

MARIJA J. ŽUNIĆ¹
 ALEKSANDRA D.
 MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ¹
 NATAŠA P. JOVIĆ-JOVIČIĆ¹
 PREDRAG T. BANKOVIĆ¹
 ZORICA D. MOJOVIĆ¹
 DRAGAN D. MANOJLOVIĆ²
 DUŠAN M. JOVANOVIĆ¹

¹Centar za katalizu i hemijsko
 inženjerstvo, IHTM, Univerzitet u
 Beogradu, Beograd
²Hemijjski fakultet, Univerzitet u
 Beogradu, Beograd

NAUČNI RAD

UDK 666.322:628.3

DOI: 10.2298/HEMIND091221023Z

MODIFIKOVANI BENTONIT KAO ADSORBENT I KATALIZATOR ZA PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA KOJE SADRŽE BOJE*

Izvršena je modifikacija i karakterizacija bentonita radi dobijanja materijala za prečišćavanje otpadnih voda. Organo-modifikacija bentonita izvedena je pomoću heksadeciltrimetilamonijum-bromida. Pilareni bentonit dobijen je standardnim postupkom uz ugradnju Al^{3+} i Fe^{3+} jona u odnosu 4:1, i korišćen je kao katalizator za oksidativnu razgradnju u prisustvu vodonik-peroksida. Razlike u strukturi polaznog i modifikovanih bentonita utvrđene su rendgeno-strukturnom analizom i fizisorpcijom azota na $-196\text{ }^{\circ}C$. Ispitivano je adsorpciono i katalitičko prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže boje, korišćenjem Acid Yellow 99 kao model boje. Izvršeno je poređenje katalitičkih i adsorpcionih svojstava modifikovanih bentonita.

Unošenjem sintetskih boja u procese bojenja industrijskih proizvoda istovremeno sa estetskim poboljšanjem dolazi i do narušavanja kvaliteta životne sredine izbacivanjem teško razgradivih boja u prirodne recipijente. Izvor najvećeg zagađenja prirodnih vodenih resursa bojama predstavljaju otpadne vode industrija u kojima se primenjuje proces bojenja, a na prvom mestu je tekstilna industrija. Od tekstilnih boja najveći problem predstavljaju azo boje jer one čine približno 90% boja koje su u upotrebi. Istovremeno, azo boje su najtoksičnije među komercijalno primenjivim bojama [1,2].

Uporedo sa razvojem industrije javila se potreba za razvijanjem metoda za prečišćavanje industrijskog otpada.

Otpadne vode koje sadrže boje je teško tretirati, jer su mnoge od njih rezistentne prema uticaju svetlosti, toplote i oksidujućih agenasa [3,4]. Tehnologije prečišćavanja mogu biti podeljene u tri kategorije: biološke [5–7], hemijske (oksidacija ozonom i Fentonovim reagensom, elektrohemijska degradacija i dr.) [8–10] i fizičko-hemijske (membranska filtracija, elektrokinetička koagulacija) [11]. Mana postojećih metoda je pre svega, nedovoljna efikasnost za kvantitativno uklanjanje zagađivača. Većina metoda zahteva dugotrajan tretman i efikasna je pri niskim koncentracijama zagađivača [12,13]. Usled visoke cene i složenosti procesa, mnoge od ovih metoda za tretman otpadnih voda nisu u širokoj upotrebi [14].

Trenutno ne postoji jedinstven i adekvatan tretman koji bi mogao biti primenjen na sve obojene efluente, prvenstveno zbog njihove kompleksnosti [15]. Litera-

turni pregled ukazuje na to da je velika pažnja usmerena ka adsorpcionim i katalitičkim metodama kao rešenju za uklanjanje boja iz životne sredine [16–19]. Biološki tretman je često najekonomičniji metod, međutim, mnogi sintetički organski molekuli ne podležu biodegradaciji zbog ksenobiotičke prirode ovih molekula i kompleksnosti njihove hemijske strukture [4].

Poslednjih nekoliko godina povećano je interesovanje za primenu prirodnih materijala (bentonita, kaolinita i diatomita) kao jeftinih materijala u procesu prečišćavanja.

U ovom radu su upoređena dva postupka rešavanja problema zagađenja otpadnih voda koje sadrže boje, korišćenjem dva tipa modifikovanog bentonita. Ispitane su adsorpciona metoda korišćenjem organobentonita i katalitička oksidacija u prisustvu vodonik-peroksida korišćenjem pilarene bentonita kao katalizatora.

Primena bentonita u zaštiti životne sredine

Bentonitne gline imaju raznovrsnu primenu u zaštiti životne sredine. Primenjuju se u zaštiti zemljišta od erozije, stabilizaciji i rekultivaciji neplodnih zemljišta i deponija, zaštiti zemljišta od zagađenja, detoksikaciji vode za piće, prečišćavanju otpadnih voda i sl. [20,21]. Nemodifikovan bentonit je efikasan adsorbent neorganskih polarnih zagađivača. Organskom modifikacijom, bentonit postaje veoma efikasan adsorbent organskih kontaminanata iz životne sredine kao što su boje [22–25].

Pilarene gline imaju važnu ulogu u zaštiti životne sredine kao katalizatori u procesima prečišćavanja otpadnih voda [26–29]. One su se pokazale kao perspektivno rešenje za uklanjanje organskih zagađivača iz vode putem katalitičke oksidacije u prisustvu vodonik-peroksida (CWPO). CWPO je efikasan metod za delimičnu razgradnju tih zagađivača ili njihovo potpuno prevodenje u CO_2 pri blagim reakcionim uslovima. U CWPO učestvuju reaktivni $OH\cdot$ radikali koji nastaju iz H_2O_2 na

*Rad saopšten na skupu „Osma konferencija mladih istraživača“, Beograd, 21–23. decembar 2009.

Autor za prepisku: M.J. Žunić, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: marija.zunic@nanosys.ihtm.bg.ac.rs

Rad primljen: 21. decembar 2009.

Rad prihvaćen: 14. januar 2010.

aktivnim centrima primenjenih katalizatora, najčešće metalnim katjonima prelaznih metala [30,31]. Pri tome, vodonik-peroksid je oksidaciono sredstvo koje nema negativne efekte na životnu sredinu usled toga što nije toksičan i ne daje štetne produkte [2].

Treba uočiti da pri adsorpcionim procesima zagađivač prelazi iz tečne u čvrstu fazu i ovaj postupak zahteva kasniju regeneraciju adsorbenta. S druge strane pri CWPO katalitičkoj degradaciji dolazi do razgradnje zagađivača.

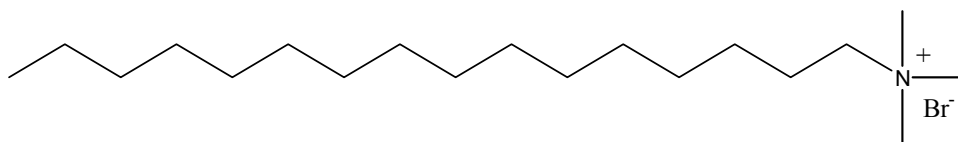
Modifikacija bentonita

Bentoniti su gline bogate slojevitim mineralima iz grupe bubrećih smektita. Reakcijom jonske izmene, katjoni međulamelnog sloja smektita mogu biti zamenjeni različitim organskim katjonima [32]. Najčešće korišćeni katjoni su kvaternarni amonijum katjoni, opšte formule $[(CH_3)_3NR]^+$ ili $[(CH_3)_2NRR']^+$, gde su R i R' aromatične i/ili alkil grupe. Supstitucija izmenjivog metala organskim amonijum katjonom drastično menja povr-

vrednost 76,5 mmol/100g gline, dok je za frakciju <75 μm vrednost CEC 63,3 mmol/100 g gline. Ovi uzorci su označeni kao B₇₅ i B₂, gde indeks označava frakciju bentonita.

Pilarenje je vršeno na frakciji bentonita <2 μm jer je u toj frakciji mnogo veći sadržaj smektitne faze nego u frakciji <75 μm . Procesu pilarenja podleže samo smektina frakcija, a ne i ostali prisutni minerali (kvarc, feldspat, itd.). Sam proces pilarenja je osetljiv na pH, koncentraciju korićenih rastvora, itd. Procesu organske modifikacije takođe podleže samo smektitna faza, s tim što je modifikacioni proces – jonska izmena, pa nije toliko osetljiv na ostale spoljašnje uticaje. Stoga je u procesu organske modifikacije izbegnuta dodatna separaciona metoda kako bi proces bio tehnološki jednostavniji i ekonomičniji.

Kvaternarni amonijum katjon (slika 1) – heksadeciltrimetilamonijum (HDTMA)-bromid $[(CH_3)_3NC_{16}H_{33}Br]$, čistoće 98%, proizvođača Alfa-Aesar upotrebljen za sintezu organobentonita.



Slika 1. Strukturna formula HDTMA-Br.

Figure 1. The formula of HDTMA-Br.

šinske osobine gline od hidrofилne do organofilne. Ovakvom modifikacijom dobijaju se organogline, koje su za razliku od prirodnih, vrlo efikasni adsorbenti organskih zagađivača u vodi.

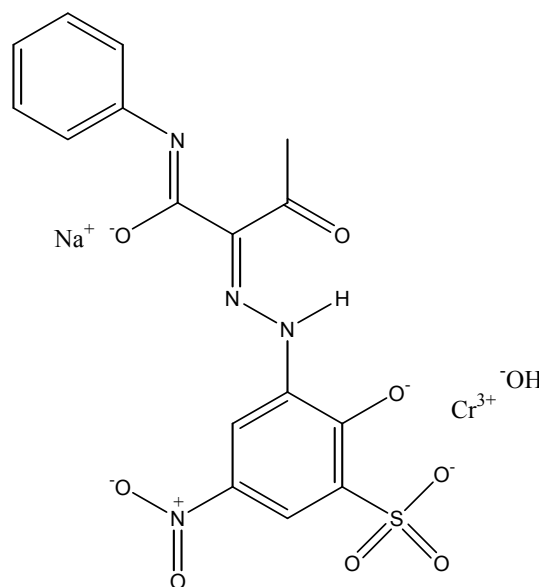
Pilarenje je jedan od metoda modifikacije smektita koji se koristi s ciljem dobijanja materijala za različite namene kao što su katalitički i adsorpcioni procesi, kao i procesi separacije [33]. Uobičajena procedura za dobijanje pilarenih gline sastoji se iz: bubrenja smektita u vodi; izmena katjona iz međulamelnog sloja polazne gline delimično hidratanim polimernim ili oligomernim kompleksima katjona metala; sušenje i žarenje filtracione pogače kako bi se metalni polioksokatjoni preveli u stubove oksida metala [28].

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal

Bentonitna glina korišćena u ovom radu dobijena je iz rudnika mrkog uglja i bentonita Bogovina, Srbija. Priprema bentonita sastojala se u drobljenju, mlevenju i prosejavanju. Za sintezu organobentonita korišćena je frakcija bentonita <75 μm , dok je frakcija <2 μm , izdvojena hidroseparacijom, korišćena za pilarenje. Pomoću amonijum-acetatne metode [34] određen je katjonski kapacitet izmene (CEC). Za frakciju <2 μm CEC ima

Tekstilna boja – Acid Yellow 99 (AY 99), proizvođača Alfa-Aesar, hemijske čistoće 40% korišćena je za proveru adsorpcionih i katalitičkih svojstava modifikovanih bentonita. Strukturna formula AY 99 data je na slici 2.



Slika 2. Strukturna formula boje Acid Yellow 99.

Figure 2. The formula of Acid Yellow 99 dye.

Reagensi – NaCl, NaOH, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, hemijske čistoće 99%, proizvođača HeMOS, su upotrebljeni za Na-izmenu i pilarenje. Pri katalitičkom testu korišćen je 35% rastvor H_2O_2 proizvođača Sigma Aldrich.

Metode ispitivanja

Spectro Spectroflame M – optički emisijski spektrometar sa induktivno spregnutom plazmom (ICP) i atomski apsorpcijski spektrometar, korišćeni su za hemijsku analizu polaznog bentonita.

Rendgenostrukturnom analizom, snimanjem difraktograma praha na instrumentu Philips PW 1710, korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja ($\lambda = 0,154178$ nm), određen je fazni sastav uzoraka.

Za određivanje specifične površine uzorka takođe su korišćena Brunauer–Emmett–Teller (BET) metoda. Ovaj metod zasniva se na snimanju adsorpciono–desorpcionih izoterma azota na -196 °C [35–37]. U radu je korišćen Sorptomatic 1990, Thermo Finning. Pre snimanja izoterma, uzorci su degazirani 12 h, na 180 °C i pritisku $0,1$ Pa. Na osnovu adsorpciono–desorpcionih izoterma određena je specifična površina uzoraka, S_{BET} .

Koncentracija boje pre i nakon adsorpcije i katalize određene su spektrofotometrijskim postupkom na aparatu Thermo Electron Nicolet Evolution 500 UV–Vis. Utvrđeno je da talasna dužina maksimuma apsorpcije, λ_{max} , iznosi 449 nm za AY 99, kao i da prisutvo peroksida ne utiče na pomeranje adsorpcionog maksimuma.

Sinteza Na-bentonita

Na-izmenjen bentonit dobijen je mešanjem uzorka obe korišćene frakcije prirodnog bentonita sa 1 M rastvorom NaCl u toku 24 h [38]. Nakon toga, suspenzija je proceđena kroz Bihnerov levak, a filtracioni kolač ispiran destilovanom vodom do negativne reakcije na Cl^- . Test na hloride je urađen pomoću $0,1$ M rastvora AgNO_3 . Ovi uzorci su označeni kao Na-B₇₅ i Na-B₂, gde indeks označava frakciju bentonita.

Sinteza HDTMA-bentonita

5 g Na-B₇₅ suspendovano je u 100 ml vode. U suspenziju je ukapan rastvor HDTMA-bromida, koji je dobijen rastvaranjem $2,30$ g surfaktanta u 75 ml vode. Suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici 24 h, a nakon toga proceđena kroz Bihnerov levak i isprana vodom do negativne reakcije na Br^- pomoću $0,1$ M rastvora AgNO_3 [39]. Ovaj uzorak je označen kao HDTMA-B.

Sinteza pilarenog bentonita

Pilarenje je izvršeno prema poznatoj proceduri [13] koja je primenjivana za dobijanje pilarenih glina, koje pored Al^{3+} sadrže različite prateće pilarne katjone [40–42]. Polazni koraci u ovoj proceduri jesu bubrenje i izmena Na^+ pilarnim vrstama (u ovom slučaju Al^{3+} i Fe^{3+} polioksokatjoni). Sastav pilarnih rastvora je podešen tako da molski odnos $\text{OH}^-/\text{Me}^{\text{nt}} = 2,0$ (gde je $\text{Me}^{\text{nt}} =$

$= \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$). Odnos katjona metala prema bentonitu bio je 10 mmol $\text{Me}^{\text{nt}}/\text{g}$. Molski odnos $\text{Fe}^{3+}/(\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$ bio je $1:5$ i ovaj uzorak je označen kao Al,Fe-PILC. Formiranje pilarnog rastvora podrazumevalo je postepeno ukapavanje rastvora NaOH peristaltičkom pumpom u rastvor Al^{3+} i Fe^{3+} koji je bio na temperaturi od 60 °C. Nakon što je celokupna količina NaOH ukapana sledi neprestano mešanje pilarnog rastvora 3 h na 60 °C i na sobnoj temperaturi tokom noći. U sledećem koraku je pilarni rastvor dodat ukapavanjem peristaltičkom pumpom u suspenziju Na-B₂ uz energično mešanje na temperaturi od 80 °C. Nakon što je dodat celokupan pilarni rastvor mešanje je nastavljeno na istoj temperaturi još 3 h, a zatim tokom noći na sobnoj temperaturi. Suspenzija je potom profiltrirana kroz Bihnerov levak i ispirana destilovanom vodom na 70 °C do potpunog uklanjanja NO_3^- (potvrđeno spektrofotometrijskom analizom filtra). Uzorak je osušen na 110 °C tokom noći. Termička obrada je vršena na 300 °C tokom 2 h u režimu programiranog sporog zagrevanja i postepenog hlađenja.

Adsorpcioni test

Adsorpcioni eksperiment je vršen pod istim uslovima za sve ispitivane adsorbente: prirodni – B₇₅, Na-izmenjeni – Na-B₇₅ i organobentonit – HDTMA-B₇₅. Zapremina rastvora AY99 boje bila je $v = 50,0$ cm^3 , masa adsorbenta, $m_{\text{adsorb}} = 10,0$ mg, početna koncentracija boje $c_0 = 50$ mg dm^{-3} . Temperatura na kojoj je vršena adsorpcija je bila 25 °C. Eksperiment je sproveden u termo-statiranom vodenom kupatilu Memmert WNE 14 sa SV 1422 delom za mućkanje.

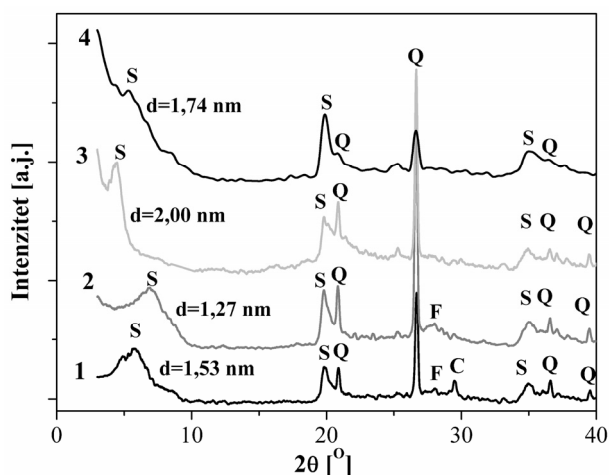
Katalitički test

Katalitički test je vršen na 25 °C, korišćenjem termostata sa cirkulacijom tečnosti za termostatanje Julabo MC 4. Mešanje je ostvareno magnetnom mešalicom. Početna koncentracija rastvora boje bila je ista kao u adsorpcionom testu $c_0 = 50$ mg dm^{-3} . Ostali uslovi ispitivanja CWPO korišćenjem Al,Fe-PILC kao katalizatora su se razlikovali od uslova pri adsorpcionom testu. Zapremina rastvora AY99 boje je bila $v = 100$ cm^3 , masa katalizatora $m_{\text{kat}} = 500$ mg. U reakcionom sudu je dodat 1 cm^3 35% rastvora H_2O_2 . Takođe je izvršen uporedni test razlaganja AY99 dejstvom H_2O_2 .

REZULTATI I DISKUSIJA

Hemijski sastav frakcije bentonitnog praha <75 μm prikazan u mas%: $63,8$ SiO_2 ; $19,5$ Al_2O_3 ; $8,7$ Fe_2O_3 ; $2,6$ MgO ; $2,0$ CaO ; $0,9$ Na_2O ; $1,3$ K_2O i $1,3$ TiO_2 . Hemijski sastav frakcije <2 μm , takođe u mas% bio je $54,9$ SiO_2 ; $24,6$ Al_2O_3 ; $8,6$ Fe_2O_3 ; $2,7$ CaO ; $3,0$ MgO ; $2,5$ Na_2O ; $2,5$ K_2O i $1,2$ TiO_2 .

Rendgeno-strukturnom analizom uzoraka (slika 3) utvrđeno je prisustvo više kristalnih faza različitog stepena kristalčnosti.



Slika 3. Difraktogrami prirodnog i modifikovanih bentonita; 1 – B₇₅; 2 – Na-B₇₅; 3 – HDTMA-B; 4 – Al,Fe-PILC (S – smektit, Q – kvarc, F – feldspat, C – kalcit).

Figure 3. XRD patterns of raw and modified bentonite; 1 – B₇₅; 2 – Na-B₇₅; 3 – HDTMA-B; 4 – Al,Fe-PILC (S – smectite, Q – quartz, F – feldspar, C – calcite).

Korišćenjem JCPDS kartica [43,44] identifikovane su prisutne faze. Utvrđeno je da je kod svih uzoraka najzastupljeniji mineral smektit (S), a da od pratećih minerala ima najviše kvarca (Q). Kod prirodnog bentonita je prisutan veći sadržaj kalcita (C), dok se kod Na-izmenjenog bentonita uočava refleksija feldspata (F). Imajući u vidu da je u pitanju prirodan materijal, zastupljenost pojedinih pratećih minerala u uzorku nije konstantna. Pored ovih kristalnih faza prisutna je i manja količina amorfne faze.

Uočeno je da modifikacija izaziva pomeranje difrakcionog pika koji odgovara 001 ravni smektita. Ova pojava uslovljena je promenom međuravanskog rastojanja d_{001} .

Kod prirodnog bentonita, kod koga je Ca²⁺ najzastupljeniji izmenljivi katjon d_{001} = 1,53 nm. Zamenom Ca²⁺ i drugih katjona, Na⁺ jonima d_{001} se smanjuje na 1,27 nm. Ulaskom HDTMA⁺ u međuravanski prostor smektita d_{001} se povećava na 2,00 nm za organobentonit HDTMA-B [2]. Stvaranje pilara takođe povećava međuravansko rastojanje tako da je ono kod Al,Fe-PILC fiksirano na 1,74 nm. Proces ugradnje pilara fiksira rastojanje između lamela smektita i pilarene gline nemaju svojstvo bubrenja. Pored toga uočava se da finija frakcija bentonita koja je korišćena za pilarenje ima manji sadržaj kvarca kao primese, tj. ima veći sadržaj smektita što je i glavni razlog za povećanje CEC-a.

Specifična površina, S_{BET} , uzoraka dobijena na osnovu adsorpcionih izoterma azota date su u tabeli 1.

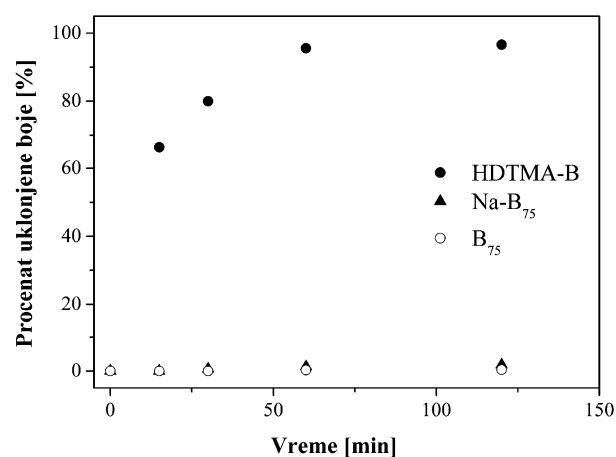
Uočava se da finija frakcija bentonita ima veće vrednosti S_{BET} što je posledica veće zastupljenosti smektita u uzorku. Na-izmenjeni bentonit ima veće vrednosti S_{BET} od prirodnog, kada se upoređuju uzorci iste veličine čestica. Modifikacija bentonita u organobentonit drastično

smanjuje specifičnu površinu uzorka. S druge strane proces pilarenja dovodi do povećanja S_{BET} , što je u skladu sa literaturnim podacima [20].

Tabela 1. Specifična površina uzoraka
Table 1. Specific surface area of samples

Uzorak	B ₇₅	Na-B ₇₅	B ₂	Na-B ₂	HDTMA-B	Al,Fe-PILC
Frakcija	<75	<75	<2	<2	<75	<2
$S_{BET} / m^2 g^{-1}$	96	121	125	151	2	180

Na slici 4 dat je uporedni prikaz uticaja kontaktnog vremena na adsorpciju AY 99. Kao adsorbenti su korišćeni, prirodni, Na-izmenjen i organomodifikovani bentonit.



Slika 4. Adsorpcija boje AY 99 na prirodnom i modifikovanim bentonitima na 25 °C.

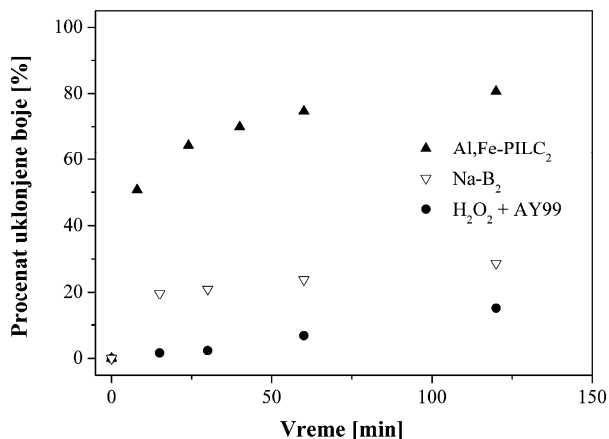
Figure 4. Adsorption of AY 99 dye on raw and modified bentonite at 25 °C.

Na-izmenjeni bentonit ima nešto bolja adsorpciona svojstva od prirodnog bentonita. Posle 120 min prirodni bentonit je uklonio 0,4% boje, a Na-izmenjeni 1,8% boje. Povećanje adsorpcionog kapaciteta može se pripisati povećanju vrednosti S_{BET} . Nasuprot tome, jasno se uočava da je organo modifikacijom došlo do značajnog povećanja adsorpcionog kapaciteta u odnosu na prirodni i Na-izmenjeni bentonit. Ovakvo značajno poboljšanje adsorpcionih svojstava kod HDTMA-B može se pripisati isključivo promeni osobina površine gline iz hidrofilne u organofilnu, jer je specifična površina organomodifikovanog uzorka zanemarljivo mala.

Rezultati katalitičkog testa prikazani su na slici 5. Ispitan je Al,Fe-PILC kao katalizator u katalitičkoj oksidaciji boje AY99 u prisustvu H₂O₂. Pri istim uslovima je ispitano uklanjanje boje u prisustvu Na-B₂ i H₂O₂. Takođe je ispitano i uklanjanje boje dejstvom H₂O₂ bez prisustva katalizatora.

Prisustvo H₂O₂ utiče na obezbojavanje vodenog rastvora boje AY99, ali u znatno manjoj meri nego što

je to slučaj sa katalitičkom oksidacijom u prisustvu pilarene gline. Poređenje rezultata dobijenih za CWPO na Al,Fe-PILC i rezultata ispitivanja u kojima je umesto pilarene gline korišćen Na-B₂ može se konstatovati da prisustvo Al,Fe pilara drastično utiče na efikasnost uklanjanja boje. Očekuje se da je u datom sistemu katalitički aktivna komponenta gvožđe, po uzoru na Fentonovu reakciju [26–29].



Slika 5. Uklanjanje boje AY 99 u prisustvu H₂O₂ na 25 °C.
Figure 5. AY 99 dye removal in presence of H₂O₂ at 25 °C.

ZAKLJUČAK

Izvršena je modifikacija i karakterizacija bentonita sa lokaliteta Bogovina u Srbiji. Za sintezu organobentonita korišćena je frakcija bentonita <75 μm, dok je frakcija <2 μm, izdvojena hidroseparacijom, korišćena za pilarenje. Organo-modifikacija bentonita izvedena je pomoću heksadeciltrimetilamonijum-bromida. Pilareni bentonit dobijen je standardnim postupkom uz ugradnju Al³⁺ i Fe³⁺ u odnosu 4:1. Uočeno je da modifikacija izaziva pomeranje međuravanskog rastojanja *d*₀₀₁ od 1,53 nm kod prirodnog bentonita, na 1,27 nm za Na-izmenjeni bentonit. Interkalacija HDTMA⁺ povećava *d*₀₀₁ na 2,00 nm za organobentonit, a pilarenje na 1,74 nm. Hidroseparacija omogućava veću zastupljenost smektita u uzorcima bentonita i time veću specifičnu površinu *S*_{BET}. Organomodifikacija drastično smanjuje *S*_{BET}, dok je pilarenje povećava.

Na-izmenjeni bentonit ima nešto bolja adsorpciona svojstva od prirodnog bentonita. Posle 120 min prirodni bentonit je uklonio 0,4% boje, a Na-izmenjeni 1,8% boje. Ovo povećanje adsorpcionog kapaciteta može se pripisati povećanju vrednosti *S*_{BET}. Organobentonit uklanja 100% boje u toku 60 min što predstavlja značajno povećanje adsorpcionog kapaciteta u odnosu na prirodni i Na-izmenjeni bentonit koje se može pripisati isključivo promeni osobina površine bentonita iz hidrofilne u organofilnu. Ispitivanje Al,Fe pilarenog bentonita kao katalizatora u katalitičkoj oksidaciji boje AY99 u prisustvu

H₂O₂ potvrdilo je efikasnost ovog katalizatora već na sobnoj temperaturi.

Zahvalnica

Ovaj rad je proistekao iz Projekata ON 166001 i ON 142019 koje finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] B.L. Sawhney (Ed.), CMS Workshop Lectures 8, Organic pollutants in the Environment, The Clays Mineral Society, Aurora, USA, 1996.
- [2] Danish Environmental Protection Agency, 2007 (<http://glwww.mst.dk/udgiv/publications/>)
- [3] Q. Sun, L. Yung, The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle, *Water Res.* **37** (2003) 1535–1544.
- [4] A.B. dos Santos, F.J. Cervantes, J.B. van Lier, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresour. Technol.* **98** (2007) 2369–2385.
- [5] A. Alinsafi, M. da Motta, S. Le Bonté, M.N. Pons, A. Benhammou, Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge, *Dyes Pigments* **69** (2006) 31–39.
- [6] Y. Fu, T. Viraraghavan, Removal of a dye from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Water Qual. Res. J. Canada* **35** (2000) 95–111.
- [7] H. Selcuk, Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes, *Dyes Pigments* **64** (2005) 217–222.
- [8] F. Nerud, P. Baldrian, J. Gabriel, D. Ogbeifun, Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H₂O₂ system, *Chemosphere* **44** (2001) 957–961.
- [9] I. Poullos, I. Aetopoulou, Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the Presence of TiO₂ suspensions, *Environ. Technol.* **20** (1999) 479–487.
- [10] A. Dabrowski, Adsorption – from theory to practice, *Adv. Colloid Int. Sci.* **93** (2001) 135–224.
- [11] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* **77** (2001) 247–255.
- [12] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, R. San-chirico, Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters, *Water Res.* **34** (2000) 620–628.
- [13] V. Kaloidas, C.A. Koufopoulos, N. H. Gangas, N.G. Papayannakos, Scale-up studies for the preparation of pillared layered clays at 1 kg per batch level, *Microporous Mater.* **5** (1995) 97–106.
- [14] A. Marco, S. Esplugas, G. Saum, How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment, *Water Sci. Technol.* **35** (1997) 321–327.
- [15] S.M. Ghoreishi, R. Haghighi, Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent, *Chem. Eng. J.* **95** (2003) 163–169.

- [16] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhas, Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes, *J. Hazard. Mater.* **101** (2003) 31–42.
- [17] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, *Process Biochem.* **38** (2003) 1047–1061.
- [18] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrew, A. Rao, I. Martin-Gullon, E. Grulke, Carbon Materials in Environmental Applications, in: L.R. Radovic, (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, 27, Marcel Dekker, New York, 2001, pp. 1–66.
- [19] S.C. Kim, D.K. Lee, Preparation of Al–Cu pillared clay catalysts for the catalytic wet oxidation of reactive dyes, *Catal. Today* **97** (2004) 153–158.
- [20] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [21] N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, I. Gržetić, D. Jovanović, Organobentonite as efficient textile dye sorbent, *Chem. Eng. Technol.* **31** (2008) 567–574.
- [22] A.S. Ozcan, B. Erdem, A. Ozcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA-bentonite, *J. Colloid Interface Sci.* **280** (2004) 44–54.
- [23] A. Pieliesz, I. Baranowska, A. Rybak, A. Wochowicz, Detection and determination of aromatic amines as products of reductive splitting from selected azo dyes, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **53** (2002) 42–47.
- [24] V. Suryavathi, S. Sharma, P. Saxena, S. Pandey, R. Grover, S. Kumar, K.P. Sharma, Acute toxicity of textile dye wastewaters (untreated and treated) of Sanganer on male reproductive systems of albino rats and mice, *Reproductive Toxicol.* **19** (2005) 547–556.
- [25] S.S. Tahir, N. Rauf, Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere* **63** (2006) 1842–1848.
- [26] J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Frini-Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al,Cu)-pillared clays, *Appl. Catal., B* **15** (1998) 269–274.
- [27] J. Barrault, J.M. Tatibouet, N. Papayannakos, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species, *C. R. Acad. Sci, Ser. IIC* **3** (2000) 777–783.
- [28] J.G. Carriazo, E. Guelou, T. Barrault, J. M. Tatibouet, S. Moreno, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe-modified clays, *Appl Clay Sci.* **22** (2003) 303–308.
- [29] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production, *Appl. Catal., B* **70** (2007) 437–446.
- [30] F. Wypych, K.G. Satyanarayana, *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [31] E.R.L. Tiburtius, P. Peralta-Zamora, A. Emmel, Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* **126** (2005) 86–90.
- [32] C. Catrinescu, C. Teodosiu, M. Macoveanu, J. Miehé-Brendlé, R. Le Dred, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite, *Water Res.* **37** (2003) 1154–1160.
- [33] H.J. Chae, I.-S. Nam, S.W. Ham, S.B. Hong, *Catal. Today* **68** (2001) 31–40.
- [34] Environmental Protection Agency, Method 9080 – Cation exchange capacity of soils (ammonium acetate), 1986.
- [35] www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/.../methindx.pdf
- [36] S.H. Gregg, K.S. Sing, *Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1967.
- [37] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
- [38] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603–619.
- [39] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Adsorption of acid dye onto organobentonite, *J. Hazard. Mater.* **128** (2006) 138–144.
- [40] A.S. Ozcan, B. Erdem, A. Ozcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite, *Colloids Surf. A* **266** (2005) 73–81.
- [41] A. Gil, L.M. Gandía, M.A. Vicente, Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays, *Catal. Rev-Sci. Eng.* **42** (2000) 145–212.
- [42] M.A. Vicente, C. Belver, R. Trujillano, V. Rives, A.C. Álvarez, J.-F. Lambert, S.A. Korili, L.M. Gandía, A. Gil, Preparation and characterization of Mn- and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes, *Appl. Catal. A* **267** (2004) 47–58.
- [43] Z. Mojović, P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, J. Dostanić, N. Jović-Jovičić, D. Jovanović, Al,Cu-pillared clays as catalysts in environmental protection, *Chem. Eng. J.* **154** (2009) 149–155.
- [44] International Center for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Swarthmore, USA, 1990.
- [45] D.M.C. MacEwan, M.J. Wilson, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, London, 1980, pp. 197–248.

SUMMARY**MODIFIED BENTONITE AS ADSORBENT AND CATALYST FOR PURIFICATION OF WASTEWATERS CONTAINING DYES**

Marija J. Žunić¹, Aleksandra D. Milutinović-Nikolić¹, Nataša P. Jović-Jovičić¹, Predrag T. Banković¹, Zorica D. Mojović¹, Dragan D. Manojlović², Dušan M. Jovanović¹

¹Department of Catalysis and Chemical Engineering, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

²Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Modification and characterization of bentonite from location Bogovina, Serbia was performed in order to obtain material applicable in wastewater purification. The $<75\mu\text{m}$ bentonite fraction was used in organobentonite synthesis while the $<2\mu\text{m}$ bentonite fraction, obtained by hydroseparation was used in pillaring procedure. Organo-modification of bentonite was performed with (1-hexadecyl)trimethylammonium bromide (HDTMA-Br). Pillared bentonite was obtained using standard procedure. Al^{3+} and Fe^{3+} were incorporated in pillars in 4:1 ratio and applied as catalyst in catalytic wet peroxide oxidation. Differences in structure of starting and modified bentonites were established by XRD analysis and nitrogen physisorption on $-196\text{ }^\circ\text{C}$. The (001) smectite peak around $2\theta = 6^\circ$ shifts during the modification process. The Na-exchange process lowered d_{001} from 1.53 nm ($2\theta = 5.78^\circ$) for starting clay to 1.28 nm ($2\theta = 6.92^\circ$), but the clay retained its swelling properties. The pillaring process increased and fixed the basal spacing to 1.74 nm. Intercalation of HDTMA ions into smectite structure increased d_{001} to 2.00 nm for organobentonite. Specific surface area, S_{BET} , was affected by particle size and type of modification. The samples with finer bentonite fraction had higher S_{BET} due to increased smectite content. Na-exchanged bentonite samples had higher S_{BET} value than starting clay samples of same granulation. Organomodification caused dramatic decrease in S_{BET} value, while the pillaring process lead to an increase of S_{BET} value. Adsorptive and catalytic purification of wastewaters containing dyes was tested using Acid Yellow 99 as a model dye. Na-exchanged bentonite had greater adsorption affinity for dye adsorption than raw bentonite owing to higher S_{BET} . By organomodification this affinity was enhanced more than 70 times due to transition of bentonite surface from hydrophilic to organophilic. Al,Fe pillared bentonite was proven to be efficient in catalytic wet peroxide oxidation of Acid Yellow 99 dye at room temperature.

Ključne reči: Organobentonit • Pillared bentonite • Adsorpcija • Katalitička oksidacija u prisustvu H_2O_2
Key words: Organobentonite • Pillared bentonite • Adsorption • Catalytic wet peroxide oxidation