



UNIVERZITET U NIŠU

TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU



Aleksandra P. Mičić

**PRIMENA SORBENTA NA BAZI PAMUČNOG
OTPADA IZ ODEVNE INDUSTRIJE
U OBRADI OBOJENIH VODA**

–DOKTORSKA DISERTACIJA–

Leskovac, 2023. god.



UNIVERSITY OF NIS

FACULTY OF TECHNOLOGY, LESKOVAC



Aleksandra P. Mičić

**APPLICATION OF SORBENT BASED ON
COTTON WASTE FROM THE CLOTHING
INDUSTRY IN THE TREATMENT OF
COLORED WATERS**

–DOCTORAL DISSERTATION–

Leskovac, 2023. year

Podaci o doktorskoj disertaciji

Mentor:

Prof. dr Dragan Đorđević, redovni profesor, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu

Naslov:

PRIMENA SORBENTA NA BAZI PAMUČNOG OTPADA IZ ODEVNE INDUSTRIJE U OBRADI OBOJENIH VODA

Rezime:

Sadržina doktorske disertacije obuhvata nekoliko istraživačkih aktivnosti koje se prožimaju i povezuju u jednu celinu. **Prvi deo istraživanja** odnosi se na minimiziranje stvaranja pamučnog tekstilnog otpada iz odevne industrije kroz primer optimizacije materijala kod iskrojavanja delova ženske majice uz pomoć softverske i manuelne podrške. Stvoreni otpad, kao neizostavan deo iskrojavanja površinskog tekstila, iskorišćen je za proizvodnju jeftinog praškastog materijala sa funkcijom sorbenta za uklanjanje tekstilnih boja iz vodenog rastvora. **Drugi deo istraživanja** bavi se primenom tako izrađenog sorbenta od tekstilnog otpada u postupku uklanjanja obojenosti na primeru modelne otpadne vode koja imitira procesnu vodu posle bojenja vune tekstilnom bojom. **U radu su upotrebljene** kisele metalkompleksne boje tamnijih nijansi (plava i crvena), koje se veoma često koriste za bojenje vune ili poliamida, kao i dva jeftina sorbenta dobijena od iste sirovine različitim postupcima. **Generalno**, ovim istraživanjem, rešena su dva problema: smanjena je količina otpada pri iskrojavanju i istovremeno rešen problem zbrinjavanja nastalog otpada kroz transformaciju u novi proizvod, koristan i jeftin sorbent za tretman tečnog efluenta. **Ostvareni rezultati disertacije** mogu se konkretnije opisati sledećim činjenicama: **a)** optimizovan proces iskrojavanja tekstilnih materijala pri izradi odeće radi smanjenja čvrstog otpadnog tekstila; **b)** definisan najoptimalniji postupak izrade–sinteze jeftinog sorbenta, uzimajući u obzir troškove i jednostavnost procesa; **c)** definisan optimalan model adsorpcije (linearno i nelinearno modelovanje); **d)** definisan optimalan kinetički reakcioni model adsorpcije (linearno i nelinearno modelovanje); **e)** definisan optimalan kinetički difuzioni model adsorpcije (linearno i nelinearno modelovanje); **f)** definisan mehanizam adsorpcije boje na sorbent; **g)** definisani termodinamički parametri adsorpcije; **h)** definisani optimalni odnosi količine sorbenta prema količini zaostale tekstilne boje u rastvoru; **i)** definisano optimalno vreme za maksimalnu ravnotežnu adsorpciju boje na sorbent; **k)** praktična obrada fabričkih otpadnih voda na laboratorijskom nivou.

Naučna oblast: Naučna disciplina:	Tehnološko inženjerstvo Materijali i hemijske tehnologije
Ključne reči:	Izrada odeće, Pamučna pletenina, Pamučni otpad, Modifikacija, Metalkompleksna boja, Sorbent, Adsorpcija, Kinetika, Termodinamika, Kvalitet vode.
UDK:	687:677.027:628.3 (043.3)
CERIF klasifikacija:	T 470 Tekstilna tehnologija
Tip licence Kreativne zajednice:	CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral
Supervisor:

Dragan Djordjevic, PhD, Full Professor, University of Nis, Faculty of
Technology in Leskovac

Title:

APPLICATION OF SORBENT BASED ON COTTON WASTE FROM THE
CLOTHING INDUSTRY IN THE TREATMENT OF COLORED WATERS

Abstract:

The content of the doctoral dissertation includes several research activities that are interwoven and connected into a single whole. **The first part of the research** is related to the minimization of cotton textile waste from the clothing industry through the example of material optimization in the tailoring of women's t-shirts with the help of software and manual support. The generated waste, as an indispensable part of the tailoring of surface textiles, was used for the production of a cheap powder material with the function of a sorbent for the removal of textile dyes from an aqueous solution. **The second part of the research** deals with the application of the so-made sorbent from textile waste in the process of color removal on the example of model wastewater that imitates process water after dyeing wool with textile dye. **Acidic metal complex dyes** of darker shades (blue and red), frequently used for dyeing wool or polyamide, as well as two inexpensive sorbents obtained from the same raw material by different procedures, were used in the work. **In general**, with this research, two problems were solved: the amount of waste during cutting was reduced and at the same time the problem of disposal of the generated waste was solved through transformation into a new product, a useful and cheap sorbent for the treatment of liquid effluent. **The results of the dissertation** can be more precisely described by the following facts: **a)** optimized process of cutting out textile materials during the production of clothes in order to reduce solid textile waste; **b)** defined the most optimal procedure for the production-synthesis of a cheap sorbent, taking into account the costs and simplicity of the process; **c)** defined optimal adsorption model (linear and non-linear modelling); **d)** defined optimal kinetic reaction model of adsorption (linear and non-linear modeling); **e)** defined optimal kinetic diffusion model of adsorption (linear and non-linear modelling); **f)** defined mechanism of adsorption of paint and sorbent; **g)** defined thermodynamic parameters of adsorption; **h)** defined optimal ratios of the amount of sorbent to the amount of residual textile dye in the solution; **i)** defined optimal time for maximum equilibrium adsorption of paint on the sorbent; **k)** practical treatment of factory wastewater at the laboratory level.

Scientific Field: Technological engineering
Scientific Discipline: Materials and chemical technologies

Key Words: Making Clothes, Cotton Knitwear, Cotton Waste, Modification, Metal Complex Dye, Cheap Sorbent, Adsorption, Kinetics, Thermodynamics, Quality Of Water.

UDC: 687:677.027:628.3 (043.3)

CERIF Classification: T 470 Textiles technology

Creative Commons License Type: CC BY-NC-ND

Zahvalnica

Najsrdajnije zahvaljujem mentoru, prof. dr Draganu Đorđeviću, za prihvatanje saradnje i obaveza, pomoći i saveta oko izbora teme i izrade disertacije. Moja iskrena zahvalnost za Vaše vreme, podršku i strpljenje, Vaši saveti i stručno znanje su bili od ključnog značaja za moju istrajnost i angažovanje tokom eksperimentalnog rada i pisanja.

Veliko hvala članovima Komisije: dr Ivoni Janković Častvan, višem naučnom saradniku; dr Nenadu Ćirkoviću, docentu; dr Bratislavu Todoroviću, redovnom profesoru. Hvala na saradnji, izdvojenom vremenu za čitanje disertacije i sve konstruktivne savete.

Zahvaljujem se državnim i privatnim ustanovama koje su izašle u susret i pomogle oko realizacije postavljenih zadataka pri radu na disertaciji: Tehnološko metalurški fakultet Beograd; Zavod za javno zdravlje Leskovac; privatno preduzeće za izradu odeće „Novi kroj” Beograd.

Na kraju, zahvaljujem se porodici, posebnu zahvalnost dugujem svojoj majci čiji su saveti, podrška i vera bili vodilja osvetljavajući put mog napretka.

Aleksandra

SADRŽAJ

UVOD	1
TEORIJSKI DEO	3
1. Otpad iz tekstilne industrije – prerada	3
1.1 Čvrsti otpad od izrade odeće	6
1.2 Tečni otpad	10
1.2.1 Zbrinjavanje tečnog otpada	11
2. Boje za tekstil kao izvor zagađenja	17
3. Procesi adsorpcije	19
3.1 Sorbenti od prirodnog otpada	19
3.2 Primeri primene jeftinih sorbenata	20
3.3 Izoterme–modeli ravnotežne adsorpcije	28
3.3.1 Jedno–parametarski linearni model	28
3.3.1.1 Model Henry	28
3.3.2 Dvo–parametarski linearni modeli	29
3.3.2.1 Model Langmuir	29
3.3.2.2 Model Temkin	29
3.3.3 Tro–parametarski nelinearni modeli	30
3.3.3.1 Model Redlich–Peterson	30
3.3.3.2 Model Lagmuir–Freundlich	30
3.3.4 Četvoro–parametarski nelinearni modeli	30
3.3.4.1 Model Marczewski–Jaroniec	30
3.3.4.2 Model Baudu	31
3.3.5 Peto–parametarski nelinearni model	31
3.3.5.1 Model Fritz–Schlunder V	31
3.4 Kinetika adsorpcije	32
3.4.1 Reakcioni kinetički modeli	33
3.4.1.1 Pseudo I order linearni model	33
3.4.1.2 Avrami linearni model	33
3.4.1.3 Brouers–Weron–Sotolongo nelinearni model	33
3.4.1.4 Hyperbolic Tangent nelinearni model	34
3.4.2 Mehanistički kinetički modeli	34
3.4.2.1 Weber–Morris linearni model	34

3.4.2.2 Boyd linearni model	35
3.4.2.3 Diffusion–chemisorption nelinearni model	36
3.4.2.4 Wilczak–Keinath nelinearni model	36
3.4.3 Spoljašnji prenos mase	36
3.4.3.1 Furusawa–Smith linearni model	36
3.5 Validnost modela ravnotežne adsorpcije i kinetike	37
3.6 Termodinamika adsorpcije	38
4. Ciljevi istraživanja	41
EKSPERIMENTALNI DEO	43
5. Upotrebljeni materijal	43
6. Postupak rada	44
6.1 Primer izrade majice	44
6.2 Modifikacija čvrstog otpada i prevođenje u sorbent	45
6.3 Adsorpcija boje iz vodenog rastvora na sorbent	46
7. Merne metode	48
7.1 Step en iskorišćenja krojne slike	48
7.2 UV – VIS Spektrofotometrija	48
7.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	48
7.4 Energetska disperzna rentgenska spektroskopija (EDS)	48
7.5 Teksturalna svojstva	49
7.6 Fizički parametri	49
7.7 Tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc})	50
7.8 pH suspenzije	50
7.9 Infracrvena spektroskopija	50
7.10 Analiza vode	50
7.11 Desorpcija	51
REZULTATI I DISKUSIJA	52
8. Racionalizacija i optimizacija materijala kod iskrojavanja delova pamučne ženske majice	52
9. Karakterizacija sorbenata od otpadnog tekstila	68
9.1 Teksturalna svojstva	70
9.2 SEM analiza	73
9.3 EDS analiza	75
9.4 FTIR analiza	76

10. Adsorpcija metalkompleksne boje na sorbent–uticaj različitih parametara	78
10.1 Uticaj pH rastvora	79
10.2 Uticaj vremena kontakta	81
10.3 Uticaj temperature	83
10.4 Uticaj početne koncentracije boje	85
10.5 Uticaj količine sorbenta	88
11. Desorpcija metalkompleksne boje iz sorbenta	90
12. Ravnotežna adsorpcija	91
12.1 Jedno–parametarski izotermni model	92
12.2 Dvo–parametarski izotermni modeli	93
12.3 Tro–parametarski izotermni modeli	98
12.4 Četvoro–parametarski izotermni modeli	103
12.5 Peto–parametarski izotermni model	108
13. Kinetika adsorpcije	111
13.1 Reakcioni modeli	111
13.2 Difuzioni (mehanistički) modeli	120
13.3 Spoljašnji prenos mase	130
14. Termodinamički modeli adsorpcije	131
15. Parametri kvaliteta obrađenih obojenih voda	139
ZAKLJUČAK	143
LITERATURA	147

SPISAK SIMBOLA

q_e (mg·g ⁻¹)	Adsorbovana količina adsorbata u ravnoteži ili kapacitet adsorpcije
q_t (mg·g ⁻¹)	Kapacitet adsorpcije u vremenu t
C_e (g·dm ⁻³)	Ravnotežna koncentracija adsorbata u tečnoj fazi
C_0 (mg·dm ⁻³)	Početna koncentracija boje
t (min)	Vreme
K_H	<i>Henry</i> konstanta ravnotežne adsorpcije
q_m (mg·g ⁻¹)	Maksimalna količina adsorbata koja može da se veže na sorbent, odnosno količina adsorbata potrebna da površinu sorbenta prekrije monomolekulskim slojem
b (dm ³ ·mg ⁻¹)	Odnos konstante brzine adsorpcije i konstante brzine desorpcije adsorbata
R_L	<i>Langmuir</i> ravnotežni parametar
K_T (dm ³ ·mg ⁻¹)	<i>Temkin</i> konstanta
B_T (dm ³ ·mg ⁻¹)	<i>Temkin</i> konstanta
b_T (J·mol ⁻¹)	Toplota adsorpcije
R (8,314 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	Univerzalna gasna konstanta
T (K)	Temperatura
a (dm ³ ·mg ⁻¹)	Izotermna konstanta <i>Redlich-Peterson</i>
b (L ^β ·mg ^{-β})	Konstanta <i>Redlich-Peterson</i>
q_{MLF} (mg·g ⁻¹)	<i>Langmuir-Freundlich</i> maksimalni adsorpcioni kapacitet
K_{LF}	Konstanta ravnoteže za heterogenu čvrstu supstancu kod <i>Langmuir-Freundlich</i> izoterme
M_{LF}	Heterogeni parametar kod <i>Langmuir-Freundlich</i> izoterme
q_{mMJ} (mg·g ⁻¹)	Maksimalni jednoslojni kapacitet adsorpcije
K_{MJ} (dm ³ ·mg ⁻¹)	Konstanta ravnoteže <i>Marczewski-Jaroniec</i>
n_{MJ}	Eksponent <i>Marczewski-Jaroniec</i> modela
m_{MJ}	Eksponent <i>Marczewski-Jaroniec</i> modela
q_{m0} (mg·g ⁻¹)	<i>Baudu</i> maksimalni adsorpcioni kapacitet
b_0	Konstanta ravnoteže kod <i>Baudu</i> izoterme
x i y	<i>Baudu</i> parametri

q_{mFS} (mg·g ⁻¹)	Maksimalni kapacitet adsorpcije <i>Fritz–Schlunder V</i>
K_1, K_2, m_1 i m_2	<i>Fritz–Schlunder V</i> parametri
k_1 (min ⁻¹)	Konstanta brzine adsorpcije <i>Pseudo I order</i>
k_A (min ⁻¹)	<i>Avrami</i> kinetička konstanta
n_A	Konstanta modela <i>Avrami</i>
n	Red fraktalne reakcije kod <i>Brouers–Weron-Sotolongo</i> kinetičkog modela
α	Eksponent fraktalnog vremena kod <i>Brouers–Weron-Sotolongo</i> kinetičkog modela
t_{HT} (min)	Potrebno vreme da adsorpcija dostigne ravnotežno stanje kod modela <i>Hyperbolic Tangent</i>
n_{HT}	Heterogenost površine sorbenta kod modela <i>Hyperbolic Tangent</i>
k_i (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	Konstanta brzine intračestične difuzije
C_i	Konstanta kod modela <i>Weber–Morris</i>
F	Fraktalno dostizanje ravnoteže u trenutku t kod modela <i>Boyd</i>
k_{DC} (mg·g ⁻¹ ·min ⁻ⁿ)	Difuzijsko-hemisorpciona konstanta modela <i>Diffusion–chemisorption</i>
n	Eksponencijalni faktor modela <i>Diffusion–chemisorption</i>
D_{WK1} i D_{WK2} (mg·dm ⁻³)	Parametri brzine sorpcije brzog i sporog koraka kod modela <i>Wilczak–Keinath</i>
k_{WK1} i k_{WK2} (min ⁻¹)	Konstanta brzine brzog i sporog koraka kod modela <i>Wilczak–Keinath</i>
x (mg·dm ⁻³)	Koncentracija sorbenta kod modela <i>Wilczak–Keinath</i>
χ^2	Nelinearni hi-kvadrat test
R^2	Koeficijent determinacije
n	Broj merenja
K_L	Linearni parametar izoterme <i>Furusava–Smith</i>
m (g·dm ⁻³)	Količina sorbenta kod izoterme <i>Furusava–Smith</i>
S_s (cm ⁻¹)	Spoljna površina sorbenta po jedinici zapremine suspenzije bez čestica kod izoterme <i>Furusava–Smith</i>
β_L (cm ⁻¹)	Koeficijent prenosa mase kod izoterme <i>Furusava–Smith</i>
ΔG (J·mol ⁻¹)	Promena slobodne energije
K_{eq}	Konstanta termodinamičke ravnoteže
ΔH (J·mol ⁻¹)	Promena entalpije
ΔS (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	Promena entropije

K_d	Distribicioni koeficijent
K_p	Particioni koeficijent
C_s (mg·dm ⁻³)	Koncentracija rastvorene supstance adsorbovane na sorbentu u ravnoteži
w (g)	Masa sorbenta
V (dm ³)	Zapremina rastvora za adsorpciju
I (%)	Iskorišćenje krojne slike
N (cm ²)	Neto površina ili masa krojne slike
B (cm ²)	Bruto površina ili masa krojne slike
l (cm)	Dužina krojne slike
b (cm)	Širina krojne slike
G_{ks} (%)	Gubitak krojne slike
ε_t	Poroznost sorbenta
ρ_0 (kg·m ⁻³)	Nasipna gustina
ρ_r (kg·m ⁻³)	Realna (čestična) gustina
C_{ad} (mg·dm ⁻³)	Koncentracija (količina) adsorbovane boje na sorbent
C_{des} (mg·dm ⁻³)	Količina desorbovane boje iz sorbenta
pH_{pzc}	pH vrednost tačke nultog naelektrisanja
pH_{sus}	pH suspenzije
S_p (m ² ·g ⁻¹)	Specifična površina
V_{total} (cm ³ ·g ⁻¹)	Ukupna zapremina pora
V_{meso} (cm ³ ·g ⁻¹)	Zapremina mezopora, pore između 1,7 – 300 nm
V_{micro} (cm ³ ·g ⁻¹)	Zapremina mikropora
D_{sr} (nm)	Srednji prečnik svih pora
D_{max} (nm)	Prečnik pora koje zauzimaju najveći deo zapremine

SPISAK SKRAĆENICA

WWT	Stanica za prečišćavanje vode
CWWT	Komunalna stanica za prečišćavanje
CAD	Computer-aided design–Dizajn pomoću računara
CAM	Computer-aided manufacturing–Kompjuterski vođena proizvodnja
PDS	Pattern Design System–Sistem dizajna uzorka
BOD, BPK	Biochemical Oxygen Demand, Biološka potrošnja kiseonika
COD, HPK	Chemical Oxygen Demand, Hemijska potrošnja kiseonika
TOC	Total organic carbon–Ukupni organski ugljenik
VOC	Volatile organic compounds–Isparljiva organska jedinjenja
SEM	Scanning Electron Microscopy–Skenirajuća elektronska mikroskopija
EDX	Energy Dispersive X-Ray–Energetski disperzna rentgenska spektroskopija
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy
TEM	Transmission electron microscopy–Transmisiona elektronska mikroskopija
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy–Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija
XRD	X-ray powder diffraction
AOP	Advanced oxidation process–Napredni oksidacioni proces
AC	Activated carbon–Aktivni ugalj
NAC	Nano activated carbon–Nano-aktivni ugalj
<i>SSE</i>	Sum of Squared Errors–Zbir kvadrata greške
<i>RMSE</i>	Root Mean Square Error–Rezidualni koren srednje kvadratne greške
HYBRID	Hybrid fractional error function–Hibridna fraktalna funkcija greške
UV-VIS	Ultraviolet–visible spectroscopy
BET	<i>Brunauer–Emmett–Teller</i>
PZC	Point of zero charge–Tačka nultog naelektrisanja
VT	Visina tela
OG	Obim grudi
OS	Obim struka
OB	Obim bokova
DRI	Dužina rukavnog izreza
DL	Dužina leđa

DM	Dužina modela
ŠVI	Širina vratnog izreza
PD	Prednja dužina
DR	Dužina rukava
ORI	Obim rukavnog izreza

UVOD

Sa povećanjem broja stanovnika na planeti povećava se i potreba za tekstilnim materijalima. Osim toga, veća potrošnja tekstilnih materijala može biti podstaknuta i čestim promenama modnih trendova. U eri brze promene mode, proizvođači odeće rade veći broj kolekcija godišnje i na taj način utiču na povećanu potrošnju tekstila. S jedne strane dolazi do stimulacije privrede, dok se s druge strane javljaju ekološki problemi koji se ogledaju u otklanjanju viška istrošenog tekstilnog materijala i proizvoda u cilju sprečavanja zagađenja. Sa povećanjem potrošnje tekstilnih proizvoda povećava se količina tekstilnog otpada. Recikliranje otpadnog tekstila znači njegovu ponovnu upotrebu. Pored ekonomskog značaja – štednje sirovina i smanjenja troškova, vrlo je značajno za društvo, okolinu i ekologiju povećati efikasnost iskorišćavanja sirovina i štititi okolinu. Nepravilno recikliranje može uticati na zdravlje ljudi, remetiti izvore sirovina, trošiti energiju, onečistiti okolinu i uzrokovati ekonomski gubitak [1, 2]. Osim recikliranja tekstila, bitno je zbrinuti ili reciklirati i tečni otpad iz tekstilne industrije. U industrijski razvijenim zemljama, u odnosu na ukupnu potrošnju vode u industriji, 3% se troši u tekstilnoj industriji i to većim delom za oplemenjivanje tekstila. S obzirom na sve veću svetsku proizvodnju vlakana, zabrinjava činjenica da se u oplemenjivanju pamučnog materijala troši do 200 dm³ vode za 1 kg materijala, za oplemenjivanje vune i do 300 dm³ vode, a za hemijska vlakna 10 do 200 dm³ vode. Zbog toga je, u cilju optimizovanja procesa oplemenjivanja tekstila, neophodna detaljna analiza svih faza: pripreme, pranja, skrobljenja, beljenja, mercerizacije, bojenja, štampanja i dr. [3, 4].

Voda se smatra onečišćenom ako su promenjena njena fizičko-hemijska i biološka svojstva, odnosno ako se ne može koristiti za bilo koju ili sve funkcije za koje je prikladna u prirodnom stanju. Do zagađenja vode dolazi ispuštanjem tečnosti, gasova ili čvrstih materija koje čine vodu opasnom po opšte zdravlje, sigurnost i blagostanje, te upotrebu u domaćinstvima ili industriji. Otpadne vode tekstilne industrije sadrže prirodne i tehnološke nečistoće od tekstilnih materijala i hemikalija iz pojedinih radnih faza oplemenjivanja, a naročito iz procesa bojenja. Zagađenje voda u oplemenjivanju tekstila znatno varira, zavisno od faze oplemenjivanja i materijala koji se obrađuje [5-7]. Karakterizacija otpadnih voda izvodi se hemijskom analizom. Na temelju hemijske analize može se zaključiti da li je voda pogodna za životnu i tehničku upotrebu, da li izaziva koroziju, da li sadrži površinski aktivne materije - tenzide, materije koje uzrokuju taloženje, toksične materije i dr. Jedino na temelju hemijske analize vode može se pronaći optimalni postupak prečišćavanja otpadnih voda [3].

U poslednje vreme promovisano je više metoda prečišćavanja otpadnih voda tekstilne industrije. Istaknuto mesto zauzeo je postupak adsorpcije, jer efikasno uklanja različite klase boja iz vodenog rastvora.

Kao komercijalni sorbent obično se koristi aktivni ugalj, jer ima visok kapacitet adsorpcije boja za tekstil. S obzirom da ima visoku cenu istražuje se upotreba alternativnih i jeftinih sorbenata na bazi prirodnih materijala od otpadnog inustrijskog i poljoprivrednog materijala [8, 9]. Navedeni proizvodi mogu lako adsorbovati boju iz rastvora, a najznačajniji su: glineni minerali (bentonit, kaolinit), zeolit, silicijumovi materijali (silicijumove granule, alunit, perlit), poljoprivredni otpadak (biomasa šećerne trske, klip kukuruza, ljuska pirinča, omotač kokosovog oraha), industrijski otpadni proizvodi (otpadna cementna kaša, mulj metalnih hidroksida), biosorbenti (hitozan, treset) i drugi (skrob, ciklodekstrin, pamuk) [10, 11]. S tim u vezi, posebno je zanimljiv otpad iz proizvodnje–gajenja pamuka ili onaj nastao posle prerade pamuka u industriji tekstila. Pamuk je najobilniji od svih prirodnih organskih substrata i gaji se u velikom obimu u nekim zemljama kao što su Sjedinjene države, Kina, Brazil, Indija, Pakistan i Australija. On je takođe i glavni usev u Turskoj koja spada među osam zemalja koje proizvode 85% svetskog pamuka. Usled ove visoke proizvodnje, količina nastalog otpada (stabljike, lišće, čaure, vlakna iz trake, pređe i odresci od tkanine ili pletenine), takođe je velika. Kada je potencijal otpada od pamuka počeo da privlači pažnju istraživača, upotrebljivost i isplativost njegovog korišćenja za razne primene postali su predmet istraživanja poslednjih godina. Aktivnosti su usmerene na upotrebu pamučnog otpada kao hrana za stoku, kompostiranje, proizvodnju papira, proizvodnju energije ili modifikaciju u aktivni i funkcionalni sorbent. Uprkos novim metodama za njegovu upotrebu, danas se u svetu mnogo raspoloživog otpada od pamuka ipak baca a može imati potencijal za korišćenje kao sorbent [12, 13].

Istraživanje u doktorskoj disertaciji ima dva dela. Prvi se odnosi na postupak optimizacije materijala kod iskrojavanja delova ženske majice radi minimiziranja nastalog otpada. Smanjen ali neminovan otpad iz konfekcije je zatim modifikovan u čvrsti sorbent (aktivni sorbent). Drugi deo istraživanja predstavlja aktivnosti vezane za primenu jeftinog aktivnog sorbenta u proces dekolizacije–prečišćavanja obojenih voda od tekstilnih boja.

Predmet proučavanja disertacije je optimizacija materijala kod iskrojavanja, proizvodnja sorbenta, obezbojavanje modelnih voda postupkom adsorpcije i bezbedno zbrinjavanje zaostalog otpada. U eksperimentalnom radu primenjene su boje koje se obično koriste za bojenje vunениh i poliamidnih materijala u postojećim dubokim tonovima. Kod industrijskog bojenja u tamnijim nijansama količina zaostale boje je veća, tj. otpadne vode imaju relativno intenzivniju obojenost, pa uklanjanje boje u tim situacijama zahteva primenu adsorbenta visokog kapaciteta adsorpcije.

Krajnje ciljeve disertacije čine aktivnosti vezane za optimizaciju procesa izrade odeće, zatim izradu adekvatnog jeftinog sorbenta kao i na samo prečišćavanje obojene vode do potpunog gubitka boje, posmatrano vizuelno, radi ispuštanja u okolinu ili ponovne upotrebe.

TEORIJSKI DEO

1. Otpad iz tekstilne industrije – prerada

Pored prehrambene i građevinske, tekstilna industrija spada u grupu većih i složenijih sistema industrijske proizvodnje. Sastavljena je od velikog broja podsektora, koji obuhvataju celokupni proizvodni proces, počev od izrade sirovina (vlakna), preko poluproizvoda (pređa, tkanina, pletenina i netkani tekstil sa procesima dorade, bojenja i štampanja), do gotovih proizvoda (odeća, tekstil za domaćinstvo, tepisi i tehnički tekstil). Mnogi od ovih procesa i proizvoda, koji su u vezi sa savremenim načinom života, imaju negativni uticaj na prirodu i okolinu. Otpad iz tekstilne industrije sastoji se od materijala u čvrstom, tečnom i gasovitom agregatnom stanju [4].

U principu, najveći deo tekstilnih vlakana prerađuje se u tri kategorije proizvoda: odeću, tekstil za domaćinstvo i tehnički tekstil. Veći deo tekstilnih proizvoda ima kratak rok upotrebe (na primer, potrošni materijal) ili prosečan rok upotrebe (odeća, tepisi, autopresvlake itd.). Italija je vodeća zemlja u proizvodnji tekstilnih materijala, iza nje slede Nemačka, Velika Britanija, Francuska i Španija, koje zajedno proizvode 80% tekstila u Evropi [1, 2].

Najveći deo tekstilnog otpada čine prirodni ili sintetički polimerni materijali: pamuk, poliestar, najlon, polipropilen i dr. Količina tekstilnog otpada, koja se svakodnevno povećava, kao i troškovi koji su potrebni za njegovo odlaganje ili sagorevanje, nameću potrebu za uvođenjem održivog načina upravljanja tekstilnim otpadom. Ovaj održivi način upravljanja doprinosi smanjenju otpada, tj. efikasnijem iskorišćenju sirovina i ponovnoj upotrebi modifikovanog otpada u proizvodnji, smanjenju troškova odlaganja, što neminovno zahteva restrukturiranje tekstilnih fabrika i podizanje ekološke svesti o generisanju otpada [14, 15].

Uvođenjem tehnologija koje u proizvodnim procesima ne oslobađaju otpad, štiti se životna sredina, štedi osnovna sirovina i energija. Za efikasnu primenu sistema upravljanja tekstilnim otpadom, koji je efikasan u pogledu troškova, modernizacija postrojenja najčešće je prvi korak. U prelaznom periodu, kada još uvek nije postignut dovoljan nivo tehničkih, tehnoloških i organizacionih rešenja u pogledu otpadnih materijala, zahteva se velika angažovanost svih učesnika (domaćinstava, preduzeća, opština, država) u rešavanju pitanja vezanih za otpadne materijale, koji predstavljaju veliki problem [14, 15].

Potrošači tekstilnih proizvoda treba da budu svesni da skoro 100% svoje odeće mogu da recikliraju. Tehnologije za reciklažu se obično dele na primarne, sekundarne, tercijarne i kvaternerne. U primarne postupke spadaju reciklaža proizvoda u njegovu originalnu formu.

Sekundarni postupci reciklaže sadrže preradu proizvoda u novi proizvod koji ima nižu vrednost osnovnih svojstava. Tercijarna reciklaža pretvara otpad u osnovne hemijske supstance i gorivo. Kvaterni postupci reciklaže se tiču sagorevanja čvrstog tekstilnog otpada i korišćenja toplote [16, 17].

Tekstilna industrija ulaže posebne napore u materijale koji se mogu ponovo koristiti. Interesantno je razvrstavanje tekstilnog otpada za reciklažu, npr. prema modelu piramide, sl. 1. U modelu koji ima oblik piramide, tekstilni otpad se odvaja na: tekstilni otpad koji se prodaje zemljama u razvoju, tekstilni otpad koji se transformiše u nove proizvode (reciklaža ili redizajn), otpad koji se prevodi krpe, zatim otpad koji se skladišti i spaljuje za stvaranje korisne energije i konačno otpad nazvan „dijamanti” [18].



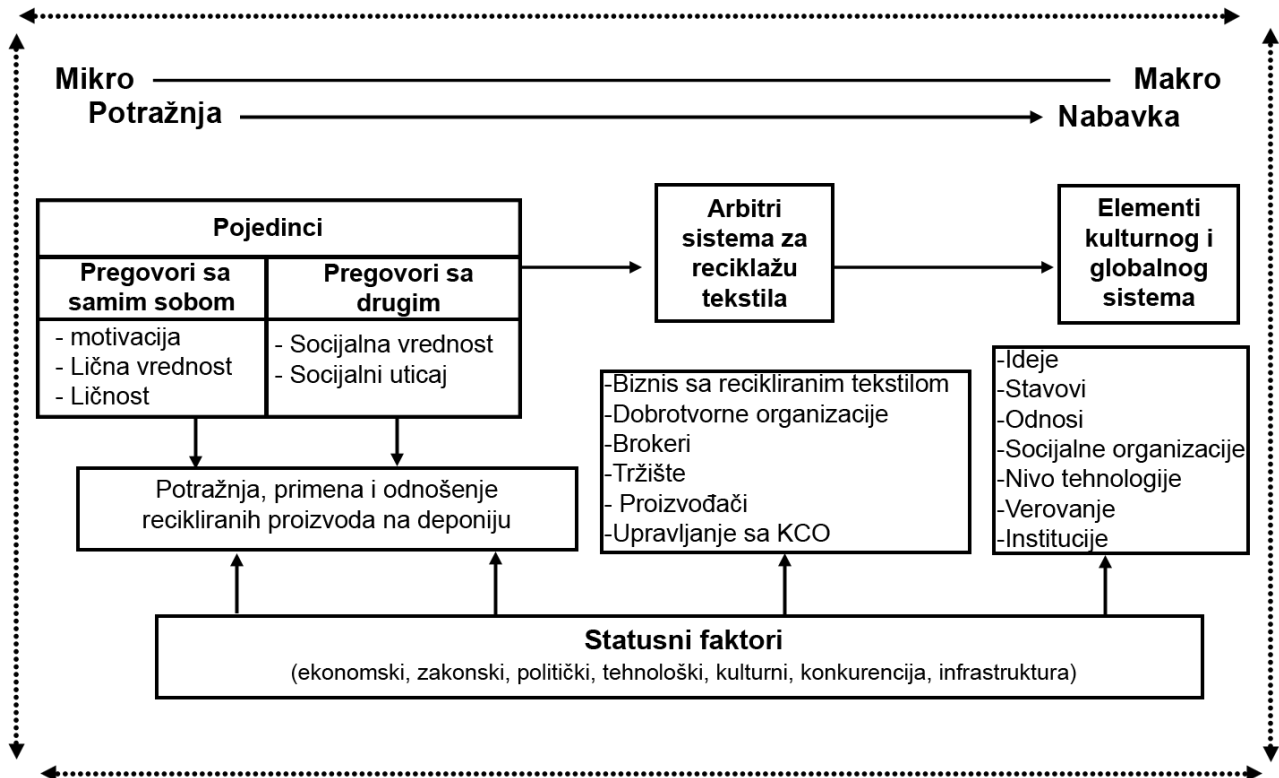
Slika 1. Model piramide za predstavljanje tekstilnog otpada namenjenog recikliranju

Kategorija „dijamanti”, npr. u SAD, obuhvata tekstilne markirane proizvode kao što su *Harley Davidson* i *Levi's*, neka skupocena vlakna (na primer kašmir, kamilja dlaka), modnu obuću i slično. Od korisnika „dijamanata” treba izdvojiti poznate dizajnere, *Ralph Loren* i *Donna Karan*. Dosta „dijamanata” se prodaju na svetskom tržištu, na primer, Japan je najveći uvoznik američkih „dijamanata”. Mnogi su zainteresovani za kupovinu „dijamanata”: *Harley Davidson* odeća, *Ralph Loren* polo majice ili odeća brenda *Tommy Hilfiger*. Ipak, pri kupovini ovih proizvoda, potrebno je dobro poznavanje modnih trendova, kako bi se mogli pronaći „dijamanti” u velikoj ponudi korišćenog tekstila [19, 20].

Sistem za reciklažu tekstila prikazan je na slici 2, gde su predstavljene tri pozicije, koje se kreću od mikro (korisnik) do makro (kulturološki sistem) nivoa [21, 22]. Na mikro nivou (pojedinaac, korisnik) akcenat je dat na individualnosti, koja određuje odnos građana prema reciklaži. Potrošači imaju specifična saznanja koja utiču na njihove stavove i odnos prema reciklaži.

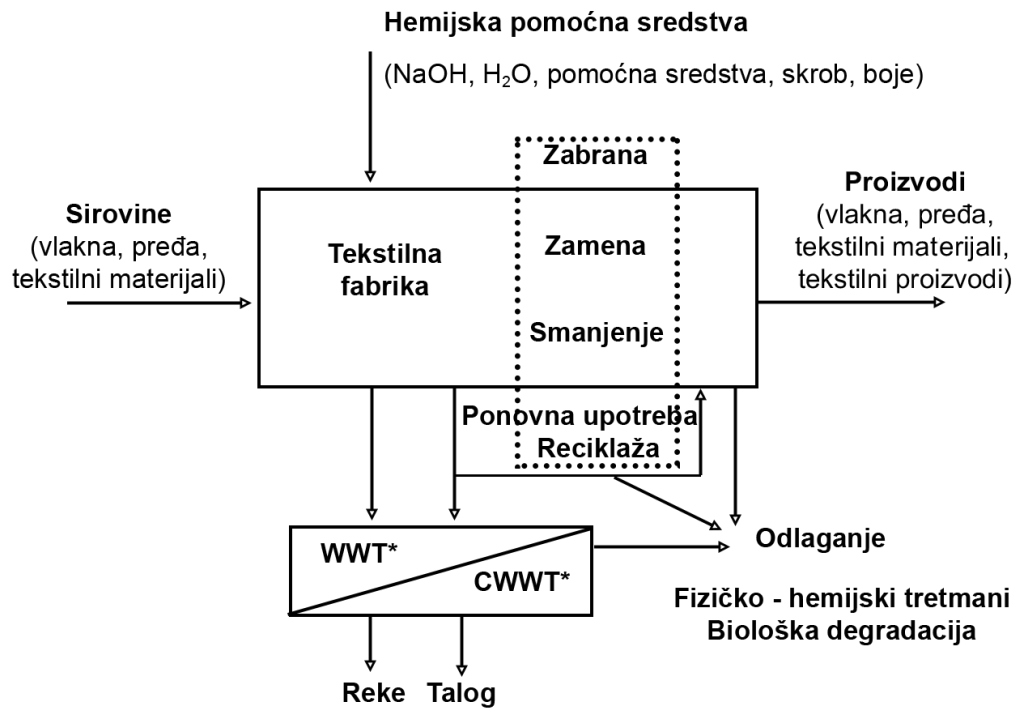
Mnogo potrošača ima pozitivan stav prema ekologiji, mada, kada je u pitanju prerada sopstvene odeće, ekonomska dobit često ima prioritet u odnosu na stavove o životnoj sredini.

Na makro nivou se nalaze „sudije” sistema za reciklažu tekstila, odnosno tu su različita profitna i neprofitna preduzeća, koja sprovode proces reciklaže u tekstilnoj industriji. Ostali arbitri se nalaze na lokalnom, državnom i saveznom nivou. Oni su uključeni u određivanje politike i donošenje zakona koji podržavaju ili ne podržavaju reciklažu tekstila [22].



Slika 2. Model društvenog sistema recikliranja tekstila

Na slici 3 je prikazana opšta šema tekstilne fabrike, kao i pozicije koje doprinose lošem uticaju na životnu sredinu. Skraćenice sa slike, WWT* predstavljaju stanicu za prečišćavanje vode, dok se CWWT* odnosi na komunalne stanice za prečišćavanje (na primer, kombinacija taloženja, aerobni i anaerobni tretman, nitrifikacija i uklanjanje fosfora). Aktivnosti koje se odnose na obradu opasnih materija kreću se u širokom rasponu, od zakonom zabranjenog ispuštanja zagađenih voda do reciklaže. U zavisnosti od vrste proizvoda i primenjenog postupka, svi ovi koraci mogu pokazati izuzetnu varijabilnost [23].



Slika 3. Šematski prikaz aktivnosti tekstilne fabrike

1.1 Čvrsti otpad od izrade odeće

Pri svim operacijama tokom izrade odeće teži se maksimalnom iskorišćenju tekstilnog materijala, s obzirom na neizostavnu pojavu otpada koja prati pojedine faze. Konstrukcija krojeva, modelovanje, izrada i polaganje krojnih slika, dizajn, krojenje, šivenje kao i mnoge druge faze u tehnološkom procesu izrade odeće rađene su ručno na klasičan tradicionalan način, sve do pojave računara. Danas računari postaju nezaobilazan deo tehničke pripreme tekstilne i odevne industrije, omogućavajući kontrolisan, kontinuiran i automatizovan tok proizvodnje, uz smanjenje utroška ljudskog rada, materijala, energije i vremena. Kako je vreme koje protekne od zahteva za izradu nekog tekstilnog i odevnog predmeta pa do njegovog pojavljivanja na tržištu relativno kratko, ukazuje se potreba za skraćivanjem vremena rada konstruktora u konstrukcijskoj pripremi, što mogu postići samo obučeni stručnjaci primenom računarske opreme i raznih specijalizovanih softverskih programa.

Na slici 4, prikazana je organizaciona šema CAD sistema kompanije *Gerber Technology* [24]. Kompjuterski potpomognuti dizajn, polaganje i krojenje integrisani su za besprekornu razmenu i distribuciju podataka. Ovo omogućava korisnicima da maksimiziraju produktivnost, smanje greške uzrokovane ručnim unosom podataka i efikasnije upravljaju radnim nalogima (npr. u šest koraka).

U prvom koraku, stručnjaci mogu interaktivno da uređuju rezultate plana krojenja, kao što su, npr. minimalni i maksimalni broj slojeva po boji, broj namotaja i dr. U drugom koraku, gde se izrađuju krojne slike, mogu se ručno postaviti delovi odevnog predmeta ili potpuno automatizovano izraditi krojna slika. Softver koristi algoritme za analizu višestrukih rešenja za uklapanje i isporuku opcije sa najvećim iskorišćenjem materijala. Kod trećeg koraka softver generiše izveštaj na etiketi i bar kodu koji sadrži naziv datoteke, tip materijala i broj slojeva potrebnih za svako polaganje u radnom nalogu. Četvrti korak predviđa rad operatora za polaganje koji jednostavno skenira bar kod i preuzima sve potrebne informacije za pripremu polaganja, uključujući broj slojeva, dužinu i način polaganja. Kada je polaganje završeno, u petom koraku, štampač bar kodova sistema za polaganje generiše nalepnicu sa bar kodom koja se pričvršćuje na gornji sloj. Položeni materijal dolazi do digitalnog noža, gde radnik operator skenira bar kod da bi pronašao odgovarajuću datoteku za krojenje. U poslednjem koraku, posle krojenja, softver generiše izveštaj koji sadrži detalje o broju iskrojenih delova i broju iskrojenih jedinica. Sa ovim informacijama, operatori su u mogućnosti da uporede detalje krojenja sa originalnim podacima i preciznije prate rad.



Slika 4. Šema CAD sistema kompanije Gerber Technology

Konstruktivna priprema počinje kreiranjem i skiciranjem odevnog predmeta, zatim sledi izrada osnovne konstrukcije kroja izabranog odevnog predmeta na osnovu koje se radi modelovanje, kompletiranje, gradiranje i na kraju krojna slika. Pri tome, prema očekivanju, sve radnje će se dosta brže uraditi na savremenim CAD sistemima nego klasičnim radom.

Kreiranjem odeće bave se modni kreatori ili dizajneri. Kada modni kreator zamisli model, pristupa skiciranju tog modela. Skica modela je bitan dokument koji sadrži sve detalje budućeg odevnog predmeta (svaki ušitak, faltu, paspul, džep, rupicu, dugme...), jer svi ti detalji daju odgovarajući izgled odevnom predmetu. Pored skice modela obavezno se stavlja uzorak materijala od koga će biti izrađen odevni predmet, uzorak pomoćnog materijala, dugme ili neki drugi detalj koji ulazi u sastav odevnog predmeta. Nakon dobijene skice modela, konstruktor radi osnovnu konstrukciju kroja odevnog predmeta a modelar odeće modelovanje na što efikasniji način, prateći skicu modela.

Pod pojmom konstrukcija odevnog predmeta podrazumeva se projekcioni crtež u kome je glavnim i pomoćnim linijama predstavljen odevni predmet, dok se pod pojmom modelovanje odeće podrazumeva promena osnovnog kroja u željeni oblik. Konstrukcija i modelovanje u PDS-u (*Pattern Design System*, sistem za dizajn uzoraka) su neograničene jer ima raznih alata koji mogu izmeniti dvodimenzionalnu površinu koja posle prelazi u trodimenzionalan oblik odeće [25].

Posle modelovanja radi se kompletiranje odevnog predmeta odnosno dodavanje određenog iznosa na širinu za širinu šava i na dužinu za podvijanje. Sledi gradiranje krojnih delova, uz pomoć savremenih računarskih metoda rade se manje i veće veličine i to najčešće metodom bazne veličine i razlike mera na programu za digitalno uvećanje i umanjenje krojeva.

Na kraju se izrađuje krojna slika koja predstavlja skup krojnih delova jedne ili više veličina koji su na što racionalniji način uklopljeni na pravougaonu površinu tkanine, pletenine ili nekog drugog materijala, pri čemu se njeni delovi završavaju pod pravim uglom.

Širina krojne slike zavisi od širine tekstilnog materijala na kome će se uklopiti, odnosno od koga će se izraditi odevni predmet i predstavlja rastojanje između njegovih ivica.

Širine tekstilnih materijala su standardizovane i mogu biti:

- uska ili obična, ako je manja od 100 cm (obično tanji i letnji materijali), ili
- dupla širina, ako je veća od 100 cm (najčešće 140-150 cm).

Krojni delovi–šabloni, se ne uklapaju po čitavoj širini tekstilnog materijala, već se odbacuje širina ivica sa obe strane materijala. Ovo se radi iz predostrožnosti, jer širina tekstilnog materijala u jednom namotaju varira u granicama tolerancije.

Dužina krojne slike je promenljiva dimenzija i ona predstavlja dužinu površine na kojoj su uklopljeni šabloni (krojni delovi) izabranog modela.

Cilj uklapanja delova odevnog predmeta u krojnu sliku je što veće iskorišćenje materijala i stvaranje što manjeg otpada posle iskrojavanja. Kod uklapanja mora se voditi računa o smeru žica osnove i potke kod tkanina, nizovi i redovi kod pletenina, dužine i širine kod netkanog tekstila materijala. Uklapanje se može raditi ručno, ali je pojavom CAD/CAM sistema ovaj posao znatno lakši, jer je veliki broj operacija automatizovan a vreme potrebno za izradu je znatno smanjeno, povećana je preciznost izrade, manji je utrošak materijala, manja radna snaga itd. [26].

CAD softverski paketi za uklapanje krojnih delova u krojnu sliku razvijeni su da bi povećali produktivnost uz smanjenje uloženog rada i vremena, izvršila optimizacija krojne slike, smanjio utrošak materijala, postigla maksimalna fleksibilnost tokom uklapanja krojeva, vrsti izmena u količini, dimenziji, broju slojeva, kao i prikaz svih parametara. Pored toga, moguće je dobijanje rezultata i ušteda vremena sa predkalkulacijom dobijenom bez uklapanja krojnih slika radi optimizacije plana krojenja [27].

Za izradu krojne slike potrebno je odrediti sledeće parametre:

- naziv i kod krojne slike,
- tip i vrstu materijala,
- način polaganja materijala,
- dužinu krojne slike u zavisnosti od dužine stola za polaganje i krojenje,
- uzorak materijala,
- širinu i ivicu materijala,
- model koji se uklapa,
- veličinu modela i broj ponavljanja.

Ovi parametri se unose u posebne aplikacije koje se obrađuju i onda se vrši uklapanje tako što operator poziva iz baze krojeva na monitor ekrana sve krojeve koje treba staviti u krojnu sliku. Uklapanje se može vršiti manuelno ili automatski a zatim prema potrebi i korigovati. Krojevi se automatski raspoređuju u pravcu dužine, pri čemu se konture krojeva dodiruju ili su razmaknute za širinu noža za krojenje. Kada se uklope krojni delovi u krojnu sliku, na ekranu se pokaže dužina krojne slike i stepen njenog iskorišćenja u procentima.

Krojna slika se može raditi u umanjenoj veličini koja može biti iscrtana na papiru pomoću štampača i da služi kao kontrolni list za uklapanje krojnih delova u krojačnici, može biti u razmeri 1:1 štampana na ploteru da bi se dobio veći broj kopija krojnih listova, preko kojih se može krojiti ili direktno krojiti bez štampanja krojne slike.

Iskrojavanjem osnovnog i odgovarajućih pomoćnih materijala (postava, međupostava) dobijaju se svi potrebni delovi koji ulaze u sastav odevnog predmeta.

Tekstilni otpad, koji se stvara u industrijskoj proizvodnji odeće, uglavnom se sastoji od otpadaka konfekcijske proizvodnje, tj. otpada nastalog u fazi krojenja. U mnogo manjem obimu ovaj otpad se stvara u fazi šivenja i to je uglavnom otpad od konca pri šivenju odevnog predmeta (neupotrebljenog konca), zatim pletenih, tkanih i netkanih traka, gajtana, traka za opšivanje i sličnih pozamanterijskih proizvoda koji se koriste u industriji odeće, kao i otpadaka materijala usled međufazne i finalne kontrole gotovog proizvoda.

Posle iskrojavanja nastaje manja ili veća (u zavisnosti od obima proizvodnje) količina otpada tekstilnog materijala. Ukoliko je ovaj otpad, odnosno, vlakna od kojih je izrađen tekstilni materijal 100% prirodnog porekla moguće je iskoristiti ga za dalju upotrebu odnosno modifikovati ga u drugi oblik (materijal) koji je sirovina za proizvodnju novog proizvoda. Bez obzira na dobijenu količinu tekstilnog otpada bitno je da se on može dalje iskoristiti za druge potrebe.

1.2 Tečni otpad

Fluid, koji dođe do kraja procesa industrijske proizvodnje, zove se efluent i dodatno se obrađuje da bi se bezbedno izlio u okolinu ili ponovo upotrebio u procesu proizvodnje posle recikliranja. Postoji nekoliko parametara koji definišu ovakav otpadni fluid (otpadna tečnost) [28, 29].

Od fizičkih parametara treba izdvojiti: temperaturu, miris, boju, mutnoću, sadržaj čvrstih materija, elektroprovodnost isl. Mutnoća je parametar koji određuje čistoću vode. Sa porastom suspendovanih čestica u vodi, mutnoća raste. Visoka količina suspendovanih materija smanjuje prodor svetlosti kroz vodu, što za posledicu ima usporavanje fotosinteze i smanjenje proizvodnje kiseonika. Temperatura utiče na brzinu reakcija koje se odigravaju u vodi kao i na količinu kiseonika koji opada sa povećanjem temperature. Ukupan sadržaj čvrstih materija čine sve čestice koje ostanu posle isparavanja na 105 °C, u toku jednog sata. Elektroprovodnost predstavlja meru ukupnog sadržaja elektrolita u vodi i predstavlja pouzdan način za praćenje rada i kontrolu postrojenja za pripremu vode.

Hemijski parametri se dele na organske i neorganske [28, 29]. Neorganske čine: pH, tvrdoća, alkalnost, sadržaj katjona i anjona (azot, fosfor, sulfidi, metali...). Organski parametri su sledeći: BPK (biološka potrošnja kiseonika), HPK (hemijska potrošnja kiseonika), TOC (ukupni organski ugljenik), sadržaj ulja, masti, površinski aktivne supstance, fenoli, isparljivih organskih jedinjenja (VOC) i dr.

Biološke parametre sačinjavaju mikroorganizmi u vodi. Biološke karakteristike otpadne vode su od velikog značaja za kontrolu zaraze prouzrokovane patogenim organizmima ljudskog porekla, kao i zbog razvijene i odlučujuće uloge bakterija i ostalih mikroorganizama u razgradnji i stabilizaciji organskih materija, kako u prirodnoj sredini tako i u postrojenjima za preradu otpadne vode.

Procenjuje se da se u industriji koristi preko 10.000 različitih boja i pigmenata, i svake se godine u svetu sintetiše približno 0,7 miliona tona boja. Za proizvodnju 1 kg tekstila potrebno je oko 200 l vode, a dnevno se troši oko 1,6 miliona litara vode za tekstilnu fabriku prosečne veličine. Velika količina onečišćujućih materija u otpadnim vodama donosi ogroman rizik za okolinu. Na primer, boja može štetno uticati i na vodene organizme i na ljude jer boje mogu smanjiti prenos sunčeve svetlosti i obično sadrže otrovne materije, poput teških metala (olovo, hrom itd.) i aromatičnih jedinjenja. Molekuli boja u otpadnim vodama dovode do mutagenosti, karcinogenosti, disfunkcije bubrega, jetre, mozga, reproduktivnog sistema i centralnog nervnog sistema [30].

Boje se mogu klasifikovati prema hemijskoj strukturi, obojenju, primeni i naelektrisanju čestica u rastvoru. Obično se mogu podeliti na prirodne i sintetičke boje. Prirodne boje su boje koje se obično izoluju iz biljaka, životinja i minerala. Međutim, prirodne boje nisu mogle da zadovolje potrebe ljudi, pa su se sintetičke boje jako razvile i kompletno zamenile upotrebu prirodnih boja. Obično sintetičke boje uključuju jonske i nejonske boje. Jonske boje se dalje svrstavaju u katjonske i anjonske boje (kisele, reaktivne i direktne boje), a nejonske boje u redukcione i disperzne boje. Pored gornje kategorizacije, boje su, vrlo česte, klasifikovane prema hemijskoj strukturi, uključujući azo, antrahinonske, indigoidne, nitrozo, nitro, triarilmetanske isl. boje [31]. Većina boja je kompleks organskih jedinjenja poput aromata, amina i teških metala u tragovima poput Cd, Cu, Pb, Zn i Co [31]. Sve katjonske, kisele, direktne i disperzne boje mogu uticati na stvaranje benignih i malignih tumora. Reaktivne boje mogu izazvati dermatitis, alergijski konjuktivitis, rinitis, profesionalnu astmu. Pored toga, većina boja je hemijski stabilna i otporna na razgradnju, pa zato dugo ostaju u otpadnim vodama. Zbog njihovih negativnih efekata i dugotrajnog boravka u vodi, neophodno je naglašavanje efikasnih metoda i tehnologija za obradu otpadnih voda [32].

1.2.1 Zbrinjavanje tečnog otpada

Uopšteno, industrijski i tehnološki razvoj utiče na razvoj i implementaciju inovativnih sistema za preradu otpadnih voda. Obično se najnoviji sistemi za prečišćavanje sreću kod najrazvijenijih zemalja. I kod novih ili starijih metoda cilj je isti, ukloniti štetne i toksične komponente. U praksi se obično rešenje traži u primeni jednog ili kombinovanjem više postupaka fizičkih, hemijskih i bioloških metoda.

U fizičke postupke spadaju: filtracija, sedimentacija, centrifugiranje, destilacija, adsorpcija, aeracija, koncentrovanje i membranski separacioni procesi. Od hemijskih postupaka, treba spomenuti: koagulaciju, taloženje, flokulaciju, oksidaciju, jonsku izmenu, dezinfekciju i hemisorpciju. Biološke postupke čine oksidacija i adsorpcija nižim biološkim vrstama [5].

Koji će od postupaka prečišćavanja biti izabran, zavisi od niza činilaca [5]:

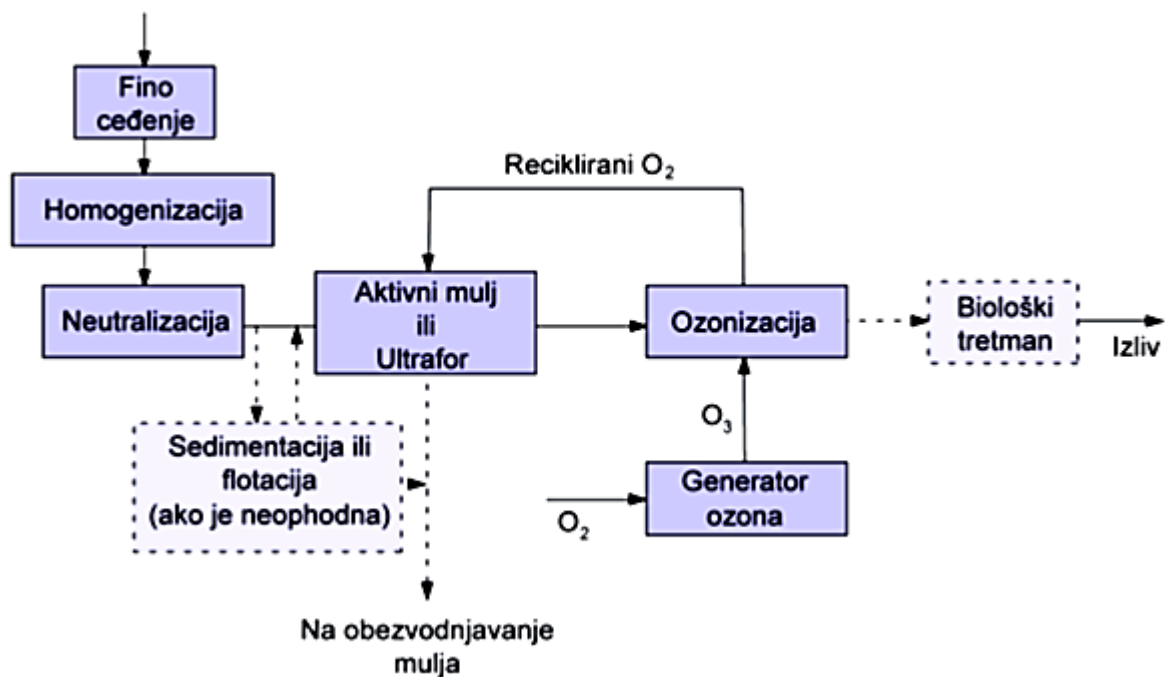
- porekla, količine i karakteristika vode,
- sličnosti različitih operacija i procesa,
- zahteva za kvalitet prečišćene vode, što je određeno standardima i propisima,
- stabilnosti, pouzdanosti i primenljivosti postupaka i
- ekonomskih prilika (uređaji, energija, hemikalije...).

Novije metode za obradu vode obuhvataju fizičke i hemijske postupke [33]:

- prethodna obrada (ujednačenost sastava vode, gruba filtracija, površinsko eliminisanje ulja i masti),
- primarna obrada (hemisko–mehanički postupci: neutralizacija, oksidacija, flotacija, taloženje, promena pH vrednosti vode, eliminisanje suspendovanih čestica i neorganskih supstanci),
- sekundarna obrada (aerobni i anaerobni postupci za prečišćavanje biološki razgradivih organskih materija),
- tercijarna obrada (denitrifikacija, jonska izmena, adsorpcija, ultrafiltracija, reversna osmoza) i
- finalna obrada vode (dezinfekcija, hlorisanje, ozonizacija, UV–zračenje).

Kada se radi o tercijarnom tretmanu (sl. 5), može reći da je glavni cilj uklanjanje boja, teško razgradljivih jedinjenja i redukcija čvrstih čestica.

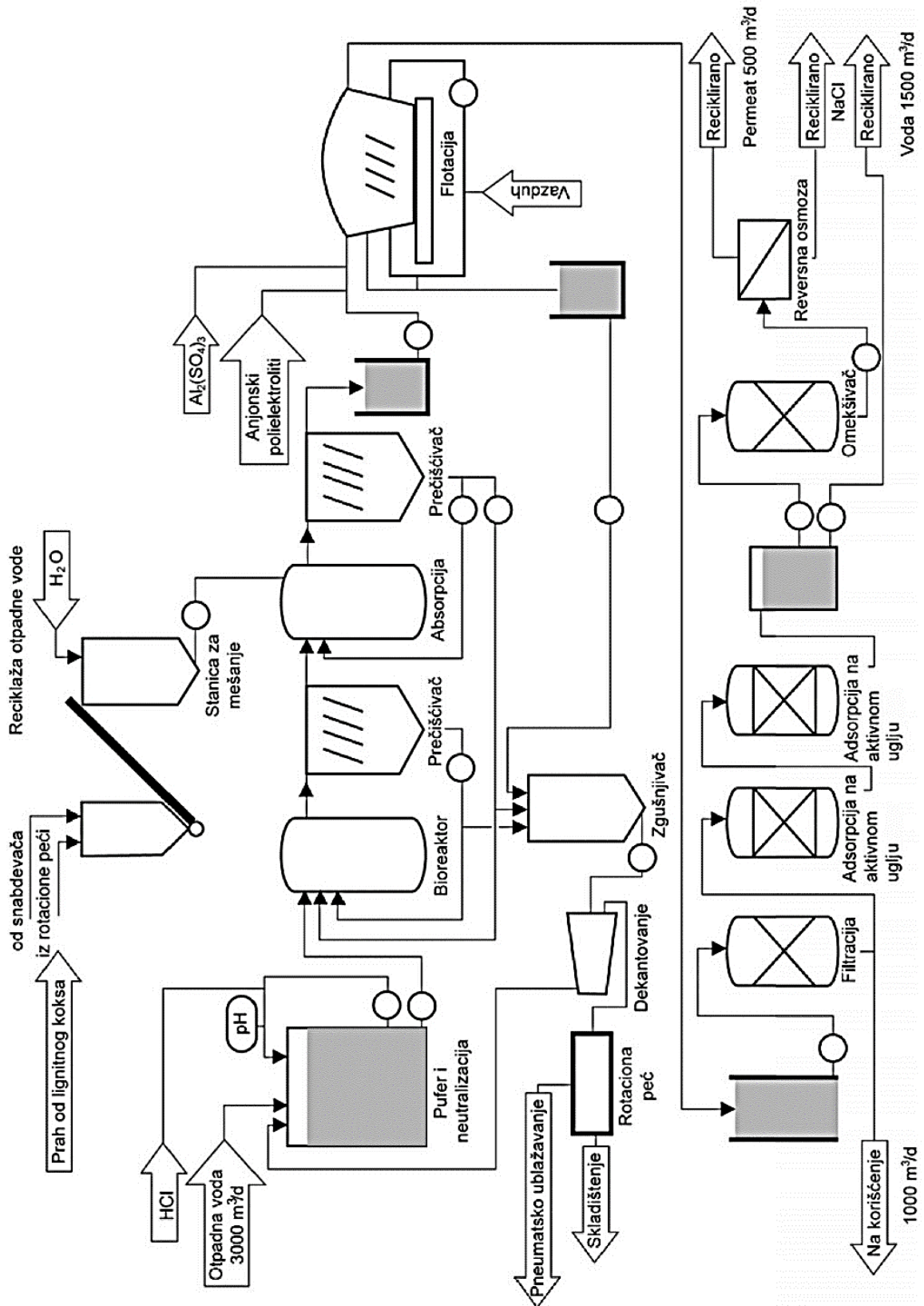
Najčešće primenjivane tehnike su: koagulacija i flokulacija, koji često traže dodatne troškove za hemikalije i zbrinjavanje mulja; ozonizacija ili ozonizacija sa biološkom razgradnjom sa brojnim prednostima: kompaktnost, efikasnost, mala produkcija mulja isl [34].



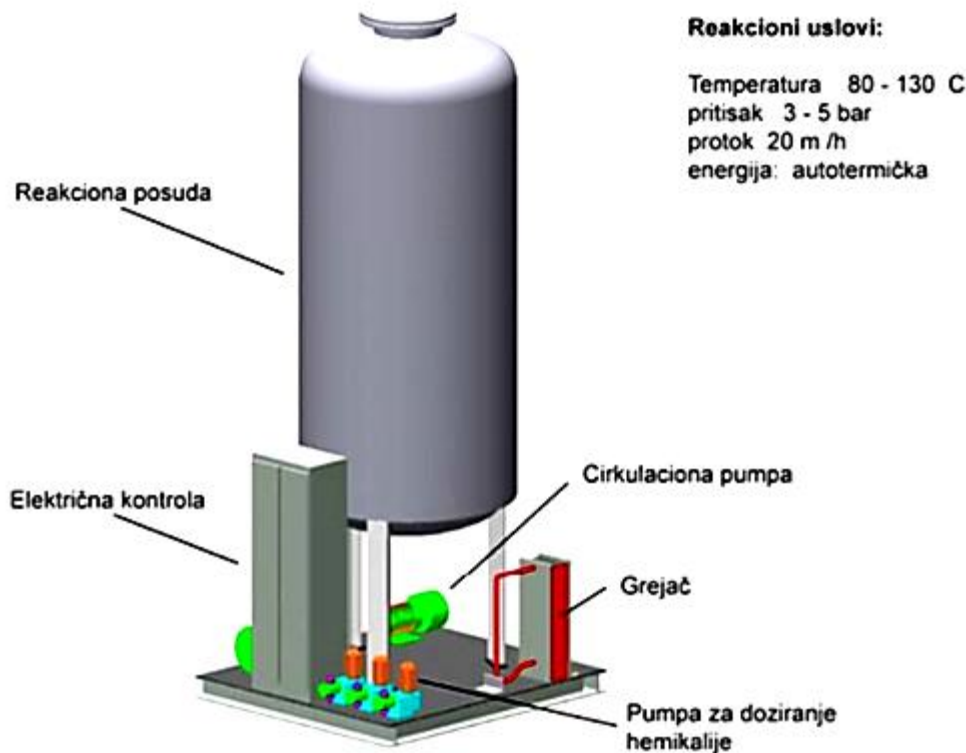
Slika 5. Tercijarna obrada otpadne vode tekstilne industrije

Tretman na licu mesta mešavine otpadnih voda tekstilne industrije sa delimično recikliranim tretiranim efluentom prikazan je na slici 6 [35].

Primer reaktora za tretman katalitičkom oksidacijom „Toplotni Fenton proces” predstavljen je slikom 7 [36].



Slika 6. Obrada mešavine otpadnih i delimično recikliranih voda tekstilne industrije



Slika 7. Toplotni Fenton-ov proces

Za vraćanje u prirodne vodotokove, neophodno je da otpadna voda bude prečišćena prema zakonskim propisima, na način da svojim svojstvima ne naruši kvalitet recipijenta. Vodotokovi imaju sposobnost samoprečišćavanja čime se smanjuje koncentracija zagađivača. Međutim, s obzirom da postoje ograničenja, otpadne vode se moraju prečistiti do nivoa da intenzitet zagađenja ne premaši kapacitet prečišćavanja vodotokova. Granične vrednosti emisije otpadnih voda primenjuju se na otpadnu vodu čije zagađenje prvenstveno potiče od komercijalnog i industrijskog tretmana i prerade tekstilnih materijala.

Opterećenje okoline zagađujućim materijama mora se održavati što nižim, pomoću sledećih aktivnosti [37]:

- 1) Prerada i ponovna upotreba vode iz uređaja za štampanje.
- 2) Izbegavanje upotrebe sintetičkih komercijalnih proizvoda koji se ne mogu ukloniti 80%.
- 3) Izbegavanje upotrebe organskih i kompleksirajućih hemikalija koje se ne mogu ukloniti 80%.
- 4) Izbegavanje upotrebe tenzida koji se ne mogu ukloniti 80%.
- 5) Izbegavanje upotrebe hlornih jedinjenja u obradi vunu i mešavina.
- 6) Izbegavanje upotrebe derivata etoksilata.
- 7) Maksimalno smanjenje količine, zadržavanja i ponovne upotrebe: sintetičkih produkata od pranja, ostataka od boja, raznih ostataka iz kupatila i ostataka od pasti za štampanje.

- 8) Koristiti procese koji garantuju najmanje 80% eliminacije HPK ili ukupnog organskog ugljenika (TOC) a u slučaju ostataka boje i pasti za štampanje, koji garantuju najmanje 95%-tnu eliminaciju.

U tabeli 1 prikazani su potrebni parametri kvaliteta vode koju je moguće upotrebiti u tekstilnoj industriji. Takođe, treba voditi računa o detaljima vrednosti kvaliteta vode koji će osigurati kvalitetan proces oplemenjivanja, tab. 2 [37,38].

Tabela 1. Parametri kvaliteta prečišćene vode

Parametar	Preporuka
Boja	vizualno bezbojna
Miris	bez mirisa
pH	6,5-7,5
Provodnost	maks. 1 mS·cm ⁻¹
Tvrdoća	maks. 5 °DH
HPK	maks. 100 mg·dm ⁻³ O ₂
Fe	maks. 0,1 mg·dm ⁻³
Cu	maks. 0,005 mg·dm ⁻³
Cr	maks. 0,1 mg·dm ⁻³
Mn	maks. 0,05 mg·dm ⁻³
Al	maks. 0,2 mg·dm ⁻³
Lebdeće materije	vizualno nisu prisutne

Tabela 2. Minimalni kvalitet prečišćene vode za recikliranje

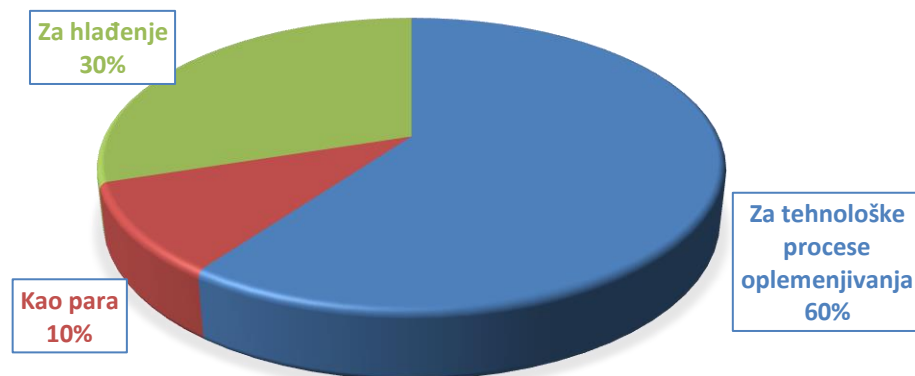
Parametar	Granična vrednost
Obojenje	apsorpcija < 1×10 ⁻³
pH	neutralno
HPK	< 200 mgO ₂ ·dm ⁻³
Fe	< 1×10 ⁻¹ mg·dm ⁻³
Cr	< 1×10 ⁻¹ mg·dm ⁻³
Cu	< 5×10 ⁻³ mg·dm ⁻³
Al	< 2×10 ⁻¹ mg·dm ⁻³
Neorganske soli	< 5×10 ⁻¹ g·dm ⁻³

2. Boje za tekstil kao izvor zagađenja

Posle potapanja vlakna u rastvor boje, molekuli boje se adsorbuju na spoljašnjoj površini vlakna a zatim difunduju kroz površinu u unutrašnjost kao i dužinom kapilarnih kanala kroz makromolekulske grupe nabubrelih fibrila. S obzirom da je ukupna površina veća od spoljašnje površine vlakana, molekuli boje se nešto brže adsorbuju tokom bojenja nego koloidne molekule. Nastaje poremećaj dinamičke ravnoteže rastvora, agregati boje razlažu se na pojedinačne molekule odnosno jone i ponovo uspostavlja ravnoteža. Proces adsorpcije se nastavlja do trenutka uspostavljanja ravnoteže između koncentracije boje u rastvoru i na vlaknu. U tom trenutku ravnoteže nastaje potpuna penetracija boje u vlakna.

Iz ekoloških razloga, kod procesa bojenja i štampanja desile su se najveće promene. Ima dosta starijih masovnih postupaka koji su zabranjeni ili se danas ograničeno izvode. Desila se zabrana upotrebe pojedinih pomoćnih sredstava i boja, ali su u međuvremenu razvijeni novi tipovi ekološki podobnih boja [39, 40].

Kako se 60% vode u doradi i bojenja tekstila troši kao medijum za tehnološke procese, sl. 8, posebno velike dugoročne uštede mogu da se postignu pravilnim vođenjem postupaka obrade tekstila, kao i dodatnim ulaganjem materijalnih sredstava u nove tehnologije. Kontrola potrošnje vode za svaki pojedinačni uređaj smanjuje troškove i na kraju postiže uštedu energije neophodne za rad svakog postrojenja [41].



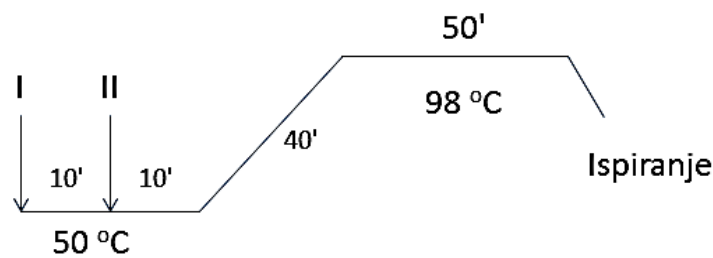
Slika 8. Potrošnja vode u tekstilnoj industriji

Hromne i metalkompleksne boje su ostavile traga na procese bojenja vune. Ove boje se vežu na vlakno preko stvaranja kompleksa između jona teškog metala i sulfo grupa [37]. Postojanosti ovih obojenja su vrlo visoke, a moguće je postići i duboke tonove. Ipak, pri tome se upotrebljava veća količina jona teških metala iz boja koji kroz otpadnu vodu zagađuju okolinu. Naročito se to vidi kod bojenja hromnim bojama, pa se i pored visokih postojanosti, ove boje sve manje koriste.

Bez obzira na sve, naročito je u upotrebi hrom crna boja, jer se tako čisti i duboki crni tonovi ne mogu postići alternativnom bojom. Kao zamena za metalkompleksne boje 1:1, upotrebljavaju se metalkompleksne boje 2:1, jer je ovde smanjena količina metala s obzirom da na jedan jon metala dolaze dva molekula boje. Bitno je da se proces bojenja vodi tako da se boja što više iscrpi iz kupatila od strane vlakna kako bi se smanjila količina teških metala u otpadnoj vodi [37, 41].

Bojenje vune metalkompleksnim bojama u rastresitom stanju, obično se vrši u HT aparatu za bojenje gde rastvor cirkuliše (pomoću cirkulacione pumpe) a materijal–vuna miruje.

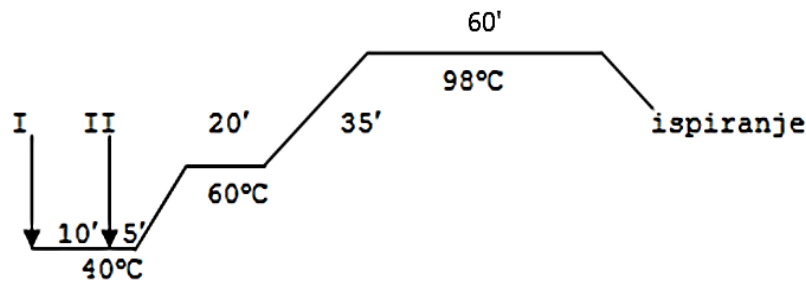
Šematski prikaz standardnog bojenja vune metalkompleksnim bojama u HT aparatu:



I – 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 1,5% CH_3COOH -80%;
0,5% Egalizator;
II – 2% Boja, metalkompleksna;

Bojenje vune u obliku površinskog proizvoda vrši se u kadi sa vitlom gde banja–rastvor za bojenje miruje a pokreće se vitlo mašine.

Šematski prikaz standardnog bojenja vune metalkompleksnim bojama u kadi sa vitlom:



I – 8 % H_2SO_4 96%; 10% Na_2SO_4 ; 1,5% Egalizator;
1% Deaerator;
II – 2,5% Boja, metalkompleksna;

U tekstilnoj industriji postoje stroge mere za teške metale zbog zagađenja otpadnih voda s obzirom da mogu, već u malim količinama, štetno da deluju na zdravlje ljudi. Za ovu svrhu se posebno koriste podaci o maksimalnoj koncentraciji jona teških metala, prema Oko-Tex standardu. Tekstil sa oznakom Oko-Tex prodaje se po višoj ceni i naročito je tražen [42]. Slični propisi i standardi važe i za primenu boja za štampanje tekstila, gde se pokušava izbeći korišćenje zabranjenih materija, zbog štetnog delovanja na okolinu.

3. Procesi adsorpcije

U širem smislu, adsorpcija označava promenu koncentracije komponenata na graničnoj površini faza nekog heterogenog sistema. Adsorpcije nastaje spontano, što znači da se na granici faza adsorbuje komponenta čije prisustvo smanjuje površinsku energiju sistema.

Prema agregatnom stanju, do adsorpcije dolazi na granici sledećih faza:

- a) čvrsto–gas,
- b) čvrsto–tečnost,
- c) tečnost–gas, kao i
- d) tečnost–tečnost (kod nemešljivih tečnosti).

Faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije komponente druge faze, naziva se sorbent (adsorbent), a komponenta faze koja se adsorbuje, zove se adsorbat. Dobri sorbenti su obično čvrste materije koje imaju jako razvijenu površinu (nekada i preko $10^6 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) [43].

3.1 Sorbenti od prirodnog otpada

Čvrsti materijal sa visokim sadržajem ugljenika može biti iskorišćen kao sirovina (prekursor) za dobijanje jeftinog sorbenta. Kao mogući izvori služe drvo, lignocelulozna biomasa, treset, ljuska različitih plodova, koštice, otpadni tekstil, lignit ili kameni ugalj [10, 44].

Primer jednog postupka pripreme obuhvata nekoliko faza. Prvo je ispiranje prekursora (npr. otpadna tekstilna vlakna) vodom ili rastvorima kiselina, sa ciljem uklanjanja mineralnih nečistoća i smanjenja udela neorganskih materija u finalnom proizvodu. Sledi faza sušenja, pa mlevenja prekursora radi dobijanja čestica u određenom opsegu dimenzija. Prekursor, koji sadrži lako isparljive materije, pulverizuje se, kondenzuje i ponovo melje do čestica posebnih dimenzija, sa mrežom mezo i makro pora [45, 46].

Kod žarenja–karbonizacije na temperaturama do $500 \text{ }^\circ\text{C}$, moguće je odvijanje nekoliko sekundarnih reakcija, kojima se dobija isto toliko stabilnih primarnih proizvoda. Na višim temperaturama, npr. oko $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, sekundarne reakcije daju metan, vodonik i čađ. Treba spomenuti značajan produkt koji se javlja u fazi karbonizacije, čvrsti ostatak ugljenika [47].

Proizvodnja sorbenta obično ide u dva pravca, kroz fizičku i hemijsku aktivaciju. Fizička aktivacija podrazumeva odvojenu oksidaciju proizvoda karbonizacije pomoću vodene pare, ugljen dioksida, kiseonika ili vazduha [48]. Hemijska aktivacija se svodi na žarenje prekursora impregniranog odgovarajućim agensom u atmosferi inertnog gasa. Najčešća sredstva za aktivaciju su cink hlorid, fosforna kiselina, kalijum hidroksid i sl.

Završni deo predstavljen je kroz temeljno ispiranje razblaženim rastvorima kiselina i vodom, kako bi se uklonio zaostali agens za aktivaciju [49].

Kod primene, proces adsorpcije je ograničen kapacitetom sorbenta. Kada se iscrpi kapacitet sorbenta, on se uklanja iz reaktora i zamenjuje novim ili regenerisanim sorbentom. S obzirom na to da su komercijalni sorbenti, veoma skupi materijali, kapaciteti i troškovi njihove regeneracije su od značaja pri proceni ekonomske opravdanosti čitavog procesa adsorpcije [48, 49]. Jeftini sorbenti obično nisu podobni za regeneraciju, pa se odlažu na deponije ili spaljuju. Formiranje jeftinih sorbenata sa dobrin regenerativnim potencijalima vrlo je retka, slično je i sa praškastim aktivnim ugljevima [50].

U toku regeneracije, adsorbujuća komponenta se desorbuje sa površine sorbenta i odlazi u okolnu fazu. Pošto je desorpcija suprotan proces od adsorpcije, sve radnje koje doprinose smanjenju adsorpcije povećavaju desorpciju. Desorpciona tečna faza je obično rastvarač u kome adsorbat ima veću rastvorljivost od rastvorljivosti u istoj ili sličnoj tečnoj fazi sa podešenim parametrima za bolju prethodnu adsorpciju (koncentracija, temperatura, pH). Veliki praktičan značaj od pomenutih parametara ima promena pH vrednosti, koja određuje jačinu adsorpcije adsorbata na sorbentu [51, 52].

3.2 Primeri primene jeftinih sorbenata

Prisustvo organskih boja u vodenoj sredini predstavlja globalni problem zbog ozbiljnih negativnih posledica na kvalitet ekosistema. Među različitim fizičko-hemijskim metodama, adsorpcija bi se mogla smatrati obećavajućom alternativom za uklanjanje boja iz vodenih medijuma, zbog efikasnosti, visoke selektivnosti, niske cene, lakoće rada, jednostavnosti i dostupnosti u širokom spektru eksperimentalnih uslova. Međutim, sve ove prednosti su usko povezane sa prirodom sorbentnog materijala koji se koristi u procesima adsorpcije boja [53].

Brojni istraživači su pokušali da pronađu ili dizajniraju alternativne materijale za adsorpciju boje. Posebni mehanizmi adsorpcije i metode funkcionalizacije, posebno za povećanje kapaciteta adsorpcije, vrlo su bitni za svaki sorbent. Istraživanja uglavnom uključuju (1) kategorizaciju, neželjene efekte i tehnologiju uklanjanja boja; (2) karakteristike, prednosti i ograničenja svake vrste sorbenta; (3) metode funkcionalizacije, modifikaciju i kontrolne mehanizme; i (4) diskusiju o problemima i budućim perspektivama tehnologije adsorpcije sa aspekta sorbenta i aspekta praktične primene [32].

Upotreba materijala na bazi biljnog otpada (lišće), u sirovim ili modifikovanim oblicima, može biti interesantna za uklanjanje boja iz vodenih otpadnih voda. U radu *Bulgariu i sar.*, [53] rađena je karakterizacija sorbenata na bazi lišća, sa mogućom upotrebom u uklanjanju boje, kao i primena u pilot i realnim sistemima. Takođe, razmatrani su termodinamika, ravnotežni i kinetički parametri adsorpcije boje na sorbentima na bazi lišća. Istaknuta je praktična korisnost ovih sorbenata za uklanjanje boje i njihova moguća upotreba za komercijalno prečišćavanje industrijskih otpadnih voda.

U radu *Lishuang i sar.* [54] pripremljeni su magnetni lignosulfonatni funkcionalni materijali za koje je bilo poznato da efikasno uklanjaju nekoliko vrste boja iz vode. Površina uzorka gvožđa (II, III) oksida presvučena je slojem organskog ugljenika, a magnetni lignosulfonat sintetisan je uz pomoć sredstva za umrežavanje. Morfologija, struktura, stabilnost i magnetna svojstva materijala provereni su različitim metodama ispitivanja. U eksperimentalnim uslovima, izmerena je kiselost i alkalnost rastvora, vreme kontakta, temperatura, desorpcija i koncentracija boje. Eksperimentalni rezultati pokazuju da je materijal postigao najveći kapacitet adsorpcije pri pH 7. Pored toga, podaci o adsorpciji bili su potvrđeni jednoslojnim modelom, tj. *Langmuir* adsorpcionom izotermom. Maksimalni kapaciteti adsorpcije bili su 198,24 mg·g⁻¹ (Congo Red), odnosno 192,51 mg·g⁻¹ (Titan Yellow). Na osnovu karakteristika desorpcije, materijal je imao dobru mogućnost recikliranja, pa bi se ova studija mogla koristiti u prečišćavanju otpadnih voda.

U istraživanju *Jaina i sar.*, [55] primenjen je novi sorbent sintetisan iz praha biljke *Salvadora persica*, posle hemijske aktivacije, za uklanjanje boje Acid Violet 17, iz vodenog rastvora. Karakterizacija sintetizovanog sorbenta izvršena je tehnikama FTIR, SEM, BET i DLS. Uticaj pH, količine sorbenta, vremena kontakta, početne koncentracije boje i temperature procenjeni su u šaržnom istraživanju. Maksimalno uklanjanje bilo je pri pH 2, količini sorbenta od 2 g·dm⁻³ i temperaturi od 333 K. Hemijska aktivacija povećala je površinu sirovog sorbenta sa 58,38 na 124,99 m²·g⁻¹. Za model fitovanja eksperimentalnih podataka primenjena je nelinearna regresija. Kinetički podaci su dobro opisani modelom *Pseudo II order*. Model *Veber–Morris* ustanovio je učešće više koraka u upravljanju mehanizmom adsorpcije. Podaci o izotermi su dobro opisani *Freundlich* modelom. Maksimalne vrednosti adsorpcionog kapaciteta su bile 74,28, odnosno 141,30 mg·g⁻¹ za sirovi, odnosno aktivirani sorbent. Termodinamičkim proračunima utvrđena je endotermna i spontana priroda adsorpcije. Step en uklanjanja boje od 97,24% za simulirani rastvor smanjen je na 91,17% u slučaju pravih otpadnih voda koje sadrže rastvor boje koncentracije 100 mg·dm⁻³, što je pripisano ostalim jedinjenjima prisutnim u stvarnom industrijskom efluentu koja se mogu takmičiti sa bojom za mesta adsorpcije. Studija ponovne upotrebljivosti potvrdila je pogodnost sintetizovanog sorbenta za uklanjanje boje iz otpadnih voda.

Dobijeni maksimalni adsorpcioni kapacitet, zajedno sa dobrim rezultatima ponovne upotrebljivosti, pokazali su da se aktivirana *Salvadora persica* može koristiti kao efikasan sorbent za Acid Violet 17 iz vodene faze.

Crystal violet boja je vrlo opasna jer može prouzrokovati trajno slepilo, respiratornu i bubrežnu insuficijenciju idr. Zato je cilj istraživanja autora *Mirza i sar.*, [56] da prouči uklanjanje Crystal violet boje iz vodenog rastvora korišćenjem novog, zelenog Alginat/Pektin nanokompozita. Nanokompozit je okarakterisan tehnikama SEM/EDX, TEM, FTIR i XRD. Utvrđeno je da je struktura nanokompozita porozne i amorfne prirode. Maksimalna adsorpcija Crystal violet iz vodenog rastvora zabeležena je pri pH 6,1, vremenu kontakta od 240 min, početnoj koncentraciji boje od $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, količini 0,01 g i temperaturi 318 K. Kinetički model *Pseudo II order* najbolje opisuje kinetiku adsorpcije. Podaci o ravnotežnoj adsorpciji dobro su se uklopili u *Langmuir* izotermni model sa maksimalnim jednoslojnim adsorpcionim kapacitetom od $619,22 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ na 318 K. Termodinamička studija potvrđuje egzotermnu i spontanu prirodu adsorpcionog procesa sa smanjenom slučajnošću. Studije desorpcije i regeneracije (primenom HCl) ukazale su na izvrsnu regenerativnu snagu nanokompozita koja traje do trećeg ciklusa bez značajnih gubitaka u adsorpcionom kapacitetu.

U radu *Shirazi i sar.*, [57] istražen je potencijal mešovito sorbenta koji se sastoji od vermikomposta (organsko đubrivo) i persijskog ugljenisanog dolomita za istovremenu adsorpciju Basic Violet 16 i Reactive Red 195. Derivativna spektrofotometrija prvog reda korišćena je za istovremenu analizu obe boje. U eksperimentima sa jednom bojom utvrđeno je da je maksimalni adsorpcioni kapacitet vermikomposta za baznu boju iznosio $16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, dok je za ugljenisani dolomit i reaktivnu boju bio $7,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Anjonska reaktivna boja nije bila primetno adsorbovana vermikompostom (negativno površinsko naelektrisanje), a katjonska bazna boja nije na ugljenisanom dolomitu (pozitivno površinsko naelektrisanje), već su adsorbovane na suprotno naelektrisanim sorbentima, što ukazuje na selektivni elektrostatički adsorpcioni mehanizam. U binarnom rastvoru boje, adsorpcija bazne boje na ugljenisani dolomit se povećala u prisustvu reaktivne boje (sinergijski efekat), dok bazna boja nije uticala na adsorpciju reaktivne boje na ugljenisanom dolomitu. Potvrđen je antagonistički efekat reaktivne boje za adsorpciju bazne boje na vermikompostu. Podaci o adsorpcionoj ravnoteži za oba sorbenta uklapaju se u prihvatljiviji model izoterme *Langmuir* u poređenju sa modelom *Freundlich* u pojedinačnim i binarnim rastvorima, osim adsorpcije bazne boje na vermikompostu u binarnom rastvoru koja je sledila *Freundlich* model. Utvrđeno je da je mešani sorbent izuzetno efikasan za istovremeno uklanjanje katjonske i anjonske boje iz kontaminirane podzemne vode. Osam ciklusa ponovne upotrebe vermikomposta sa 1 M NaOH, za regeneraciju, pokazuje praktičnost i ekonomsku prednost ovog prirodnog biosorbenta.

U istraživanju *da Rose* i sar., [58] korišćen je novi pristup pretvaranja otpada od pirinčane ljuske u jeftin i efikasan sorbent za katjonsku boju (metilen plavo). Regeneracija otpada izvršena je postupkom delignifikacije praćenim oksidativnim tretmanom za dobijanje prirodnog sorbenta na bazi celuloze i lignina modifikovanog iz otpada pirinčane ljuske. Sorbent je okarakterisan i korišćen je za uklanjanje metilen plave boje iz vodenog medijuma. Pokazao je dobru toplotnu stabilnost, a funkcionalne grupe lignina i dalje su bile prisutne u uzorku posle identifikovanja delignifikacije i oksidativne obrade. Takođe su proučavani parametri kao uticaj pH, termodinamika, kinetika i ravnoteža. Adsorpcija se povećavala sa porastom pH i pokazala je najbolji rezultat pri pH 10, dok je u kinetičkim testovima zadovoljavajući model bio *Pseudo I order* sa $R^2 = 0,99$. Modeli *Freundlich* i *Sips* predstavili su bolje rezultate fitovanja podataka u ravnoteži, sa $R^2 = 0,99$, a negativni rezultati ΔG (između $-24,20$ i $-24,00$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) potvrđuju da je postupak bio spontan na svim ispitivanim temperaturama. Sorbent je predstavio dobar potencijal za brzo uklanjanje metilen plave iz vodenog medijuma za samo 30 s do postizanja ravnoteže i pokazao je jak adsorpcioni kapacitet sa maksimalnim 1350 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

U radu *Tang* i sar., [59] pripremljena su tri obnovljiva visokoefikasna sorbenta (M-CS, M-CCL, M-CCSD) od poljoprivredno-šumskih ostataka (stabljike kukuruza (CS), *Cinnamomum camphora* lišće (CCL) i *Cinnamomum camphora* piljevina (CCSD)) ekološkom esterifikacijom bez rastvarača sa anhidridom maleinske kiseline za adsorptivno uklanjanje metilen plave boje. Tri sorbenta bogata karboksilnim grupama brzo su adsorbovala boju i pokazala izvanredne adsorpcione performanse adsorpcije prema toj boji. Maksimalni kapacitet adsorpcije dostigao je 870 , 741 i 787 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, prema *Langmuir* modelu izoterme. Kinetika *Pseudo II order* i *Langmuir* izoterma bili su pogodniji za opisivanje procesa adsorpcije boje na M-CS, M-CCL, M-CCSD. Štaviše, elektrostatičko privlačenje i razmena jona mogu biti uključeni u adsorpciju boje na M-CS, M-CCL, M-CCSD. Kapacitet adsorpcije M-CS, M-CCL, M-CCSD smanjio se za oko 4%, 4% i 3%, respektivno, posle 4 desorpciono-resorpciona ciklusa. Zbog toga se M-CS, M-CCL, M-CCSD mogu koristiti kao održivi i perspektivni sorbenti sa dobrom ponovnom upotrebom za visoko efikasno uklanjanje metilen plave u efluentu.

U istraživanju *Alorabi* i sar., [60] kompozit $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO-AC}$ (AC-aktivni ugalj) pripremljen je hidrotermalnom metodom i korišćen za uklanjanje boja u otpadnim vodama. Kompozitni materijali su karakterisani raznim tehnikama kao što su XRD, SEM-EDS, TEM i FTIR. Kompozit $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO-AC}$ korišćen je za tretiranje pet vrsta boja u vodi. Kompozit $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO-AC}$ pokazao je najveću sposobnost adsorpcije za boju Bromophenol blue. Takođe su proučavani efekti početne koncentracije, pH, količine sorbenta i temperature. Utvrđeno je da su optimalni uslovi koncentracija boje: 20 ppm, pH 9 i količini sorbenta $0,06$ $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ na 65 °C.

Efikasnost uklanjanja od 97% dobijena je za boju tokom 120 minuta adsorpcije. Kinetičke studije su pokazale da je *Pseudo II order* najprikladniji model za opis adsorpcije. Kompozit Fe₃O₄-CuO-AC pokazao je bolji adsorpcioni kapacitet u poređenju sa Fe₃O₄-AC, osim za Methyl green boju. Utvrđeno je da je maksimalni kapacitet adsorpcije 88,60 mg·g⁻¹ za plavu boju. Pored toga, termodinamički parametri (ΔS , ΔH i ΔG) potvrdili su da je proces bio spontan i egzoterman. Rezultati su pokazali da kompozit Fe₃O₄-CuO-AC može biti efikasan sorbent za uklanjanje boja iz otpadnih voda.

Istraživanje *Samsamia i sar.* [61], rezimira najnovije tehnologije koje se obično koriste za uklanjanje boje iz otpadnih voda, kao što su biološke metode, napredni oksidacioni procesi (AOP), elektrokoagulacija, adsorpcija, membranska tehnologija i fotokatalizovani reaktori koji koriste nove nanomaterijale. S druge strane, rukopis se bavi performansama, radnim uslovima, važnim procesnim parametrima, prednostima i nedostacima različitih sistema tretmana. Izdvajaju se membranski bioreaktor i fotokatalitički membranski reaktor koji obećavaju za praktično uklanjanje tekstilne boje iz otpadnih voda. Što se tiče faktora koji utiču na performanse ovih sistema, raspravljalo se o ulozi nanočestica uzimajući u obzir njihove mehanizme za uklanjanje boje.

Cilj rada *Wakkel i sar.* [62], bio je razvijanje jeftinog, efikasnog i ekološki prihvatljivog postupka upotrebe agroindustrijskog otpada za prečišćavanje vodenih rastvora zagađenih bojama. Kinetičkim, termodinamičkim i ravnotežnim istraživanjima procenjena je sposobnost koštica iz urmi da adsorbuju Basic violet 3 (BV3) i Basic red 2 (BR2) iz otpadnih voda. FTIR spektri su pokazali da su hidroksilne i karbonilne grupe moguće funkcionalne grupe uključene u vezivanju boja. Kinetičke i dinamičke studije iznose da je 77 i 93% za BR2 i BV3 uklonjeno tokom kontakta od 15 minuta, što dokazuje primenljivost procesa u industrijskim razmerama. Kinetički podaci su izdvojeni pomoću modela *Pseudo I order*, *Pseudo II order*, *Elovich* i *Brouers-Sotolongo* modela. Proračuni su pokazali da se brzina sorpcije istovremeno kontroliše modelima difuzije kroz film i unutar čestica, što je potvrđeno *Biot* brojevima. Korišćenjem nelinearne regresivne metode, procenjeni su podaci o ravnotežnoj izotermi pomoću šest različitih triparametarskih modela koji su upoređeni sa dvoparametarskim izotermnim modelima. Analiza grešaka pokazala je da su *Hill* i *Koble-Corrigan* modeli najbolje opisali upijanje BR2, dok *Toth*, *Khan* i *Redlich-Peterson* bolje odgovaraju uklanjanju BV3. Termodinamička studija objavljuje da je za oba zagađivača adsorpcija bila endotermna, spontana, u skladu sa mehanizmom fizisorpcije, koja je verovatno uključivala i vodonične veze.

U radu *Largo* i sar. [63], sepiolitna glina je ocenjena kao sorbent za uklanjanje katjonske (Methylene Blue: MB) i anjonske (Direct Red 23: DR-23) boje iz vodenog medijuma. Prvo, mineral sepiolitne gline je okarakterisan korišćenjem različitih instrumentalnih tehnika, na primer, XRD, SEM, EDX, FTIR, rendgenska fluorescencija i BET analiza. Studija adsorpcije je ispitana u zavisnosti od količine sorbenta, vremena kontakta, pH vodene faze, jonske jačine i početne koncentracije boje. Podaci pokazuju da je adsorpcija funkcija pH sa visokim adsorpcionim količinama MB i DR-23, u baznom, odnosno kiselom opsegu pH. Upoređivanjem eksperimentalnih podataka sa *Langmuir* predviđanjima, izračunate maksimalne količine adsorbovane boje bile su 124,9 i 649,37 mg·g⁻¹, za MB, odnosno DR-23. Dalje, studije kinetičke adsorpcije pokazale su da adsorpcija MB i DR-23 iz vodenog medija na sepiolit prate, respektivno, *Pseudo II order* i *Pseudo I order* kinetički model. S druge strane, izvedene su simulacije molekulske dinamike kako bi se pojasnio pH efekat na adsorpciona svojstva površine sepiolitne gline i ponašanje adsorpcije MB i DR-23 boja na površini sorbenta. Bolji afinitet molekula MB prema sepiolitu u osnovnom medijumu mogao bi biti povezan sa disperznim silama i elektrostatičkim interakcijama. S druge strane, molekuli DR-23 pokazuju povoljniju interakciju u kiselom medijumu kao rezultat pojave vodoničnih veza formiranih između molekula boje i sepiolitnih atoma kiseonika na površini. Pored toga, izračunate negativne vrednosti energija interakcije pokazuju da su procesi adsorpcije molekula MB i DR-23 na površinu sepiolita spontani, što se dobro slaže sa eksperimentalnim rezultatima.

Povećana kontaminacija vode tekstilnim bojama jedan je od glavnih ekoloških problema sa kojima se suočava čovečanstvo. To je podstaklo opsežno istraživanje izrade sorbenata sa visokom efikasnošću uklanjanja i odličnim adsorpcionim kapacitetom prema tekstilnim bojama. Priroda je napravila neke specifične materijale visokih performansi koji mogu biti izvrsni održivi materijali za prečišćavanje vode. U radu *Xia* i sar. [64], analiziran je novi sorbent na bazi *Juncus effusus* (JE) sa trodimenzionalnom umreženom strukturom i međusobno povezanim kanalima za uklanjanje boje iz otpadnih voda. Da bi se dalje povećala njegova adsorpciona sposobnost prema tekstilnim bojama, biorazgradivi hitozan (CS) je korišćen za hemijsku modifikaciju JE vlakna. Rezultati su pokazali da CS-JE vlakna imaju visoku sposobnost adsorpcije prema tri vrste anjonskih boja na temperaturi od 296 K: 526,3 mg·g⁻¹ za Acid Yellow 11, 452,5 mg·g⁻¹ za Reactive Red 195 i 255,1 mg·g⁻¹ za Direct Blue 15. *Langmuir* model je na zadovoljavajući način prilagodio krive ravnotežne adsorpcije. Tokom studija kinetike, adsorpcija se dobro uklapala u model *Pseudo II order* pokazujući dvofaznu difuziju unutar čestica, što ukazuje na to da je adsorpcija ispitivanih boja na CS-JE vlakna prilično složena, da se i spoljna površinska adsorpcija i difuzija unutar čestica dešavala istovremeno.

Konačno, koristeći prednost specifične 3D mrežne strukture i međusobno povezanih kanala vlakna CS-JE, napravljena je vertikalno orijentisana forma CS-JE za kontinuiranu filtraciju boja iz otpadnih voda. Takva forma je pokazivala visok protok i brze performanse filtracije tokom neprekidnog protoka bez potrebe za dodatnim pritiskom. Ovaj rad je potvrdio da kompozit CS-JE može biti perspektivan materijal za prečišćavanje otpadnih voda.

Studije izvodljivosti su izvedene u pripremi aktivnog uglja korišćenjem novog izvora sirovine iz Egipta nazvanog *Maghara* ugalj [66]. Korišćenje ovog materijala je ekološki prihvatljivo, ekonomično i izuzetno povoljno, jer je lokalan, lako dostupan i prirodan materijal. Vršena je provera uklanjanja Methylene blue boje iz vodenog rastvora, korišćena je vrlo jednostavna tehnika poznata kao impregnacija aktivnog uglja sa NaOH, u postupku hemijske aktivacije. Najprikladniji nano-aktivirani ugljenik (NAC) proizveden je karbonizacijom uglja prosečne veličine čestica od 0,48 mm na 550 °C tokom 90 min sa 50% NaOH. Ravnotežni podaci adsorpcije boje na najefikasnije pripremljenim materijalima simulirani su pomoću izotermnih modela *Langmuir* i *Freundlich*. Predloženo je da se adsorpcioni mehanizam boje na pripremljeni nano-aktivirani ugalj odvija kao jednoslojna adsorpcija na homogenim aktivnim mestima. Maksimalni kapacitet adsorpcije bio je 28,1 mg·g⁻¹, morfološka, hemijska i teksturalna svojstva aktivnog uglja pripremljenog sa NaOH ispitivana su korišćenjem TEM, Raman spektroskopije, FTIC i BET tehnikama. Rezultati su pokazali da je pripremljeni materijal sastavljen od čestica sferičnog oblika sa prosečnim prečnikom od 38 nm i ukupnom zapreminom pora od 0,183 cm³·g⁻¹. Stabilnost adsorpcije i sposobnost ponovne upotrebe NAC takođe je potvrđena. Ukupni rezultati su pokazali da je *Maghara* ugalj vrlo dobar prekursora za pripremu visokokvalitetnog, efikasnog i ekonomičnog NAC sorbenta.

Istraživač *Abidi* i sar., [66] istraženi su kapaciteti adsorpcije prirodnih sirovih glina poreklom iz Tunisa, kao što su one iz Tabarke (smeša kaolinita i ilita) i iz Fušane (smeša smektita, kaolinita i ilita), standardnog kaolinita (KGa-2) i paligorskita za uklanjanje reaktivne crvene boje koja se obično nalazi u otpadnim vodama tekstilne industrije. Izvedeni su šaržni eksperimenti sa adsorpcijom, koji su različito podešeni pomoću različitih parametara: vreme kontakta, pH vodene faze, jonska jačina i početna koncentracija boje. Pored toga, merenje zeta potencijala omogućilo je određivanje električnog naelektrisanja i ponašanja boje na interfejsu glina–voda. Uprkos činjenici da paligorskit ima veću poroznost i vrednosti specifične površine, količina boje adsorbovane na ovoj glini je niska u poređenju sa ostalim čvrstim uzorcima, bez obzira na vrednosti pH i jonske jačine vodene faze. Sa druge strane, veća količina adsorbovane boje primećena je na standardni kaolinit, koji ima najmanju vrednost specifične površine. Utvrđeno je da je ovaj uzorak u poređenju sa smektitom i vlaknastim glinama efikasniji u uklanjanju anjonske boje, pa se zato može koristiti kao sorbent za prečišćavanje otpadnih voda iz tekstilne industrije.

Otrovna anjonska boja Methyl orange je proučavana korišćenjem biorazgradivih prirodnih ugljenih hidrata, polimernih adsorbenata od pirinčanog brašna (RF) i graham brašna (GF) [67]. Sorbenti su okarakterisani sa nekoliko tehnika radi razumevanja funkcionalnosti i potencijalne upotrebe. Parametar adsorpcije boje meren je na osnovu kiselosti rastvora, vremena kontakta, efekta početne koncentracije, afiniteta konkurentskih anjona, mehanizma vezivanja, maksimalnog kapaciteta adsorpcije i ponovne upotrebe. Kiselost rastvora je bila ključni faktor, a odgovarajući pH 7,0 i 5,5 izabrani su za RF i GF sorbent, na osnovu efikasnosti. Podaci o adsorpciji bili su značajno fitovani *Langmuir* adsorpcionim modelom sa jednoslojnim pokrivanjem. Maksimalna adsorpcija bila je 173,2 odnosno 151,3 mg·g⁻¹ za RF i GF, što je uporedivo sa ostalim vrstama materijala. Podaci o desorpciji su bili ohrabrujući jer su se RF i GF sorbenti koristili u nekoliko ciklusa, pa zbog toga biorazgradivi sorbenti obećavaju za upotrebu u stvarnoj obradi zagađene vode.

U radu *de Araujo Padilha* i sar. [68], rastvor dobijen prethodnom obradom zelenih kokosovih vlakana (GCF) korišćen je za sintezu nanočestica lignin/Fe₃O₄. Obloga nanočestica Fe₃O₄ ocenjena je rendgenskom i dinamičkom analizom rasejanja svetlosti. β-glukozidaza imobilisana na nanočesticama lignin/Fe₃O₄ kovalentnom vezom pokazala je bolju stabilnost od slobodnog enzima. U poređenju sa slobodnim enzimom, β-glukozidaza, imobilisana na nanočesticama lignin/Fe₃O₄ postigla je dobre performanse hridrolize kristalne celuloze (21,9 g·dm⁻³ redukujućih šećera) i delignifikovanog GCF (~6,4 g·dm⁻³ redukujućih šećera). U adsorpcionim eksperimentima, nanočestice lignin/Fe₃O₄ imale su kratko vreme uravnoteženja i visoku sposobnost adsorpcije Methylene blue (203,66 mg·g⁻¹), Cibacron blue (112,36 mg·g⁻¹) i Remazol red (96,46 mg·g⁻¹) boja. Posle četiri ciklusa, adsorpcija Methylene blue boje na nanočesticama lignin/ Fe₃O₄ smanjila se za 43,68% koristeći 0,1 M HCl kao eluent.

Istraživanje *Shirazi* i sar. [69], sprovedeno je u vezi sa adsorpcijom Basic Violet 16 (BV16) i Reactive Red 195 (RR195) u pojedinačnim ili binarnim rastvorima boja na prirodnom bentonitu (NB) i komercijalno dostupnom bentonitu („standardni bentonit“, SB) u šaržnom modu. Uzorci podzemne vode tretirani su jednostrukim i mešanim sorbentima koji se sastoje od prirodnih komponenti, bentonit/ugljenisani dolomit i standardni bentonit/ugljenisani dolomit. Nađeni su respektivni maksimalni adsorpcioni kapaciteti od 434,7 mg·g⁻¹ i 833,3 mg·g⁻¹ za prirodni bentonit i 500 mg·g⁻¹ i 1111,1 mg·g⁻¹ za standardni bentonit, za uklanjanje BV16. Adsorpcioni kapacitet za BV16 se udvostručio u prisustvu anjonske boje koja pokazuje sinergijske efekte. Količina RR195 adsorbovana na bentonitu se izuzetno povećala u prisustvu katjonske boje BV16. Podaci o adsorpcionoj ravnoteži za obe vrste bentonita favorizuju *Langmuir* model izoterme u odnosu na *Freundlich* izotermni model u jedno- i dvokomponentnim eksperimentima.

Kinetički model *Pseudo II order* detaljno je opisao adsorpciju BV16 i RR195 na obe vrste bentonita u rastvorima pojedinačne i binarne boje. U sistemima sa više sorbenta, rezultati su pokazali da je adsorpciono ponašanje bentonita, prema BV16 i ugljenisanog dolomita prema RR195, bilo selektivno, što ukazuje na elektrostatički mehanizam adsorpcije. Za obe boje, efikasnost uklanjanja postignuta mešanim sorbentom bila je >70%. Ponovna upotrebljivost bentonita upotrebom 1 M NaOH tokom 5 ciklusa ukazuje na ekonomske koristi koje bi prirodni bentonit mogao postići.

Cilj istraživanja *Titchou* i sar., [70] bio je proučavanje adsorpcije Methylene blue iz vodenog rastvora na *Moroccan pozzolana* (oblik lave). Kinetika adsorpcije i ravnotežne izoterme su eksperimentalno proučene. Sorbent je okarakterisan mernim tehnikama: FTIR, SEM, rentgenska disperzivna spektroskopija energije (EDS), fluorescencija rendgenskih zraka, tačka nultog punjenja (pHPZC). Podaci o adsorpciji boje na *pozzolana* analizirani su pomoću modela izoterme *Langmuir*, *Freundlich*, *Temkin* i *Dubinin-Radushkevich*. Na osnovu fitovanja podataka i upoređivanja koeficijentata korelacije (R^2), zaključuje se da *Langmuir* izoterma najbolje prati eksperiment, sa maksimalnim kapacitetom adsorpcije od 43,86 mg·g⁻¹. Kinetički podaci su dobro opisani modelom *Pseudo II order*, sa R^2 vrednošću od oko 0,9997. Postupak se koristi za prečišćavanje tekstilnih otpadnih voda koje uglavnom sadrže Methylene blue. Takođe, *pozzolana* je pokazao dobru efikasnost u prečišćavanju realnih tekstilnih otpadnih voda.

Studija istraživača *Hynes* i sar. [8], opširno daje pregled boja i hemikalija koje se koriste u tekstilnoj industriji, fokusirajući se na tradicionalne metode prečišćavanja - hemijske, biološke, fizičke i hibridne sisteme - za njihovo uklanjanje iz industrijskih otpadnih voda. Pored toga, izveštava se i o kritičkoj analizi sistema upravljanja zasnovanog na Internet platformi za njihovo daljinsko praćenje i kontrolu kvaliteta vode. Utvrđeno je da je odsustvo zajedničke platforme za integraciju različitih tradicionalnih metoda obrade u kombinaciji sa modernim tehnologijama glavni ograničavajući faktor za efikasnu održivu proizvodnju. Cilj je bio proširiti opseg potencijalnih rešenja, predlažući isplative kombinovane strategije visokih performansi sa obećavajućim prednostima za buduću industrijsku primenu.

3.3 Izoterme–modeli ravnotežne adsorpcije

3.3.1 Jedno–parametarski linearni model

3.3.1.1 Model Henry

Ovo je najjednostavnija adsorpciona izoterma koja opisuje adsorpciju adsorbata pri relativno niskim koncentracijama kada su svi molekuli adsorbata odvojeni od najbližih suseda [71].

Ravnotežne koncentracije adsorbata u tečnoj i adsorbovanoj fazi povezane su linearnim izrazom:

$$q_e = K_H \cdot C_e \quad (1)$$

gde su: q_e - kapacitet adsorpcije ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u tečnoj fazi ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$); K_H – Henry konstanta ravnotežne adsorpcije.

3.3.2 Dvo-parametarski linearni modeli

3.3.2.1 Model Langmuir

Langmuir adsorpciona izoterma [71] može se uspešno koristiti za kvantitativno opisivanje adsorpcije iz rastvora:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

gde su: q_e - kapacitet adsorpcije ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$); q_m - maksimalna količina adsorbata na sorbent ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); b - odnos konstante brzine adsorpcije i konstante brzine desorpcije adsorbata ($\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$).

Karakteristike Langmuir izoterme mogu se izraziti konstantom, ravnotežnim parametrom R_L , koji je definisan kao [72]:

$$R_L = \frac{1}{(1+b \cdot C_0)} \quad (3)$$

gde su: b - Langmuir konstanta ($\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$); C_0 - najviša početna koncentracija boje ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Brojna vrednost R_L pokazuje da li je izoterma nepovoljna ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), pogodna ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$).

3.3.2.2 Model Temkin

Temkin izoterma [72] se prikazuje sledećom linearnom jednačinom:

$$q_e = B_T \cdot \ln(K_T) + B_T \cdot \ln(C_e) \quad (4)$$

gde su: q_e - kapacitet adsorpcije ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$); K_T i B_T - Temkin konstante ($\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$), od kojih prva predstavlja adsorbat-sorbent interakcije, a druga je povezana sa toplotom adsorpcije b_T ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

B_T i b_T su povezani na sledeći način:

$$B_T = \frac{R \cdot T}{b_T} \quad (5)$$

3.3.3 Tro-parametarski nelinearni modeli

3.3.3.1 Model Redlich–Peterson

Izotermni model *Redlich-Peterson* [73] je empirijska izoterma koja kombinuje elemente i *Langmuir* i *Freundlich* modela. Pri visokim koncentracijama približava se *Freundlich* izotermi i u skladu je sa ograničenjem za nisku koncentraciju *Langmuir* modela. Ima linearni deo u brojiocu i eksponencijalni deo u imeniocu i može se primeniti za homogene ili heterogene sisteme.

Izoterma *Redlich-Peterson* može se izraziti sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{a \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e^\beta} \quad (6)$$

gde su: C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$); q_e - kapacitet adsorpcije ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); a - izotermna konstanta *Redlich-Peterson* ($\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$); b - konstanta ($\text{L}^\beta \cdot \text{mg}^{-\beta}$). β je eksponent koji leži između 0 i 1, kada je $\beta = 1$, jednačina postaje *Langmuir* model.

3.3.3.2 Model Lagmuir–Freundlich

Langmuir-Freundlich ili *Liu* izoterma uključuje znanje o adsorpcionim heterogenim površinama. Opisuje raspodelu energije adsorpcije na heterogenoj površini sorbenta [74]. Pri niskoj koncentraciji adsorbata ovaj model postaje *Freundlich* izotermni model, dok pri visokoj koncentraciji adsorbata postaje *Langmuir* izoterma.

Langmuir-Freundlich izoterma može se izraziti na sledeći način:

$$q_e = \frac{q_{MLF} \cdot (K_{LF} \cdot C_e)^{M_{LF}}}{1 + (K_{LF} \cdot C_e)^{M_{LF}}} \quad (7)$$

gde su: q_{MLF} - *Langmuir-Freundlich* maksimalni kapacitet adsorpcije ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_{LF} - konstanta ravnoteže za heterogenu čvrstu supstancu; M_{LF} - heterogeni parametar i kreće se između 0 i 1.

Parametar (M_{LF}) se povećava sa smanjenjem stepena heterogenosti površine, ako je M_{LF} jednak 1, ovaj model postaje *Langmuir* model.

3.3.4 Četvoro-parametarski nelinearni modeli

3.3.4.1 Model Marczewski–Jaroniec

Izoterma *Marczewski-Jaroniec* poznata je i kao opšta četvoro parametarska *Langmuir* jednačina. Preporučuje se na osnovu pretpostavke lokalne *Langmuir* izoterme i raspodele energija adsorpcije na aktivnim mestima na sorbentu [75].

Jednačina izoterme izražava se na sledeći način:

$$q_e = q_{m_{MJ}} \cdot \left(\frac{(K_{MJ} \cdot C_e)^{n_{MJ}}}{1 + (K_{MJ} \cdot C_e)^{n_{MJ}}} \right)^{\frac{m_{MJ}}{n_{MJ}}} \quad (8)$$

gde su: $q_{m_{MJ}}$ - maksimalni jednoslojni kapacitet adsorpcije ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_{MJ} - konstanta ravnoteže *Marczewski-Jaroniec* ($\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$); n_{MJ} i m_{MJ} - eksponenti *Marczewski-Jaroniec* modela.

n_{MJ} i m_{MJ} parametri karakterišu heterogenost površine sorbenta (variraju između 0 i 1), m_{MJ} opisuje širenje distribucije na putu veće energije adsorpcije, a n_{MJ} opisuje širenje na putu manjih energija adsorpcije. Izoterma se svodi na *Langmuir* izotermu kada je n_{MJ} i $m_{MJ} = 1$; kada je $n_{MJ} = m_{MJ}$, svodi se na *Langmuir-Freundlich* model.

3.3.4.2 Model Baudu

Primećeno je da procena *Langmuir* koeficijenta (b i q_m), pri merenjima tangenti za različite ravnotežne koncentracije, pokazuje da ovi koeficijenti nisu konstante u širokom opsegu koncentracija, saglasno tome, izoterma *Langmuir* je svedena na *Baudu* izotermu kao što je prikazano u jednačini (9). Ovaj model izoterme primenljiv je u opsegu $(1 + x + y) < 1$ i $(1 + x) < 1$. *Baudu* izotermni model svodi se na *Freundlich* izotermni model [75] kada je površinska pokrivenost mala, jednačina (10).

Izgled *Baudu* izotermnih ravnotežnih jednačina:

$$q_e = \frac{q_{m0} \cdot b_0 \cdot C_e^{1+x+y}}{1 + b_0 \cdot C_e^{1+x}} \quad (9)$$

$$q_e = \frac{q_{m0} \cdot b_0 \cdot C_e^{1+x+y}}{1 + b_0} \quad (10)$$

gde su: q_e - kapacitet adsorpcije ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$); q_{m0} - *Baudu* maksimalni adsorpcioni kapacitet ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b_0 - konstanta ravnoteže; x i y - *Baudu* parametri.

3.3.5 Peto-parametarski nelinearni model

3.3.5.1 Model Fritz–Schlunder V

Fritz–Schlunder V empirijski izraz [76] ima pet parametara koji daju široko polje podataka o ravnoteži:

$$q_e = \frac{q_{mFS} \cdot K_1 \cdot C_e^{m_1}}{1 + K_2 \cdot C_e^{m_2}} \quad (11)$$

gde su: q_e - kapacitet adsorpcije ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$); q_{mFS} - maksimalni kapacitet adsorpcije *Fritz–Schlunder V* ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_1 , K_2 , m_1 i m_2 - *Fritz–Schlunder V* parametri (eksponenti m_1 i m_2 su manji ili jednaki 1).

Petoro-parametarski model *Fritz–Schlunder V* svodi se na *Langmuir* model kada su eksponenti m_1 i m_2 jednaki jedinici. Za veće koncentracije u tečnoj fazi, model *Fritz–Schlunder V* se prevodi u *Freundlich* model.

3.4 Kinetika adsorpcije

Ravnotežna adsorpcija u realnim uslovima kod sistema razvijene porozne strukture ne uspostavlja se momentalno. Transfer molekula ili jona boje iz rastvora do aktiviranih centara čestica sorbenta ograničavaju prostorne smetnje koji se javljaju tom prilikom. Vreme tokom kojeg se dešava adsorpcija definiše kinetika adsorpcije. Određivanje kinetičkih parametara adsorpcije neophodno je radi spoznaje mehanizma tokom prenosa mase i određivanja karakterističnih parametara. Kinetika adsorpcije zavisi od karakteristike sorbenta, adsorbata i pojedinih procesnih parametara (radnih uslova): temperatura, pH sredine, mešanje, pritisak i sl. [77].

Proces adsorpcije se obično odvija kroz četiri [78] stadijuma:

1. Transport adsorbata iz rastvora do graničnog sloja formiranog na površini sorbenta.
2. Transport adsorbata kroz granični sloj do spoljne površine sorbenta („difuzija kroz film“ ili „spoljašnja difuzija“).
3. Transport adsorbata kroz unutrašnje kanale sorbenta („intračestična difuzija“ ili „unutarčestična difuzija“ ili „unutrašnja difuzija“). Sastoji se od „difuzije kroz pore“ (difuzija kroz tečnost koja ispunjava poru) i od „površinske difuzije“ (difuzija kroz adsorbovanu fazu na unutrašnjoj površini pore).
4. Interakcija između adsorbata i aktivnih centara na sorbentu.

Prvi i poslednji stadijum adsorpcije se odvijaju brzo, pa je brzina adsorpcije ograničena difuzijom mase kroz granični sloj (film) i difuzijom unutar kanala čestica sorbenta. Kako se ta dva procesa dešavaju u serijama, sporiji proces će odrediti ukupnu brzinu adsorpcije.

Glavna razlika između difuzije kroz film i intračestične difuzije jeste uticaj hidrodinamičkih uslova u sistemu, odnosno brzina mešanja u šaržnom ili protočnom sistemu. Povećanjem brzine mešanja, smanjuje se debljinu graničnog sloja i povećava brzina difuzije kroz film. Intračestična difuzija je nezavisna od brzine mešanja. Prečnik čestice sorbenta menja veličinu dodirne površine i putanju same difuzije pa utiče na difuziju kroz film kao i na intračestičnu difuziju [78].

3.4.1 Reakcioni kinetički modeli

Korišćeno je nekoliko kinetičkih modela za testiranje eksperimentalnih podataka sledećih linearnih reakcionih kinetičkih modela: *Pseudo I order* i *Avrami*, kao i nelinearnih reakcionih kinetičkih modela: *Brouser-Weron-Sotolongo* i *Hyperbolic Tangent*. Sa stanovišta dizajna sistema, analiza brzine adsorpcije pomoću različitih kinetičkih jednačina je veoma važna za praktične operacije.

3.4.1.1 Pseudo I order linearni model

Adsorpcioni kinetički podaci opisani *Lagergren* linearnim modelom *Pseudo I order* [79], predstavljaju najranije poznatu jednačinu za opis brzine adsorpcije na bazi kapaciteta adsorpcije:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (12)$$

gde su: q_e i q_t - kapaciteti adsorpcije u ravnoteži i vremenu t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), respektivno; k_1 - konstanta brzine adsorpcije *Pseudo I order* (min^{-1}).

3.4.1.2 Avrami linearni model

Avrami jednačina koristi se za verifikaciju određenih promena kinetičkih parametara kao funkcije temperature i vremena reakcije [80].

Kinetički linearni model *Avrami* izražen je kao:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) \right] = n_A \cdot \ln k_A + n_A \cdot \ln t \quad (13)$$

gde su: k_A - *Avrami* kinetička konstanta (min^{-1}); n_A - konstanta modela koja se odnosi na adsorpcioni mehanizam.

3.4.1.3 Brouers–Weron–Sotolongo nelinearni model

Brouers–Weron–Sotolongo fraktalni kinetički model [81], može biti predstavljen sledećom nelinearnom jednačinom:

$$q_t = q_e \cdot \left[1 - \left(1 + (n - 1) \cdot \left(\frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right)^{-1/(n-1)} \right] \quad (14)$$

gde su: n - red fraktalne reakcije; α - „eksponent fraktalnog vremena“ povezan sa heterogenošću slobodnih energija sorpcije.

Značajno je da kada je $\alpha = 1$ i $n = 1$ ova jednačina se pojednostavljuje do jednačine brzine *Pseudo I order*, a kada je $\alpha = 1$ i $n = 2$ dobija se izraz za *Pseudo II order*. *Brouers–Weron-Sotolongo* jednačina odražava složenost procesa jonske razmene i adsorpcije i uspešno se primenjuje jer je pokazala bolje fitovnje podataka od jednačina *Pseudo I* ili *II order*.

3.4.1.4 Hyperbolic Tangent nelinearni model

Hyperbolic Tangent matematička jednačina [82] je razvijena na osnovu hiperboličke tangentne nelinearne funkcije:

$$q_t = q_e \cdot \left[\tanh \left(\pi \cdot \frac{t}{t_{HT}} \right) \right]^{n_{HT}} \quad (15)$$

gde su: t_{HT} - potrebno vreme da adsorpcija dostigne ravnotežno stanje (min); n_{HT} - heterogenost površine sorbenta; t - vreme kontakta (min).

3.4.2 Mehanistički kinetički modeli

Sa mehanističkog stanovišta, za tumačenje eksperimentalnih podataka, potrebno je identifikovati korake uključene u adsorpciju, opisane spoljnim prenosom mase (difuzija graničnog sloja) i difuzijom unutar čestica [77].

Generalno, bilo koji proces sorpcije uključuje tri glavna uzastopna prenosna (transportna) koraka: (i) difuzija kroz film, (ii) difuzija unutar čestica ili pora i (iii) sorpcija na unutrašnjim mestima. Između ova tri koraka, poslednji korak se smatra zanemarljivim, jer se pretpostavlja da je brz i zato brzinu sorpcije treba kontrolisati bilo difuzijom kroz film, bilo difuzijom kroz pore, u zavisnosti od toga koji je korak sporiji [77].

Korišćeno je nekoliko kinetičkih modela za testiranje eksperimentalnih podataka sledećih linearnih mehanističkih kinetičkih modela: *Weber–Morris* i *Boyd*, kao i nelinearnih mehanističkih kinetičkih modela: *Diffusion–chemisorption* i *Wilczak–Keinath*.

3.4.2.1 Weber–Morris linearni model

Weber–Morris kinetički model ili pod drugim nazivom model međučestične (intračestične) difuzije ili difuzije unutar čestica (unutarčestične), dat je linearnom jednačinom [72]:

$$q_t = k_{WM} \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

gde su: k_{WM} - konstanta brzine intračestične difuzije ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$); t - vreme (min).

Za vreme adsorpcije postoji niz otpora prenosu mase koja je obuhvaćena reakcijom. Oni mogu biti bilo „spoljni otpori“, u kojima se otpor susreće sa molekulima adsorbata dok difunduju kroz film adsorbata na površini čestice sorbenta ili „interni otpori“ u kojima se otpor susreće sa molekulima adsorbata dok difunduju kroz tečnost koja ispunjava pore na putu ka mestima adsorpcije. Spoljni otpor se karakteriše spoljnim koeficijentom prenosa mase a interni otpor može da se odredi difuzivnošću unutrašnjih pora i čvrstog dela.

Ako je regresija q_t naspram $t^{1/2}$ linearna i prolazi kroz koordinatni početak, onda je difuzija unutar čestica jedini korak ograničavanja. Ako linearni grafik, pri svakoj koncentraciji, ne prolazi koordinatni početak, to ukazuje da difuzija unutar čestica nije jedini korak u kontroli brzine adsorpcije.

3.4.2.2 Boyd linearni model

Boyd model je difuzioni model koji pretpostavlja da je difuzija kroz granični sloj ili film stepen koji definiše brzinu procesa adsorpcije [72].

Model se predstavlja linearnom jednačinom:

$$\ln(1 - F) = -\ln \frac{\pi^2}{6} \cdot (-B_t) \quad (17)$$

Vrednosti B_t se može izračunati primenom sledećih jednačina:

$$B_t = \left(\pi^{\frac{1}{2}} - \left(\pi - \frac{\pi^2 \cdot F}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \right), \quad F < 0,85 \quad (18)$$

$$B_t = -0,4997 - \ln(1 - F), \quad F > 0,85 \quad (19)$$

gde je: F fraktalno dostizanje ravnoteže u trenutku t i definiše se kao:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (20)$$

Uticao difuzije kroz film na brzinu procesa adsorpcije može se odrediti iz dijagrama zavisnosti B_t od t ($B_t = B \cdot t$). Na osnovu ove relacije iz nagiba se dobija *Boyd* parametar B (bezdimenziona veličina koja je obrnuto proporcionalna kvadratu prečnika čestice).

Ukoliko postoji linearna zavisnost i prava linija prolazi kroz koordinatni početak, intračestična difuzija je stepen koji određuje brzinu adsorpcionog procesa. U suprotnom, ako prava linija ne prolazi kroz koordinatni početak ili se dobija nelinearna zavisnost, onda uticaj na brzinu sorpcije ima difuzija kroz film [72].

3.4.2.3 Diffusion–chemisorption nelinearni model

Diffusion–chemisorption model [83] razvijen je da simulira sorpciju adsorbata na heterogenu podlogu–sorbent. Empirijska jednačina razvijena na osnovu pretpostavke da i difuzija i hemisorpcija kontrolišu proces adsorpcije.

Ovaj model opisan je empirijskom nelinearnom jednačinom na sledeći način:

$$q_t = \frac{k_{DC} \cdot q_e \cdot t^n}{q_e + k_{DC} \cdot t^n} \quad (21)$$

gde su: k_{DC} - difuzijsko-hemisorpciona konstanta ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-n}$); n - eksponencijalni faktor.

Analizom ovih jednačina pomoću jednostavne linearne regresije koristeći *Levenberg–Markuardt* algoritam, utvrđeno je da se eksponencijalni faktor, n , kreće oko vrednosti 0,5. Zato je moguće preuređivanje jednačine menjajući vrednosti n .

3.4.2.4 Wilczak–Keinath nelinearni model

Wilczak–Keinath ili *Double-Exponential* nelinearni model opisuje adsorpciju u dva koraka [84]:

$$q_t = q_e - \frac{D_{WK1}}{x} \cdot e^{-k_{WK1} \cdot t} - \frac{D_{WK2}}{x} \cdot e^{-k_{WK2} \cdot t} \quad (22)$$

gde su: D_{WK1} i D_{WK2} - parametri brzine adsorpcije brzog i sporog koraka ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), respektivno; k_{WK1} i k_{WK2} - konstanta brzine brzog i sporog koraka (min^{-1}), respektivno; x - koncentracija sorbenta ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$); t - vreme kontakta (min).

3.4.3 Spoljašnji prenos mase

3.4.3.1 Furusawa–Smith linearni model

Furusawa–Smith [87] pretpostavili su postojanje pojedinačnog otpora smatrajući da je (i) difuzija unutar čestica zanemarljiva i (ii) uzimaju se u obzir podaci o izotermi, uz analizu linearnog regiona izoterme.

Autori su predložili sledeći model za određivanje spoljašnjeg koeficijenta prenosa mase, β_L :

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+m \cdot K_L} \right) = \ln \left(\frac{m \cdot K_L}{1+m \cdot K_L} \right) - \frac{1+m \cdot K_L}{m \cdot K_L} \cdot \beta_L \cdot S_s \cdot t \quad (23)$$

gde su: K_L - linearni parametar izoterme; m - količina sorbenta ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$); S_s - spoljna površina sorbenta po jedinici zapremine suspenzije bez čestica (cm^{-1}); β_L - koeficijent prenosa mase (cm^{-1}).

Generalno, vrednost S_s je teško odrediti, zato je proizvod $\beta_L S_s$ korišćen za opisivanje procesa adsorpcije.

3.5 Validnost modela ravnotežne adsorpcije i kinetike

Proračun, kao i fitovanje izotermnih jednačina adsorpcije i kinetičkih modela, upoređeni su na osnovu više statističkih parametara (funkcije greške) prikazanih u tabeli 3.

Zbog svojstvene pristranosti koja je rezultat linearizacije, fitovani parametri su podešeni i nelinearnom regresijom kako bi se smanjila greška (minimiziranje) sume kvadrata između predviđenih i eksperimentalnih vrednosti.

Kod linearne regresije, jedan od problema je što različiti linearni oblici jednog modela pružaju ponekad vrlo različite vrednosti parametara. Da bi se zaobišao ovaj problem, preporučuje se nelinearna regresija i pokazalo se da je bolja od linearne regresije tim pre što se dobijaju realnije vrednosti q_e i k vrednosti, a često i veći koeficijenti korelacije. Uprkos tačnosti i doslednosti nelinearne regresije prema linearnoj regresiji, njena primena nije tako dobro prihvaćena u naučnoj javnosti.

U pogledu fitovanja modela, nelinearna regresiju treba da ima prednost nad linearnom regresijom kako bi se izbegla pristranost izazvana linearnom transformacijom [85,86].

Nelinearna regresija je iterativni postupak, tokom koga se vrednosti parametara modela ponavljaju na osnovu odabranog algoritma kako bi se minimizirala unapred definisana funkcija greške [86]. Ova regresivna iteracija je prikladno realizovana korišćenjem računarskih softvera, Solver iz Microsoft Excel-a i OriginPro.

Tabela 3. Primeri nelinearnih funkcija greške

Funkcija greške	Skraćenica	Definicija / Izraz
Zbir kvadrata greške	SSE	$\sum_{i=1}^n (q_{izr} - q_{exp})_i^2$
Koeficijent determinacije	R^2	$\frac{(q_{exp} - \bar{q}_{izr})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{exp} - \bar{q}_{izr})^2 + (q_{exp} - q_{izr})_i^2}$
Nelinearni hi-kvadrat test	χ^2	$\sum_{i=1}^n \left(\frac{(q_{izr} - q_{exp})^2}{q_{exp}} \right)_i$
Rezidualni koren srednje kvadratne greške	$RMSE$	$\sqrt{\frac{1}{n-2} \cdot \sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{izr})_i^2}$
Hibridna Fraktalna funkcija greške	HYBRID	$\frac{100}{n-p} \cdot \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{exp} - q_{izr})^2}{q_{exp}} \right]_i$

"exp" and "izr" - eksperimentalne i izračunate vrednosti; n - broj merenja;

3.6 Termodinamika adsorpcije

U većini slučajeva adsorpcija je spontani fizičko-hemijski proces, jer se na granici faza smanjuje površinska energija sistema. Toplota adsorpcije određena je promenom *Gibbs* slobodne energije i njenom vezom sa promenom entalpije i entropije procesa. Kod svakog spontanog procesa, promena *Gibbs* slobodne energije ima negativnu vrednost.

Promena entropije odlikava promene u stepenu uređenosti nekog sistema. U toku adsorpcije, molekuli adsorbata gube stepen slobode koje imaju u fluidnoj fazi. Na taj način, vezivanje adsorbata smanjuje stepen neuređenosti u sistemu adsorbat/sorbent pa je promena entropije negativna ($\Delta S_{ads} < 0$). Izuzetak je moguć u slučaju kada se veći deo molekula adsorbata desorbuje nego adsorbuje [88]. Pošto je ΔS_{ads} negativna, podrazumeva se da je adsorpcija egzoterman proces ($\Delta H_{ads} < 0$). U zavisnosti od vrednosti entalpije, adsorpcija se definiše kao fizička adsorpcija (fizisorpcija) ili kao hemijska adsorpcija (hemisorpcija). Usled specifičnog afiniteta adsorbata prema sorbentu, pored navedena dva tipa interakcije, u realnim sistemima sreću se i jonska izmena, kao i selektivno popunjavanje šupljina u kristalnoj rešetki [88].

Fizička adsorpcija je rezultat postojanja *Van der Waals* sila (dipol-dipol interakcija, disperziona i indukciona sila), koje su slabe interakcije. Adsorbovana supstanca nije fiksno vezana za određeno mesto na površini sorbenta, nego se po njoj može translatorno kretati.

Van der Waals sile su slabe interakcije dugog dometa koje omogućavaju višeslojnu adsorpciju adsorbata. Fizička adsorpcija nastaje na nižim temperaturama, opada sa porastom temperature, pa je entalpija adsorpcije u slučaju fizisorpcije obično niža od $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Interesantna je jonska izmena gde je jedan jon zamenjen drugim jonom iste prirode. Proces može biti povratan i ima zajedničke karakteristike sa procesom fizičke adsorpcije, kada su privlačne sile između sorbenta i adsorbata prilično slabe [89].

Hemijska adsorpcija se zasniva na hemijskoj reakciji između adsorbata i aktivnih centara na površini sorbenta (obično kovalentna veza), kada je energija interakcije reda veličine entalpije reakcionih sistema ($> 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Količina adsorbovane supstance zbog prirode ostvarenih veza, zavisi od prirode sorbenta i prirode adsorbata.

Hemijski adsorbovane substance su fiksirane na adsorpcionoj površini i adsorpcija se karakteriše velikom energijom adsorpcije, jer adsorbat obrazuje monoslojne jake lokalne veze sa aktivnim centrima na sorbentu. Brzina hemisorpcije raste sa povećanjem temperature, što je karakteristično za proces koji zahteva energiju aktivacije.

Jonska izmena u nekim slučajevima može da liči na hemisorpciju, a dešava se u slučaju kada sorbent elektrostatički privlači adsorbat iz rastvora. U obradi voda proces može da se opiše kao izmena jona između vode i čvrste čestice sorbenta [89, 90].

Promena slobodne energije, ΔG , u ravnotežnim uslovima [89], definisana je na sledeći način:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) \quad (28)$$

gde su: K_{eq} - konstanta termodinamičke ravnoteže (bezdimezionalna veličina); R - univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); T - temperatura (K).

Odnos između standardne *Gibbs*-ove promene slobodne površinske energije [89], standardne promene entalpije (ΔH) i standardne promene entropije (ΔS) je sledeći:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (29)$$

Iz jednačina (28) i (29) dobija se sledeća jednačina:

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (30)$$

Ako se grafički predstavi $\ln(K_{eq})$ naspram $1/T$ (*vant Hoff*-ov dijagram), množenjem nagiba i odsečka krive na dijagramu sa univerzalnom gasnom konstantom (R), izračunava se ΔH i ΔS . Konstanta ravnoteže treba da bude bezdimezionalna veličina u skladu sa dimezionalnošću jednačine (28).

Pregledom adekvatne literature nađeno je da se za određivanje K_{eq} koristi više različitih pristupaka. Konstanta ravnoteže može biti izvedena iz distribucionog koeficijenta (K_d), zatim particionog koeficijenta (K_p), *Langmuir* konstante ili uz neki drugi teorijski pristup. Ključno pitanje je da konstanta ravnoteže bude bezdimezionalna [90].

K_d i K_p mogu biti predstavljeni na sledeći način:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad \text{i} \quad K_p = \frac{c_s}{c_e} \quad (31)$$

gde su: C_s - koncentracija rastvorene supstance adsorbovane na sorbentu u ravnoteži ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$); C_e - koncentracija adsorbata u rastvoru u ravnoteži ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Vrednost distribucionog koeficijenta, K_d , dobija se crtanjem grafičke zavisnosti $\ln(q_e/C_e)$ prema C_e i ekstrapolacijom C_e na nulu. Posle fitovanja eksperimentalnih tačaka, mesto gde linija fitovanja preseca vertikalnu osu daje vrednost K_d [91].

S obzirom da koeficijent K_d ima dimeziju, da bi se koristio kao ravnotežna konstanta u termodinamičkoj jednačini, vrši se njegovo prevođenje u bezdimezionalnu veličinu množenjem sa gustinom vode, u jednom slučaju, ili množenjem sa faktorom 55,5 i molskom masom adsorbata, u drugom slučaju:

$$K_{eq} \text{ (bezdimezionalna veličina)} = 1000 \text{ (g}\cdot\text{dm}^{-3}) \cdot K_d \text{ (dm}^3\cdot\text{g}^{-1}) \quad (32)$$

$$K_{eq} \text{ (bezdimezionalna veličina)} = 55,5 \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3}) \cdot M_w \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}) \cdot K_d \text{ (dm}^3\cdot\text{g}^{-1}) \quad (33)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(1000 \cdot K_d) \quad (34)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(55,5 \cdot M_w \cdot K_d) \quad (35)$$

gde su: faktor 55,5 broj molova čiste vode po litru; M_w molska masa adsorbata ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Vrednosti K_p se mogu dobiti crtanjem dijagrama $\ln(C_s/C_e)$ prema C_e i ekstrapolacijom C_e na nulu. U ovom slučaju, particioni koeficijent je u saglasnosti sa konstantom ravnoteže, pa nema potrebe za prevođenjem u bezdimenzionalnu veličinu.

$$K_{eq} (\text{bezdimenzionalna veličina}) = K_p \quad (36)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K_p) \quad (37)$$

Konstanta termodinamičke ravnoteže se može odrediti i proračunom iz konstante *Langmuir* izoterme b ($\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$), korišćenjem *van't Hoff* termodinamičke jednačine [91].

U cilju dobijanja bezdimenzionalnog parametra, *Langmuir* konstanta se množi sa 10^6 (gustina vode je $10^6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), jer je ispitivanje vršeno iz vodenog rastvora:

$$K_{eq} (\text{bezdimenzionalna veličina}) = 10^6 \cdot b \quad (38)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(10^6 \cdot b) \quad (39)$$

ΔH i ΔS se dobijaju iz nagiba i odsečka na dijagramu prema jednačinama 29 ili 30.

Takođe, K_{eq} se može dobiti kao bezdimenzionalni parametar [91] množenjem b (dm^3/mg) sa molskom masom adsorbata (M_w , $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), pa sa 1000 i na kraju sa faktorom 55,5:

$$K_{eq} (\text{bezdimenzionalna veličina}) = M_w \cdot 55,5 \cdot 1000 \cdot b \quad (40)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(M_w \cdot 55,5 \cdot 1000 \cdot b) \quad (41)$$

Zavisnost specifične brzine u odnosu na temperaturu definisana je *Arrhenius* jednačinom [60]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (42)$$

odnosno

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (43)$$

gde su: k - konstanta brzina reakcije, E_A - energija aktivacije ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); R - univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T - apsolutna temperatura (K); A - faktor učestalosti ili frekventni faktor sorpcije.

Arrhenius jednačina se često koristi za određivanje energije aktivacije prema dijagramu sa linearnim vezom između logaritma specifične brzine i recipročne vrednosti temperature. Kada se grafički prikaže $\ln k : 1/T$, dobija se prava linija sa nagibom $-E_A/R$. Brojna vrednost energije aktivacije pruža ideju o tipu adsorpcije.

4. Ciljevi istraživanja

Pamučni otpad je neminovan pratilac svake proizvodnje, svakog procesa ili postupka, bio on manuelni ili automatski. Otpad od iskrojavanja pri izradi odeće može biti spaljen ili bačen na odlagalište smeća ili se može iskoristiti za dobijanje novog proizvoda, npr. korisnog i jeftinog sorbenta. Dakle, moguće je eliminisati ili zbrinuti otpad iz proizvodnje i proizvesti čvrsti aktivni materijal pogodan za ukljanjanje boje iz vodenog rastvora, u konkretnom slučaju, za dekolorizaciju obojenih otpadnih voda iz tekstilne industrije.

Osnovni naučni cilj disertacije predstavljen je kroz optimizaciju krojne slike, iskorišćenost tekstilnih namotaja i procesa iskrojavanja pri izradi pamučne odeće u cilju kvantitativnog smanjenja čvrstog otpada, kao i u formiranju novog i jeftinog praškastog materijala–proizvoda od tog otpada. Taj novi proizvod iskorišćen je za adsorpciju tekstilnih boja iz vodenih rastvora sa krajnjim ciljem, prečišćavanje fabričkih obojenih voda koje zaostaju posle bojenja tekstilnih materijala od prirodnih i sintetičkih vlakana. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka, savremenim i naučnim postupkom određeni su bitniji parametri procesa iskrojavanja a posebno dekolorizacije. S obzirom da se realizuju i postupci sinteze jeftinog sorbenta i obrada otpadne vode nastale posle bojenja tekstila, ovo istraživanje će biti od posebnog značaja jer upućuje na rešavanje praktičnih industrijskih problema koji se realno dešavaju.

Istraživanje je utvrdilo zavisnost između bitnih parametara procesa, kao što su: uklapanje krojnih slika i iskrojavanje, priroda i koncentracija sorbenta, pH rastvora, koncentracija i priroda boje, ravnotežni parametri sorpcije, kinetički parametri, termodinamički parametri i sl. Sve to je omogućilo izbor optimalnih uslova za ekonomično i produktivno iskrojavanje, izradu čvrstog sorbenta i predlog modela za obradu obojene otpadne vode iz tekstilne fabrike čime se stvaraju uslovi za efikasno zbrinjavanje i kontrolu procesa.

Konkretnije, ciljevi disertacije mogu se opisati sledećim navodima:

- Optimizovati proces izrade krojne slike tekstilnih materijala pri izradi odeće.
- Smanjiti količinu čvrstog otpada od iskrojavanja.
- Definisati najadekvatniji postupak proizvodnje–sinteze sorbenta, uzimajući u obzir troškove i jednostavnost procesa.
- Definisati optimalan model adsorpcije (linearno i nelinearno modelovanje).
- Definisati optimalan kinetički reakcioni model adsorpcije (linearno i nelinearno modelovanje).
- Definisati optimalan kinetički difuzioni model adsorpcije (linearno i nelinearno modelovanje).

- Definisati mehanizam adsorpcije boje za sorbent.
- Definisati termodinamičke parametre adsorpcije.
- Definisati optimalan odnos količine sorbenta prema količini zaostale boje u rastvoru.
- Definisati optimalno vreme za maksimalnu ravnotežnu adsorpciju boje na sorbentu.
- Praktično obraditi fabričku otpadnu vodu u laboratorijskim uslovima.

EKSPERIMENTALNI DEO

5. Upotrebljeni materijal

Početni materijal za formiranje adekvatnog sorbenta je pamučni otpad nastao u procesu izrade odeće. Konkretnije, radi se o nus proizvodu posle iskrojavanja naslaganih delova pamučne pletenine predviđene za proizvodnju ženske majice. Uzorci pamučnog otpada sakupljeni su u odeljenju konfekcije za iskrojavanje krojnih delova. Pamučni otpadak, koji se javlja pri samom procesu, kreće se u granicama od 5–8 kg po jednoj smeni.

U delu konstrukcijske pripreme, upotrebljen je softver firme *Gerber Technology* koja se bavi izradom softvera i hardvera za modnu, ali i neke druge industrije.

CAD softver, *Gerber Accumark*, korišćen je za konstrukciju, modelovanje, kreiranje i uklapanje krojnih slika. U okviru *Accumark* softvera postoje tri aplikacije, *Accumark Explorer*, *Accumark PDS*, *Accumark Easy Marking*, pomoću kojih je vršena manipulacija podacima.

Bazom podataka, modelima, krojnim delovima, krojnim slikama upravljano je aplikacijom *Accumark Explorer*. Ova aplikacija je pregledač baze podataka i sva manipulacija podacima je kontrolisana odatle.

Tabele su kreirane u aplikaciji *Accumark Explorer*, a one su veoma bitan deo *Accumark* softvera. Uz pomoć ovih tabela definisani su useci, tj. oblik, širina i dužina useka, parametri uklapanja i polaganje krojne slike uz pomoć *Lay Limits* tabela.

Aplikacija *Accumark PDS* poslužila je za konstrukciju, modelovanje kompletiranje i gradiranje krojnih delova. Posle kreiranja aplikacijom *Easy Marker*, krojna slika je uklopljena uz pomoć dodatnog softvera *Accunaest* ali i manuelno. Izvršena je analiza ove dve vrste uklapanja, njihovo povezivanje, te je urađen odabir najpovoljnijeg rešenja koje daje najmanji gubitak.

Iz aplikacije *Easy Marking* dobijeni su podaci o iskorišćenju materijala, dužini krojne slike i otpadu materijala.

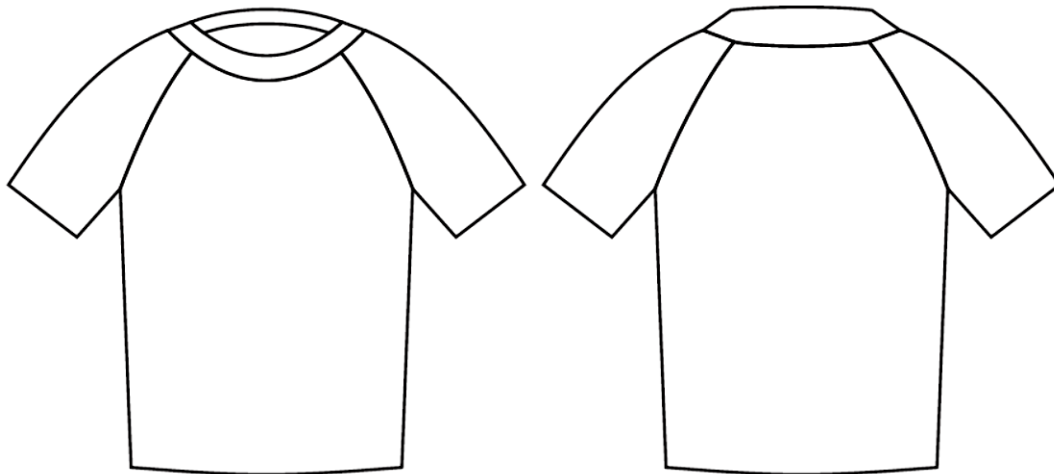
Veoma bitan deo *Accumark* softvera su izveštaji, koji služe da se o nekom modelu, delu ili krojnoj slici dobiju informacije koje su važne za dalji proces proizvodnje. Radi se o podacima kao: iskorišćenje krojne slike, dužina i širina krojne slike, dužine linija koje treba iskrojiti, površine koje treba iskrojiti, itd.

6. Postupak rada

6.1 Primer izrade majice

S obzirom da je otpadni pamučni materijal sakupljen od iskrojavanja krojnih delova budućeg artikla (ženska majica), deo istraživanja prikazuje analizu izbora optimalne širine osnovnog materijala na bazi iskorišćenja krojnih slika uz pomoć CAD sistema pri izradi izabranog modela ženske majice, tj. prikazana je konstrukcijska priprema ženske majice uz primenu računarskog programskog sistema *Gerber Tehnology* iz profesionalne konfekcijske radionice. Na osnovu glavnih mera za izabranu veličinu urađena je osnovna konstrukcija kroja, izvršeno je modelovanje, kompletiranje, umnožavanje krojnih delova i izrađene su krojne slike u tri različite širine materijala bez ivica.

Na slici 9 prikazana je skica ženske majice. Prednji deo ženske majice sastoji se iz jednog dela. Vratni deo je u zaobljenom obliku sa ukrasnom lajsnom (paspul). Zadnji deo sastoji se iz jednog dela, majica je izrađena sa ranglan rukavima.



Slika 9. Skica ženske majice sa ranglan rukavima

Za izradu izabranog modela ženske majice sa ranglan rukavima korišćena je pletenina bele boje od 100% pamučnih vlakana.

U tabeli 4 date su osnovne karakteristike materijala koji je poslužio za izradu ženske majice dok je otpadni deo od iskrojavanja iskorišćen za proizvodnju sorbenta.

Tabela 4. Osnovne karakteristike osnovnog materijala za izradu ženske majice

Karakteristika materijala	
Sirovinski sastav	pamuk, 100%
Boja	bela
Prepletaj	desno-desni osnovni (1:1)
Gustina po horizontali, cm ⁻¹	14,6
Gustina po vertikali, cm ⁻¹	20,5
Podužna masa, tex	18
Površinska masa, g·m ⁻²	165

Standardi korišćeni za konstrukciju i modelovanje su: SRPS ISO 8559 (Konstrukcija odevnih predmeta i prikaz antropometrijskih merenja- mere tela; SRPS ISO/TR 10652 (Standardni sistemi veličina za odeću);

6.2 Modifikacija čvrstog otpada i prevođenje u sorbent

Prevođenje–modifikacija otpadnog pamuka u podobni jeftini sorbent za primenu u obradi obojenih voda izvršena je na dva načina, putem dva postupka. Odabir postupaka bio je zasnovan na literaturnim podacima različitih istraživača [8, 32, 53, 54, 60], kao i na prethodnim preliminarnim laboratorijskim proverama.

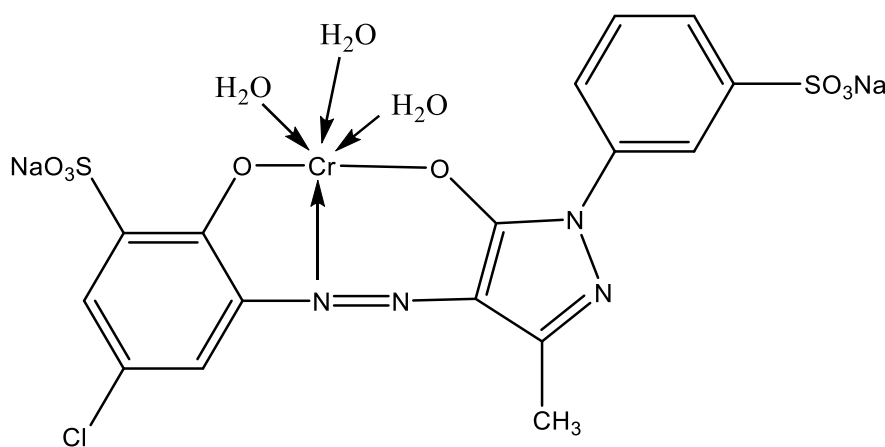
Postupak za dobijanje sorbenta I: Otpadni tekstil iz pogona za izradu odeće (prekursor) je prvo iseckan na što sitnije delove, opran u deterdžentu (nejonski deterdžent Felosan NKB, CHT, Germany) na 60 °C, obilno ispran destilovanom vodom i osušen. Otpad je posle tretiranja rastvorom kalijum hidroksida (1 g pamuk : 5 g KOH) tokom 48 h, oceden i sušen na 180 °C do suva. Tako pripremljeni uzorak je pakovan u aluminijsku foliju pa žaren na 450 °C, tokom 1,5 h. Posle hlađenja i delimičnog ručnog usitnjavanja, izvršeno je višekratno ispiranje destilovanom vodom do neutralne reakcije alikvota. Kao završni deo, sledi sušenje na 100 °C, pa kratko mlevenje na električnom mlinu.

Postupak za dobijanje sorbenta II: Posle seckanja, pranja i sušenja početnog otpadnog pamučnog tekstila, izvršena je obrada rastvorom kalcijum hlorida (1 g pamuk : 3 g CaCl₂) tokom 48 h, pa ceđenje i sušenje na 180 °C do suva. Sledi pakovanje uzorka u aluminijsku foliju i žarenje na 450 °C, tokom 1,5 h. Posle hlađenja i usitnjavanja, izvršeno je višekratno ispiranje destilovanom vodom do neutralne reakcije alikvota. Na kraju, ide sušenje na 100 °C, pa kratko mlevenje, kao završni čin.

Gubitak posle pranja iseckanog sirovog pamučnog otpada u deterdžentu, a pre prevođenja-modifikacije u sorbent, iznosi između 8% u odnosu na uzorak otpada pre pranja.

6.3 Adsorpcija boje iz vodenog rastvora na sorbent

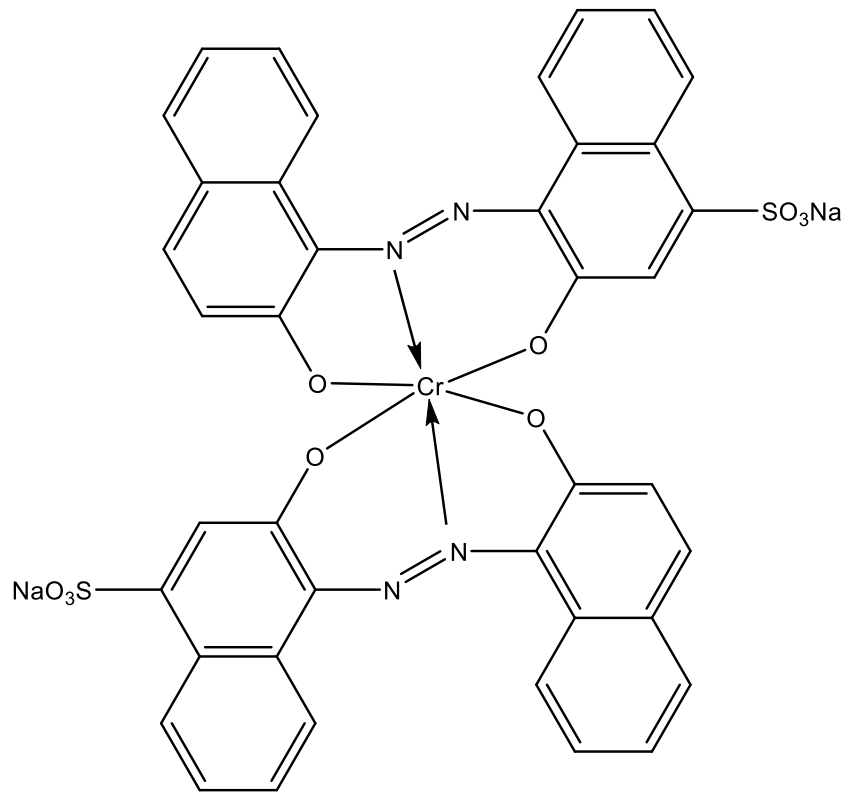
Modeli za otpadne vode, posle bojenja, pripremljeni su kiselim 1:1 metalkompleksnom bojom C.I. Acid Red 183 ($C_{16}H_9ClCrN_4Na_2O_8S_2$; $M_m=582 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, koristi se za bojenje vune i kože), sl. 10, i neutralnom 1:2 metal–kompleksnom bojom C.I. Acid Blue 193 ($C_{40}H_{22}CrN_4Na_2O_{10}S_2$; $M_m=880 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; koristi se za bojenje vune, svile i poliamida), sl. 11 (slike su urađene u softveru ChemBioDraw Ultra 14.0).



Slika 10. Struktura primenjene boje C.I. Acid Red 183 (AR183)

Test adsorpcije izveden je u reakcionim sudovima, u kojima je suspendovan sorbent u rastvoru metalkompleksne boje. Sudovi su postavljani na mućkalici–šejkeru sa 130 min^{-1} , na temperaturi od $20\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$. Količina sorbenta iznosila je 1, 2 i 3 g, dok je rastvor bio u konstantnoj količini od $0,1 \text{ dm}^3$, sa sadržajem boje koncentracije od 50 do $400 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Vreme obrade, uz neprekidno mešanje, iznosilo je od 2 do 60 min. Svi eksperimenti su izvođeni pri pH 2-3. Uticaj pH na uklanjanje boje proveren je u rasponu pH 2 do 12, podešavanjem pomoću razblaženih vodenih rastvora HCl ili NaOH (0,1 M).

Pomenute koncentracije boja uglavnom odgovaraju zaostalim količinama boja u rastvoru, posle bojenja vunenog ili sintetičkog tekstilnog materijala. Utvrđeno je da se ravnotežno vreme adsorpcije boja na sorbent postiže za 60 min, pri čemu se stepen adsorpcije nije bitnije menjao, sa produženjem vremena tretiranja.



Slika 11. Struktura primenjene boje C.I. Acid Blue 193 (AB193)

Stepen uklanjanja boje (stepen iscrpljenja) izračunat je na osnovu koncentracije boje, pre i posle adsorpcije [10]:

$$\text{Stepen iscrpljenja, \%} = \frac{C_0 - C_{e,t}}{C_0} \times 100 \quad (42)$$

gde su: C_0 – početna koncentracija rastvora boje ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$); $C_{e,t}$ – koncentracija rastvora boje u ravnoteži (e) ili posle vremena (t) ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), respektivno.

Količina adsorbovane boje (adsorbata) u ravnoteži i posle vremena t [10], bila je određena izrazom:

$$q_{e,t} = \frac{(C_0 - C_{e,t}) \cdot V}{w} \quad (43)$$

gde su: $q_{e,t}$ – količine adsorbovane boje, u ravnoteži (e) i posle vremena (t) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); w – masa sorbenta (g); V – zapremina rastvora za adsorpciju (dm^3).

7. Merne metode

7.1 Stepen iskorišćenja krojne slike

Iskorišćenje krojne slike (I , %) izračunava se [92] prema formuli:

$$I = \frac{N}{B} \cdot 100 \quad (44)$$

gde su: N - neto površina (cm^2) ili masa (g); B - bruto površina (cm^2) ili masa krojne slike (g).

Neto površina krojne slike je površina delova kroja odevnog predmeta ne računajući međukrojni gubitak.

Bruto površina krojne slike je ukupna površina krojne slike.

Bruto površina se izračunava [92] prema formuli:

$$B = l \cdot b \quad (45)$$

gde su: l - dužina krojne slike (cm); b - širina krojne slike (cm).

Gubitak krojne slike (G_{ks} , %) izračunava [92] se po formuli:

$$G_{ks} = \frac{B-N}{B} \cdot 100 \quad \text{ili} \quad G_{ks} = 100 - I \quad (46)$$

7.2 UV – VIS Spektrofotometrija

Merenje apsorpcije rastvora urađeno je na spektrofotometru UV-VIS spektrofotometar (*Cary 100 Conc UV-VIS, Varian*) na 490 i 590 nm (maksimum talasne dužine spektra rastvora crvene i plave metalkompleksne boje, respektivno).

7.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

SEM merenja su sprovedena na uređaju TESCAN MIRA3 microscope (Czech Republic) korišćenjem detektora za sekundarne elektrone na 10 kV. Uzorci su naneti na adhezivnu grafitnu traku i fiksirani na nosače, a zatim su jonskim naparavanjem prevučeni tankim slojem zlata koristeći uređaj PO-LARON SC502 Sputter Coater.

7.4 Energetska disperzna rentgenska spektroskopija (EDS)

EDS detektor X-zraka je iskorišćen za merenje karakterističnih X-zraka glavnih elemenata (> 10 mas.%). Energetska disperzna spektroskopska metoda služi za ispitivanje kvalitativnog i semi-kvantitativnog elementarnog sastava površine čvrstih uzoraka. EDS detektor se nalazi u sklopu SEM uređaja, tako da je merenje išlo uporedno sa snimanjem elektronskim mikroskopom.

Uzorci su tabletirani i postavljeni na aluminijumski nosač. Da se ne bi uticalo na dobijene rezultate izvršene hemijske analize, uzorci nisu prekrivani provodnim materijalom. Ispitivana površina uzorka po analizi je $850 \times 638 \mu\text{m}$. Uslovi prikupljanja podataka bili su: napon ubrzanja elektrona 20 kV; aktivno („živo”) vreme analize 100 s; ukupno vreme analize (računajući i pasivno – „mrtvo” vreme detektora) 120 s.

7.5 Teksturalna svojstva

Analiza specifične površine i raspodela pora formiranih sorbenata izvršene su ispitivanjem adsorpcije azota na -196°C na analizatoru površine Micromeritics ASAP 2020. Pre merenja, uzorci su degazirani 10 h na 150°C , pod redukovanim pritiskom. Određivanje specifičnih površina uzoraka je izvršeno *Brunauer–Emmett–Teller* (BET) metodom iz linearnog dela izoterme adsorpcije azota. Ukupna zapremina pora (V_{tot}) je izračunata $p/p_0 = 0,998$. Zapremina mezopora je izračunata prema *Barrett, Joyner* i *Halenda* metodi, iz desorpcijske grane izoterme. Zapremina mikropora je izračunata alpha-s metodom.

7.6 Fizički parametri

- Gubitak u masi [93,94] pamučnog otpadnog tekstila posle pranja deterdžentom, određen je prema:

$$\text{Gubitak, \%} = \frac{\text{Masa pre pranja} - \text{Masa posle pranja}}{\text{Masa pre pranja}} \times 100 \quad (47)$$

- Prinos sorbenta [93,94], posle modifikacije otpadnog pamučnog tekstila definisan je sledećom jednačinom:

$$\text{Prinos sorbenta, \%} = \frac{\text{Masa dobijenog sorbenta}}{\text{Masa otpadnog pamučnog tekstila}} \times 100 \quad (48)$$

- Gustina sorbenta pomoću piknometra, SRPS EN ISO 2811-1:2014.
- Sadržaj vlage u sorbentu, SRPS EN ISO 18134-2:2017.
- Nasipna gustina u slobodnom (ρ_s , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) i zbijenom stanju (ρ_z , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) prema standardu SRPS EN ISO 17828.
- Poroznost sorbenta ε_t , [93] prema formuli:

$$\varepsilon_t = 1 - \frac{\rho_0}{\rho_r}; \quad (49)$$

gde je ρ_0 - nasipna gustina ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), ρ_r - realna (čestična) gustina ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

- Sadržaj pepela u sorbentu, SRPS ISO 5984.

7.7 Tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc})

pH vrednost tačke nultog naelektrisanja, pH_{pzc} , određena je *drift* metodom, prema promeni pH rastvora odgovarajućeg elektrolita, usled delovanja sorbenta. Korišćen je rastvor KNO_3 , koncentracije 0,1 M. Korišćena je serija rastvora ovog elektrolita (pH od 2 do 10). pH je podešavan razblaženim rastvorima HCl/NaOH (0,01/0,1 M). Izmeren je pH rastvora i zabeležen kao pH_i .

U rastvore je dodato po 0,2 g sorbenta i smeše ostavljene da odstoje 24 h, uz povremeno mućkanje. Posle isteka vremena, izmeren je pH smeše, pH_f . Crta se grafik $pH_f=f(pH_i)$, a tačka preseka linija $pH_f=f(pH_i)$ i $pH_i=f(pH_i)$ odgovara vrednosti tačke nultog naelektrisanja [95].

Drugim rečima, tačka nultog naelektrisanja određena je crtanjem grafika zavisnosti finalne od inicijalnih pH vrednosti, kao presek eksperimentalnih krivih sa pravom nagiba 1. Korišćen je pH metar, WTW ProfiLine pH 3110 (Nemačka).

7.8 pH suspenzije

Vrednost pH vodene suspenzije aktivnih ugljeva (pH_{sus}) pokazatelj je dominacije kiselih odnosno, baznih funkcionalnih grupa na površini sorbenta. Merenje se odvija na način da se 0,2 g sorbenta suspenduje u 30 ml destilovane vode i povremeno meša tokom 72 h. Posle 72 h, meri se pH vrednost suspenzije, pH_{sus} . Postupak određivanja je izveden prema metodi ASTM D 6851-02. Korišćen je pH metar, WTW ProfiLine pH 3110 (Nemačka).

7.9 Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija Furijeove transformacije (FTIR) je korišćena za određivanje kvalitativnog sastava supstance i strukture molekula. Spektri su snimani kalijum-bromidnom tehnikom na spektroskopu BOMEM *Hartmann & Braun* MB-Series (4000–400 cm^{-1}).

7.10 Analiza vode

Stepen zagađenja otpadnih voda ili kvalitet voda utvrđen je sledećim metodama:

- Hemijska potrošnja kiseonika (HPK), prema SRPS ISO 6060.
- Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK₅), prema SRPS EN 1899-1.
- pH, prema US EPA 150.1:1982.
- Mutnoća (turbidimetrija), prema ISO 7027.
- Elektropovodljivosti, prema ISO 7888.

7.11 Desorpcija

Ispitivanja desorpcije je vršeno u rastvorima (0,1 M) različitih hemikalija: natrijum hidroksid, natrijum hlorid i sirćetna kiselina. Radi se na sobnoj temperaturi koristeći šejker, 130 min⁻¹. Po uklanjanju sorbenta, merena je apsorbancija na spektrofotometru (*Cary 100 Conc UV-VIS*, Varian) radi određivanja stvarne koncentracije boje u rastvoru posle desorpcije.

Količina desorbovane boje kvantifikovana je u vidu procenta desorpcije [96], korišćenjem sledećeg odnosa:

$$\text{Desorpcija (\%)} = \frac{C_{des}}{C_{ad}} \cdot 100 \quad (50)$$

gde su C_{ad} i C_{des} - koncentracija (količina) adsorbovane boje na sorbent (mg·dm⁻³) i količina desorbovane boje iz sorbenta (mg·dm⁻³), respektivno.

REZULTATI I DISKUSIJA

Prvi deo istraživanja odnosi se na proces racionalizacije tekstilnog materijala kod optimizacije uklapanja krojnih delova u krojnu sliku pamučne pletenine korišćenjem računarske i manuelne metode, u cilju dobijanja manje količine otpada i većeg iskorišćenja.

S obzirom da je pri izradi odeće nastanak otpada neminovna pojava, kao i činjenice da se ta količina otpada, ma koliko bila, mora zbrinuti, došlo se do ideje da se upravljanje ovim otpadom svede na modifikaciju u jeftin praškasti sorbent koji će biti funkcionalan i primenljiv u obradi obojenih voda.

Drugi, veći deo, ticao se konkretnih rezultata i efekata obrade obojenih voda, kada se modelovanjem i direktnom analizom dolazi do podataka bitnih za eventualnu praktičnu primenu i korisnost sorbenta.

8. Racionalizacija i optimizacija materijala kod iskrojavanja delova pamučne ženske majice

Kada se radi o racionalizaciji i optimizaciji materijala kod iskrojavanja iskorišćeno je kombinovano delovanje (računarski i manuelni rad), koje se pokazalo najboljim u praksi, posebno kod malih i srednjih preduzeća. Naime, u konkretnom slučaju praktičnog rada u profesionalnoj radionici za iskrojavanje i šivenje, prvo se krenulo od krojne slike sa softvera, koja je odštampana na papiru. Obično se takva krojna slika dalje nalepi na krojnu naslagu i vrši iskrojavanje. Zbog uočenih problema kod takvog načina rada, pošlo se drugim putem, tj. uključen je manuelni rad, tako što su napravljeni šabloni posle precrtavanja od krojne slike sa softvera na specijalnom papiru i rezanja. Ovi šabloni služe za ručno uklapanje na završnom sloju materijala–pletenini.

Za iskrojavanje, sada se koriste i krojna slika štampana na papiru i šabloni, a prednost ovakvog načina pripreme iskrojavanja je manipulacija i reagovanje u datom trenutku, prema trenutnom stanju pletenine, tj. materijala koji se iskrojava i izbegavanje uočenih problema.

Procedura je sledeća, šabloni se postavljaju prateći odštampanu krojnu sliku od softvera, a pomeraju se (odstupanje od krojne slike) prema trenutnom stanju površine pletenine, tj. prema greškama koje se uoče na površini. Prisutne greške i nedostaci na pletenini (prekinuta petlja, isečena mesta, zaprljanja i sl.) su na taj način izbegnute. Poštujući i prateći softversku krojnu sliku, dopunskim ručnim uklapanjem šablona loša mesta su izbegnuta, čime je smanjen otpad i izbegnuto vraćanje materijala sa greškom iz šivaone.

Ovakav način kombinacije softverski izrađene krojne slike i manuelnog rada pokazao se pogodnim i kod materijala koji se lako deformiše po širini (namotana rolna pletenine je obično sa nejednakom širinom), kao i kod materijala sa prugama, zbog blage deformacije pruga (krivljenje), što pravi problem kod kasnijeg šivenja.

Zatim, predstavljeni su podaci o konkretnom radu u radionici pri iskrojavanju pletenine za šivenje ženske majice. Glavne i pomoćne mere za konstrukciju ženske majice date su u tabeli 5, dok su opis osnovne konstrukcije ženske majice i opis modelovanja majice sa ranglan rukavima prikazani u tabelama 6 i 7.

Tabela 5. Glavne i pomoćne mere za konstrukciju ženske majice

VELIČINA:	38	
GLAVNE MERE:		
VT - visina tela	168 cm	
OG - obim grudi	88 cm	
OS - obim struka	72 cm	
OB - obim bokova	96 cm	
POMOĆNE MERE:		
DRI - dužina rukavnog izreza	$1/10 \text{ OG} + 10,5 + 1,5 \text{ do } 5 \text{ cm}$	21 cm
DL - dužina leđa	$1/4 \text{ VT} - 1 \text{ cm}$	41 cm
DM - dužina modela	$3/8 \text{ VT} - 3 \text{ cm}$	60 cm
ŠVI - širina vratnog izreza	$1/20 \text{ OG} + 2 \text{ cm}$	6,4 cm
PD - prednja dužina	$\text{DL} + 1/20 \text{ OG} - 1 \text{ do } 1,5$	44 cm
DR - dužina rukava		26 cm
ORI - obim rukavnog izreza		32 cm
VRO- visina rukavne okrugline		25 cm

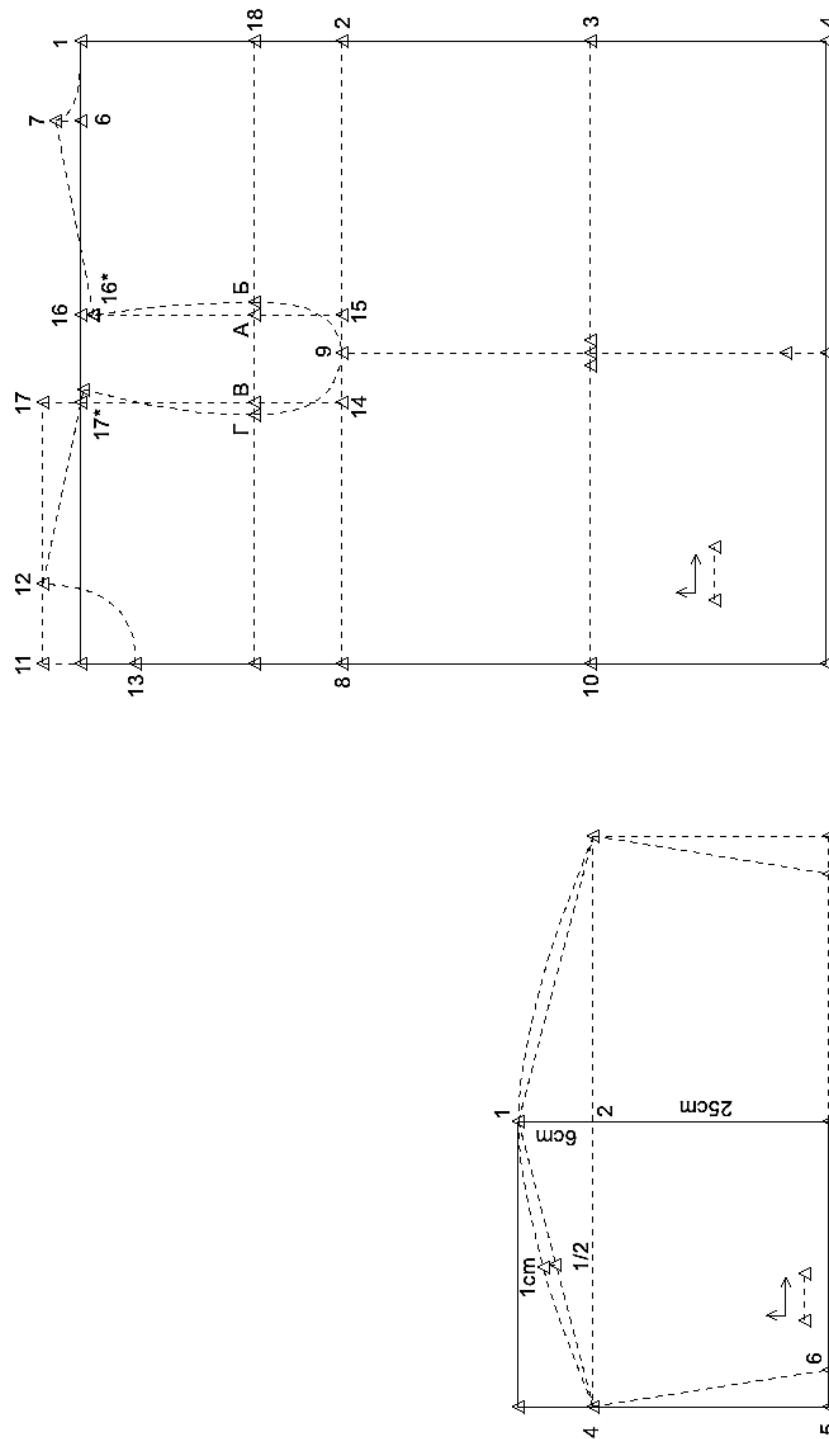
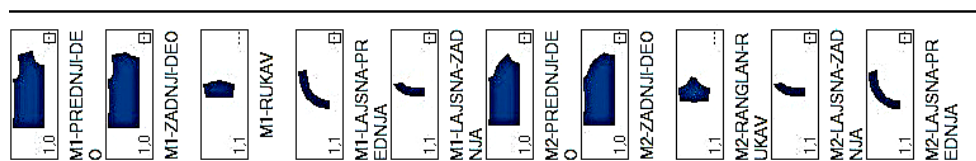
Tabela 6. Opis osnovne konstrukcije ženske majice

OPIS KONSTRUKCIJE ŽENSKE MAJICE		
Tačke na konstrukciji	Pomoćne mere	Mere
1-2	DRI	21 cm
1-3	DL	41 cm
1-4	DM	60 cm
1-6	ŠVI	6,4 cm
6-7	/	2 cm
2-8	1/2 OG +6 cm	50 cm
8-9	1/2 (od 8 do 2)	25 cm
10-11	PD	44 cm
11-12	ŠVI	6,4 cm
11-13	ŠVI + 1	7,4 cm
9-14	ŠRI prednjeg dela	4 cm
9-15	ŠRI zadnjeg dela	3 cm
16-16	Spustiti vrh ramena zadnjeg dela	1 cm
17-17	Spustiti vrh ramena prednjeg dela	2 ÷ 3 cm
2-18	1/3 (od 1 do 2)	7 cm
A-B	/	1 cm
V-G	/	1 cm
OPIS KONSTRUKCIJE RUKAVA		
1-2	VRO	6 cm
1-3	DR	25 cm
1-4	1/2 ORI	sa crteža
5-6	Sužavanje rukava	4 cm

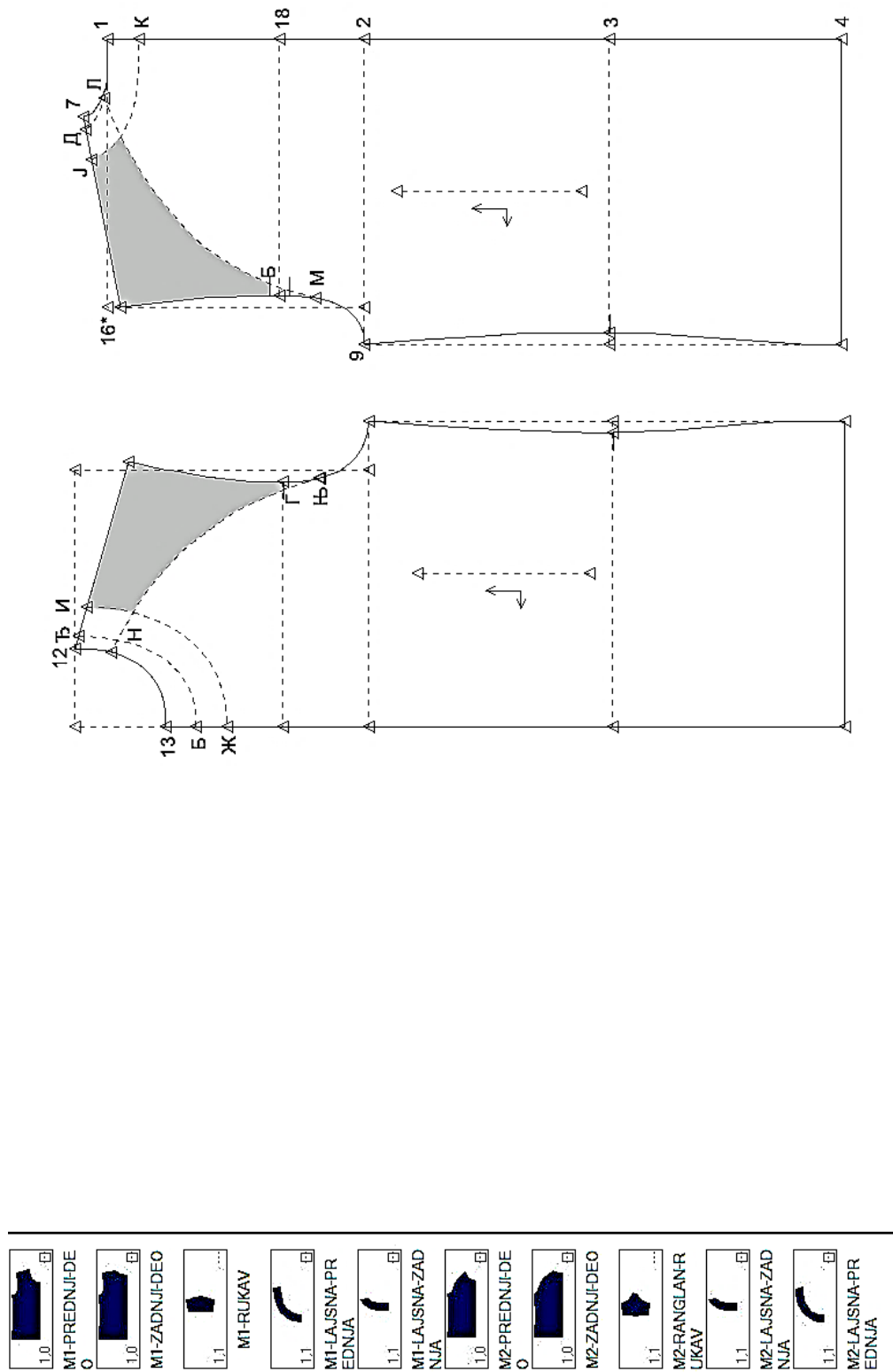
Tabela 7. Opis modelovanja majice sa ranglan rukavima (prednji, zadnji deo i rukav)

Kao baza korišćen je osnovni kroj ženske majice uz odgovarajuću komociju, označiti karakteristične tačke a zatim uraditi sledeće:		
Д-Ј	Širina trake na zadnjem delu	2 cm
1-К	Širina trake na zadnjem delu	2 cm
Ђ-И	Širina trake na prednjem delu	2 cm
Е-Ж	Širina trake na prednjem delu	2 cm
Ђ-Н	Ranglan sečenje u vratnom izrezu prednjeg dela	3 cm
Д-Л	Ranglan sečenje u vratnom izrezu prednjeg dela	3 cm
U orukavlju, 3 cm ispod tačaka Г i Б, označiti tačke modelovanja rukava Н i М		
Tačku 1 na rukavu pomeriti 1 do 1,5 cm u levu stranu od tačke 1*		
Osenačati deo prednjeg i zadnjeg dela, prisloniti na rukav u odgovarajućem položaju. Ostalo se može videti sa crteža.		

Osnovna konstrukcija ženske majice (prednji, zadnji deo majice i rukav) su predstavljeni na slici 12, dok je modelovanje prednjeg i zadnjeg dela prikazano na slici 13.

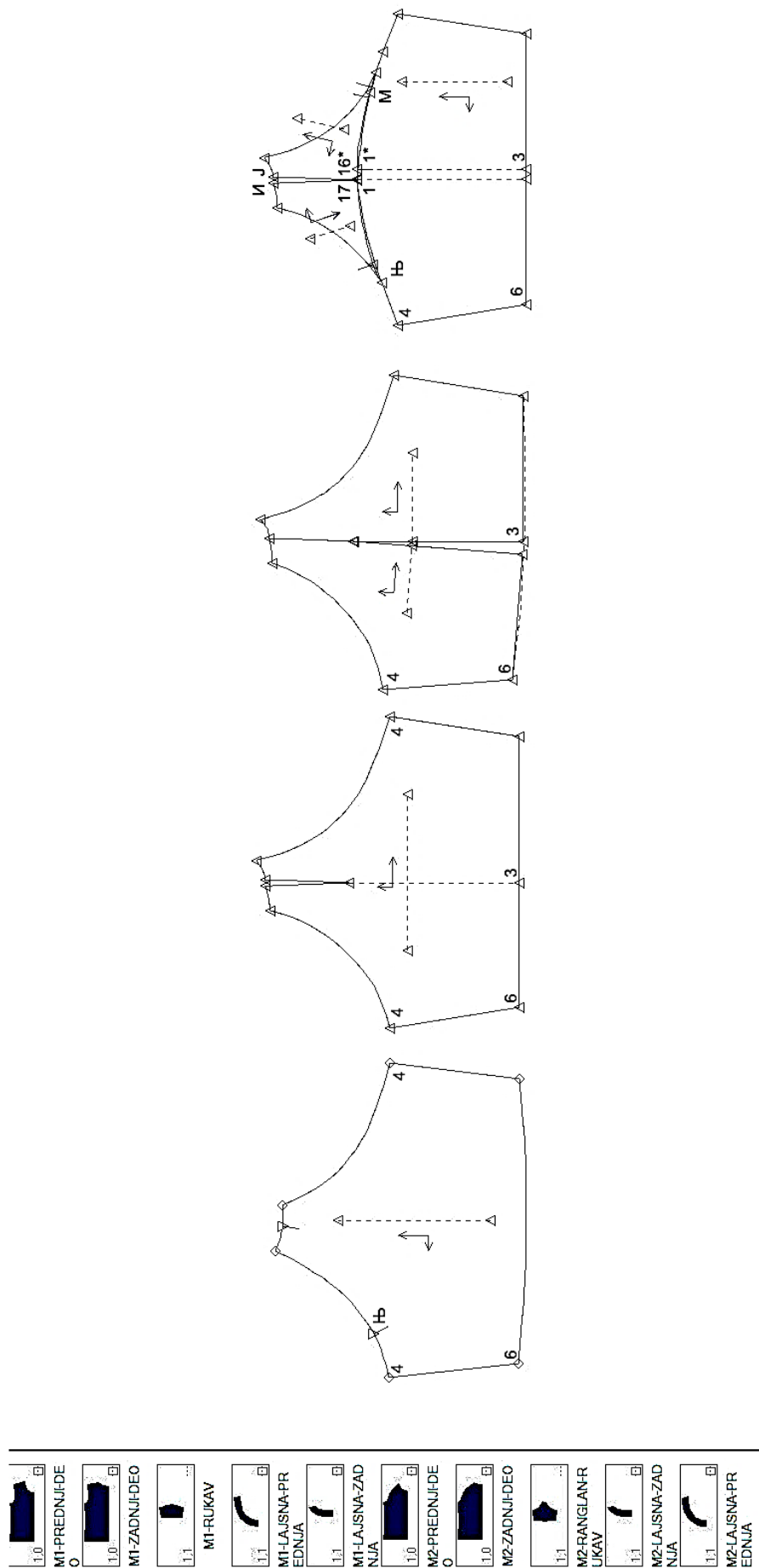


Slika 12. Osnovna konstrukcija ženske majice (prednji, zadnji deo majice i rukav)



Slika 13. Modelovanje prednjeg i zadnjeg dela ženske majice

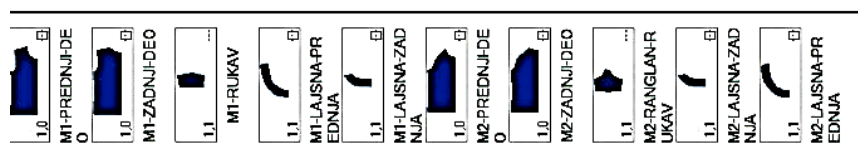
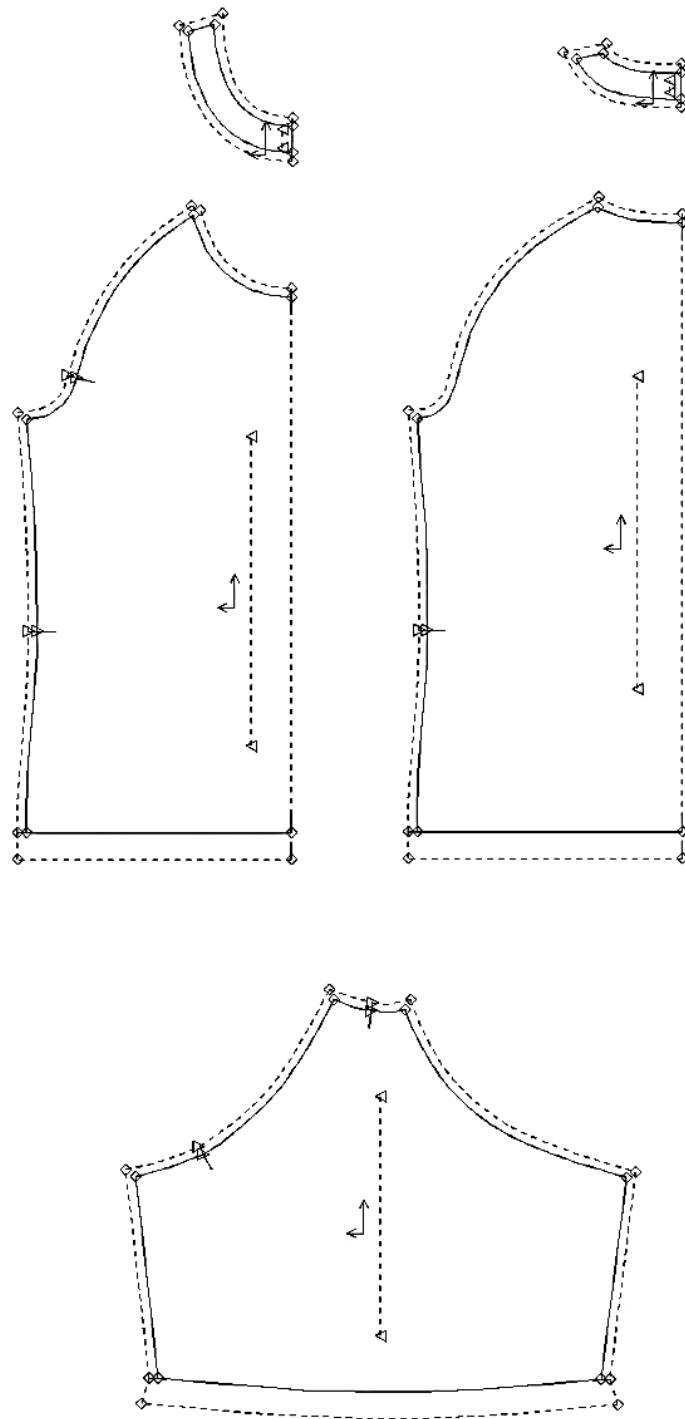
Prikaz modelovanja ranglan rukava ženske majice dat je slikom 14. Izdvajanje krojnih delova modelovane ženske majice prikazano je na slici 15 (prednji deo, zadnji deo, lajsna prednjeg dela, lajsna zadnjeg dela majice i rukav), dok je kompletiranje modelovanih krojnih delova ženske majice dato slikom 16.



Slika 14. Modelovanje ranglan rukava ženske majice

Piece Name	Piece Image	Piece Category	Piece Description	Paste	Fabric				Flaps			Half Piece	Dyn Split	Add Piece	X Shrink Stretch (%)	Y Shrink Stretch (%)
					Fabric 1	Fabric 2	Fabric 3	Fabric 4	-	X	Y					
1 M2-PREDNJI-DEO		PD		┌	OSNOVA					1	0	0	0	None	0	0.00%
2 M2-ZADNJI-DEO		ZD		┌	OSNOVA					1	0	0	0	None	0	0.00%
3 M2-RANGLAN-RUKAV		RUK		┌	OSNOVA					1	1	0	0	None	0	0.00%
4 M2-LAJSMA-ZADNJA		LJJP		┌	OSNOVA					1	1	0	0	None	0	0.00%
5 M2-LAJSMA-PREDNJA		LJIZ		┌	OSNOVA					1	1	0	0	None	0	0.00%
6				┌										None		
7				┌										None		
8				┌										None		

Slika 15. Izdvajanje modelovanih delova ženske majice



Slika 16. Kompletiranje modelovanih krojnih delova ženske majice (prednji deo, zadnji deo, rukav i lajsna prednjeg i zadnjeg dela)

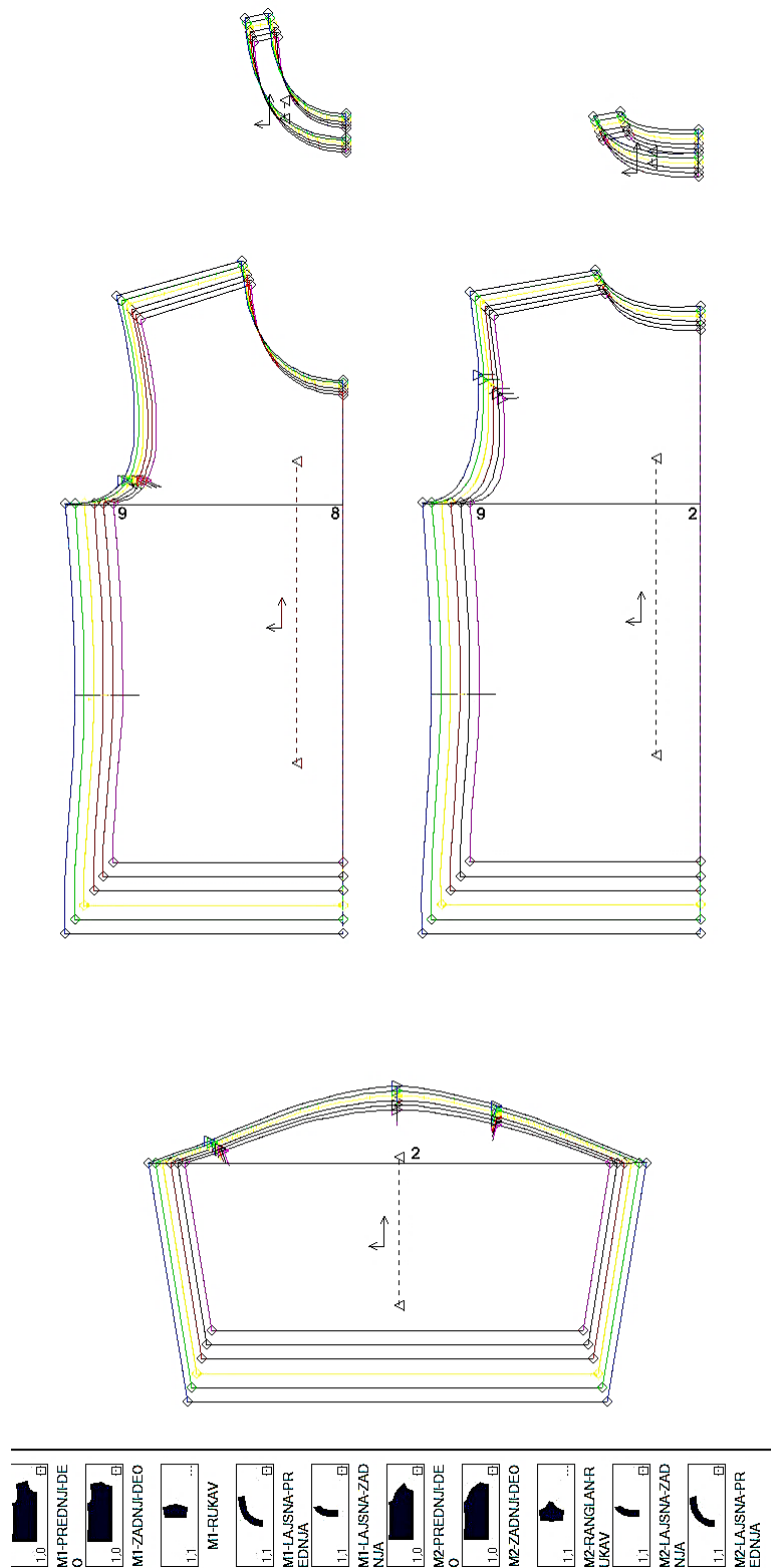
Na osnovu bazne veličine (veličina 38) izvršeno je gradiranje–umanjenje odnosno uvećanje za veličinu 36 (umanjenje) i veličine 40 i 42 (uvećanje). Gradiranje je rađeno metodom bazne veličine i razlike u merama. Ova metoda sastoji se od izrade krojnih delova bazne veličine pomoću računara (a može i ručno), a ostale veličine dobijaju se merenjem odgovarajućih iznosa (razlike mera), koji zavise od odstupanja u merama između određenih veličina, na karakterističnim mestima (glavne tačke). Spomenuti iznosi najčešće se mere horizontalno i vertikalno (kod računara u smeru x i y ose). Ova metoda se danas najviše koristi kako pri ručnoj izradi šablona tako i pri izradi šablona pomoću računara. Mogući nedostatak ove metode su neprecizno izrađeni krojni delovi bazne veličine, jer se njene greške gradiranjem prenose na sve ostale. U tabeli 8, predstavljene su mere veličina za gradiranje ženske majice.

Polazna tačka za gradiranje prednjeg dela majice je tačka 8 (prednja sredina visine grudi), na nivou linije grudi i tačka 2 za zadnji deo majice (zadnja sredina u visini grudi). Kod rukava polazna tačka za gradiranje je tačka 2 odnosno visina rukavne okrugline. I u odnosu na polazne tačke za gradiranje vrši se nanošenje razlike mera za svaku veličinu.

Tabela 8. Mere veličina za gradiranje ženske majice

Veličine	36	38	40	42
Mere				
VT - visina tela	168 cm	168 cm	168 cm	172 cm
OG - obim grudi	84 cm	88 cm	92 cm	96 cm
OS - obim struka	68 cm	72 cm	76 cm	80 cm
OB - obim bokova	92 cm	96 cm	100 cm	104 cm
DM - dužina modela	58 cm	60 cm	62 cm	64 cm
PD - prednja dužina	42 cm	44 cm	46 cm	48 cm
DR - dužina rukava	24 cm	26 cm	28 cm	30 cm

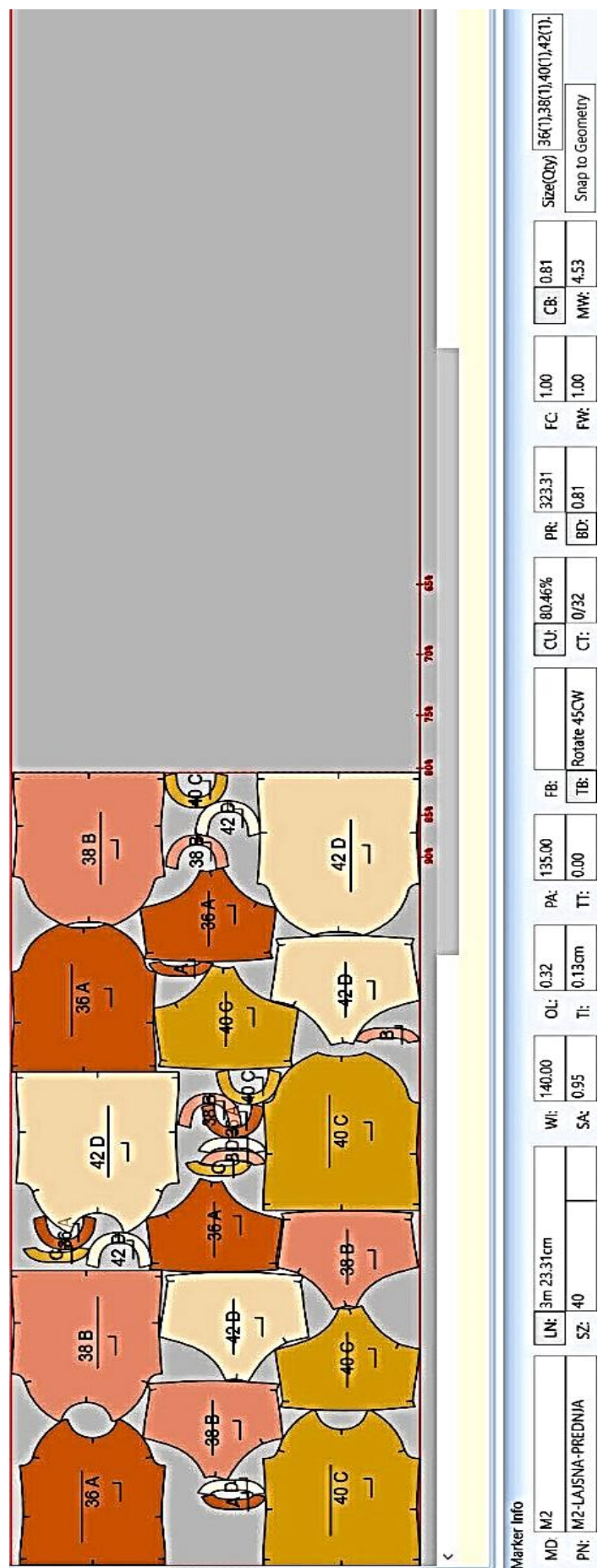
Na slici 17 prikazano je gradiranje osnovnih krojeva ženske majice.



Slika 17. Umnožavanje (gradiranje) delova ženske majice

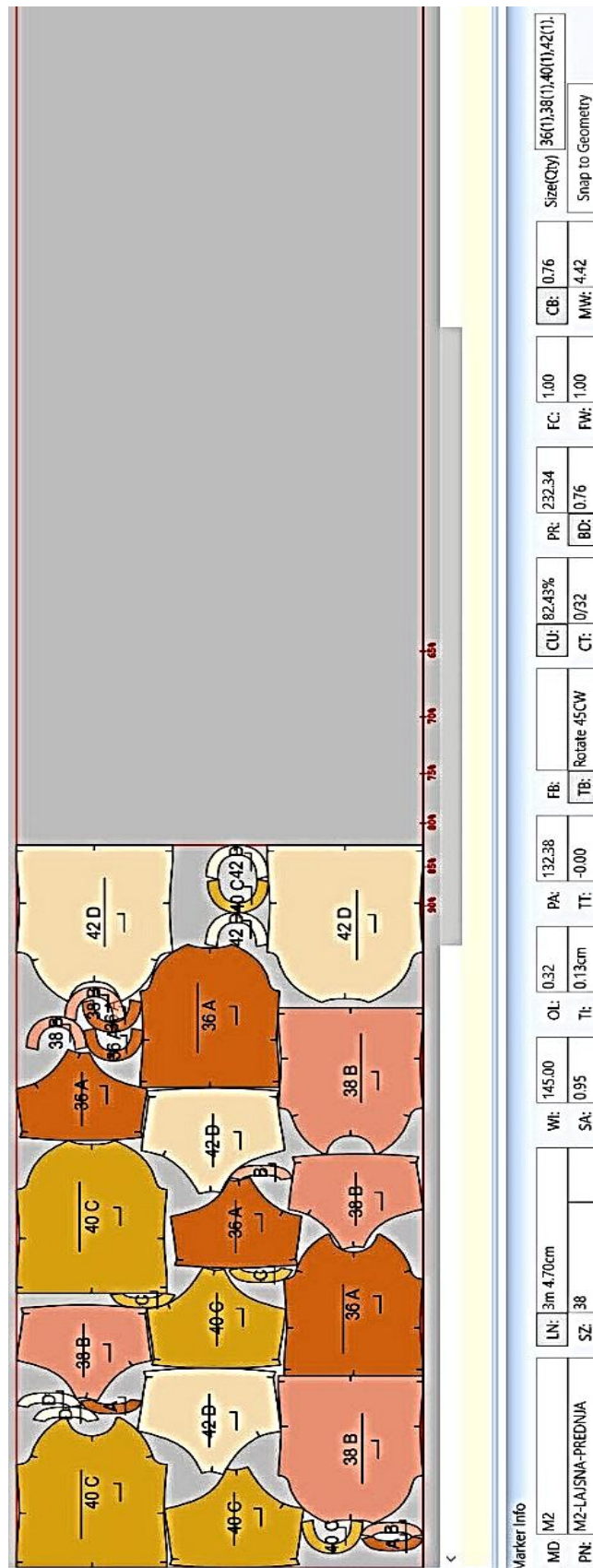
Izabrane su tri različite širine pletenine, 140 cm, 145 cm i 152 cm. Na izabranim materijalima svih širina uklopljene su po četiri veličine, 36, 38, 40 i 42.

Krojna slika za širinu pletenine 140 cm prikazana je na slici 18. Njena dužina je 323,31 cm, poseduje iskorišćenje 80,46% i gubitak materijala 19,54%.



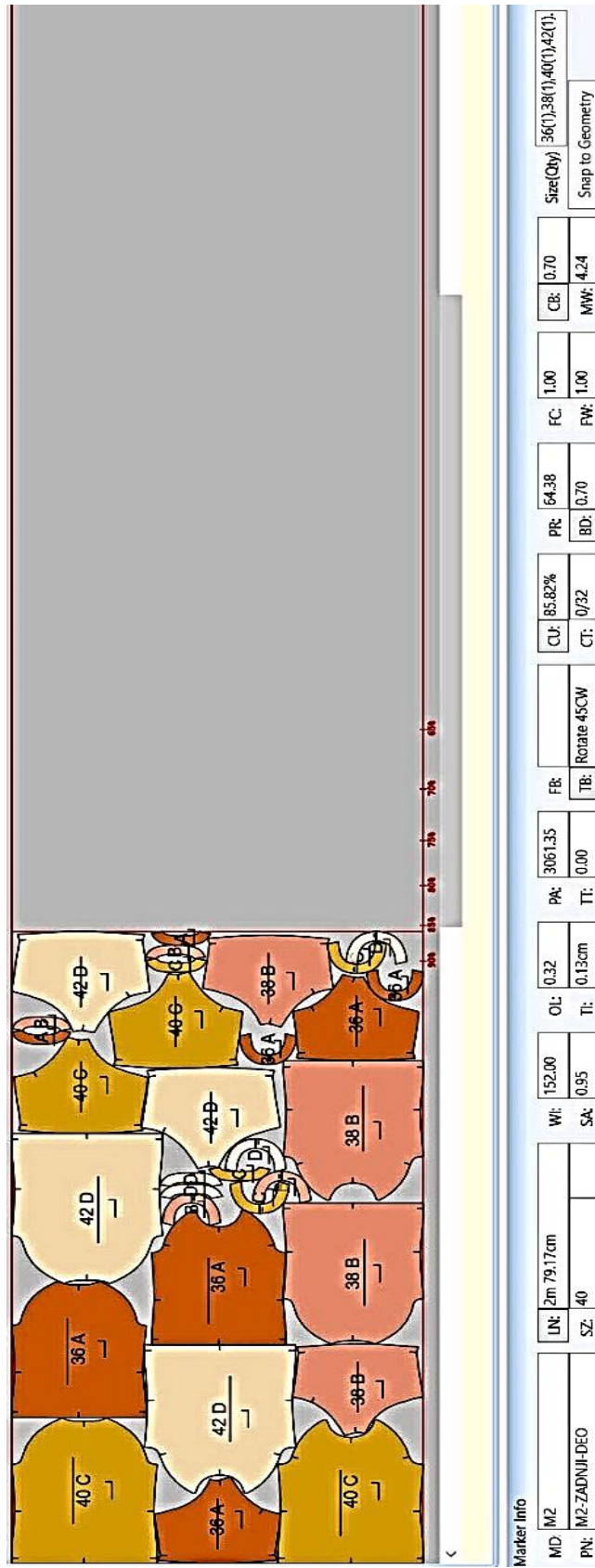
Slika 18. Krojna slika br. 1 sa širinom 140 cm

Krojna slika za širinu pletenine 145 cm prikazana je na slici 19. Njena dužina je 304,70 cm, iskorišćenje 82,43% i gubitak materijala 17,57%.



Slika 19. Krojna slika br. 2 sa širinom 145 cm

Krojna slika za širinu pletenine 152 cm prikazana je na slici 20. Njena dužina je 279,17 cm, iskorišćenje od 85,82% i gubitak materijala 14,18%.



Slika 20. Krojna slika br. 3 sa širinom 152 cm

Izveštaj iskorišćenja krojnih slika sa *Gerber CAD* sistema prikazan je tabelarno na slici 21.

Name	Fabric Width [cm]	Fabric Types	Order Name	Models	Length [cm]	Area [sq cm]	Utilization [%]	Waste [%]	Num. of Total Pieces
M2-36-38-40-42-OSNOVA-140	140.00	OSNOVA	M2-36-38-40-42-OSNOVA-140	M2	323.31	45263.84	80.46	19.54	32
M2-36-38-40-42-OSNOVA-145	145.00	OSNOVA	M2-36-38-40-42-OSNOVA-145	M2	304.70	44181.86	82.43	17.57	32
M2-36-38-40-42-OSNOVA-152	152.00	OSNOVA	M2-36-38-40-42-OSNOVA-152	M2	279.17	42433.87	85.82	14.18	32

Slika 21. Izveštaj o iskorišćenju krojnih slika

Sve krojne slike pokazuju normalno iskorišćenje koje se dobija pri uklapanju krojnih delova ovakvih odevnih predmeta. U aplikaciji su koncipirane četiri veličine na krojnoj slici. Na osnovu rezultata za uklapanje krojnih slika, može se istaći, da krojna slika br. 3, za širinu 152 cm, poseduje najveće iskorišćenje materijala (85,82%), zbog pogodnije kombinacije krojnih delova u odnosu na druge.

Uzorci pletenine najmanje širine, 140 cm i najveće, 152 cm, imaju razliku u širini od 12 cm, pri čemu je razlika procentualnog iskorišćenja krojnih slika prilična, 5,36%. Uzorci pletenine širine 140 cm i 145 cm imaju razliku u širini od 5 cm, dok je razlika procentualnog iskorišćenja krojnih slika samo 1,47%. Uzorci pletenine širine 145 cm i 152 cm sa razlikom u širini od 7 cm, imaju razliku procentualnog iskorišćenja krojnih slika od 3,39%.

Forma odevnog predmeta, odnosno oblik i veličina njegovih krojnih elemenata kao i širina materijala u velikoj meru utiču na iskorišćenje krojne slike. Potvrđen je uticaj širine osnovnog tekstilnog materijala na iskorišćenje krojnih slika, na uzorku sa tri krojne slike, kod izrade konkretne ženske majice.

Na osnovu ovoga može se zaključiti da su ključni indikatori efikasnosti primene CAD sistema u konstrukcijskoj pripremi sledeći: povećana tačnost razvijanja odevnih predmeta po veličinama, ekonomično uklapanje krojnih delova u krojnu sliku, racionalizacija utroška materijala i repromaterijala, nivo kvaliteta i preciznost u radu, standardizacija krojnih delova odevnih predmeta i trajno čuvanje, definisanje broja slojeva u krojnoj naslazi za radni nalog.

Sa druge strane, praktičan rad u profesionalnoj radionici kod pripreme za krojenje, iskrojavanje i šivenje pokazali su da se veći stepen iskorišćenja materijala može postići istovremenim delovanjem softvera i manuelnog rada.

U konkretnom slučaju rada korišćeno je do 100 slojeva (listova) u krojnoj naslazi za izradu ženske majice. Neophodno je oko 200 g materijala utrošiti za jednu majicu, tako da se od 1 kg materijala mogu proizvesti 5 majica. Namotaji materijala-pletenina imaju težinu 20-26 kg. Slojevi se polažu jedan na drugi.

Sasvim je uobičajeno da se u firmama, sa većimi raznovrsnim kapacitetom proizvodnje, koriste krojne slike rađene u nekom softveru zbog uštede u vremenu izrade.

U konkretnom istraživanju i praktičnom radu u radionici, primećeno je da se, kada krojna slika dobijena na računaru ima podršku ručnog rada, postižu bolji rezultati u uštedi materijala posebno kada treba izbeći mesto na sloju koje je zaprljano, oštećeno i sl.

Drugim rečima, slojevi se ređaju tako oni sa greškom budu uvek pri vrhu koliko je moguće i da se greške na tim slojevima grupišu u jednu poziciju, tj. u jednom delu naslage.

Pri iskrojavanju može doći do deformacije krojnih delova, obično kod prvog sloja iz dva razloga: ljudski faktor (zavisi od stručnosti radnika kod uklapanja krojne slike i iskrojavanja) i stanje vertikalnog udarnog noža.

Pri tome, obično je dozvoljeni stepen deformacije 5 mm. Ne treba spominjati da se svaka veća deformacija kao i greške na materijalu vide pri šivenju, odakle se, ukoliko je loše iskrojen neki deo odevnog predmeta može desiti da se on opet vrati krojačnici na ponovno iskrojavanje na istu dimenziju ili iskoristi za krojenje nekog manjeg dela odevnog predmeta–detalja. Ustanovljeno je i da pri polaganju materijala treba sačekati na relaksaciju materijala, tj. čitave konstrukcije pletenine, minimalno 1-2 h a poželjno 24 h.

9. Karakterizacija sorbenata od otpadnog tekstila

Karakterizacija sorbenata učinjena je sa ciljem predstavljanja fizičkih svojstava, unutrašnje i spoljašnje morfologije kao i spoznaje strukturnih karakteristika, odnosno same hemijske strukture, kao veoma bitnih faktora za efikasno izvođenje procesa adsorpcije organskih materija. Određivanje prinosa, gustine, sadržaja pepela, vlage, poroznosti i slično su tehnike kojima se dobija slika o strukturi ispitivanih uzoraka, ali i njihovom ponašanju i mogućnosti primene u odgovarajućim uslovima.

U tabeli 9, prikazane su brojne vrednosti fizičkih parametara uobičajenih za praškasti materijal, kakvi su sorbenti korišćeni u istraživanju.

Prinos sorbenata od otpadnog pamučnog tekstila iznosi ispod 50%, nešto je veći kod sorbenta II (43%) u poređenju sa sorbentom I (38%).

Sadržaj vlage ide opet u korist sorbenta II, tj. ovaj uzorak, pri istim uslovima, ima za više od 50% veću količinu vode na i u sebi. Na osnovu rezultata, veći sadržaj vlage u slučaju sorbenta II eventualno bi ukazivao i na slabiju aktivnost u adsorpcionim procesima. Naime, vlaga koja je u većoj meri adsorbovana u strukturi sorbenta dobijenog od otpadnog tekstila blokira pore materijala čineći ih nedostupnim za jone boje iz rastvora. Posledica ovog efekta je smanjenje kapaciteta adsorpcije prema jonima boje koji se iz rastvora adsorbuju u poroznu strukturu sorbenta.

Sadržaj pepela u sorbentu može ukazivati na put konverzije prekursora–otpadnog celuloznog tekstila. Obično praškasti sorbenti, koji imaju visoke vrednosti sadržaja pepela, pokazuju i slabiju adsorpcionu moć prema različitim adsorbatima. Udeo pepela u strukturi oba sorbenata je vrlo sličan, oko 8%. Pepeo se uglavnom sastoji iz silicijum-dioksida, aluminijum-oksida ili soli gvožđa, alkalnih i zemnoalkalnih metala. Ovaj sastojak u sorbentu povećava njegovu hidrofilnost što mu daje priličnu prednost kada se u praškastoj formi koristi u obradi vode.

Sa druge strane, povećanjem sadržaja pepela povećava se sadržaj mineralnih materija, a samim tim se adsorpciona svojstva redukuju. Pepee u sorbentu smanjuje mehaničku čvrstoću materijala, kao i udeo organskih materija što je neophodno za adsorpciju jona boje iz vodenih rastvora [93]. Količina pepela je umerena, u konkretnom slučaju, tako da neće biti prepreka dobrim adsorpcionim karakteristikama sorbenta u obradi obojenih voda.

Određivanje gustine čestica sorbenta, uključujući i zapreminu pora unutar čestica, izvršeno je primenom piknometra. Generalno, sorbenti imaju gustinu manju od $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, sorbent II ima nešto veću gustinu u odnosu na sorbent I. Vrednosti gustina za oba sorbenta su u opsegu koji je tipičan za materijale od celuloznih sirovina. Gustina je važno svojstvo praškastih materijala i govori o poroznosti i načinu kako su čestice upakovane u prostoru. Poznato je da porozni materijali sa manjom gustinom sadrže više zarobljenog vazduha u strukturi.

Nasipna gustina u slobodnom i zbijenom stanju oba sorbenta kreće se između 110 i $350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Sorbent II ima za skoro $3\times$ veću nasipnu gustinu u zbijenom stanju i preko $2,5\times$ veću nasipnu gustinu u slobodnom stanju. Vrednosti nasipne gustine oba sorbenata pripremljenih u istraživanju su u granicama karakterističnim za slične praškaste materijale.

Nasipna gustina u slobodnom stanju je gustina praška koja podrazumeva i međučestičnu zapreminu, tj. interpartikularne pore. To je gustina koja se izračunava preko zapremine koju određena masa praška zauzima bez spoljašnje agitacije i delovanja pritiska. Zavisi od čestične gustine praška, orijentacije i pakovanja čestica.

Nasipna gustina u zbijenom stanju predstavlja vrlo jednostavnu metodu kojom se može procenjivati kompresibilnost praškastog materijala, tj. tendencija za redukciju poroznosti pod dejstvom mehaničkog pritiska. Dobija se posle mehaničke agitacije na praškasti materijal a koristi se za procenjivanje kompresibilnosti praška.

Poroznost je mera ili zapreminski udeo intra i interpartikularnih šupljina u čvrstim praškastim materijalima, u konkretnom slučaju je vrlo visoka, kreće se u opsegu od 81 do 91%.

Tabela 9. Relevantni fizički parametri korišćenih sorbenata

Parametar	Sorbent I	Sorbent II
Prinos, %	38,00	43,00
Sadržaj vlage, %	7,64	19,74
Sadržaj pepela, %	8	8,5
Gustina, g·cm ⁻³	1,23	1,47
Nasipna gustina u slobodnom stanju, kg·m ⁻³	110	270
Nasipna gustina u zbijenom stanju, kg·m ⁻³	130	350
Poroznost, %	91,06	81,63

9.1 Teksturalna svojstva

Za karakterizaciju poroznih materijala neophodno je poznavati njihove teksturalne karakteristike. Teksturu čine specifična struktura i raspored međusobno povezanih čestica sa otvorenim međuprostorima [97].

Od važnijih teksturalnih karakteristika izdvajaju su:

- specifična površina,
- ukupna zapremina pora i poroznost,
- srednji prečnik pora,
- oblik pora.

Određivanje porozne strukture je izvršeno niskotemperaturnim adsorpcionim metodama, a niska temperatura od -196 °C postiže se primenom tečnog azota. Formiraju se adsorpcione izoterme, koje predstavljaju zavisnost količine adsorbovanog gasa (azota) u odnosu na relativan pritisak gasa -adsorbata (p/p_0), na temperaturi kondenzacije gasa adsorbata.

Teksturalna svojstva sorbenta data su u tabeli 10. Rezultati pokazuju različite parametre koji svojim brojnim vrednostima karakterišu specifičnu površinu, zapreminu pora, prečnik pora i sl.

Rezultati se pojašnjavaju samom metodom merenja. Naime, adsorpcija gasa na poroznom materijalu, koji ima pore različitih dimenzija, odvija se u dva stepena. U prvom stepenu adsorpcija gasa se dešava u monosloju a punjenje pora se nastavlja preko višeslojne adsorpcije molekula adsorbata.

Način punjenja pora zavisi od veličine pora, veličine molekula adsorbata, interakcije gas-čvrsto, radne temperature... Kada se formiraju primarni i sekundarni sloj, punjenje pora dostiže kritičnu veličinu poluprečnika pri čemu dolazi do kapilarne kondenzacije, koja se odvija u mezoporama čiji je prečnik veći od 2 nm. U mikroporama, čiji je prečnik pora manji od 2 nm, postoji samo primarni i sekundarni sloj adsorbovanog gasa i nema kapilarne kondenzacije.

Generalno, pore se dele na mikropore, prečnika ispod 2 nm, mezopore prečnika 2-50 nm i makropore prečnika većeg od 50 nm.

Najbitnija je raspodela veličina pora i D_{max} , prečnik pora koje zauzimaju najveći deo zapremine, jer se na osnovu toga stiče utisak o kakvom se materijalu radi. Uopšteno, iako neki sorbent ima visoku vrednost specifične površine, nije nužno da će dobro adsorbovati svaku boju, na primer, to zavisi od vrste boje, veličine samog molekula boje, da li je anjonska ili katjonska i sl.

Tabela 10. Teksturalne karakteristike sorbenata, dobijene analizom adsorpcije i desorpcije N_2

Sorbent	S_p ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_{sr} (nm)	D_{max} (nm)
I	113,1	0,1321	0,1061	0,0416	5,38	4,05*
II	48,66	0,0999	0,0866	0,0189	10,0	7,9**

S_p - specifična površina.

V_{total} - ukupna zapremina pora.

V_{meso} - zapremina mezopora, pore između 1,7 – 300 nm.

V_{micro} - zapremina mikropora.

D_{sr} - srednji prečnik svih pora.

D_{max} - prečnik pora koje zauzimaju najveći deo zapremine.

*Najveći deo zapremine zauzimaju pore prečnika 4,05 nm, ali jedan deo zapremine zauzimaju i mikropore što se jasno vidi iz grafika raspodele ali i iz vrednosti zapremine mikropora, sl. 22 i 23.

**Najveći deo zapremine zauzimaju pore prečnika 7,9 nm, ali jedan deo zapremine zauzimaju i pore prečnika 4,05 nm kao i mikropore što se jasno vidi iz grafika raspodele ali i iz vrednosti zapremine mikropora, sl. 22 i 23.

Što se tiče sorbenata I i II, njihove izoterme odgovaraju tipu IV, karakterističnom za mikro-mezoporozne materijale, s tim što su mezopore finije, tj. malog prečnika (4,05 nm kod sorbenta I, 4,05 nm i 7,9 nm kod sorbenta II). Interesantno je da je kod oba sorbenata registrovano prisustvo ovih pora istog prečnika (4,05 nm), što govori o njihovoj uzajamnoj povezanosti, tj. identičnoj polaznoj sirovini za proizvodnju sorbenta.

Tip IV je karakterističan za mezoporozne adsorbente, sreće se kod gelova i nekih poroznih ugljeničnih materijala [98].

Na slikama 22 i 23 predstavljeni su dijagrami na kojima se mogu videti adsorpciono-desorpcione izoterme, ukupnoj zapremini pora i raspodeli veličine pora po zapremini sorbenata I i II.

Kod izoterme za sorbent I i II, postoji histerezis zbog kapilarne kondenzacije u mezoporama, međutim ovaj histerezis treba da se zatvori najkasnije na $0,4 p/p_0$, što se ovde nije desilo. Ovaj histerezis pripada tipu H4 i ukazuje upravo na prisustvo finih uskih mezopora (*slit pores*) i mikropora. Ukoliko ne dođe do zatvaranja histerezisa pretpostavlja se da je došlo da zadržavanja kondenzata u porama, pa čak i eventualno do spajanja manjih pora u veće. Ova pojava otežava precizan proračun veličina pora.

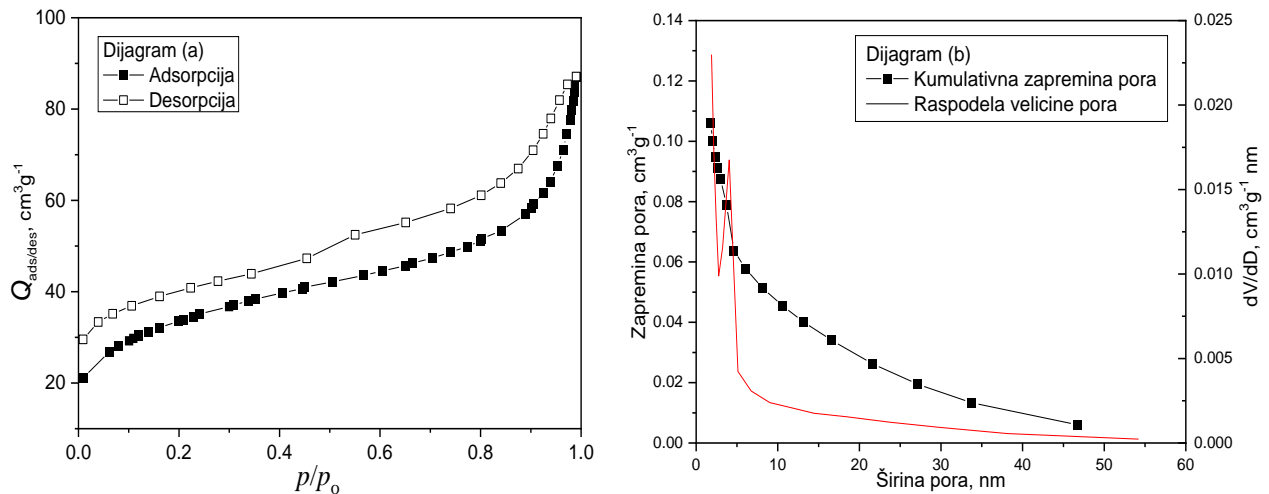
Konačno, za ova dva sorbenta se može reći da su u pitanju materijali koji poseduju mikropore i male mezopore usled čega imaju razvijenu specifičnu površinu, sorbent I nešto veću a sorbent II nešto manju. Za mezopore je karakteristična kapilarna kondenzacija i pojava meniskusa tečnog adsorbata. Prisustvo mezopora je značajan jer služe kao transportni put adsorbata prema mikroporama. Kod većine mezoporoznih materijala desorpciona kriva izoterme, ne poklapa se sa adsorpcionom krivom. Pojavljuje se histerezisna petlja jer je za kondenzaciju gasa u porama tokom adsorpcije potreban veći pritisak nego za isparavanje kondenzovanog gasa tokom desorpcije.

Prisutne razlike u teksturalnim svojstvima oba sorbenta objašnjavaju se činjenicom da se radi o dva različita postupka dobijanja ovih praškastih materijala od iste početne osnove - otpadnog pamučnog tekstila. Kod sorbenta I primenjena je jaka alkalija (KOH) dok je kod sorbenta II upotrebljena $CaCl_2$.

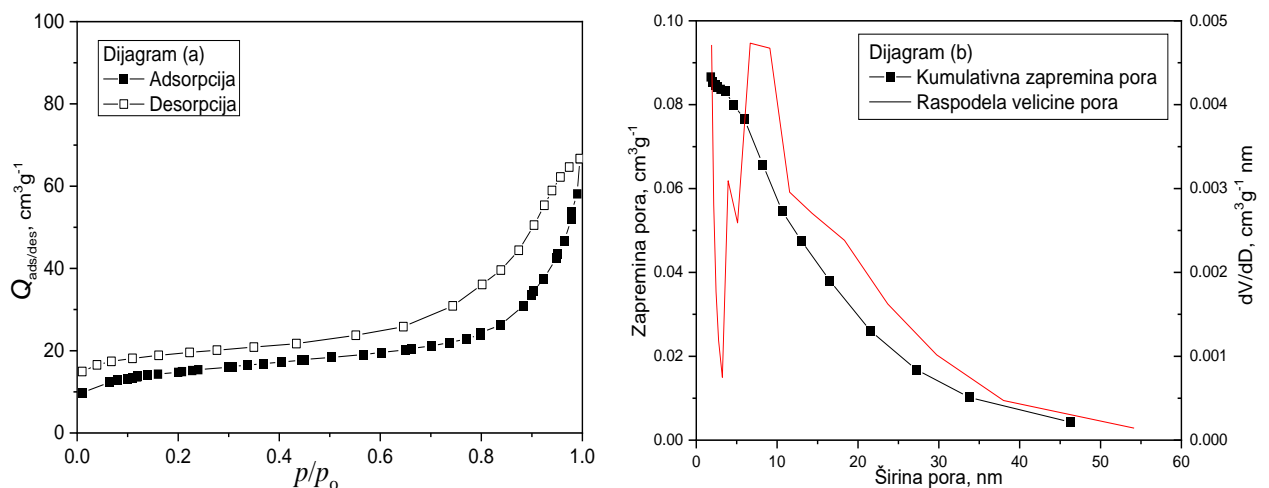
Kalijum hidroksid je izvor OH^- jona koji, kao visoko nukleofilni agensi, imaju sposobnost da atakuju polarne veze u neorganskim i organskim materijalima. Sa ekološke strane, kalijum hidroksid se koristi u hrani kao sredstvo za regulisanje pH vrednosti, kao stabilizator i kao sredstvo za zgrušavanje. Generalno se smatra bezbednim, a u sistemu E brojeva poznat je kao E525.

Kalcijum hlorid u vodenom rastvoru daje jone kalcijuma, što je vrlo značajno, s obzirom da su mnoga jedinjenja kalcijuma nerastvorljiva u vodi. Koristi se u medicini kao sredstvo za nedostatak kalcijuma, aditiv u prehrambenoj proizvodnji E509, za dehidraciju gasova, za dobijanje različitih jedinjenja kalcijuma, za uklanjanje tragova vode iz organskih supstanci, itd.

Prikazana kriva kumulativne zapremine i kriva raspodele veličine pora, dobijena je diferenciranjem zapremine po prečniku pora. Iz krive raspodele se praktično čita koje to pore zauzimaju najveću zapreminu, ima li više pikova ili ne, itd.



Slika 22. Adsorpciono-desorpciona izoterma (a) i ukupna zapremina pora i raspodela velicine pora po zapremini sorbenta I (b)



Slika 23. Adsorpciono-desorpciona izoterma (a) i ukupna zapremina pora i raspodela velicine pora po zapremini sorbenta II (b)

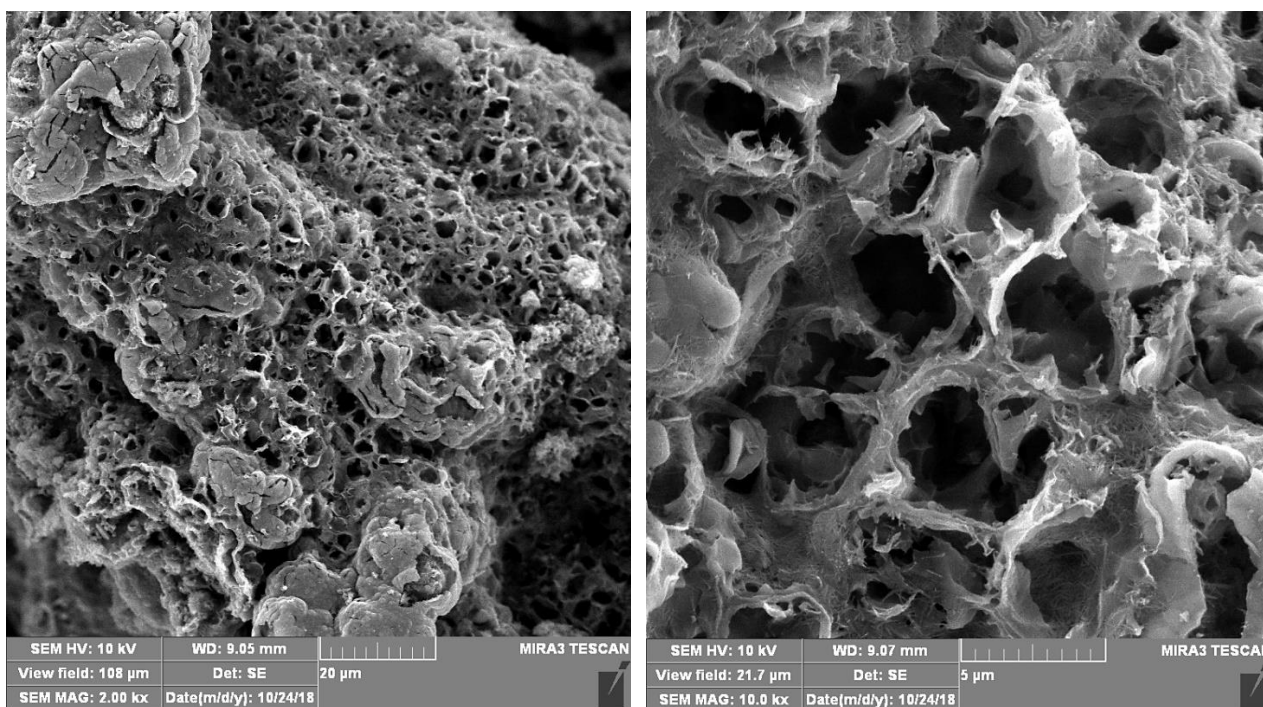
9.2 SEM analiza

Veličina i poroznost čestica sorbenta mogu uticati na količinu adsorbovane boje, kao i na brzinu sorpcije. Spoljašnja površina čestice sorbenta raste sa smanjenjem veličine čestice, što utiče na efektivni koeficijent difuzije adsorbata kroz čestice sorbenta.

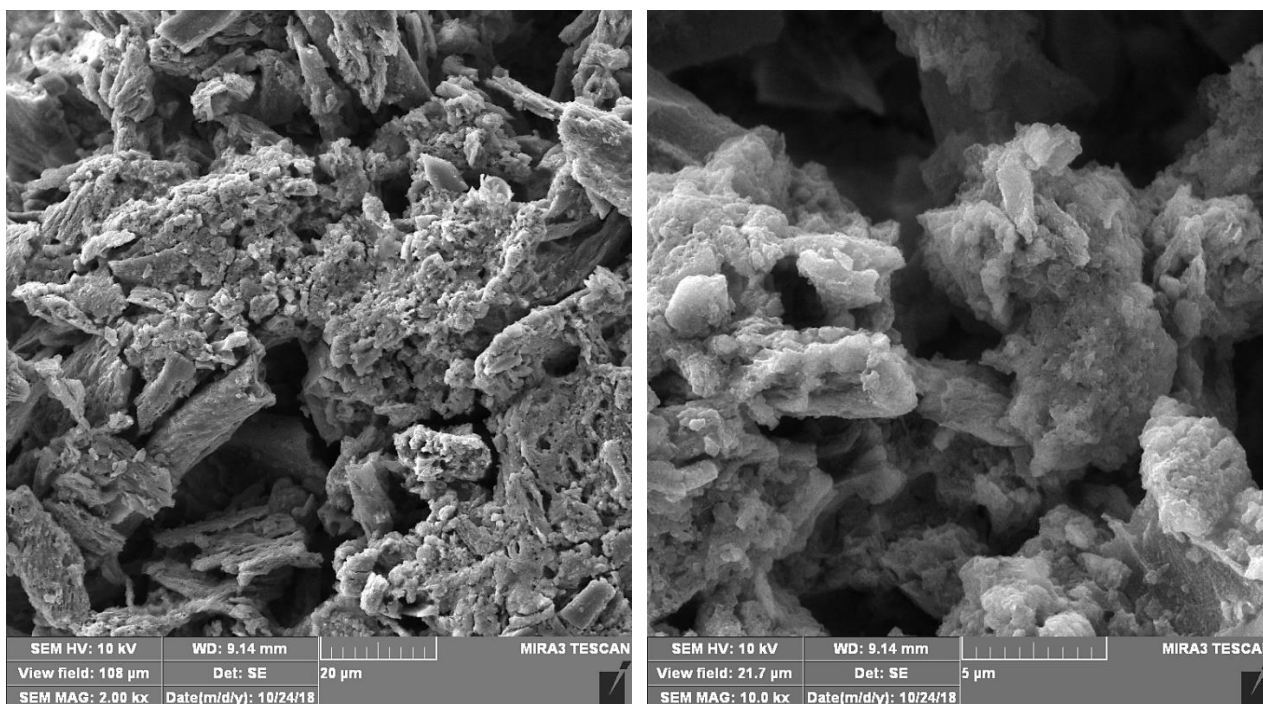
Morfologija površine pripremljenih sorbenata I i II, pri uvećanju od 2.000 i 10.000 \times , prikazana je preko mikrografa, na slikama 24 i 25. Korišćeni sorbenti su relativno fino praškasti materijal sa heterogenim poroznim česticama, različitog oblika i forme, uglavnom ispod 150 μm veličine. U dubini većih čestica izražene su pukotine, šupljine i kanali koji predstavljaju osnovu poroznosti materijala (posebno kod sorbenta I).

Inače, velika poroznost omogućena je upravo prisustvom čestica jako nepravilnih oblika, visokim stepenom amorfizacije i velikim brojem praznina u strukturi [99]. Čini se da molekuli boje brzo prodiru u unutrašnjost čestica, kroz pore i kanale, adsorbujući se na unutrašnjim aktivnim centrima. Porozna struktura čestica sorbenta olakšava difuziju boje u unutrašnjost, što je primećeno i u drugim istraživanjima [10, 30, 78].

Prema mikrografima, sorbenti I i II imaju potpuno različitu površinsku morfologiju. S obzirom da potiču od iste sirovine—prekursora, različitosti se povezuju sa načinom izrade, koja je dobrim delom identična osim obrade aktivacionim agensima, kod sorbenta I to je KOH dok je kod sorbenta II aktivacija išla primenom CaCl_2 . Na visokoj temperaturi i vodenom rastvoru, kalijum hidroksid služi kao izvor OH^- , sa druge strane, kalcijum hlorid, pri istim uslovima, služi kao donor jona kalcijuma u rastvoru koji se stapaju sa organskim pamukom na visokoj temperaturi.



Slika 24. SEM mikrografi sorbenta I



Slika 25. SEM mikrografi sorbenta II

9.3 EDS analiza

EDS sistem omogućuje brzu procenu elementarnog sastava uzorka. Za fino ispolirane uzorke, koji su analizirani normalno u odnosu na snop elektrona, može se dobiti tačnost reda 1-2%, u odnosu na prisutnu količinu datog elementa u uzorku. Ipak, treba istaći i činjenicu da, ukoliko je npr. u uzorku bilo i vodonika, litijuma ili berilijuma (koje instrument ne može da detektuje) ili je bilo ispod 0,05% ostalih detektujućih elemenata, onda količinu detektovanih elemenata treba uzeti sa malom rezervom, tj. postoji verovatnoća da se provlači izvesna greška.

Takođe, treba spomenuti da se, npr. maseni procenat ugljenika (ili bilo kog drugog elementa), odnosi na sva jedinjenja i minerale koji su bili ozračeni elektronskim snopom pri analizi. Tek, ukoliko se primeti izdvojena dovoljno velika čestica čistog hemijskog jedinjenja ili homogeno zrno minerala (realno veće od par mikrona), onda može da se odredi sadržaj elemenata, baš u tom jedinjenju. Ako je u pitanju vrlo sitnozrnasti materijal, nehomogeni mineralni agregati ili supstance promenljivog sastava (kao što je npr. mrki ili kameni ugalj), to se sadržaj elementa odnosi na nekakav prosek iz različitih jedinjenja, tj. to je prosečni sadržaj elementa u ispitivanoj (ozračenoj) zapremini materijala.

U tabeli 11 su prikazani elementarni i atomski procentni sastav sorbenata koji se koriste u istraživanju.

Na osnovu podataka iz ove tabele, zaključuje se da dominira ugljenik kod sorbenta I, dok se veće prisustvo kiseonika vezuje za okside aluminijuma, silicijuma, alumosilikata, mada, s obzirom da ovih elemenata ima veoma malo, pretpostavlja se da do izražaja dolazi sposobnost sorbenta, nalik aktivnom uglju, da reaguje sa kiseonikom iz vazduha. Naime, sorbenti sa većim sadržajem ugljenika, na vazduhu adsorbiraju atmosferski kiseonik što dovodi do povećanja broja površinskih funkcionalnih grupa: fenolne, laktanske, karboksline idr. [44,100,101]. Prisustvo kalijuma, koji se pojavljuje u rezultatu (2,69%) potiče od kalijum hidroksida koji je korišćen u pripremi sorbenta I.

Prema tabeli 11, u pripremljenom uzorku sorbenta II, detektovani su: C, O, Na, Cl i Ca. Prema očekivanju, dominiraju elementi Ca i Cl koji potiču od kalcijum hlorida kojim je vršena aktivacija otpadnog tekstila, dok ostali elementi potiču od celuloznog materijala i oksidacije sa okolnim vazduhom. Prisustvo natrijuma može da bude od neutralizacije rastvorom natrijum hidroksida u završnim fazama pre ispiranja destilovanom vodom.

Tabela 11. Elementaran sastav sorbenata na osnovu analize EDS spektra

Sorbent I			Sorbent II		
Element	Elementarni sastav (%)	Atomski sastav (%)	Element	Elementarni sastav (%)	Atomski sastav (%)
C	53,16	61,69	C	8,36	18,90
O	41,09	35,79	O	12,35	20,96
Al	2,00	1,03	Na	3,83	4,52
Si	1,07	0,53	Cl	50,74	38,87
K	2,69	0,96	Ca	24,73	16,76
Suma	100,00	100,00	Suma	100,00	100,00

9.4 FTIR analiza

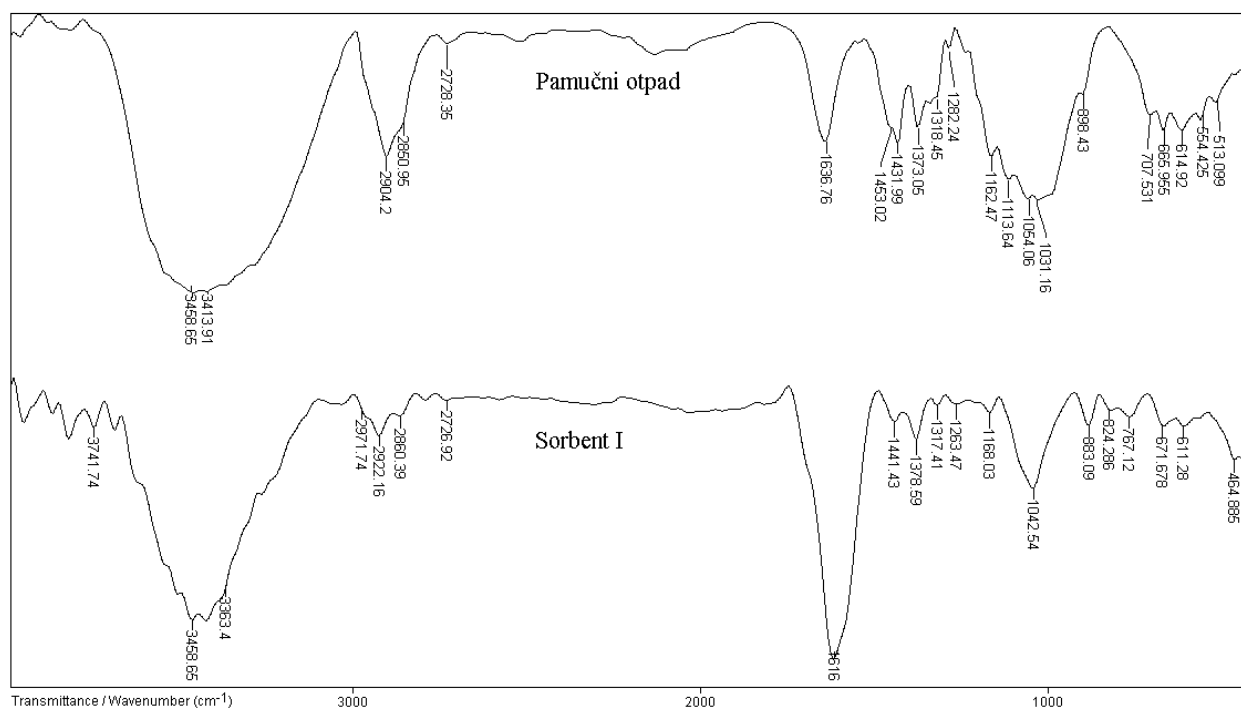
Na slikama 26 i 27 prikazani su FTIR spektri sorbenta I i II korišćenih u istraživanju. Uzorci sorbenata pokazuju pikove karakteristične za funkcionalne grupe celuloznih sorbenata, dobijenih na sličan način [101,102]. U odnosu na odgovarajući FTIR spektar početne sirovine, u spektrima sorbenata primetno je kako hipsohromno, tako i batohromno pomeranje položaja pojedinih vibracija, što je u vezi sa primenjenom fizičkom obradom i hemijskom modifikacijom pomenutih jedinjenja (sorbent I–obrada pamučne celuloze sa KOH + žarenje na 450 °C; sorbent II–obrada pamučne celuloze sa CaCl₂ + žarenje na 450 °C).

Takođe je primetno značajno smanjenje intenziteta traka koje potiču od asimetričnih $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ i simetričnih vibracija $\nu_s(\text{CH}_2)$ metilenskih grupa ($2850\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$) u spektrima oba sorbenta, kao i u oblasti $1317\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$, tipičnim za deformacione vibracije $\delta(\text{CH}_2)$ metilenskih grupa.

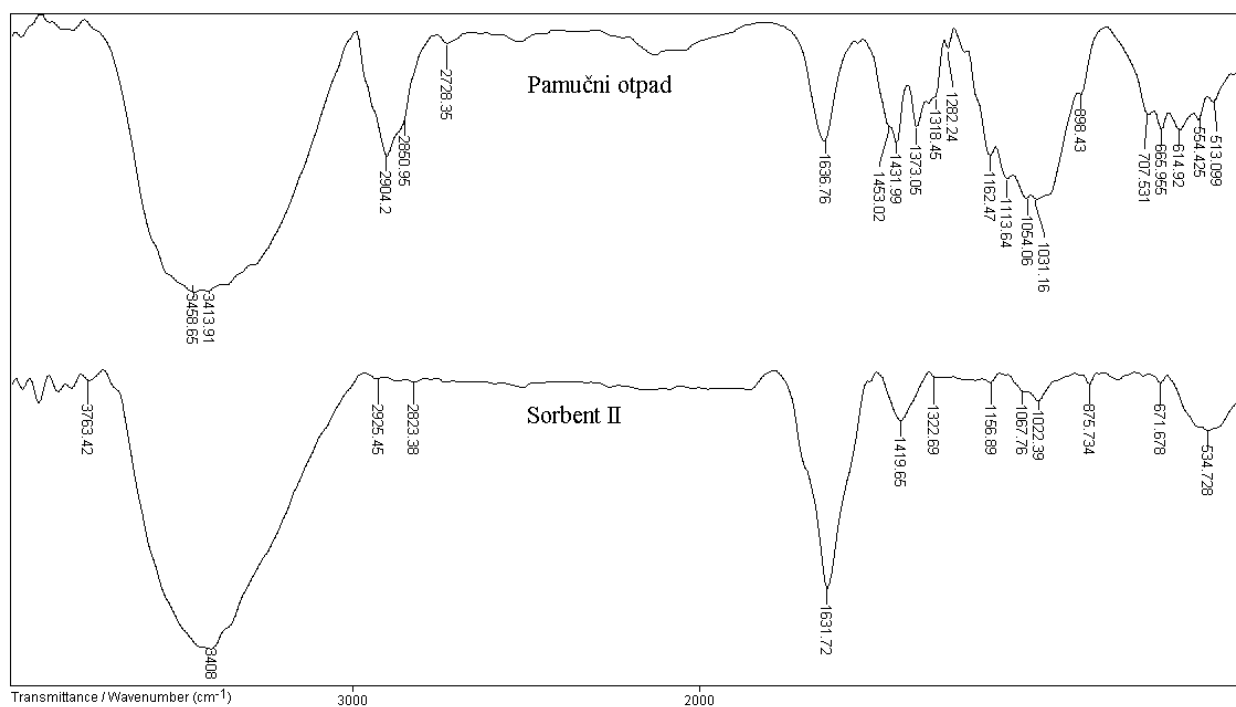
U spektrima oba sorbenta, uočavaju se pikovi na $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, koji potiču od valentnih $\nu(\text{OH})$ vibracija hidroksilne grupe. Jak intenzitet traka, a naročita njihova širina upućuju na to da iste učestvuju u građenju intermolekulskih vodoničnih veza kod oba jedinjenja. U spektru sorbenta II, traka na 1631 cm^{-1} potiče od valentine vibracije $\nu(\text{C}=\text{O})$ karbonilne grupe, dok je u spektru sorbenta I traka na 1616 cm^{-1} prilično široka, što sugerise na preklapanje valentnih vibracija, kako karbonilne $\nu(\text{C}=\text{O})$, tako i etilenske $\nu(\text{C}=\text{C})$ grupe.

Uočene trake u spektrima otkrivaju prepoznatljivu strukturu i celuloze I (nativna) i celuloze II. Poznato je da se celuloza II dobija obradom celuloze alkalijama (sorbent I) ili regenerisanjem iz rastvora. Takođe, hidroliza celuloze sa razblaženim neorganskim kiselinama može dovesti do visokokristalne celuloze II u finom praškastom obliku (sorbent II) [102].

U poređenju sa sličnim spektrima, pik na 1431 cm^{-1} , koji odgovara deformacionoj vibraciji $\delta_s(\text{CH}_2)$ metilenske grupe, pripisuje se celulozi I u pamučnoj celulozi, dok je u slučaju celuloze II (sorbent I i II) ovaj pik uvek pomeren na 1419 (1378) cm^{-1} . Dalje, pik na 1322 (1317) cm^{-1} javlja se kod celuloze II, dok je kod celuloze I na oko 1373 cm^{-1} . Takođe i trake na $1162/1168$ (1156) cm^{-1} predstavljaju asimetrične $\nu_{as}(\text{C-O-C})$ vibracije, karakteristične za celulozu I i celulozu II.



Slika 26. FTIR spektar pamučnog otpada i sorbenta I



Slika 27. FTIR spektar pamučnog otpada i sorbenta II

10. Adsorpcija metalkompleksne boje na sorbent–uticaj različitih parametara

S obzirom na slična sorpciona svojstva koja poseduju sorbenti I i II, tab. 12, kao i zbog ograničenja i manjeg opterećenja rukopisa, u nastavku teksta su prikazani rezultati samo za sorbent I, koji se pokazao za nijansu pogodnijim.

Dakle, nadalje u tekstu, dati su rezultati za jedan sorbent, a umesto izraza sorbent I, korišćiće se izraz aktivni sorbent ili samo sorbent.

Tabela 12. Uporedni rezultati sorpcionih svojstava sorbenata I i II (20 °C, 60 min)

Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	Stepen iscrpljenja boja (%)			
	AR183		AB193	
	Sorbent I	Sorbent II	Sorbent I	Sorbent II
50	81,86	80,02	71,95	73,92
100	77,83	76,68	70,97	68,18
200	65,11	63,96	59,86	57,98
300	60,47	61,78	47,41	48,24
400	48,03	47,09	36,18	35,44

Kada se razmatra adsorpcija metalkompleksne boje na bilo kom supstratu, treba poći od karaktera vezivanja boje za vuneno vlakno, s obzirom da je to veoma dobro proučeno područje a objašnjenja lako dostupna. Ovo je bila polazna tačka kod tumačenja adsorpcije ove boje na supstratima koji nisu vuneno vlakno, s obzirom da postoji analogija.

Metalkompleksne boje 1:1 su obično stabilne u jako kiselom sredini pogodne za bojenje vunelih, svilenih i najlon vlakana pri niskoj pH (<4). Nasuprot tome, metalni kompleksi 2:1 su stabilni u slabo kiselom pH rastvoru, pa se prema tome primenjuju iz slabo kiselih ili neutralnih banja (pH ~ 5-7); pokazujući dobru adsorpciju na vlaknima vune, svile i najlona [103, 104].

Mehanizam bojenja vune kompleksima hroma 1:1 detaljno je proučen. Tokom bojenja nastaju dve vrste veza: sona veza između anjonskih sulfonskih kiselinskih grupa boje i protonovanih, amino centara na vunenim vlaknima, kao i dodatna koordinativna veza između atoma hroma i amino centara supstrata [105].

Dakle, interakcije vlakno–boja uključuju jon-jon i hidrofobne interakcije. Očekuje se da će jonska privlačnost između anjona boje i protonovanih amino-grupa ($-\text{NH}_3^+$) u vuni i najlonu doprineti supstantivnosti boja–vlakno. Za razliku od 1:1 metalkompleksnih kiselih boja, mogućnost koordinativne veze metalnog jona Cr^{3+} boje sa ligandima, kao što su amino ili karboksilna grupa boje, isključena je kod metalkompleksnih neutralnih boja 2:1 jer je jon metala u potpunosti koordinativno vezan [105].

Poznato je da mehanizam sorpcije boje na sorbent u procesu uklanjanja boje–dekolorizacija obuhvata tri faze: difuziju molekula boje kroz rastvor na površinu sorbenta; adsorpciju molekula boje na površinu sorbenta molekulskim interakcijama; i, na kraju, difuziju molekula boje u unutrašnjost sorbenta.

Koncentracija boje i mešanje utiču na prvu fazu adsorpcije. Druga faza je zavisna od prirode molekula boje, kao što su anjonska i/ili katjonska struktura. Treća faza se obično smatra kao faza koja određuje brzinu adsorpcije. U procesima adsorpcije, ukupan otpor prenosu mase čine otpor prenosu mase kroz granični sloj oko čestice i otpor difuziji unutar čestice [50].

10.1 Uticaj pH rastvora

Priroda adsorpcije u tesnoj je vezi sa kiselinsko-baznim svojstvima površine primenjenog sorbenta. Povećanje ili opadanje procenta uklanjanja boje, u zavisnosti od pH rastvora, treba posmatrati kako u svetlu promena u strukturi boje, tako i od svetlu promene stanja u površinskom sloju sorbenta.

Pošto u kiselim uslovima dominira pozitivno naelektrisanje na površini sorbenta od celuloze, postojaće značajno visoka elektrostatička privlačnost između pozitivno naelektrisane površine sorbenta i anjona metalkompleksne boje. Ova interakcija povećava verovatnoću stabilne adsorpcije boje na površini sorbenta. Kada se pH sistema postepeno povećava, površina sorbenta naginje nastajanju negativnog naelektrisanja, kada ima slabiju sklonost ka adsorpciji metalkompleksne boje usled elektrostatičkog odbijanja. Ne treba zaboraviti da se pri tome menja i struktura boje, pa nije isključeno da se i tada javi izvesno elektrostatičko privlačenje. Istovremeno, prisustvo viška OH^- jona u alkalnoj pH takmičiće se sa anjonima boje za adsorpcione pozicije [62].

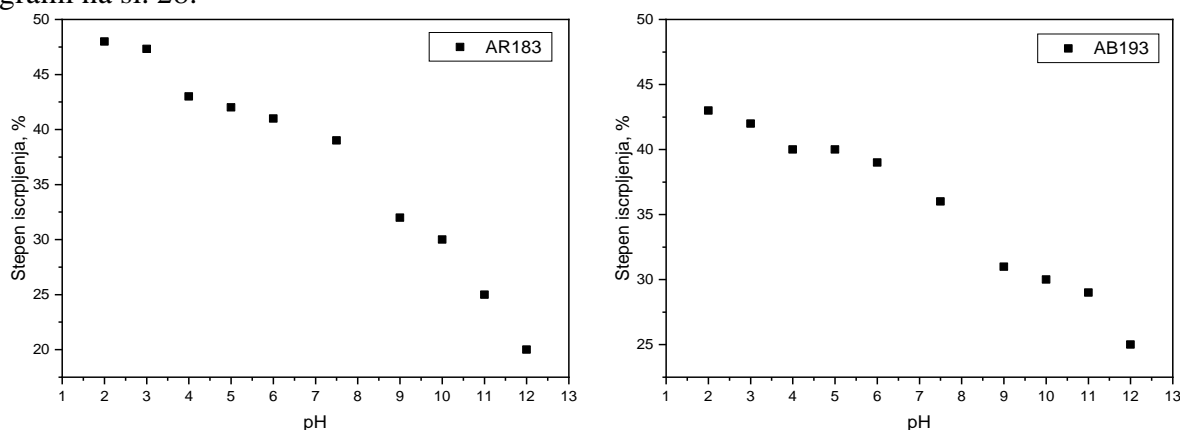
Generalno, veće razlike u adsorpciji boje u funkciji pH rastvora, ukazuje da vezivanje boje za sorbente zavisi od svojstva površine sorbenta i strukture boje, odnosno, sorbent adsorbuje molekule boje uglavnom vezama fizičkog karaktera.

Naravno, pored fizičkih veza ne isključuje se pojava hemijske adsorpcije boje, koja se javlja zbog prisustva polarnih funkcionalnih grupa. Funkcionalne grupe molekula boje mogu biti vezane za sorbent različitim vrstama hemijskih veza, npr. sulfonatne grupe molekula metalkompleksne boje obično se kovalentno vezuju za protonovani sorbent, putem jonske razmene.

Mehanizam svakog adsorpcionog procesa vrlo je kompleksan s obzirom na fundamentalne interakcije: jonska razmena, kompleksiranje, koordinacija/helacija, elektrostatičke interakcije, vodonično vezivanje i dr. [50, 62].

Poznato je da površina sorbenta na bazi celuloze zadobija pozitivno naelektrisanje adsorbujući jon vodonika (H^+) posle potapanja u vodu. U slučaju niskog pH i povećanja koncentracije H^+ jona u sistemu, površina sorbenta intenzivno zadobija pozitivno naelektrisanje.

Za konkretan sistem sorbent-adsorbat u kiseljoj sredini, s obzirom da postoje negativno naelektrisane forme obe boje (anjoni), javlja se najveća adsorpcija boja za pozitivno naelektrisani sorbent. Maksimumi adsorpcije su pri pH 2–3 za rastvore obe boje, tj. u jako kiseljoj sredini, dijagrami na sl. 28.

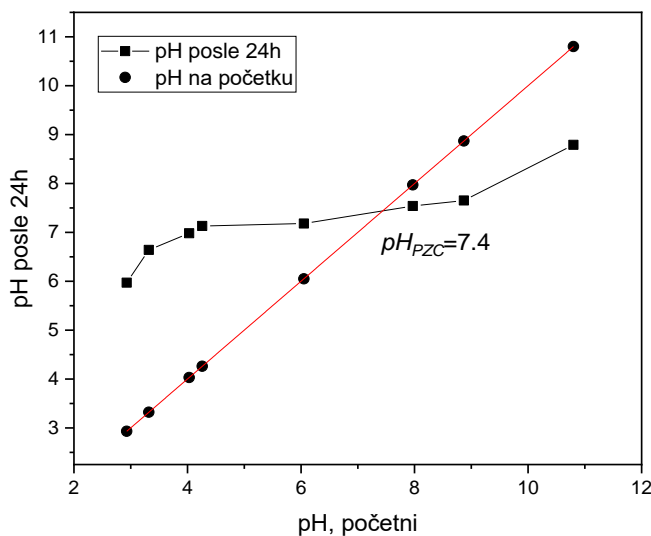


Slika 28. Uticaj pH na iscrpljenje metalkompleksnih boja od strane sorbenta
(početna koncentracija $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 10 min, $20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Tačka nultog naelektrisanja, pH_{PZC} , predstavlja onu pH vrednost suspenzije na kojoj površina sorbenta nije naelektrisana [106]. Kada je pH vrednost suspenzije (pH_{sus}) veća od pH_{PZC} , to znači da površina materijala poseduje negativno naelektrisanje. Kada je pH suspenzije manji od pH_{PZC} , površina materijala ima pozitivno naelektrisanje [107, 108].

Tačka nultog naelektrisanja je određena sa dijagrama kao presek eksperimentalnih krivih (zavisnost $pH_{finalno}$ od $pH_{početno}$) i prave nagiba 1, sl. 29. Vrednost pH_{PZC} za konkretan slučaj iznosi 7,4 i ima značaja u predviđanju privlačnih, odnosno, odbojnih efekata površine prema određenoj jonskoj vrsti u rastvoru na datoj pH vrednosti. U konkretnom slučaju, pH rastvora-suspenzije pri kojoj se odigravala adsorpcija obe boje je bio 2-3, što znači da je površina jeftinog praškastog sorbenta jako pozitivno naelektrisana. Adsorpcija boja je mogla da se organizuje i pri nešto blažim uslovima, npr. pri pH 6-7, ali se u tom slučaju adsorbuje mnogo manje boje nego što se to čini pri pH suspenzije 2-3.

Vrednost pH suspenzije sorbenta u vodi je pokazatelj ukupne dominacije kiselih, odnosno baznih funkcionalnih grupa na površini sorbenta. S obzirom da je posle 72 sati stajanja, pH suspenzije bila 7,5, primetna je neutralna priroda proizvedenog sorbenta čemu je doprinela neutralizacija posle kisele termohemijske aktivacije.



Slika 29. pH drift metoda za dobijanje pH_{PZC}

10.2 Uticaj vremena kontakta

Uticaj vremena kontakta na uklanjanje metalkompleksne boje sorbentom grafički je predstavljen slikama 30-32. Koncentracija boje u rastvoru opada sa vremenom, u početku brže a kasnije sve sporije, sl. 30. Takođe, boja se brže adsorbuje ili iscrpljuje u početku, sl. 31 i 32, da bi kasnije nastavila sporije do ravnotežne koncentracije posle 60 min.

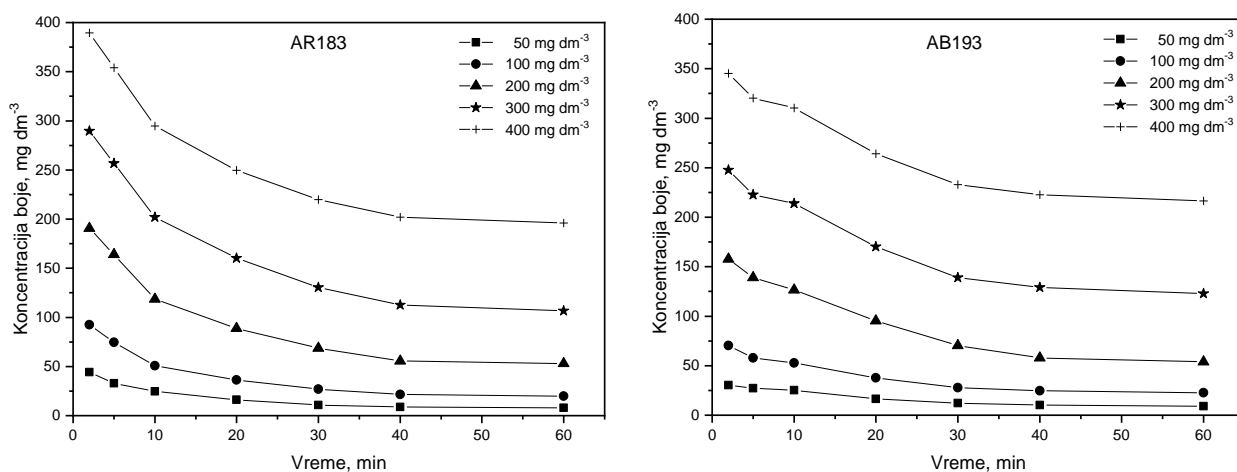
Razlog treba tražiti u činjenici da u početku joni boje bivaju adsorbovani od strane slobodne i lako dostupne spoljašnje površine sorbenta. Kada adsorpcija na spoljnoj površini dostigne zasićenje, joni boje će se adsorbovati u unutrašnjost čestica. Linearni–početni delovi krivih sa dijagrama slika 31 i 32, odražavaju difuziju u površinskom sloju dok delovi platoa na krivama odgovaraju difuziji u porama.

Slika 30, svojim dijagramima, daje zavisnosti koncentracije boje u rastvoru od vremena trajanja procesa adsorpcije na 1 g sorbenta, pri temperaturi od 60 °C, za crvenu i plavu metalkompleksnu boju. Primetno je da se u svim slučajevima, sa trajanjem procesa adsorpcije, smanjuje koncentracija boje u rastvoru tokom vremena, što je očekivano i to nešto intenzivnije kod viših početnih koncentracija boja. Dijagrami se delimično razlikuju, kontinuitet promena je više izražen kod crvene boje.

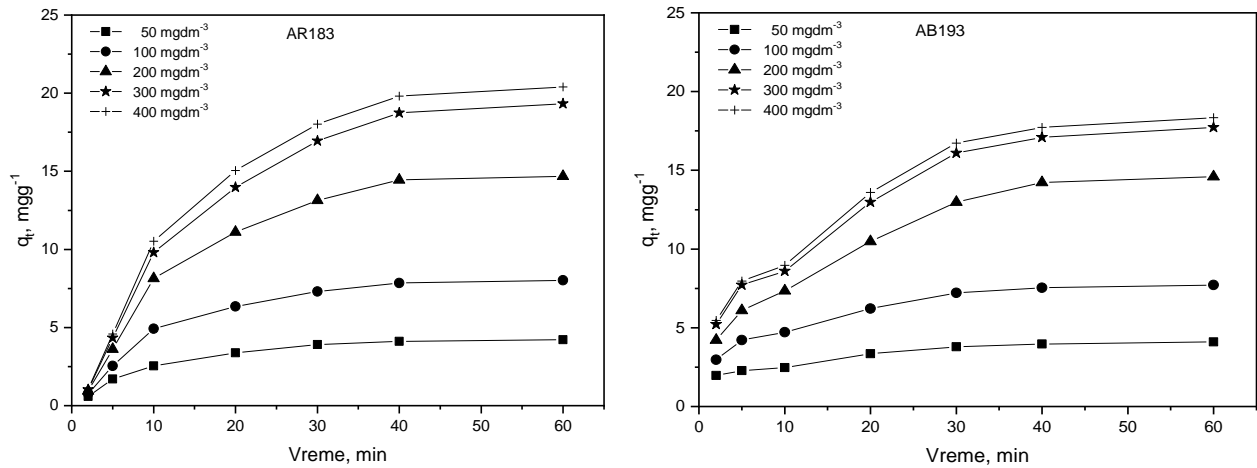
Promena količine adsorbovane boje, za iste uslove, data je dijagramima na slici 31. Kako protiče vreme adsorpcije to se veća količina obe boje više vezuje za sorbent. Ovde postoji bolji kontinuitet zavisnosti promenljivih kod crvene boje u odnosu na plavu boju.

Prema slici 32 i izgledu dijagrama, primetan je porast stepena iscrpljenja tokom vremena i to nešto više kod najmanjih početnih koncentracija. Međutim, apsolutna količina iscrpljene boje raste sa povećanjem koncentracije boje.

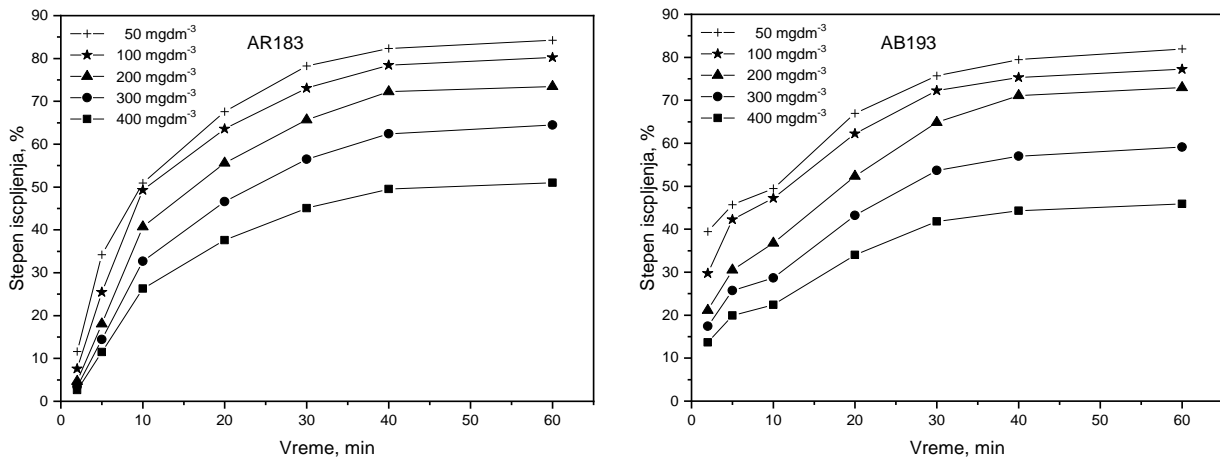
Dakle, prema dijagramu na slici 32, procenat iscrpljene–uklonjene boje se smanjuje sa povećanjem početne koncentracije boje u rastvoru, ali stvarna količina iscrpljene boje u apsolutnom iznosu raste sa povećanjem početne koncentracije boje.



Slika 30. Promena početne koncentracije obe boje u rastvoru tokom adsorpcije na 1 g sorbenta i 60 °C



Slika 31. Promena količine adsorbovanih boja tokom adsorpcije na 1 g sorbenta i 60 °C



Slika 32. Promena stepena iscrpljenja obe boje tokom adsorpcije na 1 g sorbenta i 60 °C

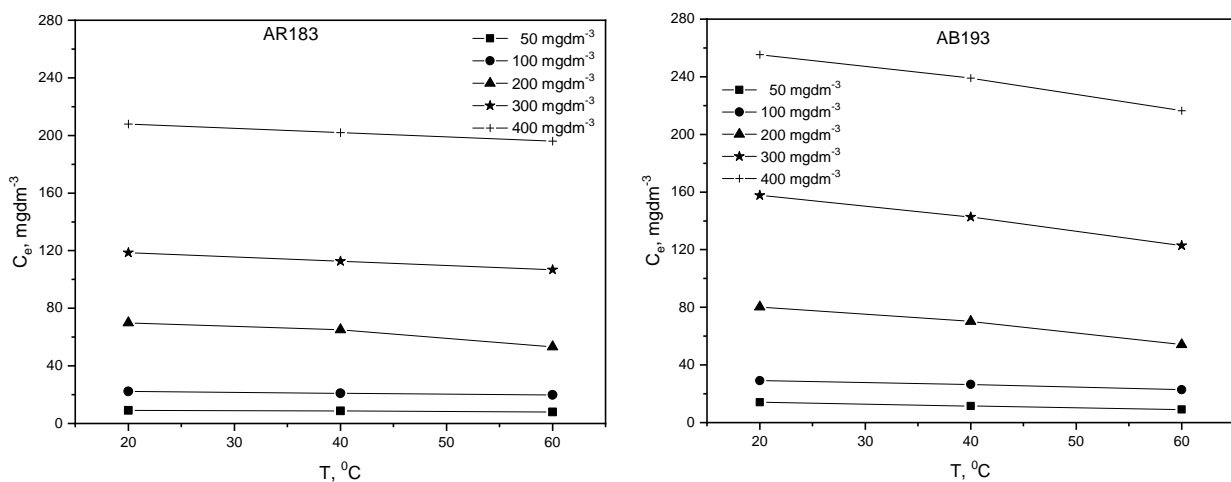
Dijagrami na slikama 30-32 daju relacije za najmanju količinu sorbenta i najveću temperaturu za obe boje, uz naznaku da su promene sa ostalim količinama sorbenta (2 i 3 g) i ostalim temperaturama (20 i 40 °C) vrlo slične te nisu prikazane.

10.3 Uticaj temperature

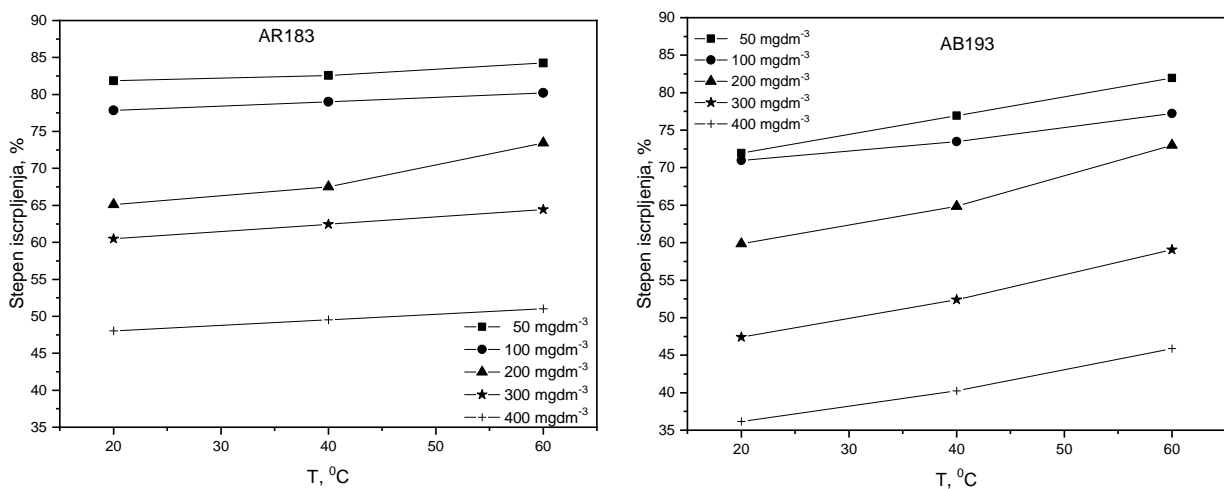
Uticaj temperature na koncentraciju obe boje tokom adsorpcije, stepen iscrpljenja i količinu adsorbovane boje, ispitan je u temperaturnom području od 20 do 60 °C, pri promenjivim početnim koncentracijama boje tokom 60 min, za 1 g sorbenta. Rezultati su prikazani preko dijagrama na slikama 33-35, za obe boje.

Podaci potvrđuju da viša temperatura delom olakšava uklanjanje boje adsorpcijom na sorbent. Generalno posmatrano, uticaj temperature je umereno značajan jer se radi o neznatnim promenama, što je posebno izraženo kod najmanjih početnih koncentracija obe boje. Nešto izraženiji uticaj temperature je primetan kod plave boje u odnosu na adsorpciju crvene boje.

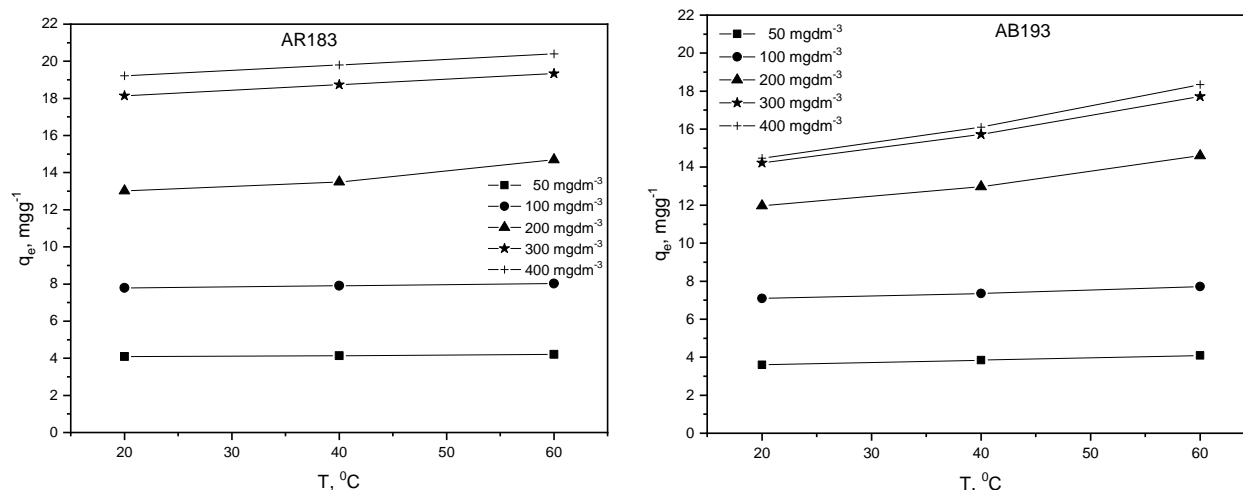
Neznatno pojačanje adsorpcije sa temperaturom, koje se registruje kod svih ispitivanih uzoraka, govori o tendenciji dešavanja, te se ne bi moglo svrstati u domen greške a može se pripisati, npr. nešto većoj aktivnosti molekula boje, većem broju aktivnih površinskih mesta koja su dostupna za adsorpciju na sorbentu, relativnom povećanju poroznosti i ukupne zapremine pora sorbenta [29, 73].



Slika 33. Promena početne koncentracije boje sa temperaturom tokom adsorpcije obe boje (1 g sorbenta, 60 min)



Slika 34. Promena stepena isrpjenja sa temperaturom tokom adsorpcije obe boje (1 g sorbenta, 60 min)



Slika 35. Promena količine adsorbovanih boja sa temperaturom tokom adsorpcije (1 g sorbenta, 60 min)

Rezultati za količine sorbenta od 2 i 3 g, kao i adsorpciju sa kraćim trajanjem, nisu prikazani jer nema značajnijih promena u rezultatima i izgledu krivih.

10.4 Uticaj početne koncentracije boje

Uticaj početne koncentracije metalkompleksnih boja na njihovo iscrpljenje pri kontaktu sa sorbentom, ispitivan je tokom 60 min, u opsegu koncentracija od 50 do 400 mg·dm⁻³, temperaturnom rasponu od 20 do 60 °C i količini sorbenta 1 i 3 g, kao što je prikazano na slikama 36-39.

Povećanjem početne koncentracije obe boje, raste količina adsorbovane boje, u svim slučajevima, sl. 36 i 38. Taj rast je kontinualan i linearan do početne koncentracije obe boje od 300 mg·dm⁻³, da bi zatim pokazao pad nagiba uz linearno kretanje do maksimalne početne koncentracije. Povećanje temperature deluje neznatno na povećanje količine adsorbovane boje, što se posebno primećuje kod viših početnih koncentracija.

Porast početne koncentracije obe boje, smanjuje se iscrpljenje boje u svim slučajevima, iako se stvarni iznos iscrpljenih boja, povećao sa povećanjem početnih koncentracija, sl. 37 i 39. Početna koncentracija boje u rastvoru daje važnu pokretačku snagu za prevazilaženje otpora prenosu mase između vodene i čvrste faze. Temperatura rastvora za adsorpciju slabije utiče na stepen iscrpljenja obe boje. Dakle, početna koncentracija boje ne utiče na vreme postizanja ravnoteže ali veoma determiniše brzinu prenosa mase boje kroz rastvor do površine sorbenta iste mase, pošto je brzina mešanja konstantna.

Prema krivama na dijagramima slika 37 i 39, iscrpljenje obe boje je najveće kod manjih početnih koncentracija, što predstavlja privid, jer posle proračuna u apsolutnim iznosima, dobija se veće iscrpljenje kod viših početnih koncentracija.

Na primer, slika 37, boja AR183, 1 g sorbenta, 20 °C:

- pri koncentraciji boje od $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ za 60 min iscrpi se **81,86%** boje.
- pri koncentraciji boje od $400 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ za 60 min iscrpi se **48,03%** boje,

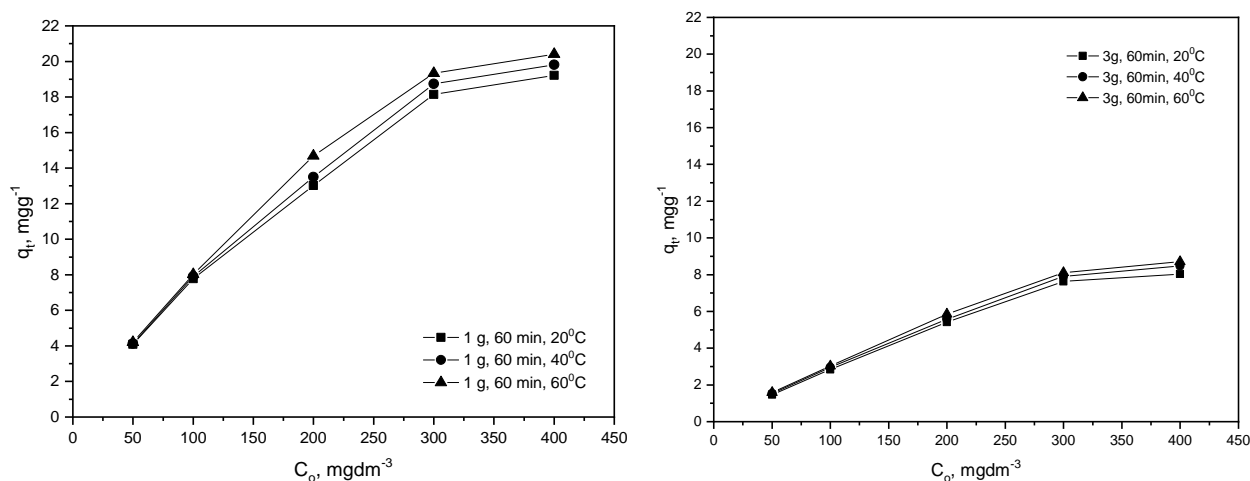
što iznosi:

- $(50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \times 81,86\%) / 100 = \mathbf{40,93 \text{ mg boje/dm}^3}$ iscrpi se posle 60 min adsorpcije.
- $(400 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \times 48,03\%) / 100 = \mathbf{192,12 \text{ mg boje/dm}^3}$ iscrpi se posle 60 min adsorpcije.

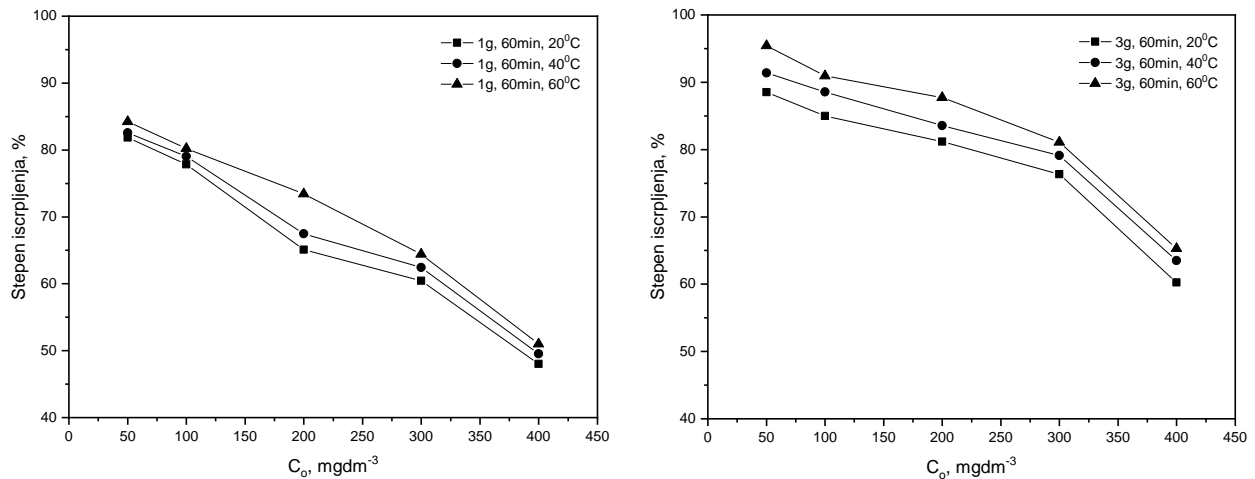
$$\mathbf{81,86\% \gg 48,03\% \quad \text{ali} \quad 40,93 \text{ mg/dm}^3 \llll 192,12 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}}$$

Identičan obračun, sa sličnim rezultatima, može se izvesti i u slučajevima kada se radi sa 2 g sorbenta, pri svim primenjenim temperaturama, pa rezultati nisu prikazani.

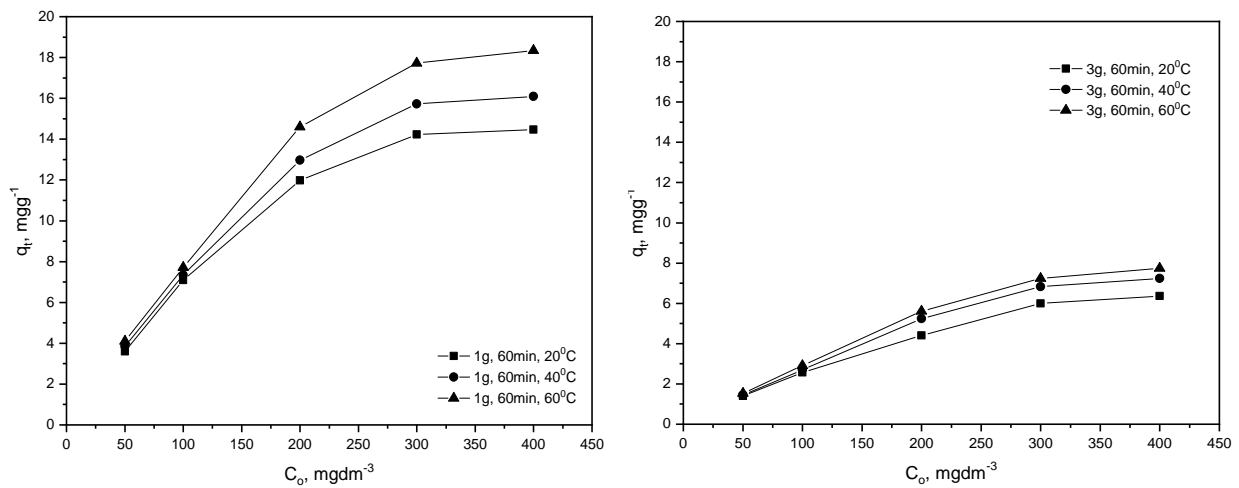
Takođe, treba istaći činjenicu da se razlikuju količine iscrpljene boje modelnih rastvora i stvarnih otpadnih voda. Naime, dobijeno uklanjanje boje ili stepen iscrpljenja od 48,03% za simulirani rastvor početne koncentracije $400 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, smanjeno je na 42,17% u slučaju fabričkih otpadnih voda koje sadrže rastvor boje iste koncentracije, što se pripisuje hemikalijama (so, sredstvo egaliziranje i deaerator) prisutnim u stvarnom industrijskom efluentu koje se takmiče sa bojom za mesta adsorpcije.



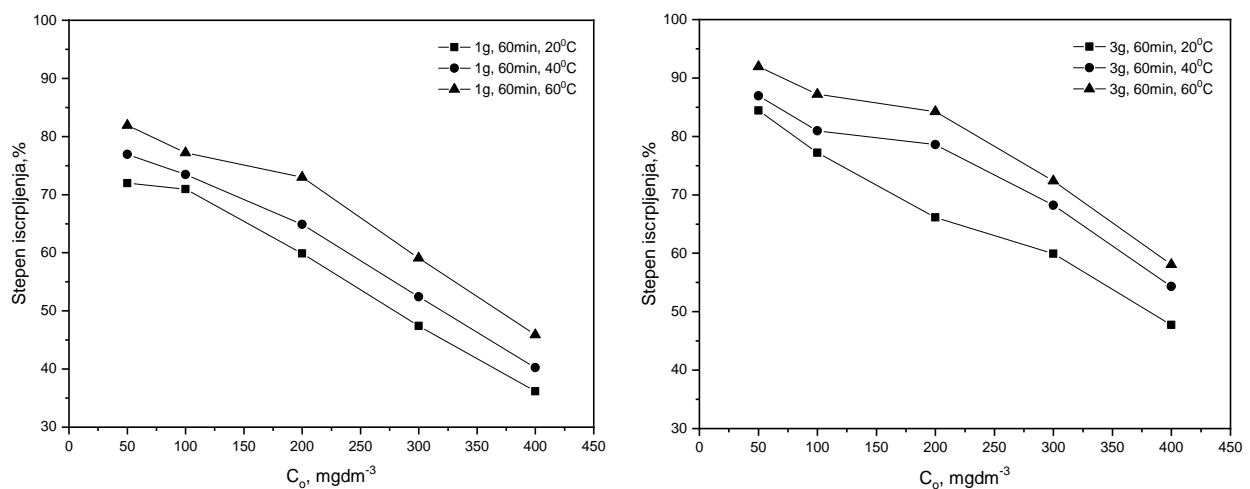
Slika 36. Promena količine adsorbovane boje AR183 u zavisnosti od početne koncentracije za različite temperature i količine sorbenta



Slika 37. Promena stepena iscrpljenja boje AR183 u zavisnosti od početne koncentracije za različite temperature i količine sorbenta



Slika 38. Promena količine adsorbovane boje AB193 u zavisnosti od početne koncentracije za različite temperature i količine sorbenta



Slika 39. Promena stepena iscrpljenja boje AB193 u zavisnosti od početne koncentracije za različite temperature i količine sorbenta

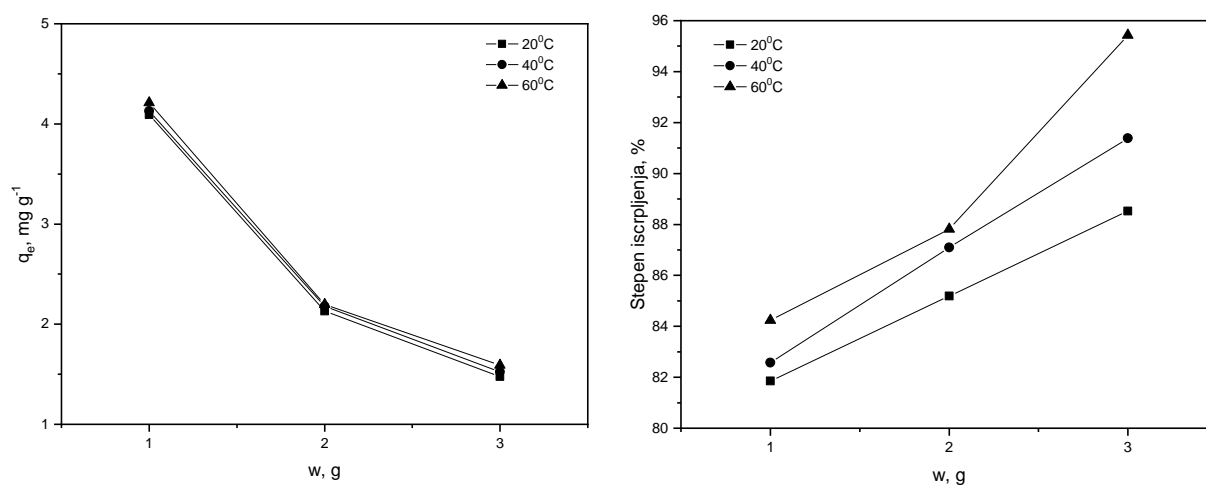
10.5 Uticaj količine sorbenta

Masa sorbenta će svakako uticati na količinu adsorbovane boje tokom konstantne i kontinuirane mehaničke akcije, uz očekivanje da „veće količine više vezuju za sebe”. Ova činjenica je definitivno utvrđena i za konkretan slučaj adsorpcije metalkompleksnih boja na korišćeni jeftini sorbent.

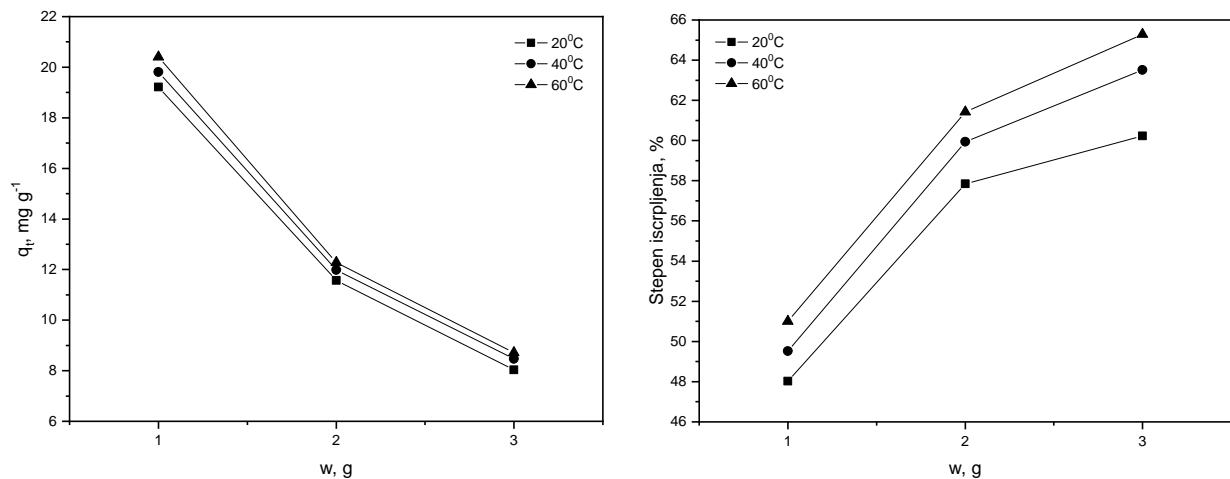
Slike 40 i 41 prikazuje zavisnost količine adsorbovane boje i stepena iscrpljenja boje AR183 od mase sorbenta, za minimalnu i maksimalnu početnu koncentraciju boje, pri ravnotežnom vremenu, na svim temperaturama (20, 40 i 60 °C). Primetno je da se oba parametra menjaju – rastu sa povećanjem mase sorbenta, kao i da viša temperatura omogućava tek nešto bolja sorpciona svojstva.

Čini se da uticaj temperature nije od velikog ili presudnog značaja, možda je bolje raditi na nižoj temperaturi uz niže troškove i proći jeftinije sa praktičnog stanovišta, s obzirom da su iscrpljenja zadovoljavajuća i na nižim temperaturama.

Količine adsorbovane boje AR183 opada sa povećanjem količine sorbenta, sl. 40, što je privid koji se pojašnjava drugim dijagramom na istoj slici.



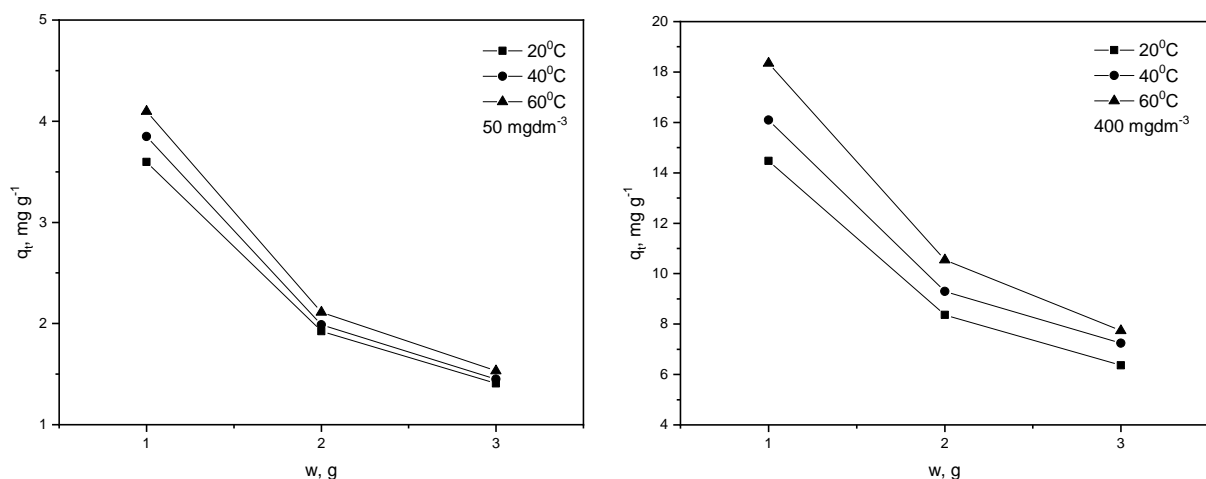
Slika 40. Promena količine adsorbovane boje i stepena iscrpljenja prema količini sorbenta tokom adsorpcije boje AR183 najmanje početne koncentracije



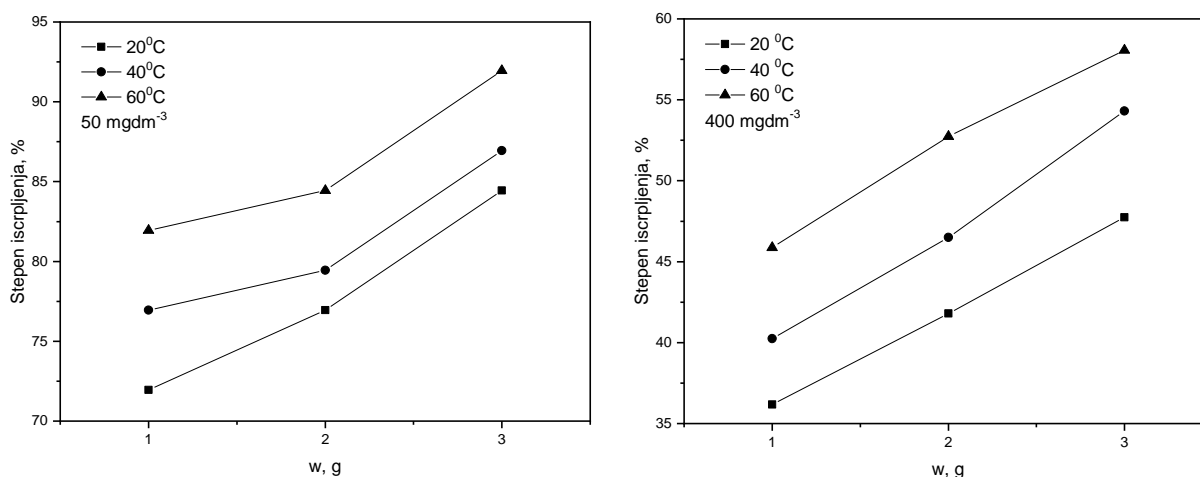
Slika 41. Promena količine adsorbovane boje i stepena iscrpljenja prema količini sorbenta tokom adsorpcije boje AR183 najveće početne koncentracije

Slika 42 predstavlja grafik zavisnosti količine adsorbovane boje AB193 od mase sorbenta za minimalnu i maksimalnu početnu koncentraciju. Zavisnosti za ostale početne koncentracije nisu prikazane jer sledi zakonitosti prikazanih početnih koncentracija. I ovde se konstatuje slična relacija, količina adsorbovane boje opada prividno sa masom sorbenta, tj. veća količina sorbenta veže za sebe veću količinu boje AB193.

Prema dijagramima sa slike 43, stepen iscrpljenja boje AB193 jasno raste sa povećanjem mase sorbenta (preko 10%), nešto izraženije na višoj temperaturi adsorpcije.



Slika 42. Promena količine adsorbovane boje prema količini sorbenta tokom adsorpcije boje AB193 najmanje i najveće početne koncentracije



Slika 43. Promena stepena iscrpljenja prema količini sorbenta tokom adsorpcije boje AB193 najmanje i najveće početne koncentracije

11. Desorpcija metalkompleksne boje iz sorbenta

Studije desorpcije pomažu u razjašnjenju mehanizma adsorpcije i oporavka–regeneracije adsorbata i sorbenta. Regeneracija sorbenta može učiniti postupak obrade ekonomičnim. Slika 44 pokazuje rezultate desorpcije različitim hemikalijama. Najveći procenat desorpcije se dogodio upotrebom 0,1 M natrijum hidroksida, tj. 79,5% za AB193 i 72,8% za AR183 boju. Iz studije desorpcije može se zaključiti da je rastvor NaOH najbolji reagens za regeneraciju proučavanog sorbenta.

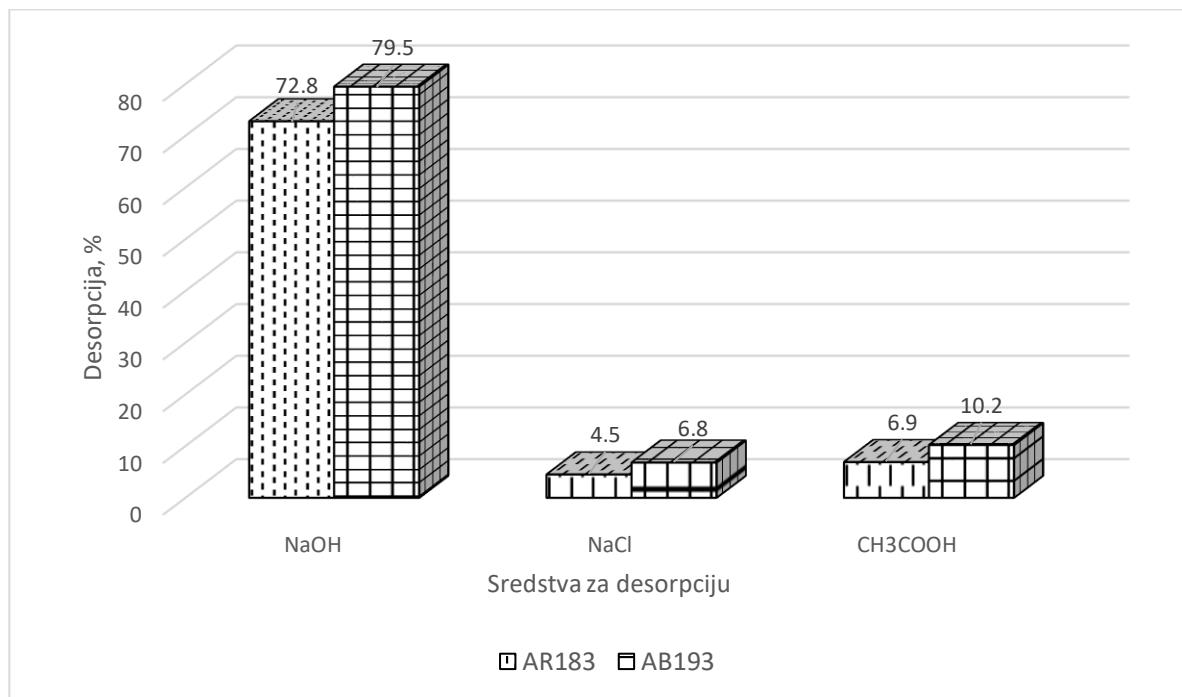
Reverzibilnost adsorpcije zavisi od toga da li postoji čvrsta hemijska ili fizička veza, kao što su jonske ili kovalentne veze ili slabije sile, kao što su *van der Waals* ili dipol-dipol interakcije formirane između sorbenta površine i molekula boje [76, 78].

S obzirom na rezultat, čini se da su prisutne slabije veze između molekula metalkompleksnih boja i površine sorbenta od otpadnog pamučnog tekstila. Slabe interakcije, kao što su *van der Waals* i/ili π - π interakcije, su izgleda dominantne i kontrolišu adsorpciju u konkretnom slučaju. Pored toga, u alkalnoj sredini elektrostatička interakcija između molekula boje i sorbenta je odbojna što može dodatno oslabiti vezivanje dovodeći do visoke reverzibilnosti adsorpcije, što nije slučaj kod korišćenja soli i kiseline za desorpciju.

Rezultati su pokazali da se desorpcija povećavala sa povećanjem vremena pri konstantnoj brzini mešanja (ukupno 180 min). Posle 60 min, nije zapaženo povećanje desorpcije, ali je trajanje ukupne desorpcije iznosilo ukupno 3 sata.

Veća vrednost desorpcije za plavu boju može se protumačiti činjenicom da kod crvene boje postoji mogućnost za koordinativno vezivanje boje za sorbent zbog hroma koji ima pozitivno naelektrisanje i mogućnost da uzme elektrone od sorbenta-površine, što izostaje kod plave boje.

Na osnovu prethodnih rezultata može se zaključiti da je jeftin praškasti sorbent sa adsorbovanim molekulima obe metalkompleksne boje regenerativan materijal u alkalnoj sredini. Pet ciklusa ponovne upotrebe sorbenta na bazi otpadne pamučne celuloze, sa 0,1 M NaOH za regeneraciju, pokazuje praktičnost i ekonomsku prednost ovog sorbenta na bazi prirodnog celuloznog otpada.



Slika 44. Regeneracija sorbenta ili desorpcija metalkompleksnih boja iz sorbenta

12. Ravnotežna adsorpcija

Ravnotežni podaci ili adsorpcione izoterme, neophodni su za projektovanje adsorpcionih sistema, kao i predviđanje ponašanja učesnika adsorpcionog procesa. Ima različitih modela za opisivanje adsorpcione ravnoteže, a ovde su odabrani oni koji se uglavnom primenjuju za slične sisteme i na osnovu kojih se mogu dobiti relevantni podaci: jedno-parametarski (*Henry*), dvo-parametarski (*Langmuir*, *Temkin*), tro-parametarski (*Redlich-Peterson*, *Langmuir-Freundlich*), četvero-parametarski (*Marczewski-Jaroniec*, *Baudu*) i peto-parametarski (*Fritz-Schlunder V*) modeli.

U nastavku teksta prikazani su rezultati modelovanja ravnotežne adsorpcije, kinetike i termodinamike koji se odnose na adsorpciju samo metalkompleksne boje 1:1, tj. boje AR183 na aktivnom sorbentu. Rezultati modelovanja između boja AR183 i AB193 se malo razlikuju, tab. 12, pa zbog pojednostavljenja i manjeg opterećenja rukopisa, predstavljeni su rezultati za jednu boju.

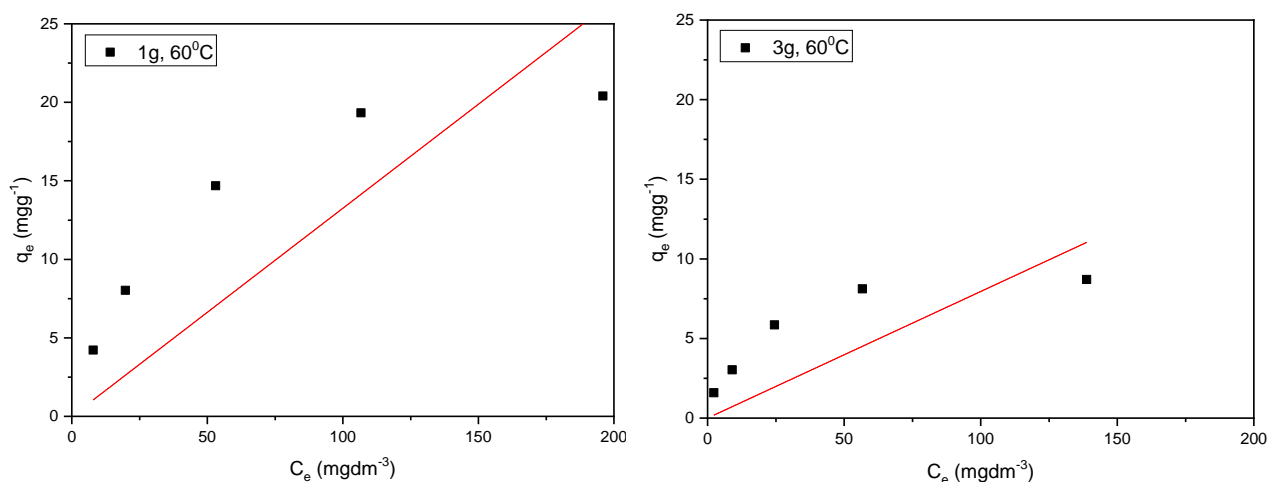
Boja AR183 je odabrana zbog razloga ekstremnijih uslova bojenja, zatim zbog prisustva jednog molekula boje vezanog za metalni jon i otvorenije strukture, zbog boljeg iskorišćenja, mogućnosti za izvesne naknadne reakcije vezivanjem sa drugim hemikalijama čime se usložnjava postupak zbrinjavanja i sl. Dakle, neophodno je posebno obratiti pažnju na obradu otpadnih voda koje sadrže kiselu metalkompleksnu boju, poput one koja je odabrana.

12.1 Jedno-parametarski izotermni model

Među izotermnim modelima razmatranim u ovoj studiji, *Henry* zakon je najjednostavniji, ima samo jedan nepoznati parametar i može se uspešno primeniti u mnogim slučajevima. Za konkretan slučaj adsorpcije metalkompleksne boje na 1 i 3 g sorbenta (60 °C), prema dijagramima sa slike 45, uočava se da ovaj model ne pokriva adekvatno svojom fitovanom krivom eksperimentalne tačke, pa se ne može upotrebiti u karakterizaciji konkretnog slučaja adsorpcije. Slična veza je konstatovana i za ostale količine sorbenta i niže temperature.

Potvrdu za ovakvu tvrdnju nalazimo u kvantitativnim podacima prikazanim u tabeli 13. Ovde su date brojne vrednosti za *Henry* konstantu (konstanta vezivanja boje za površinu sorbenta), za sve količine sorbenta i sve temperature, kao i podaci za parametar koeficijent determinacije R^2 , prema kome se definiše validnost modela.

Prema rezultatima iz tabele 13, vrednosti za R^2 nisu na zadovoljavajućem nivou, pa se potvrđuju pojašnjenja dijagrama da ovaj model ne može adekvatno da opiše konkretan slučaj adsorpcije.



Slika 45. Dijagrami Henry izoterme za adsorpciju boje na 1 i 3 g sorbenta

Tabela 13. Kvantitativni rezultati iz Henry izotermne jednačine za sistem boja–sorbent

Temperatura (°C)	Količina sorbenta (g)					
	1		2		3	
	K_H (dm ³ ·g ⁻¹)	R^2	K_H (dm ³ ·g ⁻¹)	R^2	K_H (dm ³ ·g ⁻¹)	R^2
20	0,115	0,890	0,087	0,866	0,040	0,724
40	0,123	0,883	0,095	0,843	0,074	0,819
60	0,132	0,857	0,101	0,835	0,079	0,782

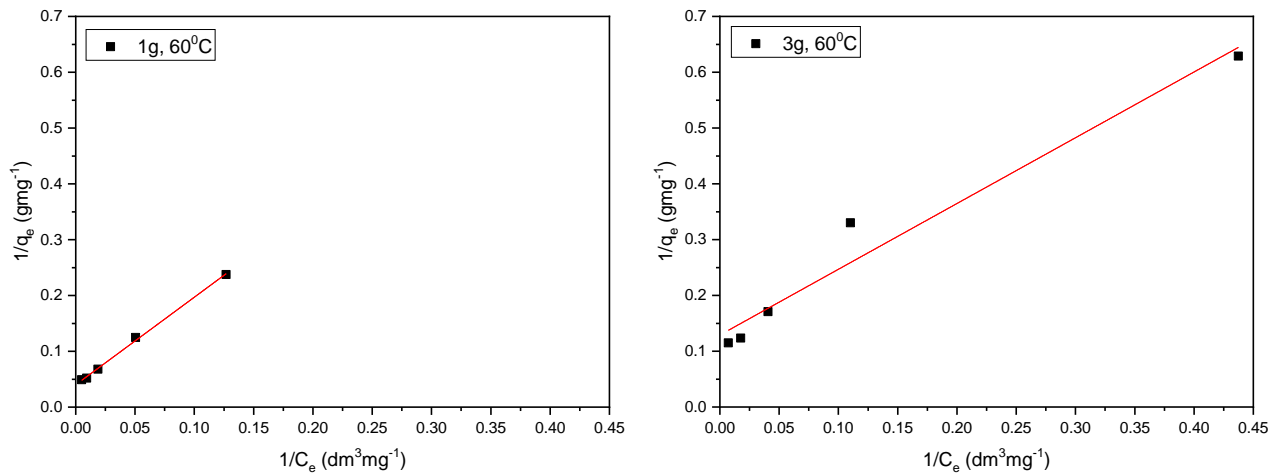
12.2 Dvo-parametarski izotermni modeli

Dijagrami sa slika 46–48 predstavljaju interpretaciju *Langmuir* adsorpcione izoterme za adsorpciju metalkompleksne boje na različitim količinama sorbenta i svim temperaturama, prikazujući zavisnost parametra ($1/q_e$) u odnosu na ravnotežnu koncentraciju boje ($1/C_e$). Sa dijagrama ovih slika, odnosno nagiba i odsečka funkcionalnih pravih linija određene su vrednosti *Langmuir* konstanti.

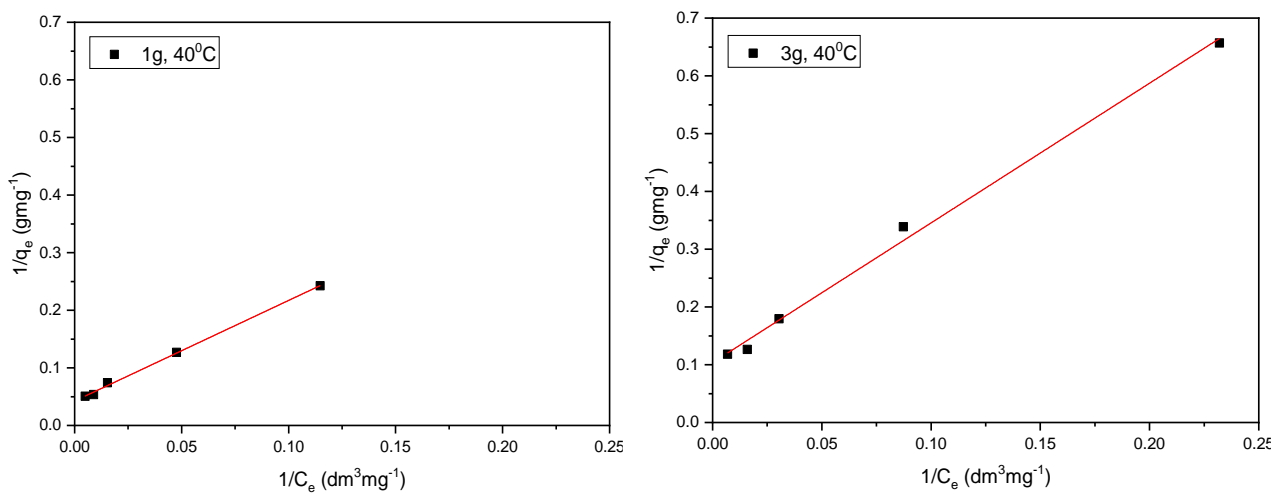
Pri datim eksperimentalnim uslovima ovi dijagrami odslikavaju visoku funkcionalnost promenljivih, što upućuje da *Langmuir* adsorpciona izoterma može biti ozbiljno uzeta u objašnjenjima za konkretan slučaj adsorpcije boje AR183 na novi jeftini sorbent od otpadne pamučne celuloze.

Prema dijagramima na slikama 46–48, koji se odnose na masu sorbenta od 3 g, primetno je nešto veće rasipanje eksperimentalnih podataka oko idealne krive fitovanja u poređenju sa najmanjom masom (1 g), što upućuje na nešto slabiju adekvatnost *Langmuir* izoterme za opisivanje adsorpcione ravnoteže kod većih količina sorbenta. Takođe, može se konstatovati da temperatura nema veći uticaj na izgled ove izoterme.

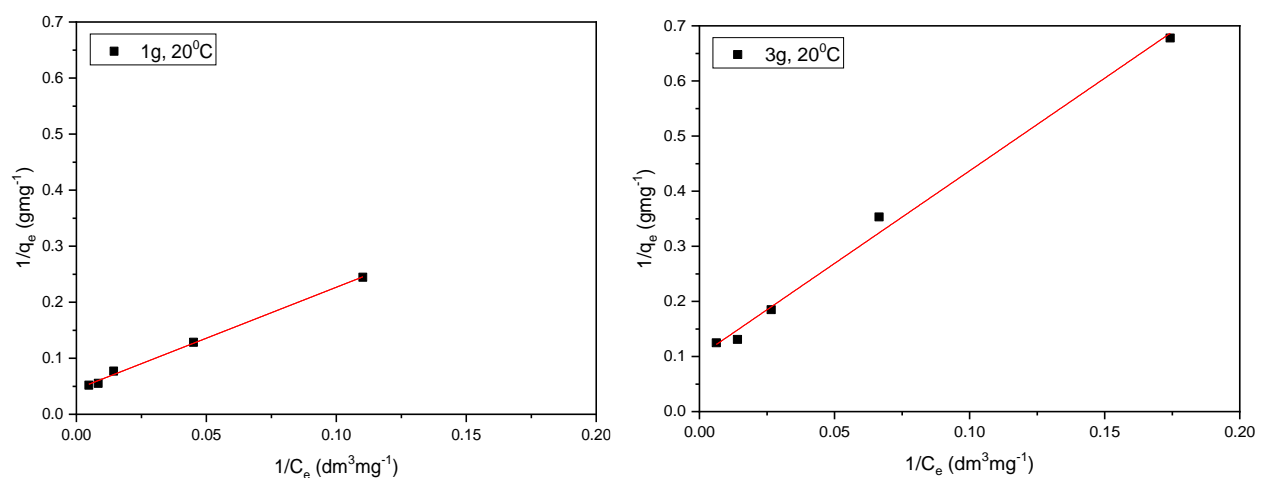
Metalkompleksna boja se u početku adsorbuje na spoljašnju površinu sorbenta, po dostizanju određenog nivoa zasićenja molekuli ulaze u unutrašnjost čestica sorbenta gde bivaju zarobljeni. Posle difundovanja boje u pore čestica sorbenta, difuzioni otpor se povećava što dovodi do smanjenja difuzionog opsega [51]. Smanjenjem koncentracije boje u rastvoru, difuzioni opseg postaje niži pa difuzioni procesi dostižu ravnotežno stanje koje se u potpunosti pokorava *Langmuir* izotermi, kod najmanje količine sorbenta ili delom kod većih količina.



Slika 46. Dijagrami Langmuir izoterme za adsorpciju boje AR183 na 1 i 3 g sorbenta na 60 °C



Slika 47. Dijagrami Langmuir izoterme za adsorpciju boje AR183 na 1 i 3 g sorbenta na 40 °C



Slika 48. Dijagrami Langmuir izoterme za adsorpciju boje AR183 na 1 i 3 g sorbenta na 20 °C

Praktično posmatrano, *Langmuir* model adsorpcije služi da se odredi maksimalna vrednost primanja ili totalni kapacitet sorbenta za boju (q_m) i konstanta b koja predstavlja afinitet između sorbenta i adsorbata. Vrednosti q_m i b , izračunate iz *Langmuir* modela, kao i vrednosti koeficijenta determinacije R^2 , na različitim temperaturama i sa različitim masama sorbenta date su tabeli 14. Parametri *Langmuir* modela su bili jako zavisni od količine sorbenta a slabije od temperature. U konkretnom slučaju vrednost, q_m je slabije rasla sa povećanjem temperature (20, 40 i 60 °C) ili jako opadala sa količinom sorbenta (1, 2 i 3 g). Sa porastom temperature, rastvorljivost boja se povećava, sile interakcije između molekula boje i rastvora (vode) postaju jače od onih između molekula i sorbenta, dakle boja se teže adsorbuje. Korak desorpcije je takođe moguć, dakle, uspostavljene interakcije između materijala i boje su manje-više reverzibilne.

Vrednosti druge *Langmuir* konstante, b , uglavnom slabije rastu sa povećanjem temperature i mase sorbenta. Objašnjenje treba tražiti u postojanju nepravilne distribucije energije zbog različitih površinskih grupa sa različitim nivoima energija aktivacije za raspon adsorpcijskih reakcija. Takođe, razlog može biti u činjenici da parametar b –energija (brzina) adsorpcije, može biti u korelaciji sa variranjem površine i poroznosti sorbenta. Ovaj parametar definiše afinitet sorbenta za vezivanje boje, uopšteno, više brojne vrednosti za parametar b znače jače vezivanje boje za sorbent.

Koeficijent determinacije je relativna mera reprezentativnosti regresione linije ili mera korisnosti *Langmuir* modela. Model je reprezentativniji što je koeficijent determinacije bliži jedinici. U slučaju kada je $R^2=0$, ne postoji linearna regresija i tada uopšte ne može da se objasni ponašanje promenjive. Prema vrednostima koeficijenta determinacije, iz tabele 14, vidi se da, adsorpcija boje AR183 na novi sorbent, ima vrlo visoke vrednosti ovog statističkog parametra (između 0,994 i 0,999), što pretpostavlja apsolutnu prihvatljivost modela monoslojne adsorpcije za opis adsorpcione ravnoteže u konkretnom slučaju.

Tabela 14. Kvantitativni rezultati iz *Langmuir* izotermne jednačine za sistem boja–sorbent

Temp. (°C)	Količina sorbenta (g)								
	1			2			3		
	q_m (mg·g ⁻¹)	b (dm ³ ·mg ⁻¹)	R^2	q_m (mg·g ⁻¹)	b (dm ³ ·mg ⁻¹)	R^2	q_m (mg·g ⁻¹)	b (dm ³ ·mg ⁻¹)	R^2
20	22,31	0,024	0,997	15,44	0,022	0,999	9,93	0,030	0,994
40	23,59	0,024	0,998	16,13	0,024	0,999	9,64	0,043	0,995
60	24,96	0,025	0,998	16,99	0,024	0,998	7,75	0,109	0,965

Vrednost R_L , tab. 15, pojašnjava da li je *Langmuir* izoterma nepovoljna, linearna, pogodna ili ireverzibilna. Iz vrednosti za b i najveće početne koncentracije metalkompleksne boje ($400 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) sledi da R_L leži između 0 i 1, tj., adsorpcija je pogodna za sve korišćene količine sorbenta. Radi se o manjim vrednostima za R_L , u konkretnom slučaju, sa porastom temperature adsorpcije ova konstanta opada, kontinuirano približavajući se nuli, tj. situaciji kada je izoterma ireverzibilna. Sa porastom količine sorbenta R_L blago raste do količine od 3 g kada pokazuje veći pad.

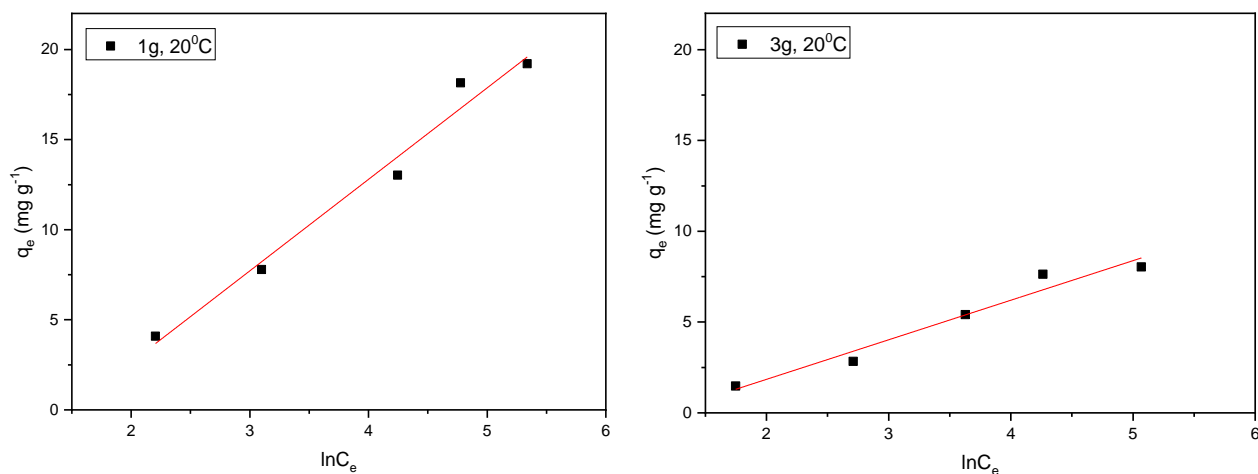
Tabela 15. Ravnotežni parametar R_L za adsorpciju boje

Temperatura (°C)	R_L		
	Količina sorbenta (g)		
	1	2	3
20	0,092	0,104	0,077
40	0,093	0,094	0,055
60	0,089	0,093	0,022

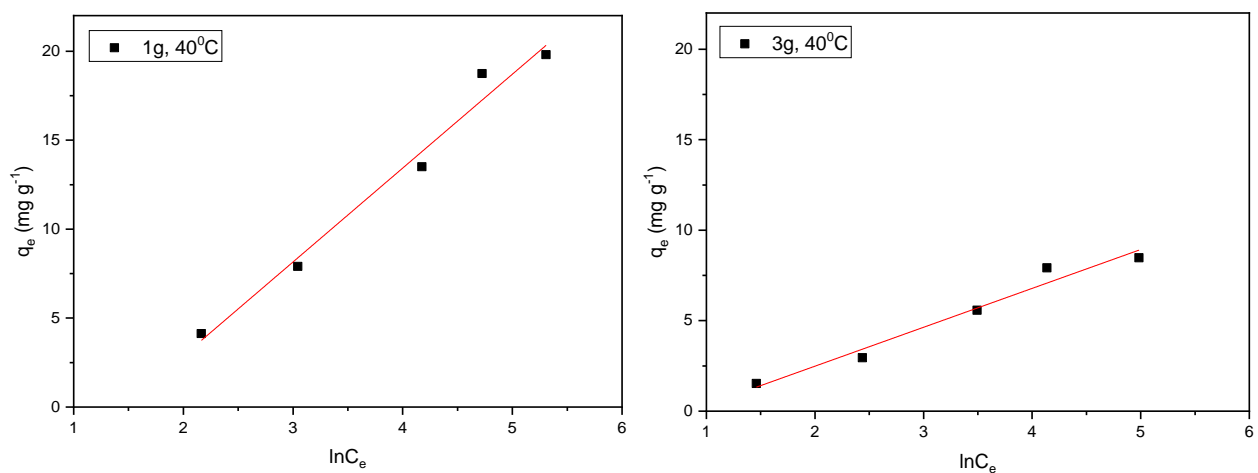
Dijagrami na slikama 49-51 predstavljaju interpretaciju *Temkin* izoterme ravnotežne adsorpcije. Krive linearne regresije relativno dobro fituju—pokrivaju eksperimentalne tačke. Prema ovom modelu, toplota adsorpcije svih molekula AR183 boje na površinu sorbenta linearno se smanjuje sa povećanjem stepena pokrivenosti a adsorpciju karakteriše uniformna raspodela energije vezivanja molekula na površini sorbenta.

Prema izgledu fitovanih pravih linija na dijagramima ovih slika, prisutna je dobra pokrivenost eksperimentalnih tačaka, manje količine sorbenta bolje prihvataju *Temkin* model tokom adsorpcije, dok temperatura nema neki preveliki uticaj na ovu izotermu.

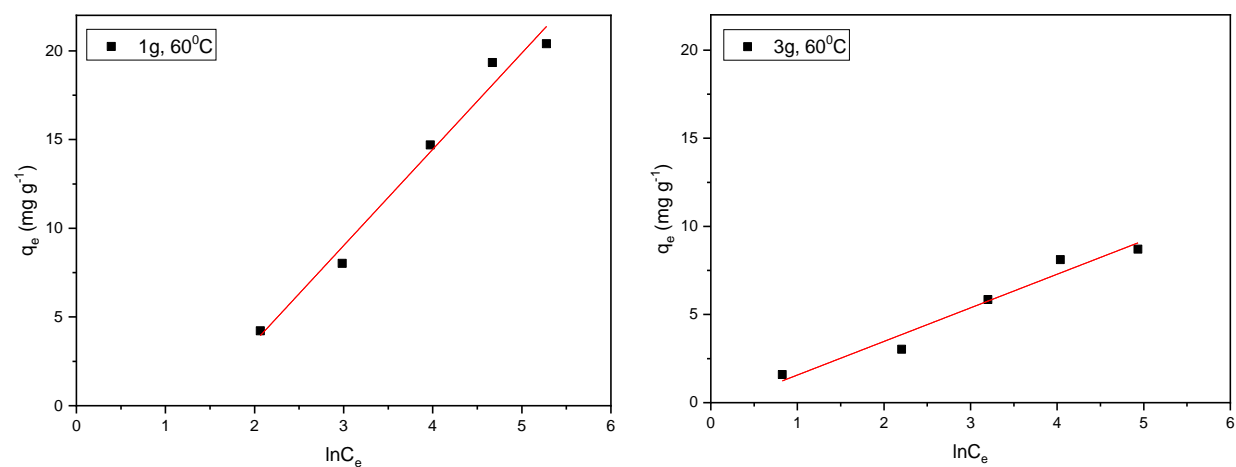
Temkin adsorpcioni izotermni model sadrži faktor koji izričito uzima u obzir interakcije sorbenta i adsorbata. Zanemarujući izuzetno nisku i visoku vrednost koncentracija, model pretpostavlja da bi se toplota adsorpcije svih molekula u sloju linearno smanjivala tokom pokrivanja. Izvođenje *Temkin* jednačine karakteriše ujednačena distribucija energije vezivanja (do neke maksimalne energije vezivanja) [72].



Slika 49. Dijagrami Temkin izoterme za adsorpciju boje AR183 (1 i 3 g sorbenta, 20 °C)



Slika 50. Dijagrami Temkin izoterme za adsorpciju boje AR183 (1 i 3 g sorbenta, 40 °C)



Slika 51. Dijagrami Temkin izoterme za adsorpciju boje AR183 (1 i 3 g sorbenta, 60 °C)

Parametri *Temkin* modela kao i koeficijenti determinacije dati su u tabeli 16. Vrednosti *Temkin* konstanti B_T i K_T neznatno rastu sa porastom temperature adsorpcije, osim za B_T kod 3 g sorbenta. Veće vrednosti koeficijenta determinacije pokazuju dobru linearnost, kako raste količina primenjenog sorbenta, opada značajnost rezultata. B_T konstanta predstavlja vrednost početne toplote adsorpcije, viša vrednost B_T ukazuje na veću toplotu adsorpcije koja ima veći afinitet adsorbata za sorbent, dok promena vrednosti B_T sa temperaturom sugerise da povećavanje efikasnosti adsorpcije raste sa povećanjem temperature.

Izgleda da adsorpciju karakteriše dovoljno dobro ujednačena raspodela energije vezivanja, a toplota adsorpcije svih molekula u sloju se linearno smanjuje sa pokrivanjem zbog interakcije sorbent–adsorbat. Vrednost toplote adsorpcije (b_T) za posmatrani sistem iznosi od 0,48 do 1,45 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, što ukazuje da je adsorpciona reakcija egzotermna, tj. na pojavu slabije jonske interakcije između boje i sorbenta pa se može reći da se proces interakcije velikim delom ispoljava kao fizička adsorpcija (fizisorpcija). Kao smernica, izosterična toplota adsorpcije magnitude do 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ukazuje na fizisorpciju kao dominantnim načinom adsorpcije, dok ona preko 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ukazuje na hemisorpciju [89, 90].

Tabela 16. Kvantitativni rezultati iz *Temkin* izotermne jednačine za sistem boja–sorbent

Temp. (°C)	Količina sorbenta (g)											
	1				2				3			
	B_T	K_T	b_T	R^2	B_T	K_T	b_T	R^2	B_T	K_T	b_T	R^2
		$(\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1})(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$				$(\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1})(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$				$(\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1})(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
20	5,07	0,23	0,48	0,979	3,27	0,24	0,74	0,972	2,18	0,31	1,12	0,960
40	5,27	0,23	0,49	0,980	3,32	0,28	0,78	0,967	2,15	0,43	1,21	0,968
60	5,42	0,26	0,51	0,982	3,40	0,30	0,81	0,971	1,90	0,84	1,45	0,960

12.3 Tro–parametarski izotermni modeli

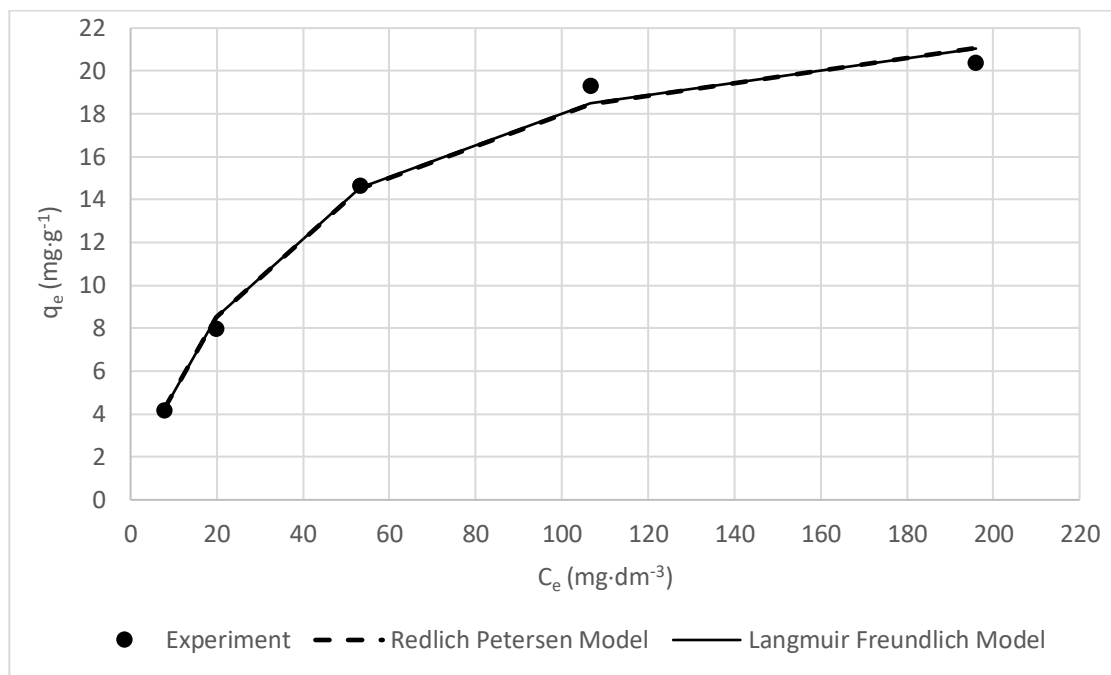
Tro-parametarske izotermne jednačine su predstavljene putem nelinearne regresije. Nelinearno modelovanje ostavlja istraživaču na volju da samostalno pretpostavi da li je zavisna varijabla logaritamska, eksponencijalna, ili neka druga funkcija nezavisne varijable (promenjive). U svakom slučaju, nelinearni model će proceniti odnos između zavisne i nezavisnih varijabli na isti način kao i svi regresijski modeli.

Kod prikazanih nelinearnih modela, upotrebljena je “*trial-and-error*” nelinearna metoda regresije, realizovana uz pomoć softvera *Microsoft Excel*. Softver je korišćen za poređenje i najbolje fitovanje preko optimizacije kako bi se došlo do maksimuma koeficijenta determinacije R^2 , između eksperimentalnih i podataka modelovanih softverom [109].

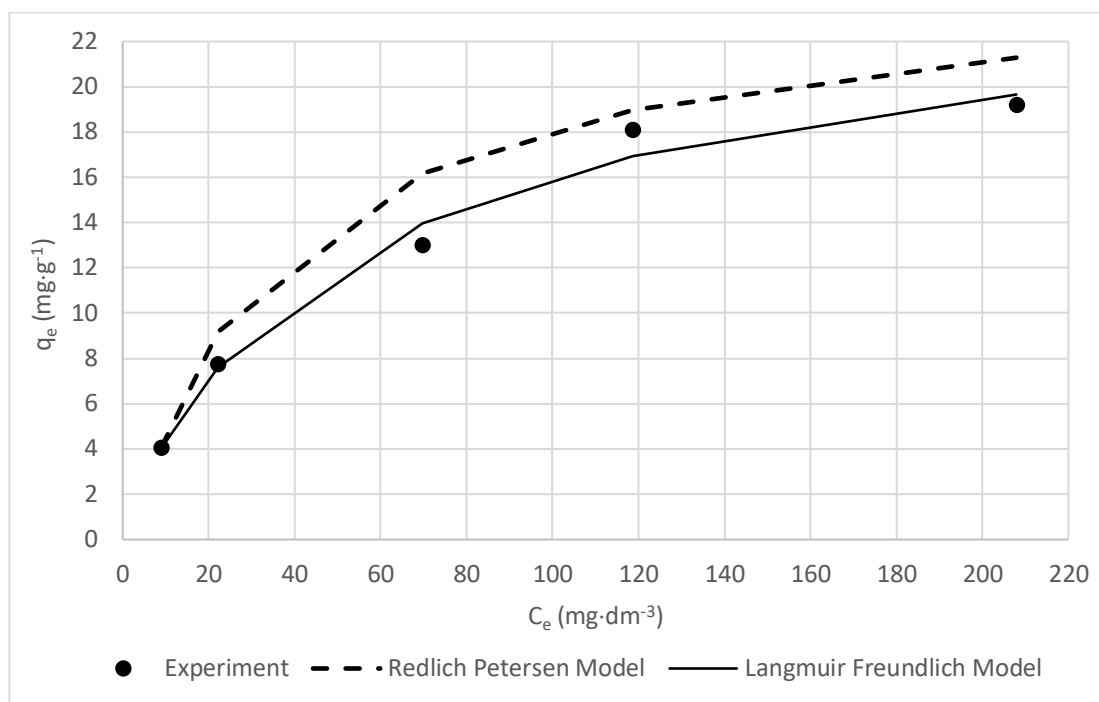
Za vreme nelinearne regresije, parametri modela se prvo procenjuju, a zatim se kontinuirano razvijaju prema vrednostima koje minimiziraju unapred definisanu funkciju greške. Ova evolucija zasniva se na odabranom algoritmu optimizacije (npr. Algoritam *Levenberg-Marquardt*), koji određuje na koji se način procenjeni skup vrednosti vodi ka krajnjim optimizovanim vrednostima [110].

Na slikama 52 i 53 prikazani su dijagrami koji predstavljaju nelinearne izotermne modele *Redlich–Peterson* i *Langmuir–Freundlich*, za 1 g sorbenta i temperature 20 i 60 °C.

Prema dijagramu na slici 52 oba modela imaju vrlo sličan izgled nelinearnih fitovanih krivih koje prolaze veoma blizu eksperimentalnih tačaka. Sa smanjenjem temperature, npr. na 20 °C i istom masom sorbenta, prema slici 53, primećuje se promena, razdvajaju se izoterme krive i snižava pokrivanje tačaka iz eksperimenta.

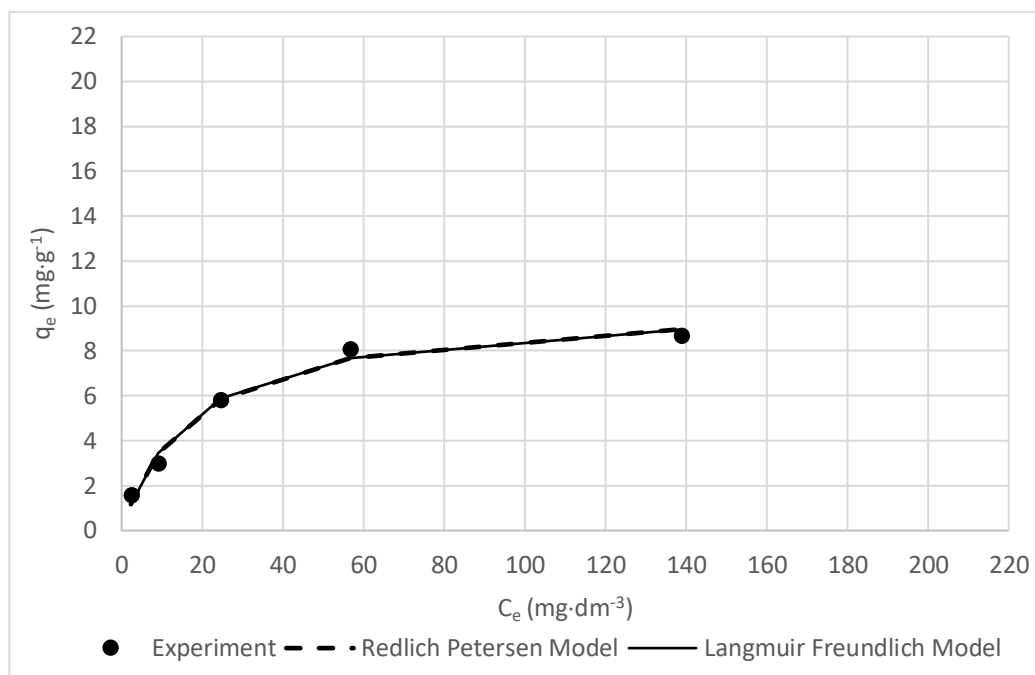


Slika 52. Dijagram izotermnih modela *Redlich–Peterson* i *Langmuir–Freundlich* (1 g sorbenta, 60 °C)

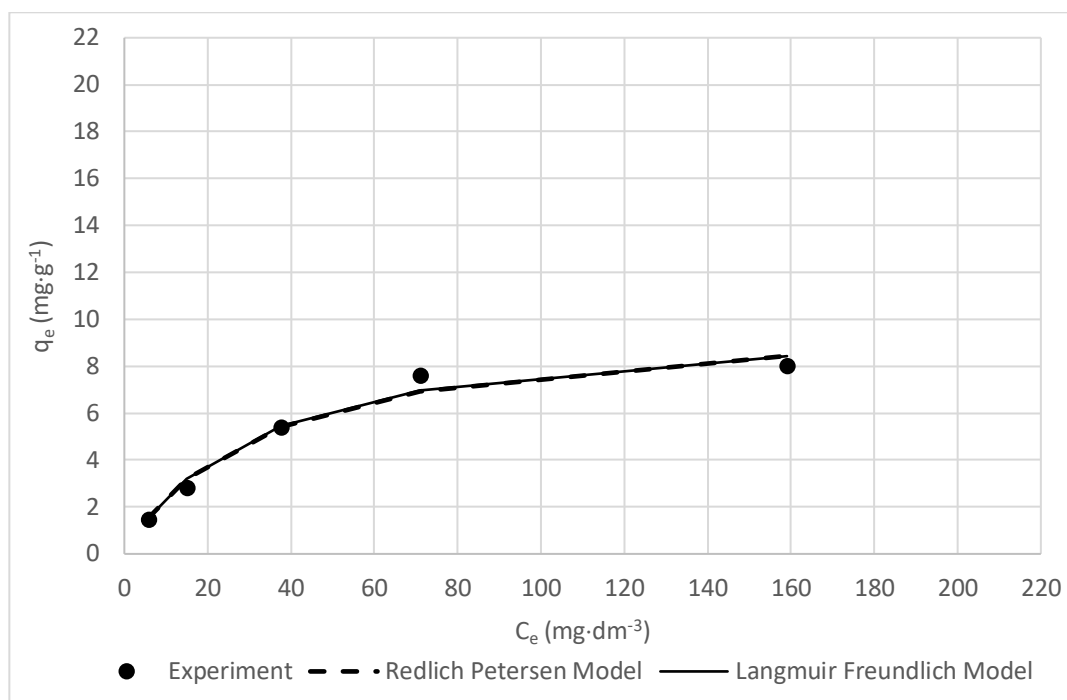


Slika 53. Dijagram izotermnih modela Redlich–Peterson i Langmuir–Freundlich (1 g sorbenta, 20 °C)

Na slikama 54 i 55, gde su predstavljene nelinearne izoterme za 3 g sorbenta i najnižiu i najvišu temperaturu, primetan je identičan izgled krivih obe izoterme, uz naznaku da oba modela slabije pokrivaju eksperimentalne tačke na nižoj temperaturi.



Slika 54. Dijagram izotermnih modela Redlich–Peterson i Langmuir–Freundlich (3 g sorbenta, 60 °C)



Slika 55. Dijagram izotermnih modela Redlich–Peterson i Langmuir–Freundlich (3 g sorbenta, 20 °C)

Tabele 17 i 18, predstavljaju kvantitativne podatke parametara iz modela *Redlich–Peterson* i *Langmuir–Freundlich* sa statističkim podacima pomoću kojih se validiraju korišćeni modeli.

Langmuir–Freundlich izoterma ima za nijansu slabije rezultate u poređenju sa drugom izotermom, prema statističkom pokazatelju. Pri niskoj koncentraciji adsorbata ova izoterma postaje *Freundlich* izotermni model, dok pri visokoj koncentraciji adsorbata postaje *Langmuir* izoterma.

Generalno, tro-parametarski nelinearni izotermni modeli imaju bolje statističke pokazatelje uspešnosti pokrivanja eksperimentalnih tačaka u poređenju sa dvo-parametarskim modelima. Primećuje se da pojedini statistički parametri imaju identične vrednosti ili je razlika na trećoj decimali na različitim temperaturama ili količini sorbenta (R^2), što je razlog da se upotrebe drugi statistički pokazatelji (*SSE*, *Root-MSE*, χ ili *HYBRID*). Najprihvatljiviji su modeli koji imaju najmanje vrednosti, tj. vrednosti bliske nuli, npr. za *SSE*, *ROOT-MSE*, χ i *HYBRID* ili brojnu vrednost koja je bliska jedinici (R^2) [82].

Tabela 17. Konstante modela Redlich–Peterson sa statističkim podacima za adsorpciju AR183 na različite količine sorbenta i različite temperature

1 g sorbenta								
Temperatura (°C)	<i>a</i> (dm ³ ·mg ⁻¹)	<i>b</i> (L ^β ·mg ^{-β})	<i>β</i>	<i>R</i>²	<i>SSE</i>	<i>Root–MSE</i>	<i>χ</i>	<i>HYBRID</i>
20	0,56	0,028	0,99	0,966	16,69	2,89	1,26	62,89
40	0,54	0,023	0,99	0,995	2,53	1,12	0,16	8,08
60	0,66	0,027	0,99	0,997	1,49	0,86	0,09	4,70
2 g sorbenta								
Temperatura (°C)	<i>a</i> (dm ³ ·mg ⁻¹)	<i>b</i> (L ^β ·mg ^{-β})	<i>β</i>	<i>R</i>²	<i>SSE</i>	<i>Root–MSE</i>	<i>χ</i>	<i>HYBRID</i>
20	0,36	0,025	0,99	0,999	1,21	0,78	0,13	6,31
40	0,43	0,030	0,99	0,998	1,59	0,89	0,17	8,30
60	0,48	0,033	0,99	0,998	1,34	0,82	0,18	8,91
3 g sorbenta								
Temperatura (°C)	<i>a</i> (dm ³ ·mg ⁻¹)	<i>b</i> (L ^β ·mg ^{-β})	<i>β</i>	<i>R</i>²	<i>SSE</i>	<i>Root–MSE</i>	<i>χ</i>	<i>HYBRID</i>
20	0,31	0,033	0,99	0,999	0,79	0,63	0,13	6,70
40	0,40	0,041	0,99	0,999	0,57	0,54	0,08	4,23
60	0,58	0,06	0,99	0,999	0,60	0,55	0,19	9,80

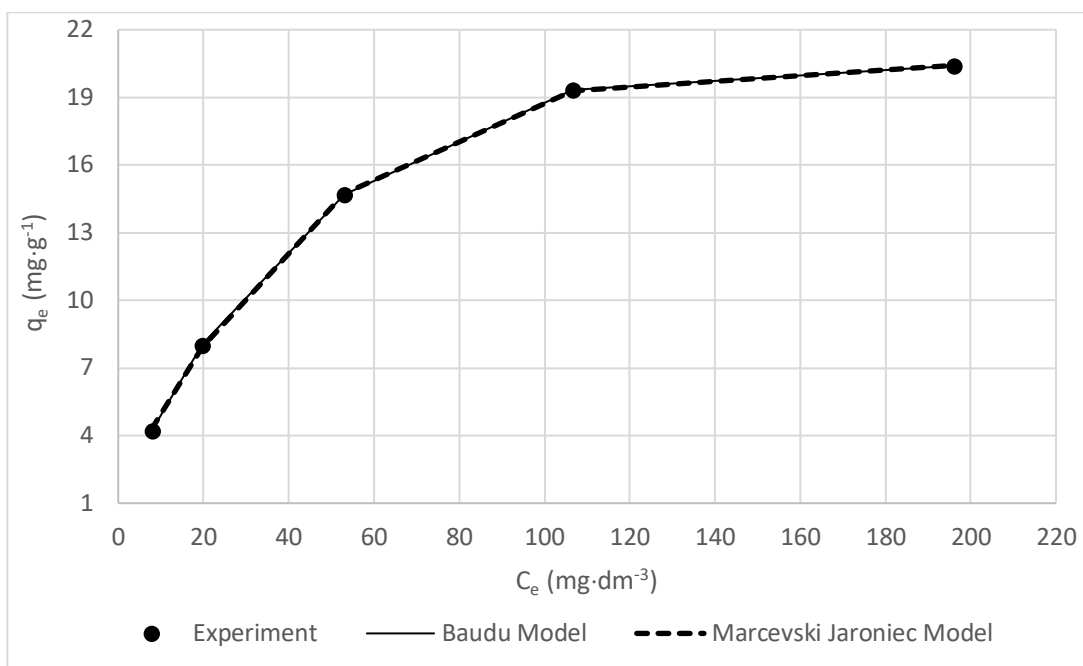
Tabela 18. Konstante modela Langmuir–Freundlich sa statističkim podacima za adsorpciju AR183 na različite količine sorbenta i različite temperature

1 g sorbenta								
Temp. (°C)	q_{MLF} (mg·g ⁻¹)	K_{LF} (dm ³ ·mg ⁻¹)	M_{LF}	R^2	SSE	Root–MSE	χ	HYBRID
20	26,00	0,017	0,90	0,985	2,56	1,13	0,16	8,12
40	25,60	0,020	0,96	0,986	2,49	1,11	0,15	7,59
60	25,24	0,026	0,99	0,993	1,39	0,83	0,09	4,39
2 g sorbenta								
Temp. (°C)	q_{MLF} (mg·g ⁻¹)	K_{LF} (dm ³ ·mg ⁻¹)	M_{LF}	R^2	SSE	Root–MSE	χ	HYBRID
20	15,10	0,023	0,99	0,995	1,17	0,76	0,12	6,07
40	15,33	0,028	0,99	0,994	1,54	0,88	0,16	7,96
60	15,55	0,031	0,99	0,995	1,27	0,80	0,17	8,44
3 g sorbenta								
Temp. (°C)	q_{MLF} (mg·g ⁻¹)	K_{LF} (dm ³ ·mg ⁻¹)	M_{LF}	R^2	SSE	Root–MSE	χ	HYBRID
20	10,17	0,030	0,99	0,998	0,76	0,61	0,13	6,44
40	10,35	0,038	0,99	0,998	0,55	0,52	0,08	4,08
60	10,09	0,057	0,99	0,998	0,58	0,54	0,20	9,86

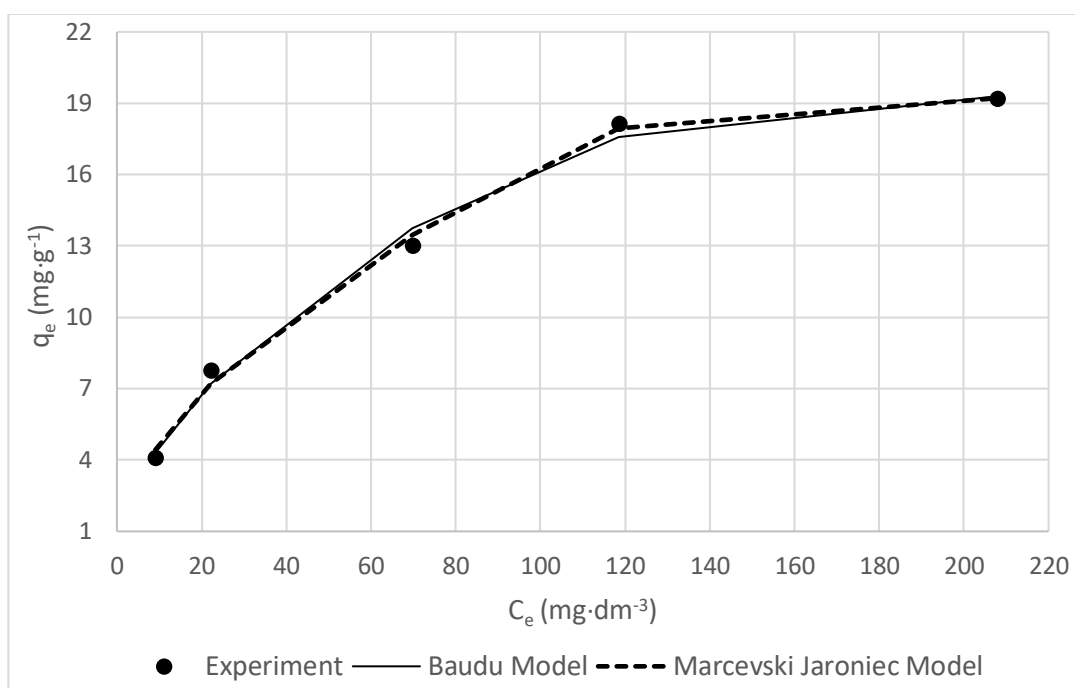
12.4 Četvoro–parametarski izotermni modeli

Nelinearni oblici četvoro-parametarskih adsorpcionih izoterma *Marczewski-Jaroniec* i *Baudu* predstavljeni su dijagramima na slikama 56-59, za 1 i 3 g sorbenta i minimalnu i maksimalnu temperaturu adsorpcije. Prema krivama sa ovog dijagrama primećuje se da oba modela pokazuju vrlo dobre rezultate, tj. krive prolaze veoma blizu eksperimentalnih tačaka.

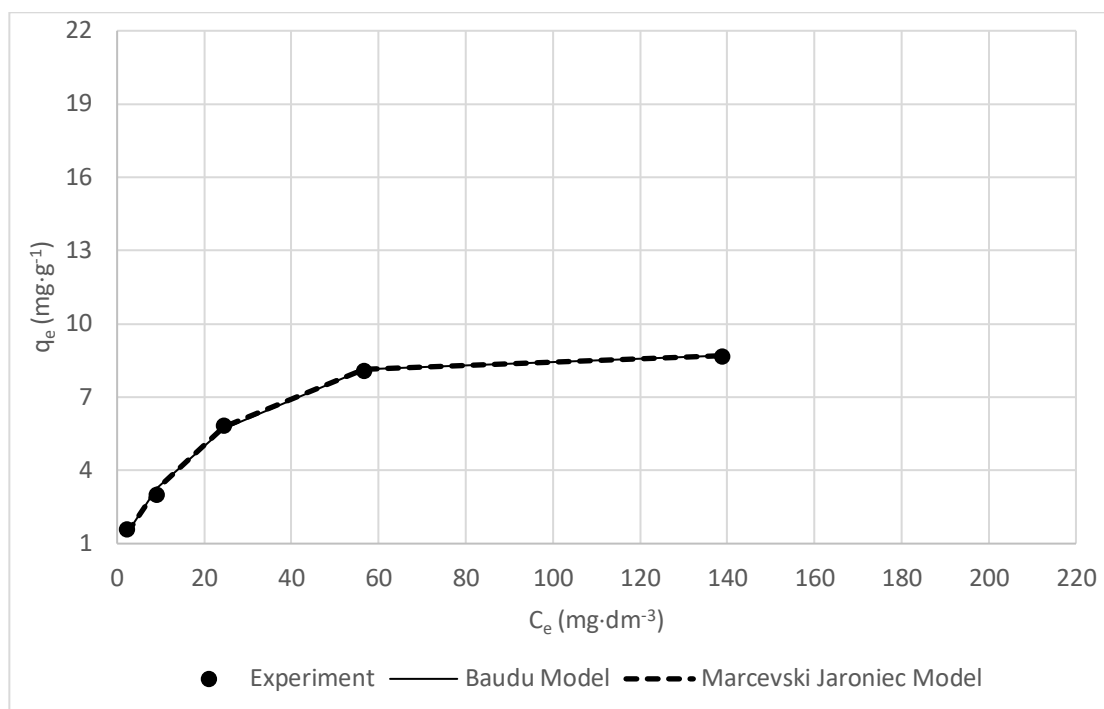
Nezavisno od mase sorbenta i temperature adsorpcije, izotermne krive nelinearne regresije se preklapaju i odlično pokrivaju eksperimentalne tačke. Primetno je neznatno odstupanje kod adsorpcije na 20 °C za 1 g sorbenta.



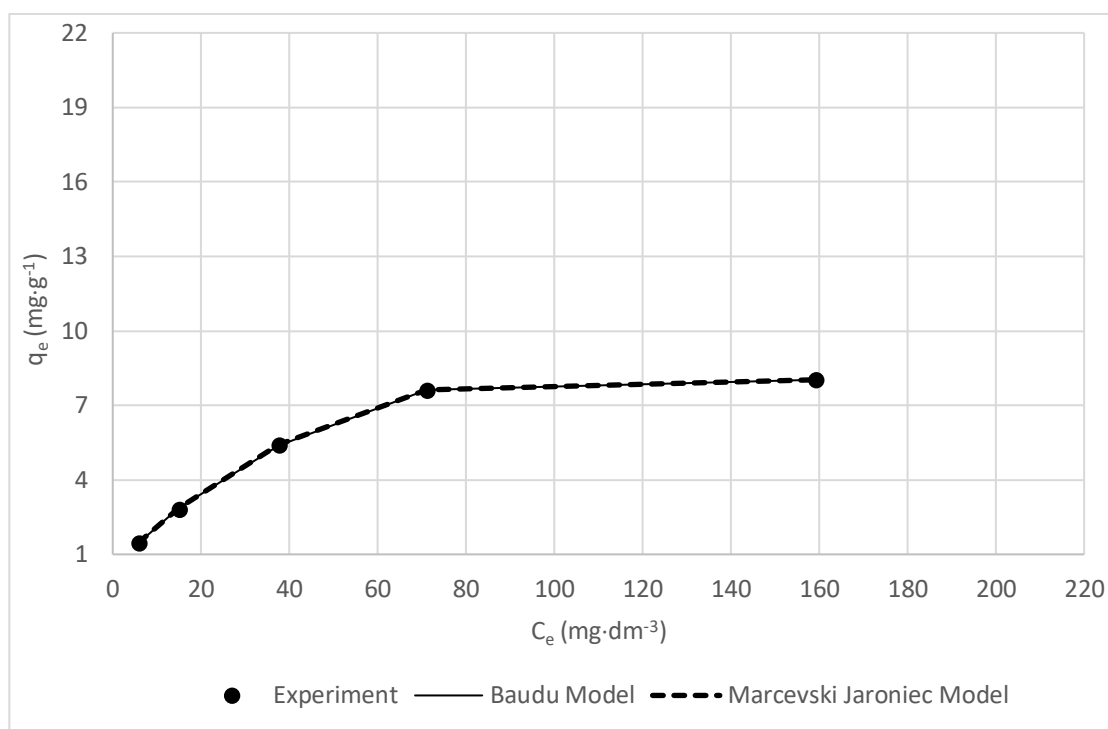
Slika 56. Dijagram izotermnih modela Baudu i Marcevski–Jaronec (1 g sorbenta, 60 °C)



Slika 57. Dijagram izotermnih modela Baudu i Marcevski–Jaronec (1 g sorbenta, 20 °C)



Slika 58. Dijagram izotermnih modela Baudu i Marcevski–Jaronec (3 g sorbenta, 60 °C)



Slika 59. Dijagram izotermnih modela Baudu i Marcevski–Jaronec (3 g sorbenta, 20 °C)

Tabele 19 i 20 prikazuju kvantitativne podatke o četvero-parametarskim izotermama posle nelinearne regresije, posebno su interesantni pojedinačni statistički parametri (SSE , R^2 , $ROOT-MSE$, χ , $HYBRID$) koji određuju stepen validnosti ili prihvatljivosti korišćenih modela.

Poređenjem rezultata ovih statističkih parametara, za sve modele i uslove adsorpcije, uočljiva je pravilnost i slaganje brojnih vrednosti, tj. statistički parametri, SSE , $ROOT-MSE$, χ , i $HYBRID$, imaju brojne vrednosti bliske nuli, kao i uglavnom odgovarajuće brojne vrednosti za R^2 , koje su bliske jedinici, uz pojedine izuzetke.

Na primer, za model *Marcewski-Jaroniec*, 2 g sorbenta i 60, 40 i 20 °C: $SSE=0.00019$, 0.052 i 0.042 ; $ROOT-MSE=0.014$, 0.23 i 0.20 ; $\chi=5.78 \times 10^{-5}$, 0.017 i 0.014 ; $HYBRID=0.006$, 1.75 i 1.45 ; $R^2=0,999$, $0,999$ i $0,999$; respektivno. Prema ovim podacima, sva tri slučaja prema R^2 , imaju podjednaku pokrivenost i validnost modela, međutim, prema ostalim statističkim parametrima, najbolji slučaj (najprihvatljiviji) je na 60 °C, jer ima najniže brojne vrednosti za SSE , $ROOT-MSE$, χ , i $HYBRID$. Slično važi i za model *Baudu*.

Generalno, prema rezultatima iz tabela 19 i 20, model *Marcewski-Jaroniec* ima najbolje rezultate, najpreciznije opisuje dešavanja pri adsorpciji AR183 boje na površinu i unutrašnjost poroznih čestica sorbenta dobijenog od konfekcijskog pamučnog otpada. Oba četvero-parametarska modela imaju empirijske jednačine koje mogu odgovoriti širokom rasponu eksperimentalnih rezultata zbog velikog broja koeficijenata (parametara) u izotermama.

Izoterma *Marcewski-Jaroniec* ima sličnost sa *Langmuir* izotermom i preporučuje se na temelju pretpostavke o lokalnoj *Langmuir* izotermi i distribuciji energije adsorpcije na aktivnim mestima na sorbentu, što je u skladu sa rezultatima za linearni model *Langmuir* koji se pokazao najpodesnijim od linearnih modela.

Tabela 19. Konstante modela Marcewski- Jaroniec za adsorpciju boje
na različite količine sorbenta i različite temperature

1 g sorbenta									
Temp. (°C)	$q_{m,MJ}$ (mg·g ⁻¹)	K_{MJ}	n_{MJ}	m_{MJ}	R^2	SSE	$Root-MSE$	χ	<i>HYBRID</i>
20	19,21	0,007	152,46	0,54	0,996	0,67	0,82	0,09	8,69
40	19,81	0,008	152,46	0,55	0,997	0,53	0,73	0,08	8,14
60	20,59	0,012	3,57	0,66	0,999	0,02	0,15	0,004	0,37
2 g sorbenta									
Temp. (°C)	$q_{m,MJ}$ (mg·g ⁻¹)	K_{MJ}	n_{MJ}	m_{MJ}	R^2	SSE	$Root-MSE$	χ	<i>HYBRID</i>
20	11,57	0,011	11,09	0,65	0,999	0,042	0,20	0,014	1,45
40	11,99	0,013	10,78	0,66	0,999	0,052	0,23	0,017	1,75
60	12,34	0,017	3,78	0,77	0,999	0,00019	0,014	5,78×10 ⁻⁵	0,006
3 g sorbenta									
Temp. (°C)	$q_{m,MJ}$ (mg·g ⁻¹)	K_{MJ}	n_{MJ}	m_{MJ}	R^2	SSE	$Root-MSE$	χ	<i>HYBRID</i>
20	8,03	0,015	6,67	0,70	0,999	0,0008	0,028	0,0004	0,04
40	8,47	0,016	7,07	0,62	0,999	0,006	0,077	0,003	0,28
60	8,72	0,021	3,74	0,59	0,999	0,075	0,27	0,03	3,18

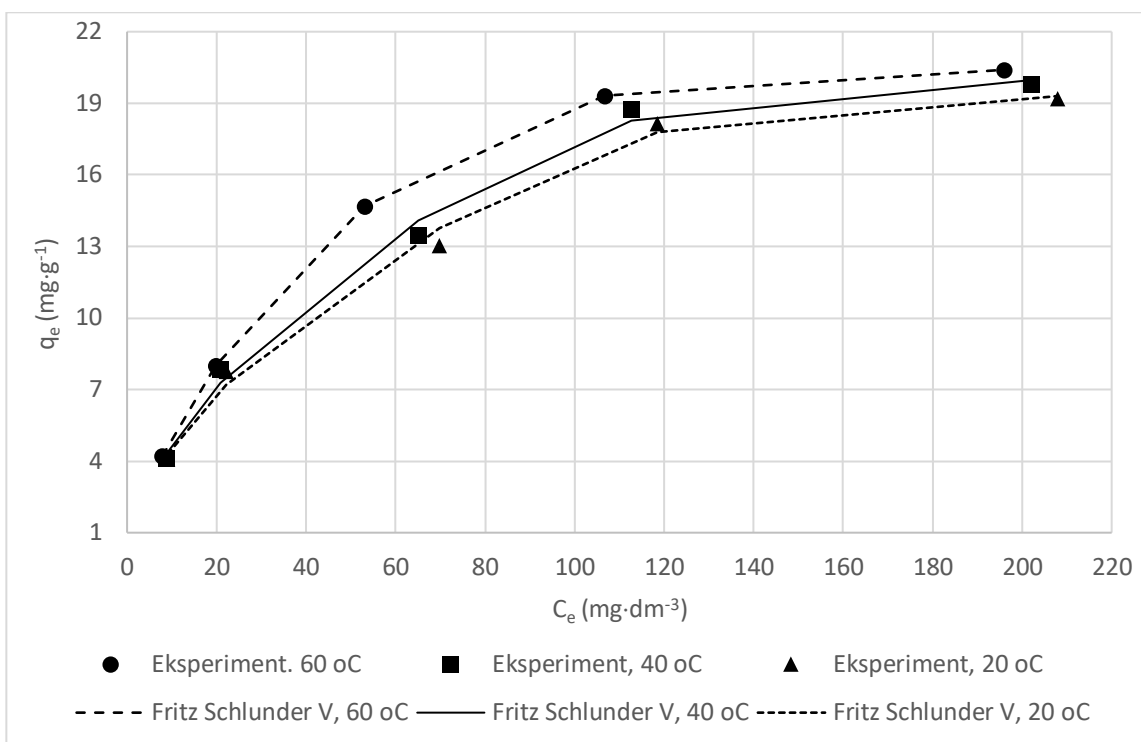
Tabela 20. Konstante modela Baudu za adsorpciju boje
na različite količine sorbenta i različite temperature

1 g sorbenta									
Temp. (°C)	q_{m0} (mg·g ⁻¹)	b_0	x	y	R^2	SSE	$Root-MSE$	χ	$HYBRID$
20	4132295,23	$2,90 \times 10^{-7}$	1,63	-2,05	0,993	1,19	1,09	0,11	10,94
40	7272996,79	$1,66 \times 10^{-7}$	1,77	-2,18	0,995	0,88	0,94	0,09	8,81
60	2061,82	0,0004	0,49	-0,76	0,999	4,08E-05	0,006	4,80E-06	0,00
2 g sorbenta									
Temp. (°C)	q_{m0} (mg·g ⁻¹)	b_0	x	y	R^2	SSE	$Root-MSE$	χ	$HYBRID$
20	2778367,22	$1,99 \times 10^{-7}$	1,92	-2,23	0,999	0,056	0,23	0,01	1,18
40	2210842,64	$2,95 \times 10^{-7}$	1,91	-2,22	0,999	0,055	0,23	0,01	1,37
60	654,09	0,0007	0,55	-0,70	0,999	0,006	0,08	0,002	0,17
3 g sorbenta									
Temp. (°C)	q_{m0} (mg·g ⁻¹)	b_0	x	y	R^2	SSE	$Root-MSE$	χ	$HYBRID$
20	40021,95	$1,02 \times 10^{-5}$	1,26	-1,54	0,999	0,003	0,056	0,001	0,14
40	341637,79	$1,81 \times 10^{-6}$	1,59	-1,95	0,999	0,004	0,066	0,002	0,19
60	2227,94	0,0003	0,59	-0,98	0,999	0,103	0,322	0,04	3,92

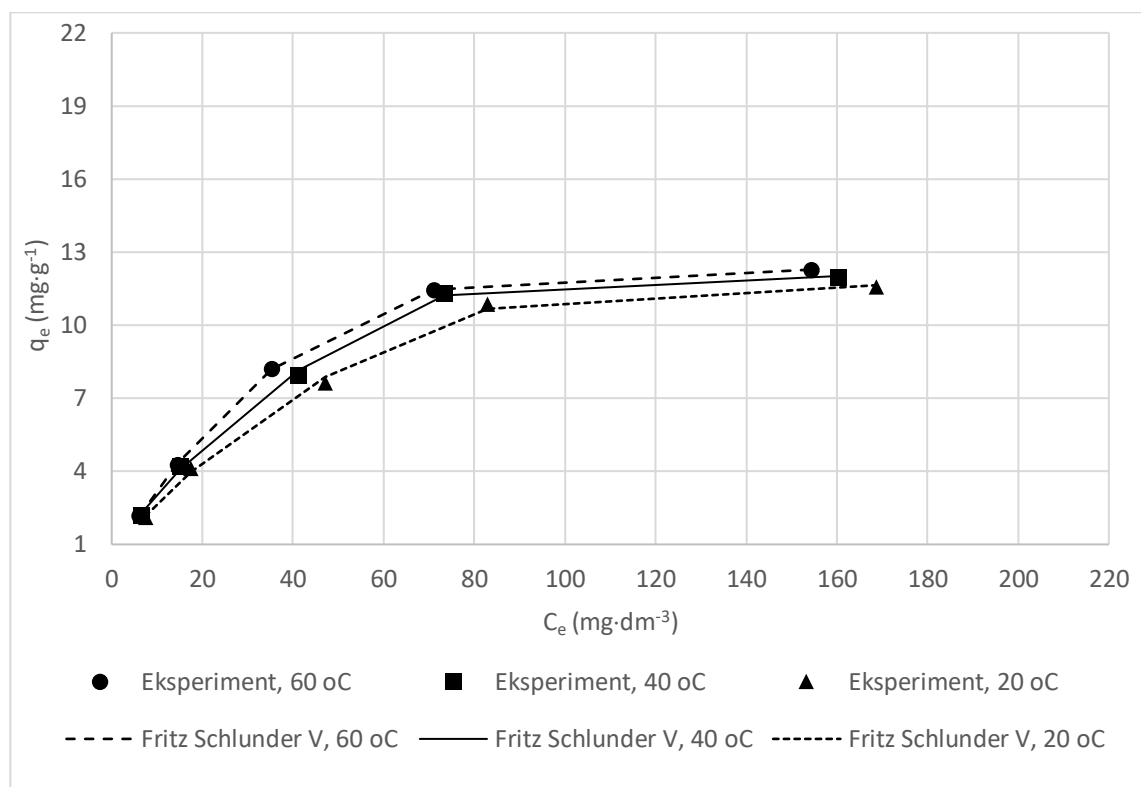
12.5 Peto-parametarski izotermni model

Prema dijagramima sa slika 60-62 za peto-parametarski model *Fritz Schlunder V*, za različite mase sorbenta i temperature, vidljiva je velika uspešnost u poklapanju podataka nelinearnog izoternog modela sa eksperimentalnim tačkama.

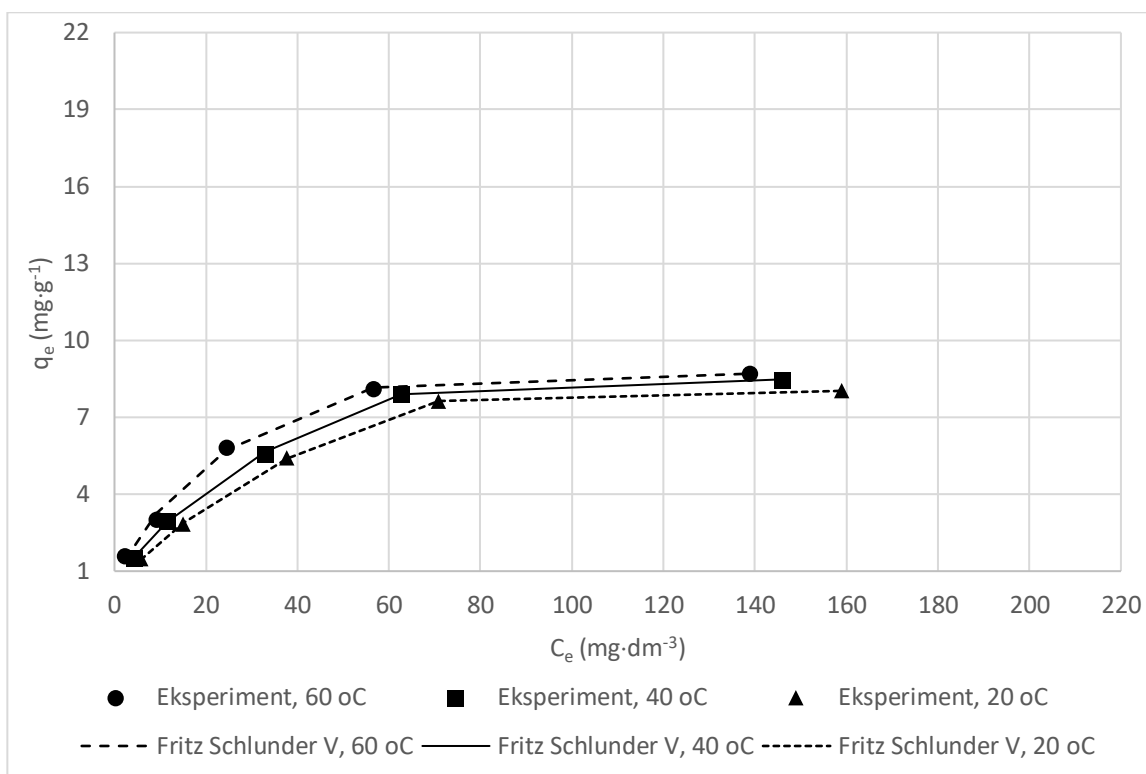
Praktično, u svim slučajevima ovaj model odlično prati merne tačke pokrivajući putanju promena i objašnjavajući dešavanja pri ravnotežnoj adsorpciji metalkompleksne boje na sorbent od otpadnog tekstila.



Slika 60. Dijagram izoternog modela Fritz–Schlunder V (1 g sorbenta, sve temperature)



Slika 61. Dijagram izoternog modela Fritz–Schlunder V (2 g sorbenta, sve temperature)



Slika 62. Dijagram izoternog modela Fritz–Schlunder V (3 g sorbenta, sve temperature)

Kvantitativno izražavanje rezultata *Fritz–Schlunder V* izotermne jednačine, dato je u tabeli 21. Vrlo niske vrednosti bliske 0 za *SSE*, *ROOT-MSE*, χ i *HYBRID*, kao i veoma visoke vrednosti R^2 bliske 1, potvrđuju da je model veoma podesan za opis adsorpcije AR183 boje na sorbent od otpadne pamučne celuloze.

Tabela 21. Konstante modela Fritz–Schlunder V za adsorpciju boje na različite količine sorbenta i različite temperature

1 g sorbenta										
Temp. (°C)	q_{mFS} (mg·g ⁻¹)	K_1	K_2	m_1	m_2	R^2	SSE	Root–MSE	χ	HYBRID
20	3,66	0,33	$2,63 \times 10^{-8}$	0,58	3,07	0,994	1,07	1,03	0,10	10,45
40	0,87	1,34	$7,61 \times 10^{-7}$	0,60	2,49	0,994	0,99	0,99	0,09	9,27
60	0,97	0,97	0,0004	0,73	1,49	0,999	$3,94 \times 10^{-5}$	0,006	$5,37 \times 10^{-6}$	0,0005
2 g sorbenta										
Temp. (°C)	q_{mFS} (mg·g ⁻¹)	K_1	K_2	m_1	m_2	R^2	SSE	Root–MSE	χ	HYBRID
20	0,71	0,71	$5,35 \times 10^{-6}$	0,72	2,31	0,999	0,104	0,32	0,015	1,53
40	0,78	0,77	$4,98 \times 10^{-6}$	0,71	2,37	0,999	0,089	0,30	0,015	1,51
60	0,68	0,68	0,0007	0,85	1,55	0,999	0,006	0,08	0,002	0,17
3 g sorbenta										
Temp. (°C)	q_{mFS} (mg·g ⁻¹)	K_1	K_2	m_1	m_2	R^2	SSE	Root–MSE	χ	HYBRID
20	0,64	0,64	$1,07 \times 10^{-5}$	0,72	2,25	0,999	0,003	0,056	0,001	0,14
40	0,77	0,77	$8,36 \times 10^{-6}$	0,65	2,30	0,999	0,007	0,086	0,002	0,18
60	0,93	0,93	0,0004	0,61	1,59	0,999	0,103	0,322	0,04	3,91

13. Kinetika adsorpcije

13.1 Reakcioni modeli

Pokazalo se da performanse procesa i krajnji troškovi sorpcionog sistema zavise od efikasnosti dizajna i efikasnosti rada procesa, što često zahteva razumevanje kinetike adsorpcije ili vremensku zavisnost raspodele koncentracije rastvora u masi rastvora i čvrstom sorbentu [87].

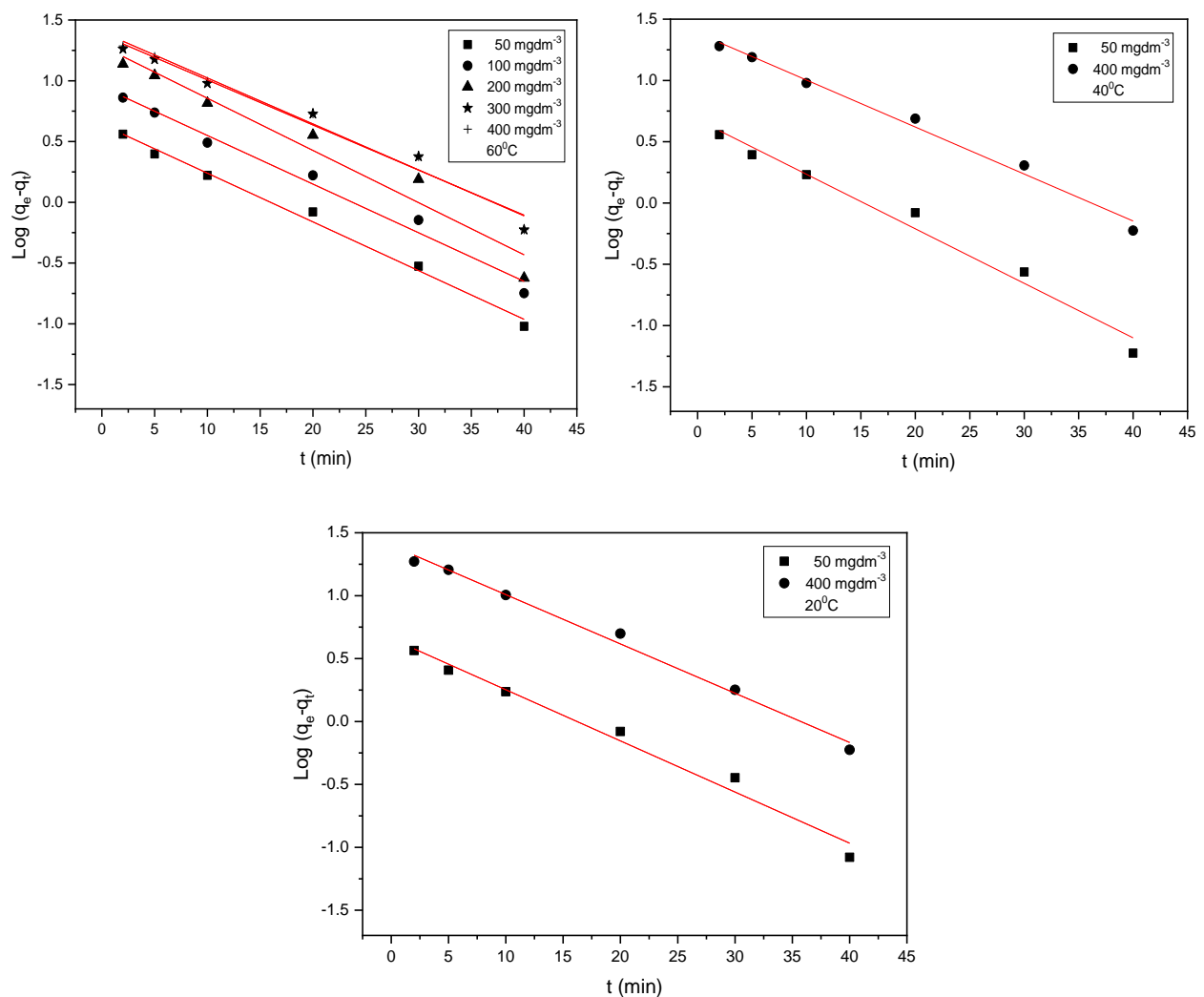
Studija dinamike adsorpcije opisuje brzinu unosa rastvora. Ova brzina kontroliše vreme zadržavanja adsorbata na interfejsu čvrsto-rastvor. Da bi se ispitali kontrolni mehanizmi procesa adsorpcije (hemijska reakcija, kontrola difuzije i prenos mase), korišćeno je nekoliko kinetičkih modela za testiranje eksperimentalnih podataka. Kinetika AR183 na sorbentu od otpadnog pamučnog tekstila analizirana je uz pomoć *Pseudo I order* i *Avrami* linearnih modela. Model koji je najprikladniji izabran je na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije, R^2 .

Na slikama 63 i 64 prikazani su dijagrami sa rezultatima koji se vezuju za kinetiku sorpcije metalkompleksne boje na različitim količinama sorbenta, različitim temperaturama i različitim početnim koncentracijama boje, prema modelu *Pseudo I order*.

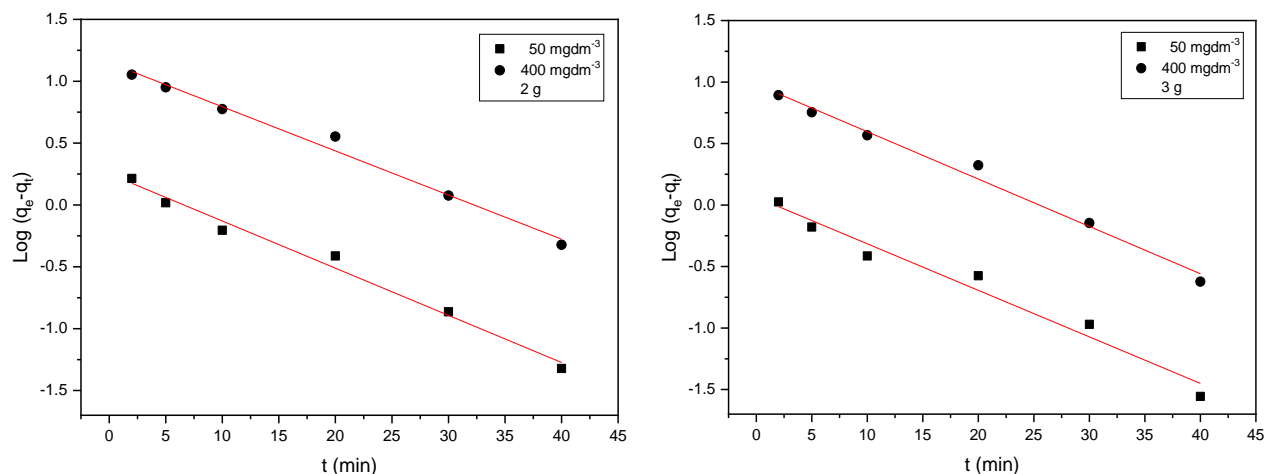
Prema linearnim formama kinetičkog modela sa slika 63 i 64, može se konstatovati da je brzina adsorpcije, pri datim eksperimentalnim uslovima, odlično opisuje ovim modelom.

Slika 63 odnosi se na dijagrame modela *Pseudo I order* za 1 g sorbenta i svim temperaturama dok slika 64 predstavlja dijagrame *Pseudo I order* za 2 i 3 g sorbenta pri adsorpciji boje na 60 °C.

Dakle, prema izgledu krivih na ovim dijagramima, kao i rasipanja eksperimentalnih tačaka oko idealne krive fitovanja, utvrđeno je da se kinetika adsorpcije metalkompleksne boje na sorbent od pamučnog tekstila, dobijenom iz otpada posle iskrojavanja pletenine, funkcionalno pokrivena modelom *Pseudo I order*.



Slika 63. Kinetika adsorpcije boje (*Pseudo I order*) na svim temperaturama i 1 g sorbenta



Slika 64. Kinetika adsorpcije boje (Pseudo I order) na 60 °C i 2 i 3 g sorbenta

U tabelama 22 i 23 date su brojne vrednosti kinetičkih parametara procesa adsorpcije metalkompleksne boje (ravnotežna konstanta brzine kinetike *Pseudo I order*), za sve količine sorbenta, sve početne koncentracije boja, sve temperature, kao i vrednosti za parametar q_e (izračunati $q_{e,izr}$ i eksperimentalni $q_{e,exp}$). Model *Pseudo I order* ima u svim slučajevima koeficijent determinacije $R^2 \geq 0,97$, što znači veoma visoku funkcionalnost, uz tvrdnju da model može biti iskorišćen za opisivanje procesa adsorpcije boje na sorbent. Takođe, razlike između parametara $q_{e,izr}$ i $q_{e,exp}$ su približne, tj. bliske za ovaj model.

Prema podacima datim u tabelama 22 i 23, konstanta brzine *Pseudo I order* ne zavisi od početne koncentracije boje u rastvoru, količine sorbenta i porasta temperature.

U svim slučajevima, koncentracija boje opada vrlo brzo tokom početne adsorpcije, pre nego što difuzija unutar čestica preuzme prevagu i kontrolu kinetike adsorpcije.

U opisivanju i tumačenju ovih rezultata koji se tiču kinetike heterogenih reakcija adsorpcije figurišu isti pojmovi kao u homogenoj kinetici ali je njihovo značenje donekle izmenjeno, npr. brzina reakcije izražava se količinom supstance koja proreaguje u jedinici vremena po jedinici površine sorbenta. Sorbenti identičnog hemijskog sastava i iste specifične površine mogu se razlikovati po gustini aktivnih centara, često postoje aktivni centri različite vrste pa se reakcija na celoj površini može istovremeno odigravati različitim mehanizmima i brzinama, odnosno dobija se podatak o prosečnoj brzini reakcije, ne postoji neko opšte pravilo o relativnoj hemisorptivnosti—u načelu polarne supstance se lakše adsorbuju od nepolarnih, aromatična jedinjenja mogu biti relativno jako adsorbovana na metalima pomoću π veza, itd. [73, 77, 80].

Tabela 22. Kinetički model Pseudo I order za adsorpciju boje na 1 g sorbent

Temperatura (°C)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	$q_{e,izr}$ (mg·g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
20	50	4,09	4,11	0,09	0,982
	400	19,21	19,30	0,09	0,992
40	50	4,13	4,14	0,10	0,979
	400	19,81	19,91	0,09	0,990

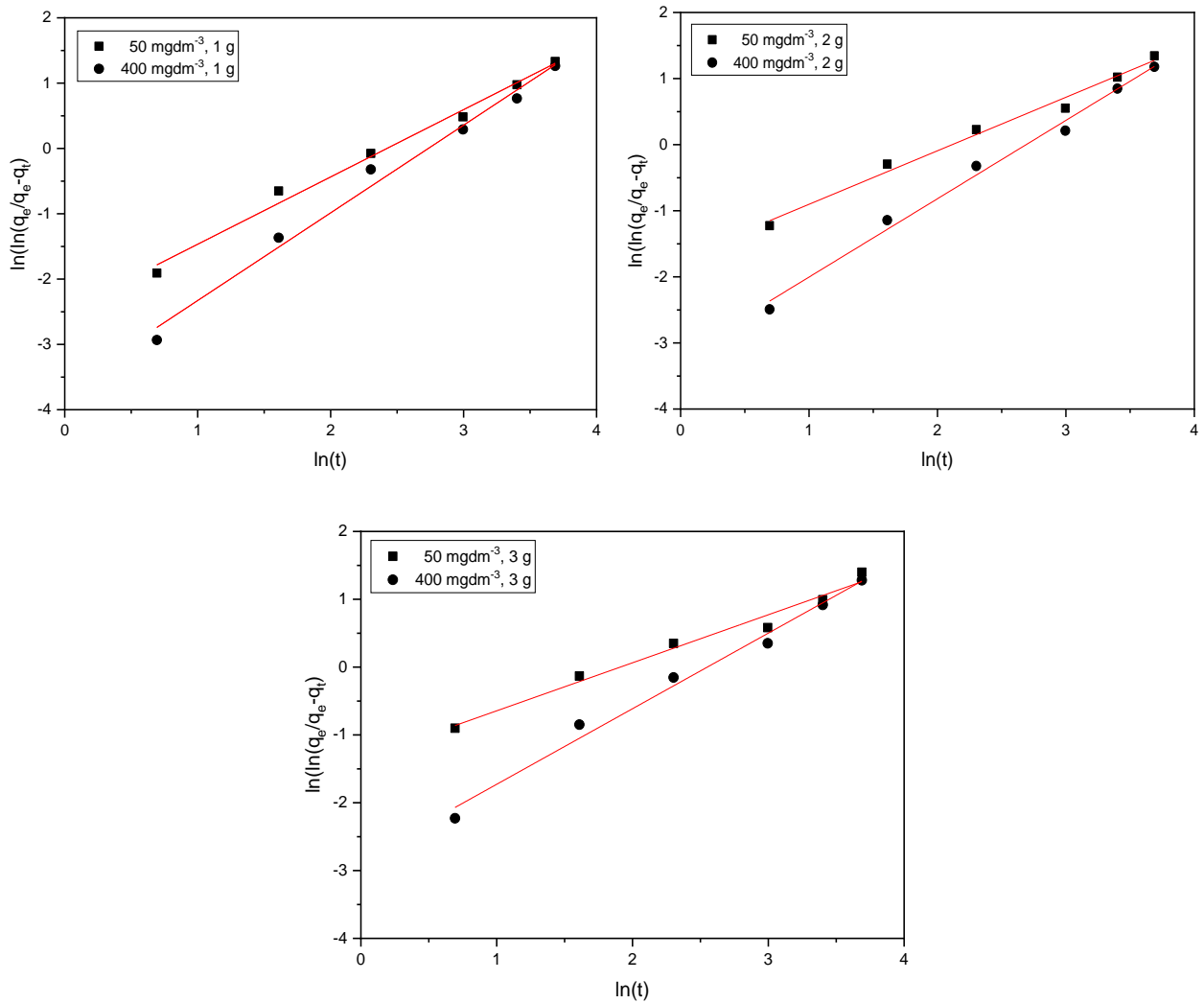
Tabela 23. Kinetički model Pseudo I order za adsorpciju boje na sorbent na 60 °C

Masa sorbenta (g)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	$q_{e,izr}$ (mg·g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
1	50	4,21	4,23	0,09	0,992
	400	20,40	20,51	0,09	0,979
2	50	2,19	2,21	0,09	0,987
	400	12,28	12,37	0,08	0,988
3	50	1,59	1,60	0,09	0,970
	400	8,70	8,75	0,09	0,988

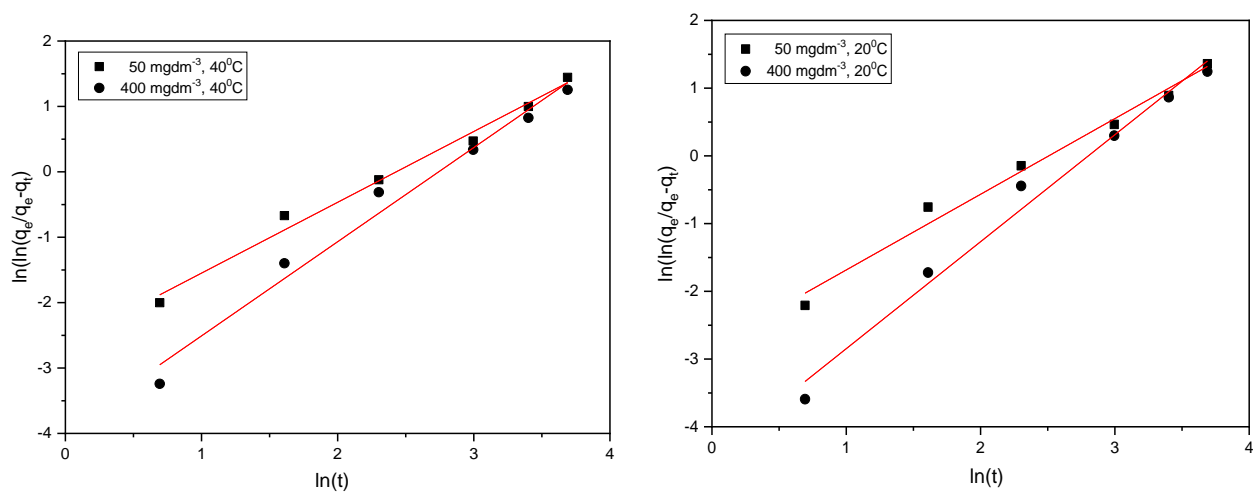
Koeficijent brzine adsorpcije može imati vremensku zavisnost tokom procesa adsorpcije [89]. Za kinetički sistem sa vremenski zavisnim koeficijentom brzine kaže se da pokazuje "fraktalnu kinetiku". *Avrami* jednačina brzine reakcije je jedan od modela koji opisuje takvo kinetičko ponašanje [80].

Na slikama 65 i 66 prikazani su dijagrami koji razmatraju kinetiku adsorpcije metalkompleksne boje na sorbent od otpadnog pamuka prema modelu *Avrami*. Primetna je visoka funkcionalnost fitovanih pravih linija koji dotiču eksperimentalne tačke ili prolaze veoma blizu njih, pa se i ovde može konstatovati da i ovaj model, poput modela *Pseudo I order*, odlično opisuje brzinu adsorpcije boje na sorbent.

Avrami model pretpostavlja da je raspodela molekula boje na površini sorbenta homogena i da se adsorpcija ne dešava sa konstantnom brzinom rasta, jer su vrednosti parametra n_A u rasponu od 0,71 do 1,58 (tabela 24 i 25). Za $n_A > 1$, sugerise se da je postupak ograničen površinskom reakcijom i da je difuzija molekula boje brza, npr. transport molekula boje do granične površine nije korak kontrole brzine, a $n_A = 1$ ukazuje na to da je adsorpcija boje trenutna.



Slika 65. Kinetika adsorpcije boje (Avrami model) na svim količinama sorbenta pri 60 °C



Slika 66. Kinetika adsorpcije boje (Avrami model) na 20 i 40 °C i 1 g sorbenta

Iz tabela 24 i 25 primetno je da izračunate *Avrami* konstante zavise od temperature. Dok vrednosti n_A opadaju sa temperaturom, vrednosti k_A rastu sa temperaturom. Kada temperatura poraste, povećanje vrednosti k_A ukazuje na povećanje brzine reakcije.

Tabela 24. Kinetički model *Avrami* za adsorpciju boje na 1 g sorbenta

Temperatura (°C)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	$q_{e,izr}$ (mg·g ⁻¹)	k_A (min ⁻¹)	n_A	R^2
20	50	4,09	4,21	0,054	1,12	0,985
	400	19,21	37,52	0,007	1,58	0,985
40	50	4,13	4,18	0,066	1,08	0,988
	400	19,81	28,89	0,013	1,44	0,980

Tabela 25. Kinetički model *Avrami* za adsorpciju boje na sorbent na 60 °C

Masa sorbenta (g)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	$q_{e,izr}$ (mg·g ⁻¹)	k_A (min ⁻¹)	n_A	R^2
1	50	4,21	4,24	0,08	1,03	0,990
	400	20,40	26,06	0,02	1,34	0,988
2	50	2,19	2,19	0,22	0,81	0,987
	400	12,28	13,41	0,03	1,18	0,992
3	50	1,59	1,59	0,36	0,71	0,979
	400	8,70	8,98	0,05	1,11	0,987

U istraživanju su provereni i nelinearni reakcioni modeli. Na slikama 67-69 i tabelama 26 i 27 predstavljeni su nelinearni dijagrami modela *Brouser-Weron-Sotolongo* i *Hyperbolic Tangent*.

Na slici 67 prikazani su dijagrami oba modela za 1 g sorbenta, minimalnu i maksimalnu početnu koncentracije boje i maksimalnu temperaturu. Izgled nelinearnih krivih je vrlo sličan, modelne krive veoma dobro pokrivaju tačke adsorpcije i mogu se iskoristiti u opisu brzine difuzije metalkompleksne boje na jeftin sorbent.

Slike 68 i 69 predstavljaju dijagrame sa nelinearnim krivama oba modela za 2 i 3 g sorbenta, najmanju i najveću koncentraciju i temperaturu od 60 °C. I u ovom slučaju izgled krivih je prilično sličan, čime se potvrđuje da i količina sorbenta ne menja mehanizam sorpcije.

Brouer-Weron-Sotolongo model interpolira između modela kinetike prvog i drugog reda. Što je još važnije, on uvodi ne samo fraktalni poredak (n_{BVS}) već i fraktalni parametar vremena (α) koji karakteriše varijacije konstante brzine u vremenu [81].

Kinetički model *Brouers-Weron-Sotolongo* označava da je mehanizam sorpcije boje prilično složen. Radi se o generalizovanoj fraktalnoj kinetičkoj funkciji za analizu složenih sistema. Složeni fenomen ove sorpcije može uključivati i hemijsku interakciju između adsorbata i funkcionalnih grupa na površini sorbenta: vezivanje vodonika, razmenu liganda, *van der Waals*-ove, elektrostatičke i hidrofobne interakcije [81].

Tabele 26 i 27 prikazuje brojne vrednosti kinetičkih parametara korišćenih nelinearnih modela za adsorpciju boje početne koncentracije 50 i 400 mg·dm⁻³. Rezultati daju vezu između kinetičkih podataka za obe koncentracije sa visokim koeficijentima determinacije i malim vrednostima parametara greške čime je potvrđeno da su oba primenjena modela prikladna za korišćenje.

Za nijansu bolje fitovanje pomoću kinetičkog modela *Brouers-Weron-Sotolongo* (prema R^2), ukazuje na to da uklanjanje metalkompleksne boje uz pomoć sorbenta može biti potpomognuto i nekim tipom hemisorpcionih interakcija, tj. korak kontrole brzine delom može biti i hemijska adsorpcija obuhvatajući sile valencije preko razmene ili raspodele elektrona između boje i sorbenta na bazi otpadnog pamuka.

Sa druge strane, pored statističkih parametara za procenu validnosti modela, zbog neznatnih razlika kao i prividne zbrke i dvosmislenosti izraza "slični", "ne zaostaje" ili "gotovo ekvivalentni" za podobnost kinetičkih modela može se iskoristiti još jedan komparativni kriterijum. Ovaj kriterijum uključuje poređenje izračunatih $q_{e,izr}$ vrednosti (parametar iz jednačine modela) sa eksperimentalnim $q_{e,exp}$ vrednostima.

Tako na primer, kod adsorpcije boje koncentracije 50 mg·dm⁻³ i 1 g sorbenta, primenjeni kinetički modeli imaju sledeće vrednosti kapaciteta adsorpcije:

- *Brouers-Weron-Sotolongo* ($q_{e,izr}=4,99$ mg·g⁻¹), *Hyperbolic Tangent* ($q_{e,izr}=4,18$ mg·g⁻¹) dok je eksperimentalno dobijena vrednost ($q_{e,exp}=4,21$ mg·g⁻¹),

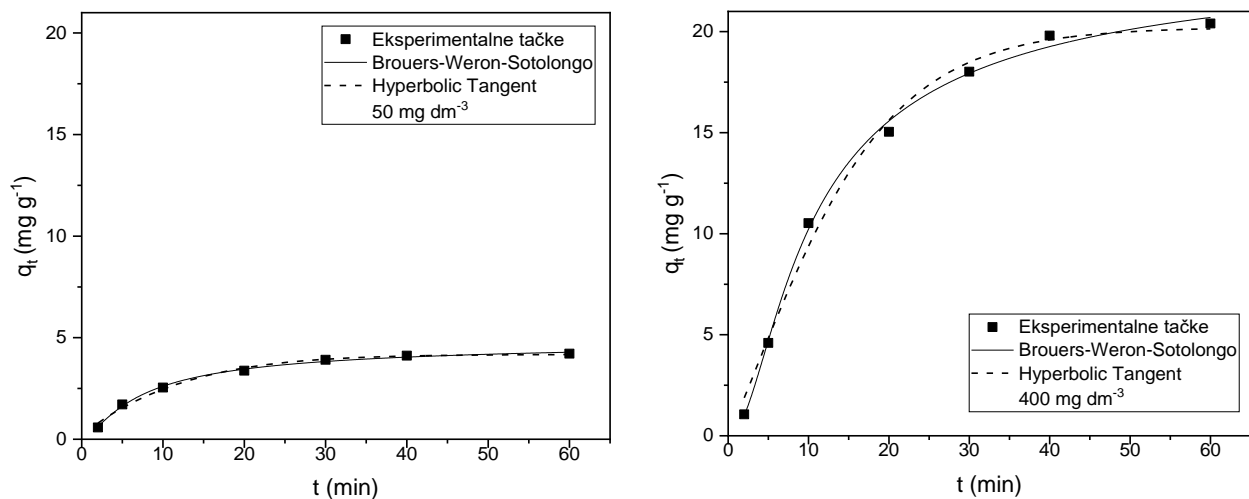
ili za adsorpciju boje koncentracije 400 mg·dm⁻³ i 1 g sorbenta, nađene su sledeće vrednosti:

- *Brouers-Weron-Sotolongo* ($q_{e,izr}=24,58$ mg·g⁻¹), *Hyperbolic Tangent* ($q_{e,izr}=20,21$ mg·g⁻¹) dok je eksperimentalno dobijena vrednost ($q_{e,exp}=20,40$ mg·g⁻¹).

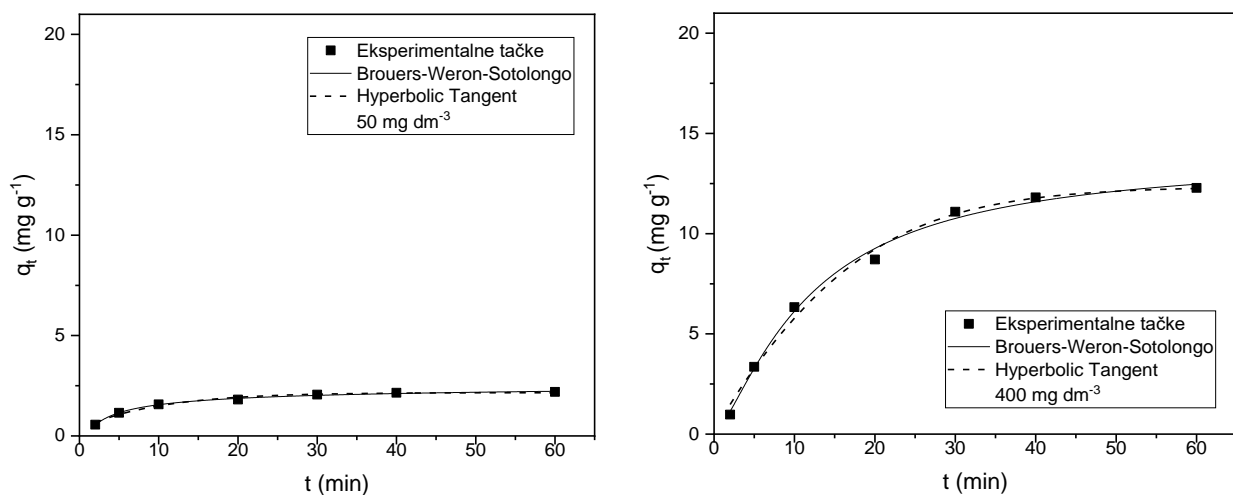
Izračunate vrednosti su bliske eksperimentalnim adsorbovanim količinama (posebno kod modela *Hyperbolic Tangent*) i odgovaraju rezultatima statističkih parametara validnosti modela.

S obzirom na prisustvo nešto slabije pokrivenosti eksperimentalnih tačaka modelom *Hyperbolic Tangent* (prema R^2) ali sa boljim rezultatima za $q_{e,izr}$ (vrlo bliskim sa $q_{e,exp}$) sugerirše se mogućnost korišćenja ovog modela za predviđanja tačnog vremena ravnoteže procesa adsorpcije. Prema rezultatima iz tabele 27, predviđeno vreme ravnoteže se kreće u opsegu, 55–69 min, tj. u proseku 60-setak minuta, što se slaže sa odabranim vremenom ravnoteže za eksperiment.

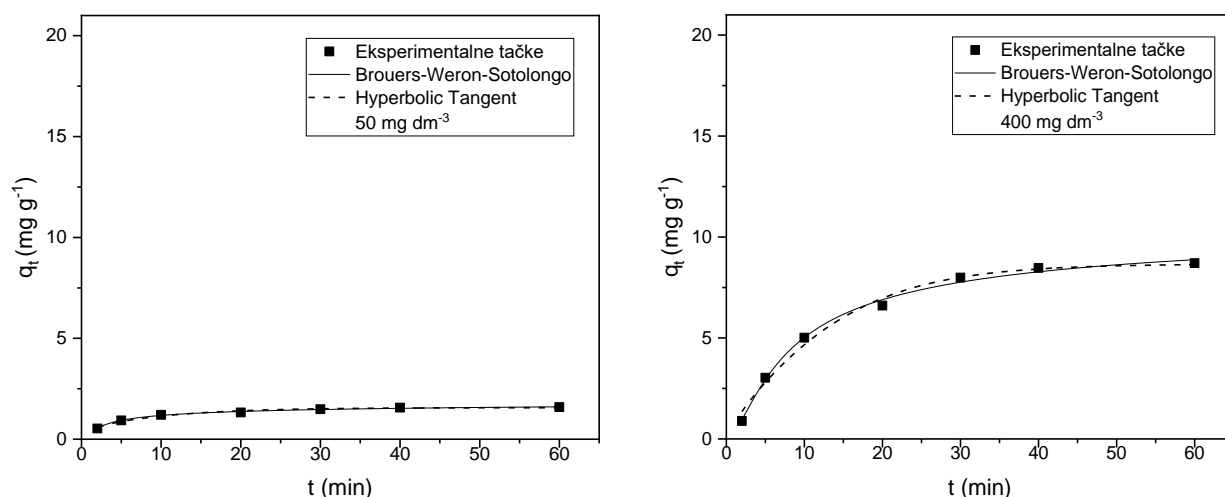
Prema rezultatima za *Hyperbolic Tangent* model, moglo bi se tačno predvideti ravnotežno vreme u bilo kojoj skali podešavanja q_i/q_e prema eksperimentu koji je neophodan. Takođe, moguće je konstruisati progresivne modele kinetike hiperbolične tangente kako bi se dobili fleksibilniji ravnotežni parametri koji vode više ka primeni u industriji. Ovo predviđeno vreme ravnoteže je korisno za kontrolu procesa prečišćavanja otpadnih voda u industriji, što može imati uticaj na projektovanje industrijskih troškova proizvodnje [82].



Slika 67. Kinetika difuzije boje (*Brouers-Weron-Sotolongo* i *Hyperbolic Tangent*) na 60 °C i 1 g sorbenta



Slika 68. Kinetika difuzije boje (*Brouers-Weron-Sotolongo* i *Hyperbolic Tangent*) na 60 °C i 2 g sorbenta



Slika 69. Kinetika difuzije boje (Brouers-Weron-Sotolongo i Hyperbolic Tangent) na 60 °C i 3 g sorbenta

Tabela 26. Kinetički parametri procesa adsorpcije boje na sorbent
(Brouers-Weron-Sotolongo, 60 °C)

Masa sorbenta (g)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	$q_{e,izr}$ (mg·g ⁻¹)	n	τ (min)	α	R^2
1	50	4,21	4,99	3,02	7,00	1,50	0,997
	400	20,40	24,58	3,56	9,30	2,03	0,998
2	50	2,19	2,85	5,73	3,29	1,93	0,996
	400	12,28	14,02	2,11	11,72	1,37	0,995
3	50	1,59	2,15	9,53	1,87	2,77	0,995
	400	8,70	11,10	3,86	7,56	1,71	0,996

Tabela 27. Kinetički parametri procesa adsorpcije boje na sorbent (Hyperbolic Tangent, 60 °C)

Masa sorbenta (g)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	$q_{e,izr}$ (mg·g ⁻¹)	n_H	t_{HT} (min)	R^2
1	50	4,21	4,18	0,74	58,36	0,991
	400	20,40	20,21	1,05	59,63	0,992
2	50	2,19	2,15	0,54	55,45	0,982
	400	12,28	12,35	0,88	69,56	0,993
3	50	1,59	1,56	0,43	59,34	0,978
	400	8,70	8,66	0,80	62,57	0,990

13.2 Difuzioni (mehanistički) modeli

Iz perspektive dizajna, obiman pristup kinetičkom modelovanju bio bi dovoljan za opis brzine sorpcije. Da bi se razumeo mehanizam koji kontroliše kompletnu adsorpcionu kinetiku, međutim, preferira se mehanistički (teorijski) model. Ugradnja mehanizma u model uveliko bi poboljšala sposobnost predviđanja modela i omogućila simulaciju i optimizaciju procesa u širokom rasponu radnih uslova, štedeći tako eksperimentalne troškove. Međutim, rešavanje mehanističkih modela takve složenosti računski je zahtevno i traži mnogo vremena [81].

Sa mehanističkog stanovišta, za tumačenje eksperimentalnih podataka, potrebno je identifikovati korake uključene u adsorpciju, opisane spoljnim prenosom mase (difuzija kroz granični sloj) i difuzijom unutar čestica [81].

Generalno, brzinu sorpcije treba kontrolisati bilo difuzijom kroz film, bilo difuzijom unutar čestica (unutarčestična difuzija), u zavisnosti od toga koji je korak sporiji. Kod šaržne adsorpcije, osnovna razlika između difuzije kroz film i unutarčestične difuzije je u brzini mešanja. Difuzija kroz film je direktno proporcionalna brzini mešanja/protoka, jer veća brzina smanjuje debljinu graničnog sloja, dok je unutarčestična difuzija nezavisna od ovog parametra [77, 81].

U kojoj meri će koji mehanizam adsorpcije biti zastupljen zavisi od hemijskog sastava i strukture sorbenta, vrste i broja funkcionalnih grupa na njegovoj površini, kao i uslova sredine.

Korak ograničavanja brzine određuje praktične mogućnosti za poboljšanje adsorpcije. Kada difuzija kroz film ograničava adsorpciju, trebalo bi poboljšati mešanje/turbulenciju. Ako je difuzija unutar čestica granični korak, treba koristiti sitnije čestice sorbenta [81].

Brzina unosa ograničena je veličinom molekula adsorbata, koncentracijom adsorbata, njegovim afinitetom prema sorbentu, koeficijentom difuzije adsorbata u masi, distribucijom veličine pora sorbenta i stepenom koraka mešanja [51].

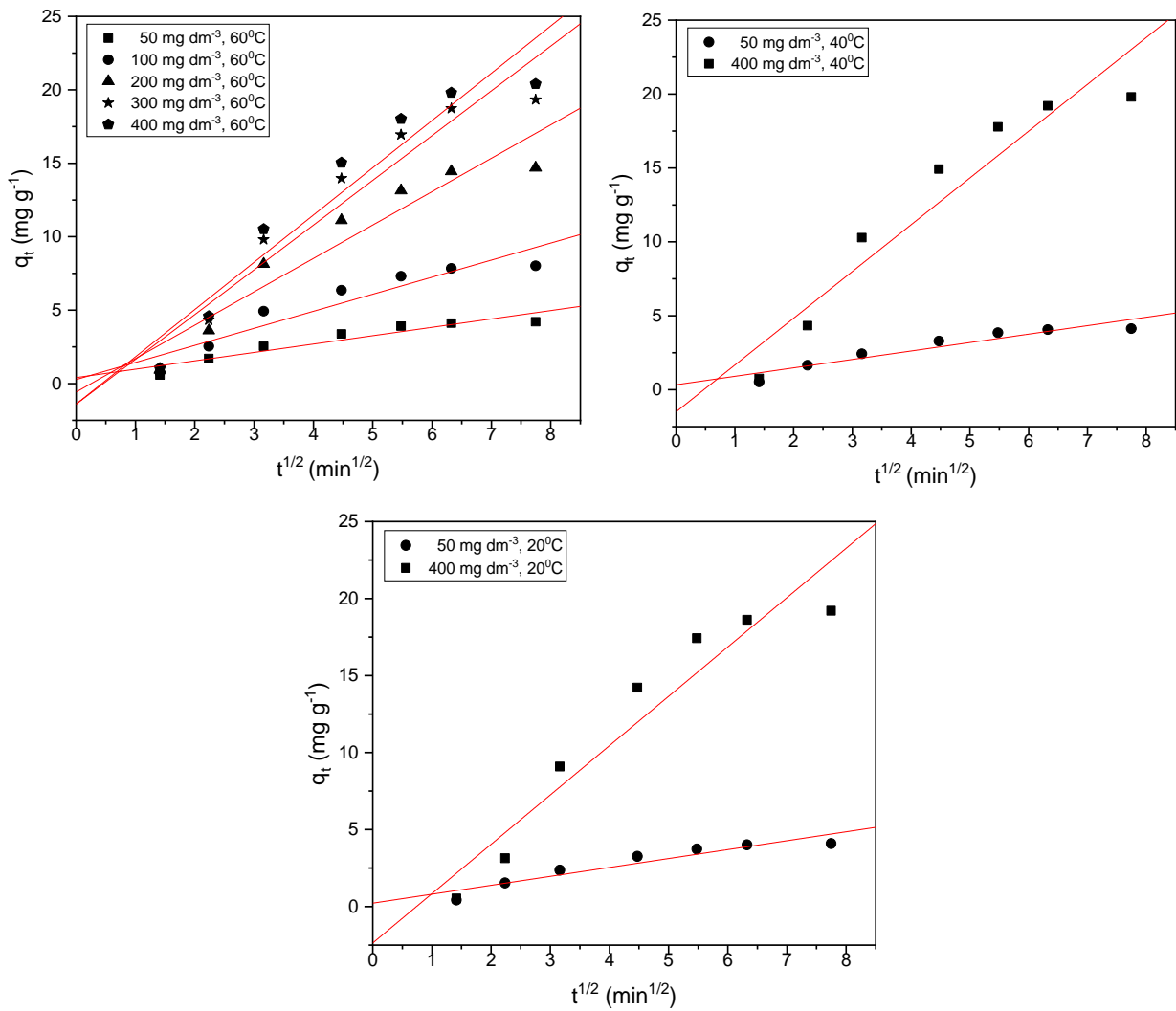
Kinetički difuzioni ili mehanistički modeli za brzinu adsorpcije metalkompleksne boje na sorbent od otpadnog tekstila, analizirani su preko modela: *Weber-Morris* i *Boyd*.

Weber-Morris kinetički difuzioni model predstavljen je kroz zavisnost $q_t : \sqrt{t}$, putem dijagrama na slikama 70-71, za 1 g sorbenta i svim temperaturama, kao i za 2 i 3 g sorbenta na 60 °C. Prema izgledu regresionih krivih na ovim dijagramima, primećuje se dobro pokrivanje eksperimentalnih tačaka ali ne i potpuna funkcionalnost. S tim u vezi, naslućuje se nešto lošija podobnost modela *Weber-Morris* za obrazloženje difuzije i adsorpcije metalkompleksne boje na sorbent, što povlači za sobom zaključak da model difuzije unutar čestica nije ograničavajući korak.

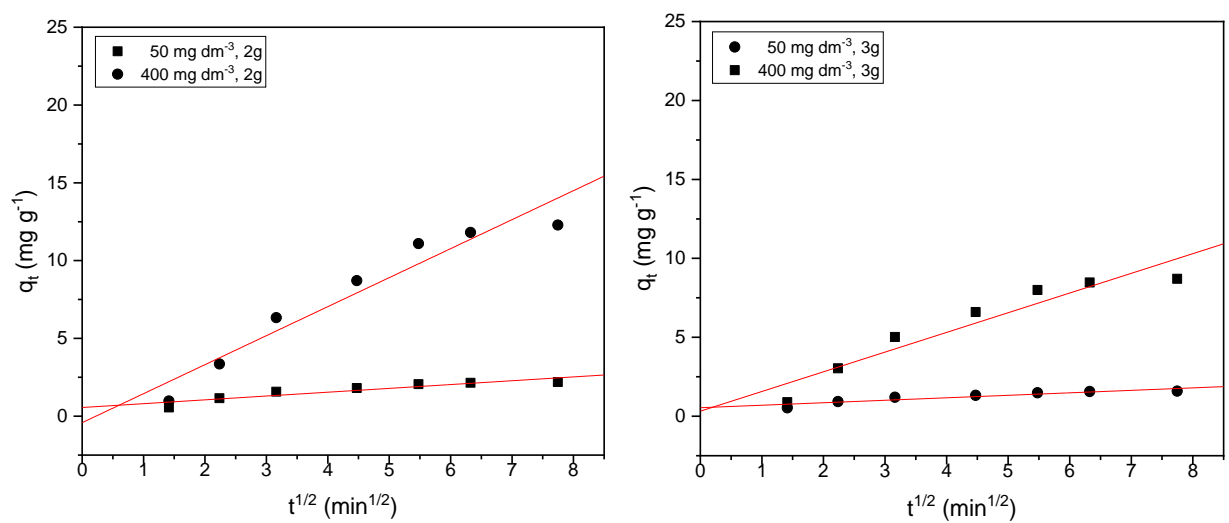
U početku dolazi do adsorpcije na spoljnoj površini ili trenutne adsorpcije, sledi difuzija unutar čestica da bi se na kraju sistem približio ravnoteži. Adsorpcija usporava kako se površinsko pokrivanje bliži zasićenju.

S obzirom da, prema izgledu dijagrama *Weber-Morris* modela, linije na dijagramu ne prolaze kroz koordinatni početak, izgleda da unutarčestična difuzija nije jedini limitirajući korak koji kontroliše adsorpciju. Ova difuzija u tečno–poroznom čvrstom sistemu može biti kontrolisana difuzijom kroz pore i površinskom difuzijom ili se svi pomenuti procesi dešavaju istovremeno. Nagib linearnog dela dijagrama definisan je kao parametar difuzije unutar čestica k_{WM} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0.5}$). S druge strane, odsečak na dijagramu odražava efekat graničnog sloja. Što je veći odsečak, to je veći doprinos površinske sorpcije u koraku ograničavanja brzine.

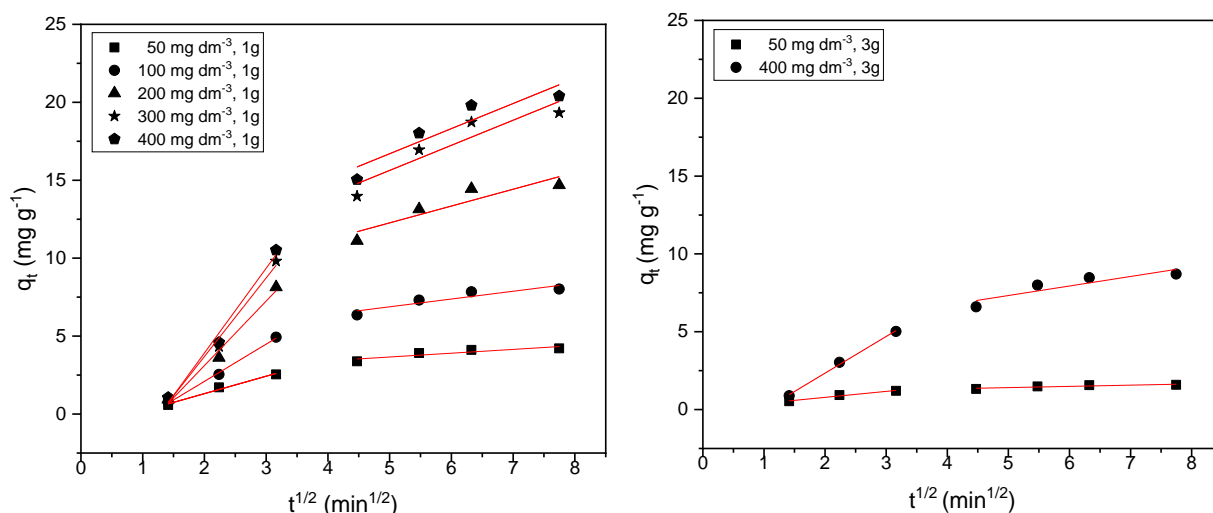
Takođe, sa ovih slika mogu se uočiti izdvojena dva uzastopna linearna koraka, prikazano na sl. 72 za slučaj mase sorbenta od 1 i 3 g i temperature adsorpcije od 60 °C, mada to važi i za sve ostale slučajeve. Postojanje dve faze u dijagramu difuzije unutar čestica sugerise da se proces sorpcije odvija površinskom sorpcijom i difuzijom unutar čestica. Prvi segment grafika, sa najvećim nagibom, predstavlja difuziju jona boje AR183 kroz rastvor ka spoljašnjoj površini sorbenta, odnosno kretanje adsorbata kroz granični difuzni sloj. Drugi segment opisuje sporu adsorpciju jona boje, pri čemu unutrašnja difuzija limitira brzinu procesa i odgovara konačnom uspostavljanju ravnoteže, kada se brzina adsorpcionog procesa značajno smanjuje, zbog sve niže rezidualne koncentracije jona boje u rastvoru.



Slika 70. Kinetika difuzije boje (Weber-Morris) na svim temperaturama i 1 g sorbenta



Slika 71. Kinetika difuzije boje (Weber-Morris) na 60 °C, 2 i 3 g sorbenta



Slika 72. Kinetika difuzije boje (Weber-Morris) u dva linearna koraka (60 °C, 1 i 3 g sorbenta)

U tabelama 28 i 29 dati su rezultati parametara brzine sorpcije prema *Weber-Morris* modelu, za različite količine sorbenta i tri temperature. Veća koncentracija rastvora (od 50 prema 400 mg·dm⁻³) povećava i konstantu brzine difuzije unutar čestica i efekat graničnog sloja. Navedene su i vrednosti koeficijenta determinacije koje opisuju uspešnost procesa (0,859–0,931). Konstanta brzine unutarčestične difuzije metalkompleksne boje unutar pora sorbenta, k_{WM} , ima uglavnom ujednačene vrednosti, nešto niže kod 3 g sorbenta, takođe vidljiv je i blagi pad na višoj temperaturi. Debljina graničnog sloja se smanjuje sa povećanjem količine sorbenta, što se očekivalo jer sada veći broj čestica sorbenta konkuriše istoj količini molekula boje zbog čega je granični sloj manji.

Analizirajući kvantitativne podatke ovog modela, može se konstatovati da unutarčestična difuzija nije jedini korak koji kontroliše adsorpciju već izgleda da svoj udeo imaju i drugi mehanizmi.

Primetno je da se vrednosti konstante brzine unutar čestica (k_{WM}) smanjuju sa povećanjem koncentracije sorbenta a povećavaju sa početnom koncentracijom boje. Uočeni porast k_{WM} sa povećanjem početne koncentracije boje može se objasniti rastućim efektom pogonske sile, gradijenta koncentracije, dok smanjenje vrednosti k_{WM} pri višim koncentracijama sorbenta može biti posledica aglomeracije čestica sorbenta što dovodi do povećanja otpora prenosu mase.

Tabela 28. Kinetički parametri modela Weber-Morris za adsorpciju boje na 1 g sorbenta

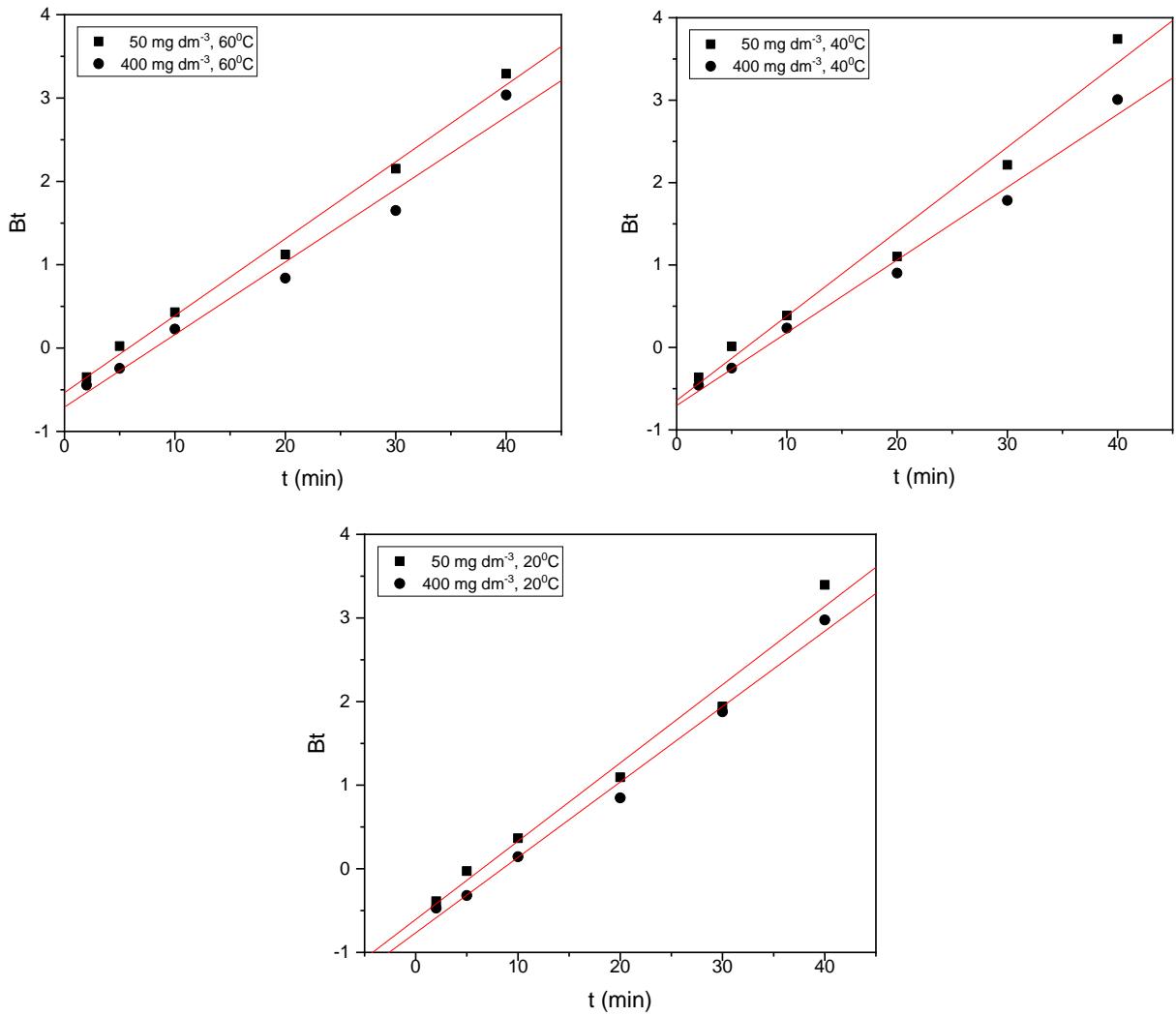
Temperatura (°C)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	k_{WM} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	R^2
20	50	0,58	0,898
	400	3,20	0,919
40	50	0,57	0,894
	400	3,16	0,914

Tabela 29. Kinetički parametri modela Weber-Morris za adsorpciju boje na svim količinama sorbenta i 60 °C

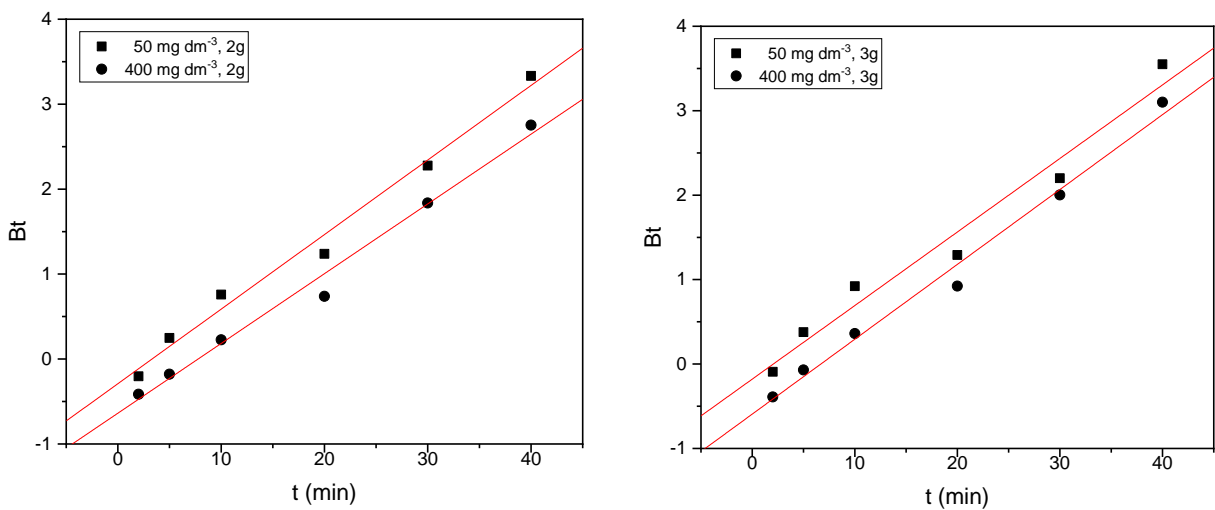
Masa sorbenta (g)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	k_{WM} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	R^2
1	50	0,57	0,892
	400	3,22	0,923
2	50	0,24	0,863
	400	1,86	0,931
3	50	0,16	0,859
	400	1,25	0,908

Kako dvostruka priroda na dijagramu difuzije unutar čestica (*Weber-Morris* model) potvrđuje prisustvo obe difuzije i difuziju kroz film i difuziju kroz pore, da bi se predvideo stvarni spori korak, kinetički podaci su dalje analizirani koristeći *Boyd* kinetički izraz. Ovaj model je iskorišćen da se istraži doprinos otpornosti filma za kinetiku sorpcije metalkompleksne boje. Model pretpostavlja da je glavni otpor prema difuziji granični sloj koji okružuje česticu sorbenta, smatrajući kinetiku adsorpcije hemijskim fenomenom [72].

Boyd kinetički difuzioni model predstavljen je kroz dijagrame na slikama 73 i 74, za 1 g sorbenta i svim temperaturama, kao i za 2 i 3 g sorbenta i adsorpciji na 60 °C. Prema izgledu dijagrama primećuje se vrlo dobro fitovanje eksperimentalnih tačaka uz činjenicu da regresione krive ne prolaze kroz koordinatni početak. S obzirom da fitovana prava linija sa *Boyd* dijagrama ne prolazi kroz koordinatni početak, onda ne preovladava mehanizam difuzije unutar čestica, već se može zaključiti da je ograničavajući korak neki drugi mehanizam, npr. difuzija kroz film, hemijska reakcija ili spoljni mehanizam prenosa mase.



Slika 73. Kinetika difuzije boje (Boyd) na svim temperaturama i 1 g sorbenta



Slika 74. Kinetika difuzije boje (Boyd) na 60°C i 2 i 3 g sorbenta

U tabelama 30 i 31 predstavljeni su rezultati parametara brzine sorpcije prema *Boyd* modelu, za različite količine sorbenta i tri temperature. Vrednosti koeficijenta determinacije, koje govore o značajnoj uspešnosti procesa, kreću se u opsegu (0,970–0,992), što je dobar rezultat uz naglasak da krive fitovanja ne prolaze kroz koordinatni početak. Prema ovome, difuzija kroz film je uglavnom upravljala procesom adsorpcije boje. Predloženi mehanizam adsorpcije može biti posledica elektrostatičke interakcije između hemijski modifikovane površine otpadne celuloze i molekula metalkompleksne boje.

U ovim tabelama prikazani su i rezultati za *Boyd* koeficijent, B iz nagiba B_t nasuprot t , koji, za različite količine sorbenta i različite temperature adsorpcije, variraju oko nekih srednjih vrednosti. Koeficijent B je obrnuto proporcionalan kvadratu poluprečnika čestice, a može se iskoristiti za izračunavanje efektivnog koeficijenta difuzije.

Tabela 30. Kinetički parametri modela *Boyd* za adsorpciju boje na 1 g sorbent

Temperatura (°C)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	B (min ⁻¹)	R^2
20	50	0,094	0,982
	400	0,090	0,992
40	50	0,102	0,979
	400	0,088	0,990

Tabela 31. Kinetički parametri modela *Boyd* za adsorpciju boje na svim količinama sorbenta i 60 °C

Masa sorbenta (g)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	B (min ⁻¹)	R^2
1	50	0,092	0,992
	400	0,087	0,979
2	50	0,088	0,987
	400	0,082	0,988
3	50	0,087	0,970
	400	0,089	0,988

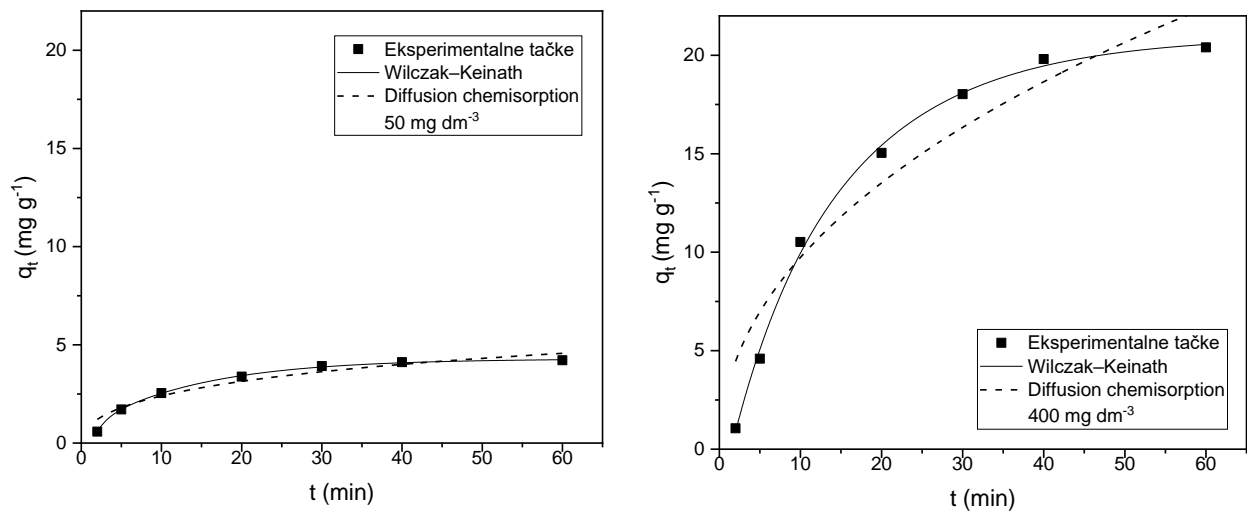
Od mehanističkih modela, nelinearni prikaz je dat kroz kinetičke modele *Diffusion–chemisorption* i *Wilczak–Keinath (Double Exponential)*, sl. 75-77.

U tabelama 32 i 33 predstavljeni su rezultati parametara ovih mehanističkih nelinearnih modela sa statističkim parametrom koji pojašanjava validnost kinetičkog modela. Prema koeficijentu determinacije, model *Wilczak–Keinath* se pokazao pogodnijim sa veoma visokim R^2 u poređenju sa modelom *Diffusion–chemisorption*.

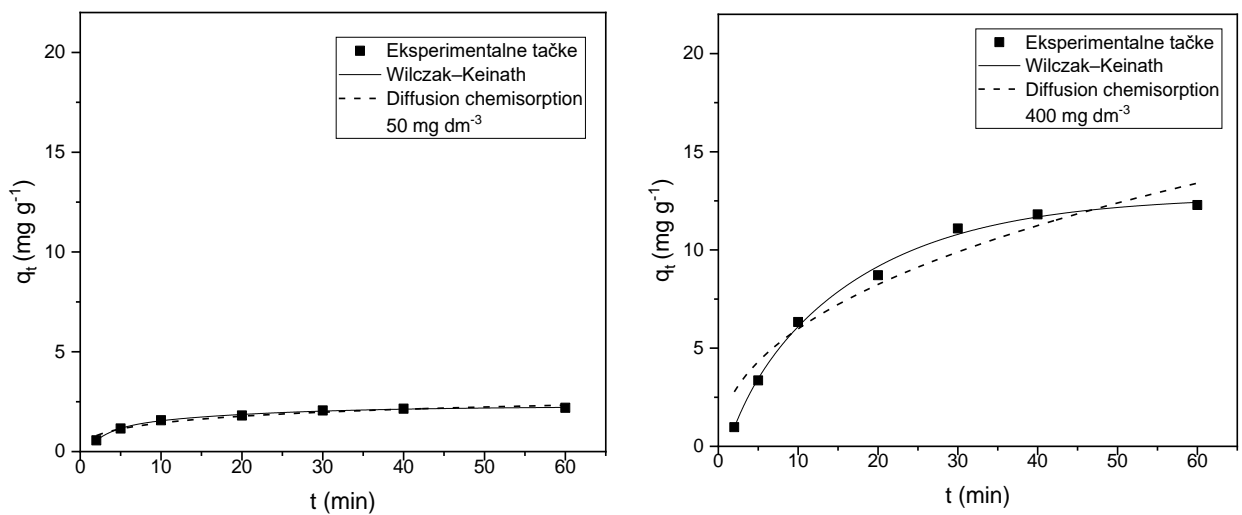
S obzirom da je nelinearni model *Diffusion–chemisorption* nešto slabiji u pojašnjenju kinetike adsorpcije metalkompleksne boje na jeftini sorbent, to znači da se tokom adsorpcije ne dešava u dovoljnoj meri pomeranje koraka upravljanja mehanizmom adsorpcije sa difuzije-hemisorpcije na difuziju kroz film. Takođe, heterogena priroda sorbenta nije apsolutno izražena, može se javiti višemehanistička reakcija u kojoj je, izvan početnog regiona, koji je pod kontrolom difuzije kroz film, proces kontrolisan difuzijom unutar čestica [83].

U konkretnom slučaju adsorpcije, *Wilczak–Keinath* model odlično opisuje adsorpciju i sa hemijskog i sa matematičkog stanovišta, koristeći dvostruku eksponencijalnu funkciju da bi se povezala kinetika dvostepene adsorpcije boje na sorbent. Dakle, adsorpcija jona boje se opisuje kao mehanizam u dva koraka, tokom prvog koraka dolazi do brzog unosa boje koji uključuje spoljnu i unutrašnju difuziju. Posle toga prevladava lagani korak, difuzija unutar čestica kontroliše brzinu adsorpcije i konačno vezivanje boje dostiže ravnotežu. Difuzijski parametri, k_{WK1} i k_{WK2} , kontrolišu ukupnu kinetiku, pa se tzv. dvostruko eksponencijalni model može smatrati difuzijskim modelom. S jedne strane, brzi korak uključuje spoljnu i unutrašnju difuziju i u velikoj meri zavisi od afiniteta boje za sorbent i od brzine promene sorbent–boja. Sa druge strane, spori korak se kontroliše difuzijom unutar čestica [84].

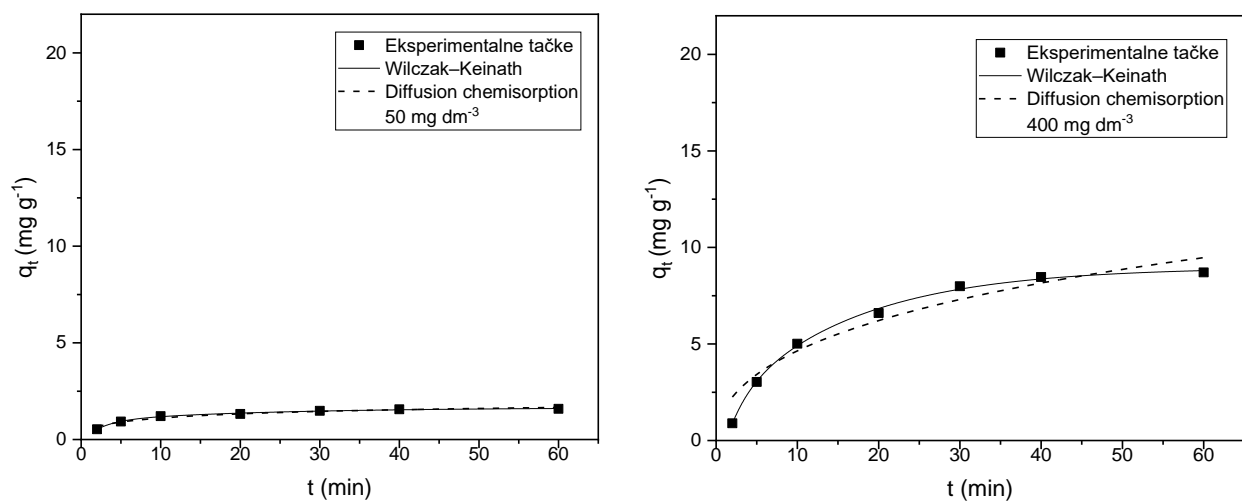
Međutim, treba napomenuti da *Wilczak–Keinath* model takođe može opisati postupak gde sorbent nudi dva različita aktivna mesta za adsorpciju. Na prvom mestu dolazi do brze adsorpcije jona boje tamo gde se ravnoteža dogodi u roku od nekoliko minuta, dok se na drugom mestu joni boje adsorbuju sporije. Pošto je površina sorbenta nehomogena, postoji šansa da se sorbent smatra dvostranim (dvopoložajnim) materijalom sa najmanje dva različita aktivna centra. Na kraju, dva različita mehanizma, difuzijski kontrolisani ili mehanizam sa aktivnim mestima za adsorpciju, mogu se pojaviti istovremeno.



Slika 75. Kinetika difuzije boje (Diffusion chemisorption i Wilczak-Keinath) na 60 °C i 1 g sorbenta



Slika 76. Kinetika difuzije boje (Diffusion chemisorption i Wilczak-Keinath) na 60 °C i 2 g sorbenta



Slika 77. Kinetika difuzije boje (Diffusion chemisorption i Wilczak-Keinath) na 60 °C i 3 g sorbenta

Rezultati iz tabele 32 mogu se tumačiti u odnosu na adsorpcioni mehanizam, sa jedne strane, brzi korak uključuje spoljnu i unutrašnju difuziju, sa druge strane, spori korak se kontroliše difuzijom unutar čestica. Drugim rečima, k_{WK1} , koeficijent sorpcije brze faze, uzima u obzir i spoljnu i unutrašnju difuziju, dok k_{WK2} , koeficijent sorpcije usporene faze, pokriva samo intra-čestičnu difuziju. Što je k_{WK1} ili k_{WK2} veći, to je brža adsorpcija koju on predstavlja.

Kako je u konkretnom slučaju, kod najveće početne koncentracije boje i svim količinama sorbenta, $k_{WK2} > k_{WK1}$, onda je ograničavajući faktor korak koji predstavlja spoljnu i unutrašnju difuziju boje. S obzirom na ovo, potvrđuje se da je granični sloj oko površine prisutan i da ima ulogu kod sorpcije boje. Joni boje moraju da savladaju ovu barijeru filma da bi se adsorbovali na mestima na sorbentu. Ovu činjenicu potvrđuju i rezultati modela *Boyd*.

Sa druge strane, kod najmanje početne koncentracije boje za 1 g sorbenta, $k_{WK1} \gg k_{WK2}$, što znači da je apsolutni ograničavajući korak pri adsorpciji unutarčestična difuzija, odnosno, istovremeno se odvijaju i brzi i spori postupci sorpcije, s tim da difuzija unutar čestica dominantna.

Prema rezultatima statističkog parametra R^2 iz tabele 33, model *Diffusion–chemisorption* je nešto slabije prihvatljiv, pa se potvrđuje da model *Wilczak–Keinath* ima preimućstvo i objašnjenju difuzionog modela adsorpcije boje na sorbent od otpadnog pamučnog tekstila.

Tabela 32. Kinetički parametri modela *Wilczak–Keinath* za adsorpciju boje
(sve količine sorbenta i 60 °C)

Masa sorbenta (g)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	$q_{e,izr}$ (mg·g ⁻¹)	D_{WK1} (mg·dm ⁻³)	D_{WK2} (mg·dm ⁻³)	K_{WK1} (min ⁻¹)	K_{WK2} (min ⁻¹)	R^2
1	50	4,21	4,29	80,80	108,18	0,76	0,07	0,999
	400	20,40	20,98	569,71	138,06	0,06	0,16	0,997
2	50	2,19	2,26	35,81	42,33	0,05	0,40	0,998
	400	12,28	12,74	363,25	65,33	0,06	0,36	0,997
3	50	1,59	1,65	21,16	30,75	0,04	0,38	0,996
	400	8,70	8,97	226,48	100,12	0,06	0,42	0,998

Tabela 33. Kinetički parametri modela Diffusion–chemisorption za adsorpciju boje
(sve količine sorbenta i 60 °C)

Masa sorbenta (g)	Koncentracija boje (mg·dm ⁻³)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	$q_{e,izr}$ (mg·g ⁻¹)	k_{DC} (mg·g ⁻¹ ·min ⁻ⁿ)	n	R^2
1	50	4,21	12,05	0,95	0,5	0,939
	400	20,40	223,68	3,22	0,5	0,919
2	50	2,19	4,04	0,71	0,5	0,953
	400	12,28	92,64	2,02	0,5	0,935
3	50	1,59	2,51	0,63	0,5	0,965
	400	8,70	33,38	1,71	0,5	0,935

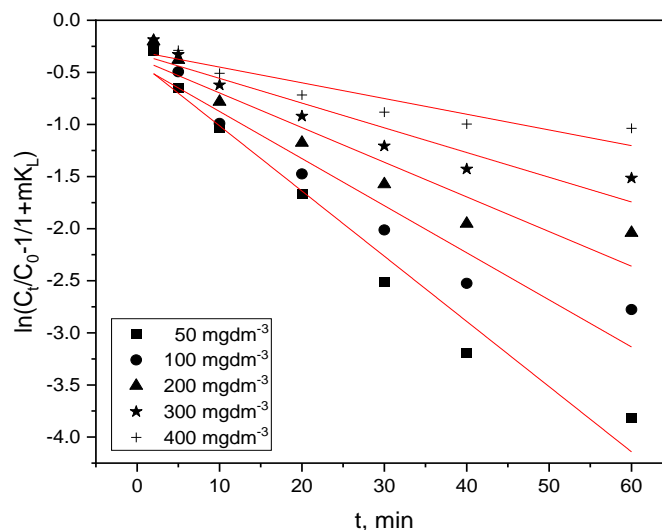
13.3 Spoljašnji prenos mase

Ako se zanemari kretanje adsorbata iz tečne mase u tečni film koji okružuje čestice sorbenta, proces adsorpcije se može podeliti u tri faze: prva faza je difuzija kroz sloj na spoljnu površinu sorbenta koja se naziva i difuzija kroz film ili difuzija kroz granični sloj. Druga faza je difuzija unutar čestica, pora ili kapilara unutrašnje strukture sorbenta do mesta adsorpcije [82]. Treća faza je adsorpcija adsorbata na unutrašnjoj površini sorbenta. Pretpostavlja se da je poslednji korak brz, dok su faze 1 i 2 koraci koji određuju brzinu, pojedinačno ili u kombinaciji. *Furusawa* i *Smith* [87] predložili su kinetički model pretpostavljajući otpor usled difuzije kroz film.

Na slici 78 je dat dijagram modela *Furusawa–Smith* sa kinetičkim krivama regresije za različite početne koncentracije boje pri adsorpciji na aktivnom sorbentu. Posle fitovanja, krive, tj. prave linije relativno dobro pokrivaju eksperimentalne tačke, najbolje kod najmanjih, a najlošije kod najvećih početnih koncentracija boje.

Analiza podataka iz tabele 34 pokazuje da se dobijeni koeficijent prenosa mase ($\beta_L S_S$) smanjuje sa povećanjem početne koncentracije boje što ukazuje da je brzina spoljnog prenosa mase sporija pri višoj početnoj koncentraciji boje. Takođe, vrednosti za proizvod $\beta_L S_S$ upućuju na to da je brzina prenosa boje iz tečne faze na površinu sorbenta dovoljno velika da ukloni organske materijale iz obojene vode. Smanjenje vrednosti $\beta_L S_S$ dobro se slaže sa rezultatima istraživanja drugih istraživača, brzina prenosa boje iz tečne u čvrstu fazu se smanjivala, ali se difuzija unutar čestica povećavala sa povećanjem početne koncentracije boje. Drugi razlog za ovo ponašanje je taj što iz teorije ravnotežne adsorpcije, spoljni prenos mase zavisi od nagiba fitovanih linija. Što je veća vrednost C_o , nagib fitovanih linija je manji. Koeficijent prenosa mase povezan je sa nagibom krivih, zbog čega se koeficijent prenosa mase smanjuje sa porastom koncentracije [87, 111].

Vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) nalaze se između 0,97-0,86, pa spoljni prenos mase ipak ne može biti apsolutno najsporiji korak. Verovatni razlog je taj što se povećanjem koncentracije povećava pogonska sila. Pošto je broj aktivnih mesta na površini sorbenta fiksna, povećanjem koncentracije, prenos mase se smanjuje. Zbog toga, koeficijent prenosa mase opada sa porastom koncentracije.



Slika 78. Kinetika difuzije boje (Furusawa-Smith) na 1 g sorbenta pri 60 °C

Tabela 34. Parametri modela Furusawa-Smith za adsorpciju boje (1 g sorbenta, 60 °C)

Počatna konc. boje, mg·dm ⁻³	βLS_s , min ⁻¹	R^2
50	0,054	0,971
100	0,039	0,930
200	0,029	0,902
300	0,020	0,896
400	0,013	0,856

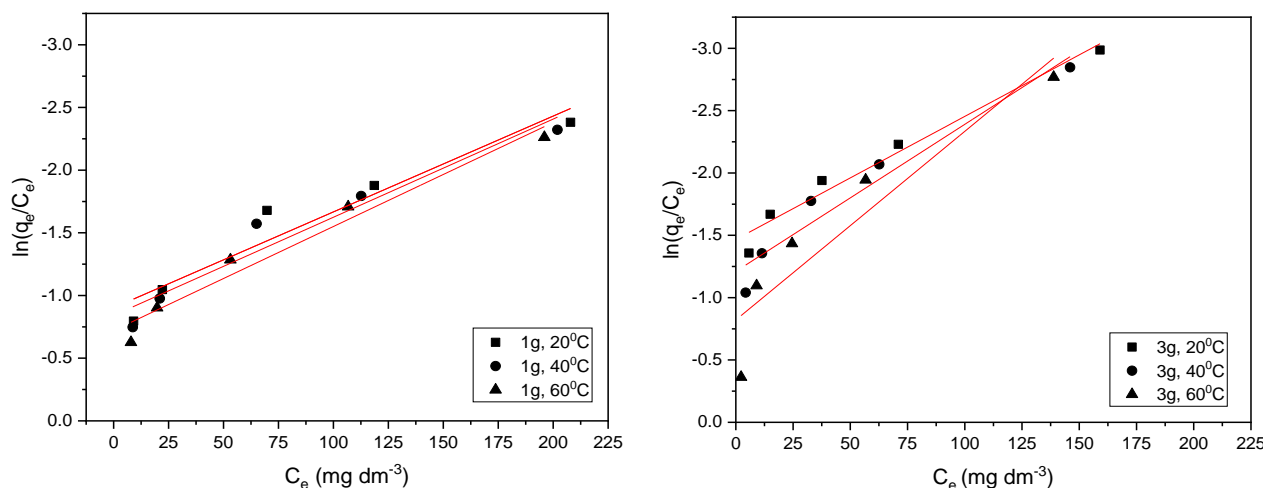
14. Termodinamički modeli adsorpcije

Adsorpcija je pojava koja zavisi od temperature, a procena termodinamičkih parametara odlikava izvodljivost procesa adsorpcije. Temperatura utiče na adsorpciju na način da se povećanjem temperature povećava brzina difuzije molekula adsorbata kroz spoljašnji granični sloj kao i prema internim porama čestice sorbenta.

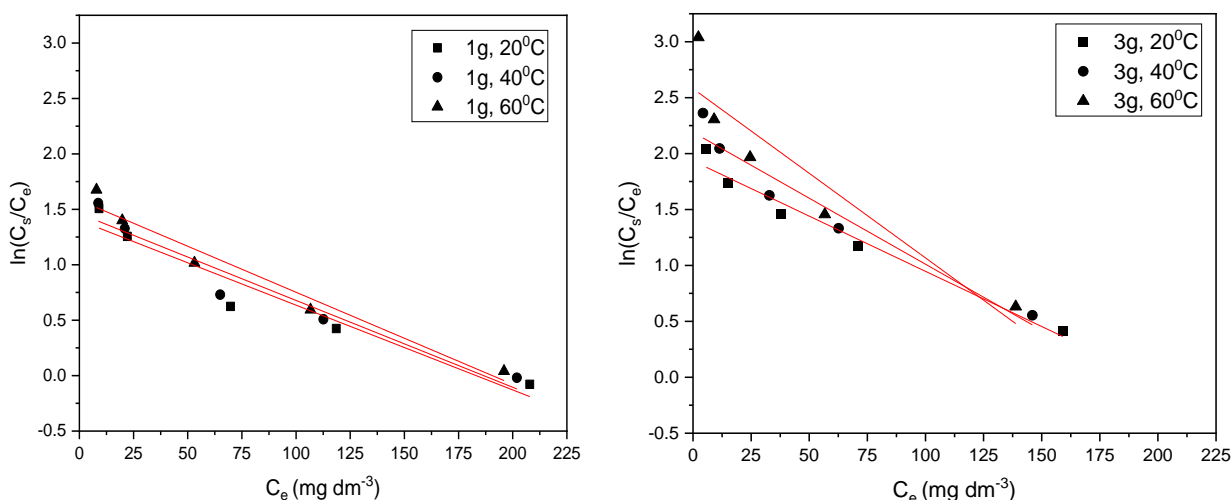
Spontanost sistema se definiše procenom promene slobodne energije, tu su i promena entalpije i entropije, koji takođe definišu uslove odigravanja procesa adsorpcije, tj. metalkompleksne boje na aktivni sorbent [88, 89].

U nastavku slede rezultati termodinamičkih parametara koji su izračunati na osnovu konstante ravnoteže dobijene na različite načine, prema novijoj literaturi: od distribucionog i particionog koeficijenta kao i od *Langmuir* konstante [90, 91].

Na slikama 79 i 80 prikazana je zavisnost promenljivih parametara neophodnih za izračunavanje distribucionog i particionog koeficijenta, K_d i K_p , za proces sorpcije metalkompleksne boje na 1 i 3 g sorbenta. Posle fitovanja eksperimentalnih tačaka na različitim temperaturama, K_d i K_p su izračunati iz vrednosti na ordinati, tj. mestu gde linija fitovanja preseca vertikalnu osu. Prema izgledu fitovane prave linije i poziciji prema eksperimentalnim tačkama, primetna je dobra funkcionalnost na oba dijagrama ($R^2 = 0,93-0,99$).

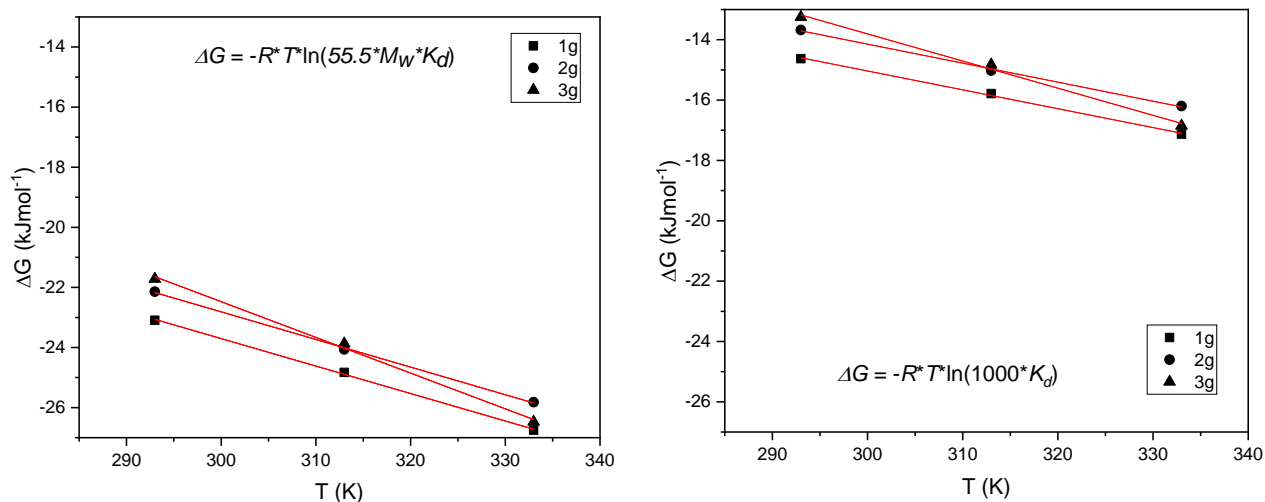


Slika 79. Dijagram za izračunavanje distribucionog koeficijenta za proces sorpcije boje na sorbent

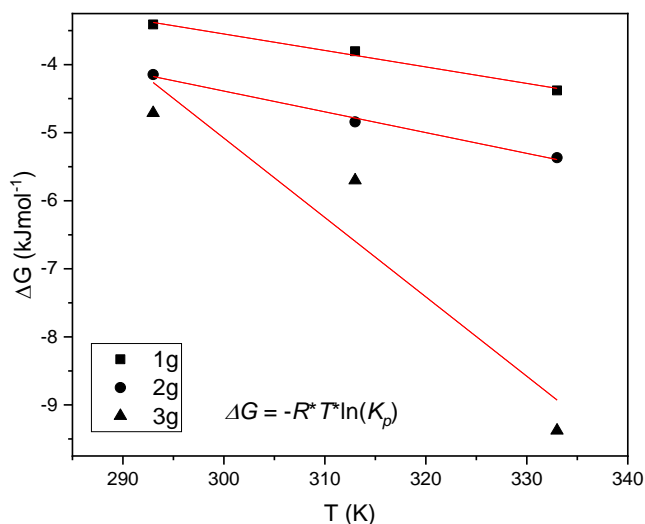


Slika 80. Dijagram za izračunavanje particionog koeficijenta za proces sorpcije boje na sorbent

Na slikama 81 i 82 su predstavljeni dijagrami koji opisuju promenu slobodne energije od temperature, zavisno od načina određivanja promene slobodne energije (ΔG), posredno, preko distribucionog ili particionog koeficijenta. Primećuje se visoka funkcionalnost fitovanih pravih linija koje prate eksperimentalne tačke. Na osnovu ovih dijagrama (nagiba i odsečka) određeni su osnovni termodinamički parametri, entalpija i entropija procesa adsorpcije.



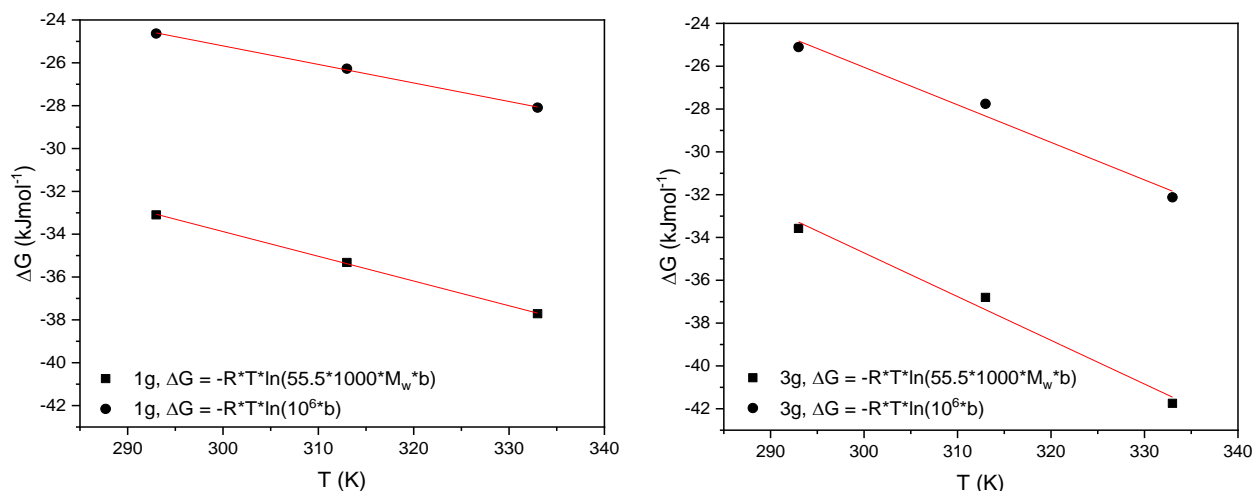
Slika 81. Promena slobodne energije u zavisnosti od temperature za proces sorpcije boje na sorbent (ΔG izračunat na osnovu konstante ravnoteže iz distribucionog koeficijenta)



Slika 82. Promena slobodne energije u zavisnosti od temperature za proces sorpcije boje na sorbent (ΔG izračunat na osnovu konstante ravnoteže iz particionog koeficijenta)

Slika 83, takođe daje istu zavisnost, ali za proračun slobodne energije preko *Langmuir* konstante. Opet i u ovom slučaju primetno je da fitovana prava linija odlično pokriva eksperimentalne tačke, pa se rezultati mogu prihvatiti i dalje analizirati.

Generalno, vrednosti ΔG mogu da odrede karakter elektrostatičkih interakcija između naelektrisanih molekula boje i naelektrisanog supstrata, tj. da li je u pitanju hemijska ili fizička sorpcija (fizisorpcija ili hemisorpcija). Takođe, ima slučajeva da jedna vrsta sorpcije može biti dominantna, dok je druga samo sa neznatnim doprinosom adsorpcionom mehanizmu.



Slika 83. Promena slobodne energije u zavisnosti od temperature za proces sorpcije boje na sorbent (ΔG izračunat na osnovu konstante ravnoteže iz Langmuir konstante)

U tabelama od 35 do 39 dati su broječni podaci za osnovne termodinamičke parametre dobijene na osnovu konstante ravnoteže, K_{eq} , izračunate iz distribucionog koeficijenta, particionog koeficijenta i *Langmuir* konstante. Tabela 35 i 36 se odnosi na proračun termodinamičkih parametara preko K_d , tabela 37 se odnosi na parametre dobijene preko particionog koeficijenta, dok se tabele 38 i 39 odnose na rezultate u kojima je korišćena *Langmuir* konstanta b .

Prema vrednostima za koeficijent determinacije, R^2 , u svim tabelama, potvrđuje se visoka zavisnost regresionih modela dobijenih fitovanjem eksperimentalnih tačaka, najbolja u slučajevima izračunavanja iz distribucionog koeficijenta, nešto slabije iz *Langmuir* konstante, gde je ovaj statistički parametar, u većini slučajeva, veći od 0,99. Ovime se apsolutno prihvata validnost rezultata, tj. adekvatnost i primenljivost dobijenih vrednosti za osnovne termodinamičke parametre iz pomenutih, koeficijenta i konstante.

Najslabiji rezultat je pokazala primena particionog koeficijenta za izračunavanje konstante ravnoteže a onda i ostalih termodinamičkih parametara, prema rezultatu za R^2 kao i prema brojnim vrednostima pojedinih izračunatih termodinamičkih parametara.

Na osnovu rezultata iz tabela 35-39, kao i na osnovu statističkog parametra R^2 , negativne brojne vrednosti za ΔG se kreću za 1 i 3 g sorbenta, u najboljem slučaju, između -21,72 i -26,75 kJ·mol⁻¹, ukazujući na opravdanost i spontanost prirode procesa, tj. na favorizujuću prirodu adsorpcije boje na 20, 40 i 60 °C, sa visokim potencijalom. Rezultat potvrđuje uglavnom fizički karakter sorpcije boje na jeftini sorbent.

Generalno, poznato je da se promena slobodne energije za fizisorpciju kreće oko 20 kJ·mol⁻¹, dok je za hemisorpciju oko 200 kJ·mol⁻¹ [90, 91].

Vrednost ΔG se smanjuje sa porastom temperature, što ukazuje da je proces adsorpcije u konkretnom slučaju povoljan, spontan po prirodi i efikasniji na višim temperaturama. Smanjenje vrednosti ΔG sa povećanjem temperature favorizuje postupak iscrpljenja metalkompleksne boje na aktivni sorbent iz banje pri visokoj temperaturi.

Pozitivna vrednost za entalpiju za za 1 i 3 g sorbenta, u najboljem slučaju, (3,72 ÷ 13,17 kJ·mol⁻¹), odražava endotermnu prirodu procesa adsorpcije, a manja vrednost potrebne količine toplote karakteriše uglavnom fenomen fizisorpcije. Ovaj rezultat može takođe biti pokazatelj pojave jednoslojne adsorpcije, što je ranije potvrđeno prihvatanjem *Langmuir* izoterme, kao najboljeg modela za opis ravnotežne jednoslojne adsorpcije. Štaviše, fizisorpcija se može objasniti prisustvom mnogih grupa na adsorbatu i sorbentu sposobnih da formiraju elektrostatička sadejstva, što rezultira niskom entalpijom usled slabe kulonove interakcije između protona i slabih osnovnih grupa rasprostranjenih na površini sorbenta [90, 91].

Generalno, entalpija fizičke sorpcije kreće se u opsegu od 10 do 20 kJ·mol⁻¹ dok se promena entalpije hemisorpcije kreće u rasponu od 40 do 400 kJ·mol⁻¹ i uglavnom zavisi od prirode sorbenta. Hemisorpcija je sporija od fizisorpcije i ireverzibilnog je karaktera. Fizička sorpcija je najčešće reverzibilan i brz proces (ne zahteva energiju aktivacije), koji se odvija na niskim temperaturama [88, 90, 91].

Pozitivna vrednost ΔS za 1 i 3 g sorbenta, u najboljem slučaju, (od 0,091 do 0,119 kJ·mol⁻¹·K⁻¹), odgovara povećanom stepenu slobode u interfejsu (međupovršina) čvrsto/tečno, kao rezultat sorpcije molekula boje. U konkretnom slučaju vrednosti za promenu entropije se približavaju nuli, tj. negativnim vrednostima, pa se potvrđuje da je u pitanju fizička sorpcija sa eventualnim delimičnim učešćem hemisorpcije, s obzirom da su brojne vrednosti za ΔS bliske nuli ali ne i ispod nule.

Dakle, promena slobodne energije < 0 , promene slobodne entalpije i entropije > 0 , diktiraju termodinamički povoljnu reakciju na višim temperaturama.

Tabela 35. Rezultati termodinamičkih parametara za adsorpciju boje
dobijeni iz distribucionog koeficijenta, prema jednačinama 32 i 34

Masa sorbenta (g)	Temperatura (K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R^2
1	293	-14,63	3,72	0,062	0,998
	313	-15,79			
	333	-17,13			
3	293	-13,25	13,17	0,090	0,995
	313	-14,82			
	333	-16,85			

Tabela 36. Rezultati termodinamičkih parametara za adsorpciju boje
dobijeni iz distribucionog koeficijenta, prema jednačinama 33 i 35

Masa sorbenta (g)	Temperatura (K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R^2
1	293	-23,09	3,72	0,091	0,999
	313	-24,83			
	333	-26,75			
3	293	-21,72	13,17	0,119	0,997
	313	-23,87			
	333	-26,47			

Tabela 37. Rezultati termodinamičkih parametara za adsorpciju boje
dobijeni iz particionog koeficijenta, prema jednačinama 36 i 37

Masa sorbenta (g)	Temperatura (K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R^2
1	293	-3,41	3,72	0,024	0,988
	313	-3,80			
	333	-4,38			
3	293	-4,71	29,91	0,117	0,900
	313	-5,70			
	333	-9,38			

Tabela 38. Rezultati termodinamičkih parametara za adsorpciju boje
dobijeni iz Langmuir konstante, prema jednačinama 38 i 39

Masa sorbenta (g)	Temperatura (K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R^2
1	293	-24,63	0,0007	0,00008	0,999
	313	-26,27			
	333	-28,09			
3	293	-25,11	0,0265	0,00017	0,980
	313	-27,76			
	333	-32,12			

Tabela 39. Rezultati termodinamičkih parametara za adsorpciju boje
dobijeni iz Langmuir konstante, prema jednačinama 40 i 41

Masa sorbenta (g)	Temperatura (K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R^2
1	293	-33,10	0,0007	0,0001	0,999
	313	-35,32			
	333	-37,71			
3	293	-33,57	0,0265	0,0002	0,985
	313	-36,80			
	333	-41,74			

Zavisnost konstante brzina adsorpcije od temperature daje važne informacije o energiji aktivacije adsorpcije. S obzirom da se u ovoj zavisnosti, *Avrami* model pokazao boljim od modela *Pseudo I order* (prema vrednostima koeficijenta determinacije), korišćene su konstante brzine ovog modela. Na slici 84 prikazana je zavisnost $\ln(k_A) : 1/T$, na osnovu koje je određena energija aktivacije iz nagiba krive, za 1 g sorbenta, minimalnu i maksimalnu početnu koncentraciju boje i različite temperature.

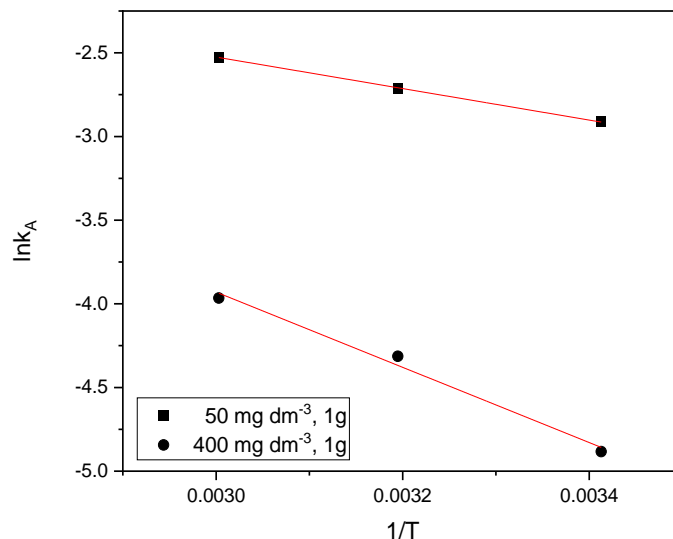
Tabela 40 prikazuje analitičke izraze koji povezuju konstantu brzine reakcije difuzije *Avrami* modela od temperature, na osnovu kojih je izračunat predeksponencijalni faktor i energija aktivacije. Primetno je da koeficijent determinacije ima vrlo visoke vrednosti, što znači da su analitički izrazi odgovarajući, tj. da odlično opisuju pomenute zavisnosti.

Veličina energije aktivacije daje ideju o tipu adsorpcije, koja je uglavnom fizička ili hemijska. Energija aktivacije odgovara fizičkom mehanizmu sorpcije u opsegu od 5 do 40 kJ·mol⁻¹, dok opseg od 40 do 800 kJ·mol⁻¹ sugeriše mehanizam hemisorpcije [90, 91].

Energija aktivacije za fizičku adsorpciju obično nije visoka, jer su sile koje su uključene obično veoma slabe. Ovaj tip adsorpcije se obično naziva fizisorpcija. S druge strane, hemijska adsorpcija je specifična i uključuje sile mnogo jače nego kod fizičke adsorpcije. Ona se obično naziva hemisorpcija i ima energiju aktivacije koja je dosta viša od one za fizisorpciju.

Rezultati dobijeni za energiju aktivacije u ovom istraživanju bili su 7,82 i 18,68 kJ·mol⁻¹, što ukazuje da se adsorpcija boje na aktivnom sorbentu odvija po fizičkom mehanizmu, što je u skladu sa prethodnim rezultatima termodinamičkih parametara.

Energija aktivacije (E_a) u konkretnom slučaju imaju male vrednosti što znači da su reakcije brze ali i zbog činjenice da pojedini, strukturno različiti delovi sorbenta mogu uzeti ulogu katalizatora snižavajući energiju aktivacije hemijske reakcije a poznato je da kada se reakcija odigrava preko više stepena smanjuje se molekularnost što vodi i smanjenju energije aktivacije. Sa druge strane, ako se uzme u obzir asocijativni mehanizam, povećanje brzine reakcije ostvaruje se na osnovu olakšanog prenosa elektrona, premeštanju u povoljniji položaj pojedinih atoma među molekulima reaktanata, boljoj međusobnoj orijentaciji itd. Pri razmatranju ovih mehanizama treba imati u vidu i superpoziciju procesa adsorpcije i desorpcije [88, 90, 91].



Slika 84. Dijagram za određivanje energije aktivacije adsorpcije boje na sorbent

Tabela 40. Rezultati za energiju aktivacije pri adsorpciji boje na 1 g sorbenta

Koncentracija (mg·dm ⁻³)	A	Ea (kJ·mol ⁻¹)	R ²
50	1,35	7,82	0,999
400	16,64	18,68	0,989

15. Parametri kvaliteta obrađenih obojenih voda

Zbog ekoloških razloga vezanih za procese bojenja i štampanja tekstila, poslednjih godina su načinjeni veliki napori u pozitivnom smislu. Mnogi tehnološki postupci, koji su se ranije masovno koristili su zabranjeni ili se danas vrlo retko izvode i primenjuju. Zabranjena je upotreba izvesnih pomoćnih sredstava i boja, a istovremeno su razvijeni novi tipovi hemikalija sa povoljnijim ekološkim svojstvima. Poseban problem su boje koje sadrže jone teških metala, zatim tu su i soli teških metala i sl. [112, 113].

Pri definisanju stepena zagađenosti otpadnih voda, naročita pažnja se posvećuje ukupnom sadržaju organskih materija, posebno onih koje se brzo mikrobiološki razgrađuju, zatim tu su pH vode, mutnoća, elektroprovodljivost i sl.

U tabeli 41 su prikazani rezultati parametara koji definišu kvalitet obojenih voda (AR183 i AB193) pre i posle obezbojavanja, tj. adsorpcije na jeftini sorbent od pamučnog otpada.

Parametar mutnoća vode obično potiče od prisutnih koloidnih i grubo suspendovanih disperznih primesa (prečnika većeg od 100 µm). U konkretnom slučaju, radi se o suspendovanim česticama obe boje, s obzirom da se rastvor pre tretiranja, sastojao od vode, boje i kiseline. Visoka koncentracija suspendovanih materija smanjuje prodiranje svetlosti kroz vodu, usporava rast makrofita, utiče na život drugih organizama koji koriste makrofite kao hranu, dalje, proces fotosinteze usporava, količina O₂ se smanjuje, suspendovane čestice adsorbuju toplotu Sunčeve svetlosti i voda se zagreva, a količina kiseonika smanjuje.

Rezultati za ovaj parametar pokazuju da je obezbojavanje, tj. tretiranje obojene vode dovelo do smanjenja mutnoće vode za nekoliko puta. Na primer, kod boje AR183, mutnoća pre obrade je iznosila 60,3 NTU, a posle tretiranja 5,4 (1 g sorbenta) odnosno 2,2 NTU (3 g sorbenta). Slično je i kod boje AB193, ovaj parametar je pre obrade iznosio 5,5 NTU, a posle tretiranja 2,0 odnosno 0,88 NTU. Boja u kiseljoj sredini (pH 2-3) hidrolizuje, menja strukturu i utiče na mutnoću vodenog rastvora, više je to primetno kod crvene nego kod plave metalkompleksne boje. Ako je poznato da je dozvoljena vrednost mutnoće za pijaću vodu 1,0 NTU, onda obrada rastvora plave boje sa 3 g sorbenta ispunjava i ovaj uslov.

Prema podacima iz tabele 41, rezultati za pH rastvora, pre i posle obezbojavanja, prilično su izjednačeni za obe boje i sve obrade i kreću se između 2 i 2,3. Radi se o rastvorima sa pH koji je prethodno podešen za potrebe tretiranja obojenih voda, nije rađeno razblaživanje ili neutralizacija, pa su se ovi rezultati pH zadržani od tretiranja obojenih voda. S obzirom da se neutralnim vodama smatraju vode sa pH vrednošću od 6,5-8,5, postupkom neutralizacije otpadnih obojenih voda se odstranjuje kiselost.

Postupci neutralizacije koji se danas najčešće koriste su: uzajamna neutralizacija kiselih voda sa baznim vodama; neutralizacija reagensima (gašeni kreč, soda, kaustična soda i dr.); ili filtriranjem kroz aktivne materije (kreč, krečnjak, dolomit, magnezit, kreda itd.). Kiseli tečni otpadi se tretiraju (neutralizacija) pre ispuštanja kako bi se uklonila kiselina u otpadnoj vodi a talog iz postrojenja za pročišćavanje otpadne vode šalje se na spaljivanje ili odlagalište opasnog otpada i ne koristi se u poljoprivredne svrhe [114].

Prema vrednostima za parametar elektro-provodljivost, može se zaključiti da se posle tretiranja obojenih voda ovaj parametar menja u poređenje sa vrednostima pre obrade. Kod crvene metalkompleksne boje elektroprovodljivost raste dok kod plave boje opada. Inače, elektroprovodljivost vode potiče od sadržaja rastvorenih soli (pozitivni i negativni joni) a sama vrednost brojno izražava sposobnost posmatranog uzorka vode da provodi električnu struju. Ova sposobnost vode u direktnoj je vezi sa prisustvom jona u vodi, odnosno njihovom koncentracijom i temperaturom vode, u konkretnom slučaju joni potiču od svih aktera u adsorpciji i obezbojavanju (kiselina, boja, sorbent). U konkretnom slučaju, razlika u elektroprovodljivosti između plave i crvene boje, kao i rast elektroprovodljivosti kod crvene boje posle obrade, može se tumačiti promenom u strukturi zaostalih boja, kao i zbog rastvaranja veće ili manje količine primesa na sorbentu (od aktivacionog agensa, neutralizatora isl.). Takođe, moguće je i prisustvo različitih dodatnih hemikalija (primesa) u prahu boje, zavisno od vrste boje, strukture, proizvođača i sl. Naime, boja nikada nije čista supstanca nego uvek ima primesa koje u jonskom obliku u vodenom rastvoru svakako utiču na elektroprovodljivost.

Gornja granična vrednost elektroprovodljivosti u vodi za piće u Srbiji je $2000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na 20°C . Apsolutna čista voda ima provodljivost $0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. U nekim tehnološkim procesima maksimalna dozvoljena elektroprovodljivost ili konduktivitet iznosi $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Selektivno ukljanjanje iz vode katjona i anjona smanjuje elektroprovodljivost, odnosno menja hemijski sastav vode, što se zove demineralizacija.

Prema podacima iz tabele 41, primećuje se da parametri *HPK* i *BPK₅* značajno gube svoje početne vrednosti vezane za obojenu otpadnu vodu, koje su i nekoliko puta niže posle obrada. Treba uzeti u obzir da su rezultati za *HPK* i *BPK₅* proizvod kombinacije hemijskih i biohemijskih reakcija a rezultati pružaju indicaciju iz koje se može proceniti kvalitet vode.

Na istraživanje može da utiče prisustvo različitih supstanci koje su toksične za mikroorganizme i koje inhibiraju biohemijsku oksidaciju. Na primer, prisustvo algi ili mikroorganizama, mogu da proizvedu vrlo visoke vrednosti ovih parametara.

Tabela 41. Rezultati kvaliteta obojenih voda od AR183 i AB193 posle adsorpcije na jeftin sorbent

Uslovi adsorpcije	Parametar ispitivanja	Rezultati ispitivanja	
		Neobrađena voda	Obradena obojena voda
1(3) g sorbent; 60 °C; 60 min; AR183 400 mg·dm ⁻³ ; 130 min ⁻¹ ;	Mutnoća (NTU)	60,3	5,4 (2,2)*
	pH	2,2	2,3 (2,2)
	Elektroprovodljivost (μS·cm ⁻¹)	18900	20800 (20700)
	<i>HPK</i> (mg O ₂ ·dm ⁻³)	690,6	206,2 (142,2)
	<i>BPK₅</i> (mg O ₂ ·dm ⁻³)	162,1	24,2 (13,1)
1(3) g sorbent; 60 °C; 60 min; AB193 400 mg·dm ⁻³ ; 130 min ⁻¹ ;	Mutnoća (NTU)	5,5	2,0 (0,88)
	pH	2,1	2,2 (2,3)
	Elektroprovodljivost (μS·cm ⁻¹)	24800	21100 (20900)
	<i>HPK</i> (mg O ₂ ·dm ⁻³)	1279,9	548,4 (205,3)
	<i>BPK₅</i> (mg O ₂ ·dm ⁻³)	269,5	115,4 (30,0)

* - Vrednosti u zagradama se odnose na rezultate za 3 g sorbenta.

Pojedini rezultati (boja AR183, $HPK=142,2$ za 3 g sorbenta i $BPK5=24,2$ i $13,1$ za 1 i 3 g sorbenta; boja AB193, $BPK5=30$ za 3 g sorbenta) su u skladu sa navodima „Uredbe o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje“ [115] gde se nalaze podaci za otpadnu vodu čije zagađenje potiče od komercijalne i industrijske obrade i prerade tekstilnih materijala, tab. 42.

Tabela 42. Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost emisije
Temperatura	°C	30
pH		6,5-9
Suspendovane materije	mg·dm ⁻³	80
Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK_5)	mg O ₂ ·dm ⁻³	30
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	mg O ₂ ·dm ⁻³	200
Ukupni organski ugljenik	mg·dm ⁻³	60
Mineralna ulja	mg·dm ⁻³	10
Adsorbujući organski halogenidi (AOH)	mg Cl·dm ⁻³	0,5
Lakoisparljivi hlorovani ugljovodonici (VOX)	mg·dm ⁻³	0,1
Zbir anjonskih i nejonskih deredženata	mg·dm ⁻³	1,0

Zbog nedostatka vode, često se razmišlja o regeneraciji otpadne vode. Ponovna upotreba prečišćene vode posle adsorpcije boje na modifikovanom otpadnom tekstilu, može da bude izvodljiva, na primer, tehnikom dvostruke adsorpcije na novoj ili regenerisanoj količini sorbenta.

Kod prečišćavanja vode za ponovno korišćenje u obradi tekstila treba voditi računa o neophodnim vrednostima kvaliteta vode koji će osigurati kvalitetan proces obrade. Prečišćena voda iz ovog istraživanja, svojim vrednostima parametara kvaliteta vode, kvalifikuje se za ponovnu upotrebu.

Ovo je u skladu sa činjenicom da se kod izbora metode prečišćavanja treba rukovoditi traženim kvalitetom vode i ekonomskoj opravdanosti. Zato se kod ponovnog korišćenja vode u tehnološkim procesima obrade tekstila prednost daje fizičko-hemijskim metodama, npr. postupku adsorpcije. U prilog ide činjenica da, pored efikasnosti i ekonomske opravdanosti metode, treba voditi računa da ne dođe do dodatnog opterećenja vode razgrađenim hemikalijama ili sredstvima korišćenim za prečišćavanje. Iz tog razloga se pri biranju metode prečišćavanja, a naročito kod obezbojavanja otpadnih voda, prednost daje fizičkim postupcima, što opet ističe adsorpciju kao metodu najboljeg izbora.

ZAKLJUČAK

Postupci softverske optimizacije materijala kod iskrojavanja delova ženske majice u kombinaciji sa manuelnim korekcijama doveli su do smanjenja količine čvrstog otpada koji je svakako neminovan i uvek prisutan. Zbrinjavanje nastalog čvrstog otpada je realizovano kroz transformaciju u jeftin praškasti materijal, sličan aktivnom uglju, namenjen za obradu ili uklanjanje tekstilnih boja (kisela i neutralna metalkompleksna boja) iz modelnih obojenih voda koje simuliraju industrijsku otpadnu vodu i fabričkih otpadnih obojenih voda iz tekstilne fabrike.

Ovim načinom rešena su dva problema, smanjena je količina otpada pri iskrojavanju i istovremeno rešen problem zbrinjavanja nastalog otpada putem transformacije u novi proizvod, koristan jeftin sorbent, koji rešava problema tretmana tečnog efluenta. Radi se o aktivnom sorbentu sa dovoljnim kapacitetom da za sebe veže organske hemikalije (tekstilna boja) i oslobodi vodu od potencijalnih zagađivača.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata mogu se doneti sledeći zaključci:

1. Kombinacija softverski pripremljene i optimizovane krojne slike sa dodatnim manuelnim radom tokom iskrojavanja, pokazala se najpogodnijom za manje serije kod izrade odeće, stvarajući pri tome najmanje čvrstog otpada.
2. Primenjene boje (adsorbati) imaju sličnu hemijsku prirodu, može se reći da se radi o jonizovanim jedinjenjima, tj. metalkompleksnim bojama anjonskog karaktera.
3. Otpadni konfekcijski tekstil, kao najprisutnijih čvrsti otpadni materijala iz tekstilne industrije, podesan je za modifikaciju u sorbent i sorpciju organskih jedinjenja (boje) iz otpadnih voda.
4. Gubitak posle pranja sirovog pamučnog otpada, pre transformacije u sorbent, iznosi između 8 i 13%, prinos sorbenata od otpadnog pamučnog tekstila je ispod 50% i nešto je veći kod sorbenta II (43%) u poređenju sa sorbentom I (38%). Sadržaj vlage ide u korist sorbenta II.
5. Udeo pepela u strukturi oba sorbenata je vrlo sličan, oko 8%. Sorbenti imaju gustinu manju od $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Nasipna gustina u slobodnom i zbijenom stanju oba sorbenta kreće se između 110 i $350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Sorbent II ima za skoro $3\times$ veću nasipnu gustinu u zbijenom stanju i preko $2,5\times$ veću nasipnu gustinu u slobodnom stanju. Poroznost oba sorbenta je vrlo visoka, kreće se u opsegu od 81 do 91%.
6. Korišćeni sorbenti su relativno fino rasuti materijali sa heterogenim poroznim česticama, razuđenog oblika i forme. U dubini većih čestica prisutne su izražene pukotine, šupljine i kanali koji predstavljaju osnovu mikroporoznosti materijala.

7. Teksturalna svojstva aktivnih sorbenata svojim brojčanim vrednostima karakterišu posebna svojstva materijala. Specifična površina po BET metodi kao i zapremina pora nisu velike, 48,66 do 113,1 m²g⁻¹, dok je srednji prečnik pora u granicama 5,38-10 nm. Izoterme za sorbente I i II odgovaraju tipu IV, karakterističnom za mikro-mezoporozne materijale.
8. Kod sorbenta I dominira ugljenik, dok se veće prisustvo kiseonika vezuje za okside aluminijuma, silicijuma, alumosilikata... Sorbenta II se karakteriše prisustvom Ca i Cl koji potiču od kalcijum hlorida kojim je vršena aktivacija otpadnog tekstila.
9. FTIR spektri sorbenta I i II imaju maksimume karakteristične za funkcionalne grupe celuloznih sorbenata, dobijenih na sličan način. Primetno je kako hipsohromno, tako i batohromno pomeranje položaja pojedinih vibracija, što je u vezi sa primenjenom fizičkom obradom i hemijskom modifikacijom pomenutih jedinjenja.
10. Crvena i plava metalkompleksna boja se brže adsorbuje na početku, a onda sporije do uspostavljanja ravnotežne koncentracije od 60 min, posle čega nema značajnijih promena. Sa trajanjem procesa adsorpcije, smanjuje se koncentracija boje u rastvoru u odnosu na masu sorbenta, što je očekivano i to nešto intenzivnije kod viših početnih koncentracija boja.
11. Količine adsorbovanih boja povećavaju se sa trajanjem procesa adsorpcije. Viša temperatura donosi nešto bolje rezultate u svim slučajevima ali generalno, uticaj temperature na adsorpciju je umereno značajan.
12. Povećanjem početne koncentracije crvene i plave metalkompleksne boje, raste količina adsorbovane boje u svim slučajevima. Povećanje temperature deluje neznatno na povećanje količine adsorbovane boje, što se posebno primećuje kod viših početnih koncentracija.
13. Postoje razlike u količini iscrpljene boje modelnih rastvora i rastvora fabričkih otpadnih voda. Dobijeno uklanjanje od 48,03% za simulirani rastvor početne koncentracije 400 mg·dm⁻³, smanjeno je na 42,17% u slučaju pravih otpadnih voda koje sadrže rastvor boje iste koncentracije, što je pripisano hemikalijama (soli, sredstva za kvašenje, egaliziranje i sl.) prisutnim u stvarnom industrijskom efluentu koje se takmiče sa bojom za mesta adsorpcije.
14. Najveći procenat desorpcije je primećen u alkalnoj sredini. Maksimalna desorpcija od 79,5% je zabeležena kod plave metalkompleksne boje a 72,8% kod crvene metalkompleksne boje.
15. Jeftini sorbent izuzetno je efikasan za uklanjanje obe metalkompleksne boje iz modelnih rastvora. Pet ciklusa ponovne upotrebe sorbenta na bazi otpadne pamučne celuloze, sa 0,1 M NaOH za regeneraciju, pokazuje praktičnost i ekonomsku prednost ovog jeftinog sorbenta na bazi prirodnog celuloznog otpada.

16. Karakteristični prikazi dobijeni iz *Langmuir* jednačine otkrivaju da ovaj model obezbeđuje najbolji opis eksperimentalnih podataka. Primljeni nekonvencionalni jeftini sorbent ima visoke vrednosti kapaciteta jednoslojne adsorpcije kao i visoke vrednosti afiniteta za vezivanje boje i pogodan je za sve korišćene količine sorbenta.
17. Veća vrednost *Temkin* parametra B_T , ukazuje na veću toplotu adsorpcije koja ima veći afinitet adsorbata za sorbent, a porast vrednosti B_T sa temperaturom sugerise da povećavanje efikasnosti adsorpcije raste sa povećanjem temperature
18. Nelinearni izotermni modeli *Redlich–Peterson* i *Langmuir–Freundlich*, imaju sličan izgled izoterma i visoke koeficijente determinacije. Oba modela kombinuju elemente i *Langmuir* i *Freundlich* modela.
19. Nelinearni oblici četvero-parametarskih adsorpcionih izoterma *Marczewski–Jaroniec* precizno opisuje dešavanja pri adsorpciji crvene metalkompleksne boje na površinu i unutrašnjost poroznih čestica sorbenta dobijenog od konfekcijskog pamučnog otpada.
20. Kvantitativno izražavanje rezultata peto-parametarskog modela *Fritz–Schlunder V*, preko statističkih parametara, potvrđuje pogodnost modela za opis ravnotežne adsorpcije crvene metalkompleksne boje na sorbent.
21. Kinetika adsorpcije crvene metalkompleksne boje na sorbent od pamučnog tekstila najbolje se opisuje modelom *Pseudo I order*.
22. Od nelinearnih kinetičkih reakcionih modela, model *Brouers–Weron–Sotolongo* je veoma primenjiv, pokazuje da je uklanjanje crvene metalkompleksne boje, uz pomoć sorbenta, praćeno delimično i pojavom hemisorpcijskih interakcija, otkrivajući da korak kontrole brzine ipak može biti delom i hemijska adsorpcija obuhvatajući sile valencije preko razmene ili raspodele elektrona između boje i sorbenta.
23. Od nelinearnih kinetičkih difuzionih modela, model *Wilczak–Keinath* je odličan za tumačenje konkretnog slučaja.
24. *Furusava–Smith* model i spoljašnji prenos mase, pokazali su da difuzija u graničnom sloju može biti najsporiji korak, ali se ne isključuju i drugi mehanizmi s obzirom na nešto slabiji statistički parametar R^2 .
25. Najbolji rezultati za izračunavanje termodinamičkih parametara dobijeni su od distribucionog koeficijenta i *Langmuir* konstante.
26. Prema negativnih vrednostima rezultata za promenu slobodne energije, potvrđuje se opravdanost i spontanost prirode procesa, tj. favorizuje adsorpcija boje na 20, 40 i 60 °C, sa visokim potencijalom. Proces adsorpcije je izvodljiv i spontan po prirodi, sa dobrim stepenom afiniteta molekula boje za površinu sorbenta kroz, uglavnom, fizisorpciju.

27. Pozitivna vrednost rezultata za entalpiju odražava endotermnu prirodu procesa sorpcije, a manja vrednost potrebne količine toplote karakteriše uglavnom fenomen fizisorpcije.
28. Pozitivna vrednost rezultata za ΔS odgovara povećanom stepenu slobode u interfejsu (međupovršina) čvrsto/tečno, kao rezultat sorpcije molekula boje. U konkretnom slučaju, vrednosti za promenu entropije se približavaju nuli, tj. negativnim vrednostima, pa se potvrđuje da je u pitanju fizička sorpcija sa eventualnim delimičnim učešćem hemisorpcije, s obzirom da su brojne vrednosti bliske nuli ali ne i ispod nule.
29. Vrednosti energije aktivacije daju ideju o vrsti adsorpcije; rezultati potvrđuju da se adsorpcija crvene metalkompleksne boje na sorbent odigrava uglavnom kroz fizički mehanizam sorpcije.
30. Rezultati za kvalitet otpadnih voda, mutnoća, pH, elektroprovodljivost, HPK i BPK₅, otkrivaju da prečišćena obojena voda ima mogućnost za ispuštanjem u kanalizaciju, kod pojedinih slučajeva adsorpcije, ili sposobnost za rekuperaciju (recikliranje) i povraćaj u proizvodnju kroz dodatni postupak adsorpcije istim sorbentom.

Nesumljivo, jeftini sorbenti nude mnoge koristi u komercijalne svrhe za budućnost. Na osnovu ovog rada, sorbent na bazi otpadnog konfekcijskog pamučnog tekstila, ali i drugog pamučnog otpada tokom prerade od vlakana do gotovog proizvoda, pokazao je dobru sposobnost za uklanjanje određenih vrsta metalkompleksnih boja. Uprkos objavljenim radovima o jeftinim sorbentima, za sada ima malo informacija koje sadrže kompletnu studiju o pojedinim sličnim materijalima. Promenjiva hemijska priroda otpadnih voda u različitom vremenskom periodu može još da intenzivira problem uklanjanja boje specifičnim sorbentima. Za projektovanje sistema adsorpcije neophodno je razumeti mehanizam procesa adsorpcije da bi se postigla optimizacija i kasnije, efikasna aktivacija i regeneracija sorbenata.

LITERATURA

- [1] W. Gwozdz, K. S. Nielsen, T. Müller, *An Environmental Perspective on Clothing Consumption: Consumer Segments and Their Behavioral Patterns*, Sustainability, 9 (2017) 762.
- [2] M. P. Todor, C. Bulei, I. Kiss, V. Alexa, *Recycling of textile wastes into textile composites based on natural fibres: the valorisation potential*, International Conference on Applied Sciences, Series: Materials Science and Engineering, 477 (2019) 012004.
- [3] M. A. Boda, S. V. Sonalkar, M. R. Shendge, *Waste Water Treatment of Textile Industry: Review*, International Journal for Scientific Research & Development, 5 (2017) 2, 173-176.
- [4] N. Tufekci, N. Sivri, I. Toroz, *Pollutants of Textile Industry Wastewater and Assessment of its Discharge Limits by Water Quality Standards*, Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 7 (2007) 97-103.
- [5] H. Yin, P. Qiu, Y. Qian, Z. Kong, X. Zheng, Z. Tang, H. Guo, *Textile Wastewater Treatment for Water Reuse: A Case Study*, Processes, 7 (2019) 34.
- [6] S. S. Hutagalung, I. Muchlis, K. Khotimah, *Textile Wastewater Treatment using Advanced Oxidation Process (AOP)*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 722 (2020) 012032.
- [7] T. Adane, A.T. Adugna, E. Alemayehu, *Textile Industry Effluent Treatment Techniques*, Hindawi Journal of Chemistry, 53 (2021) 1-14.
- [8] N.R.J. Hynes, J.S. Kumar, H. Kamyab, J.A.J. Sujana, O.A. Al-Khashman, Y. Kuslu, A. Ene, B.S. Kumar, *Modern enabling techniques and adsorbents based dye removal with sustainability concerns in textile industrial sector -A comprehensive review*, Journal of Cleaner Production, 272 (2020) 122636.
- [9] P. Sirajudheen, N.C. Poovathumkuzhi, S. Vigneshwaran, B.M. Chelaveetil, S. Meenakshi, *Applications of chitin and chitosan based biomaterials for the adsorptive removal of textile dyes from water — A comprehensive review*, Carbohydrate Polymers, 273 (2021) 118604.
- [10] A.A.H. Faisal, A.H. Shihab, M. Naushad, T. Ahamad, G. Sharma, K.M. Al-Sheetan, *Green synthesis for novel sorbent of sand coated with (Ca/Al)-layered double hydroxide for the removal of toxic dye from aqueous environment*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 105342.
- [11] B. Liua, K.-H. Kima, V. Kumarb, S. Kim, *A review of functional sorbents for adsorptive removal of arsenic ions in aqueous systems*, Journal of Hazardous Materials, 388 (2020) 121815.

- [12] M. Ertas, B.M. Acemioglu, H. Alma, M. Usta, *Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust*, Journal of Hazardous Materials, 183 (2010) 1–3, 421–427.
- [13] M.D. Tenev, A. Farias, C. Torre, G. Fontana, N. Caracciolo, S.P. Boeykens, *Cotton industry waste as adsorbent for methylene blue*, Journal of Sustainable Development of Energy Water and Environment Systems, 7 (2019) 4, 667–677.
- [14] B. Utebay, P. Celik, A. Cay, *Effects of cotton textile waste properties on recycled fibre quality*, Journal of Cleaner Production, 222 (2019) 29–35.
- [15] M. Sanchis-Sebastia, E. Ruuth, L. Stigsson, M. Galbe, O. Wallberg, *Novel sustainable alternatives for the fashion industry: A method of chemically recycling waste textiles via acid hydrolysis*, Waste Management, 121 (2021) 248–254.
- [16] A.C. Woolridge, G.D. Ward, P.S. Phillips, M. Collins, S. Gandy, *Life cycle assessment for reuse/recycling of donated waste textiles compared to use of virgin material: An UK energy saving perspective* Resources, Conservation and Recycling, 46 (2006) 1, 94–103.
- [17] A.R. Köhler, *Challenges for eco-design of emerging technologies: The case of electronic textiles*, Materials & Design, 51 (2013) 51–60.
- [18] P. Schoeberl, M. Brik, R. Braun, W. Fuchs, *Treatment and recycling of textile wastewater-case study and development of a recycling concept*, Desalination, 171 (2005) 2, 173–183.
- [19] X. Normand, *Textile Advances in the Automotive Industry*, Woodhead Publishing, 2008.
- [20] C. Bianchi, G. Birtwistle, *Consumer clothing disposal behaviour: a comparative study*, International Journal of Consumer Studies, 36 (2012) 3, 335–341.
- [21] D.L. Connell, *Chemistry of the Textiles Industry*, Chapman & Hall, 1995.
- [22] C.K.Y. Lo, A.C.L. Yeung, T.C.E. Cheng, *The impact of environmental management systems on financial performance in fashion and textiles industries*, International Journal of Production Economics, 135 (2012) 2, 561–567.
- [23] S. Islam, M. Shahid, F. Mohammad, *Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications – a review* Review, Article Journal of Cleaner Production, 57 (2013) 2–18.
- [24] <https://www.gerbertechnology.com/fashion-apparel/sourcing-production/integrated-cad-cutting-room/>
- [25] K. Laitala, C. Boks, I.G. Klepp, *Making Clothing Last: A Design Approach for Reducing the Environmental Impacts*, International Journal of Design, 9 (2015) 2, 93–107.
- [26] I. Špelic, *The current status on 3D scanning and CAD/CAM applications in textile research*, International Journal of Clothing, Science and Technology, 32 (2020) 6, 891–907.

- [27] M.K. Paras, D. Ekwall, R. Pal, *Developing a framework for the performance evaluation of sorting and grading firms of used clothing*, Journal of Global Operations and Strategic Sourcing, 12 (2019) 1, 82-102.
- [28] K. Višić, B. Vojnović, T. Pušić, *Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi*, Tekstil, 64 (2015) 3-4, 109-121.
- [29] M. Behera, J. Nayak, S. Banerjee, S. Chakraborty, S.K. Tripathy, *A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 105277.
- [30] R.B. de Assis Filho, A.M.S. Baptistella, C.M.B. de Araujo, T.J.M. Fraga, T.M.N. de Paiva, C.A.M. de Abreu, M.A. da Motta Sobrinho, *Removal of textile dyes by benefited marine shells wastes: From circular economy to multi-phenomenological modeling*, Journal of Environmental Management, 296 (2021) 113222.
- [31] S. Benkhaya, S. El Harfi, A. El Harfi, *Classifications, properties and applications of textile dyes: A review*, Applied Journal of Environmental Engineering Science, 3(2017) 3, 311-320.
- [32] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, *Recent advances for dyes removal using novel adsorbents*, Environmental Pollution, 252 (2019) 352-365.
- [33] J. Sanchez-Martín, J. Beltran-Heredia, C. Solera-Hernández, *Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant*, Journal of Environmental Management, 91 (2010) 10, 2051-2058.
- [34] F. Liu, C.C. Zhao, D.F. Zhao, G.H. Liu, *Tertiary treatment of textile wastewater with combined media biological aerated filter (CMBAF) at different hydraulic loadings and dissolved oxygen concentrations*, Journal of Hazardous Materials, 160 (2008) 1, 161-167.
- [35] N.O. Yigit, N. Uzal, H. Koseoglu, I. Harman, H. Yukseler, U. Yetis, G. Civelekoglu, M. Kitis, *Treatment of a denim producing textile industry wastewater using pilot-scale membrane bioreactor*, Desalination, 240 (2009) 1-3, 143-150.
- [36] M. Siddique, R. Farooq, G.J. Price, *Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19*, Ultrasonics Sonochemistry, 21 (2014) 3, 1206-1212.
- [37] S.M. Shang, *Process Control in Textile Manufacturing*, Woodhead Publishing, 2013.
- [38] V.K. Gupta, I. Ali, *Environmental Water, Advances in Treatment, Remediation and Recycling*, Elsevier, 2013.

- [39] O. Turgay, G. Ersoz, S. Atalay, J. Forss, U. Welander, *The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation*, Separation and Purification Technology, 79 (2011) 26-33.
- [40] G. Eremektar, H. Selcuk, S. Meric, *Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: Effect of preozonation*, Desalination, 211 (2007) 314-320.
- [41] D.M. Wakankar, *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, Woodhead Publishing, 2013.
- [42] B. Jena, B.P. Das, S. Sahu, L. Behera, *Ecofriendly Processing of Textiles*, Materials Today: Proceedings, 2 (2015) 177-1791.
- [43] A.G. Adeniyi, J.O. Ighalo, *Biosorption of pollutants by plant leaves: An empirical review*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7 (2019) 103100.
- [44] M. Paredes-Laverde, M. Salamanca, J.D. Diaz-Corrales, E. Florez, J. Silva-Agredo, R.A. Torres-Palma, *Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on ZnCl₂ activated carbons from rice and coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 105685.
- [45] J.K. Bediako, W. Wei, Y.-S. Yun, *Conversion of waste textile cellulose fibers into heavy metal adsorbents*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 43 (2016) 61–68.
- [46] P. Racho, W. Waiwong, *Modified textile waste for heavy metals removal*, Energy Reports, 6 (2020) 927–932.
- [47] J. Pena, A. Villot, C. Gerente, *Pyrolysis chars and physically activated carbons prepared from buckwheat husks for catalytic purification of syngas*, Biomass and Bioenergy, 132 (2020) 105435.
- [48] S.A. Mirzaee, B. Bayatic, M.R. Valizadehd, H.T. Gomes, Z. Noorimotlagh, *Adsorption of diclofenac on mesoporous activated carbons: Physical and chemical activation, modeling with genetic programming and molecular dynamic simulation*, Chemical Engineering Research and Design, 167 (2021) 116–128.
- [49] A.R. Yacob, A. Azmi, M. Khaiml, A.A. Mustajab, *Physical and Chemical Activation Effect on Activated Carbon Prepared from Local Pineapple Waste*, Applied Mechanics and Materials, 699 (2015) 87-92.
- [50] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, *Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review*, Sustainable Materials and Technologies, 9 (2016) 10-40.

- [51] M. Sulyman, J. Namiesnik, A. Gierak, *Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review*, Polish Journal of Environmental Studies, 26 (2017) 2, 479-510.
- [52] I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, *Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater*, Journal of Environmental Management, 113 (2012) 170-183.
- [53] L. Bulgariu, L.B. Escudero, O.S. Bello, M. Iqbal, J. Nisar, K.A. Adegoke, F. Alakhras, M. Kornaros, I. Anastopoulos, *The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review*, Journal of Molecular Liquids, 276 (2019) 728–747.
- [54] L. Hu, C. Guang, Y. Liu, Z. Su, S. Gong, Y. Yao, Y. Wang, *Adsorption behavior of dyes from an aqueous solution onto composite magnetic lignin adsorbent*, Chemosphere, 246 (2020) 125757.
- [55] S.N. Jaina, Z. Shaikha, V.S. Manea, S. Vishnoia, V.N. Mawala, O.R. Patela, P.S. Bhandarib, M.S. Gaikwad, *Nonlinear regression approach for acid dye remediation using activated adsorbent: Kinetic, isotherm, thermodynamic and reusability studies*, Microchemical Journal, 148 (2019) 605–615.
- [56] A. Mirza, R. Ahmad, *An efficient sequestration of toxic crystal violet dye from aqueous solution by Alginate/Pectin nanocomposite: A novel and ecofriendly adsorbent*, Groundwater for Sustainable Development, 11 (2020) 100373.
- [57] E.K. Shirazi, J.W. Metzger, K. Fischer, A.H. Hassani, *Simultaneous removal of a cationic and an anionic textile dye from water by a mixed sorbent of vermicompost and Persian charred dolomite*, Chemosphere, 234 (2019) 618-629.
- [58] M.P. da Rosa, A.V. Igansi, S.F. Lutke, T.R.S.A. Cadaval Junior, A.C.R. do Santos, A.P. de Oliveira Lopes Inacio, L.A. de Almeida Pinto, P.H. Beck, *A new approach to convert rice husk waste in a quick and efficient adsorbent to remove cationic dye from water*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7 (2019) 103504.
- [59] Y. Tang, T. Lin, C. Jiang, Y. Zhao, S. Ai, *Renewable adsorbents from carboxylate-modified agro-forestry residues for efficient removal of methylene blue dye*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 149 (2021) 109811.
- [60] A.Q. Alorabi, M.S. Hassan, M. Azizi, *Fe₃O₄-CuO-activated carbon composite as an efficient adsorbent for bromophenol blue dye removal from aqueous solutions*, Arabian Journal of Chemistry, 13 (2020) 8080–8091.
- [61] S. Samsamia, M. Mohamadia, M.-H. Sarrafzadeha, E.R. Reneb, M. Firoozbahr, *Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives*, Process Safety and Environmental Protection, 143 (2020) 138–163.

- [62] M. Wakkal, B. Khiari, F. Zagrouba, *Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: Equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 96 (2019) 439–452.
- [63] F. Largo, R. Haounati, S. Akhouairi, H. Ouachtak, R.E. Haouti, A.E. Guerdaoui, N. Hafid, D.M.F. Santos, F. Akbal, A. Kuleyinh, A. Jada, A.A. Addi, *Adsorptive removal of both cationic and anionic dyes by using sepiolite clay mineral as adsorbent: Experimental and molecular dynamic simulation studies*, Journal of Molecular Liquids, 318 (2020) 114247.
- [64] L. Xia, S. Zhou, C. Zhang, Z. Fu, A. Wan, Q. Zhang, Y. Wang, X. Liu, X. Wang, W. Xu, *Environment-friendly Juncus effusus-based adsorbent with a threedimensional network structure for highly efficient removal of dyes from wastewater*, Journal of Cleaner Production, 259 (2020) 120812.
- [65] H. Shokry, M. Elkady, H. Hamad, *Nano activated carbon from industrial mine coal as adsorbents for removal of dye from simulated textile wastewater: operational parameters and mechanism study*, Journal of Materials Research and Technology, 8 (2019) 5, 4477–4488.
- [66] N. Abidi, J. Duplay, A. Jada, E. Errais, M. Ghazi, K. Semhi, M. Trabelsi-Ayadi, *Removal of anionic dye from textile industries' effluents by using Tunisian clays as adsorbents. Zeta potential and streaming-induced potential measurements*, Comptes Rendus Chimie, 22 (2019) 113-125.
- [67] M.M. Hasan, M.N. Hasan, M.R. Awual, M.M. Islam, M.A. Shenashen, J. Iqbal, *Biodegradable natural carbohydrate polymeric sustainable adsorbents for efficient toxic dye removal from wastewater*, Journal of Molecular Liquids, 319 (2020) 114356.
- [68] C.E. de Araujo Padilha, C. da Costa Nogueira, D.F. de Santana Souza, J.A. de Oliveira, E.S. dos Santos, *Organosolv lignin/Fe₃O₄ nanoparticles applied as a β -glucosidase immobilization support and adsorbent for textile dye removal*, Industrial Crops & Products, 146 (2020) 112167.
- [69] E.K. Shirazi, J.W. Metzger, K. Fischer, A.H. Hassani, *Removal of textile dyes from single and binary component systems by Persian bentonite and a mixed adsorbent of bentonite/charred dolomite*, Colloids and Surfaces A, 598 (2020) 124807.
- [70] F.E. Titchou, R.A. Akbour, A. Assabbane, M. Hamdani, *Removal of cationic dye from aqueous solution using Moroccan pozzolana as adsorbent: Isotherms, kinetic studies, and application on real textile wastewater treatment*, Groundwater for Sustainable Development, 11 (2020) 100405.

- [71] J.S. Piccin, C.S. Gomes, L.A. Feris, M. Gutterres, Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste, *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012) 30–38.
- [72] R.S. Pankaj, S.K. Verma, *Equilibrium, kinetic and mechanism studies on adsorption of textile disperse dye from aqueous solution onto TiO₂ in the presence of ultrasound and rare earth ions*, *Materials Today: Proceedings*, 44 (2021) 2158–2167.
- [73] M. Saxena, N. Sharma, R. Saxena, *Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes*, *Surfaces and Interfaces*, 21 (2020) 100639.
- [74] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.S.G. Nandagopal, N. Selvaraju, *Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 398–414.
- [75] G.K. Rajahmundry, C. Garlapati, P.S. Kumar, R.S. Alwi, D.-V.N. Vo, *Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection*, *Chemosphere*, 276 (2021) 130176.
- [76] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N.E. Fard, *Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media*, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32 (2015) 5, 787-799.
- [77] K.L. Tan, B.H. Hameed, *Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions*, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74 (2017) 25–48.
- [78] S. Dutta, B. Gupta, S.K. Srivastava, A.K. Gupta, *Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review*, *Materials Advances*, 2 (2021) 4497–4531.
- [79] Y. Huang, *Comments on using of “pseudo-first-order model”*, *Applied Surface Science*, 469 (2019) 564–565.
- [80] M. Benjelloun, Y. Miyah, G.A. Evrendilek, F. Zerrouq, S. Lairini, *Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types*, *Arabian Journal of Chemistry*, 14 (2021) 103031.
- [81] C.O. Aniagor, M.C. Menkiti, *Kinetics and mechanistic description of adsorptive uptake of crystal violet dye by lignified elephant grass complexed isolate*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 2105–2118.
- [82] A.K. Nayak, A. Pal, *Development and validation of an adsorption kinetic model at solidliquid interface using normalized Gudermannian function*, *Journal of Molecular Liquids*, 276 (2019) 67–77.

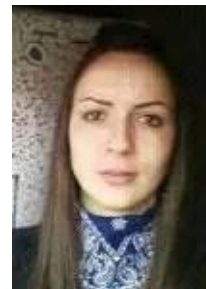
- [83] M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, *Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash*, Journal of Colloid and Interface Science, 409 (2013) 112–122.
- [84] A.A. Krasilin, D.P. Danilovich, E.B. Yudina, S. Bruyere, J. Ghanbaja, V.K. Ivanov, *Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and pecoraite nanoscrolls*, Applied Clay Science, 173 (2019) 1–11.
- [85] K.V. Kumar, *Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods*, Journal of Hazardous Materials, 142 (2007) 564–567.
- [86] M.C. Ncibim, *Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis*, Journal of Hazardous Materials, 153 (2008) 207–212.
- [87] N.S. Maurya, A.K. Mittal, *Kinetic model for the immobilised biosorbents: Uptake of cationic dyes*, Chemical Engineering Journal, 254 (2014) 571–578.
- [88] S.P.D.M. Blanco, F.B. Scheufele, A.N. Modenes, F.R. Espinoza-Quinones, P. Marin, A.D. Kroumov, C.E. Borba, *Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent*, Chemical Engineering Journal, 307 (2017) 466–475.
- [89] K.M. Doke, E.M. Khan, *Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 12 (2013) 25–44.
- [90] I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas, *Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?* Journal of Molecular Liquids, 218 (2016) 174–185.
- [91] P.S. Ghosal, A.K. Gupta, *An insight into thermodynamics of adsorptive removal of fluoride by calcined Ca–Al–(NO₃) layered double hydroxide*, RSC Advances, 5 (2015) 105889–105900.
- [92] D. Rogale, D. Ujević, S.F. Rogale, M. Hrastinski, *Procesi proizvodnje odjeće*, Zagreb, Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2011.
- [93] N. Karličić, M. Stanojević, D. Radić, M. Bajić, *Svojstva pepela koji nastaje sagorevanjem lignita u domaćim termoelektranama značajna za primenu u industriji građevinskog materijala*, Procesna tehnika, Septembar (2014) 34–38.
- [94] P. Petrović, M. Petrović, *Osnovne postavke standarda kvaliteta čvrstih biogoriva iz sekundarnih drvnih sirovina*, Klimatizacija, grejanje, hlađenje, 1 (2017) 81–85.

- [95] D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, *Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 activation: Pore structure and surface chemistry characterization*, Chemical Engineering Journal, 140 (2008) 32–42.
- [96] R.S. de Farias, H.L. de Brito Buarque, M.R. da Cruz, L.M.F. Cardoso, T. de Aquino Gondim, V.R. de Paulo, *Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto amino-functionalized silica gel*, Engenharia Sanitaria e Ambiental, 23 (2018) 6, 1053-1060.
- [97] A. Solinska, T. Bajda, *Modified zeolite as a sorbent for removal of contaminants from wet flue gas desulphurization wastewater*, Chemosphere, 286 (2022) 131772.
- [98] M. Burhan, M.W. Shahzad, K.C. Ng, *Energy distribution function based universal adsorption isotherm model for all types of isotherm*, International Journal of Low-Carbon Technologies, 13 (2018) 292–297.
- [99] J. Jeromenok, J. Weber, *Restricted Access: On the Nature of Adsorption/Desorption Hysteresis in Amorphous, Microporous Polymeric Materials*, Langmuir, 29 (2013) 12982–12989.
- [100] C. Patra, R. Gupta, D. Bedadeep, S. Narayanasamy, *Surface treated acid-activated carbon for adsorption of anionic azo dyes from single and binary adsorptive systems: A detail insight*, Environmental Pollution, 266 (2020) 115102.
- [101] F.K.G. Sardi, M. Behpour, Z. Ramezani, S. Masoum, *Simultaneous removal of Basic Blue 41 and Basic Red 46 dyes in binary aqueous systems via activated carbon from palm bio-waste: Optimization by central composite design, equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies*, Environmental Technology & Innovation, 24 (2021) 102039.
- [102] H.-Y. Wu, S.S. Chen, W. Liao, W. Wang, M.-F. Jang, W.-H. Chen, T. Ahamad, S.M. Alshehri, C.-H. Hou, K.-S. Lin, T. Charinpanitkul, K.C.-W. Wu, *Assessment of agricultural waste-derived activated carbon in multiple applications*, Environmental Research, 191 (2020) 110176.
- [103] M. Szymczyk, H.S. Freeman, *Metal-complexed dyes*, Review of Progress in Coloration, 34 (2004) 39-57.
- [104] M. Zarkogianni, E. Coutouli-Argyropoulou, C. Samara, A. Anthemidis, N. Nikolaidis, E. Tsatsaroni, *A novel synthesis, characterization and application of an anionic Cr-complexed azo dye based on environmental considerations*, Textile Research Journal, 82 (2012) 20, 2054–2061.
- [105] G. Migliavacca, F. Ferrero, M. Periolatto, *Differential dyeing of wool fabric with metalcomplex dyes after ultraviolet irradiation*, Coloration Technology, 130 (2014) 327–333.

- [106] O. Uner, U. Gecgel, Y. Bayrak, *Preparation and characterization of mesoporous activated carbons from waste watermelon rind by using the chemical activation method with zinc chloride*, Arabian Journal of Chemistry, 12 (2019) 8, 3621-3627.
- [107] L.J. Yu, S.S. Shukla, K.L. Dorris, A. Shukla, J.L. Margrave, *Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust*, Journal of Hazardous Materials, 100 (2003) 53–63.
- [108] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M.B. Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, *Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL*, Journal of Hazardous Materials, 175 (2010) 779–788.
- [109] M.F.M. Yusop, M.A. Ahmad, N.A. Rosli, M.E.A. Manaf, *Adsorption of cationic methylene blue dye using microwave-assisted activated carbon derived from acacia wood: Optimization and batch studies*, Arabian Journal of Chemistry, 14 (2021) 103122.
- [110] M. Dutta, P. Ghosh, J.K. Basu, *Application of artificial neural network for the decolorization of direct blue 86 by using microwave assisted activated carbon*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43 (2012) 879–888.
- [111] D.D. Giri, J.M. Jha, A.K. Tiwari, N. Srivastava, A. Hashemf, A.A. Alqarawi, E.F. AbdAllah, D.B. Pal, *Java plum and amaltash seed biomass based bio-adsorbents for synthetic wastewater treatment*, Environmental Pollution, 280 (2021) 116890.
- [112] L.M. Biju, V. Pooshana, P. Senthil Kumar, K. Veena Gayathri, S. Ansar, S. Govindaraju, *Treatment of textile wastewater containing mixed toxic azo dye and chromium (VI) BY haloalkaliphilic bacterial consortium*, Chemosphere, 287 (2022) 132280.
- [113] S. Reddy, W.J. Osborne, *Heavy metal determination and aquatic toxicity evaluation of textile dyes and effluents using Artemia salina*, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology 25 (2020) 101574.
- [114] W. Artifon, K. Cesca, C.J. de Andrade, A.A.U. de Souza, D. de Oliveira, *Dyestuffs from textile industry wastewaters: Trends and gaps in the use of biofloculants*, Process Biochemistry, 111 (2021) 181–190.
- [115] Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016.

Biografija autora

Aleksandra Mičić



Kandidat, Aleksandra Mičić, rođena je 13.04.1986. god. u Leskovcu. Osnovnu školu, Svetozar Marković i srednju, Prvu Tekstilnu školu, završila je u Leskovcu. Školske 2005/2006. god. upisala je Tehnološki fakultet u Leskovcu, smer Tekstilne tehnologije–Dizajn i projekovanje tekstilnih proizvoda. Osnovne akademske studije je završila sa prosečnom ocenom 8,81 i stekla akademski naziv Diplomirani inženjer tehnologije-dizajn i projektovanje tekstilnih proizvoda. Tokom osnovnih studija primala je stipendiju Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Po završetku osnovnih akademskih studija upisala je doktorske studije na istom fakultetu, studijski program Tehnološko inženjerstvo, školske 2012/2013. god. Uspešno je položila sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija, sa prosečnom ocenom 8,80.

U okviru programa stručnog osposobljavanja i usavršavanja (Nacionalna služba za zapošljavanje, Leskovac), tokom 2011. god., Aleksandra Mičić je pod mentorstvom profesora obavljala poslove stručnog saradnika u školi za tekstil i dizajn na smerovima tehničar–modelar odeće, dizajn tekstila, konfeksionar odeće i stilski krojač.

Aleksandra Mičić prvi put zasniva radni odnos 06.10. 2015. god., kao saradnik u nastavi za užu oblast konfekcijska i tekstilna tehnologija na Visokoj strukovnoj tehnološko umetničkoj školi u Leskovcu. Angažovana za vođenje vežbi na osnovnim i specijalističkim studijama. Od oktobra 2017 godine Aleksandra Mičić prelazi u zvanje asistenta za užu oblast konfekcijska tehnologija i angažovana je za vođenje vežbi na osnovnim i master studijama.

Od 01.01.2020. Visoka strukovna tehnološko umetnička škola pristupa akademiji pod nazivom Akademija strukovnih studija Južna Srbija odsek za tehnološko umetničke studije. Na pomenutoj akademiji Aleksandra Mičić i dalje radi.

Student doktorskih studija, Aleksandra Mičić, bavi se stručnim–istraživačkim radom od početka svog studiranja. Rezultate naučnog i stručnog istraživanja valorizovala je kroz dva rada u međunarodnom časopisu (M23), šest radova u nacionalnom časopisu međunarodnog značaja (M24), osam saopštenja sa međunarodnog skupa štampanih u celini (M33), dva saopštenja sa međunarodnog skupa štampanih u izvodu (M34), četiri saopštenja sa nacionalnog skupa štampanih u celini (M63), dva rada u istaknutom nacionalnom časopisu (M52) i jedno saopštenja sa nacionalnog skupa štampano u izvodu (M64).

Изјава 1.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

ПРИМЕНА СОРБЕНТА НА БАЗИ ПАМУЧНОГ ОТПАДА ИЗ ОДЕВНЕ ИНДУСТРИЈЕ У ОБРАДИ ОБОЈЕНИХ ВОДА

која је _____ на Технолошком факултету у Лесковцу, Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Лесковцу, _____

Потпис аутора дисертације:

(Александра П. Мичић)

Изјава 2.

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

**ПРИМЕНА СОРБЕНТА НА БАЗИ ПАМУЧНОГ ОТПАДА ИЗ ОДЕВНЕ ИНДУСТРИЈЕ
У ОБРАДИ ОБОЈЕНИХ ВОДА**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Лесковцу, _____

Потпис аутора дисертације:

(Александра П. Мичић)

Изјава 3.

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

ПРИМЕНА СОРБЕНТА НА БАЗИ ПАМУЧНОГ ОТПАДА ИЗ ОДЕВНЕ ИНДУСТРИЈЕ У ОБРАДИ ОБОЈЕНИХ ВОДА

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делили под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делили под истим условима (CC BY-SA)

У Лесковцу, _____

Потпис аутора дисертације:

(Александра П. Мичић)