

MAJA RADETIĆ  
DRAGAN JOČIĆ  
PETAR JOVANČIĆ  
LJUBINKA RAJAKOVIĆ

Tehnološko–metalurški fakultet  
Univerzitet u Beogradu,  
Beograd, Srbija i Crna Gora

PREGLEDNI RAD

677.31.004.12:541.183

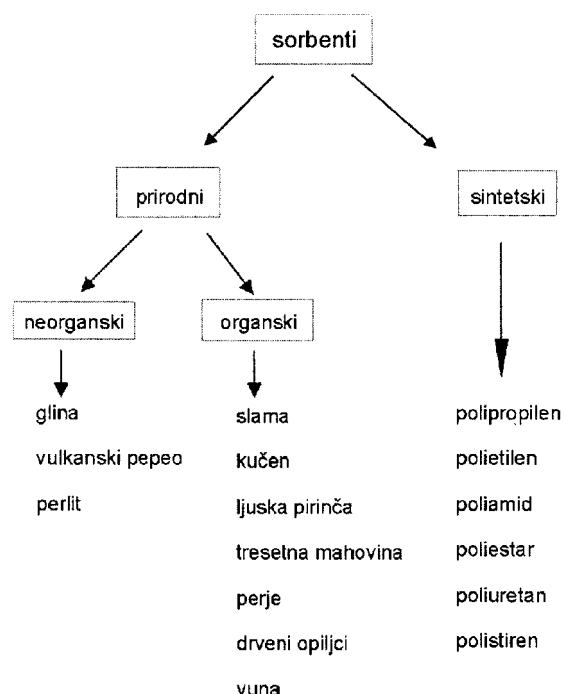
## SORPCIONA SVOJSTVA VUNE

Rigorozni ekološki propisi, posebno u visoko razvijenim zemljama, nametnuli su zahteve za prečišćavanjem otpadnih industrijskih voda i potrebu za efikasnim uklanjanjem naftnih mrlja nakon izlivanja nafte i njenih derivata u kopnene i morske vode. Jedan od najefikasnijih načina za uklanjanje jona teških metala, boja i nafte iz vode je sorpcija pomoću efikasnih sorbenata. Iako je do sada razvijen veliki broj sorbenata i postupaka, u poslednje vreme posebna pažnja pridaje se proučavanju i primeni sorbenata na bazi prirodnih materijala. U ovom radu je dat pregled rezultata dosadašnjih istraživanja sorpcionih svojstava vune kao prirodnog vlaknastog materijala koji u proces u multifunkcionalne sorpcije (fizičkom adsorpcijom i hemisorpcijom) efikasno vezuje i uklanja nespecifične zagađivače vode.

Ekspanzijom industrije u drugoj polovini XX veka postepeno je sazrevala i svest o značaju očuvanja životne sredine kao osnovnog preduslova za dalji opstanak živog sveta na Zemlji, pa su u visoko razvijenim industrijskim zemljama propisani strogi ekološki zakoni kojima se predviđa kontrola i prečišćavanje otpadnih voda [1–3]. Pored ograničenja koja se odnose na maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) jona metala i pojedinih organskih jedinjenja, kao i vrednosti biohemijske i hemijske potrošnje kiseonika, ovi propisi uključuju i dodatni zahtev za gotovo potpunim obezbojavanjem industrijskih otpadnih voda.

S druge strane, nagli razvoj industrije prouzrokovao je porast potrošnje nafte i naftnih derivata. Prilikom transporta nafte od naftnih izvorišta do potrošača, koji podrazumeva 10–15 transfera, povremeno dolazi do izlivanja nafte u kopnene i morske vode, tako da se problemi nastajanja naftnih mrlja nalaze na granici ekoloških katastrofa [4, 5].

Do sada je razvijen veliki broj postupaka za prečišćavanje otpadnih voda čiji izbor prevashodno zavisi od kvalitativnih i kvantitativnih karakteristika vode, vrste i stepena štetnog dejstva zagađivača na recipijent, zahtevanog stepena prečišćavanja, stabilnosti i pouzdanosti postupaka, ali i ekonomskih mogućnosti [6, 7]. Nijedan od ovih postupaka nije idealan, pa se obično kombinuje više postupaka koji se međusobno dopunjuju kako bi se dobila voda zadovoljavajućeg kvaliteta. Iako je adsorpcija dosta skup postupak posle koga zaostaju velike količine mulja, veliki broj različitih sorbenata (npr. hitin, hitozan, aktivni uglj) se koristi za uklanjanje jona teških metala [8–10] i boja [11–13] iz otpadnih voda. Istovremeno, sorbenti su se pokazali posebno efikasnim pri



Slika 1. Klasifikacija sorbenata za uklanjanje nafte i naftnih derivata sa površine vode

Figure 1. Classification of sorbents for the removal of oil from the water surfaces

uklanjanju naftnih mrlja sa površine vode [14–18]. Klasifikacija ovih sorbenata prikazana je na slici 1.

Sorpciona svojstva materijala zavise od niza faktora među kojima se ističu poroznost, specifična površina i sadržaj odgovarajućih funkcionalnih grupa na površini sorbenta. Zahvaljujući specifičnoj strukturi i složenom hemijskom sastavu vuna pokazuje višestruko funkcionalna sorpciona svojstva, pa se može uspešno koristiti kao sorbent za jone metala, molekule boja ili nafte i naftnih derivata. Najveći uticaj na sorpciona svojstva vune imaju: hidrofobnost i karakteristična krljušna struktura površine, poroznost, kovrdžavost vlakna i funkcionalne

Adresa autora: M. Radetić, Katedra za tekstilno inženjerstvo, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd, Srbija i Crna Gora, E–mail adresa: maja@tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: Jun 2, 2004

Rad prihvaćen: Avgust 10, 2004

grupe (amino, amido, karboksilne i sulfo) na površini vlakna.

### SORPCIJA JONA METALA NA VUNI

Već decenijama je poznato da vuna veoma efikasno vezuje jone metala, ali se tek poslednjih godina učinilo nešto više u pogledu praktičnog iskorišćenja ovih svojstava. Sedamdesetih godina XX veka Masri, Reuter i Friedman su ispitivali interakciju vune sa različitim jonima metala [19]. Ustanovljeno je da se joni metala relativno brzo sorbuju na vuni. Podaci o sorpcionim kapacitetima vune za pojedine jone metala u vremenu sorpcije od 24 h prikazani su u tabeli 1.

Iz table 1 se vidi da se svi ispitivani metali dobro sorbuju na vuni, ali da vuna najefikasnije vezuje jone žive, jednovalentne i dvovalentne. Isti istraživači su ispitivali uticaj obrade vune redukcionim sredstvima na sorpciona svojstva što je prikazano u tabeli 2. Obrada vune uticala je na povećanje sorpcije jona žive, bakra, cinka i paladijuma.

Ustanovljeno je da prisutni anjoni značajno utiču na brzinu sorpcije katjona [19]. To se najbolje pokazalo u slučaju žive. Mada vuna sorbuje gotovo istu količinu

Tabela 1. Sorpcioni kapaciteti sirove vune za jone metala (vremenski period od 24 h) [19]

Table 1. Sorption capacities of raw wool for metal ions (for treatment time of 24 h) [19]

Soli koje su izvor jona metala u vodi	Sadržaj jona metala u obrađenoj vuni (%)	Sorpcioni kapacitet vune (meq/g)
HgCl <sub>2</sub>	29,8	2,25
HgNO <sub>3</sub>	21	1,49
AgNO <sub>3</sub>	10,9	1,12
AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9,5	1,02
CuCl	6,5	1,10
CuCl <sub>2</sub>	2,0	0,33
SbCl <sub>3</sub>	7,1	0,65
UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	14,9	0,77
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,2	0,39
SnCl <sub>2</sub>	6,9	0,63
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10,3	0,58
PtCl <sub>4</sub> ·2HCl	9,2	0,55
ZnCl <sub>2</sub>	3,3	0,52
BiCl <sub>3</sub>	6,9	0,36
FeCl <sub>2</sub>	1,7	0,32
CdCl <sub>2</sub>	3,2	0,30
PdCl <sub>2</sub>	3,0	0,30
MgSO <sub>4</sub>	0,3	0,13
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,4	0,11
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	0,10
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,6	0,07
NiCl <sub>2</sub>	0,2	0,04
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	0,04

Tabela 2. Sorpcioni kapaciteti sirove i redukovane vune za jone metala (0.2 M rastvori soli) za vremenski period od 24 h [20]  
Table 2. Sorption capacities of raw and reduced wool for metal ions (0.2 M salt solution) after 24 h [20]

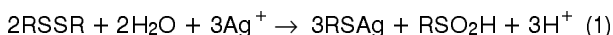
Soli koje su izvor jona metala u vodi	Sorpcioni kapacitet (mmol/g)	
	Sirova vuna	Redukovana vuna
HgCl <sub>2</sub>	2,25	3,15
AgNO <sub>3</sub>	1,49	1,44
CuCl	1,10	2,16
CuCl <sub>2</sub>	0,33	0,25
SnCl <sub>2</sub>	0,64	0,55
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,58	0,65
PtCl <sub>4</sub>	0,55	0,83
ZnCl <sub>2</sub>	0,52	1,27
CdCl <sub>2</sub>	0,30	0,77
PdCl <sub>2</sub>	0,30	2,49
FeCl <sub>3</sub>	0,32	0,32
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,11	0,18
NiCl <sub>2</sub>	0,04	0,17
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,04	0,14

žive iz rastvora živa(II)-hlorida i živa(II)-nitrata, utvrđeno je da se u slučaju hlorida metal sorbuje gotovo potpuno za nekoliko sati, dok sorpcija žive iz nitrata zahteva nekoliko dana. Ova razlika se objašnjava efikasnijim vezivanjem nedisosovanih molekula živa(II)-hlorida [19].

Živa(II)-acetat se posebno brzo sorbuje na vuni: vuna vezuje preko 1 mmol/g žive iz 0,1 M rastvora živa(II)-acetata u 0,1 M sirćetnoj kiselini u vremenu od 1 h na 25°C [21]. Ipak, najopsežnije studije su vršene sa živa(II)-hloridom, koji se relativno sporo sorbuje, ali se nakon dužeg vremena sorpcije efikasno vezuje i do 2 mmol/g. Ova količina žive prevazilazi kapacitet procenjen na osnovu teorijske pretpostavke o broju mogućih funkcionalnih grupa za koje je mogla da se veže živa. Paralelnim istraživanjem sa poliakrilamidom koji sorbuje živa(II)-hlorid na sličan način kao i vuna, pretpostavilo se da najveći značaj za sorpciju imaju amidna grupa i peptidne veze. Međutim, istraživanjem uticaja sorpcije metala na hemijski modifikovanoj vuni utvrđeno je da se joni žive najverovatnije vezuju za amino, sulfhidril, imidazol i gvandinil grupe, mada i ostale funkcionalne grupe imaju značajnog udela u sorpcionom procesu [22].

Neosporno je da vuna ima najveći sorpcioni kapacitet za živu što pokazuju i rezultati novijih istraživanja [23]. I pored odličnih sorpcionih svojstava prema živi, vuna se ne može koristiti za uklanjanje žive iz morske vode jer hlorid-joni inhibiraju vezivanje živa(II)-hlorida za vunu, verovatno zbog toga što se u uslovima povećane koncentracije hlorid-jona stvaraju joni [HgCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> i [HgCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Stoga se veći deo jona žive, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> ili Hg<sup>2+</sup>, adsorbovane na vuni u odsustvu hlorida može desorbovati mućkanjem u rastvoru natrijum-hlorida [20].

Srebro-sulfat, srebro-nitrat i srebro-acetat se dobro sorbuju na vuni, pri čemu se sorpcija povećava sa povećanjem pH, ali se srebro lako desorbuje u razblaženom rastvoru sumporne kiseline [20]. Ovakvo ponašanje ide u prilog tvrdnji da se srebro prevashodno vezuje za karboksilne grupe vune. Međutim, smatra se da se male količine srebra vezuju i za cistinske ostatke, prema reakciji [20]:



Reakcija se odvija sporo i verovatno je odgovorna za pojavu braon boje na vuni.

Simpson i Mason su takođe ispitivali adsorpciju jona srebra na vuni [24]. Ustanovljeno je da je kompleksiranje srebra brz proces, ali da proizvodi, kompleksna jedinjenja, nisu povezani sa promenom obojenja vune. U saglasnosti s prethodnim rezultatima pretpostavljeno je da braon obojenje potiče od srebro-merkaptida koji nastaje razlaganjem cistina. Na adsorpciju jona srebra neznatno utiče konverzija velike količine cistina u lantionin ili S-metil cistin, tako da ovi istraživači smatraju da je kompleksiranje i nastajanje srebro-karboksilata dominantna interakcija.

Zlato se brzo i gotovo kvantitativno sorbuje na vuni iz veoma razblaženih rastvora  $\text{AuCl}_3 \cdot 3\text{HCl}$  [19]. Weltrowski i saradnici su ustanovili da se adsorpcija zlata na netkanom vunenom materijalu povećava sa porastom koncentracije zlata [23]. Na osnovu velike vrednosti konstante  $1/n$  za linearizovanu Freundlich-ovu adsorpcionu izotermu (jednačina 2) ustanovljeno je da efikasnost adsorpcije zlata pri ravnotežnim uslovima u velikoj meri zavisi od početne koncentracije rastvora. Međutim, sorbovane količine zlata veće od 1 mmol/g dovode do pojave povećane krstosti, pa čak i razgradnje vune.

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C \quad (2)$$

gde su:

$q$  – sorpcioni kapacitet vune;

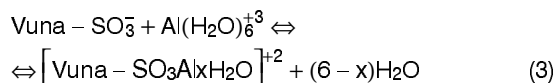
$C$  – ravnotežna koncentracija jona metala u rastvoru;

$K_F$  i  $1/n$  – konstante.

Aluminijum se za vunu vezuje preko karboksilnih grupa, pa se esterifikacijom vune inhibira, a acetilovanjem pospešuje sorpcija aluminijuma [20]. Hartley je ustanovio da se esterifikovanjem 68 % karboksilnih grupa kod prane vune smanjuje količina vezanog aluminijuma pod istim uslovima za 52 % [25]. Ovo smanjenje odgovara broju karboksilnih grupa u vuni za koje se vezuje aluminijum. Činjenica da je smanjenje količine aluminijuma vezanog za vunu manje od teorijskog (oko 68 %), ukazuje da se oko 30 % aluminijuma vezuje za vunu van der Waals-ovim silama.

Takođe je utvrđeno da vuna beljena oksidacionim sredstvima sorbuje veću količinu aluminijuma nego neobrađena, verovatno zbog vezivanja za cistin-sulfonsku kiselinu koja nastaje kao proizvod oksidacije tiol i/ili disulfidnih grupa [25]. Dakle, u slučaju beljene vune, alu-

minijum se pre vezuje za sulfo, nego za karboksilne grupe i to prema reakciji [25]:



Bakar se vezuje za vunu kao  $\text{Cu}^{1+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ -jon. Uočeno je da vuna vezuje bakar u većim količinama iz suspenzije  $\text{CuCl}$ , nego iz rastvora  $\text{CuCl}_2$  iako je  $\text{CuCl}$  gotovo nerastvoran u vodi [19]. Ova razlika se objašnjava različitim valentnim stanjima bakra i razlikom u pH vrednosti ova dva rastvora.

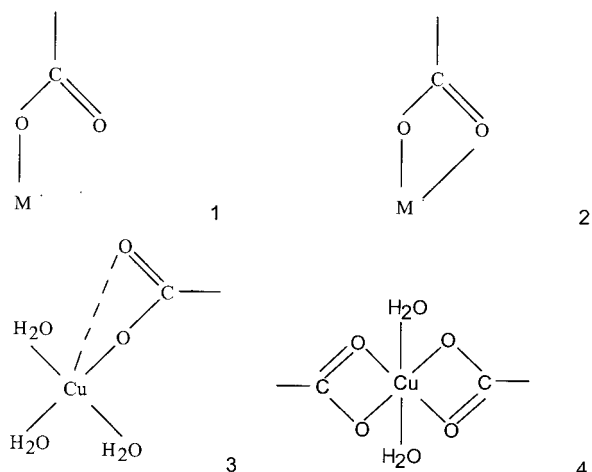
Guthrie i Laurie su ispitivali uticaj koncentracije i pH (pH 3–6) na sorpciju bakra na moheru i na osnovu tih rezultata su pretpostavili način vezivanja bakra za ovo keratinsko vlakno [26]. Kao što se i očekivalo, smanjenjem pH rastvora smanjuje se sorpcija bakra na moheru. Priroda vezivanja bakra u oblasti pH 3–5 ukazuje da se ovi joni prevashodno vezuju za karboksilne grupe u poprečnim lancima proteina. Ovo je potvrđeno oslobađanjem vodonik-jona u rastvor kada se bakar vezuje za vlakno. Takođe je utvrđeno da esterifikacija ima za posledicu smanjenje količine bakra vezanog za moher.

Na osnovu ispitivanja načina vezivanja bakra za metilovanu vunu došlo se do saznanja da se jedan jon bakra vezuje za dva atoma azota. Ispod pH 5 jedino mogući N-ligandi su amidne grupe. Pošto su amidne grupe u poprečnim lancima veoma slabi ligandi, pretpostavili su da bi bakar mogao da se vezuje prema sledećem mehanizmu: amidne grupe u poprečnim lancima su postavljene tako da postoji mogućnost da dve amidne grupe bilo sa istog lanca proteina ili sa dva susedna lanca istovremeno vezuju jedan jon bakra [26].

Ova dva istraživača su, ispitujući sorpciju  $\text{Cu}^{2+}$ -jona na moheru, zapazili da u slučaju većih koncentracija jona metala u rastvoru, iznad pH 5 dolazi do naglog rasta sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ -jona praćene oslobađanjem vodonik-jona u rastvor [26]. Mada je poznato da se iznad pH 5  $\text{Cu}^{2+}$ -joni mogu vezivati i za imidazol grupe, njih nema toliko da bi mogle objasniti dodatnu sorpciju  $\text{Cu}^{2+}$ -jona. Stoga, oni su smatrali da verovatnije objašnjenje leži u hidrolizi  $\text{Cu}^{2+}$ -jona i taloženju generisanog hidroksid-jona unutar vlakana. Ovo potiče od aktivnosti jona u rastvoru unutar vlakna koja se razlikuje od aktivnosti jona u rastvoru što ima za rezultat da je pH vrednost unutar vlakna veća od pH vrednosti rastvora [26].

Relativno male količine bakra se sorbuju na vuni u jako kiseloj sredini, ali je utvrđeno da obrada sa bakar(II)-amonijum-hidroksidom u koncentrovanom rastvoru amonijaka rezultuje povećanjem mase vune do 40 % i kontrakcijom vlakana za oko 28 % [21]. Uranjanjem vune u razblaženi rastvor sumporne kiseline, vlakna se vraćaju na prvobitnu dužinu i  $\text{Cu}^{2+}$ -joni se desorbuju, tako da je pretpostavljeno da su peptidne i amino grupe glavna mesta za vezivanje jona bakra.

Kokot i Feughelman su na osnovu analize elektron spin rezonantnog (ESR) spektra (*engl.* electron spin resonance spectrum) zaključili da su karboksilne grupe



Slika 2. Modeli vezivanja jona prelaznih metala za karboksilne grupe [27]

Figure 2. Binding modes of transition-metal ions to carboxyl groups [27]

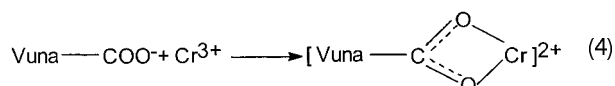
glutaminske i asparaginske kiseline glavna mesta preko kojih se bakar vezuje za vunu [27]. Na slici 2 su prikazani mogući modeli pomoću kojih se predstavlja vezivanje jona prelaznih metala za karboksilne grupe [27].

Struktura 1 nije karakteristična za bakar, ali se zato struktura 2 javlja u mnogim Cu(II)-peptid kompleksima uključujući i Cu(II) (Glu) · 2H<sub>2</sub>O [27]. Parametri ESR analize ukazuju da su strukture 3 i 4 najznačajnije u slučaju bakra. Zbog sternih i konformacionih razloga mala je verovatnoća da će se struktura 4 javiti u okviru jednog lanca proteina, već između karboksilnih grupa dva susedna lanca.

Hemrajani i Narwani su ispitujući sorpciona svojstva vune polarografijom, ukazali da tokom sorpcije Pb<sup>2+</sup>-jona i Cu<sup>2+</sup>-jona iz rastvora Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i CuCl<sub>2</sub> dolazi do sniženja pH vrednosti [28]. Početne pH vrednosti su bile podešene na 4,5 što je odgovaralo izoelektričnoj tački ispitivane vune. Smanjenje pH ukazuje da joni metala reaguju sa onim grupama proteina vune koje sadrže vodonik-jon koji može biti zamenjen nekim drugim katjonom [28]. Oni su mišljenja da primarne amino i karboksilne grupe ne učestvuju u izmeni jona kako nije ustanovljena promena količine sorbovanih jona metala dodatkom arginina i esterifikacijom vune metanolom. Dodatkom asparagina, pH rastvora opada što ukazuje na zamenu vodonik-jona iz amido grupe jonima metala. Pri tome, jedan dvovalentni jon metala reaguje sa dva molekula asparagina. Osim toga, oni su pretpostavili da pošto se tokom sorpcije metala na deaminovanoj vuni pH takođe snižava, pored amido grupa, moguća mesta za vezivanje jona metala mogu biti -NH-grupe histidinskog ostatka koje sadrže imidazol grupu. Međutim, i -NH-peptidnih veza može biti moguće alternativno mesto, tako da su zaključili da su najverovatnija mesta za vezivanje ovih metala -CO-NH<sub>2</sub> i -CO-NH-grupe.

Ispitivanje mogućnosti vezivanja soli hroma za vunu vršena su prevashodno zbog industrijskog značaja

bojenja vune hromnim bojama. Trovalentni hrom se vezuje za karboksilne grupe glutaminske i asparaginske kiseline [29]. Ovakav zaključak je podržan zapažanjem da se količina vezanog hroma smanjuje ako je vuna prethodno esterifikovana [20]. Vezivanje trovalentnog hroma za vunu može se prikazati sledećom jednačinom [29]:

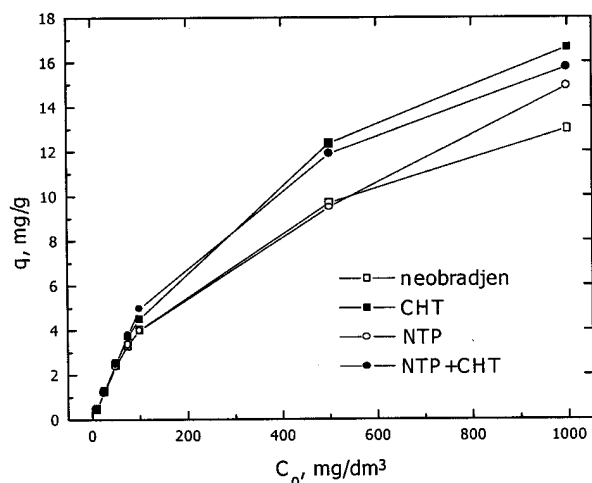


Ova reakcija je veoma spora što se pripisuje specifičnoj konfiguraciji trovalentnog hroma i u velikoj meri zavisi od pH i prirode upotrebljene soli. Međutim, povratna reakcija je veoma spora jer se trovalentni hrom jako teško uklanja sa vune što je iskorišćeno za bojenje vune hromnim bojama koje pokazuju veliku postojanost na svetlost i mokre obrade [30].

Hartley je proučavao kinetiku vezivanja trovalentnog hroma za vunu u zavisnosti od anjona upotrebljene soli (hloridi, fluoridi, sulfati i formijati) [31]. Rezultati njegovog istraživanja pokazuju da je sorpcija iz rastvora hrom(III)-hlorida, koji sadrži [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> jone, značajno manja u odnosu na onu iz hrom(III)-fluorida. Početne brzine sorpcije iz rastvora hrom(III)-sulfata, koji sadrži [Cr(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>+</sup> jone i hrom(III)-formijata, koji sadrži [Cr(HCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>+</sup>, su gotovo identične. Značajno veća sorpcija iz rastvora fluorida se pripisuje nastanku vodoničnih veza koje se uspostavljaju između atoma vodonika iz amino grupa vune i fluorid-jona prisutnih u kompleksima hroma. Ustanovljeno je da je interakcija vune sa Cr(III)-sulfatom kontrolisana brzinom difuzije na početku sorpcije, dok na interakciju sa Cr(III)-hloridom, koja je znatno sporija od prethodne, značajno utiče i sporost narednih faza. Smatra se da je to posledica sporije reakcije vune sa [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> nego sa [Cr(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>+</sup> [31].

Bell i Whewell su ispitali reakciju između vune i niklamonijum-hidroksida [32]. Ustanovljeno je da koncentracija, temperatura i vreme imaju ogroman uticaj na sorpciju nikla iz rastvora niklamonijum-hidroksida. Utvrđeno je da acilovanje smanjuje sorpciju nikla, kao i da nema povećanja sadržaja azota na vuni nakon obrade u rastvoru niklamonijum-hidroksida. Oni su pretpostavili da dolazi do formiranja kompleksa tako što se nikl koordinativno vezuje za NH grupe glavnog lanca proteina vune.

Novija istraživanja pokazuju da netkani materijal na bazi vune kao sekundarne sirovine poseduje takođe zadovoljavajuća sorpciona svojstva [33-36]. Utvrđeno je da se najbolje sorbuju Pb<sup>2+</sup>, a zatim Cu<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup>-joni. Takođe je ukazano da se modifikovanjem materijala mogu značajno poboljšati sorpciona svojstva materijala što se vidi na slici 3, gde je prikazan uticaj početne koncentracije Pb<sup>2+</sup>-jona u rastvoru na sorpcioni kapacitet neobrađenog materijala, materijala obrađenog biopolimerom hitozanom (CHT), niskotemperaturnom plazmom (NTP) i niskotemperaturnom plazmom+hitozanom (NTP+CHT) [36]. Većem sorpcionom kapacitetu



Slika 3. Uticaj početne koncentracije  $Pb^{2+}$  -jona u rastvoru na sorpcioni kapacitet neobrađenog, CHT obrađenog, NTP obrađenog, NTP+CHT obrađenog netkanog materijala na bazi vune kao sekundarne sirovine [36]

Figure 3. Influence of the initial concentration of  $Pb^{2+}$  -ions in solution on the sorption capacity of untreated, chitosan treated, low-temperature plasma treated and plasma+chitosan treated recycled wool based non-woven material [36]

CHT obrađenog i NTP+CHT obrađenog materijala u odnosu na neobrađeni doprinosi povećanje sadržaja amino grupa na površini vune čime se potvrđuju rezultati prethodnih istraživanja da se joni metala mogu vezati za vunu preko karboksilnih grupa, ali i preko amino grupa. Posebno je istaknut značaj uticaja modifikovanja elektrokinetičkih i morfoloških svojstava materijala na sorpciju jona metala na vuni [37].

### SORPCIJA NAFTE I NAFTNIH DERIVATA NA VUNI

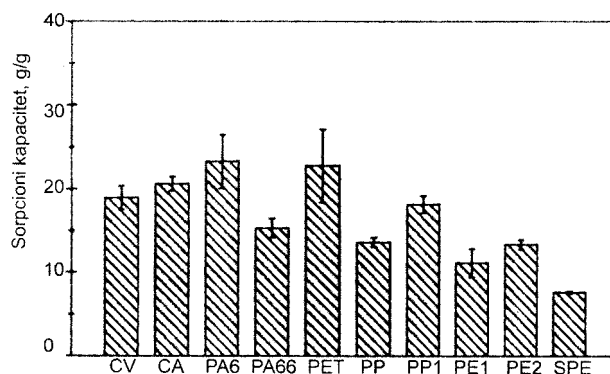
Do sada su na tržištu sorbenata za naftu i naftne derivate primat držali materijali na bazi sintetskih vlakana zahvaljujući odličnim sorpcionim svojstvima koja pre svega potiču od velike hidrofobnosti odnosno oleofilnosti površine vlakana. Sorpcioni kapaciteti nekih sintetskih vlakana za laku sirovu naftu (viskozitetu  $5,51 \cdot 10^{-3}$  Pa·s na  $37,8^{\circ}\text{C}$  i specifične težine  $0,854 \text{ g/cm}^3$  na  $15,6^{\circ}\text{C}$ ) u veštačkoj morskoj vodi prikazani su na slici 4, dok su karakteristike ispitivanih vlakana date u tabeli 3 [17]. Može se uočiti da sorpcioni kapacitet opada prema sledećem redosledu: poliamid 6 > poliestar > acetat > viskozni rajon > polipropilen (Intersorb) > poliamid 66 > polipropilen (regularni) > polietilen u seriji (PE2, PE1, Spectra).

Iako je oleofilnost jedan od ključnih faktora koji utiče na efikasnost sorpcije, ona nije i presudna za dobra sorpciona svojstva nekog materijala. Naime, oleofilnost obezbeđuje veći afinitet vlakna prema nafti i naftnim derivatima i olakšava sorpciju i rasprostiranje po površini i između vlakana. Međutim, viskozni rajon predstavlja hidrofilno vlakno i ima sorpcioni kapacitet od  $20 \text{ g/g}$  koji je značajno veći od sorpcionih kapaciteta izrazito oleofilnih vlakana kao što su poliamid 66, polipropilen ili polietilen. U slučaju viskoznog rajona oblik i fizička konfiguracija sorbenta igraju mnogo značajniju ulogu u zadržavanju

Tabela 3. Karakteristike sintetskih vlakana korišćenih za sorpciju lake sirove nafte u veštačkoj morskoj vodi (viskozitetu  $5,51 \cdot 10^{-3}$  Pa·s na  $37,8^{\circ}\text{C}$  i specifične težine  $0,854 \text{ g/cm}^3$  na  $15,6^{\circ}\text{C}$ ) [17]

Table 3. Specifications of man-made fibres used for sorption of light crude oil (viscosity of oil at  $37,8^{\circ}\text{C}$  was  $5,51 \cdot 10^{-3}$  Pa·s and specific gravity was  $0,854 \text{ g/cm}^3$  at  $15,6^{\circ}\text{C}$ ) in artificial seawater [17]

Vlakno	Oznaka	Finoća, mTex	Dužina, cm
Viskozni rajon	CV	13,5	4,0
Acetat (tip 413)	CA	27	3,2
Poliamid 6	PA6	135	–
Poliamid 66	PA66	135	–
Poliestar (tip 421)	PET	13,5	3,8
Polipropilen	PP	27	0,5
Polipropilen (Intersorb)	PP1	18	3,8
Polivinilalkohol	PVA	16,2	3,8
Polietilen sa 5–10 % oktana (Aspun 6813)	PE1	26,1	3,8
Polietilen sa 5–10 % oktana (Hercules T-201)	PE2	27	4,8
Polietilen (Spectra)	SPE	90	5,1



Slika 4. Sorpcioni kapaciteti nekih sintetskih vlakana za laku sirovu naftu (viskozitetu  $5,51 \cdot 10^{-3}$  Pa·s na  $37,8^{\circ}\text{C}$  i specifične težine  $0,854 \text{ g/cm}^3$  na  $15,6^{\circ}\text{C}$ ) u veštačkoj morskoj vodi [17]

Figure 4. Oil sorption capacities of some man-made fibres for light crude oil (the viscosity of the oil at  $37,8^{\circ}\text{C}$  was  $5,51 \cdot 10^{-3}$  Pa·s and specific gravity was  $0,854 \text{ g/cm}^3$  at  $15,6^{\circ}\text{C}$ ) in artificial seawater [17]

sorbovane nafte. S druge strane, neka hidrofilna sintetska vlakna kao što je polivinilalkohol ne mogu se koristiti kao sorbenti za naftu u vodenoj sredini jer sorbuju veliku količinu vode i bubre. Međutim, pri sorpciji nafte bez prisustva vode sorbuju čak  $30 \text{ g}$  nafte/g vlakana, što ukazuje na ogroman značaj strukture vlakna na sorpciju [17]. Ovo je dodatno potvrđeno na primeru sorpcije nafte na vlaknima (iste finoće, kovrdžavosti i dužine) poliamida 6 i poliamida 66 gde su sorpcioni kapaciteti značajno različiti upravo zbog razlika u molekularnoj strukturi.

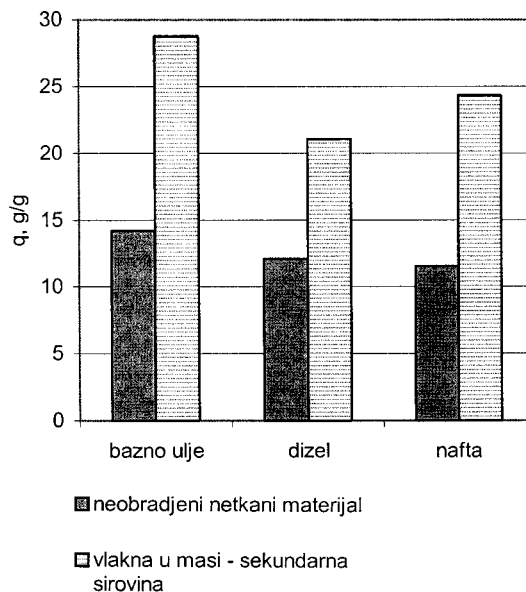
Poređenjem različitih polietilenskih vlakana, ustanovljeno je da Spectra (visoko orijentisana polietilenska

vlakna) ima najmanji sorpcioni kapacitet što se može delimično pripisati manjoj finoći ovih vlakana, a delimično većem stepenu kristalnosti. Stoga, kod nekih sintetskih vlakana sorpcija nafte može biti vođena mehanizmom apsorpcije koji zavisi od molekulske strukture vlakna.

Nedostatak sorpcionih materijala na bazi sintetskih vlakana se ogleda u lošoj biorazgradivosti, tako da se savremene tendencije u svetu kreću u pravcu postepene zamene ovih materijala sorbentima na bazi prirodnih vlakana. Dosadašnja istraživanja su uglavnom bila fokusirana na celulozna vlakna kao što su pamuk, kapok, kenaf i mlečika koja imaju izuzetno dobra sorpciona svojstva [14–16]. Međutim, veoma je malo literaturnih podataka kada je vuna u pitanju. Johnson i Manjrekar su ustanovili da vuna ima izuzetno dobra sorpciona svojstva što je pripisano prisustvu lanolina na površini vlakna koji vuni daje hidrofobni karakter [14].

Choi i Moreau su korišćenjem savremene ESEM tehnike (engl. environmental scanning electron microscopy) pokušali da ustanove mehanizme sorpcije nafte na različitim prirodnim i sintetskim vlaknima [17]. Oni su pretpostavili da kapilarna aktivnost kod vune nema značajnu ulogu u sorpciji zbog nedostatka lumena koji se javlja kod celuloznih vlakana. Veliki sorpcioni kapacitet vune za laku sirovu naftu (31,8 g/g) je ukazao da je u slučaju vune sorpcija vođena nekim drugim mehanizmima. Nafta se rasprostire po površini vlakna pokrivajući kriljušti i posebno se zadržava na mestima ukrštanja vlakana stvaranjem naftnih mostova između vlakana. Međutim, ova pojava nije strana ni drugim vlaknima. Stoga je zaključeno da na sorpciju nafte na vuni veliki uticaj mogu imati: hidrofobnost površine, nepravilna kriljušna struktura površine, kovrdžavost vlakna i medula. U tom smislu, pretpostavljeno je da je adsorpcija najverovatniji mehanizam kojim se odvija sorpcija nafte na vuni. Pri tome, veća adsorpcija se očekuje zbog hidrofobnosti površine vlakna, ali i kriljušne strukture vune sa velikim brojem pora koje povećavaju pristupačnost i zadržavanje tečnosti, uz mogućnost stvaranja kapilarnih mostova nafte između vlakana. Osim toga, velika kovrdžavost vlakna takođe povećava aktivnu površinu sorpcije. Ovi naučnici su takođe predvideli mogućnost delimične sorpcije apsorpcijom kojoj doprinosi postojanje medule u vunenom vlaknu u kojoj se mogu deponovati veće količine nafte. Međutim, ovo objašnjenje nije opšte prihvatljivo jer je postojanje medule karakteristično samo za gruba vuna vlakna.

Netkani materijal na bazi vune kao sekundarne sirovine takođe pokazuje odlična sorpciona svojstva prema nafti i njenim derivatima [38–40]. Iako je najveći sorpcioni kapacitet ostvaren u slučaju baznog ulja SN150, nisu primećene bitne razlike u trendu sorpcije jer svi ispitivani adsorbati imaju bliske vrednosti specifičnih težina. Utvrđeno je da su sorpcioni kapaciteti materijala posle sorpcije u nafti i naftnim derivatima bez prisustva vode neznatno veći od onih koji se ostvaruju nakon sorpcije u vodenoj sredini, kao i da se materijal može višestruko koristiti sa zadovoljavajućom efikasnošću.



Slika 5. Zavisnost sorpcionog kapaciteta od oblika materijala pri sorpciji u veštačkoj morskoj vodi koja sadrži 40 g baznog ulja SN150, dizel goriva i sirove nafte [40]

Figure 5. The influence of material form on the sorption capacity during sorption in artificial seawater containing 40 g of basic oil SN 150, diesel and crude oil, respectively [40]

Da oblik materijala ima veliki uticaj na sorpciju nafte i naftnih derivata upućuje dvostruko veći sorpcioni kapacitet vlakana u masi, izdvojenih posle razvlaknjivanja sekundarnih sirovina, od sorpcionog kapaciteta netkanog materijala, što je prikazano na slici 5. U skladu sa time, podešavanjem parametara netkanog materijala može se optimizovati sorpcija nafte i naftnih derivata.

Potvrda da je sorpcija prevashodno vođena mehanizmom adsorpcije dobijena je *in situ* praćenjem sorpcije baznog ulja SN150 na neobrađenom materijalu i materijalu obrađenom plazmom korišćenjem ESEM tehnike. Ustanovljeno je da dolazi do adhezije ulja na površini vlakna, kao i da se ulje u najvećoj količini zadržava na mestima ukrštanja dva ili više vlakana formiranjem uljnih mostova, što je u skladu sa literaturnim podacima [17].

## ZAKLJUČAK

Istraživanja su pokazala da prisustvo velikog broja odgovarajućih funkcionalnih grupa na površini vlakna doprinosi efikasnoj sorpciji jona teških metala na vuni. S druge strane, kovrdžavost vlakna, kriljušna struktura i hidrofobnost površine imaju veliki uticaj na sorpcioni kapacitet vune za naftu i naftne derivate. Sorpcioni kapacitet vune, kao prirodnog materijala prevazilazi sorpcioni kapacitet sintetskih vlakana čije je mesto na tržištu sorbenata još uvek dominantno. Dosadašnji rezultati ispitivanja ukazuju da vuna ima veliki potencijal kao sorbent, čak i kao reciklirani materijal, pa je u skladu sa narastajućim zahtevima za zamenom sintetskih sorbenata zbog loše biorazgradivosti sorbentima na bazi prirodnih vlakna, realno očekivati da bi vuna, pogotovu kao sekundarna sirovina, mogla imati značajno mesto na tržištu sorbenata.

## LITERATURA

- [1] <http://www.epa.gov/water/laws.html>
- [2] G.B. Guise, *DWI Reports*, **108** (1991) 627
- [3] R. Hönings, R. Peters, B.M. Müller, H.Thomas, H.Höcker, "Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf., 28th June–5th July 1995, Biella, Italy", Vol. I (1995) 300
- [4] <http://www.oilspill.state.ak.us/facts/qanda/html>
- [5] B. Hodgson, *National Geographic*, **177** (1990) 5
- [6] Lj. Kostić–Gvozdenović, R. Ninković, *Neorganska hemijska tehnologija*, TMF, Beograd, 1997
- [7] Lj. Rajaković, *Doktorska disertacija*, TMF, Beograd, 1986
- [8] Lj. Rajaković, M. Mitrović, *J. Serb. Chem. Soc.*, **60** (1995) 161
- [9] M.S. Masri, F.W. Reuter, M. Friedman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18** (1974) 1974
- [10] S. Izumi, Y. Shimizu, T. Higashimura, *Textile Res. J.*, **72** (2002) 515
- [11] I.G. Laing, *Rev. Prog. Coloration*, **21** (1991) 56
- [12] H. Yoshida, S. Fukuda, A. Okamoto, T. Kataoka, *Wat. Sci. Tech.*, **23** (1991) 1667
- [13] M. Weltrowski, J. Patry, M. Bourget, "Papers of the international Conference IMTEX '95, 22–23 May, 1995, Lodz, Poland" (1995) 1
- [14] R.F. Johnson, T.G. Manjrekar, J.E. Halligan, *Environ. Sci. Technol.*, **7** (1973) 439
- [15] H.M. Choi, H.J. Kwon, J.P. Moreau, *Textile Res. J.*, **63** (1993) 211
- [16] H. M. Choi, R.M. Cloud, *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 772
- [17] H.M. Choi, J.P. Moreau, *Microscopy Research and Technique*, **25** (1993) 447
- [18] [http://osradp.lsu.edu/1995\\_Deliverables/Ghalambor95/Ghalambor95.htm](http://osradp.lsu.edu/1995_Deliverables/Ghalambor95/Ghalambor95.htm)
- [19] M.S. Masri, E.W. Reuter, M.Friedman, *Textile Res. J.*, **44** (1974) 298
- [20] M.S. Masri, M. Friedman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18** (1974) 2367
- [21] J.A. Maclaren, B. Milligan, *Wool Science – The Chemical Reactivity of the Wool Fibre*, Science Press, Australia, 1981
- [22] M. Friedman, M.S. Masri, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17** (1973) 2183
- [23] M. Weltrowski, J. Patry, B. Beaudoin, "Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf., 28th June – 5th July 1995, Biella – Italy", Vol. IV (1995) 343
- [24] W.S. Simpson, P.C.R. Mason, *Textile Res. J.*, **39** (1969) 434
- [25] F.R. Hartley, *Aust. J. Chem.*, **21** (1968) 1013
- [26] R.E. Guthrie, S.H. Laurie, *Aust. J. Chem.*, **21** (1968) 2437
- [27] S. Kokot, M. Feughelman, *Textile Res. J.*, **42** (1972) 704
- [28] S.N. Hemrajani, C.S. Narwani, *J. Indian. Chem. Soc.*, **44** (1967) 704
- [29] *The Chrome Mordant Process for Dyeing Wool*, *Wool Sci. Rev.*, **37** (1969) 56
- [30] F.R. Hartley, *Aust. J. Chem.*, **21** (1968) 2277
- [31] F.R. Hartley, *Aust. J. Chem.*, **23** (1970) 275
- [32] J.W. Bell, C.S. Whewell, *J. Soc. Dyers Colour.*, **68** (1952) 299
- [33] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Lj. Rajaković, B. Potkonjak, Z.Lj. Petrović, "40. Savetovanje Srpskog Hemijskog Društva, Beograd, 18–19. januar 2001", (2001) 158
- [34] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Lj. Rajaković, B. Potkonjak, Z.Lj. Petrović, "Proc. 1st Autex Conference– Technical Textiles: Designing Textiles for Technical Applications, 26–29 June 2001, Povo de Varzim, Portugal", Vol. I (2001) 414
- [35] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Lj. Rajaković, Z.Lj. Petrović, H. Thomas, K.H. Phan, *DWI Reports*, **126** (2003) 274
- [36] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Lj. Rajaković, H. Thomas, Z.Lj. Petrović, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90** (2003) 379
- [37] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Lj. Rajaković, H. Thomas, Z.Lj. Petrović, "21st Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, August 26–30, 2002, Soko Banja, Yugoslavia", (2002) 486
- [38] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Lj. Rajaković, Z.Lj. Petrović, H. Thomas, *DWI–Reports*, **125** (2002) 463
- [39] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, "41. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 23–24. januar 2003", (2003) 238
- [40] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Z.Lj. Petrović, H. Thomas, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003) 1008

## ZAHVALNICA

Ovaj rad je raden u okviru projekta EMCO (INCO CT 2004–509188) – "Reduction of environmental risks, posed by Emerging Contaminants, through advanced treatment of municipal and industrial wastes", finansiranog od strane Evropske Unije.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by: EU project EMCO (INCO CT 2004–509188) – Reduction of environmental risks, posed by Emerging Contaminants, through advanced treatment of municipal and industrial wastes.

## SUMMARY

## SORPTION PROPERTIES OF WOOL

(Review paper)

Maja Radetić<sup>1</sup>, Dragan Jocić<sup>1</sup>, Petar Jovančić<sup>1</sup> i Ljubinka Rajaković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Textile Engineering Department, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

<sup>2</sup>Department of Analytical Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Strict ecological legislation, especially in highly developed countries, imposed requirements for the purification of industrial effluents and the need for efficient oil clean up after sea and inland water spills. Although numerous processes have been developed, the application of sorbents is still one of the most efficient methods to remove heavy metal ions, dyes and crude oil from water. Recently, special attention was paid to sorbents based on natural fibres. A review of studies concerning the sorption properties of wool is presented in this paper.

The presence of various functional groups on the wool fibre surface contributes to the efficient sorption of heavy metal ions and dyes. A hydrophobic, scaly surface and fibre crimp strongly influence the high sorption capacity of wool for oil. Wool has great sorption potential even as a recycled material. Accordingly, it can be used as a viable substitute to commercially available synthetic sorbents that show poor biodegradability.

Key words: Wool • Sorbent • Metal ion • Oil •

Ključne reči: Vuna • Sorbent • Joni metala • Ulje •