

## Adsorpcijsko ponašanje direktnog bojila na pamuku iz vodene kupelji bez drugih dodataka

Prof.dr.sc. **Dragan Đorđević**, dipl.ing.<sup>1</sup>

Dr.sc. **Snežana Urošević**, dipl.ing.<sup>2</sup>

Prof.dr.sc. **Milena Miljković**, dipl.ing.<sup>3</sup>

Prof.dr.sc. **Miodrag Stamenković**, dipl.ing.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet  
Leskovac, Srbija

<sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet  
Bor, Srbija

<sup>3</sup>Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Odsek hemija  
Niš, Srbija

Prispjelo 11.5.2011.

UDK 677.027.4:677.21

Izvorni znanstveni rad

*U radu je razmatrano adsorpcijsko ponašanje direktnog bojila na pamuku (bojadisanje) u svrhu dobivanja podataka o mehanizmu vezivanja bojila i definiranju uvjeta procesa bojadisanja prirodnih vlakana bez uobičajenih dodataka - elektrolita i drugih pomoćnih sredstava, kao osnovni preduvjet za optimiranje konvencionalnih ili alternativnih, ekološki prihvatljivih dodataka. Adsorpcija je vođena u različitim uvjetima. Utvrđeno je da ovisi o vremenu kontakta, početnoj koncentraciji bojila i količini adsorbenta. Dulje vrijeme kontakta znači i veću količinu bojila na pređi. Tijekom adsorpcije smanjuje se koncentracija bojila u otopini. Postoji kontinuitet rasta količine uklonjenih bojila s masom adsorbenta. Karakteristični prikazi dobiveni iz Freundlichove izoterme potvrdili su da taj model osigurava dovoljno precizan opis eksperimentalnih podataka za direktno bojilo u usporedbi s Langmuirovom izotermom.*

**Ključne riječi:** direktno bojilo, pamuk, bojadisanje, adsorpcija, Freundlichova i Langmuirova izoterma

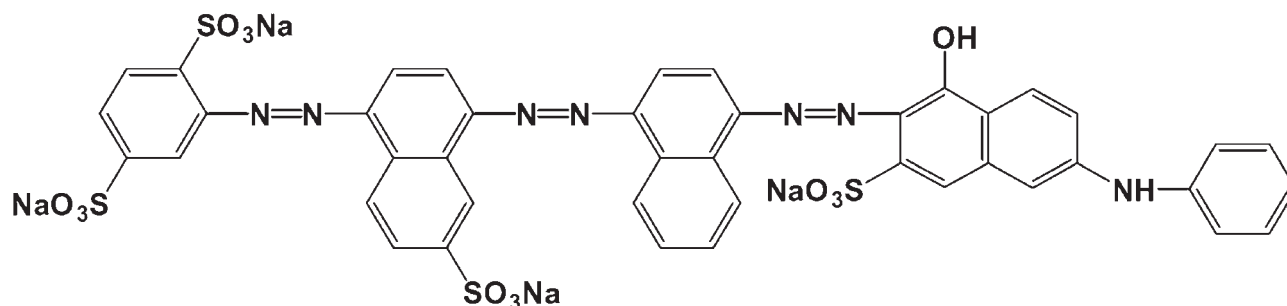
### 1. Uvod

Adsorpcija u najširem smislu označava promjenu koncentracije neke od komponenata na graničnoj površini faza heterogenog sustava. Faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije neke od komponenata, naziva se adsorbent, a komponenta koja se adsorbira, adsorbat. Dobri adsorbenti su čvrste tvari s jako razvijenom površinom (u nekim slučajevima i više od 106 m<sup>2</sup>/kg) [1]. Adsorpcija na granici faza kruto/tekuće i kruto/plinovito, ovisno o karakteru veza koje se uspostavljaju između

adsorbenta i adsorbata, može biti fizikalna ili kemijska.

Prvi veći izazov u području modeliranja adsorpcije je odabir vrste adsorbata (npr. bojilo) i adsorbenta (npr. vlakno) koji najviše obećavaju, uglavnom u smislu visokog kapaciteta i brzine adsorpcije, visoke selektivnosti i niske cijene. Sljedeći pravi izazov je jasno identificiranje mehanizma adsorpcije, posebno interakcija koje su uključene u međuvezi adsorbent/adsorbat. Svojstva adsorpcije i podaci ravnoteže, poznate kao adsorpcijske izoterme, opisuju kako adsorbat reagira s adsorbentom

i samim time su presudni za izbor i širu primjenu [2, 3]. Da bi se popravila koncepcija adsorpcijskog sustava, važno je uspostaviti korelaciju koja najviše odgovara ravnotežnoj krivulji (krivulja, misli se na grafičku krivulju s dijagrama) adsorpcije. Precizan matematički opis ravnotežne adsorpcije je nezamjenjiv za točno predviđanje adsorpcijskih parametara i kvantitativne usporedbe adsorpcijskog ponašanja za različite dodatke (ili za različite eksperimentalne uvjete) u okviru bilo koje od ponuđenih sustava [4].



Sl.1 Struktura upotrijebljenog direktnog bojila, C.I. Direct Blue 78

Mehanizam bojadisanja ili adsorpcije bojila na adsorbentu u procesu iscrpljenja bojila obuhvaća tri faze: difuziju molekula bojila kroz otopinu na površinu adsorbenta; adsorpciju molekula bojila na površinu molekulskim interakcijama; i difuziju molekula bojila u unutrašnjost tekstilnog materijala. Koncentracija bojila i miješanje mogu utjecati na prvu fazu adsorpcije. Druga faza je ovisna o prirodi molekula bojila, npr. anionska i/ili kationska struktura. Treća faza se obično smatra fazom koja određuje brzinu bojadisanja [6].

Fizikalna adsorpcija nastaje kao posljedica vezanja bojila za vlakna privlačnim silama kao što su Van der Waalsove sile i vodikovi mostovi. Tipične vrijednosti promjene entalpije fizikalne adsorpcije kreću se oko -40 kJ/mol. Tako male promjene entalpije omogućavaju fizikalnoj adsorpciji povratnost i odvijanje velikom brzinom. Količina adsorbiranog bojila, koje se u ovom slučaju može adsorbirati i u više molekulskih slojeva, opada s porastom temperature [7-9].

Kod kemijske adsorpcije ili kemisorpcije, bojilo se veže kemijskim vezama, koje mogu biti kovalentnog, ionskog ili koordinacijskog tipa. Vrijednosti promjene entalpije kemijske adsorpcije kreću se oko -400 kJ/mol. U usporedbi s fizikalnom adsorpcijom, kemijska adsorpcija se odvija u pravilu sporo i najčešće je nepovratan proces. Zbog vezanja bojila za vlakno kemijskim vezama, pri kemisorpciji dolazi do stvaranja monomolekulnog sloja [10].

Direktna bojila su po svom kemijskom sastavu aromatski azo-spojevi koji se lako otapaju u vodi zbog prisutnih sulfonskih skupina ili drugih hidrofilnih skupina - karboksilnih i hidroksilnih. Obično se koriste za bojadisanje celuloznih materijala (pamuk, viskoza...) u prisustvu elektrolita i sredstva za kvašenje. Zna se da, polazeći od kemijske građe direktnih bojila, postoje skupine nosioci slobodnog elektronskog para, koje se ponašaju kao donori elektrona, i skupine nosioci atoma vodika - akceptora elektrona. Spojevi koji sadrže bilo koju od navedenih skupina mogu se vezati za celulozu uspostavljanjem vodikove veze između vodika iz hidroksilne skupine celuloze i skupine sa slobodnim elektronskim parom iz bojila i/ili između kisika hidroksilne skupine celuloze i atoma vodika iz bojila. S druge strane, izgled strukture vlakna govori da su za adsorpciju bitne površine strukturnih elemenata - fibrili, mikrofibrili i lamele sekundarnog zida [5, 6].

Ovim se radom željela istaknuti sposobnost adsorpcije bojila za vlakno u čistoj vodenoj sredini sa samo tri komponente (voda, tekstil, bojilo) kao preduvjet za primjenu različitih dodataka koji mogu pospiješiti adsorpciju ili bojadisanje vlakana u smislu što većeg iscrpljenja bojila iz otopine. Posebno i zbog toga što postoje bojila koja su više ili manje osjetljiva prema dodacima (elektrolit, tenzid), ali i značajnije činjenice da tehnička bojila nisu kemijski čista već uvijek sadrže određenu količinu soli koja već na početku bojadisanja

utječu na veće ili manje iscrpljenje bojila iz kupelji, ovisno o prirodi bojila i omjeru kupelji. Prema tome, ako je iscrpljenje bojila veće, dobiva se manja količina obojadisane otpadne vode i šteta za okoliš je manja. U vezi s tim, cilj je također smanjiti količine uobičajenih dodataka (ili predložiti alternativne, ekološki prihvatljive) jer je poznato da i velike količine soli ili površinski aktivnih tvari, osim samog bojila, remete ekosustav životne sredine, posebno vodenog svijeta.

## 2. Eksperimentalni dio

Kao adsorbent korištena je pamučna pređa 100 %, finoće 25 tex, dok je kao adsorbat upotrijebljeno direktno bojilo C.I. Direct Blue 78, sl.1, tvrtke Huntsman, Švicarska. Praktički se radi o klasičnom procesu bojadisanja gdje postoji sklonost bojila da se adsorbira na tekstilna vlakna u različitim oblicima (u ovom slučaju radi se o pređi).

Sam test adsorpcije - bojadisanja izveden je u staklenim Erlenmeyerovim tikvicama, zatvorenim plutenim zatvaračima, postavljenim na mućkalicu - sa 160 o/min, na temperaturi 95 °C. Varirana je količina pređe u iznosu od 0,5 do 2 g, dok je otopina u konstantnom volumenu od 50 mL, sadržavala bojilo koncentracija 50, 100, 150, 200 i 250 mg/L. Radi se o vodenim otopinama bojila, uz napomenu da je u svim slučajevima korištena destilirana voda. Vrijeme obrade, uz neprekidno miješanje, iznosilo je 10, 20, 30, 50 i 60 min. Vrijeme od 60 min je uzeto kao

ravnotežno jer se pokazalo da duljom obradom nema značajnijih promjena u adsorpciji.

Za određivanje koncentracije bojila u otopini korištena je UV-VIS spektrofotometrija i aparat Cary 100 Conc UV-VIS, tvrtke Varian.

Stupanj iscrpljenja bojila [4] izračunat je preko jednadžbe:  $\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$  (%),

gdje su:  $C_0$  i  $C$ , mg/L - početna i završna koncentracija otopine bojila. Langmuirova izoterma [4] dobivena je uz pomoć izraza:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{1}{Q_{\max}} \cdot C_e$$

gdje su:  $q_e$ , g/kg - adsorbirana količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta;  $Q_{\max}$ , g/kg - maksimalna količina adsorbata koja se može vezati na adsorbent;  $b$ , L/g - odnos konstante brzine adsorpcije i konstante brzine desorpcije adsorbata.

Količina adsorbiranog bojila po jedinici mase pređe [4] izračunata je pomoću formule:  $q_e = \frac{(C_e^0 - C_e) \cdot V}{w}$ ,

gdje su:  $C_e^0$ , g/L - početna koncentracija bojila;  $C_e$ , g/L - ravnotežna koncentracija bojila nakon izvršene adsorpcije;  $w$ , kg - masa pređe i  $V$ , L - volumen otopine iz koje je provedena adsorpcija.

Freundlichova izoterma [3] uvrđena je pomoću jednadžbe:  $q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$ , gdje su: konstanta  $K_F$  - relativna mjera kapaciteta adsorpcije; konstanta  $n$

- stupanj nelinearnosti između kapaciteta primanja bojila i koncentracije neadsorbiranog bojila i odnosi se na raspodjelu vezanih iona na površini adsorbenta.

### 3. Rezultati i rasprava

Kada se vlakno uroni u otopinu bojila, bojilo se adsorbira na vanjskoj površini vlakna, a zatim difundira kroz međuprostore vlakna kao i dužinom kapilarnih kanala kroz makromolekulne formacije nabubrenih fibrila. Agregati bojila mogu prodirjeti između niti vlakna, ali samo molekule odnosno ioni bojila mogu proći kroz submikroskopske kanale [5].

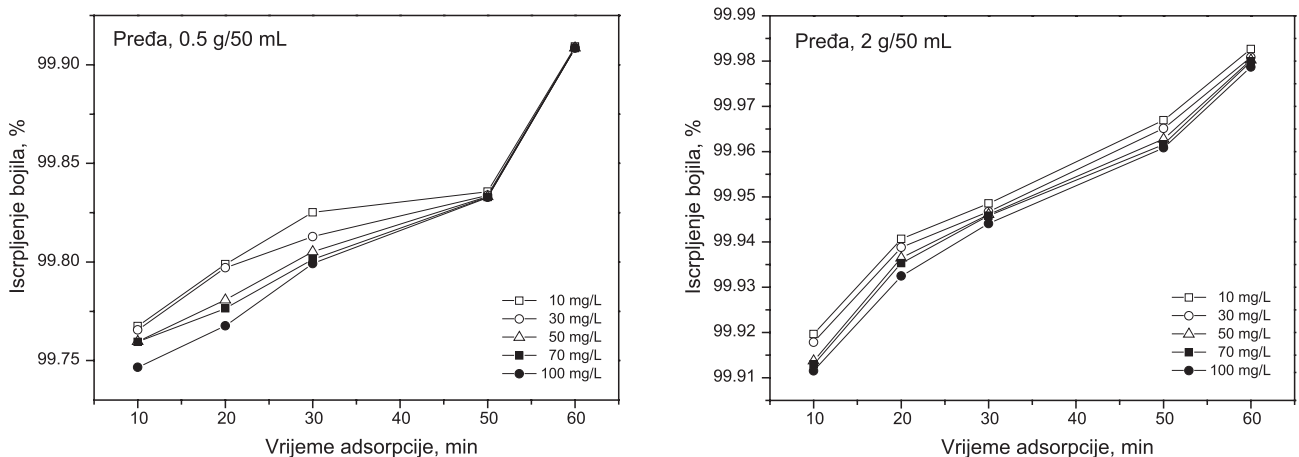
Odabrano bojilo Direct Blue 78 ima veliku topljivost s obzirom na postojanje četiriju sulfo skupina, a poznato je da topljivost ovih vrsta bojila u velikoj mjeri ovisi o kemijskom sastavu, a posebno o sadržaju sulfonskih skupina u molekuli, tj. direktna bojila sa četiri sulfonske skupine imaju znatno veću topivost od bojila sa npr. dvije sulfonske skupine. Međutim, valja imati u vidu i činjenicu da se s povećanjem njihovog broja, kao i ostalih solubilirajućih skupina (npr. jedna hidroksilna skupina, u ovom slučaju), smanjuje supstantivnost bojila prema vlaknu, budući da bojilo može pokazati veću sklonost prema vodenoj fazi.

Nadalje, polazeći od toga da je molekula upotrijebljenog bojila linearna kao i da sadrži duži sustav konjuga-

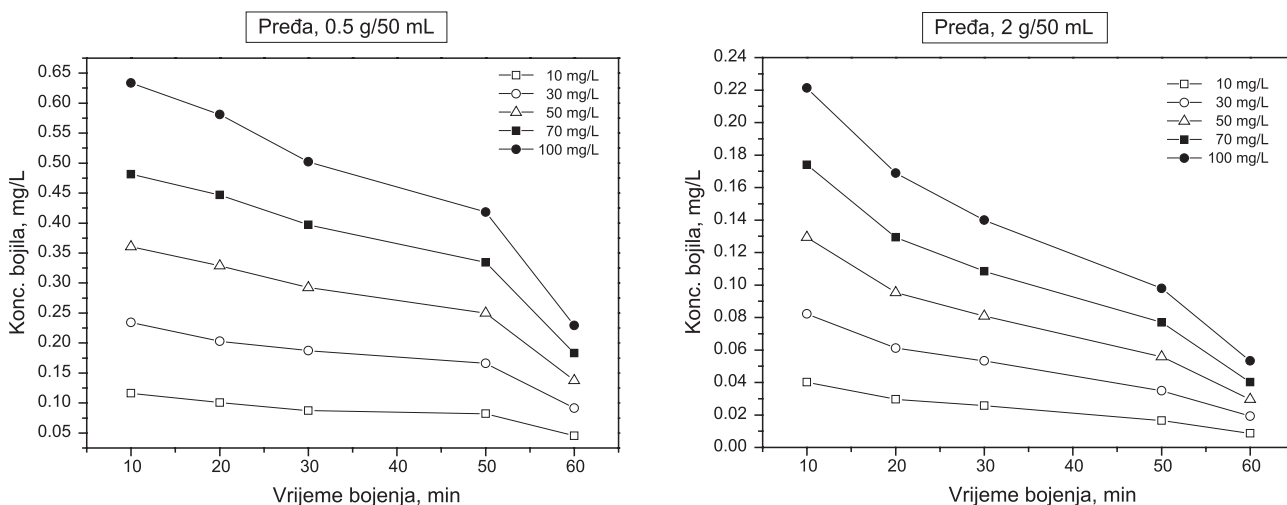
ranih dvostrukih veza, može se lakše i brže vezati za celulozno vlakno u odnosu na molekulu bojila koja nije linearna i nema konjugirani sustav veza. Kako molekula bojila Direct Blue 78 u svojoj strukturi ima dvije benzolove i tri naftalenske jezgre koje leže u jednoj ravnini pokazuje veću supstantivnost za vlakno s obzirom na takvu planarnu strukturu. S druge strane, uzimajući u obzir činjenicu da prisutne sulfo skupine daju negativan karakter ovom bojilu, može se očekivati smanjenje supstantivnosti zbog međusobnog odbijanja bojila i celuloze s obzirom na to da i celuloza u vodi postaje negativno naelektrizirana.

U svijetlu ovakvih činjenica vezanih za efekt sulfonskih skupina, treba napomenuti da se ipak očekuje uspostavljanje kompleksa između ovog bojila i celuloze bez ikakvih dodataka u slučajevima kada molekule bojila naliježu po dužini celuloznog lanca na način da ravnina aromatskih jezgara bude normalno postavljena u ravninu glukoznih prstena, pri čemu su sulfonske skupine orijentirane prema vodenoj fazi.

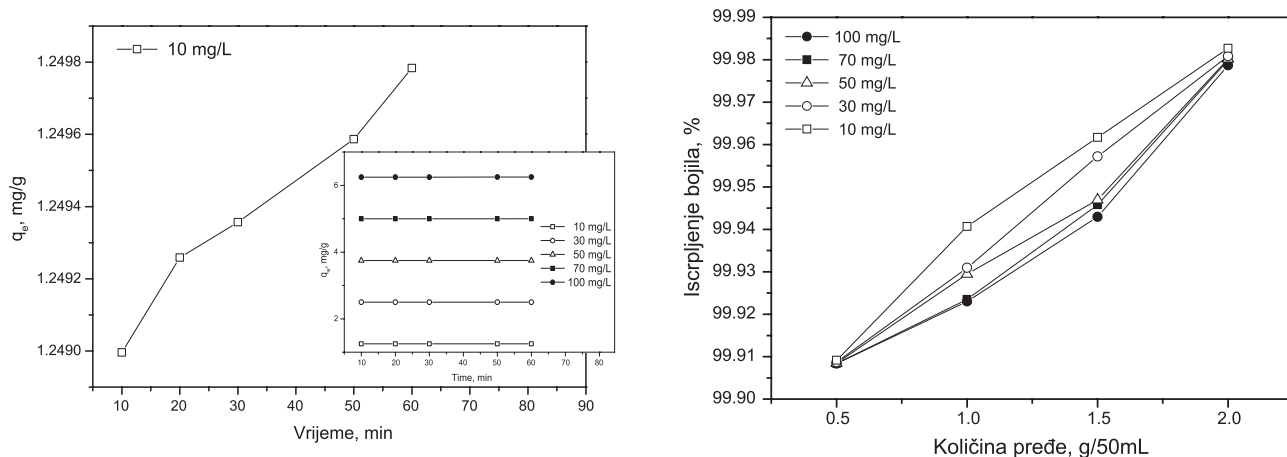
Utjecaj vremena ili duljine kontakta između adsorbata i adsorbenta na adsorpciju, za različite početne koncentracije direktnog bojila, prikazan je usporednim dijagramima na sl.2. Prisutan je kontinuitet u promjenama tijekom vremena, tj. povećanjem vremena povećava se i količina adsorbiranog bojila po jedinici mase



Sl.2 Utjecaj vremena adsorpcije na količinu iscrpljenog direktnog bojila na pređi



Sl.3 Promjena količine direktnog bojila u otopini tijekom adsorpcije na pređi



Sl.4 Adsorbirana količina bojila tijekom vremena i iscrpljenje bojila u odnosu na masu pređe

adsorbenta. Kod nižih koncentracija u početku se javlja veći postotak iscrpljenog bojila da bi se pri kraju procesa koncentracije gotovo izjednačile. Linearni dijelovi krivulje odražavaju difuziju u površinskom sloju, dok dijelovi platoa na krivulji odgovaraju difuziji u porama. Dijagrami za adsorpciju na ostalim masama pređe (1 i 1,5 g) nisu prikazani jer nema većih variranja u oblicima krivulja.

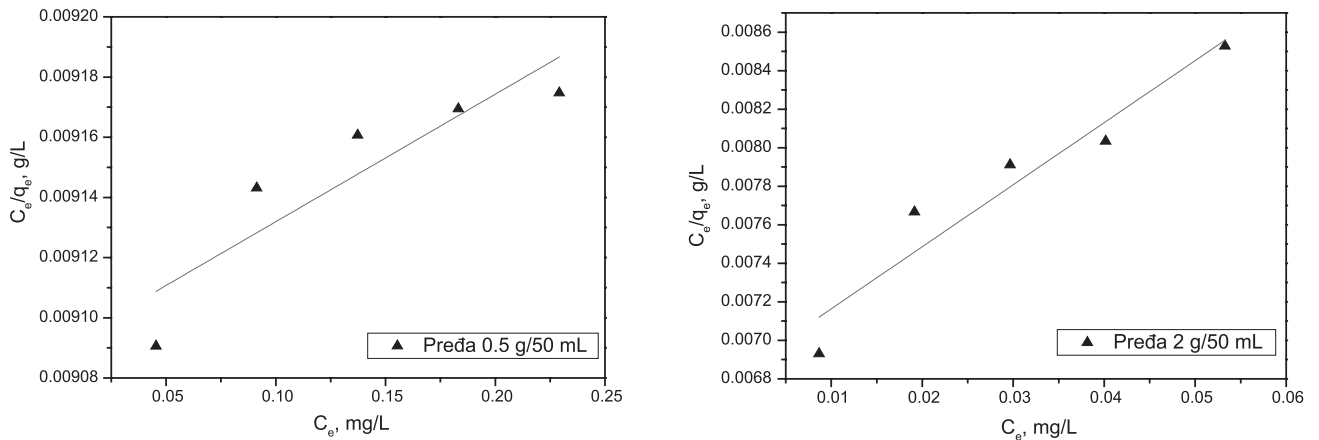
U dijagramima na sl.3, predstavljene su ovisnosti koncentracije bojila u otopini u odnosu na vrijeme trajanja procesa adsorpcije na pređi najmanje i najveće mase. Vidljivo je da se u svim slučajevima s trajanjem procesa bojadisanja smanjuje koncentracija bojila u otopini promatrano u odnosu na jediničnu masu pređe, što je oče-

kivano i to nešto intenzivnije kod viših početnih koncentracija bojila. Također, ako se analizira utjecaj količine pređe na sorpciju bojila (utjecaj omjera kupelji), prema očekivanjima, dolazi do veće adsorpcije kod manjih omjera kupelji (odnosno većih masa pređe), sl.3 (0,5 g pređe/50 mL i 2 g pređe/50 mL).

Postotak efikasnosti adsorpcije se smanjuje s povećanjem početne koncentracije bojila u otopini, što se odražava na činjenicu da adsorpcija opada s povećanjem početne koncentracije bojila. Međutim, stvarna količina adsorbiranog bojila po jedinici mase vlakna raste s povećanjem koncentracije bojila. Činjenica, da je sorpcija bojila veća kod nižih a manja kod viših početnih koncentracija, dovodi se u vezu s dinamičkim proce-

sima u otopini tijekom bojadisanja. Naime, ovo se može pripisati činjenici da molekule bojila imaju tendenciju stvaranja agregata pri višim koncentracijama u vodi, pa iako je temperatura bojadisanja bila visoka, tako velike micelle teško difundiraju kroz mikropore vlakana. S druge strane, u procesu bojadisanja - adsorpcije, na početku se molekule bojila moraju najprije sresti s efektom graničnog sloja, tj. difundirati iz filma graničnog sloja na površinu vlakana, a zatim, konačno prodrijeti u poroznu strukturu adsorbenta-vlakna [5, 6], za što je neophodno određeno vrijeme. Rezultati promjene adsorbirane količine adsorbata na adsorbentu tijekom vremena, za različite početne koncentracije bojila, kao i iscrpljenje bojila u odnosu na količinu pređe,





Sl.5 Langmuirovi modeli adsorpcijskih izoterma za sustav direktno bojilo - pređa

prikazani su dijagramima na sl.4. Prisutan je kontinuitet u promjenama tijekom vremena, tj. duže vrijeme nosi nešto veću količinu adsorbiranog bojila po jedinici mase adsorbenta, odnosno pri najvećim primijenjenim koncentracijama bojila dešava se i najveća adsorpcija. Također, vidljiv je kontinuitet rasta količine iscrpljenog bojila u odnosu na masu pređe.

Budući da je ukupna površina vlakna veća od vanjske površine, molekule bojila će se brže adsorbirati tijekom bojadisanja nego prisutni dodaci, npr. koloidne čestice. Međutim, budući da će se zbog toga poremetiti dinamička ravnoteža otopine, agregati bojila će se razgraditi na molekule odnosno ione i ponovno uspostaviti ravnotežu u otopini. Proces adsorpcije će se nastaviti dok se ne uspostavi ravnoteža između koncentracije bojila u otopini i koncentracije bojila na vlaknu.

Dijagrami na sl.5 predstavljaju interpretaciju Langmuirove adsorpcijske izoterme za različite količine adsorbenta, prikazujući ovisnost parametra ( $C_e/q_e$ ) u odnosu na ravnotežnu koncentraciju bojila ( $C_e$ ). Dat je prikaz za najmanju i najveću količinu vlakana, 0,5 i 2 g, s obzirom na to da nema većih promjena kod ostalih količina vlakana. Iz dijagrama, sl.5, odnosno nagiba i odsječka funkcionalne linije, dobivene postupkom podešavanja, određene su vrijednosti Langmuirovih konstanta,  $Q_{max}$  i  $b$ , koje se odnose na

Tab.1 Analitički izrazi Langmuirove izoterme s koeficijentima za sustav bojilo - pređa

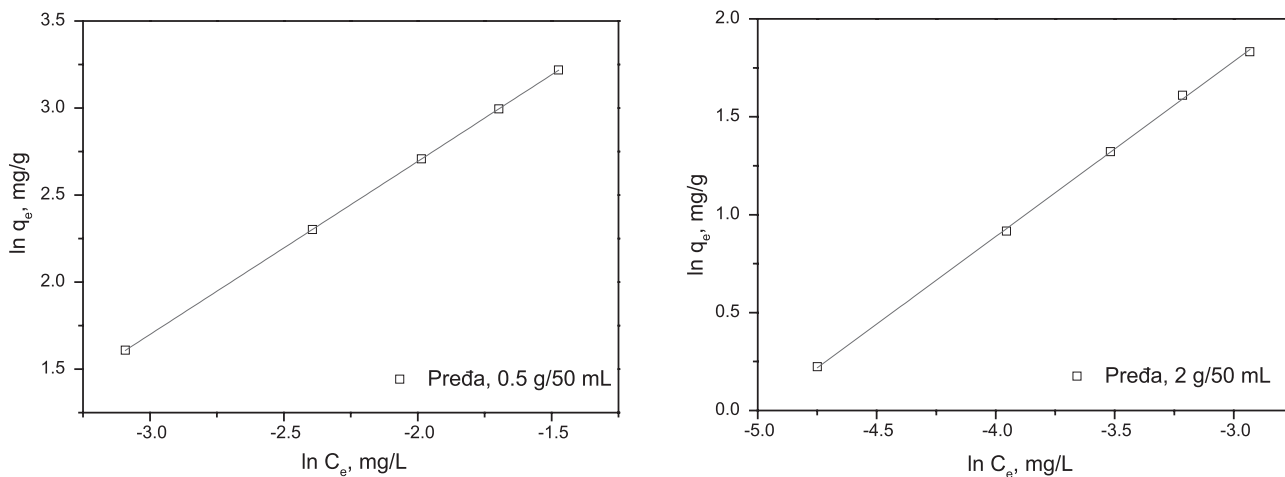
Obrada	Analitički izraz krivulje (Langmuirov izraz)	Langmuirovi parametri		R <sup>2</sup>
		$Q_{max}$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	
C.I. Direct Blue 78, pređa 0.5 g	$C_e/q_e = 0,00909 + 1,24 \cdot 10^{-4} \cdot C_e$	2360,55	0,05	0,813
C.I. Direct Blue 78, pređa 1 g	$C_e/q_e = 0,01181 + 0,02086 \cdot C_e$	47,94	1,77	0,889
C.I. Direct Blue 78, pređa 1.5 g	$C_e/q_e = 0,01105 + 0,04687 \cdot C_e$	21,33	4,24	0,889
C.I. Direct Blue 78, pređa 2 g	$C_e/q_e = 0,00684 + 0,03223 \cdot C_e$	31,03	4,71	0,924

maksimalnu količinu bojila koja se može vezati za vlakno i slobodnu energiju adsorpcije.

Pri datim eksperimentalnim uvjetima, dijagrami na sl.5 ne odražavaju značajne funkcionalne promjene što ukazuje na činjenicu da Langmuirova adsorpcijska izoterma ne može biti reprezentativna u objašnjenjima za konkretni slučaj adsorpcije direktnog bojila na pamučnu pređu.

U tab.1 prikazani su analitički izrazi Langmuirovih izoterma, Langmuirovi parametri  $Q_{max}$  i  $b$ , kao i vrijednosti koeficijentata determinacije  $R^2$  za Langmuirov dijagram  $C_e/q_e - C_e$ . Koeficijent determinacije je relativna mjera reprezentativnosti regresijske linije ili mjera korisnosti Langmuirovog modela. U slučajevima kada je  $R^2 = 1$  veza je funkcionalna ili linearna, tj. sve točke u dijagramu raspršenosti leže na liniji regresije.

Ako se uzme u obzir činjenica da je uobičajena teoretska granica reprezentativnosti Langmuirovog modela 0,9, prema rezultatima za koeficijent determinacije iz tab.1, primjećuje se da obrade direktnim bojilom imaju niže ove vrijednosti (ispod 0,9, osim kod bojadisanja 2 g pređe), što znači da je manji postotak sume kvadrata odstupanja vrijednosti varijable od aritmetičke sredine protumačeno regresijskim modelom. Dakle, za bojilo C.I. Direct Blue 78, u postupku određivanje kapaciteta zadržavanja bojila i afiniteta adsorbenta za bojilo,  $Q_{max}$  i  $b$ , respektivno, Langmuirov monoslojni model ne pokriva na prihvatljiv način eksperimentalne podatke. To znači da model monoslojne adsorpcije ne može biti prihvatljiv za adsorpciju bojila na pređi kod manjih masa adsorbenta (0,5, 1 i 1,5 g), ali je prihvatljiv za pređu najveće mase.



Sl.6 Freundlichove adsorpcijske izoterme za sustav direktno bojilo – pređa

Parametri *Langmuirovog* modela bili su jako ovisni o količini adsorbenta,  $Q_{max}$  je opadala s povećanjem količine pređe (0,5, 1, 1,5 g, osim kod mase od 2 g), dok su vrijednosti druge konstante,  $b$ , rasle kontinuirano s povećanjem količine pređe. Više vrijednosti  $b$  dobivene za sustav pređa - bojilo znače jače vezanje bojila.

Za razliku od *Langmuirove* izoterme, model *Freundlich* ne pretpostavlja niti homogene energije mjesta niti ograničene razine sorpcije. Ovaj model, kao najranije poznata empirijska jednadžba, u skladu je s eksponencijalnom raspodjelom aktivnih centara karakterističnih za heterogene površine.

Radi se o empirijskoj jednadžbi koja se koristi za opis višeslojne adsorpcije s interakcijom između adsorbiranih molekula. Model predviđa da će se koncentracija bojila na materijalu povećavati sve dok postoji povećanje koncentracije bojila u otopini. Model primjenjuje adsorpciju na heterogenim površinama s jednoličnom raspodjelom energije i povratnom adsorpcijom [11].

Dijagrami na sl.6 predstavljaju *Freundlichov* model za adsorpciju direktnog bojila na vlaknu, u ovisnosti o količini vlakna (minimalna i maksimalna količina pređe). Iz dijagrama je vidljiva visoka funkcionalnost promjenjivih, što nije bio slučaj kod *Langmuirovog* modela. Na osnovi ovih dijagrama određene su *Freun-*

*dlichove* konstante  $a$  preko njih određena i povoljnost ovog modela za opisivanje procesa adsorpcije upotrijebljenog bojila na pamučnom vlaknu.

U tab.2 prikazani su rezultati vezani za *Freundlichov* model adsorpcijske izoterme.  $K_F$ , jedna od *Freundlichovih* konstanta, koristi se kao relativna mjera kapaciteta adsorpcije, veća vrijednost  $K_F$  ukazuje na viši kapacitet adsorpcije. Iz tab.2, sve izmjerene vrijednosti  $K_F$  pokazale su da se odvija lako upijanje direktnog bojila uz visoki adsorpcijski kapacitet primijenjenog adsorbenta (pređa).

Druga *Freundlichova* konstanta,  $n$ , je empirijski parametar koji se mijenja s razinom heterogenosti ukazujući na stupanj nelinearnosti između kapaciteta primanja bojila i koncentracije neadsorbiranog bojila i odnosi se na raspodjelu vezanih molekula bojila na površini vlakana. U načelu,  $1/n < 1$  ilustrira da je bojilo povoljno adsorbirano za vlakna, adsorpcijski kapacitet raste i javljaju se nove pozicije za adsorpciju, i što je veća vrijednost  $n$ , veći je intenzitet adsorpcije. Odnosno, ako je  $n = 1$ , adsorpcija je linearna, tj. adsorpcijske pozicije su homogene i nema interakcije između adsorbiranih čestica. Ako je  $1/n > 1$ , adsorpcija je nepogodna, adsorpcijske veze postaju slabije i kapacitet adsorpcije opada [12].

U ovom slučaju konstanta  $n$  ima veće vrijednosti od jedinice u svim slu-

čajevima, tj.  $1/n < 1$ , što pokazuje da se bojilo C.I. Direct Blue 78 dobro adsorbira na adsorbentu pri svim ispitivanim uvjetima. Ovaj parametar raste s porastom količine adsorbenta, osim u slučaju kod 2 g pređe kada se javlja manja vrijednost u odnosu na prethodni slučaj. Utvrđeno je i da veće vrijednosti parametra  $K_F$  povlače manje vrijednosti parametra  $n$ . Drugim riječima, viši kapacitet adsorpcije povlači manji intenzitet adsorpcije za jednake eksperimentalne uvjete.

Koeficijenti determinacije *Freundlichove* izoterme, pri svim ispitivanim uvjetima, daleko su veći od onih koji su dobiveni za *Langmuirov* izraz, dostižući vrijednost veoma blizu jedinice (0,999) što predstavlja apsolutnu funkcionalnost. To znači da se *Freundlichovom* modelu, koji ne prati idealnu monoslojnu adsorpciju, daje prednost u ovim ravnotežnim studijama.

Može se konstatirati da se proces adsorpcije C.I. Direct Blue 78 na pamuku opisuje kao višeslojna adsorpcija s interakcijom između adsorbiranih molekula. Koncentracija bojila na materijalu se povećava sve dok postoji povećanje koncentracije bojila u otopini, što znači da nema ograničenja na monosloj u adsorbentu. Dakle, bojilo gradi na vlaknu multimolekulni a ne monomolekulni sloj, što odgovara tendenciji da ova bojila agregiraju u otopini, naročito pri višim

Tab.2 Analitički izrazi Freundlichove izoterme s koeficijentima za sustav bojila - pređa

Obrada	Analitički izraz krivulje ( <i>Freundlichov</i> izraz)	<i>Freundlichovi</i> parametri		R <sup>2</sup>
		<i>n</i>	<i>K<sub>F</sub></i>	
C.I. Direct Blue 78, pređa 0.5 g	$q_e = 107,99 + C_e^{1/1,006}$	1,006	107,99	0,99998
C.I. Direct Blue 78, pređa 1 g	$q_e = 50,84 + C_e^{1/1,16}$	1,164	50,84	0,99998
C.I. Direct Blue 78, pređa 1.5 g	$q_e = 38,45 + C_e^{1/1,26}$	1,266	38,45	0,99998
C.I. Direct Blue 78, pređa 2 g	$q_e = 86,95 + C_e^{1/1,12}$	1,118	86,95	0,99998

koncentracijama bojila i/ili u prisustvu dodataka, npr. elektrolita.

#### 4. Zaključak

Modeliranje adsorpcije direktnog bojila, tj. bojadisanje pamučne pređe ispitivano je u različitim uvjetima bez drugih dodataka u kupelji za bojadisanje, iako je dobro poznato da se bojadisanje celuloznog materijala direktnim bojilima izvodi obično u neutralnoj otopini uz dodavanje elektrolita i/ili sredstva za kvašenje. Glavni argument za ovakvo modeliranje, bez uobičajenih dodataka, nalazi opravdanje u činjenici da treba poći od osnovnih sustava, razlučujući njihove utjecaje, a onda u poznatu relaciju uvrstiti dodatke i njihove pozitivne ili negativne utjecaje, uz napomenu da prednost treba dati i ekološki prihvatljivim dodacima. Tako u pojedinim slučajevima dodavanje uobičajenih sastojaka, npr. elektrolita, može biti i loše, tj. može nastati konfuzija u iscrpljenju bojila s obzirom na to da su bojila različitog kemijskog sastava, i da zbog toga, trpe različiti utjecaj elektrolita u skladu sa svojim strukturnim karakteristikama.

Utvrđeno je da adsorpcija ovisi o vremenu kontakta, početnoj koncentraciji bojila, količini pređe (omjer kupelji) i da se radi o višeslojnoj adsorpciji s interakcijama između adsorbiranih molekula.

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- dulje vrijeme kontakta znači i veću količinu bojila na pređi,
- s trajanjem procesa adsorpcije opada koncentracija bojila u otopini,
- vidljiv je kontinuitet rasta količine iscrpljenog bojila s masom pređe, tj. javlja se veća adsorpcija kod manjih omjera kupelji,
- podaci dobiveni iz *Langmuirove* jednadžbe pokazuju da ovaj model ne osigurava dovoljno precizan opis eksperimentalnih podataka,
- podaci dobiveni iz *Freundlichove* jednadžbe potvrđuju da ovaj model osigurava dovoljno precizan opis eksperimentalnih podataka.

Rezultati ovoga rada navještavaju mogućnost drugačijeg pristupa u procesu bojadisanja pamuka direktnim bojilima, a sve u prilog većeg iscrpljenja i zaštite okoliša. Sljedeći korak je provjera adsorpcije direktnog bojila za pamuk u prisustvu različitih, klasičnih i alternativnih elektrolita.

*Zahvaljujemo na potpori Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije, u okviru projekta TR 34020.*

#### Literatura:

- [1] Saleem M., T. Pirzada, R. Qadeer: Sorption of some azo-dyes on wool fiber from aqueous solutions,

- Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects, 260 (2005) 183-188
- [2] Sawada K., M. Ueda: Adsorption behavior of direct dye on cotton in non-aqueous media, *Dyes and Pigments* 58 (2003) 37-40
- [3] Chairat M. et al.: An adsorption and kinetic study of lac dyeing on silk, *Dyes and Pigments* 64 (2005) 231-241
- [4] Rattanaphani S. et al.: An adsorption and thermodynamic study of lac dyeing on cotton pretreated with chitosan, *Dyes and Pigments*, 72 (2007) 88-96
- [5] Burkinshaw S.M., A. Gotsopoulos: Pretreatment of cotton to enhance its dyeability; Part 2. Direct dyes, *Dyes and Pigments* 42 (1999) 179-195
- [6] Carrillo F., M.J. Lis, J. Valldeperas: Sorption isotherms and behaviour of direct dyes on lyocell fibres, *Dyes and Pigments*, 53 (2002) 129-136
- [7] Malik R., D.S.Ramkete, S.R.Wate: Adsorption of malachite green on ground nutshell waste based powdered activated carbon, *Waste Management*, 27 (2007) 1129-1138
- [8] Dhaouadi H., F. Henni: Vat dye sorption onto crude dehydrated sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 448-458
- [9] Derylo-Marczewska A.: Analysis of the Adsorption Equilibrium for the System Dilute Aqueous Solution of Dissociating Organic Substance-Activated Carbon, *Langmuir* 9 (1993) 9, 2344-2350
- [10] Onganer Y., C. Temur: Adsorption Dynamics of Fe(III) from Aqueous Solutions onto Activated Carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 205, 2 (1998) 241-244
- [11] Gimbert F. et al.: Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 34-46
- [12] Isa M.H. et al.: Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash, *Dyes and Pigments* 5 (2006) 1-8

## SUMMARY

### Adsorption behaviour of direct dye on cotton from water bath without any additions

*D. Đorđević, S. Urošević, M. Miljković, M. Stamenković*

Adsorption behaviour of direct dye on cotton (dyeing) was examined in order to gain data on colour binding mechanism and defining conditions of natural fibres dyeing process without any usual additions - electrolytes and other auxiliaries, as the basic precondition for optimising conventional or alternative, ecological additives. Adsorption was conducted under various conditions. It was determined that it depends upon contact time, initial dye concentration and adsorbent amount. The longer contact time is the more colour transfers on the yarn. Dye concentration in solution descends during the adsorption process. There is continuous growth of removed dye amount along with adsorbents amount. Characteristic illustration gained from Freundlich isotherm has confirmed that this model provides enough precise description of experimental data for direct dye in comparison to Langmuir isotherm.

**Key words:** adsorption, cotton, direct dye, Freundlich isotherm, Langmuir isotherm

<sup>1</sup>*University of Niš, Faculty of Technology  
Leskovac, Serbia*

<sup>2</sup>*University of Belgrade, Technical Faculty  
Bor, Serbia*

<sup>3</sup>*University of Niš, Faculty of Mathematics and Natural Sciences,  
Department of Chemistry  
Niš, Serbia*

*e-mail: drdrag64@yahoo.com*

*Received May 11, 2011*

### Adsorptionsverhalten von Direktfarbstoffen auf Baumwolle aus Wasserbad ohne irgendwelche Zusätze

Adsorptionsverhalten von Direktfarbstoffen auf Baumwolle (Färben) wurde untersucht, um Daten über das Bindungsmechanismus der Farbstoffe und über die Definition der Bedingungen des Färbeprozesses von Naturfasern ohne die üblichen Zusätze - Elektrolyte und andere Hilfsmittel als Grundvoraussetzung für die Optimierung konventioneller oder umweltfreundlicher Zusätze zu gewinnen. Adsorption wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass sie von der Kontaktzeit, der anfänglichen Farbstoffkonzentration und der Adsorbensmenge abhängt. Eine längere Kontaktzeit bedeutet auch eine größere Farbstoffmenge auf dem Garn. Während der Adsorption verringert sich die Farbstoffkonzentration in der Lösung. Es gibt ununterbrochenes Wachstum der entfernten Farbstoffmenge zusammen mit der Adsorbentmenge. Die charakteristische Illustration, die von Freundlich-Isotherme gewonnen wird, hat bestätigt, dass dieses Modell genügend genaue Beschreibung von experimentellen Daten für direkte Färbung im Vergleich zur Langmuir-Isotherme gibt.