

Maja Klančnik, Kaja Kotnik
Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, grafiko in oblikovanje, Snežniška
5, 1000 Ljubljana, Slovenija

Biološko razgradljivi adsorbenti pri čiščenju obarvane odpadne vode

Biologically Degradable Adsorbents in Treatment of Coloured Wastewater

Izvirni znanstveni članek/*Original Scientific Article*

Prispelo/Received 11-2017 • Sprejeto/Accepted 1-2018

Izveleček

V raziskavi je proučevana adsorpcijska sposobnost biološko razgradljivih odpadkov, kot so olupki limone, pomaranče, mandarine, avokada, jabolka, banane in prezrela banana, pri čiščenju obarvane odpadne vode z direktnim barvilom in pri čiščenju obarvane vode s pigmentno sitotiskarsko barvo. Njihova adsorpcijska sposobnost je bila primerjana z že uveljavljenimi adsorbenti, kot so: aktivno oglje, zeolit, glinica in hitozan. Učinkovitost adsorpcijskega očiščenja je bila ovrednotena s spektrofotometričnim merjenjem zmanjšanja obarvanosti odpadne vode.

Pri obeh obarvanih odpadnih vodah sta se kot odlična biološko razgradljiva adsorbenta izkazala sušena banana in posušen zmlat limonin olupak, ki sta bila celo učinkovitejša od komercialno uporabljenega aktivnega oglja. Adsorpcijsko delovanje v obarvanih odpadnih vodah pa so pokazali tudi posušeni, zmleti pomarančni, mandarinini in jabolčni olupki. Pri vodi, onesnaženi z barvilom, sta visoko stopnjo razbarvanja, enakovredno limoninim olupkom in sušeni banani, dosegla tudi hitozan in glinica.

Ključne besede: čiščenje, odpadna voda, biološko razgradljiv adsorbent, direktno barvilo, tiskarska barva

Abstract

In this research, the adsorption capacity of biodegradable wastes such as peels of lemon, orange, mandarin, avocado, apples, banana and over-matured banana in the treatment of coloured wastewaters polluted with direct dye and with pigment screen printing ink was studied. Their adsorption capacity was compared with already established adsorbents such as activated carbon, zeolite, alumina and chitosan. The efficiency of the adsorption treatment was evaluated by a spectrophotometric measurement of colour removal of the wastewater.

In both coloured wastewaters, dried banana and dried ground lemon peel proved to be excellent biodegradable adsorbents, which were even more effective than commercially used activated carbon. The dried ground orange, mandarin and apple peels also showed adsorption abilities in the coloured wastewaters. In the water contaminated with dye, the equally high level of discoloration obtained with lemon peel and dried banana was also reached with chitosan and alumina.

Keywords: treatment, wastewater, adsorption, biodegradable adsorbent, direct dye, printing ink

1 Uvod

Voda je osnovni gradnik vseh živih bitij na Zemlji. Ves čas je okoli nas in v nas. Ravno zato je pomembno, da jo ohranjamo čisto, saj se z intenzivnim

industrijskim razvojem čedalje bolj onesnažuje. Tekstilna in tiskarska industrija močno vplivata na okolje, saj uporabljata za nas in okolje nevarne snovi. Še posebno velika porabnica in onesnaževalka voda je tekstilna industrija, najbolj problematična

pa barvarna, katere izpusti so onesnaženi z barvili in drugimi okolju škodljivimi snovmi. V tiskarnah proizvajajo manjšo količino obarvane odpadne industrijske vode, ki v glavnem nastaja pri izpiranju tiskarske barve iz tiskovnih form (tiskarskih šablon) in delov tiskarskih strojev. Tiskarska barva vodo kontaminira s pigmenti, vezivi, topili in dodatki. Odpadno vodo, onesnaženo z barvilnimi sredstvi, ki so za vodne organizme strupena, je treba pred spustom v odtok očistiti. Barvila in pigmenti so izjemno slabo biološko razgradljivi in za njihovo odstranitev iz vode se uporabljajo dragi fizikalno-kemijski in kemijski postopki čiščenja (kot so koagulacija, flokulacija, adsorpcija, membranska filtracija in kemijska oksidacija). V industriji se kot ustaljen adsorbent uporablja aktivno oglje, malo manj pa je znanega o tem, kako učinkoviti so lahko drugi, cenejši adsorbenti, biološko razgradljivi, ki jih gospodinjstva in živilska industrija obravnavajo kot odpadke.

Namen naše raziskave je bil dokazati, da so nekateri biološki odpadki sadja učinkoviti adsorbenti in da bi bili lahko uporabljani tudi za industrijsko čiščenje obarvanih odpadnih voda, onesnaženih z barvilom ali s pigmentno tiskarsko barvo. V raziskavi smo pripravili dve modelni odpadni vodi: eno z direktnim barvilom in drugo s pigmentno sitotiskarsko barvo. Za adsorpcijsko čiščenje obarvanih modelnih odpadnih voda smo uporabili svežo (prezrelo), že rjavo banano in njen olupke ter olupke limone, pomaranče, mandarine, jabolka in avokada, ki smo jih pred tem posušili in zmleli v prah. Njihovo delovanje smo primerjali z uveljavljenimi komercialnimi adsorbenti, kot so aktivno oglje, glinica, zeolit in hitozan.

Aktivno oglje, najširše uporabljen adsorbent, je čisti ogljik mikroporozne strukture, ki dobro veže organske snovi tako iz vode kot iz zraka. Glinica ali aluminijev (III) oksid se uporablja predvsem za čiščenje voda, onesnaženih s fosfati [1] in s težkimi kovinami, dokazana pa je tudi sposobnost nanodelcev aluminijevega oksida za adsorpcijo kislih barvil [2]. Zeolit je silikatni mineral s porozno strukturo, katerega čistilno delovanje je dokazano v vodah, onesnaženih s kovinskimi ioni [3], z raztopljenimi organskimi spojinami in barvili [4]. Prav tako je bilo njegovo adsorpcijsko delovanje pokazano v odpadnih vodah, onesnaženih s fleksotiskarsko barvo [5]. Hitozan, ki ga pridobijo iz hrustanca lupin morskih živali, je polisaharidni polimer, ki se je izkazal

kot učinkovit bioadsorbent pri čiščenju odpadnih voda, onesnaženih s težkimi kovinami, pesticidi in tekstilnimi barvili [6].

V preteklih raziskavah smo že primerjali učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z direktnim barvilom z različnimi tržnimi adsorbenti, kjer se je kot najuspešnejše izkazalo aktivno oglje v prahu, čiščenje s koagulacijo pa učinkovitejše kot adsorpcija [7]. V adsorpcijskih raziskavah odpadne vode, onesnažene s fleksotiskarsko in s sitotiskarsko barvo, smo ugotovili, da se z adsorpcijo na pomarančne olupke doseže učinkovitost očiščenja, ki je primerljiva ali celo boljša kot z aktivnim ogljem v zrnih, kot najboljši adsorbent pa se je izkazalo aktivno oglje v prahu [8, 9]. Prav tako se je pokazala učinkovitost adsorpcijskega čiščenja boljša v trdi kot v mehki vodi [10]. Ker so v adsorpcijskih raziskavah pomarančni olupki znatno povečali vsebnost organskih snovi (TOC vrednosti) v odpadni vodi in s tem otežili zasledovanje adsorpcije s TOC-analizo, smo v sedanjih raziskavi adsorpcijskega delovanja organskih odpadkov uporabljali le spektrofotometrično vrednotenje zmanjšanja obarvanosti odpadnih voda kot merilo učinkovitosti delovanja adsorbentov.

Pomarančne olupke kot okolju prijaznejši in poceni adsorbent so v svojih raziskavah voda, onesnaženih s kislimi, direktnimi in bazičnimi barvili, uspešno uporabljali tudi že drugi raziskovalci [11–15]. Kot učinkovit biosorbent pa so se izkazali tudi limonini olupki pri čiščenju vode, onesnažene s kislimi barvili [16]. Adsorpcijsko delovanje bananinega olupka so dokazali predvsem pri čiščenju voda, onesnaženih s strupenimi kovinami oz. ioni težkih kovin (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} in Cr^{6+}) [17, 18]. Bananine olupke so uporabili tudi za razbarvanje odpadne vode, onesnažene s kislino [19] in bazičnim barvilom [20]. Bananino steblo se je kot primeren bioadsorbent izkazalo pri odstranitvi reaktivnega [21] in bazičnega barvila [15]. Avokadovi olupki pa so se pokazali kot dokaj učinkovit bioadsorbent pri odstranitvi strupenih kovinskih ionov (Pb^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) in kationskih barvil iz vode, s sposobnostjo regeneracije v kislem mediju [22].

V preteklih raziskavah pa nismo zasledili, da bi se mandarinini ali jabolčni olupki uspešno uporabljali za čiščenje voda, obarvanih z barvili ali s pigmentno tiskarsko barvo, kot tudi ne, da bi se limonini, bananini in avokadovi olupki ter sredica banane kot bioadsorbenti uporabljali v vodi, onesnaženi s tiskarsko barvo, in tudi ne v vodi, onesnaženi z direktnim barvilom, kar smo razširili v naši raziskavi.

2 Eksperimentalni del

2.1 Odpadna voda

Z vodovodno vodo trdote 25 n° in pH 7 smo pripravili dve modelni odpadni vodi: z direktnim rdečim barvilom Solophenyl Rot 4GE (Ciba Specialty Chemicals) v koncentraciji 0,01 g/l in z rdečo pigmentno tiskarsko barvo za sitotisk na vodni osnovi Aquacell GL Red Dark 364 (Pröll KG) v koncentraciji 0,25 g/l.

2.2 Adsorbenti

Kot adsorbente smo uporabili posušene in zmlete olupke limone, mandarine, pomaranče, jabolka in avokada ter svežo prezrelo (rjavo) banana in njen olupke.

Olupki sadja in banana so bili odpadki našega gospodarstva. Olupki jabolka in limone ter banana so bili pet ur sušeni s sušilnikom za sadje (Severin OD 2940). Olupki mandarine, pomaranče in avokada so bili več dni sušeni na zraku pri sobni temperaturi. Posušeni olupki in sušena banana so bili zmleti s kavnim mlinčkom (Gorenje), njihova velikost po mletju je podana v preglednici 1. Velikosti delcev adsorbentov smo določili s pomočjo vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM) JSM-6060 LV (JEOL). Svežo banana in njen olupke pa smo pred uporabo stisnili in narezali, da smo dobili čim večjo površino za adsorpcijo.

Preglednica 1: Velikost delcev uporabljenih zmletih biološko razgradljivih adsorbentov

Table 1: Particle size of ground biologically degradable adsorbents used

Bioadsorbent	Velikost delca/ Particle size [μm]
limonini olupki/ <i>Lemon peels</i>	16,2–290
pomarančni olupki/ <i>Orange peels</i>	12,2–174
mandarinini olupki/ <i>Mandarin peels</i>	45,9–470
jabolčni olupki/ <i>Apple peels</i>	56,2–454
avokadovi olupki/ <i>Avocado peels</i>	20,6–354
sušena banana/ <i>Dried banana</i>	1640–3870

Uporabljeni so bili tudi kupljeni adsorbenti: glinica Al₂O₃ (Silkem) v velikosti delcev 4–6 μm, hitozan

(Fluka) v velikosti delcev 16,4–327 μm, zeolit (Fluka) v velikosti delcev 3,51–11,7 μm, aktivno oglje v prahu (PAC) (Supelco) v velikosti delcev 1,25–158 μm in aktivno oglje v granulah (GAC) (Riedel-deHaën) v velikosti delcev 0,559–1,14 mm.

2.3 Adsorpcija

Adsorpcija 200 ml pripravljenih odpadnih voda je potekala z različno koncentracijo adsorbentov, od 5 do 15 g/l. Le v primeru odpadne vode, onesnažene z direktnim barvilom, tudi z aktivnim ogljem v prahu v koncentraciji 1,25 in 2,5 g/l. Adsorpcija je potekala v zaprtih posodah na dnevni svetlobi pri sobni temperaturi 23 °C v časovnem obdobju od enega do dveh tednov.

Vzorci za spektrofotometrične meritve so bili odvzeti iz odpadne vode s kapalko, previdno, brez delcev adsorbenta.

2.4 Spektrofotometrične meritve

Obarvanost oz. absorbanco izhodiščnih odpadnih voda in voda po adsorpcijskem čiščenju smo merili na transmisivnem spektrofotometru Cary 1E UV/VIS (Varian). V ta namen smo izmerili absorpcijske spektre in iz njih določili valovne dolžine maksimalne absorbance, pri kateri smo časovno zasledovali obarvanost odpadne vode ter po standardu SIST EN ISO 7887:1996 preračunali v spektralne absorpcijske koeficiente (SAK). Za primerjavo z zakonsko določenimi vrednostmi SAK smo merili absorbanco tudi pri treh standardnih valovnih dolžinah: 436, 525 in 620 nm. Meritve smo izvajali v kivetah, širokih 1 cm.

3 Rezultati z razpravo

Izhodiščna odpadna voda, onesnažena z direktnim barvilom koncentracije 0,01 g/l, je močno rdeče obarvana raztopina, ki ima pri valovni dolžini maksimalne absorbance (567 nm) spektralni absorpcijski koeficient (SAK) 105,39 m⁻¹, ter pri standardnih valovnih dolžinah: 436 nm SAK 43,97 m⁻¹, 525 nm SAK 92,52 m⁻¹ in 620 nm SAK 11,57 m⁻¹, kar je v povprečju več kot devetkrat presežena obarvanost mejnih vrednosti za odvajanje v površinske vode [23]. Za adsorpcijsko raziskavo delovanja biološko razgradljivih odpadkov v vodi, onesnaženi z barvilom, smo uporabili: sušeno banana, nesušeno prezrelo (že rjavo) banana, nesušene bananine olupke,

sušene in zmlete olupke limone, pomaranče, mandarinarine, jabolka in avokada ter primerjalno še znane tržne adsorbente: glinico, aktivno oglje v granulah (GAC) in v prahu (PAC) ter hitozan. V preglednici 2 so podani spektralni absorpcijski koeficienti (SAK)

odpadne vode, onesnažene z barvilom, zaradi lažje preglednosti le pri valovni dolžini maksimalne absorbance (567 nm), po čiščenju z različnimi koncentracijami adsorbentov, njihovi učinki čiščenja in vizualna ocena obarvanosti.

Preglednica 2: Spektrofotometrično izmerjena obarvanost (SAK), učinek čiščenja pri 567 nm in vizualna ocena obarvanosti odpadne vode, onesnažene z barvilom po delovanju različnih adsorbentov

Table 2: Spectrophotometric measurement of colour (SAC), treatment efficiency at 567 nm and visual colour assessment of wastewater polluted with dye after action of different adsorbents

Adsorbent/ Adsorbent	Koncentracija adsorbenta/ Concentration of adsorbent [g/l]	SAK/SAC [m-1]		Učinek čiščenja/ Treatment efficiency [%]		Vizualna ocena obarvanosti po dvo tedenskem čiščenju/ Visual colour assessment after two-weeks treatment
		Po enem tednu/ After one week	Po dveh tednih/ After two weeks	Po enem tednu/ After one week	Po dveh tednih/ After two weeks	
Sušena banana/ Dried banana	5	38,33	31,35	63,63	70,25	rahlo roza, motna/ very bright pink, turbid
	7,5	18,23	9,87	82,70	90,64	brezbarvna, motna/ colourless, turbid
	10	13,59	5,68	87,11	94,61	brezbarvna/colourless
	12,5	21,23	19,72	79,86	81,29	brezbarvna, motna/ colourless, turbid
	15	34,63	22,07	67,14	79,06	brezbarvna, motna/ colourless, turbid
prezrela (nesušena) banana/ Over-matured (nondried) banana	10	21,64	24,84	79,47	76,43	svetlo rdeča, motna/ bright-red, turbid
	12,5	14,63	14,85	86,67	85,91	brezbarvna/colourless
	15	34,63	22,07	67,14	79,06	brezbarvna, motna/ colourless, turbid
bananin olupke/ Banana peel	12,5	58,33	24,84	44,65	76,43	svetlo rdeča/bright-red
	15	49,09	21,85	53,42	79,27	rahlo roza/very bright pink
limonin olupke/ Lemon peel	5	84,56	79,23	19,77	24,82	rdeča/red
	7,5	17,43	4,19	83,46	96,02	svetlo rumena/bright yellow
	10	13,11	3,56	87,56	96,62	svetlo rumena/bright yellow
	12,5	86,5	32,33	17,92	69,32	rdeče-oranžna, motna/ orange-red, turbid
	15	43,04	26,94	59,16	74,44	oranžna, motna/ orange, turbid
jabolčni olupke/ Apple peel	5	34,36	27,67	67,40	73,75	roza-rjava/pink-brown
	7,5	32,1	24,36	69,54	76,89	roza-rjava/pink-brown
	10	41,01	19,69	61,09	81,32	roza/pink
	12,5	34,2	17,04	67,55	83,83	roza/pink

Adsorbent/ Adsorbent	Koncentracija adsorbenta/ Concentration of adsorbent [g/l]	SAK/SAC [m-1]		Učinek čiščenja/ Treatment efficiency [%]		Vizualna ocena obarvanosti po dvotedenskem čiščenju/ Visual colour assessment after two-weeks treatment
		Po enem tednu/ After one week	Po dveh tednih/ After two weeks	Po enem tednu/ After one week	Po dveh tednih/ After two weeks	
pomarančni olupek/Orange peel	12,5	38,45	41,77	63,52	60,37	rumeno-rjava/ yellow-brown
	15	39,34	17,52	62,67	83,38	rumeno-oranžna/ yellow-orange
mandarinin olupek/ Mandarin peel	12,5	26,73	24,92	74,64	76,35	rumena/yellow
	15	21,15	19,6	79,93	81,40	rumena/yellow
avokadovolup- pek/Avocado peel	12,5	67,54	45,71	35,91	56,63	rdeče-rjava, motna/ red-brown, turbid
	15	83,45	39,31	20,82	62,70	rjava, motna/brown, turbid
hitozan/ Chitozan	12,5	8,32	4,05	92,11	96,16	brezbarvna/colourless
zeolit/zeolite	12,5	40,62	47,87	61,46	54,58	svetlo rdeča/bright red
glinica/Alumina	10	10,41	4,37	90,12	95,85	rahlo roza/very bright pink
	12,5	23,27	15,57	77,92	85,23	roza/pink
PAC/Powdered activated carbon	1,25	11,48	19,41	89,11	81,58	rahlo vijoličasta/ very bright violet
	2,5	10,47	11,66	90,07	88,94	vijoličasta/violet
GAC/Granular activated carbon	5	26,3	20,38	75,05	80,66	roza/pink
	7,5	25,38	10,45	75,92	90,08	rahlo roza/very bright pink
	10	24,18	11,88	77,06	88,73	svetlo roza/bright pink
	15	15,01	11,61	85,76	88,98	svetlo roza/bright pink

Limonini olupki so se v vodi, onesnaženi z direktnim barvilom, izkazali kot najučinkovitejši biološko razgradljiv adsorbent, ki v optimalni koncentraciji 10 g/l po dveh tednih doseže 96,6-odstotni učinek čiščenja. Na sliki 1 je razvidno, kako se s povečevanjem koncentracije limoninih olupkov zmanjšuje rdeča obarvanost odpadne vode; pri 5 g/l limoninih olupkov, kjer je doseženo le 24,8-odstotno čiščenje, je še vedno moč obarvana odpadna voda, pri 7,5 g/l (96-odstotno čiščenje) in pri 10 g/l limoninih olupkov (96,6-odstotno čiščenje) je voda očiščena do rumene obarvanosti, posedli limonini olupki pa so zaradi adsorpcije rdečega barvila rdeče obarvani. Pri večji koncentraciji limoninih olupkov (12,5 in 15 g/l) je bila čiščena odpadna voda preveč motna in zato so bili s spektrofotometrično določitvijo doseženi manjši učinki čiščenja.



Slika 1: Odpadne vode, onesnažene z barvilom po čiščenju z 10, 7,5 in 5 g/l limoninih olupkov
Figure 1: Wastewaters polluted with dye after treatment with 10, 7.5 and 5 g/l lemon peels

Drugi najučinkovitejši biološko razgradljiv adsorbent je sušena banana, ki v optimalni koncentraciji 10 g/l daje po dveh tednih 94,6-odstotno zmanjšanje obarvanosti, voda je vizualno brezbarvna (slika 2). Pri čiščenju z višjimi koncentracijami banane (12,5 in 15 g/l) je bila odpadna voda bolj motna, kar je povzročalo višje vrednosti izmerjene absorbance in zato slabše učinke čiščenja.



Slika 2: Izhodiščna odpadna voda, onesnažena z barvilom, in odpadne vode, čiščene s sušeno banano v koncentracijah 5, 7,5 in 10 g/l

Figure 2: Initial wastewater polluted with dye and wastewaters treated with dried banana in the concentrations of 5, 7.5 and 10 g/l

Sveža zrela banana in bananin olupek (na sliki 3) sta nekoliko manj učinkovita pri razbarvanju odpadne vode kot sušena banana. Po dveh tednih delovanja daje sveža banana pri koncentraciji 12,5 g/l 85,9-odstotno zmanjšanje obarvanja, bananin olupek pa pri koncentraciji 15 g/l 79,3-odstotnega. Iz navedenega je razvidno, da vsi deli banane delujejo čistilno.

Jabolčni olupki so se v odpadni vodi z barvilom pokazali tudi kot učinkovit bioadsorbent, primerljiv v delovanju s svežo banano; pri koncentraciji 12,5 g/l dajejo 83,8-odstotno zmanjšanje obarvanja, odpadna voda se očisti do svetlo roza barve (slika 3).

Učinek čiščenja, primerljiv jabolčnim olupkom, pa dajejo tudi pomarančni in mandarinini olupki. Pomarančni olupki v koncentraciji 15 g/l po dveh tednih 83,4-odstotno zmanjšajo rdečo obarvanost

odpadne vode, mandarinini olupki pa 81,4-odstotno. Voda po čiščenju s citrusi ostaja rumeno-oranžno obarvana (slika 3).

Avokadovi olupki sicer kažejo v odpadni vodi, onesnaženi z barvilom, čistilno delovanje, vendar precej slabše kot preostali olupki. Pri koncentraciji 15 g/l dosežejo 62,7-odstotni učinek čiščenja, voda je rjava obarvana in motna (slika 3).

Med vsemi proučevanimi adsorbenti se je najbolje izkazal hitozan, ki je naravni polisaharid, ta je pri koncentraciji 12,5 g/l dosegel 96,2-odstotno zmanjšanje obarvanosti odpadne vode, voda je vizualno očiščena do brezbarvnosti (na sliki 4 je voda zaradi



Slika 4: Odpadni vodi, onesnaženi z barvilom po čiščenju s hitozanom (levo) in z zeolitom (desno) v koncentraciji 12,5 g/l

Figure 4: Wastewaters polluted with dye after treatment with chitosan (left) and zeolite (right) in concentration of 12.5 g/l



Slika 3: Od leve proti desni: izhodiščno onesnažena odpadna voda z barvilom, odpadne vode, očiščene z mandarinimi, limoninimi, pomarančnimi, avokadovimi, jabolčnimi in bananinimi olupki in z nesušeno (svežo) banano

rdeče obarvanega posedlega hitozana videti rahlo rdečkasta, vendar so odvzeti vzorci vode brezbarvni). Le s hitozanom čiščena odpadna voda dosega tako nizke SAK-vrednosti pri standardnih valovnih dolžinah ($SAK_{436\text{ nm}} = 4,82\text{ m}^{-1}$, $SAK_{525\text{ nm}} = 4,49\text{ m}^{-1}$ in $SAK_{620\text{ nm}} = 2,48\text{ m}^{-1}$), da se lahko odvaja naravnost v površinske vode. Njegov učinek čiščenja je primerljiv s čiščenjem z limoninimi olupki, vendar limonini olupki v nasprotju s hitozanom dodajajo vodi rumenkasto barvo in zato povečajo SAK-vrednost pri 436 nm.

Le nekoliko nižje rezultate razbarvanja kot hitozan daje glinica (Al_2O_3), ki je najbolje očistila vodo pri koncentraciji 10 g/l s 95,8-odstotnim učinkom čiščenja do roza obarvanosti (slika 5).



Slika 5: Odpadna voda, onesnažena z barvilom po čiščenju z glinico

Figure 5: Wastewater polluted with dye after treatment with alumina

Komercialno najbolj uporabljeno aktivno oglje se je pokazalo kot nekoliko slabši adsorbent za barvilo kot hitozan, glinica in celo kot limonini olupki. Pri koncentraciji 7,5 g/l je aktivno oglje v zrnih po dveh tednih doseglo 90,1-odstotno razbarvanje odpadne vode z rdečim barvilom. Aktivno oglje v prahu se je zaradi močnega črnega obarvanja, ki ga povzroča, uporabilo pri nižji koncentraciji 2,5 g/l in doseglo enak učinek zmanjšanja obarvanosti (88,9 %) odpadne vode kot aktivno oglje v zrnih. Voda po čiščenju z aktivnim ogljem je roza do vijoličasto obarvana (slika 6).



Slika 6: Odpadni vodi, onesnaženi z barvilom po čiščenju z 10 g/l aktivnega oglja v granulah (GAC) in z 2,5 g/l aktivnega oglja v prahu (PAC)

Figure 6: Wastewaters polluted with dye after treatment with 10 g/l granular activated carbon (GAC) and with 2.5 g/l powdered activated carbon (PAC)

Najslabše med vsemi adsorbenti pa se je izkazal zeolit, ki je dosegel le 54,6-odstotni učinek čiščenja, odpadna voda z direktnim barvilom je bila še vedno močno obarvana (slika 4).

Za nadaljnjo raziskavo adsorpcijskega delovanja adsorbentov smo vzeli tiskarsko barvo na vodni osnovi za sitotisk, ki je vodna suspenzija rdečega pigmenta, veziva (smole) in aditivov. Izhodiščna odpadna voda, pripravljena s tiskarsko barvo v koncentraciji 0,25 g/l, je bila močno oranžno-rdeče obarvana suspenzija, ki ima spektralne absorpcijske koeficiente (SAK) pri valovni dolžini maksimalne absorbance 562 nm: $51,14\text{ m}^{-1}$ in pri standardnih valovnih dolžinah: 436 nm $31,82\text{ m}^{-1}$, 525 nm $41,09\text{ m}^{-1}$ in 620 nm $28,96\text{ m}^{-1}$, kar je v povprečju več kot osemkrat presežena obarvanost za odvajanje v površinske vode [22].

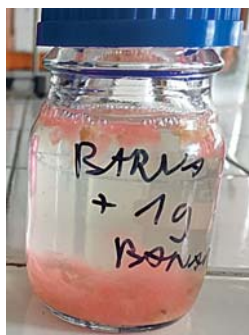
Za adsorpcijsko raziskavo čiščenja odpadne vode, onesnažene s pigmentno tiskarsko barvo, smo izbrali biološko razgradljive adsorbente, ki so pokazali delovanje že v odpadni vodi z barvilom (sušeno banano, olupke limone, pomaranče, mandarine in avokada) ter primerjalno še glinico in aktivno oglje v granulah. V preglednici 3 so navedeni izmeritev absorbanc izračunani spektralni absorpcijski koeficienti (SAK) odpadne vode, onesnažene s tiskarsko barvo, zaradi lažje preglednosti le pri valovni dolžini maksimalne absorbance (562 nm), po čiščenju z različnimi koncentracijami adsorbentov, njihovi učinki čiščenja in vizualna ocena obarvanosti. Iz preglednice 3 je razvidno, da je najboljši adsorbent med vsemi proučevanimi adsorbenti sušena

Preglednica 3: Spektrofotometrično izmerjena obarvanost (SAK), učinek čiščenja pri 562 nm in vizualna ocena obarvanosti odpadne vode, onesnažene s tiskarsko barvo po delovanju različnih adsorbentov

Table 3: Spectrophotometric measurement of colour (SAC), treatment efficiency at 562 nm and visual colour assessment of wastewater polluted with printing ink after action of different adsorbents

Adsorbent/ Adsorbent	Koncentracija adsorbenta/ Concentration of adsorbent [g/l]	SAK/ SAC [m^{-1}]		Učinek čiščenja/ Treatment efficiency [%]		Vizualna ocena obarvanosti po dvotedenskem čiščenju/ Visual colour assessment after two-weeks treatment
		po enem tednu/ After one week	po dveh tednih/ After two weeks	po enem tednu/ After one week	po dveh tednih/ after two weeks	
sušena banana/ Dried banana	5	9,52	9,62	81,38	81,19	brezbarvna/ colourless
	10	5,85	2,2	88,56	95,70	brezbarvna/ colourless
prezrela (nesušena) banana/ Over-matured (nondried) banana	10	70,91		/		oranžno-rdeča, motna/ orange-red, turbid
	12,5	82,57		/		oranžno-rdeča, motna/ orange-red, turbid
	15	83,07		/		roza, motna/ pink, turbid
limonin olupek/Lemon peel	5	17,63	5,81	65,53	88,64	rumena/yellow
	10	7,17	5,14	85,98	89,95	rjavkasto-rumena/ brownish yellow
	12,5	14,52	24,53	71,61	52,03	rjavkasto-rumena, motna/brownish yellow, turbid
	15	91,71	40,02	/	21,74	rjavkasta, motna/ brownish turbid
pomarančni olupek/orange peel	12,5	13,42	9,12	73,76	82,17	rumena/yellow
	15	28,44	19,61	44,39	61,65	temno rumena/ dark yellow
mandarinin olupek/ Mandarin peel	12,5	18,22	10,17	64,37	80,11	rumena/yellow
Avokadov olupek/ Avocado peel	12,5	42,66	28,81	16,58	43,66	rumenkasto-zelena, motna/yellowish- green, turbid
glinica/ Alumina	10	9,13	5,3	82,15	89,64	rahlo roza/very bright pink
GAC/Granular activated carbon	5	22,36	12,72	56,28	75,13	roza/pink
	7,5	19,5	10,6	61,87	79,27	roza/pink
	10	15,63	5,73	69,44	88,80	roza/pink

banana, ki daje po dveh tednih delovanja v koncentraciji 10 g/l 95,7-odstotno zmanjšanje obarvanosti. Voda je po čiščenju brezbarvna (slika 7). Tako očiščena odpadna voda ima tudi dovolj nizke SAK-vrednosti ($SAK_{436\text{ nm}} = 5,02\text{ m}^{-1}$, $SAK_{525\text{ nm}} = 2,77\text{ m}^{-1}$ in $SAK_{620\text{ nm}} = 1,6\text{ m}^{-1}$), da je primerna za direktno odvajanje v površinske vode.



Slika 7: Odpadna voda, onesnažena s tiskarsko barvo po čiščenju s sušeno banana
Figure 7: Wastewater polluted with printing ink after treatment with dried banana

Pri sveži banani je sicer odpadna voda nekoliko manj obarvana kot izhodišče, vendar pa so zaradi motnosti, ki jo povzročata banana, spektrofotometrične meritve absorbance izjemno visoke in učinka čiščenja ni mogoče določiti.

Limonin olupek deluje kot drugi najučinkovitejši adsorbent, pri koncentracijah 5 in 10 g/l daje po dveh tednih 88,6 in 90-odstotni učinek čiščenja (slika 8). Voda je zaradi limoninih olupkov obarvana rjavkasto-rumeno ter pri višjih koncentracijah olupkov (12,5 in 15 g/l) tudi bolj motna, zato dobimo nižje vrednosti učinkov čiščenja.



Slika 8: Odpadne vode s pigmentno barvo, čiščene z limoninimi olupki v koncentracijah 5, 7,5 in 10 g/l
Figure 8: Pigment printing ink wastewaters treated with lemon peels in concentrations of 5, 7.5 in 10 g/l

Pomarančni olupki pri koncentraciji 12,5 g/l omogočajo 82,2-odstotno, mandarinini olupki pa 80,1-odstotno zmanjšanje obarvanosti. Mandarinini olupki so

bili zmleti na nekoliko večjo velikost delcev, zato so vrednosti čiščenja nekoliko nižje. Voda po čiščenju z olupki agrumov res ni več motno rdeče obarvana, je pa še vedno rumeno obarvana, tudi zaradi barve olupkov, kar je razvidno na sliki 9.



Slika 9: Od leve proti desni: izhodiščna odpadna voda suspenzije tiskarske barve, odpadne vode, čiščene z mandarininimi olupki, s pomarančnimi olupki in z avokadovimi olupki v koncentraciji 12,5 g/l
Figure 9: From left to right; initial printing ink wastewater, wastewaters treated with mandarin peels, with orange peels and with avocado peels in concentration of 12.5 g/l

Olupek avokada se je pokazal kot najslabši med biološko razgradljivimi adsorbenti pri čiščenju odpadne vode, onesnažene s tiskarsko barvo, z le 43,7-odstotnim učinkom čiščenja, ki pušča rumenkasto-zeleno obarvanost (slika 9).



Slika 10: Odpadna voda, onesnažena s tiskarsko barvo po čiščenju z Al_2O_3 , in izhodiščna odpadna voda pred čiščenjem
Figure 10: Printing ink wastewater after treatment with Al_2O_3 and initial wastewater before treatment

Primerjava komercialnih adsorbentov kaže, da je najučinkovitejši aluminijev oksid z 89,6-odstotnim učinkom razbarvanja (slika 10) v koncentraciji 10 g/l, kar je enakovredno delovanju limoninega olupka in slabše kot pri sušeni banani. Nekoliko manjši učinek čiščenja (88,8-odstoten) od aluminijevega oksida daje

zrnato aktivno oglje (GAC), ki je v adsorpcijskem delovanju še vedno boljše od olupkov pomaranče, mandarine in avokada, ter razbarva motno oranžno-rdečo suspenzijo pigmentne barve do roza barve (slika 11).



Slika 11: Odpadne vode s pigmentno barvo po čiščenju z aktivnim ogljem v granulah (GAC) v koncentracijah 5, 7,5 in 10 g/l

Figure 11: Pigment printing ink wastewaters treated with granular activated carbon (GAC) in concentrations of 5, 7.5 in 10 g/l

4 Sklepi

Ugotovili smo, da so biološko razgradljivi adsorbenti, kot so olupki sadja in prezrela banana, ki so največkrat odpadki v našem gospodinjstvu, učinkoviti pri čiščenju obarvanih voda.

Limonini olupki so v odpadni vodi, onesnaženi z direktnim barvilom, pokazali najvišjo, 96,6-odstotno učinkovitost čiščenja, primerljivo s hitozanom (96,2 %) in glinico (95,9 %), ter le nekoliko višjo od sušene banane (94,6 %). Aktivno oglje v granulah in aktivno oglje v prahu sta pokazala 90-odstotni učinek čiščenja, sveža banana 85,9-odstotnega, jabolčni olupki 83,8-odstotnega, pomarančni olupki 83,4-odstotnega, mandarinini olupki 81,4-odstotnega, bananini olupki 79,3-odstotnega in avokadovi olupki le 62,7-odstotni učinek čiščenja.

Sušena banana je bila najučinkovitejši (95,7-odstotni) adsorbent pri čiščenju odpadne vode, onesnažene s tiskarsko barvo. Limonini olupki so pokazali nekoliko nižjo (90-odstotno) učinkovitost čiščenja, ki je bila primerljiva delovanju glinice (89,6-odstotno) in aktivnega oglja (88,8-odstotno). Po učinkovitosti zmanjšanja obarvanosti odpadne vode, onesnažene s tiskarsko barvo, so sledili pomarančni olupki (82,2 %), mandarinini olupki (80,1 %) in kot najmanj učinkoviti avokadovi olupki (43,7 %).

Iz navedenega lahko povzamemo, da so se kot najučinkovitejši biološko razgradljivi adsorbenti v obeh obarvanih odpadnih vodah izkazali sušena banana in limonini olupki, v optimalni koncentraciji 10 g/l, ki so bili celo boljši od najbolj uveljavljenega in upravljenega adsorbenta, aktivnega oglja.

Pri biološko razgradljivih adsorbentih ne poteče le adsorpcija obarvanih snovi iz vode kot pri navadnih adsorbentih (kot sta npr. aktivno oglje in glinica), temveč tudi biološka razgradnja, ki jo povzročijo mikroorganizmi, ki se razvijajo v obarvani odpadni vodi v prisotnosti razgradljivih organskih snovi. Ravno zaradi nepredvidljivega delovanja mikroorganizmov in motnosti, ki jo povzročijo v odpadni vodi, je spremljanje čiščenja z biološko razgradljivimi adsorbenti, še zlasti pri večjih koncentracijah, oteženo.

Viri

1. WANG, Junling, WANG, Xueming, FENG, Cuimin, WEI, Sheng. Comparison of two water treatment processes with activated aluminium oxide. *Journal of Water Resource and Protection*, 2015, 7(11), 843–850, doi: 10.4236/jwarp.2015.711068.
2. KHOSLA, Ekta, KAUR, Satindar, DAVE, Pragnesh N. Mechanistic study of adsorption of Acid orange-7 over aluminium oxide nanoparticles. *Journal of Engineering*, 2013, 2013, 1–8, doi: 10.1155/2013/593534.
3. OBAL, M., ROZMAN, S., JAGER, R., KOLENC, M., OSOJNIK, A. Naravni zeoliti v procesih čiščenja odpadnih voda s povečano vsebnostjo ionov težkih kovin. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 1992, 26(1–2), 244–249.
4. METEŠ, A., KOVAČEVIĆ, D., VUJEVIĆ, D., PAPIĆ, S. The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks. *Water Research*, 2004, 38(14–15), 3373–3381, doi: 10.1016/j.watres.2004.04.012.
5. SHAOBIN, Wang, HUITING, Li, LONGYA, Xu. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295(1), 71–8, doi: 10.1016/j.jcis.2005.08.006.
6. WAN NGAHA, W.S., TEONGA, L.C., HANAFIAHA, M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4), 1445–1456, doi 10.1016/j.carbpol.2010.11.004.
7. KLANČNIK, Maja, URBANC, Meta. Čiščenje odpadne vode onesnažene z direktnim barvilom. V *Raziskovalne prioritete Slovenske in Evropske tekstilne tehnološke platforme v povezavi s 7. okvirnim programom EU : zbornik prispevkov*. Uredili Barbara SIMONČIČ in Petra

- FORTE-TAVČER. Ljubljana : Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2008, pp. 55–59.
8. KLANČNIK, Maja. Coagulation and adsorption treatment of printing ink wastewater. *Acta Graphica*, **25**(3–4), 2014, 73–82.
 9. KLANČNIK, Maja, BATISTA, Meta. Čiščenje odpadne vode, onesnažene s sitotiskarsko barvo. *Tekstilec*, 2015, **58**(3), 209–220, doi: 10.14502/tekstilec2015.58.209-220.
 10. TABOR, Tanja, KLANČNIK, Maja. Adsorption of printing ink from wastewater. V *Proceedings, 7th Symposium of Information and Graphic Arts Technology*. Uredila Raša URBAS. Ljubljana : Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2014, pp. 235–240.
 11. SIVERAJ, Rajeshwari, NAMASIVAYAM, C., KARDIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*, 2001, **21**(1), 105–110, doi: 10.1016/s0956-053x(00)00076-3.
 12. ARAMI, Mokhtar, LIMALEE, Nargess Yousefi, MAHMOODI, Nargess Yousefi, TABRIRI, Nooshin Salman. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **288**(2), 371–367, doi: 10.1016/j.jcis.2005.03.020.
 13. DOULATI ARDEJANI, F., BADI, Kh., LIMAE, N. Yousefi, MAHMOODI, N. M. ARAMI, M., SHAFAEI, S. Z., MIRHABIBI, A. R. Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low cost adsorbent. *Dyes and Pigments*, 2007, **73**(2), 178–185, doi: 10.1016/j.dyepig.2005.11.011.
 14. EL-SAID, A. G., GAMAL, A. M., MANSOUR, Heba F. Potential application of orange peel as an eco-friendly adsorbent for textile dyeing effluents. *Research Journal of Textile and Apparel*, 2012, **7**(3), 1–13, doi: 10.1108/rjta-17-04-2013-b004.
 15. VELMURUGAN, P., RATHINA KUMAR, V., DHINAKARAN, G. Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. *International Journal of Environmental Sciences*, 2011, **1**(7), 1492–1502.
 16. BHATNAGAR, Amit, KUMAR, Eva, Minocha, A. K., JEON, Byong-Hun, SONG, Hocheol, SEO, Yong-Chan. Removal of anionic dyes from water using *Citrus limonum* (Lemon) peel: equilibrium studies and kinetic modelling. *Separation Science and Technology*, 2009, **44**(2), 316–334, doi: 10.1080/01496390802437461.
 17. HOSSAIN, M.A., HAO NGO, H., GUO, W. S., NGUYEN, T.V. Removal of copper from water by adsorption onto banana peel as bioadsorbent. *International Journal of Geomate*, 2012, **2**(2), 227–234, doi: 10.21660/2012.4.3c.
 18. LI, Yingchun, LUY, Jiang, YUAN, Qunhui, TANG, Hui, YU, Feng, LV, Xin. A green adsorbent derived from banana peel for high effective removal of heavy metal ions from water. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2016, **6**(51), 45041–45048, doi: 10.1039/c6ra07460j.
 19. PALMA, Carolyn, CONTRERAS, Elsa, URRÁ, Johana, MARTINEZ, María Jesús. Eco-friendly technologies based on banana peel use for decolourization of the dyeing process wastewater. *Waste Biomass Valorization*, 2011, **2**, 77–86, doi: 10.1007/s12649-010-9052-4.
 20. AMEL, Khalfaoui, HASSENA. Meniai Abdelham, KERROUM, Derbal. Isotherm and kinetic study of biosorption of cationic dye onto banana peel. *Energy Procedia*, 2012, **19**, 286–295, doi: 10.1016/j.egypro.2012.05.208.
 21. MÓDENES, Aparecido N., ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando R., GERALDI, Claudinéia A. Q., MANENTI, Diego R., TRIGUEROS, Daniela E. G., de OLIVEIRA, Ana Paula, BORBA, Carlos E., KROUMOV, Alexander D. Assessment of the banana pseudostem as a low-cost biosorbent for removal of Reactive blue 5G dye. *Environmental Technology*, 2015, **36**(22), 2892–2902, doi: 10.1080/09593330.2015.1051591.
 22. MALLAMPATI, Ramakrishna, XUANJUN, Li, ADIN, Avner, VALIYAVEETIL, Suresh. Fruit peels as efficient renewable adsorbent for removal of dissolved heavy metals and dyes from water. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2015, **3**(6), 1117–1124, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00207.
 23. Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo. Priloga 2. *Uradni list RS* [online], 2012, št. 64, 2014 št. 64, 2015, št. 98, p. 50 [citirano 12. januar 2018]. Dostopno na svetovnem spletu <http://okolje.arso.gov.si/onesnazevanje_voda/uploads/datoteke/Splosna%20uredba_2015.pdf>.