

# Valorizacija otpadne biomase drvene industrije kao biosorbensa za uklanjanje sintetskog bojila Congo crvenog

---

Galić, Antonela

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:525913>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Antonela Galić**

**VALORIZACIJA OTPADNE BIOMASE DRVNE INDUSTRIJE KAO  
BIOSORBENSA ZA UKLANJANJE SINTETSKOG BOJILA CONGO  
CRVENOG**

**DIPLOMSKI RAD**

**Osijek, srpanj 2018.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju

Katedra za kemiju i ekologiju

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Nastavni predmet:** Tehnologija vode i obrada otpadnih voda

**Tema rada** je prihvaćena na VIII redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017./2018. održanoj 28. svibnja 2018.

**Mentor:** dr. sc. *Marija Nujić, znan. sur.*

**Komentor:** izv. prof. dr. sc. *Mirna Habuda-Stanić*

### **Valorizacija otpadne biomase drvene industrije kao biosorbensa za uklanjanje sintetskog bojila Congo crvenog**

*Antonela Galić, 417-DI*

#### **Sažetak:**

Obojene otpadne vode koje sadrže sintetska bojila predstavljaju veliki ekološki problem, zbog kemijske stabilnosti bojila i otpornosti na biorazgradnju. Adsorpcija je jedna od najčešće korištenih i najučinkovitijih metoda za uklanjanje bojila iz otpadnih voda. Cilj ovoga rada bio je ispitati šest biosorbensa za uklanjanje kongo crvenila (CR) iz vodenih otopina adsorpcijom. Kao biosorbensi korišteni su lignocelulozni otpadni materijali drvene industrije (piljevine jele, ariša, smreke, euroameričke topole, bukve, hrasta lužnjaka, graba i duglazije). Pri tome se koristila nepromjenjiva koncentracija biosorbensa od 10 g/L, koncentracija adsorbata bila je 50 mg/L bez podešavanja pH, temperatura 25 °C i vrijeme adsorpcije od 3 do 360 minuta. Najveći postotak uklanjanja bojila nakon 360 minuta postignut je upotrebom jele i euroameričke topole koje su se pokazale najpogodnije za daljnja istraživanja. Serije šaržnih adsorpcijskih eksperimenata su provedene s ciljem ispitivanja utjecaja početne koncentracije bojila (10, 30, 50 i 100 mg/L), pH vrijednosti (4-9) te koncentracije biosorbensa (1-10 g/L) na uklanjanje bojila pri 25 °C. Najveći postotak uklanjanja od 74% i 42% postignute su za piljevine euroameričke topole i jele, pri čemu su adsorpcijski kapaciteti iznosili 8,48 i 5,04 mg/g. Rezultati pokazuju kako se piljevine jele i euroameričke topole mogu koristiti kao potencijalni biosorbensi za uklanjanje kongo crvenila iz vodenih otopina.

**Ključne riječi:** adsorpcija, kongo crvenilo, biosorbensi, piljevine

**Rad sadrži:** 42 stranice  
11 slika  
3 tablica  
0 priloga  
44 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

#### **Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

- |                                                    |               |
|----------------------------------------------------|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. <i>Natalija Velić</i>        | predsjednik   |
| 2. dr. sc. <i>Marija Nujić, znan. sur.</i>         | član-mentor   |
| 3. izv. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i>   | član-komentor |
| 4. izv. prof. dr. sc. <i>Lidija Jakobek Barron</i> | zamjena člana |

**Datum obrane:** 12. srpnja 2018.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek  
Faculty of Food Technology Osijek  
Department of Applied Chemistry and Ecology  
Subdepartment of Chemistry and Ecology  
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

### Graduate program Food engineering

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

**Course title:** Technology of water and wastewater treatment

**Thesis subject** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VIII. held on May 28, 2018.

**Mentor:** *Marija Nujić*, PhD

**Co-mentor:** *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, associate professor

### Valorisation of Waste Wood Biomass as Biosorbent for Congo red Removal

*Antonela Galić*, 417-DI

### Summary:

Coloured wastewater that contain synthetic dyes present a huge ecological problem, because of the chemical stability of a dye and their resistance to biodegradation. Adsorption is one of the most frequently used and most effective method for dye removal from wastewater. The main goal of this work was evaluate six bioadsorbents for the removal of Congo red (CR) from aqueous solutions by adsorption. As bioadsorbents lignocellulose waste materials from the wood industry were used (sawdust of fir, larch, spruce, poplar, beech, lucerne oak, hornbeam and douglas fir). In batch experiments 10 g/L of adsorbent was used, while the concentration of CR was 50 mg/L without pH adjustment at temperature 25 °C and contact time from 30 to 360 minutes. The highest dye removal percentage was achieved after 360 minutes by using fir and poplar sawdusts, which proved to be the most suitable adsorbents for further research. Batch adsorption experiments were conducted to investigate the effect of initial CR concentration (10, 30, 50, and 100 mg/L), pH (4-9) and bioadsorbent concentration (1-10 g/L) on dye removal at 25 °C. Maximum removal efficiencies of 74% and 42% and experimentally obtained adsorption capacities of 8.48 and 5.04 mg/g were achieved for poplar fir, respectively. The results show that sawdust of fir and poplar can be used as potential bioadsorbents for Congo red removal from aqueous solutions.

**Key words:** adsorption, Congo red, bioadsorbents, sawdust

**Thesis contains:** 42 pages  
11 figures  
3 tables  
0 supplements  
44 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

- |                                                        |                            |
|--------------------------------------------------------|----------------------------|
| 1. <i>Natalija Velić</i> , PhD, associate prof.        | chair person               |
| 2. <i>Marija Nujić</i> , PhD                           | supervisor                 |
| 3. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD, associate prof.   | 2 <sup>nd</sup> supervisor |
| 4. <i>Lidija Jakobek Barron</i> , PhD, associate prof. | stand-in                   |

**Defense date:** July 12, 2018

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

*Od srca zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Mariji Nujić na bezuvjetnoj podršci i pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Velika zahvala kolegici Tei Lipovac na pozitivnom stavu i ugodnim satima provedenim u laboratoriju.*

*Veliko hvala mojoj prijateljici Mihaeli koja je bila stabilan oslonac od samih početaka studiranja.*

*Hvala mom Filipu što je uvijek bio uz mene i bodrio me kad je bilo najteže.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima što su mi omogućili studiranje i bezgranično me podržavali u svakoj mojoj odluci. Posebna zahvala mom bratu na konstantnoj potpori bez koje bi ovaj put bio puno teži. Zahvaljujem im se za svu ljubav i žrtvu!  
Bez vas ovo bi bilo neostvarivo! Ovaj rad je posvećen vama!*

## Sadržaj

|                                                                                                                                                      |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. UVOD .....</b>                                                                                                                                 | <b>1</b>  |
| <b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>                                                                                                                         | <b>3</b>  |
| 2.1. Sintetska bojila .....                                                                                                                          | 4         |
| 2.1.1. Općenito o bojilima .....                                                                                                                     | 4         |
| 2.1.2. Podjela bojila .....                                                                                                                          | 4         |
| 2.1.3. Kongo crvenilo.....                                                                                                                           | 5         |
| 2.1.4. Utjecaj sintetskih bojila na ekosustav i zdravlje ljudi .....                                                                                 | 6         |
| 2.2. Postupci uklanjanja sintetskih bojila iz otpadnih voda .....                                                                                    | 6         |
| 2.2.1. Adsorpcija.....                                                                                                                               | 7         |
| 2.2.2. Čimbenici koji utječu na adsorpciju bojila.....                                                                                               | 7         |
| 2.2.3. Adsorpcijska ravnoteža .....                                                                                                                  | 7         |
| 2.2.3.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma .....                                                                                                     | 8         |
| 2.2.3.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma .....                                                                                                   | 9         |
| 2.2.4. Adsorpcijska kinetika.....                                                                                                                    | 10        |
| 2.2.4.1. Model pseudo-prvog reda .....                                                                                                               | 10        |
| 2.2.4.2. Model pseudo-drugog reda.....                                                                                                               | 10        |
| 2.2.4.3. Model međučestične difuzije.....                                                                                                            | 11        |
| 2.3. Lignocelulozni otpadni materijali kao jeftini biosorbensi .....                                                                                 | 12        |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>                                                                                                                   | <b>4</b>  |
| 3.1. Zadatak.....                                                                                                                                    | 14        |
| 3.2. Materijali i metode.....                                                                                                                        | 14        |
| 3.2.1. Adsorbat i adsorbensi.....                                                                                                                    | 14        |
| 3.2.2. Instrumenti.....                                                                                                                              | 15        |
| 3.2.3. Priprava modelnih otopina kongo crvenila .....                                                                                                | 16        |
| 3.2.4. Šaržni adsorpcijski eksperimenti .....                                                                                                        | 16        |
| <b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>                                                                                                                 | <b>18</b> |
| 4.1. Uklanjanje kongo crvenila iz modelnih otopina adsorpcijom na različite biosorbense.....                                                         | 19        |
| 4.2. Utjecaj koncentracije bojila na postotak uklanjanja kongo crvenila iz modelnih otopina adsorpcijom na piljevinu euroameričke topole i jele..... | 21        |

|                                                                                                                                                    |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3. Utjecaj mase biosorbensa na postotak uklanjanja kongo crvenila iz modelnih otopina adsorpcijom na piljevinu euroameričke topole i jele.....   | 23        |
| 4.4. Utjecaj pH otopine bojila na postotak uklanjanja kongo crvenila iz modelnih otopina adsorpcijom na piljevinu euroameričke topole i jele.....  | 25        |
| 4.5. Utjecaj vremena adsorpcije na postotak uklanjanja kongo crvenilo iz modelnih otopina adsorpcijom na piljevinu euroameričke topole i jele..... | 27        |
| 4.6. Određivanje mehanizama adsorpcije kongo crvenila na piljevine euroameričke topole i jele adsorpcijskim izotermama .....                       | 29        |
| 4.7. Određivanje mehanizama adsorpcije kongo crvenila na piljevine euroameričke topole i jele kinetičkim modelima .....                            | 32        |
| 4.7.1. Model međučestične difuzije adsorpcije kongo crvenila na piljevine euroameričke topole i jele kao biosorbensa .....                         | 34        |
| <b>5. ZAKLJUČCI .....</b>                                                                                                                          | <b>36</b> |
| <b>6. LITERATURA .....</b>                                                                                                                         | <b>38</b> |

## **Popis oznaka, kratica i simbola**

|    |                |
|----|----------------|
| CR | Kongo crvenilo |
|----|----------------|

## **1. UVOD**

Zaštita vodenih sustava od onečišćenja u današnje vrijeme predstavlja veliki izazov koji karakterizira brzi razvoj tehnologije uz intenzivan industrijski razvoj. Intenzivan industrijski razvoj popraćen je sve složenijim sastavom industrijskih otpadnih voda, koje nastaju tijekom različitih proizvodnih procesa. Otpadne vode, ovisno o svom podrijetlu, sadrže različite onečišćujuće tvari koje utječu na kakvoću vodenih ekosustava (HS, 2013.).

Sintetska bojila se upotrebljavaju u različitim granama industrije poput tekstilne, prehrambene, kozmetičke ili industriji papira te predstavljaju veliku skupinu onečišćujućih tvari u površinskim vodama koje dopijevaju putem otpadnih voda iz navedenih industrija (Singh i sur., 2011.). Ukoliko bojila dopiju u vodu, prodor sunčeve svjetlosti u vodu je smanjen, čime se direktno utječe na proces fotosinteze te se smanjuje koncentracija kisika (Malik i Grohmann, 2011.). Mnoge komponente bojila mogu biti toksične, mutagene ili kancerogen (Eichlerová, 2005.).

Postoji nekoliko metoda za uklanjanje bojila iz otpadnih voda kako bi se spriječilo daljnje onečišćenje okoliša. Neke od metoda su koagulacija s flokulacijom, oksidacija ili ozonizacija, membranska separacija i adsorpcija. Osnovni nedostaci ovih metoda su visoka cijena, nastajanje različitih muljeva ili toksičnih razgradnih produkata, a u nekim slučajevima nedovoljna učinkovitost uklanjanja bojila i drugo (Sandhya i sur., 2005.).

Adsorpcija je česta metoda za obradu otpadnih voda zbog visoke učinkovitosti, jednostavnosti provođenja i sposobnosti uklanjanja velikog broja različitih onečišćujućih tvari (Gupta i sur., 2009.). Kao adsorbens najčešće se koristi aktivni ugljen, čija upotreba uključuje visoku cijenu. Umjesto skupih konvencionalnih adsorbensa, u novije se vrijeme istražuje mogućnost upotrebe lignoceluloznih otpadnih materijala kao jeftinih biosorbensa.

Lignocelulozni otpad iz prehrambene, drvne i drugih industrija može se smatrati jeftinim biosorbensom ako zahtijeva malu ili neznatnu obradu, ukoliko ga je moguće pronaći u prirodi u velikim količinama ili je kao nusproizvod ili otpad iz industrije dostupan tijekom cijele godine (Bailey i sur., 1999., Rafatullah i sur., 2010.).

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. Sintetska bojila

Sintetska bojila se dobivaju kemijskom sintezom i odlikuje ih veća postojanost, efikasnost bojanja te niža cijena proizvodnje u odnosu na prirodna bojila. Promatrajući kemijsku strukturu, sintetska bojila su vrlo raznolika i postoji više različitih podjela unutar ove velike heterogene skupine. Sintetska bojila mogu se podijeliti na anionska, kationska i ne-ionska. Većinu komercijalnih sintetskih bojila čine organska bojila. Azo bojila su jedna od najčešće korištenih sintetskih bojila (Allen, 1971.).

### 2.1.1. Općenito o bojilima

Proizvodnja gotovo svih komercijalnih proizvoda u nekoj fazi uključuje bojenje, zbog čega bi se moglo reći da su bojila prisutna u svim sferama života. Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra i imaju sposobnost vezanja s drugim materijalima (kemijskim vezama ili fizikalnim silama), a rezultat tog vezanja je obojenje materijala. Njihova boja posljedica je apsorpcije svjetlosti iz vidljivog dijela spektra, odnosno svjetlosnih valova valnih duljina od 400 do 700 nm (Gudelj, 2011.).

Svako bojilo se sastoji od tri funkcionalne grupe: kromofora koji je nositelj boje, aoksokroma koji je odgovoran za intenzitet boje te doprinosi većoj topljivosti u vodi i kromogena (Christie, 2001.). Spoj kromofora i aoksokroma naziva se kromogen.

Najvažniji aoksokromi su hidroksilna skupina (-OH), sulfonatna (-SO<sub>3</sub>H), karboksilna (-COOH) i amino (-NH<sub>2</sub>) (Lončar, 2012.).

### 2.1.2. Podjela bojila

Sva bojila mogu se prema podrijetlu podijeliti na prirodna i sintetska (Gudelj i sur., 2011.).

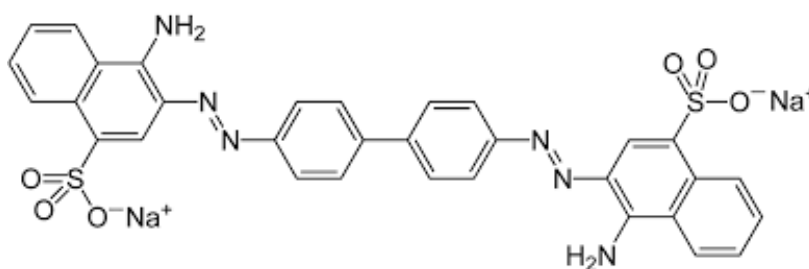
Prirodna bojila dobivaju se uglavnom iz korijena, kore ili lišća biljaka te iz različitih insekata. Vrlo malo se koriste danas zbog visoke cijene i manje učinkovitosti u odnosu na sintetska.

Također, sintetska bojila možemo još podijeliti prema materijalu koji se njima boja, primjenskim svojstvima i kemijskoj strukturi.

### 2.1.3. Kongo crvenilo

Bojilo kongo crvenilo je natrijeva sol benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sulfonske kiseline. Kemijska formula ovog bojila je  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$  (**Slika 1**). S obzirom da kongo crvenilo sadrži dvije kromoforne azo skupine ( $-N=N-$ ) te kiselu aoksokromnu sulfonsku skupinu ( $-SO_3H$ ) povezanu s benzenskim prstenom, ovo bojilo pripada grupi kiselih diazo bojila. Kongo crvenilo je prah crveno-smeđe boje koji je dobro topljiv u vodi i teško razgradiv zbog svoje složene kemijske strukture. Otpadne vode zagađene ovim bojilom potječu od brojnih industrija: tekstilne, tiskarske, papirne te industrije gume i plastike (Yaneva i sur., 2012.).

Osim navedenih industrija, upotrebljava se u histologiji za mikroskopska ispitivanja i u mikrobiologiji kao indikator jer pri kiselim pH uvjetima prelazi u plavu, dok je pri lužnatim uvjetima crvene boje (Encyclopædia Britannica, 2015.).



**Slika 1** Strukturna formula sintetskog bojila kongo crvenila (Paška i sur., 2014.)

#### **2.1.4. Utjecaj sintetskih bojila na ekosustav i zdravlje ljudi**

Sintetska bojila su postojani i teško razgradivi organski spojevi koji narušavaju estetiku okoliša te štete flori i fauni. Osim narušene estetike ekosustava, smanjuje se i prodiranje svjetlosti u vodu što sprječava fotosintezu i rezultira smanjenom koncentracijom kisika u vodotocima. Bojila uzrokuju pojavu vidljive obojenosti i smanjuju bistrinu vode. Nije poznato koliko se točno sintetskih bojila proizvodi u svijetu, međutim s porastom njihove proizvodnje raste i ugroženost ljudi te okoliša. Za nova proizvedena bojila teško je procijeniti kakav će utjecaj imati na okoliš i ljudsko zdravlje. Kod ljudi bojila mogu uzrokovati alergijski dermatitis, iritaciju kože, disfunkciju bubrega, jetre, mozga, reproduktivnih organa i centralnog živčanog sustava (Mohammed, 2014.). Stoga se sintetska bojila moraju ukloniti iz vodenih otopina prije ispuštanja u prirodu.

#### **2.2. Postupci uklanjanja sintetskih bojila iz otpadnih voda**

Industrije koje koriste sintetska bojila su važni onečišćivači vodenih ekosustava. Nepotpuna razgradnja pojedinih bojila može dovesti do nastanka još toksičnijih razgradnih produkata (Eichlerová i sur., 2007.). Sintetska bojila iz industrijskih otpadnih voda najčešće se uklanjaju fizikalno-kemijskim metodama poput koagulacije s flokulacijom, oksidacije ili ozonizacije, membranske separacije i adsorpcije. Osnovni nedostaci navedenih metoda uključuju visoku cijenu, nedovoljnu učinkovitost i često nastajanje toksičnih razgradnih produkata ili različitih muljeva (Sandhya i sur., 2005.). Zbog toga se sve više koriste biotehnološki postupci uklanjanja bojila iz otpadnih voda, za koje se često ističe kako su ekonomski povoljniji u odnosu na fizikalno-kemijske postupke te ne proizvode velike količine mulja poput njih.

### **2.2.1. Adsorpcija**

Adsorpcija podrazumijeva sposobnost neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže (adsorbira) molekule plina ili otopljene tvari iz otopina - adsorbante. Uspješnost adsorpcijskog procesa ovisi o aktivnoj površini adsorbensa. Najčešće primjenjivani adsorbensi u obradi vode su aktivni ugljen, hidroksidi, gline, metalni oksidi i drugi. Jakost adsorpcije neke tvari ovisi o vrsti veze kojom se veže na površinu adsorbensa. Adsorpcijski procesi mogu se opisati kao fizikalni i kemijski. Ako su čestice vezane Van der Waalsovima silama, adsorpcijska veza će biti slaba i podrazumijeva fizikalnu adsorpciju. Dok kemijska adsorpcija (kemisorpcija) uključuje povezivanje tvari i adsorbensa kemijskim vezama. Ovakvo vezivanje je puno jače nego kod fizikalne adsorpcije jer su molekule adsorbata vezane na točno određenim mjestima na adsorbensu (Gupta i Suhas, 2009.).

### **2.2.2. Čimbenici koji utječu na adsorpciju bojila**

Uklanjanje bojila iz otpadnih voda posljedica je djelovanja dva mehanizma: adsorpcije i ionske izmjene (Slokar i Le Marechal, 1998.), a njihova učinkovitost ovisi o nizu čimbenika, od kojih su najvažniji: kakvoća i granulacija adsorbensa, kakvoća i količina početnog uzorka, predtretman uzorka, pH vrijednost uzorka, temperatura, vrijeme adsorpcije te karakteristike supstance koja se adsorbira.

### **2.2.3. Adsorpcijska ravnoteža**

Nakon nekog vremena i pod određenim uvjetima, pri fizikalnoj i kemijskoj adsorpciji uspostavlja se ravnotežno stanje između adsorbiranih molekula i molekula koje se nalaze u otopini. Adsorpcijske izoterme opisuju ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o koncentraciji otopljene tvari pri konstantnoj temperaturi

(Rangabhashiyam i sur., 2014.). Adsorpcijski podaci opisani su Langmuirovom i Freundlichovom adsorpcijskom izotermom.

### 2.2.3.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuirova adsorpcijska izoterma je teorijski izvedena i temelji se na nekoliko sljedećih pretpostavki: adsorpcija je reverzibilna, ujednačena adsorpcijska energija po čitavoj površini adsorbensa, jednak afinitet otopljene tvari na svim stranama adsorpcije, nema interakcije između adsorbiranih molekula, na slobodnoj površini se formira monomolekularni sloj (Hall i sur., 1966., Soto i sur., 2011.). Adsorpcija završava postizanjem ravnoteže, kada se postigne konačan kapacitet za određeni adsorbens koji odgovara monomolekularnom sloju adsorbirane tvari na površini adsorbensa, a koje ne ostvaruju međusobno interakciju (Ayoob i Gupta, 2008.; Babaeivelni i Khodadoust, 2013.).

Linearni oblik Langmuirove adsorpcijske izoterme:

$$\frac{\gamma_e}{q_e} = \frac{q_m K_L \gamma_e}{1 + K_L \gamma_e}$$

gdje je:

$q_e$ - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$q_m$ - maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$\gamma_e$ - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

$K_L$ - Langmuirova konstanta (L/mg)

### 2.2.3.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova adsorpcijska izoterma dobivena je empirijski te se koristi za opisivanje adsorpcije u višemolekularnom sloju gdje je prisutna interakcija među adsorbiranim molekulama.

Linearni oblik Freundlichove adsorpcijske izoterme:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \gamma_e$$

gdje je:

$q_e$ - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$\gamma_e$ - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

$n$ - parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije

$K_F$ - Freundlichova konstanta (mg/g)(mg/L)<sup>-1/n</sup>

#### 2.2.4. Adsorpcijska kinetika

Adsorpcijska kinetika opisuje vremenski ovisan razvoj adsorpcije dok se ne postigne ravnoteža. Nadalje, može se opisati pomoću različitih linearnih i nelinearnih oblika modela (Kammerer i sur., 2011.), a najčešći su: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i model međučestične difuzije.

##### 2.2.4.1. Model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda primjenjuje se s ciljem opisivanja mehanizma adsorpcije, opisujući brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mjesta za vezanje adsorbanta na površini adsorbensa (Ho i McKay, 1999.).

Linearni oblik jednadžbe kinetike modela pseudo-prvog reda:

$$\ln(q_{m1} - q_t) = \ln q_{m1} - k_1 t$$

gdje je:

$q_{m1}$  - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$q_t$  - adsorpcijski kapacitet u vremenu  $t$  (mg/g)

$t$  - vrijeme (min)

$k_1$  - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda ( $\text{min}^{-1}$ )

##### 2.2.4.2. Model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda bazira se na ravnotežnom adsorpcijskom kapacitetu, a zasnovan je na pretpostavci da se adsorpcija temelji na kemisorpciji drugog reda (Fan i sur., 2003.; Hu i sur., 2012.).

Linearni oblik jednadžbe kinetike modela pseudo-drugog reda:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{m2}^2} + \frac{t}{q_{m2}}$$

gdje je:

$q_{m2}$  - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$q_t$  - adsorpcijski kapacitet u vremenu  $t$  (mg/g)

$t$  - vrijeme (min)

$k_2$  - konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (g/mg min)

#### 2.2.4.3. Model međučestične difuzije

Budući da se modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda ne mogu koristiti za opisivanje mehanizma difuzije (Weber i sur., 1962.), koristi se model međučestične difuzije. Model međučestične difuzije opisuje se sljedećom jednadžbom (Guler i Sarioglu, 2014.):

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

gdje je:

$q_t$  - adsorpcijski kapacitet u vremenu  $t$  (mg/g)

$k_{id}$  - konstanta brzine međučestične difuzije (mg/g min<sup>1/2</sup>)

$C$  – debljina graničnog sloja

Prema ovoj jednadžbi, ovisnost  $q_t$  i  $t^{1/2}$  trebala bi biti linearna ( $C=0$ ), ako je međučestična difuzija jedini proces koji utječe na brzinu adsorpcije. Ukoliko pravac ne prolazi kroz ishodište ( $C \neq 0$ ), adsorpcija se odvija u više koraka različitom brzinom. Što je veći  $C$ , veći je utjecaj graničnog sloja (Guler i Sarioglu, 2014.).

### 2.3. Lignocelulozni otpadni materijali kao jeftini biosorbensi

S obzirom na kakvoću vode i okoliša, javila se potreba za pronalaskom dostupnijih i jeftinijih biosorbensa prilikom uklanjanja bojila iz otpadnih voda. Primarni izvor obnovljive organske tvari na Zemlji predstavljaju lignocelulozni materijali (Alonso i sur., 2005.) koji nastaju u velikim količinama tijekom cijele godine. Otpadni materijali iz različitih industrija i poljoprivrednih operacija mogu se upotrebljavati kao biosorbensi jer predstavljaju potencijalnu ekonomsku alternativu korištenju konvencionalnih adsorbenasa (Rafatullah i sur., 2010.). U ovome radu kao biosorbensi korišteni su otpadni lignocelulozni materijali iz drvne industrije (piljevine jele, ariša, smreke, euroameričke topole, bukve, hrasta lužnjaka, graba i duglazije). Osim toga, još se mogu koristiti otpadni lignocelulozni materijali iz prehrambene industrije poput repinih rezanaca, pivskog tropa, kore naranče, kore banane i drugih. Lignocelulozni materijali se sastoje od tri vrste polimera, a to su: celuloza, hemiceluloza i lignin koji formiraju složenu strukturu štiteći tako biljku od mikrobiološke razgradnje. Celuloza je najrasprostranjenija organska tvar u prirodi koja se sintetizira u biljkama kao gradivni element koji nosi njihovu težinu. Po kemijskoj strukturi je polisaharid sastavljen od linearno povezanih molekula D-glukoze međusobno povezanih  $\beta$ -(1,4)-glikozidnom vezom (Iqbal i sur., 2013.). Hemiceluloza je heterogeni polisaharid, različite strukture i sastava ovisno o izvoru (Abdolali i sur., 2014.) kojeg izgrađuju pentoze i heksoze. Lignin je kompleksni heteropolimer koji okružuje celulozu i hemicelulozu te nastaje nasumičnom sintezom iz prekursora koniferilnog, *p*-kumarilnog i sinapilnog alkohola. Glavno obilježje svih otpadnih materijala poljoprivredno/prehrambene industrije je veliki broj funkcionalnih skupina (npr. -OH, -COOH) dostupnih za vezanje adsorbata (Bhatnagar i Sillanpää, 2010.).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. Zadatak

Zadatak ovog rada bio je ispitati mogućnost i učinkovitost uklanjanja sintetskog bojila kongo crvenila s, do sada neistraživanim, piljevinama bjelogorične i crnogorične šume iz modelnih otopina kongo crvenila. Uklanjanje bojila iz modelnih otopina provedeno je s četiri piljevine bjelogorične šume (bukva, hrast lužnjak, grab i euroamerička topola) i četiri piljevine crnogorične šume (jela, smreka, ariš i duglazija). Biosorbensi koji su pokazali najveći postotak uklanjanja bojila, korišteni su u daljnjem ispitivanju.

Postotak uklanjanja bojila kongo crvenila ispitan je u ovisnosti o sljedećim čimbenicima:

- vremenu adsorpcije
- početnoj masenoj koncentraciji kongo crvenila
- masenoj koncentraciji biosorbensa
- pH vrijednosti modelnih otopina kongo crvenila.

Ispitivanje odabranih adsorpcijskih materijala podrazumijevao je:

- određivanje parametara adsorpcijske ravnoteže pomoću dva različita modela adsorpcijske izoterme
- određivanje parametara kinetike adsorpcije pomoću tri kinetička modela.

### 3.2. Materijali i metode

#### 3.2.1. Adsorbat i adsorbensi

Za ovaj rad korišteno je bojilo kongo crvenilo (Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska).

Biosorbensi korišteni u ovom istraživanju prikazani su na **Slici 2**. Piljevine bukve (*Fagus sylvatica*), hrasta lužnjaka (*Quercus robur*), graba (*Carpinus betulus*), euroameričke topole (*Populus euroamericana*), jele (*Abies*), smreke (*Picea*), ariša (*Larix*) i duglazije (*Pseudotsuga*) donirale su „Hrvatske šume d.o.o.“. Svi biosorbensi su osušeni u sušioniku tijekom 48 sati pri 60 °C, a zatim samljeveni na laboratorijskom mlinu (MF 10 basic, IKA Labortechnik, Njemačka)

s otvorom očica 2 mm, a potom s otvorom očica 1 mm. Navedeni biosorbensi nisu obrađeni nikakvim fizikalnim ili kemijskim modifikacijama.



**Slika 2** Fotografija ispitanih biosorbensa a) bukva, b) hrast lužnjak, c) grab, d) euroamerička topola, e) jela, f) smreka, g) ariš, h) duglazija

### 3.2.2. Instrumenti

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišteni su sljedeći uređaji:

- Analitička vaga, AW 220 M, Shimadzu
- Laboratorijski pH metar Seven Easy, Mettler Toledo, Švicarska
- Magnetska termostatska miješalica SLR, Schott
- Laboratorijski mlin IKA Labortechnik, Njemačka, pri čemu je korišteno sito otvora čestica 2 mm i 1 mm
- Termostatska tresilica SW22, Julabo
- Centrifuga IKA mini G, Staufen, Njemačka
- Spektrofotometar Specor 200, Analytic Jena, Njemačka

### 3.2.3. Priprava modelnih otopina kongo crvenila

Modelne otopine kongo crvenila pripremljene su u koncentracijama od 10, 30, 50 i 100 mg/L s ciljem ispitivanja adsorpcijskih svojstava biosorbensa pri različitim masenim koncentracijama bojila. Za sve ostale eksperimente korištena je masena koncentracija bojila od 50 mg/L.

Podešavanje pH vrijednosti praćeno je pomoću pH-metra Seven Easy (Mettler Toled, Švicarska). pH metar je prije eksperimenata kalibriran s puferima 4,01 i 7,00 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska).

### 3.2.4. Šaržni adsorpcijski eksperimenti

Za ispitivanje adsorpcije kongo crvenila iz modelnih otopina s ciljem ispitivanja različitih piljevina bjelogorične i crnogorične šume, u Erlenmeyerovu tikvicu od 100 mL dodano je 0,25 g biosorbensa i 25 mL otopine bojila. Vrijeme trajanje adsorpcije iznosilo je od 5 do 360 minuta, nakon čega su uzorci centrifugirani, a iz supernatanta je određena koncentracija bojila. Biosorbensi s najvećom učinkovitosti pri zadanim uvjetima, korišteni su u daljnjim eksperimentima.

Šaržni adsorpcijski eksperimenti provedeni su na način da se u Erlenmeyerove tikvice od 100 mL dodalo 50 mL modelne otopine kongo crvenila (50 mg/L) te 0,2 g biosorbensa. Postupak je proveden u termostatskoj tresilici (**Slika 3**) s 150 protresanja u minuti kroz određeno vrijeme pri 25 °C. Vrijeme kontakta između biosorbensa i adsorbata iznosilo je 360 min. Nakon provedene adsorpcije, otpipetirano je 1,5 mL uzorka u Eppendorf mikrotube te su uzorci centrifugirani na 6000 okr/min u trajanju od 5 minuta. Supernatant je korišten za određivanje koncentracije bojila spektrofotometrijski pri valnoj duljini od 498 nm. Pokusi su odrađeni u dvije paralele.



**Slika 3** Termostatska tresilica Julabo SW22

Postotak uklanjanja bojila izračunava se preko sljedeće jednadžbe:

$$\% \text{ uklanjanja kongo crvenila} = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)}{\gamma_0} \cdot 100$$

gdje je:

$\gamma_0$  – početna masena koncentracija otopine bojila (mg/L)

$\gamma_t$  – koncentracija otopine bojila nakon određenog vremena (mg/L)

Za ispitivanje utjecaja početne masene koncentracije bojila, masene koncentracije biosorbensa, promjene pH i vremena adsorpcije provedeni su eksperimenti kao što je gore opisano, pri čemu su koncentracije bojila iznosile 10, 30, 50 i 100 mg/L, masene koncentracije biosorbensa 1, 2, 4, 6, 8 i 10 mg/L, pH otopine bojila 4, 5, 6, 7, 8 i 9 te vrijeme adsorpcije 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 i 360 minuta.

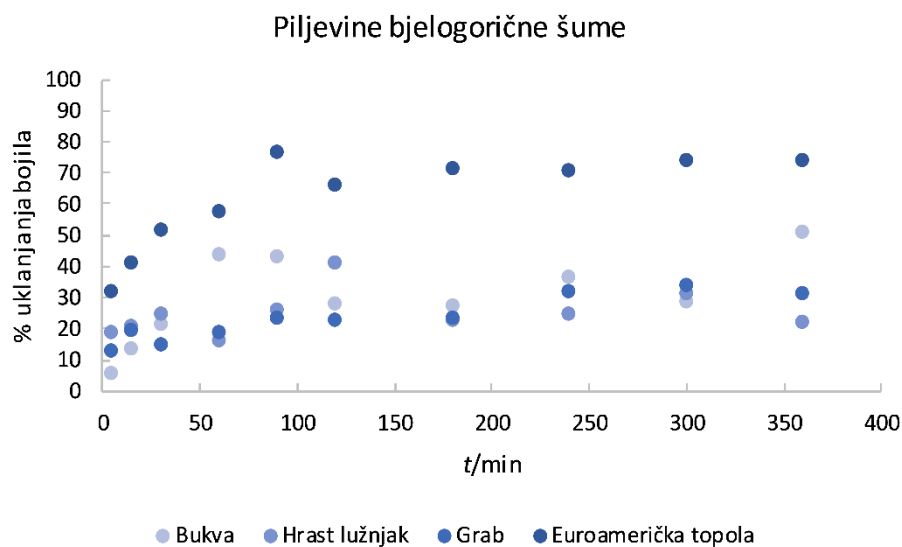
## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

#### 4.1. Uklanjanje kongo crvenila iz modelnih otopina adsorpcijom na različite biosorbense

Ispitivani biosorbensi, odnosno piljevine, odabrani su zbog svog sastava i dostupnih količina. Kao što je već navedeno, piljevine imaju visok udio celuloze i lignina, a zbog svojih funkcionalnih skupina, takvi materijali su pogodni za učinkovito uklanjanje bojila iz vodenih medija.

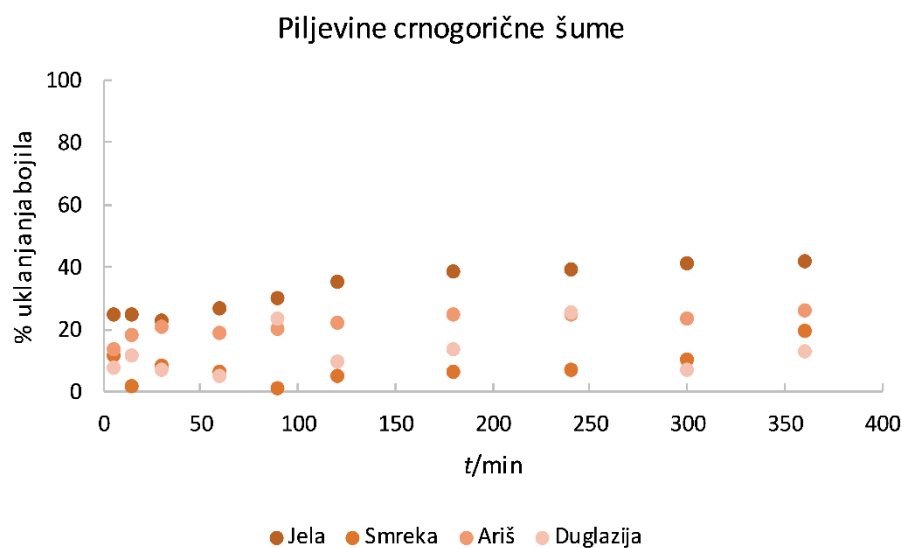
Na **Slici 4** prikazani su rezultati uklanjanja bojila na piljevine bjelogorične šume. Promatrajući dobivene vrijednosti, može se zaključiti da je najviši stupanj uklanjanja bojila postignut upotrebom piljevine euroameričke topole (>74%), dok su niži postotci uklanjanja postignuti s bukvom (51%), grabom (31%) i hrastom lužnjakom (22%). Najviši stupanj uklanjanja bojila s piljevinama crnogorične šume postignut je s piljevinom jele (42%), a slabiji postotak učinak pokazale su piljevine ariš (26%) smreka (19%) te duglazija (13%) (**Slika 5**).

Najveći postotak uklanjanja bojila nakon 360 minuta postignut je upotrebom piljevina jele i euroameričke topole koje su zbog toga korištene u daljnjem istraživanju.



**Slika 4** Uklanjanje kongo crvenila adsorpcijom na različite piljevine bjelogorične šume

( $\gamma_{\text{kongo crvenilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{\text{otopine}} = 25 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{biosorbens}} = 0,25 \text{ g}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $150 \text{ rpm}$ ,  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

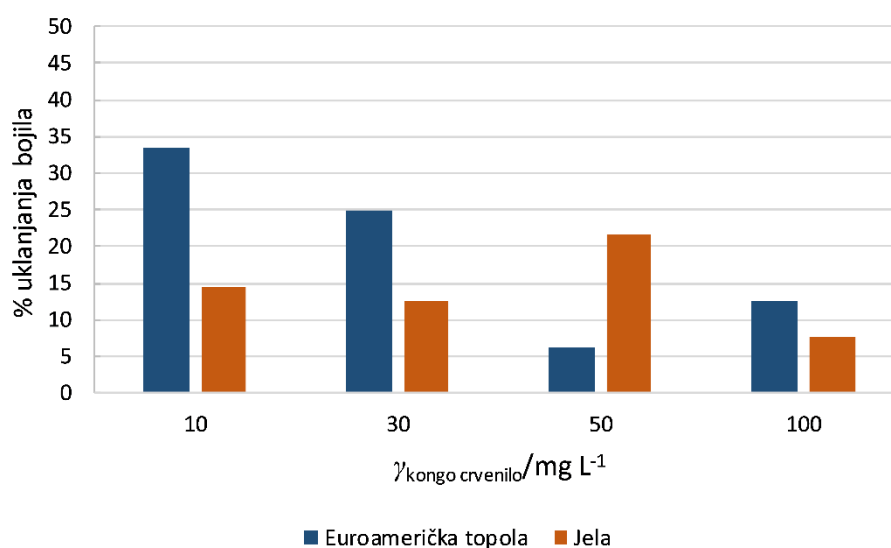


**Slika 5** Uklanjanje kongo crvenila adsorpcijom na različite piljevine crnogorične šume

( $\gamma_{\text{kongo crvenilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{\text{otopine}} = 25 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{biosorbens}} = 0,25 \text{ g}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $150 \text{ rpm}$ ,  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

## 4.2. Utjecaj koncentracije bojila na postotak uklanjanja kongo crvenila iz modelnih otopina adsorpcijom na piljevinu euroameričke topole i jele

Utjecaj početne masene koncentracije bojila na postotak uklanjanja kongo crvenila ispitan je s piljevinama euroameričke topole i jele. Šaržni pokusi provedeni su pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima ( $t = 360$  min,  $m_{\text{biosorbens}} = 0,2$  g,  $V_{\text{uz}} = 5$  mL, rpm = 150/min). Masene koncentracije sintetskog bojila kongo crvenila iznosile su 10, 30, 50 i 100 mg/L. Dobiveni rezultati prikazani su kao funkcija postotka uklanjanja bojila o početnoj masenoj koncentraciji kongo crvenila (Slika 6).



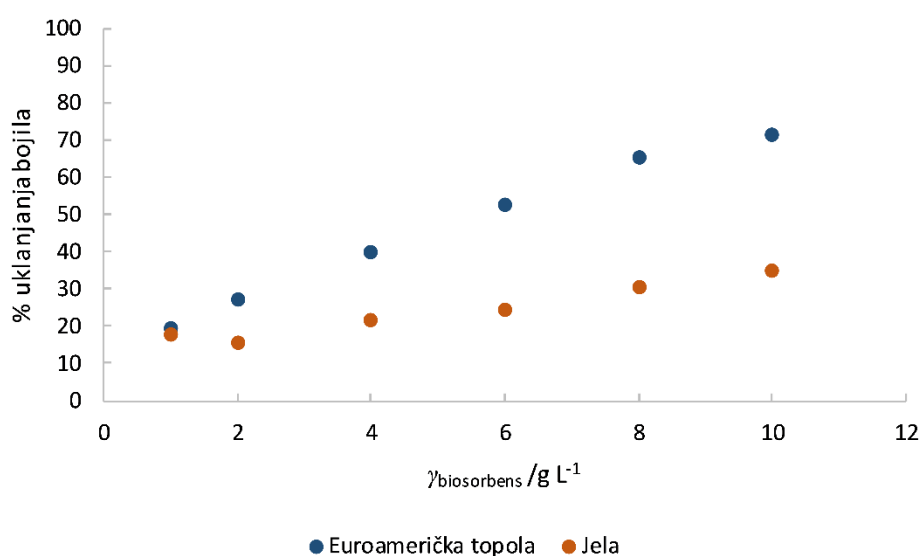
**Slika 6** Uklanjanje kongo crvenilo iz vodenih otopina adsorpcijom na piljevine euroameričke topole i jele ( $V_{\text{otopine}} = 50$  mL,  $m_{\text{biosorbens}} = 0,2$  g, pH = 7,  $t = 360$  min, 150 rpm,  $T = 25$  °C)

Iz **Slike 6** vidljivo je da je postotak uklanjanja bojila s euroameričkom topolom veći pri nižim koncentracijama CR te je veći postotak uklanjanja postignut s piljevinom euroameričke topole u odnosu na piljevinu jele. Uklanjanje bojila adsorpcijom na piljevinu jele je u većem postotku uklonjen pri koncentraciji bojila od 50 mg/L. Također je vidljivo da se postotak uklanjanja u slučaju piljevine euroameričke topole povećava smanjenjem koncentracije bojila, odnosno, što je manje bojila, adsorpcija je uspješnija. Početna koncentracija adsorbata ima važnu ulogu jer konstantna masa adsorbensa može adsorbirati samo određenu količinu adsorbata. Tijekom adsorpcije, početna masena koncentracija bojila, adsorpcijska mjesta i dostupna površina za

adsorpciju glavne su pokretačke sile koje su potrebne da bi se svladao otpor prijenosu mase bojila između čvrste i tekuće faze. Veća početna koncentracija rezultira većim koncentracijskim gradijentom (Ahmad, 2009.). Visok postotak uklanjanja kongo crvenila postignut je i s modificiranim vlaknima jute koja su korištena za adsorpciju kongo crvenila iz otopina koncentracije od 10 do 250 mg/L: postotak uklanjanja bojila smanjio se s 99% na 56% kada se početna koncentracija bojila povećala (Roy i sur., 2013.). I u ovom slučaju su adsorpcijska mjesta manje dostupna kada je početna koncentracija bojila veća, pri konstantnoj masi dodanog biosorbensa.

### 4.3. Utjecaj mase biosorbensa na postotak uklanjanja kongo crvenila iz modelnih otopina adsorpcijom na piljevinu euroameričke topole i jele

Utjecaj mase biosorbensa ispitan je pri masenim koncentracijama biosorbensa od 1, 2, 4, 6, 8 i 10 mg/L pri 25 °C, dok su ostali eksperimentalni uvjeti bili:  $\gamma_{\text{kongo crvenilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $\text{rpm} = 150/\text{min}$ . Dobiveni rezultati prikazani su u Slici 7.



**Slika 7** Uklanjanje kongo crvenila iz vodenih otopina adsorpcijom na piljevine euroameričke topole i jele ( $\gamma_{\text{kongo crvenilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $150 \text{ rpm}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ )

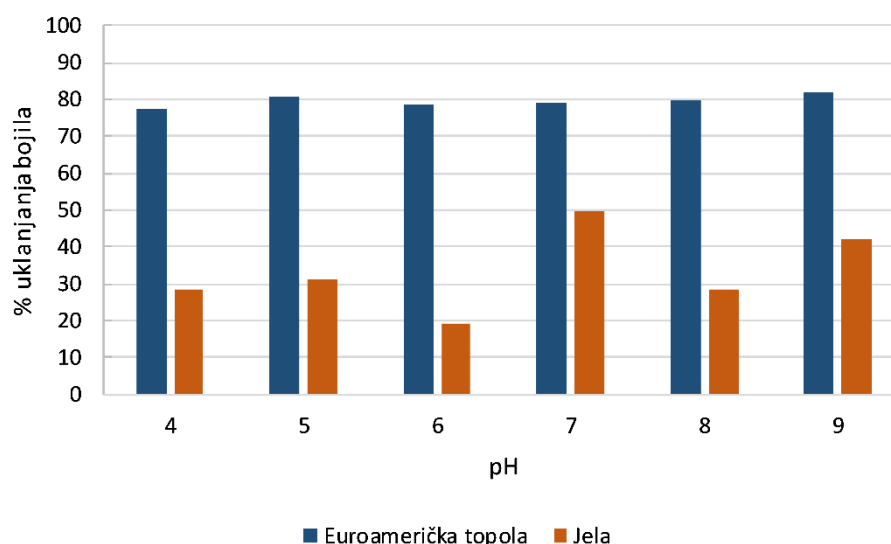
Potreba za ispitivanjem koncentracije adsorbensa proizlazi iz ekonomskog stajališta, koji zahtjeva minimalnu količinu adsorbensa za učinkovito uklanjanje bojila (Roy i sur., 2013.).

Velik utjecaj na učinkovitost adsorpcije ima koncentracija adsorbensa zbog dostupne površine za adsorpciju. Učinak uklanjanja bojila povećao se s povećanjem masene koncentracije adsorbensa. Euroamerička topola pokazala se učinkovitijim biosorbensom jer je uklonila bojilo u većem postotku (više od 70%) (**Slika 7**). Sastav piljevine topole i jele koji uključuje celulozu, hemicelulozu i lignin sadrži velik broj -OH skupina koje igraju važnu ulogu u adsorpcijskim procesima. Povećanje postotka uklanjanja kongo crvenila s povećanjem mase biosorbensa može se objasniti većim brojem adsorpcijskih mjesta (Ahmad, 2009.). Sličan trend uklanjanja

bojila vidljiv je i u radu Kezerle i sur. (2018.) koji su ispitali učinak uklanjanja metilenskog modrila i kongo crvenila adsorpcijom na pivski trop. Postotak uklanjanja kongo crvenila iznosio je više od 95% kada je primijenjena koncentracija biosorbensa od 15 g/L pri masenoj koncentraciji bojila od 30 mg/L.

#### 4.4. Utjecaj pH otopine bojila na postotak uklanjanja kongo crvenila iz modelnih otopina adsorpcijom na piljevinu euroameričke topole i jele

Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine bojila na adsorpciju kongo crvenila prikazan je na **Slici 8**. Početna koncentracija bojila iznosila je 50 mg/L, masa biosorbensa 0,2 g, volumen uzorka 50 mL, a vrijeme trajanja adsorpcije bilo je 360 minuta uz 150 protresanja u minuti. Eksperimenti su provedeni pri 25 °C, a pH vrijednost je podešena na 4, 5, 6, 7, 8 i 9. Dobiveni rezultati prikazani su kao ovisnost postotka uklanjanja bojila i početne pH vrijednosti.



**Slika 8** Uklanjanje kongo crvenila iz vodenih otopina adsorpcijom na piljevine euroameričke topole i jele ( $\gamma_{\text{kongo crvenilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{biosorbens}} = 0,2 \text{ g}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $150 \text{ rpm}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ )

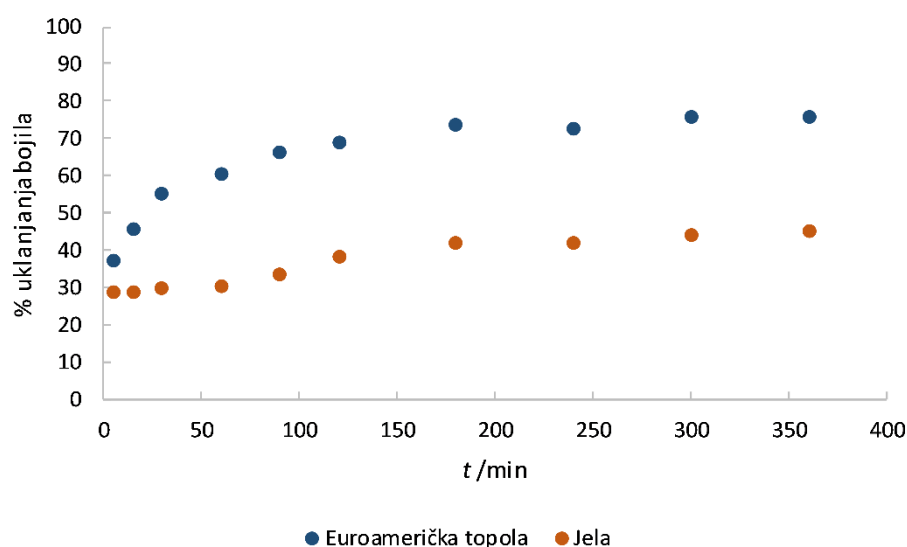
Početna pH vrijednost otopine jedan je od najznačajnijih čimbenika koji utječu na kapacitet adsorpcije u obradi vode (Mane i Vijay Babu, 2011.). Promjene u kapacitetu adsorpcije, a time i na postotak uklanjanja adsorbata, pri različitim pH vrijednostima može se pripisati reaktivnosti bojila i adsorbensa, osobito površinskom naboju adsorbensa u vodenoj otopini pri određenoj pH vrijednosti (Roy i sur., 2013.).

Iz rezultata (Slika 8) može se zaključiti da je postotak uklanjanja bojila s euroameričkom topolom sličan u pH području od pH 4 do pH 9, odnosno, postotak uklanjanja bojila ostao je

gotovo nepromijenjen. Najviši postotak iznosi od 77 do 82% za euroameričku topolu što se podudara s nekim pojedinim istraživanjima u kojima je uklonjeno čak 92% u pH području od 2-11. Najviši postotak uklanjanja bojila s piljevinom jele postignut je pri pH 7 i iznosi 49%. Ovi rezultati upućuju na to da pH nije značajno utjecao na adsorpciju kongo crvenila. Mane i Vijay Babu (2011.) također su utvrdili da je adsorpcija briljantnog zelenila na piljevinu najveća i približno konstanta za pH područja iznad 2,9. Također, istraživanja su pokazala da je adsorpcija CR na koru banane bila učinkovita u pH području 2 do 11 (Namasivayam i Kanchana, 1993.), a eksperimenti adsorpcije na manioki također su potvrdili da pH nije imao značajan utjecaj na samu adsorpciju (Li i sur., 2014.).

#### 4.5. Utjecaj vremena adsorpcije na postotak uklanjanja kongo crvenilo iz modelnih otopina adsorpcijom na piljevinu euroameričke topole i jele

Utjecaj vremena na učinak adsorpcije kongo crvenila ispitan je s piljevinama euroameričke topole i jele. Na **slici 9** prikazani su rezultati adsorpcije kongo crvenila na odabrane piljevine pri sljedećim eksperimentalnim uvjetima:  $\gamma_{\text{kongo crvenilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{biosorbens}} = 0,2 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{rpm} = 150/\text{min}$ .



**Slika 9** Uklanjanje kongo crvenilo iz vodenih otopina adsorpcijom na piljevine euroameričke topole i jele ( $\gamma_{\text{kongo crvenilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{biosorbens}} = 0,2 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $150 \text{ rpm}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ )

Na **Slici 9** može se vidjeti kako je uklanjanje bojila s piljevinom euroameričke topole brže tijekom prvih 30 minuta, nakon čega se uklanjanje usporava sve do ravnotežnog stanja. Brzo uklanjanje prvih nekoliko minuta može se objasniti većom adsorpcijskom površinom dostupnom za uklanjanje bojila, a zasićenjem adsorpcijskih mjesta, učinak uklanjanja se usporava (Wanyonyi i Onyari, 2014.). Kod piljevine jele se može zaključiti da je i brzina adsorpcije manja u odnosu na topolu i da se ravnotežno stanje puno brže postiže. Sličan trend uočen je pri adsorpciji CR na vlakna jute, gdje je adsorpcijska ravnoteža postignuta već nakon

15 do 30 minuta. Učinak uklanjanja bojila ostao je gotovo konstantan s vrlo malim povećanjem u postotku uklanjanja s duljim vremenom adsorpcije. Autori navedeno objašnjavaju zasićenjem adsorpcijskih mjesta molekulama bojila, pri čemu preostala mjesta ostaju nedostupna zbog sile odbijanja između dvije faze – krute i tekuće. U ovom dijelu, molekule bojila prenose se do unutarnjih strana adsorbensa difuzijom, što zahtijeva puno više vremena (Roy i sur., 2013.). Ispitivanja adsorpcije CR na korijen vodenog zumbula također je pokazao kako je postotak uklanjanja bojila porastao s vremenom adsorpcije, a adsorpcijska ravnoteža postignuta je unutar 90 minuta. Oko 64% bojila uklonjeno je već nakon 5 minuta adsorpcije, nakon čega se postotak uklanjanja usporio i iznosio je najviše 96% (Wanyonyi i Onyari, 2014.).

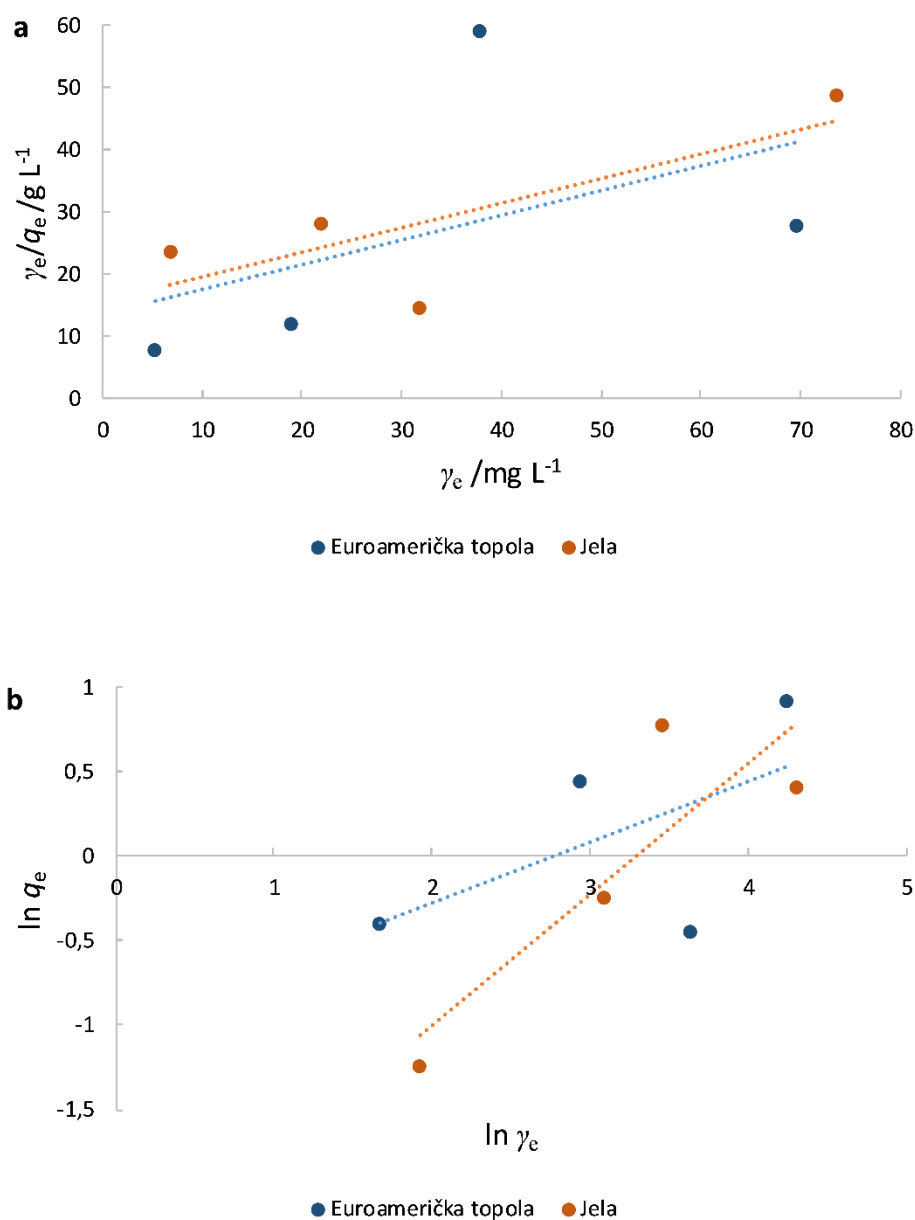
#### 4.6. Određivanje mehanizama adsorpcije kongo crvenila na piljevine euroameričke topole i jele adsorpcijskim izotermama

Adsorpcijska izoterma je krivulja koja opisuje fenomen zadržavanja (ili otpuštanja) ili mobilnost neke tvari iz vodenog medija prema krutoj tvari pri konstantnoj temperaturi i pH (Limousin i sur., 2007.). S ciljem utvrđivanja primjenjivosti adsorpcije u smislu uklanjanja bojila kongo crvenila iz vodene otopine upotrebom piljevina euroameričke topole i jele, korištene su linearne Langmuirove i Freundlichove adsorpcijske izoterme. Rezultati su prikazani **Slikom 10 a i b** te **Tablicom 1**.

Langmuirova izoterma pretpostavlja da se adsorpcija odvija na specifičnim homogenim stranama na adsorbensu i da se uspješno koristi u mnogim jednoslojnim adsorpcijskim procesima. Konstante  $q_m$  označavaju količinu bojila koja adsorbirana pri ravnotežnim uvjetima, a  $K_L$  označavaju je li adsorpcija nefavorizirana kada je  $K_L > 1$ , linearna  $K_L = 1$  ili favorizirana kada je  $0 < K_L < 1$  (Wanyonyi i Onyari, 2014.). Iz Tablice 1 vidljivo je da je bezdimenzionalni parametar  $K_L$  između 0 i 1 za oba ispitana biosorbensa što znači da je adsorpcija favorizirana, dok su adsorpcijski kapaciteti približno jednaki i iznose 2,544 mg/g za euroameričku topolu, a 2,539 mg/g za jelu. Eksperimentalno dobiveni podaci za kapacitet adsorpcije za euroameričku topolu iznosi 2,517 mg/g i približno je jednak onom izračunatim Langmuirovom adsorpcijskom izotermom, dok je za jelu uočena veća razlika u kapacitetu te ( $q_{\text{eksp.}} = 1,510$  mg/g). Koeficijent korelacije  $R^2$  vrlo je nizak (0,2242) za euroameričku topolu, u odnosu na koeficijent korelacije izračunat za piljevinu jele (0,6077).

Freundlichova izoterma koristi se za ne-idealne adsorpcije na heterogenim površinama i višeslojne adsorpcije. Konstanta  $K_F$  pokazatelj je adsorpcijskog kapaciteta, dok  $n$  govori o intenzitetu adsorpcije. Ukoliko je vrijednost  $n > 1$ , tada govorimo o favoriziranoj adsorpciji, odnosno fizikalnom procesu (Kezerle i sur., 2018.). Podatci iz **Tablice 1** ukazuju da je adsorpcija CR na piljevine favorizirana te da eksperimentalno dobiveni podaci adsorpcije CR na jelu bolje koreliraju u odnosu na one dobivene adsorpcijom na euroameričku topolu. Međutim, izračunati kapacitet adsorpcije  $K_F$  veći je za euroameričku topolu (0,3709) u odnosu na jelu (0,0773). Usporedbom dobivenih podataka s literaturom, može se zaključiti da su parametri za kapacitet adsorpcije viši (Langmuirova adsorpcijska izoterma) u odnosu na one dobivene adsorpcijom CR na korijen vodenog zumbula (1,580 mg/g). Usporedbom parametara

dobivenih Freundlichovom izotermom, intenzitet adsorpcije CR na korijen vodenog zumbula (0,574) je veći u odnosu na adsorpciju CR na piljevine euroameričke topole i jele, ali je zato kapacitet viši (1,436 (mg/g)(L/mg)<sup>-1/n</sup>) (Wanyonyi i Onyari, 2014.).



**Slika 10** (a) Langmuirove i (b) Freundlichove izoterme adsorpcije kongo crvenila iz modelnih otopina na piljevine euroameričke topole i jele kao biosorbensa ( $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{biosorbens}} = 0,2 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $150 \text{ rpm}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

**Tablica 1** Ravnotežni parametri Langmuirove i Freundlichove izoterme adsorpcije kongo crvenila iz modelnih otopina bojila na piljevine euroameričke topole i jele kao biosorbensa

| Langmuirove konstante   |                                  |                                         |                     |       |
|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|---------------------|-------|
| <i>Biosorbens</i>       | $q_{\text{eksp.}}/(\text{mg/g})$ | $q_m/(\text{mg/g})$                     | $K_L/(\text{L/mg})$ | $R^2$ |
| Euroamerička topola     | 2,517                            | 2,544                                   | 0,029               | 0,224 |
| Jela                    | 1,510                            | 2,539                                   | 0,025               | 0,608 |
| Freundlichove konstante |                                  |                                         |                     |       |
| <i>Biosorbens</i>       | $n$                              | $K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | $R^2$               |       |
| Euroamerička topola     | 2,783                            | 0,371                                   | 0,352               |       |
| Jela                    | 1,286                            | 0,077                                   | 0,746               |       |

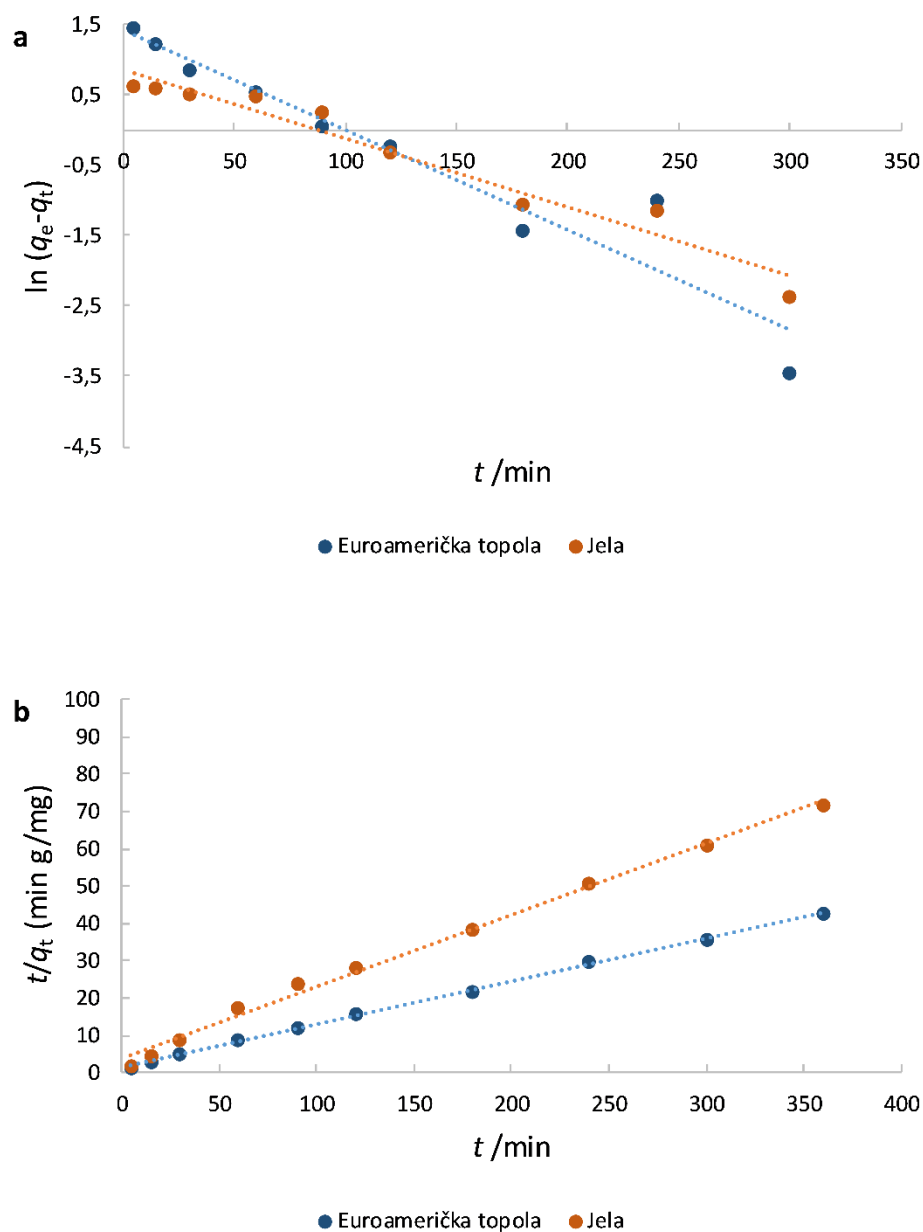
#### 4.7. Određivanje mehanizama adsorpcije kongo crvenila na piljevine euroameričke topole i jele kinetičkim modelima

U ovom radu, korištena su tri linearna kinetička modela kako bi se odredio mehanizam adsorpcije CR na piljevine euroameričke topole i jele: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i model međučestične difuzije. Izračunati kinetički parametri prikazani su u **Tablici 2**, a linearni grafički podaci **Slikama 10 a i b** te **Slikom 11**.

Model pseudo-prvog i pseudo-drugog reda su najčešće korišteni kinetički modeli. Rezultati prikazani u **Tablici 2** upućuju na dobro slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s primijenjenim modelima, a prema koeficijentu korelacije ( $R^2$ ). Međutim, ipak je nešto bolje slaganje podataka uočeno s modelom pseudo-drugog reda, gdje su i izračunati kapaciteti adsorpcije približno jednaki onim dobivenim eksperimentalno. Navedena opažanja se dobro slažu i s podacima pronađenim u literaturi (Li i sur., 2014.; Wanyonyi i Onyari, 2014.).

**Tablica 2** Kinetički parametri adsorpcije kongo crvenila iz modelnih otopina bojila na piljevine euroameričke topole i jele kao biosorbensa

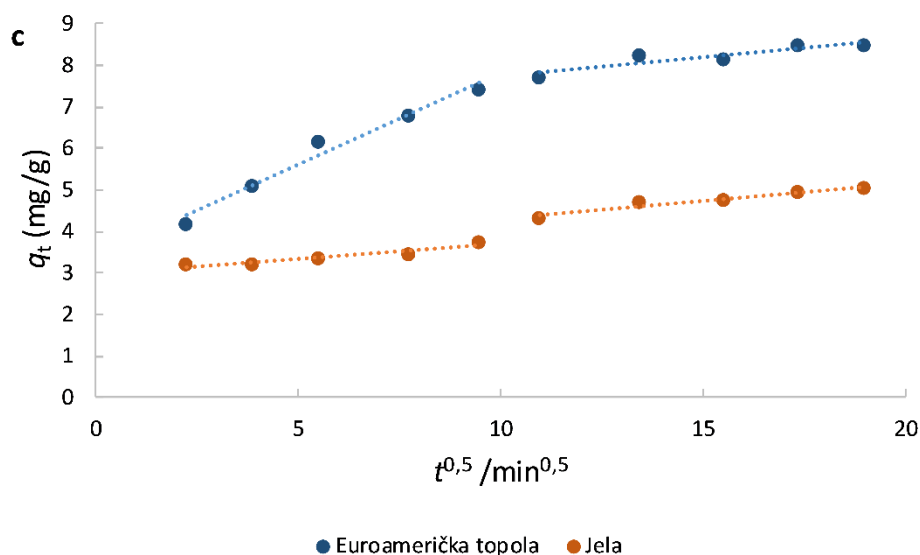
| Model pseudo-prvog reda  |                         |                        |                         |       |
|--------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------|
| <i>Biosorbens</i>        | $q_{exp}/(\text{mg/g})$ | $q_{m1}/(\text{mg/g})$ | $k_1/(\text{min}^{-1})$ | $R^2$ |
| Euroamerička topola      | 8,484                   | 4,160                  | 0,014                   | 0,923 |
| Jela                     | 5,044                   | 2,372                  | 0,010                   | 0,955 |
| Model pseudo-drugog reda |                         |                        |                         |       |
| <i>Biosorbens</i>        | $q_{exp}/(\text{mg/g})$ | $q_{m2}/(\text{mg/g})$ | $k_2/(\text{g/mg min})$ | $R^2$ |
| Euroamerička topola      | 8,484                   | 8,718                  | 0,009                   | 0,999 |
| Jela                     | 5,044                   | 5,203                  | 0,010                   | 0,994 |



**Slika 10** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda i (b) pseudo-drugog reda adsorpcije kongo crvenila iz modelnih otopina na piljevine euroameričke topole i jele kao biosorbensa ( $\gamma_{\text{kongo crvenilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{biosorbens}} = 0,2 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $150 \text{ rpm}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

#### 4.7.1. Model međučestične difuzije adsorpcije kongo crvenila na piljevine euroameričke topole i jele kao biosorbensa

S obzirom da se modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda ne mogu koristiti za opisivanje mehanizma difuzije, predložen je model međučestične difuzije (Kezerle i sur., 2018.). Iako je model pseudo-drugog reda dobro opisao eksperimentalno dobivene podatke, podatci dobiveni navedenim modelom ipak nisu dostatni da bi se predvidio mehanizam difuzije. Kada postoji kruta i tekuća faza tijekom procesa adsorpcije, transport adsorbata kontroliran je prijenosom mase (difuzija graničnog sloja) ili međučestičnom difuzijom ili zajedno. Najsporiji korak je najvjerojatnije difuzija u filmu ili difuzija u porama koji određuju brzinu same adsorpcije (Roy i sur., 2013.). Parametri  $k_i$  označavaju brzinu međučestične difuzije, a  $C$  govori o debljini graničnog sloja: što je veći  $C$ , deblji je granični sloj. Grafički prikaz modela međučestične difuzije prikazan je u **Slici 11**, a parametri kinetičkog modela prikazani su u **Tablici 3**.



**Slika 11** Kinetički model međučestične difuzije adsorpcije kongo crvenila iz modelnih otopina na piljevine euroameričke topole i jele kao biosorbensa ( $\gamma_{\text{kongo crvenilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{biosorbens}} = 0,2 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $150 \text{ rpm}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Iz rezultata prikazanih na slici 11 može se zaključiti da ovisnost  $q_t$  o  $t^{0,5}$  nije linearna i da se mogu podijeliti na dva linearna područja. Multilinearost potvrđuje da se radi o adsorpciji kongo crvenila na piljevine u više koraka. Prvi dio linearnog dijela događa se zbog prijenosa mase, koji je odgovoran za prijenost adsorbata do granične površine biosorbensa difuzijom u filmu. U ovom dijelu, brza adsorpcija s visokim postotkom uklanjanja bojila događa se uslijed jake elektrostatske privlačnosti između bojila i površine biosorbensa. Nakon difuzije u graničnom sloju, molekule bojila ulaze u unutrašnjost biosorbensa međučestičnom difuzijom kroz pore, što je prikazano drugim linearnim područjem. Postupna adsorpcija, čiju brzinu određuje međučestična difuzija, popraćena je ravnotežnim stanjem kada se proces adsorpcije usporava i postaje konstantna jer su molekule bojila okružile sva aktivna mjesta adsorbensa i kada je postignut maksimalni učinak adsorpcije (Ahmad, 2009.). Nadalje, iz slike 11 se može vidjeti kako ni jedna krivulja nije prošla kroz ishodište. To upućuje na činjenicu da je međučestična difuzija uključena u adsorpciju, ali sama ona ne određuje brzinu adsorpcije kongo crvenila na adsorbense. Prema podacima iz Tablice 3 vidimo da je u prvom linearnom dijelu za euroameričku topolu brzina same difuzije puno brža, a samim time je i granični sloj tanji, dok se u drugom linearnom području, kada se postiže ravnotežno stanje, brzina adsorpcije smanjuje ( $k_{i2} = 0,092 \text{ mg/g min}^{0,5}$ ), dok je debljina graničnog sloja veća ( $C_2 = 6,794$ ). Kod piljevine jele također se vide dva linearna dijela, ali razlika u debljini graničnog sloja je znatno manja ( $C_1 = 2,987$  i  $C_2 = 3,414$ ).

**Tablica 3** Parametri modela međučestične difuzije kongo crvenila iz modelnih otopina bojila na piljevine euroameričke topole i jele kao biosorbensa

| Model međučestične difuzije |                                  |       |         |                                  |       |         |
|-----------------------------|----------------------------------|-------|---------|----------------------------------|-------|---------|
| <i>Biosorbens</i>           | $k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$ | $C_1$ | $R^2_1$ | $k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$ | $C_2$ | $R^2_2$ |
| Euroamerička topola         | 0,441                            | 3,387 | 0,970   | 0,092                            | 6,794 | 0,815   |
| Jela                        | 0,071                            | 2,987 | 0,866   | 0,087                            | 3,419 | 0,941   |

## **5. ZAKLJUČCI**

Nakon provedenog istraživanja moguće je izvesti sljedeće zaključke:

- Primjenom lignoceluloznih otpadnih materijala iz drvne industrije (piljevine bukve, hrasta lužnjaka, graba, euroameričke topole, jele, smreke, ariša i duglazije) kao bioadsorbensa za uklanjanje sintetskog bojila kongo crvenila iz vodenih otopina, najveći postotak uklanjanja bojila postignut je s piljevinom jele (42%) i euroameričke topole (>74%). Piljevine jele i euroameričke topole pokazale su se najpogodnije za daljnja istraživanja, pri čemu je ispitan utjecaj koncentracije bojila, mase adsorbensa, pH i vremena na postotak uklanjanja kongo crvenila.
- Pri manjim početnim koncentracijama bojila postignut je veći postotak uklanjanja kongo crvenila upotrebom piljevine euroameričke topole (33% pri 10 mg/L bojila), dok najveći postotak uklanjanja bojila adsorpcijom na piljevinu jele iznosi 21% pri 50 mg/L bojila.
- Postotak uklanjanja bojila povećavao se povećavanjem masene koncentracije biosorbensa s 19 na 71% za euroameričku topolu i s 15 na 35% za jele.
- Za oba upotrijebljena biosorbensa, postignuti su visoki postotci uklanjanja bojila za približno sve ispitane pH vrijednosti što ukazuje da pH nema značajnijeg utjecaja na proces adsorpcije.
- Prema rezultatima, izračunatim adsorpcijskim kapacitetima ( $q_m$ ) te koeficijentima korelacije ( $R^2$ ) primijenjeni modeli adsorpcijskih izoterma ne opisuju najbolje proces adsorpcije CR na odabrane piljevine.
- Kinetički podatci adsorpcije za oba ispitana adsorbensa dobro opisuje model pseudo-drugog reda. Primjena modela međučestične difuzije ukazuje da međučestična difuzija nije jedini proces koji kontrolira adsorpciju kongo crvenila na piljevine euroameričke topole i jele.
- Euroamerička topola pokazala se učinkovitijim biosorbensom od jele za uklanjanje bojila jer ga je u većoj količini uklonila iz vodene otopine.

## **6. LITERATURA**

- Abdolali A, Guo WS, Ngo HH, Chen SS, Nguyen NC, Tung KL: Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, 160:57–66, 2014.
- Ahmad R: Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials* 71, 217-229, 2009.
- Allen R L M: The chemistry of azo dyes. U: *Colour Chemistry*, Appleton-Century-Crofts 21, 1971.
- Alonso D, Martins B, Ferreira H, Simoes R, Leite R, Ferreira H, Souza M.M: Agroindustrial Wastes as Substrates for Microbial Enzymes Production and Source of Sugar for Bioethanol Production. U Integrated Waste Management – Volume II. Mr. Sunil Kumar (Ed.), *InTech*, Brazil, 2005.
- Ayoob S, Gupta A K: Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 152:976-958, 2008.
- Babaeiveli K, Khodadoust A P: Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394:419-427, 2013.
- Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD: A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33:2469–2479, 1999.
- Bhatnagar A, Sillanpää M: Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*, 157:277–296, 2010.
- Christie R: *Colour Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001.
- Eichlerová I, Homolka L, Lisá L, Nerud F: Orange G and Remazol Brilliant Blue R decolorization by white rot fungi *Dichomitus squalens*, *Ischnoderma resinsum* and *Pleurotus calyptratus*. *Chemosphere* 60:398-404, 2005.
- Eichlerová I, Homolka L, Benada O, Kofronova O, Hubalek T, Nerud F: Decolorization of Orange G and Remazol Brilliant Blue R by the white rot fungus *Dichomitus squalens*: Toxicological evaluation and morphological study. *Chemosphere*, 69:795-802, 2007.

- Encyclopædia Britannica Ultimate Reference Suite*: Congo red, Chicago: Encyclopædia Britannica, 2015.
- Fan X, Parker D J, Smith M D: Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*, 37:4929-4937, 2003.
- Gudelj I, Hrenović J, Landeka Dragičević T, Delaš F, Šoljan V i Gudelj H: Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnološke strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 62:91-100, 2011.
- Guler UA, Sarioglu M: Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 12(79):1-11, 2014.
- Gupta VK, Carrott, PJM, Ribeiro Carrott MML, Suhas: Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39:783–842, 2009.
- Gupta VK, Suhas: Application of low-cost adsorbents for dye removal- a review. *Journal of environmental management*, 90:2313–42, 2009.
- Hall KR, Eagleton LC, Acrivos A, Vermeulen T: Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Fundamentals* 5(2):2212-223, 1966.
- Ho Y S, McKay G: Pseudo-second order model for adsorption processes. *Process Biochemistry* 34:451-465, 1999.
- HS, Hrvatski sabor: *Zakon o zaštiti okoliša*, Narodne novine 80/13, 153/13.
- Hu Z, Wang N, Tan J, Chen J, Zhong W: Kinetic and equilibrium of cafradine adsorption onto peanut husk. *Desalination and Water Treatment*, 37:160-168, 2012.
- Iqbal HMN, Kyazze G, Keshavarz T: Advances in the valorization of lignocellulosic materials by biotechnology: An overview. *BioResources*, 8:3157–3176, 2013.
- Kammerer J, Carle R, Kammerer DR: Adsorption and Ion Exchange: Basic Principles and Their Application in Food Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:22-42, 2011.

- Kezerle A, Velić N, Hasenay D, Kovačević, D: Lignocellulosic materials as dye adsorbents: adsorption of methylene blue and Congo red on brewers' spent grain. *Croatica Chimica Acta* 31(1), 2018.
- Li H-X, Zhang R-J, Tang L, Zhang J-H, Mao Z-G: Use of cassava residue for the removal of Congo red from aqueous solution by a novel process incorporating adsorption and *in vivo* decolorization. *BioResources* 9(4), 6682-6698, 2014.
- Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M: Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22, 249-275, 2007.
- Lončar LN: Uklanjanje fenola i boja iz otpadne vode prirodnim i rekombinantnim oksidativnim enzimima. *Doktorska disertacija*. Hemijski fakultet. Beograd. 2012.
- Malik A, Grohmann E: Environmental protection strategies for sustainable development. Springer, Nizozemska, 2011.
- Mane VS, Vijay Babu PV: Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination* 273, 321-329, 2011.
- Mohammed MA, Shitu A, Ibrahim A: Removal of Methylene Blue Using Low Cost Adsorbent: A review. *Research Journal of Chemical Sciences Vol.* 4(1), 91-102, 2014.
- Namasivayam C, Kanchana N: Removal of Congo red from aqueous solution by waste banana pith. *Pertanika: Journal of Science and Technology* 1, 33-42, 1993.
- Paška O, Ianoș R, Păcurariu C, Brădeanu A: Magnetic nanopowder as effective adsorbent for the removal of Congo red from aqueous solution. *Water Science and Technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research* 69(6), 1234-1240, 2014.
- Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A: Adsorption of methylene blue on lowcost adsorbents: A review. *Journal of hazardous materials*, 177:70–80, 2010.
- Rangabhashiyam S, Anu N, Giri Nandagopal MS, Selvaraju N: Relevance of isotherm model in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2:398-414, 2014.

- Roy A, Adhikari B, Majumder SB: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of azo dye adsorption from aqueous solution by chemically modified lignocellulosic jute fiber. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, 6502-6512, 2013.
- Sandhya S, Padmavathy S, Swaminathan K, Subrahmanyam YV, Kaul SN: Microaerophilic-aerobic sequential batch reactor for treatment of azo dyes containing simulated wastewater. *Process Biochemistry*, 40:885–890, 2005.
- Singh G, Koerner T, Gelinas J-M, Abbott M, Brady B, Huet A-C, Charlier C, Delahaut P, Godefroy S.B: Design and characterization of a direct ELISA for the detection and quantification of leucomalachite green. *Food Addit. Contam. A* 28, 731-739, 2011.
- Slokar YM, Le Marechal AM: Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments*: 37, 335-356, 1998.
- Soto ML, Moure A, Domínguez H, Parajó: Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering* 105:(1-27), 2011.
- Wanyonyi WC, Onyari JM: Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solutions Using Roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic and Equilibrium Studies. *Energy Procedia* 50, 862-869, 2014.
- Weber WJ, Morris JC: *Proceedings of the International Conference on water Pollution Symposium* 2. Pergamon, Oxford, pp. 231-266, 1962.
- Yaneva, Z.L., Georgieva, N.V., Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials – Spectral, Equilibrium, kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies, A Review, *International Review of Chemical Engineering*, 4:127–146, 2012.