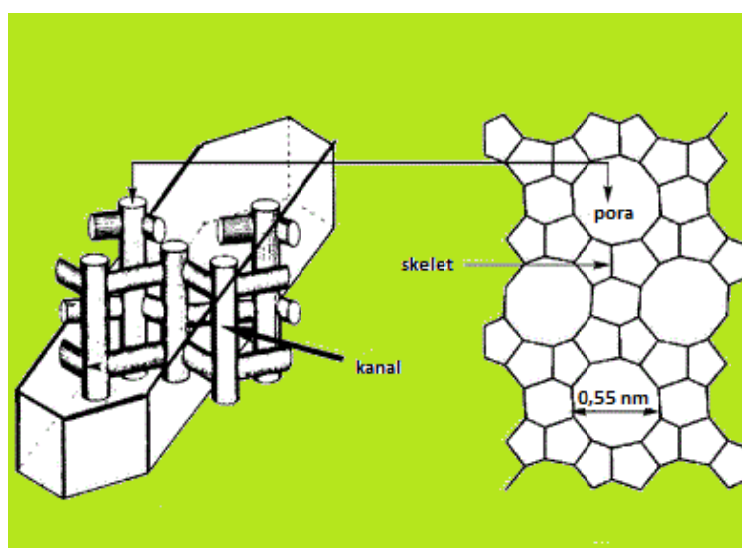
Zajednička karakteristika svih supstanci koje imaju vlastitu boju je njihova nezasićenost. Obojenost im zato zavisi o broju dvostrukih veza i njihovom rasporedu u strukturi supstance. Azo boje su najvažnija grupa sintetičkih boja širokog spektra primjene [1, 2]. Svaka azo boja sadrži dva aromatična ostatka koji su povezani sa jednom ili više azo grupa (-N=N-). Prema broju ovih grupa je izvršena podjela na monoazo, diazo, triazo, tetraazo i poliazo boje. U

upotrebi je više od dvije hiljade strukturno različitih boja, a većina njih se koristi u tekstilnoj industriji. Njihova široka industrijska primjena ostavlja posljedice na kvalitet otpadnih voda, jer su ove boje u prirodi veoma teško razgradive i podložne bioakumulaciji (3-6). Zbog svojih toksičnih osobina mogu postati pretnja zdravlju ljudi i drugih živih organizama i zato ih je potrebno ukloniti ili svesti na minimum u otpadnim vodama prije ispuštanja u vodotokove. U novije vrijeme za uklanjanje azo boja primjenjuju se kombinovane fizičke, hemijske i biološke metode (5-8). Adsorpcija kao metoda je prihvatljiva i često se koristi u ove svrhe. Kao površinski fenomen manifestuje se kroz složene interakcije koje se dešavaju između adsorbensa, adsorbata i rastvarača. Efikasnost adsorpcije najviše zavisi od afiniteta adsorbata prema adsorbensu, odnosno od karaktera privlačnih disperznih sila koje vladaju između površine adsorbensa (aktivnih centara) i molekula (ili jona) adsorbata. Značajan uticaj na adsorpciju svakako ima i vrsta i osobine rastvarača. Kao adsorbensi dobar odabir su zeoliti, koji imaju veoma razvijenu unutrašnju i vanjsku površinu koju čine kanali i pore različitih dimenzija (9-12). Adsorpcija na ovim materijalima je najčešće reverzibilan proces. Adsorbovana boja na polimernim materijalima, u zavisnosti od tipa boje, se lako može desorbovati u kiseloj ili alkalnoj sredini, kao i u acetonu, tako da se materijal može regenerisati i ponovo koristiti za uklanjanje boja iz otpadnih voda (13). U ovom radu je ispitivana adsorpcija monoazo tekstilne boje Reactive Violet 5 (slika 1) iz vodene sredine na MFI zeolitima kao adsorbensima.



Slika 1. Strukturna formula RV-5

Reakcija je praćena na izvornom $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ zeolitu, proizvod američke kompanije Zeolyst International i na modifikovanom HZSM-5 zeolitu (slika 2).



Slika 2. Šematski prikaz strukture zeolita tipa ZSM-5

Spektrofotometrijski je praćena promjena koncentracije boje prije i poslije adsorpcije. Dobiveni rezultati su pokazali da je adsorpcija uspješnija na izvornom NH₄ZSM-5 zeolitu, dok je na modifikovanoj formi kolićina adsorbovane boje zanemarljiva. Karakteristike adsorpcionog sistema su opisane Freundlichovom izotermom.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Praćena je adsorpcija tekstilne boje RV-5 (C₂₀H₁₆N₃Na₃O₁₅S₄) iz vodene sredine na temperaturama od 283, 293 i 303 K na MFI zeolitima. Izvorni uzorak, NH₄ZSM-5 zeolit, proizvod amerićeke kompanije Zeolyst International (molski odnos SiO₂/Al₂O₃ je 280) i modifikovani HZSM-5 zeolit, su korišćeni kao adsorbensi. Prije upotrebe zeoliti su termićeki obraćivani na temperaturi od 378 ± 1K (do konstantne mase) i na temperaturi od 673 ± 1K u trajanju od 4 sata. U procesu deaminacije na visokoj temperaturi od izvornog zeolita je dobivena H-forma, HZSM-5 zeolit, adsorbens modifikovanih osobina. Vodeni rastvori RV-5 boje su pripremani razblaćivanjem osnovnog rastvora ćija je masena koncentracija iznosila 1,0 g/L. Masa adsorbensa je u svim eksperimentima bila cca 2,5 grama (taćna odvaga), a volumen adsorbata 50,00 mL. Eksperimentalno je utvrćeno optimalno vrijeme za uspostavljanje ravnotećnog stanja i iznosilo je 24 sata. Adsorpcioni sistem je uvijek bio termostatiran. Koncentracija boje prije i poslije adsorpcije odrećivana je spektrofotometrijski na instrumentu Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 25 ($\lambda = 650$ nm).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati eksperimentalnog praćenja adsorpcije RV-5 tekstilne boje na NH₄-ZSM-5 zeolitu su dati u tabelama od 1 do 3, a adsorpcione krive prikazane na slikama od 3 do 5.

Tabela 1. Adsorpcija RV-5 boje na NH₄-ZSM-5 zeolitu na 283 K

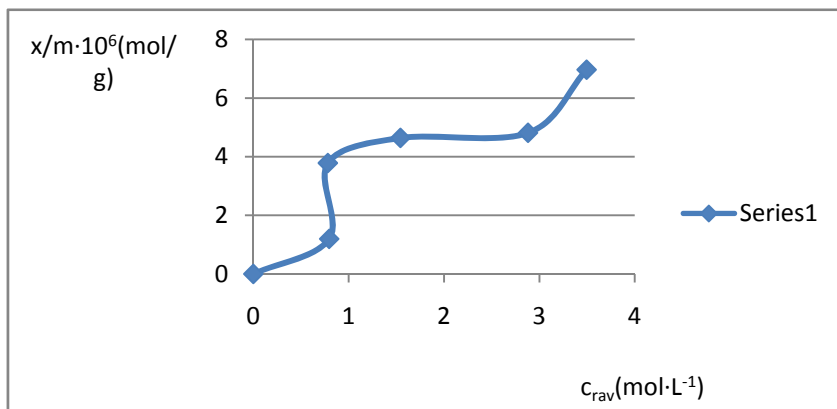
c ₀ ·10 ⁵ [mol/L]	c ₁ ·10 ⁵ [mol/L]	x·10 ⁶ [mol]	m _{adsorb.} [g]	x/m·10 ⁶ [mol/g]
0.7613	0.8229	-0.0308	0.2502	
1.4062	0.7953	0.3055	0.2551	1.1974
2.6933	0.7817	0.9558	0.2526	3.7838
3.8860	1.5430	1.1715	0.2524	4.6414
5.3215	2.8812	1.2202	0.2534	4.8151
6,9981	3.4956	1.7513	0.2513	6.9688

Tabela 2. Adsorpcija RV-5 boje na NH₄-ZSM-5 zeolitu na 293 K

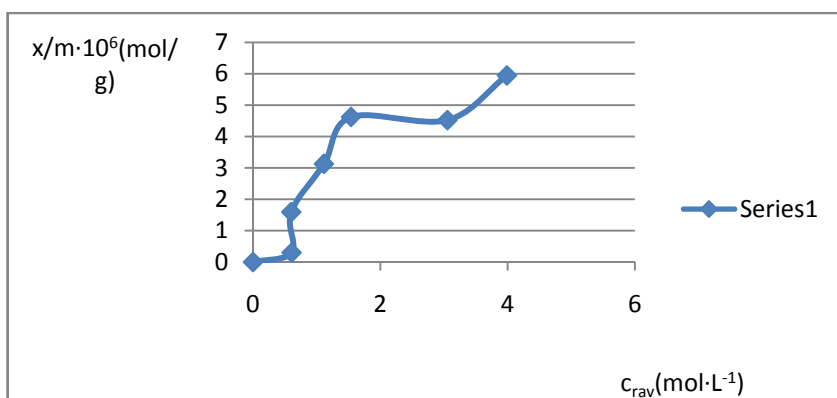
c ₀ ·10 ⁵ [mol/L]	c ₁ ·10 ⁵ [mol/L]	x·10 ⁶ [mol]	m _{adsorb.} [g]	x/m·10 ⁶ [mol/g]
0.7613	0.6069	0.0772	0.2563	0.3012
1.4062	0.6010	0.4026	0.2525	1.5945
2.6933	1.1142	0.7896	0.2522	3.1307
3.8860	1.5398	1.1731	0.2536	4.6258
5.3215	3.0534	1.1341	0.2506	4.5253
6,9981	3.9878	1.5051	0.2530	5.9492

Tabela 3. Adsorpcija RV-5 boje na NH₄-ZSM-5 zeolitu na 303 K

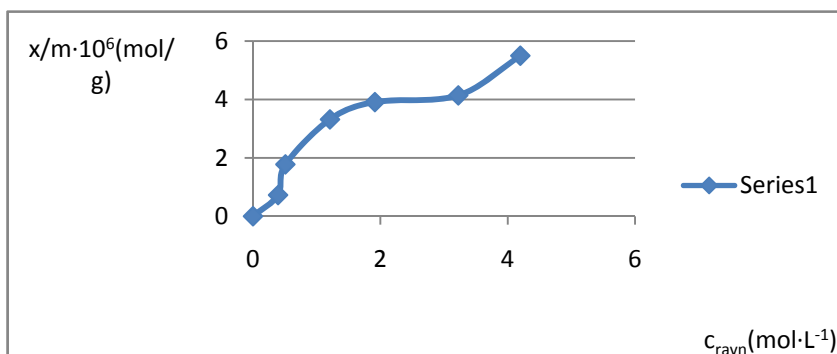
c ₀ ·10 ⁵ [mol/L]	c ₁ ·10 ⁵ [mol/L]	x·10 ⁶ [mol]	m _{adsorb.} [g]	x/m·10 ⁶ [mol/g]
0.7613	0.3937	0.1838	0.2530	0.7265
1.4062	0.5091	0.4486	0.2525	1.7766
2.6933	1.2084	0.8425	0.2540	3.3177
3.8860	1.9145	0.9858	0.2520	3.9119
5.3215	3.1224	1.0489	0.2533	4.1409
6,9981	4.1984	1.3999	0.2545	5.5006



Slika 3. Freundlichova adsorpciona izoterma za sistem RV-5/NH₄-ZSM-5 na 283 K



Slika 4. Freundlichova adsorpciona izoterma za sistem RV-5/NH₄-ZSM-5 na 293 K



Slika 5. Freundlichova adsorpciona izoterma za sistem RV-5/NH₄-ZSM-5 na 303 K

Na osnovu dobivenih adsorpcionih krivih, koje imaju izražena dva platoa, može se zaključiti da se ovdje radi o fizičkoj višeslojnoj adsorpciji (9,14) što znači da su se molekule boje najvjerojatnije vezale za centre na površini zeolita slabim disperznim ili dipolnim vezama. U prilog ovoj tvrdnji je i činjenica da je količina adsorbovane boje opadala sa porastom temperature adsorpcije. Eksperimentalni rezultati praćenja adsorpcije na modifikovanoj formi zeolita, su pokazali da dolazi do tzv. negativne adsorpcije u području nižih koncentracija boje, dok se gotovo zanemarljiva količina adsorbovane boje registruje kada je početna koncentracija oko 7-9 puta veća (tabele 4 i 5). Negativna adsorpcija se dešava najvjerojatnije zato što su molekule vode bile konkurent adsorbatu, obzirom da se voda, kao amfiprotonski rastvarač, može ponašati i kao slaba kiselina i kao slaba baza. Na svojoj površini HZSM-5 zeolit posjeduje više kisele aktivne centre, u odnosu na izvornu formu (14,15), koji ne odgovaraju ovoj kiseloj azo boji (izmjerene pH vrijednosti rastvora boje bile su od 5,71 do

5,93). Prije dodavanja adsorbata, izmjerena je pH vrijednost disperznih sistema NH₄-ZSM-5 zeolit/destilovana voda i HZSM-5 zeolit/destilovana voda i iznosile su 6,30 i 3,96.

Tabela 4. Adsorpcija RV-5 boje na HZSM-5 zeolitu na 283 K

$c_0 \cdot 10^5$ [mol/L]	$c_1 \cdot 10^5$ [mol/L]	$x \cdot 10^6$ [mol]	$m_{\text{adsorb.}}$ [g]	$x/m \cdot 10^6$ [mol/g]
0.7613	1.0224	-0.1306	0.2532	-
1.4062	1.5718	-0.0828	0.2510	-
2.6933	2.7614	-0.0341	0.2520	-
3.8860	3.9134	-0.0137	0.2530	-
5.3215	5.1095	0.1060	0.2514	0.4216
6,9981	6.1496	0.4243	0.2520	1.6835

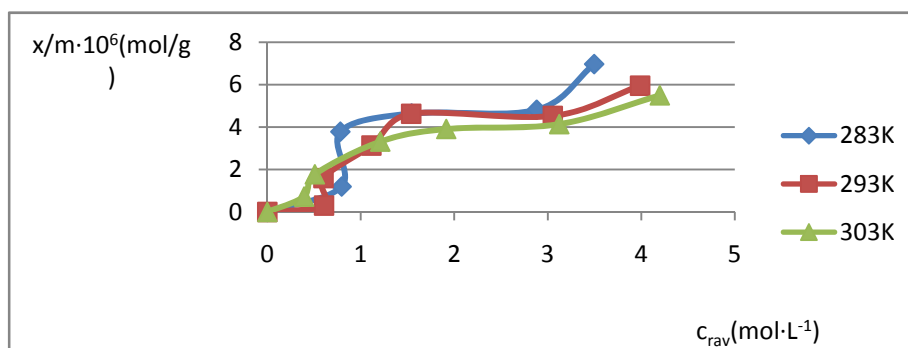
Tabela 5. Adsorpcija RV-5 boje na HZSM-5 zeolitu na 293 K

$c_0 \cdot 10^5$ [mol/L]	$c_1 \cdot 10^5$ [mol/L]	$x \cdot 10^6$ [mol]	$m_{\text{adsorb.}}$ [g]	$x/m \cdot 10^6$ [mol/g]
0.7613	0.9416	-0.0902	0.2532	-
1.4062	1.5481	-0.7095	0.2510	-
2.6933	2.7410	-0.0305	0.2520	-
3.8860	3.9080	-0.0137	0.2530	-
5.3215	5.0023	0.1596	0.2514	0.6200
6,9981	6.2049	0.3966	0.2520	1.5651

Na osnovu Freundlichove adsorpcione izoterme za sistem RV-5/NH₄-ZSM-5 određene su visine "platoa", izražene preko vrijednosti x/m , a predstavljaju količinu adsorbovane boje po jedinici mase adsorbensa. Izračunat je približan broj adsorbovanih molekula po pojedinim platoima (tabela 6). Komparativni dijagram adsorpcionih izotermi je prikazan na slici 6.

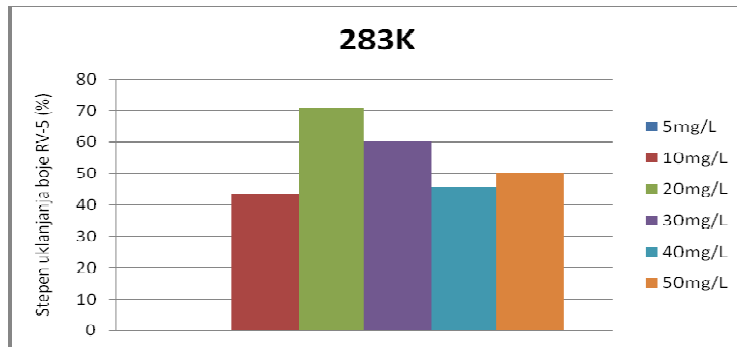
Tabela 6. Pregled parametara adsorpcije RV-5 boje na NH₄-ZSM-5 zeolitu kao adsorbensima

Zeolit	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	S_p [m ² /g]	$T_{\text{adsor.}}$ [K]	$x/m \cdot 10^6$ [mol/g]		Broj adsorb. molekul. /10 ¹⁷	
				I pl.	II pl.	I pl.	II pl.
NH ₄ -ZSM-5 (CBV28014)	280	400	283	0,60	4,64	3,61	27,96
			293	0,15	4,58	0,91	27,56
			303	0,36	4,00	2,18	24,08

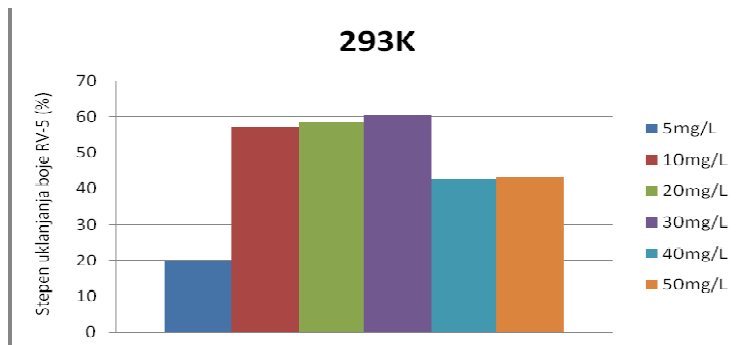


Slika 6. Komparativni dijagram za adsorpcioni sistem RV-5/NH₄-ZSM-5

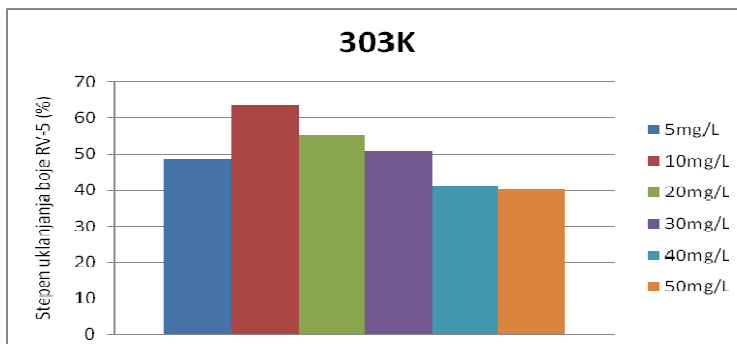
Na slijedećim dijagramima prikazan je stepen uklanjanja RV-5 boje na NH₄-ZSM-5, u ovisnosti o koncentraciji boje i temperaturi (slike 7-9).



Slika 7. Stepun uklanjanja RV-5 tekstilne boje, T=283 K



Slika 8. Stepun uklanjanja RV-5 tekstilne boje, T=293 K



Slika 9. Stepun uklanjanja RV-5 boje, T=303 K

Na osnovu prikazanih dijagrama se može zaključiti da se najveći stepun uklanjanja boje postiže adsorpcijom na 283 K, iz rastvora čija je masena koncentracija bila 20 mg/L, pri čemu se uklanja oko 72 % boje. Stepun uklanjanja boje, za istu masenu koncentraciju, se smanjuje sa porastom temperature adsorpcije i na 293 K iznosi oko 60 %, a na 303 K oko 55 %, što je jasno obzirom da se radi o fizičkoj adsorpciji.

4. ZAKLJUČCI

- Adsorpcija je vrlo prihvatljiva metoda za uklanjanje boje. Zbog svojih izuzetnih fizičko-hemijskih karakteristika, zeoliti su korišteni kao adsorbensi.
- Praćena je adsorpcija monoazo tekstilne boje *Reactive Violet 5* iz vodene sredine na MFI zeolitima (NH₄-ZSM-5 i HZSM-5) na 283, 293 i 303 K. Koncentracija boje prije i poslije adsorpcije određivana je spektrofotometrijski.
- Karakteristika adsorpcionog sistema, RV-5/zeolit, je prikazana Freundlichovom adsorpcionom izotermom.
- Registrovana je višeslojna fizička adsorpcija na NH₄-ZSM-5 zeolitu.

- Adsorpcija na modifikovanoj H-formi nije dala zadovoljavajuće rezultate. RV-5 je kisela azo boja i ovom adsorbensu ne odgovara.
- Količina adsorbovane boje je opadala sa porastom temperature reakcije. Broj molekula adsorbovane boje se smanjio za 65 % (na prvom platou) i za 16 % (na drugom platou) sa porastom temperature od 20 K.

5. LITERATURA

1. Radojković-Veličković, M., Mijin, D.: Organske boje i pigmenti, TMF, Beograd, (2001)
2. Slokar, Y.M., Le Marechal, M., Methods of Decoloration of Textile Wastewaters., Dyes Pigm., **37** (1998) 335-356.
3. Edwards, L.C, Freman, H.S.: Synthetic dyes based on environmental considerations. Part 3: Aquatic toxicity of iron-complexed dyes, Color Technol., **121** (2005) 265-270.
4. Shu, H.Y. *et al*: Decolorization of Mono-azo Dyes in Wastewater by Advanced Oxidation Process : A Case Study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23, Chemosphere , Vol. 29-12 (1994) 2597-2607.
5. Maulin, P. S. *et al*: An Application of Response Surface Methodology in Microbial Degradation of Azo Dye by *Bacillus subtilis* ETL-1979, Americ. J. of Microbiol. Research, Vol. 2, No. 1, (2014) 24-34.
6. Engina, A.B., Ozdemirb, O., Turanb, M., Turanc, A.Z.: Color removal from textile dyebath effluents in a zeolite fixed bed reactor: Determination of optimum process conditions using Taguchi method, J. Hazard. Mater. **159** (2008) 348–353.
7. Karadag, D. *et al*: Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites, J. Chem. Eng. Data **52** (2008) 2436–2441.
8. Armagan, B.: Factors affecting the performances of sepiolite and zeolite for the treatment of textile wastewater, J. Environ. Sci. Heal. A **38** (2003) 883–896.
9. Škundrić, B., Sladojević, S., Penavin, J., Čegar, N., Lazić, D.: Zeolites as Adsorbents for Methyl Violet from Water Solutions, Proceedings of 35th IOC on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Serbia and Montenegro, (2003) 417-423.
10. Penavin-Škundrić, J., Škundrić, B. *et al*: Langmuirova adsorpciona izoterma kristal violeta na zeolitu 13X, VI Međunarodni naučni skup “Savremeni materijali“, Knjiga sažetaka/The Book of Abstracts, (2013).
11. Gregg, S. J., Sing, K. S. W.: Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, (second edition), London, (1982).
12. Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M., Celik, M.S.: Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors, Water Res. **39** (2005) 487–493.
13. Panić, V.V. *et al*, Adsorption of Azo Dyes on Polymer Materials, Hem. Ind.: **67** (6), (2013) 881–900.
14. Sladojević, S., Penavin-Škundrić, J., Lazić, D., Krnetić, S., Čegar, N., Škundrić, B.: MFI zeoliti kao adsorbens kiselih i baznih primjesa u vodenom mediju, Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa RS, **1**, (2009) 11-15.
15. Yoo, W. C., X. Zhang, M. Tsapatsis, A. Stein: Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and reassembly processes. Microporous and Mesoporous Materials, **149**, 1 (2012) 147-157.