

# Utjecaj mase aktivnog ugljena na adsorpciju bojila Reactive Black 5

---

**Franjković, Petra**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:481260>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-25**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb -  
Digital Repository](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD  
UTJECAJ MASE AKTIVNOG UGLJENA NA ADSORPCIJU BOJILA REACTIVE  
BLACK 5

PETRA FRANJKOVIĆ

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET  
TEKSTILNA KEMIJA, MATERIJALI I EKOLOGIJA

ZAVRŠNI RAD  
UTJECAJ MASE AKTIVNOG UGLJENA NA ADSORPCIJU BOJILA REACTIVE  
BLACK 5

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Mario Cetina

Student:

Petra Franjković

Zagreb, rujan 2017.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija u kojoj je izrađen završni rad:

Sveučilište u Zagrebu

Tekstilno – tehnološki fakultet

Zavod za primijenjenu kemiju

Jezik teksta: hrvatski

Broj stranica: 46

Broj slika: 23

Broj tablica: 5

Broj matematičkih formula: 21

Broj literaturnih izvora: 39

Voditelj završnog rada: izv. prof. dr. sc. Mario Cetina

Članovi povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Branka Vojnović, predsjednica

izv. prof. dr. sc. Ana Sutlović

Zahvaljujem se svom mentoru dr. sc. Mariu Cetini i dr. sc. Branki Vojnović na ukazanoj pomoći pri izradi ovog završnog rada. Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima i ostalim članovima obitelji na podršci i razumijevanju tijekom studija.

## SAŽETAK

Tekstilna industrija je veliki zagađivač okoliša. U procesima izrade i oplemenjivanja tekstila dolazi do značajnog nakupljanja onečišćujućih tvari u tehnološkoj vodi koja se kao takva ne smije ispustiti u vodeni prijemnik. Adsorpcija na aktivnom ugljenu kao adsorbentu pokazala se kao pouzdana metoda za uklanjanje otopljenih onečišćujućih tvari, a prvenstveno bojila u industrijskim otpadnim vodama, zaostalih nakon procesa bojadisanja.

U ovom radu je razmatran utjecaj mase aktivnog ugljena na adsorpciju reaktivnog bojila Reactive Red 5, s ciljem njegovog mogućeg uklanjanja iz otpadnih voda. U tu je svrhu proveden proces izotermne adsorpcije bojila koncentracije  $300 \text{ mg dm}^{-3}$  na aktivnom ugljenu mase 0,1 g pri  $45 (\pm 1) ^\circ\text{C}$  u vremenu od 30 minuta, 1 sat, 2 sata, 3 sata, 4 sata i 16 sati kako bi se utvrdila koncentracija adsorbiranog bojila nakon uspostavljanja ravnoteže. Utvrđeno je da se koncentracija bojila u otopini nakon adsorpcije eksponencijalno smanjuje, te da se nakon 30 minuta na površini i u porama aktivnog ugljena adsorbira približno 49 % bojila, a nakon 16 sati približno 95 % bojila. Također je utvrđeno da povećanje mase aktivnog ugljena od 0,1 g, u potpuno istim uvjetima ispitivanja, rezultira značajno većom adsorpcijom bojila, sa već približno 75 % adsorbiranog bojila nakon 30 minuta. Kinetika adsorpcije slijedi izraz modela pseudo drugog reda, a adsorpcijski proces odvija se u više koraka različitom brzinom adsorpcije.

Ključne riječi: otpadne vode, reaktivno bojilo, aktivni ugljen, adsorpcija

## SADRŽAJ

|        |                                                                          |          |
|--------|--------------------------------------------------------------------------|----------|
| 1.     | UVOD                                                                     | 1        |
| 2.     | TEORIJSKI DIO                                                            | 2        |
| 2.1.   | OTPADNE VODE U PROCESU PROIZVODNJE TEKSTILNIH MATERIJALA                 | 2        |
| 2.1.1. | OTPADNE VODE TEKSTILNE INDUSTRIJE                                        | 2        |
| 2.1.2. | KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA NAKON PROCESA BOJADISANJA                   | 3        |
| 2.2.   | BOJILA U TEKSTILSTVU                                                     | 5        |
| 2.2.1. | PODJELA BOJILA                                                           | 5        |
| 2.2.2. | REAKTIVNA BOJILA                                                         | 7        |
| 2.2.3. | PROCES BOJADISANJA REAKTIVNIM BOJILIMA                                   | 9        |
| 2.3.   | PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA                                              | 10       |
| 2.4.   | ADSORPCIJA                                                               | 11       |
| 2.4.1. | ADSORPCIJSKE IZOTERME                                                    | 13       |
| 2.4.2. | AKTIVNI UGLJEN KAO ADSORBENT                                             | 19       |
| 2.5.   | KINETIKA ADSORPCIJE                                                      | 21       |
| 2.5.1. | KINETIČKI MODEL PSEUDO PRVOG REDA                                        | 21       |
| 2.5.2. | KINETIČKI MODEL PSEUDO DRUGOG REDA                                       | 22       |
| 2.5.3. | MODEL MEĐUČESTIČNE DIFUZIJE                                              | 23       |
| 2.6.   | SPEKTROMETRIJA                                                           | 23       |
| 2.6.1. | APSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA                                              | 23       |
| 2.6.2. | BAŽDARNI DIJAGRAM                                                        | 25       |
| 3.     | EKSPERIMENTALNI DIO                                                      | 27       |
| 3.1.   | PRIBOR                                                                   | 27       |
| 3.2.   | KEMIČALIJE                                                               | 27       |
| 3.3.   | MJERNI I OSTALI UREĐAJI                                                  | 27       |
| 3.4.   | KARAKTERISTIKE UPOTREBLJENOG BOJILA                                      | 30       |
| 3.5.   | POSTUPAK ISPITIVANJA                                                     | 30       |
| 4.     | REZULTATI RADA I RASPRAVA                                                | 32       |
| 4.1.   | IZRADA BAŽDARNOG DIJAGRAMA                                               | 32       |
| 4.2.   | REZULTATI ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE BOJILA NAKON<br>PROVEDENE ADSORPCIJE | 34<br>34 |
| 4.3.   | ADSORPCIJSKE IZOTERME                                                    | 38       |
| 4.4.   | KINETIKA ADSORPCIJE                                                      | 39       |
| 4.5.   | REZULTATI MJERENJA pH VRIJEDNOSTI                                        | 41       |
| 5.     | ZAKLJUČAK                                                                | 44       |
|        | POPIS KORIŠTENE LITERATURE:                                              | 45       |

## 1. UVOD

U novije vrijeme u industriji se sve više pozornosti posvećuje zaštiti okoliša. Problematika zaštite okoliša u tekstilnoj industriji je složena jer je proces proizvodnje zahtjevan u pogledu energije, vode i kemikalija [1]. Tekstilno oplemenjivanje troši najveće količine vode i smatra se jednim od najvećih zagađivača. Industrijske otpadne vode u pravilu su visoko opterećene različitim otpadnim tvarima te stoga ne zadovoljavaju kriterije za ispuštanje u prirodne prijemnike.

Nepročišćene otpadne vode uzrokuju u vodenim tokovima poremećaje biološke ravnoteže zbog smanjenja kisika na vrlo nisku koncentraciju uz porast količine organskih tvari [2]. Otpadne vode tekstilne industrije razlikuju se i po količini i po sastavu, što ovisi o vrsti tekstilne sirovine i načinu obrade. Često su intenzivno obojene, alkalne, sadrže organske tvari i znatne količine masnoća i deterdženata.

Odluka o načinu efikasnog, ekološkog i ekonomski isplativog pročišćavanja otpadnih voda donosi se nakon analize otpadnih voda. Postoje različite metode pročišćavanja otpadnih voda, a to su mehaničke, biološke i fizikalno - kemijske metode.

Fizikalno - kemijskim metodama se uklanjaju različite onečišćujuće tvari prisutne u otpadnim vodama na način da se upotrebom kemijskih sredstava potakne taloženje ili odvajanje tih tvari adsorpcijom, flokulacijom i flotacijom. Obrada vode adsorpcijom primjenjuje se za uklanjanje organskih tvari, posebice postojanih, toksičnih i biološki nerazgradivih, kao i za uklanjanje tvari nepoželjnog mirisa i boje. Adsorpcija na aktivnom ugljenu kao adsorbentu je pouzdana metoda za uklanjanje otopljenih onečišćujućih tvari u industrijskim otpadnim vodama. Utvrđeno je da je postupak adsorpcije prihvatljiva metoda za uklanjanje bojila iz industrijskih otpadnih voda zbog jednostavnosti, fleksibilnosti dizajna i visokog stupnja pročišćavanja [3], te je u ovom radu proveden postupak izotermne adsorpcije kao metode uklanjanja reaktivnog bojila Reactive Black 5 iz otpadne vode na aktivnom ugljenu kao adsorbentu.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. OTPADNE VODE U PROCESU PROIZVODNJE TEKSTILNIH MATERIJALA**

Tekstilna industrija je jedna od industrija s najvećom potrošnjom vode u svom proizvodnom procesu. Velike količine vode upotrebljavaju se za različite postupke obrade tekstila. Tekstilno oplemenjivanje troši najveće količine vode i smatra se jednim od najvećih zagađivača. Smanjenje potrošnje vode u oplemenjivanju tekstila nastoji se postići smanjenjem omjera kupelji i regeneracijom otpadne vode [1]. Otpadna voda se zbog svog sastava ne može se direktno ispustiti u vodeni prijemnik jer kao takva ugrožava floru, faunu i ljudsko zdravlje, već se podvrgava mehaničkim, biološkim i fizikalno-kemijskim procesima u svrhu pročišćavanja.

#### **2.1.1. OTPADNE VODE TEKSTILNE INDUSTRIJE**

Tehnološka voda koja je posebno pripremljena prema zahtjevima i potrebama ove industrije, koristi se za otapanje bojila, kao medij za odvijanje kemijskih procesa, za pripremu sirovina, za ispiranje obrađenih materijala, itd. Otpadne vode u tekstilnoj industriji nastaju u procesu pripreme sirovine, bojadisanja vlakana, pređe ili gotove tkanine [4], te u procesima predobrade, odnosno pripreme tekstilnih sirovina, u kojima se odstranjuju razne nečistoće kao što su masti, škrobna sredstva, sredstva za kvašenje, omekšavanje i druga pomoćna sredstva [5]. Do najznačajnijih onečišćenja vode dolazi u fazama procesa oplemenjivanja pamuka i to prilikom pranja, iskuhavanja, bijeljenja, optičkog bijeljenja, bojadisanja, tiska i ispiranja. Kemijska (KPK) i biokemijska (BPK<sub>5</sub>) potrošnja kisika u mg O<sub>2</sub>/L raste s većim onečišćenjem otpadnih voda [1].

Otpadne vode mogu sadržavati i velike količine bojila, a nastaju nakon postupka bojadisanja tekstilnih materijala. Obojena otpadna voda utječe na apsorpciju i refleksiju sunčeve svjetlosti čime se ometa fotosinteza vodenih biljaka i ekološka ravnoteža. Bojila su stabilna na djelovanje svjetlosti i oksidacijska sredstva, neka od njih nisu biorazgradljiva, a ona koja sadrže teške metale su i otrovna [5].

U europskim državama su industrijske i obrtničke praonice najveći potrošači svježe vode i deterdženata za pranje tekstila, zbog čega je pročišćavanje takvih otpadnih voda nužno.

Sredstva za pranje sastoje se od više komponenata, a to su tenzidi, bilderi i alkalije, sredstva za bijeljenje, inhibitori pjene i parfemi. Zagađenost otpadnih voda nakon procesa pranja ovisi o vrsti robe, stupnju zaprljanja i postupku pranja [6].

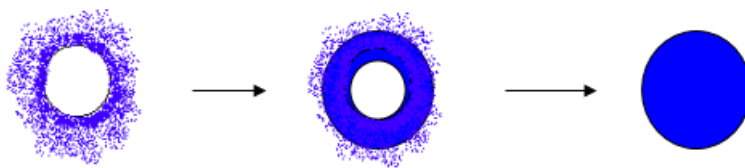
Otpadna voda industrijskih postrojenja je u većini slučajeva opterećena visokim sadržajem tvari organskog i/ili anorganskog podrijetla, različitim mineralima i metalima, a vrlo često i toksičnim i/ili kancerogenim tvarima. Koncentracije onečišćenja se prije ispuštanja u okoliš moraju svesti na maksimalno dozvoljene vrijednosti koje su propisane zakonom [7].

### **2.1.2. KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA NAKON PROCESA BOJADISANJA**

Bojadisanje tekstila je proces u kojem dolazi do kemijske reakcije između funkcionalnih skupina tekstilnog materijala i reaktivnih skupina vlakana. To je složeni, heterogeni proces u kojem kemijske reakcije ovise o izboru vlakana i strukturi reaktanata te o procesnim parametrima kao što su temperatura, pH, vrijeme i dodaci. Sve reakcije bojila – vlakno odvijaju se u amorfnom području vlakna, tzv. nesređenom dijelu. Temperatura je osnovni procesni parametar koji utječe na strukturne promjene unutar vlakna, odnosno povećanje amornog dijela. Promjenom temperature postiže se bolja topljivost bojila i veća brzina gibanja molekula bojila, odnosno dolazi do ubrzanja adsorpcije. Podešavanjem pH vrijednosti aktiviraju se funkcionalne skupine u vlaknu i osigurava se veza bojila - vlakno. Dodaci u kupelji ovise o izboru bojila i samom vlaknu, a mogu biti: sredstva za kvašenje, elektroliti, dispergatori, egalizatori, antimigracijska sredstva i dr. Pravilan izbor bojila i optimalno podešeni procesni parametri osiguravaju jednoličnost i postojanost obojenja te visok stupanj iscrpljenja bojila.

Proces bojadisanja odvija se u tri faze kako je prikazano na slici 1:

1. migriranje bojila iz kupelji na granicu faze sa vlaknom i adsorpcija na površinu vlakna
2. difuzija bojila s površine prema središtu vlakna
3. fiksiranje - reakcija molekula bojila sa funkcionalnim skupinama tekstilnog vlakna [8].



Sl. 1 Proces bojadisanja [8]

Voda ima dvostruku ulogu u procesu bojadisanja i tiska. Ona osigurava prijenos bojila na vlakno, a koristi se i za uklanjanje suvišne količine bojila s obrađenih tekstilija [9]. Bojila već u malim koncentracijama daju vodi intenzivno obojenje. Obojenost vodenih tokova u koje se ispuštaju otpadne vode iz bojadisaonica smanjuje mogućnost apsorpcije svjetlosnog zračenja i na taj način onemogućuje asimilaciju vodene flore, a ribe napuštaju zone s obojenom vodom. Uzrok postojanosti bojila u otpadnim vodama može se pripisati slabijoj biorazgradljivosti, a i slabim taloženjem u vodi. Bojila su postojana na utjecaj kemijskih sredstava, a mogu imati toksično i kancerogeno djelovanje na floru i faunu vodenih tokova [10]. U porastu je trend upotrebe reaktivnih bojila u procesima oplemenjivanja tekstila u mokrom, koji je pridonio povećanju primjene soli kao osnovnog pomoćnog sredstva. Ukupna količina soli koju tekstilne tvornice u svijetu ispuste godišnje u otpadne vode kao rezultat provedenih procesa bojadisanja iznosi i do 800 mil. kilograma. Uzevši u obzir sve veću ekološku osviještenost i sve strože zakonske propise (Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama, NN 40/99.), od tekstilnih se tvornica zahtijeva znatno smanjenje soli prisutnih u otpadnim vodama. Rješenje se nalazi u realizaciji kružnog toka vode unutar tvornice, s ciljem smanjenja potrošnje i onečišćenja vode. Proizvođači tekstilnih strojeva uglavnom su usmjereni na smanjenje omjera kupelji u strojevima za bojadisanje, a samim tim i na smanjenje potrebnih količina soli.

Uzevši sve navedeno u obzir, izbor metode pročišćavanja tehnoloških voda bojadisaonice ovisi o zakonom zahtijevanoj kvaliteti vode i njenoj daljnjoj namjeni, a zahtijeva i određena ekonomska ulaganja [11].

## 2.2. BOJILA U TEKSTILSTVU

Bojila su obojeni, najčešće organski, spojevi koji imaju sposobnost obojiti tekstilni ili neki drugi supstrat (papir, drvo, kožu itd.) s kojim stvaraju kemijsku vezu ili se na njega vežu trajnim fizičkim vezama. Pri tome se dobiveni određeni ton boje pripisuje kemijskoj strukturi tog spoja (bojila, pigmenta ...).

Osnovne karakteristike molekule bojila su:

1. selektivna adsorpcija svjetla koja osigurava obojenost
2. sposobnost otapanja u vodi
3. stvaranje veza sa funkcionalnim skupinama tekstilnog materijala odnosno fiksiranje, o čemu ovisi postojanost obojenja [8].

### 2.2.1. PODJELA BOJILA

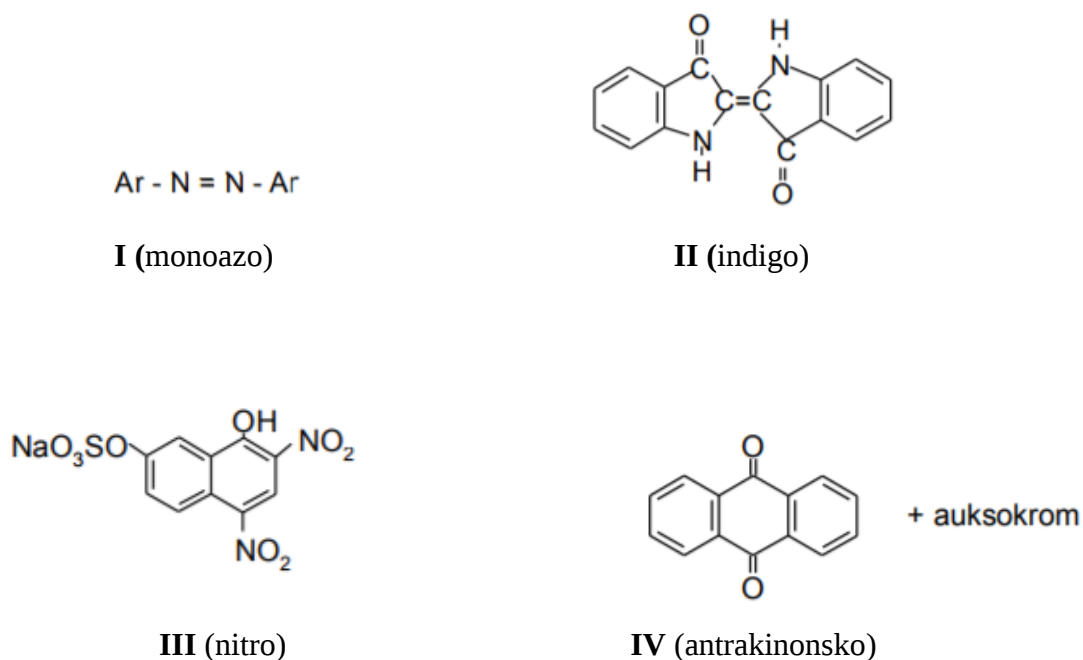
Bojila se mogu klasificirati na različite načine: prema tonu (plava, crvena...), prema podrijetlu (prirodna iz biljaka ili životinja i sintetička), prema afinitetu (za celulozu, kožu, hranu, biološke uzorke...), ali glavna podjela bojila je prema kemijskoj konstituciji i načinu primjene [12]. Također, bojila dijelimo i prema sposobnosti otapanja u vodi.

Podjela bojila prema kemijskoj strukturi ima mali značaj s gledišta praktične primjene. Mnoga bojila, iako imaju različitu kemijsku strukturu, primjenjuju se na sličan način kao i bojila iste strukture, koja imaju različito ponašanje prema tekstilnom supstratu [8].

Podjela bojila prema kemijskoj strukturi provodi se isključivo prema vrsti osnovnog kromofora u molekuli pa razlikujemo:

- |                        |                 |
|------------------------|-----------------|
| - azo (monoazo, diazo) | - oksazinska    |
| - difenilmetanska      | - indigoidna    |
| - trifenilmetanska     | - nitro         |
| - ksantenska           | - nitrozo       |
| - akridinska           | - antrakinonska |
| - azinska.             |                 |

Strukturne formule monoazo (I), indigo (II), nitro (III) i antrakinonskog (IV) bojila prikazane su na slici 2.



Sl. 2 Primjer bojila različitog kemijskog sastava [8]

Primjenska svojstva bojila temelje se na topljivosti i afinitetu prema vrsti tekstilnih vlakana [8]. Prema topljivosti, bojila se dijele na ona topljiva u vodi i na netopljiva u vodi. Bojila topljiva u vodi su obojene organske soli koje u vodi disociraju na obojeni anion, odnosno kation [13].

Bojila topljiva u vodi su [8]:

- |                                                                                                                                        |                                                                                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- bazna</li> <li>- kisela</li> <li>- supstantivna ili direktna</li> <li>- reaktivna.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- metalkompleksna 1:1 i 1:2</li> <li>- topljiva redukcijaska - leukoesteri</li> <li>- kiselo – močilska, i</li> </ul> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

U skupinu anionskih bojila spadaju kisela, metalkompleksna, reaktivna i direktna, te je za ta bojila karakteristično da sadrže jednu ili više anionskih skupina, najčešće sulfonsku ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Kationska bojila se još nazivaju i bazna bojila, a za njih je karakteristično da imaju pozitivan naboj smješten na kvaternom amonijevom ionu ili unutar molekule bojila. Topljivost tih bojila definira njihovo otapanje u vodi jer se u vodi ponašaju kao soli. Topljivost bojila uglavnom

raste porastom broja skupina odgovornih za topljivost.

Bojila netopljiva u vodi sadrže skupine koje imaju kisik sa slobodnim elektronskim parom (-OH, -OCH<sub>3</sub>) koji stvara vodikovu vezu sa vodom i na taj način bojilo stvara finu disperziju u kupelji [12].

Bojila netopljiva u vodi su [8]:

- disperzna
- redukcijaska
- indigo.
- sumporna
- pigmentna, i

Osim ovih bojila postoje i ona koja se sintetiziraju na vlaknu, a to su [8]:

- naftolna, i
- oksidacijska.

Podjela bojila prema afinitetu supstrata sačinjena je s obzirom na tri glavne vrste vlakana; celulozna, proteinska i sintetička.

### 2.2.2. REAKTIVNA BOJILA

Reaktivna bojila su topljivi obojeni spojevi koji sadrže reaktivne skupine sposobne stvarati kovalentnu vezu sa funkcionalnim skupinama tekstilnog materijala.

Struktura reaktivnog bojila prikazuje se na sljedeći način.



pri čemu simboli predstavljaju,

V – skupinu koja omogućuje topljivost bojila u vodi (najčešće –SO<sub>3</sub>Na, –COONa)

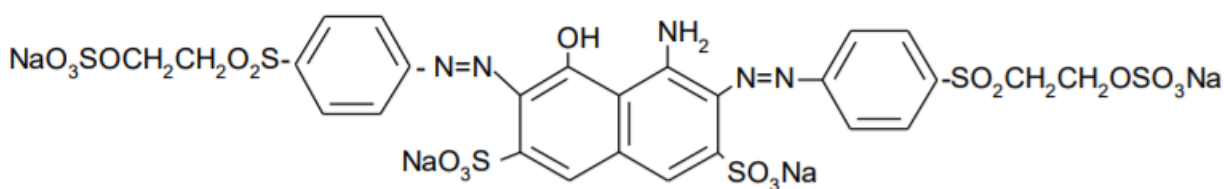
B – obojeni dio molekule (kromogen)

M – most koji povezuje kromogen i reaktivnu skupinu, najčešće (–SO<sub>2</sub>, –NHCO–, –NH–)

R – reaktivnu skupinu koja ima sposobnost da se kovalentnim vezama veže s nukleofilnim skupinama tekstilnog supstrata

X - nukleofilna (odlazeća) skupina, najčešće atom (–F, –Cl, –Br) ili ester β-hidroksietilsulfonske kiseline.

Osnovni dijelovi molekule, kromogen, most i reaktivna skupina, odgovorni su za supstantivnost i reaktivnost reaktivnog bojila. Kromogen je sačinjen od auksokroma i kromofora. Kromofor je nosioc obojenosti, a karakterizira ga nezasićena skupina (nitro, nitrozo, azo i karbonilna). Da bi jedna obojena supstanca bila bojilo, molekula mora dodatno sadržavati i amino, hidroksilne, sulfo ili karboksilne skupine, koje karakteriziraju auksokrom. Što je veći broj ovih skupina veća je topljivost, a manja supstantivnost. Auksokrom osigurava topljivost bojila u vodi, stvaranje veze bojilo – vlakno i podton. Bojilo Reactive Black 5 s četiri sulfonske skupine ima veliku topljivost i malu supstantivnost, slika 3.



Sl. 3 Strukturna formula reaktivnog bojila Reactive Black 5

Supstantivnost se definira kao afinitet bojila prema tekstilnom supstratu i pokazatelj je ukupnog iskorištenja svakog bojila. Kod bojila velike supstantivnosti brzo dolazi do adsorpcije, difuzije u vlakno, a potom i do uspostavljanja ravnoteže. Bojila male supstantivnosti stvaraju kovalentne veze s vlaknom na površini što otežava difuziju bojila u samo vlakno, te zahtijevaju veći volumen kupelji [8].

Reaktivnost reaktivnih bojila odgovorna je za nastajanje i stabilnost kovalentne veze bojilo – vlakno, te ovisi o kemijskoj i prostornoj građi molekule bojila, a naročito o reaktivnoj skupini. Reaktivne skupine bojila imaju različite mehanizme reakcije s nukleofilnim skupinama supstrata. Najzastupljenije su one skupine koje reagiraju prema mehanizmu nukleofilne bimolekularne (heteroaromatske) adicijsko – eliminacijske supstitucije, te skupine koje reagiraju prema mehanizmu nukleofilne adicije [13]. Funkcionalne skupine celuloznih tekstilnih vlakana koje reagiraju s reaktivnim bojilima stvarajući kovalentnu vezu su hidroksilne, a kod vune i svile to su amino-, karboksilne, hidroksilne i tiolne skupine.

### 2.2.3. PROCES BOJADISANJA REAKTIVNIM BOJILIMA

Bojadicenje reaktivnim bojilima mora se promatrati u cjelini jer se u sistemu odvijaju dvije paralelne reakcije: reakcija s celulozom i reakcija s vodom. Kinetički gledano, proces bojadisanja odvija se u tri faze:

- adsorpcija bojila na površinu vlakna
- difuzija bojila u unutrašnjost vlakna
- fiksiranje bojila u vlaknu tj. stvaranje kovalentne veze bojilo - vlakno [8].

Bojadicenje reaktivnim bojilima temelji se na reakciji nukleofilnih skupina tekstilnih vlakana kao što su  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-SH$ ,  $-COOH$  sa elektrofilnim centrima reaktivne skupine bojila. Isti nukleofilni karakter imaju i konkurentne molekule vode, koje reagiraju s reaktivnim bojilom po istom mehanizmu, pri čemu dolazi do hidrolize bojila. Proces bojadisanja s reaktivnim bojilom vodi se na način da je favoriziran u smjeru vezivanja bojila na vlakno tj. u smjeru fiksiranja [15].

Da bi se postigao najbolji stupanj iskorištenja reaktivnih bojila iz tehnoloških otopina za bojadisanje potrebno je podesiti brzinu reakcije, tako da cjelokupna količina bojila izreagira do završetka procesa bojadisanja. Pri tome je potrebno konstantno kontrolirati uvjete bojadisanja pri kojima se postiže najbolji stupanj iscrpljenja bojila u kupelji [16].

Najvažniji procesni parametri koji utječu na stupanj iscrpljenja bojila su: afinitet bojila prema vlaknu, omjer kupelji, temperatura, koncentracija elektrolita, pH i priroda vlakna. Optimalna vrijednost pH je u rasponu od 9,5 do 10,5 i podešava se dodatkom natrijeve lužine ( $NaOH$ ) [15].

Unatoč optimalnom vođenju tehnoloških procesa bojadisanja tekstilnih materijala, u tekstilnoj industriji se pojavljuju velike količine otpadnih voda, koje često imaju visoku ili nisku pH vrijednosti, visoku temperaturu i visoke koncentracije bojila ( $10-200\text{ mg/L}$ ) [17]. Otpadne vode većinom se stvaraju diskontinuirano, uglavnom dolazi do variranja u količini, sastavu i temperaturi, a prosječna temperatura otpadne vode prije ispuštanja u vodeni recipijent je u

rasponu od  $50$  do  $60\text{ }^{\circ}C$  [10]. Procjenjuje se da se  $10-15\%$  bojila ispušta u okoliš nakon završenog tehnološkog procesa bojadisanja [17].

## 2.3. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Na osnovi svega navedenog u dosadašnjem tekstu, razumljivo je da obrada otpadnih voda predstavlja značajan segment u tekstilnoj industriji. Izbor postupaka obrade otpadnih voda treba prilagoditi ovisno o načinu zagađenja, a sama obrada ovisi o tome što i u kojim količinama sadrži otpadna voda [18]. Otpadne vode potrebno je obraditi na način da ih se nakon obrade može ispustiti u kanalizaciju, a ako je moguće, stvoriti zatvoreni krug sustava pročišćavanja. Tu se razumijeva recikliranje vode u potpunosti i zbrinjavanje suhe tvari na ekološki prihvatljiv način na za to predviđena mjesta [19].

Pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije se provodi mehaničkom, fizikalno - kemijskom i biološkom obradom. Najčešće se primjenjuje kombinacija navedenih postupaka kako bi se zadovoljili kriteriji učinkovitosti i ekološki zahtjevi, vodeći pri tom računa o ekonomskoj isplativosti. Kombinacijom ovih postupaka može se postići djelomično ili potpuno pročišćavanje vode [1,18].

Fizikalno – kemijske metode obrade su:

- taloženje (sedimentacija)
- koagulacija
- flokulacija
- filtracija
- adsorpcija.

Taloženjem se odvajaju suspendirane tvari iz vode, u gravitacijskim taložnicima. Talože se samo tvari specifički teže od vode te one koje imaju dovoljno veliku dimenziju kako bi se pod utjecajem gravitacije sedimentirale na dno taložnika. Koagulacija je fizikalno - kemijski proces prevođenja jednofaznog sustava (otpadne vode) u pravi dvofazni sustav, destabilizacijom koloidnih čestica kemijskim sredstvima kao što su  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Flokulacija je proces oblikovanja velikih flokula od sitnih, destabiliziranih koloidnih čestica, stvaranjem povećanog gradijenta brzine u masi vode. Osnovna primjena ovih procesa je u svrhu bistrenja otpadnih voda, uklanjanje algi iz efluenta oksidacijskih laguna, te u biološkoj obradi otpadnih voda. Koagulacija i flokulacija su dva međusobno ovisna procesa. Nakon primarnog bistrenja (taloženja) slijedi filtracija preko različitih filtracijskih materijala kao što su kvarcni pijesak, antracit, lava, aktivni ugljen, koks i dr.

Biološkom pročišćavanju prethodi mehanička i eventualno kemijska obrada. Biološka obrada je oponašanje procesa samopročišćavanja koji savršeno funkcioniraju u prirodi. Obuhvaća razgradnju organskih otpadnih tvari pomoću mikroorganizama i njihovo prevođenje u biomasu ili plinove. Prednost biološke obrade je u dobrom razgrađivanju nečistoća (98 % - tno pročišćavanje za razliku od konvencionalnih 75 %), te u izbjegavanju rada s kemijskim tvarima koje izazivaju neželjene efekte ili su opasne za zbrinjavanje i odlaganje [7].

Biološke metode obrade otpadne vode su:

- razgradnja s aktivnim muljem
- biološki filtri
- pročišćavanje u lagunama.

Biološka obrada je vremenski sporija i prostorno zahtjevnija u odnosu na konvencionalne metode obrade otpadnih voda [1].

Proučavanjem raznih tehnologija u obradi otpadnih voda, pokazalo se da je adsorpcija na aktivnom ugljenu jedna od najučinkovitijih i najpouzdanijih fizikalno - kemijskih metoda. Nedostatak je skupoća komercijalno dostupnog aktivnog ugljena [5].

## **2.4. ADSORPCIJA**

Adsorpcija u najširem smislu označava promjenu koncentracije neke od komponenata na graničnoj površini faza heterogenog sustava. Faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije neke od komponenata naziva se adsorbent, a komponenta koja se adsorbira, adsorbat. Dobri adsorbenti su čvrste tvari s jako razvijenom površinom [20]. Adsorpcija na granici faza kruto - tekuće i kruto - plinovito, ovisno o karakteru veza koje se uspostavljaju između adsorbenta i adsorbata, može biti fizikalna ili kemijska. Za proces adsorpcije važan je odabir vrste adsorbata (npr. bojilo) i adsorbenta (npr. vlakno) koji osiguravaju visok kapacitet i brzinu adsorpcije, te ekonomsku isplativost. Važno je identificirati mehanizam adsorpcije, posebno interakcije koje su uključene u međuvezi adsorbent – adsorbat. Svojstva adsorpcije i adsorpcijske izoterme opisuju kako adsorbat reagira s adsorbentom [21,22].

Adsorpcija bojila na adsorbent (vlakno) u procesu iscrpljenja bojila obuhvaća tri faze. U prvoj fazi molekula bojila difundira kroz otopinu na površinu adsorbenta. Na prvu fazu mogu utjecati koncentracija bojila i miješanje. Zatim dolazi do adsorpcije molekula bojila na površinu adsorbenta molekulskim reakcijama. Ona ovisi o prirodi molekula bojila, npr. anionska ili kationska struktura. U trećoj fazi dolazi do difuzije molekula bojila u unutrašnjost tekstilnog materijala. Treća faza se smatra fazom koja određuje brzinu bojadisanja [23].

Faktori koji utječu na adsorpciju su:

- vrsta adsorbenta
- površina adsorbenta
- priroda adsorbata i adsorbenta
- pH otopine
- temperatura.

Površine mogu biti polarne i nepolarne, pri čemu će se polarna tvar jače adsorbirati na polarnom adsorbentu. Adsorbenti mogu biti također porozni i neporozni. Adsorbent mora posjedovati aktivnu površinu, što znači da mora imati veliku vanjsku površinu (geometrijsku) i unutarnju površinu (šupljine u strukturnoj rešetci) [24].

Priroda adsorbata ima izravan utjecaj na adsorpciju. Npr. što je topljivost adsorbata manja adsorpcija je bolja. Ako je topljivost veća, jača je veza između otapala i otopljene tvari, te je adsorpcija slabija. Vrijednost pH otopine utječe na doseg adsorpcije. Organska zagađivala se bolje uklanjaju iz vode adsorpcijom ukoliko je niži pH, jer je površina aktivnog ugljena sposobnija za adsorpciju pri nižim pH vrijednostima. Povećanjem temperature smanjuje se adsorpcija jer je adsorpcija, tj. adsorpcijska ravnoteža egzotermnog karaktera. Svaka krutina je potencijalni adsorbent, ali bitan je površinski karakter te krutine. Aktivni ugljen, kao jedan od najzastupljenijih adsorbenta, priprema se iz drva, lignita i ugljena i aktivira se u atmosferi CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, vodene pare, zraka ili drugih plinova na temperaturama između 300 i 1000 °C. Kakva će mu biti površina tj. mikroporozna struktura, ovisi o čitavom nizu detalja.

Ostali adsorbenti su:

- prirodni ugljen
- obrađeni ugljen
- tekući pepeo
- metalni oksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ )
- drvene strugotine, i
- silikatni materijali (zeoliti).

Postoje tri načina kojima se molekule iz kapljevite faze mogu vezati na površinu čvrstog tijela. To su fizikalna adsorpcija, kemisorpcija i elektrostatska adsorpcija.

Fizikalna adsorpcija opisuje vezanje molekula adsorbata (tvar koja se adsorbira) na površinu adsorbenta (tvar na kojoj se odvija proces adsorpcije) vodikovim vezama i van der Waalsovima (Londonovim) privlačnim silama, koje su po jačini veze slabije u usporedbi s kovalentnim i ionskim vezama. Drugi način vezanja molekula iz kapljevite faze na površinu krute faze je kemisorpcija pri kojoj molekule ili atomi adsorbata stvaraju kemijsku vezu s adsorbentom, odnosno nastoje naći mjesta da se maksimalno, s obzirom na koordinacijski broj, povežu s adsorbentom. Kemisorpcija je u pravilu vrlo spora jer je za nju potrebna velika energija aktivacije. Kada se jednom formira kovalentna veza onda ju je teško raskinuti. Za desorpciju je u tom slučaju potrebna velika količina energije. Razlika između fizikalne i kemijske adsorpcije je u tome što je fizikalna adsorpcija vrlo brza i reverzibilna, dok je kemijska adsorpcija spora i zahtijeva velike količine energije za obrnuti proces desorpcije. Elektrostatska adsorpcija je rezultat je elektrostatskih privlačenja. Ionski izmjenjivači ponašaju se kao adsorbenti pri čemu veličina iona utječe na brzinu adsorpcije (manji ioni se brže adsorbiraju). Svaku adsorpcijsku pojavu možemo energijskim mjerenjima ili mjerenjem brzine uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže pri izotermnim uvjetima svrstati u jedan tip, odnosno jednu vrstu adsorpcije [25].

#### **2.4.1. ADSORPCIJSKE IZOTERME**

Adsorpcijske izoterme se najčešće određuju i teorijski su najbolje opisane. Određuje se adsorbirani volumen plina u ovisnosti o tlaku pri konstantnoj temperaturi, odnosno na više različitih temperatura. Ako je riječ o otopinama, određuje se masa adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbenta u ovisnosti o koncentraciji. Te ovisnosti prikazane grafički ili

jednadžbom dobile su naziv po njihovim autorima. U literaturi se najčešće spominju Freundlichova, Langmuirova i BET (Brunauera, Emmetta i Tellera) izoterma, iako postoje i drugi modeli koji su primjenjivi u određenim slučajevima.

#### **2.4.1.1. FREUNDLICHOVA ADSORPCIJSKA IZOTERMA**

Freundlichova adsorpcijska izoterma opisuje slučaj fizikalne adsorpcije koja opada s porastom temperature. Drugim riječima, smanjenjem temperature pospješuje se adsorpcija jer pri većoj temperaturi (veća energija sustava) slabe adsorpcijske sile koje zadržavaju tvar na površini adsorbenta. Mnoge adsorpcijske pojave pripadaju tom tipu adsorpcije. Koristi se još i danas, a nedostatak joj je da vrijedi samo pri nižim ravnotežnim tlakovima.

Jednadžba je postavljena empirijski (eksperimentom):

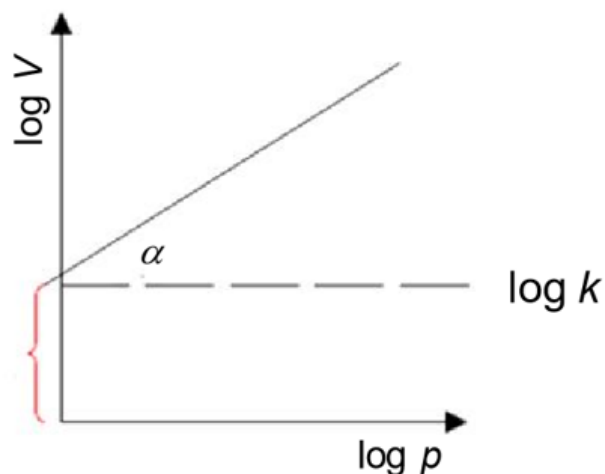
$$V = k \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

gdje konstanta  $n$  predstavlja intenzitet adsorpcije, dok konstanta  $k$  ukazuje na kapacitet adsorpcije. Kvocijent  $1/n$  poprima vrijednost 0,4 – 0,6 i uvijek je manji od 1. Obje konstante ovise o vrsti adsorbenta i adsorbata te o temperaturi.

Logaritmiranjem Freundlichove jednadžbe dobije se izraz:

$$\log V = \log k + \frac{1}{n} \log p \quad (2)$$

Ukoliko eksperimentalni podaci zadovoljavaju Freundlichovu izotermu odnos logaritamske vrijednosti volumena adsorbiranog plina ( $\log V$ ) i logaritamske vrijednosti tlaka ( $\log p$ ) mora biti linearan kao što je prikazano na slici 4 [24].



Sl. 4 Grafički prikaz Freundlichove jednadžbe u logaritamskom obliku

Za sustav čvrsto - kapljevito Freundlichova jednadžba poprima izraz

$$n_a = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

pri čemu je:

$n_a$ - masa adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbenta (ili češće masa adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbenta)

$c$  - koncentracija adsorbata u otopini,

a logaritamski izraz jednadžbe tada poprima oblik:

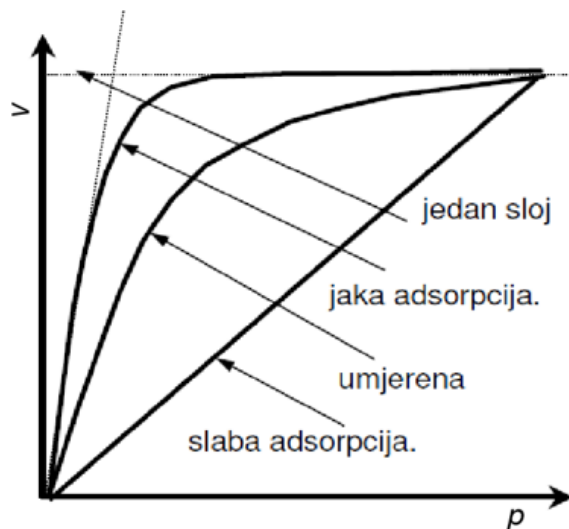
$$\log n_a = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (4)$$

Freundlichovom izotermom određeno je da adsorpcija s povišenjem tlaka, odnosno koncentracije raste, ali uglavnom do određene vrijednosti, a onda pored povišenja tlaka (koncentracije) ostaje konstantna [24].

#### 2.4.1.2. LANGMUIROVA ADSORPCIJSKA IZOTERMA

Langmuir postavlja adsorpcijsku teoriju za koju dobiva Nobelovu nagradu za kemiju 1932. godine. Langmuirova izoterma vrijedi za većinu slučajeva kemisorpcije i predstavlja jednoslojnu adsorpciju. On je pretpostavio da je površina adsorbenta podijeljena na elementarne plohe, a svaka ploha može vezati jednu molekulu plina, pri čemu se stvara jednomolekularan sloj. Nakon zasićenja, daljnjim povišenjem tlaka (plin) ili koncentracije (otopina) broj adsorbiranih molekula se ne povećava. Drugim riječima, na neko mjesto adsorbenta može se adsorbirati molekula samo ako na tom mjestu već nije vezana neka molekula adsorbata ili ukoliko se sa tog mjesta neka molekula desorbirala.

Prema ideji ovog modela nastaje dinamička ravnoteža između adsorpcije i desorpcije pri konstantnom tlaku i temperaturi uz pretpostavku da između adsorbiranih molekula nema uzajamnog djelovanja. Langmuirova izoterma grafički je prikazana na slici 5.



Sl. 5 Grafički prikaz Langmuirove izoterme

Iz grafa se može vidjeti da volumen adsorbiranog plina raste s porastom tlaka dok sve elementarne plohe na površini adsorbenta nisu zaposjednute tj. dok se ne stvori jednomolekularni sloj adsorbiranog plina. Količina adsorbirane tvari proporcionalna je zaposjednutoj (pokrivenoj) površini, a volumen koji zauzima jednomolekularni sloj može se definirati jednadžbom:

$$V = V_{max} \cdot \theta = V_{max} \cdot \frac{K \cdot p}{K \cdot p + 1} \quad (5)$$

gdje je,

$V_{max}$  – maksimalni zaposjednuti volumen,

$\theta$  – pokrivenost površine jednomolekularnim slojem,

$K$  – omjer konstante adsorpcije i konstante desorpcije,

$p$  – tlak.

Langmuirova izoterma može se linearizirati i jednadžba pravca tada ima izraz:

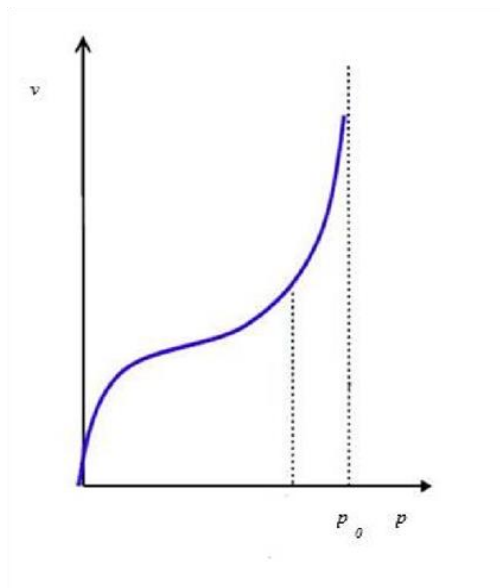
$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_{max} \cdot K} + \frac{1}{V_{max}} \cdot p \quad (6)$$

pri čemu nagib pravca  $\frac{1}{V_{max}}$  ovisi o temperaturi.

Ukoliko eksperimentalni podaci zadovoljavaju Langmuirovu izotermu omjer  $p/V$  u odnosu na  $p$  mora biti linearan [24].

#### **2.4.1.3. IZOTERMA BRUNAUERA, EMMETTA I TELLERA**

Određeni broj adsorpcijskih pojava nije se moglo objasniti niti Langmuirovom izotermom, niti Freundlichovom izotermom. Stoga su znanstvenici ispravili matematički model Langmuirove izoterme uz pretpostavku da se na jednomolekularni adsorbirani sloj može adsorbirati više slojeva vezanih fizičkim silama. Već je i prije bilo očito da na većini čvrstih površina dolazi do višeslojne adsorpcije. Rezultat toga je nastanak Brunauer, Emmett, Teller B.E.T. izoterme, slika 6.



Sl. 6 Grafički prikaz Brunauer, Emmett, Teller – B.E.T. izoterme

Do određene vrijednosti tlaka krivulja ima sličan oblik kao i Langmuirova izoterma. Nakon toga i malim povećanjem tlaka dolazi do adsorpcije još nekoliko slojeva. Nakon adsorbiranog prvog sloja na površini čvrste faze može se naslojiti još molekula adsorbata zbog toga što postoje privlačne sile između već adsorbiranih molekula i čestica plina (ili otopljene tvari u nekoj otopini).

Ovim je modelom pretpostavljeno postajanje više istovremenih ravnoteža i to ravnoteža između adsorpcije i desorpcije u 1. sloju, zatim ravnoteža između desorpcije 1. sloja i adsorpcije 2. sloja itd. Također, ovim je modelom adsorpcija i desorpcija uspoređena sa kondenzacijom i isparavanjem. Na taj je način bilo moguće definirati uspostavljanje ravnoteže između adsorpcije i desorpcije uspostavljanjem ravnoteže između kondenzacije i isparavanja [24].

Matematički izraz B.E.T. jednadžbe:

$$V = V_m \cdot \frac{cp}{(p_0 - p)[1 + \frac{p}{p_0}(c-1)]} \quad (7)$$

gdje je,

$V_m$  – volumen koji bi prekrrio površinu A jednomolekularnim slojem,

$p_0$  - ravnotežni tlak iznad zadnjeg sloja o kojem ovisi kondenzacija i isparavanje.

B.E.T. jednadžba ima i linearizirani oblik:

$$\frac{p}{(p_0-p)V} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{c \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (8)$$

gdje je  $c$  kompleksna konstanta u kojoj je sadržana energija, tj. energijske razlike u isparavanju [25].

Mnoge čvrste tvari koje se upotrebljavaju kao adsorbenti imaju neravnu površinu koju nije moguće točno definirati, što znači i da nije moguće odrediti broj aktivnih mjesta na površini.

B.E.T. izoterma se može upotrijebiti za određivanje veličine površine, što može poslužiti pri ocjenjivanju svojstava sitnozrnatih katalizatora i adsorbenata [24].

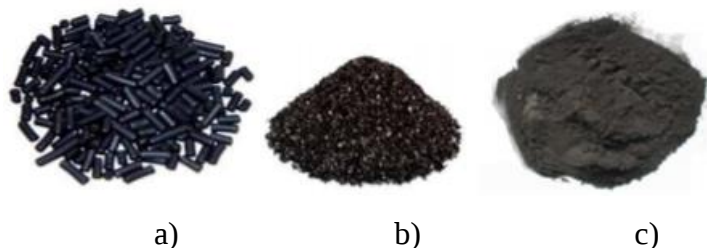
#### 2.4.2. AKTIVNI UGLJEN KAO ADSORBENT

Aktivni ugljen je porozni materijal s velikom aktivnom površinom i kao takav, najčešći adsorbent u procesima pročišćavanja voda. Tijekom procesa pročišćavanja otpadnih voda, onečišćujuće tvari se akumuliraju na aktivnoj površini, pa stoga i adsorpcijski kapacitet pojedine vrste aktivnog ugljena ovisi o ukupnoj aktivnoj površini po jedinci volumena. Što je veća aktivna površina veći je i kapacitet adsorpcije.

Proces proizvodnje aktivnog ugljena odvija se u dvije faze, piroliza i aktivacija. Kao osnovni materijal ili sirovina za dobivanje aktivnog ugljena koriste se materijali s visokim udjelom

ugljika (npr. ugljen, drvo, treset). Iz navedenih sirovina se u fazi pirolize destilacijom uklanjaju lakše organske frakcije pri čemu zaostaje kruti karbonizirani (spaljeni) ostatak. Postupak se provodi na temperaturama između 700 i 900°C. Karbonizirani ostatak se u fazi aktivacije podvrgava djelovanju pare i ugljičnog dioksida pri čemu nastaje mreža mnogobrojnih pora i kanala na površini materijala s velikom ukupnom površinom.

Aktivni ugljen se na tržištu može naći u peletiranom, granuliranom i praškastom obliku, slika 7.

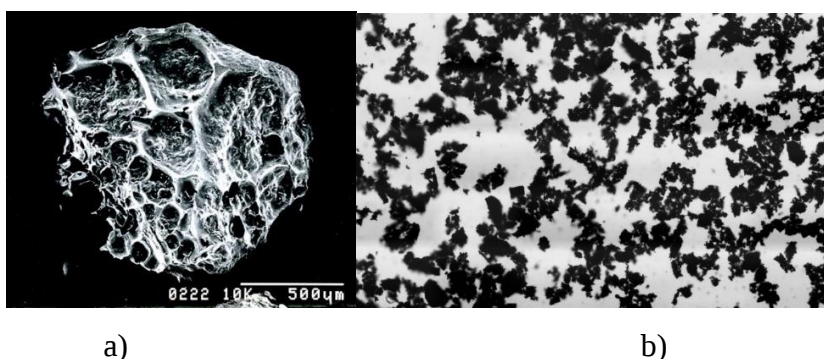


Sl. 7 Aktivni ugljen: a) peletirani, b) granulirani, c) praškasti

Pore aktivnog ugljena najčešće imaju dimenzije promjera između 10 do 10.000 Å. Razlikujemo makropore s promjerom većim od 1000 Å i mikropore s promjerom manjim od 1000 Å. Na adsorpcijske karakteristike pojedinog adsorpcijskog materijala najviše utječe broj i vrsta mikropora [26]. Dvije vrste aktivnog ugljena koje se najčešće primjenjuju u procesima obrade voda su:

- granulirani aktivni ugljen (GAU ili eng. GAC) s česticama većim od 0,1 mm i uobičajenim rasponom između 0,4 i 2,5 mm
- praškasti aktivni ugljen (PAU ili eng. PAC) s česticama manjim od 74  $\mu\text{m}$  i uobičajenim rasponom između 10 i 50  $\mu\text{m}$

Prašasti aktivni ugljen se dozira u vodu za direktnu adsorpciju ili tijekom procesa koagulacije i flokulacije, ali uvijek prije faze filtracije. U ovom radu korišten je praškasti aktivni ugljen, a struktura čestice takvog ugljena snimljena elektronskim i svjetlosnim mikroskopom prikazana je na slici 8 [27,28].



Sl. 8 Čestica praškastog aktivnog ugljena snimljena a) elektronskim i b) svjetlosnim mikroskopom

## 2.5. KINETIKA ADSORPCIJE

Kinetika adsorpcije određuje se eksperimentalno u svrhu istraživanja mehanizma adsorpcije i moguće regulacije njezine brzine, brzine difuzije i procesa prijenosa mase. Kinetički modeli mogu se podijeliti u dvije skupine:

- pseudo kinetički modeli adsorpcije
- modeli prijenosa mase.

### 2.5.1. KINETIČKI MODEL PSEUDO PRVOG REDA

Općenito prvi model koji opisuje neki adsorpcijski proces je model pseudo - prvog reda kojeg je razvio Lagergren 1898. g [29]. Navedeni model se primjenjuje i danas s ciljem opisivanja mehanizma adsorpcije, a opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mjesta za vezanje adsorbata na površinu adsorbenta. Najčešći i izravan način da se istraži adsorpcijski kapacitet adsorbenta za neki adsorbat je provedba izotermne adsorpcije u stanju ravnoteže. Kada je količina adsorbirane tvari na adsorbentu jednaka količini tvari koja se desorbira sa adsorbenta uspostavljena je ravnoteža i koncentracija otopine se ne mijenja.

Kinetički model pseudo prvog reda prikazuje se sljedećim matematičkim izrazom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{ravn} - q_t) \quad (9)$$

pri čemu je,

$q_t$  – količina adsorbirane tvari po masi adsorbenta nakon vremena  $t$ , a

$k_1$  – kinetička konstanta brzine adsorpcije pseudo prvog reda.

Integriranjem ove jednadžbe dobiva se sljedeći linearizirani matematički izraz:

$$\ln(q_{ravn} - q_t) = \ln q_{ravn} - k_1 \cdot t \quad (10)$$

Kinetička konstanta  $k_1$  može se odrediti iz vrijednosti koeficijenta pravca na grafičkom prikazu odnosa  $\ln(q_{\text{ravn}} - q_t)$  u ovisnosti od vremena  $t$ , a iz vrijednosti odsjeka na ordinati može se izračunati kapacitet adsorpcije ( $q_{\text{ravn}}$ ). Ukoliko se adsorpcija odvija po ovom modelu izračunata vrijednost kapaciteta adsorpcije morala bi približno odgovarati eksperimentalnoj uz relativno visok koeficijent korelacije.

## 2.5.2. KINETIČKI MODEL PSEUDO DRUGOG REDA

Ho i McKay [30] su razvili jednadžbu kinetičkog modela pseudo drugog reda također temeljenu na kapacitetu adsorpcije. Taj se kinetički model može definirati izrazom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{\text{ravn}} - q_t)^2 \quad (11)$$

gdje je,

$k_2$  - konstanta brzine adsorpcije pseudo drugog reda.

Pokretačka sila adsorpcije, koja je razlika između ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta i adsorpcijskog kapaciteta u nekom vremenu ( $t$ ) proporcionalna je broju aktivnih mjesta na adsorbentu [30].

Integriranjem i preuređenjem te jednadžbe dobiva se izraz:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_{\text{ravn}}^2} + \frac{1}{q_{\text{ravn}}} \cdot t \quad (12)$$

Ako je ovaj kinetički model primjenjiv, grafički prikaz ovisnosti omjera vremena adsorpcije i količine adsorbirane tvari po masi adsorbenta ( $t/q_t$ ) o vremenu adsorpcije ( $t$ ) trebao bi dati linearan odnos. Ova jednadžba omogućava da se kapacitet adsorpcije može izračunati iz nagiba pravca, a potom i konstanta  $k_2$  iz vrijednosti odsjeka na ordinati. Jednadžba pseudo - drugog reda uspješno je primijenjena za opisivanje adsorpcijskih procesa različitih tvari iz vode [31].

### 2.5.3. MODEL MEĐUČESTIČNE DIFUZIJE

Prema modelu međučestične difuzije, adsorbat prelazi iz otopine na površinu adsorbenta u jednom ili nekoliko koraka pod kojima se podrazumijeva vanjska difuzija ili difuzija u filmu, difuzija unutar pora adsorbenta te adsorpcija na površini pora adsorbenta. Ovaj model adsorpcije kontroliran je koeficijentom prijenosa mase te brzinom kojom adsorbat difundira prema adsorbentu [32].

Pretpostavlja se da adsorpcija velikih molekula, za koje je potrebno duže vrijeme postizanja ravnoteže, ovisi o vanjskom sloju adsorbata i/ili prijenosu mase adsorbata u adsorbent tijekom difuzije, te unutarčestičnoj difuziji. U većini slučajeva međučestične difuzije adsorpcija se mijenja gotovo proporcionalno sa drugim korijenom vremena ( $t^{0.5}$ ), a ne sa vremenom  $t$ . Linearan odnos, s pravcem koji prolazi kroz ishodište, je pokazatelj da je međučestična difuzija ključni korak u procesu adsorpcije, tj. da određuje ukupnu brzinu adsorpcije [33].

Karakteristike međučestične difuzije najbolje su opisane modelom međučestične difuzije:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (13)$$

gdje je,

$k_{id}$  – konstanta brzine međučestične difuzije,

$C$  - odsječak koji daje uvid u debljinu graničnog sloja [32].

## 2.6. SPEKTROMETRIJA

Spektrometrija je grana analitičke kemije koja se bavi dobivanjem informacija o kemijskom sastavu i strukturi tvari na temelju separacije, detekcije i mjerenja energijskih promjena što se događaju u atomskim jezgrama, atomskom elektronskom omotaču ili u molekulama kao rezultat njihove interakcije s elektromagnetskim zračenjem ili sa česticama. Spektrometrija je svaki postupak mjerenja spektra, tj. intenziteta izdvojenih dijelova nekog zračenja u ovisnosti o nekom njegovu svojstvu (energiji, valnoj duljini, frekvenciji) [34].

### 2.6.1. APSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA

Apsorpcijska spektrometrijska analiza temelji se na sposobnosti atoma, iona i molekula da apsorbiraju zračenje. Količina apsorbiranog zračenja je kvantitativna mjera za koncentraciju

apsorbirajuće tvari, dok se energija apsorbiranog zračenja ( $\Delta E$ ), koja određuje prirodu apsorbirajuće tvari, može izraziti veličinom:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (14)$$

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (15)$$

gdje je,

$h$  - Planckova konstanta,  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js,

$\nu$  - frekvencija zračenja.

Tvari apsorbiraju ili emitiraju energiju svjetlosti frekvencije  $\nu$  u kvantima energije  $h\nu$ .

Apsorbirana je energija jednaka razlici energije elektrona na višem i nižem elektronskom nivou (Bohrovo pravilo frekvencije).

Apsorpcijska spektrometrijska analiza monokromatskog zračenja odvija se u ultraljubičastom (UV) i vidljivom (VIS) području spektra, 190 – 1000 nm [35]. Koristi se za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i organskih komponenti u otopini. Boja otopine ovisi o prisustvu drugih tvari kao što su određeni anioni ili ligandi. Organske komponente apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra.

Koncentracija analizirane vrste određuje se preko pojednostavljenog matematičkog izraza Beer-Lambertovog zakona:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (16)$$

gdje je,

$A$  – apsorbancija,

$\varepsilon$  – molarni apsorpcijski koeficijent,

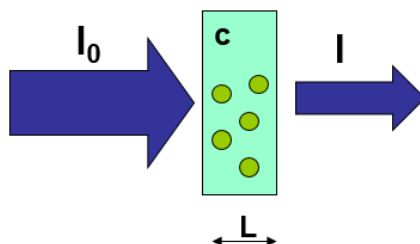
$b$  – debljina sloja koji apsorbira,

$c$  - tražena koncentracija.

Molarni apsorpcijski koeficijent ( $\varepsilon$ ) opisuje vjerojatnost da čestica apsorbira upadni kvant zračenja.

Instrument koji se koristi u UV/VIS spektrometriji zove se UV/VIS spektrometar. Spektrometar mjeri intenzitet elektromagnetskog zračenja koje je prošlo kroz analizirani

uzorak ( $I$ ) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog elektromagnetskog zračenja ( $I_0$ ), kako je prikazano na slici 9.

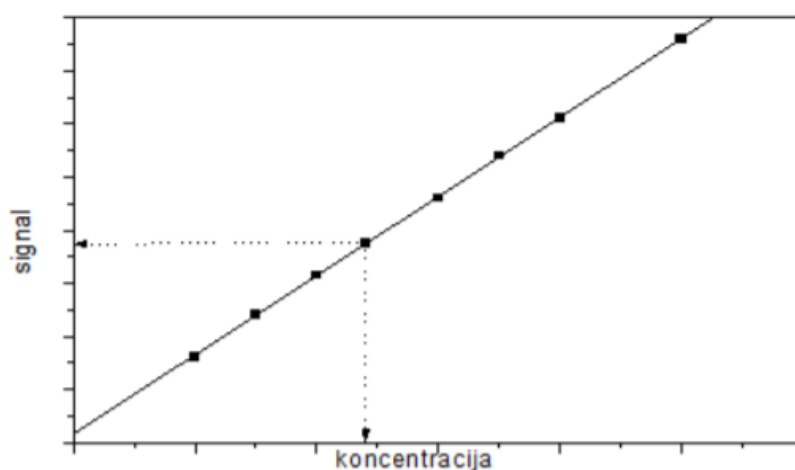


Sl. 9 Smanjenje intenziteta zračenja nakon prolaska kroz otopinu koja ga apsorbira [36]

Beerov zakon izražava linearnu ovisnost između apsorbancije i koncentracije molekula koje apsorbiraju u otopini [36].

### 2.6.2. BAŽDARNI DIJAGRAM

Baždarni dijagram je prikaz ovisnosti niza koncentracija analita o odzivu analitičkog instrumenta. Baždarni dijagrami se rade na način da se pripravi otopina ispitivane tvari različitih koncentracija. Takvi standardi za baždarenje se mjere pogodnim analitičkim instrumentom pod istim uvjetima kao što se mjeri i nepoznata količina analita u nekom uzorku. Kada se jednom izradi baždarni pravac, koncentracija analita u bilo kojem uzorku jednostavno se očita iz pravca, kao što je prikazano na slici 10.



Sl. 10 Baždarni pravac

Prilikom izrade baždarnog dijagrama važno je da standardi za baždarenje pokrivaju cijelo područje koncentracija potrebnih za daljnju analizu. Važno je uključiti u baždarni pravac i vrijednost slijepe probe. Slijepa proba sadrži ista otapala i reagense kao i standardi za baždarenje samo što ne sadrži tvar koju se određuje. Iako je za očekivati da bi signal slijepe probe bio nula, neki put to i nije tako. Bitno je spomenuti da se kod izrade baždarnog pravca na y - os stavlja signal iz instrumenta, a standardne koncentracije se stavljaju na x - os [37].

Jednadžba baždarnog pravca može se prikazati matematičkim izrazom:

$$y = a + bx \quad (17)$$

gdje je,

b - nagib pravca, i

a - odsječak na osi y.

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. PRIBOR**

1. Laboratorijske čaše od 50 cm<sup>3</sup>, 100 cm<sup>3</sup>;
2. Boca štrcaljka;
3. Kapaljka;
4. Odmjerne tikvice od 25cm<sup>3</sup> – 1000 cm<sup>3</sup>;
5. Trbušaste pipete od 1,0 cm<sup>3</sup>, 2,0 cm<sup>3</sup>, 5,0 cm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup> i 50 cm<sup>3</sup>;
6. Propipeta;
7. Büchnerov lijevak,  $\phi$  55 mm;
8. Vodena vakuum sisaljka;
9. Filter – papir plava vrpca.

#### **3.2. KEMIČALIJE**

1. Bojilo Reactive Black 5 C. I. 20505 (Everzol Black B, Everlight Chemical Industrial Corp.);
2. Aktivni ugljen, p.a., Kemika
3. Standardna puferka otopina, pH = 4,01  $\pm$  0,01; Mettler Toledo
4. Standardna puferka otopina, pH = 6,87  $\pm$  0,01; Mettler Toledo

#### **3.3 MJERNI I OSTALI UREĐAJI**

##### **1. Spektrofotometar Lambda 20**

Spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer, dvozračni s monokromatorom optičkom refleksijskom mrežicom, valno područje od 190 – 1100 nm, dva izvora zračenja (halogeni za vidljivi dio spektra i deuterijski za ultraljubičasti dio spektra) i fotodiodom kao detektorom, slika 11.



Sl. 11 Spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer

Uvjeti mjerenja:

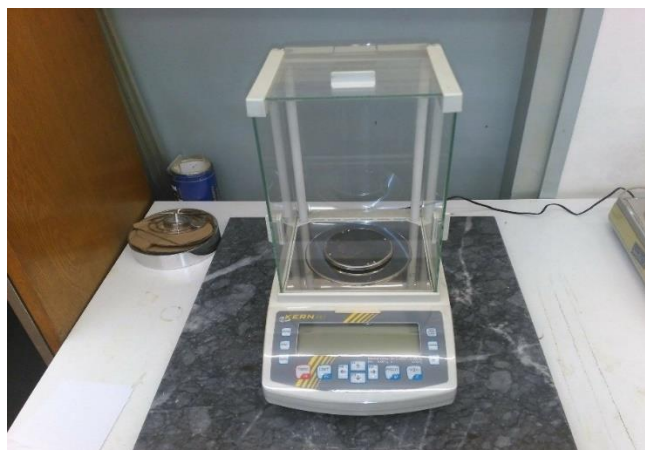
- Određivanje apsorpcijskog maksimuma
  - Početna valna duljina: 400 nm
  - Konačna valna duljina: 750 nm
  - Veličina pukotine: 2 nm
  - Brzina: 250 nm/min
  - Kiveta radna i referentna: 1,00 cm (staklena)
- Izrada baždarne krivulje:
  - Valna duljina: 598 nm
  - Veličina pukotine: 2 nm
  - Brzina: 250 nm / min
  - Kiveta radna i referentna: 1,00 cm (staklena)

## 2. pH metar CG 842, slika 12



Sl. 12 pH metar CG 842, Scott, s elektrodom Blue Line 14 pH Geräte GmbH, Njemačka

3. Analitička vaga KERN & Sohn GmbH, slika 13



Sl. 13 Analitička vaga KERN & Sohn GmbH

4. Mućkalica s termostatom, slika 14

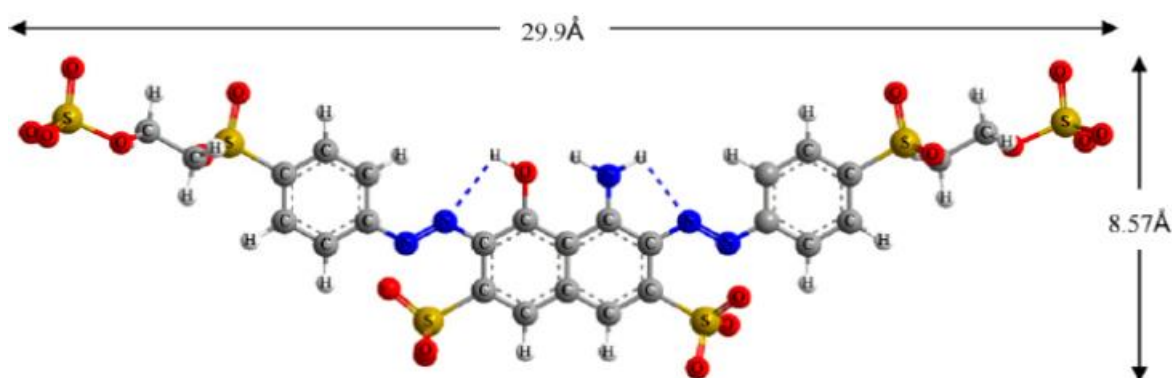


Sl. 14 Mućkalica Heidolph Unimax 1010 i Heidolph Inkubator 1000

### 3.4. KARAKTERISTIKE UPOTREBLJENOG BOJILA

Molekulska formula aniona bojila Reactive Black 5 prikazana je na slici 15, a podaci za navedeno bojilo su sljedeći:

1. Kemijska formula:  $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
2.  $M = 991,82 \text{ g mol}^{-1}$
3. Maksimalna valna duljina apsorpcije:  $\lambda_{max} = 598 \text{ nm}$



Sl. 15 Molekulska formula aniona reaktivnog bojila Reactive Black 5

### 3.5. POSTUPAK ISPITIVANJA

U ovom radu korišteno je bojilo Reactive Black 5 (Everzol Black B) koncentracije  $c_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$ . Adsorpcija je provedena na način da je  $50 \text{ cm}^3$  otopine bojila navedene koncentracije mućkano sa 0,1 g osušenog aktivnog ugljena (24 sata na temperaturi  $105^\circ\text{C}$ ) u vremenu od 30 minuta, 1 sat, 2 sata, 3 sata, 4 sata (po 3 paralelne probe) pri brzini 250 okr/min i temperaturi  $45 (\pm 1)^\circ\text{C}$ . Postupak adsorpcije proveden je i nakon 16 sati kako bi se utvrdila koncentracija adsorbiranog bojila nakon uspostavljanja ravnoteže. Suspenzije su nakon mućkanja profiltrirane kroz filter – papir (Büchnerov lijevak uz vodenu vakuum sisaljku), te je filtratima izmjerena apsorbancija na spektrofotometru s ciljem određivanja koncentracije bojila nakon adsorpcije. Svakom filtratu izmjerena je i pH vrijednost. Intenzitet obojenosti otopine u nekim je slučajevima bio prevelik, pa je takav filtrat razrijeđen, a

vrijednost koncentracije izračunate iz baždarnog dijagrama u tom je slučaju pomnožena sa faktorom razrijeđenja ( $f_r$ ).

$$c_k = c \cdot f_r \quad (18)$$

Iz dobivenih je vrijednosti izračunata srednja vrijednost koncentracije bojila ( $c_{k,sr.}$ ). Koncentracija adsorbiranog bojila ( $c_{ads.}$ ) izračunata je iz razlike početne koncentracije i srednje vrijednosti koncentracije bojila nakon adsorpcije prema izrazu:

$$c_{ads} = c_0 - c_{k,sr} \quad (19)$$

Postotak adsorbiranog bojila izračunat je iz odnosa koncentracije adsorbiranog bojila i njegove početne koncentracije prema izrazu:

$$\%ads. = \frac{c_{ads}}{c_0} \quad (20)$$

dok je masa adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) izračunata prema izrazu:

$$q_t = c_{ads} \cdot \frac{V}{m_{ads}} \quad (21)$$

pri čemu je,

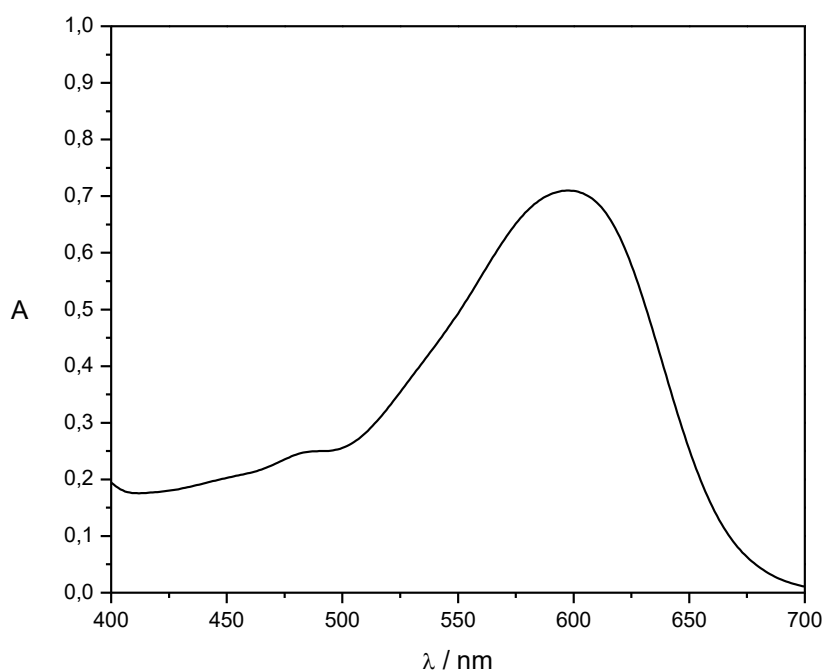
$V$  – volumen otopine bojila ( $V = 0,05 \text{ dm}^3$ ), i

$m_{ads}$  – masa adsorbenta ( $m = 0,1 \text{ g}$ ).

## 4. REZULTATI RADA I RASPRAVA

### 4.1. IZRADA BAŽDARNOG DIJAGRAMA

Vodenoj otopini bojila Reactive Black 5 koncentracije  $300 \text{ mg dm}^{-3}$  izmjeren je na spektrofotometru apsorpcijski spektar u rasponu valnih duljina od  $400 - 750 \text{ nm}$ , slika 16. Iz dijagrama je vidljivo da ovo bojilo maksimalno apsorbira zračenje pri valnoj duljini  $598 \text{ nm}$ .

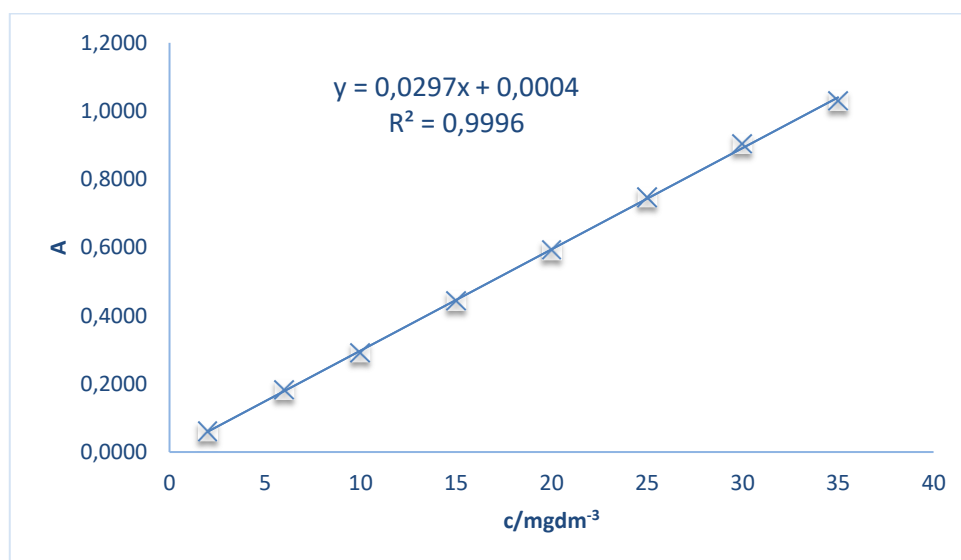


Sl. 16 Apsorpcijska krivulja za bojilo Reactive Black 5,  $c = 25 \text{ mg dm}^{-3}$

Za izradu baždarnog dijagrama pripremljene su vodene otopine bojila koncentracija  $c = 2 - 35 \text{ mg dm}^{-3}$ , te su pri toj valnoj duljini izmjerene vrijednosti apsorbancija koje su prikazane u tablici 1, a baždarni dijagram izrađen na temelju tih vrijednosti prikazan je na slici 17. Na slici se jasno uočava linearna ovisnost koncentracije o apsorbanciji, što se vidi i po izrazu za jednadžbu pravca i koeficijentu koleracije ( $R^2 = 0,9996$ ).

Tab. 1 Vrijednosti apsorbancije bojila Reactive Black 5 za koncentracije  $c = 2 - 35 \text{ mg dm}^{-3}$

| $c / \text{mg dm}^{-3}$ | A      |
|-------------------------|--------|
| 2                       | 0,0603 |
| 6                       | 0,1822 |
| 10                      | 0,2920 |
| 15                      | 0,4430 |
| 20                      | 0,5923 |
| 25                      | 0,7477 |
| 30                      | 0,9036 |
| 35                      | 1,0298 |



Sl. 17 Baždarni dijagram bojila Reactive Black 5 za koncentracije  $c = 2 - 35 \text{ mg dm}^{-3}$

## 4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE BOJILA NAKON PROVEDENE ADSORPCIJE

Nakon provedenog postupka adsorpcije sa 0,1 g aktivnog ugljena, tj. mućkanja u vremenu od 30 minuta, 1 sat, 2 sata, 3 sata, 4 sata i 16 sati izmjerene su vrijednosti apsorbancije na spektrofotometru te iz jednadžbe pravca izračunate koncentracije bojila u otopini. Primjenom matematičkog izraza (18), poglavlje 3.5., izračunate su vrijednosti koncentracije bojila ( $c_k$ ), te srednje vrijednosti koncentracije bojila ( $c_{k,sr}$ ), tablica 2.

Tab. 2. Vrijednosti koncentracije bojila izračunate iz apsorbancije

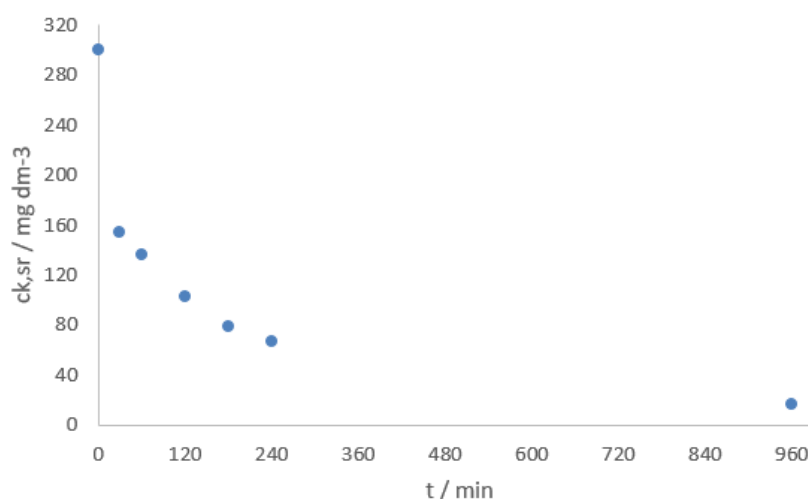
| $t / \text{min}$ | A      | $c / \text{mg dm}^{-3}$ | $f_R$ | $c_k / \text{mg dm}^{-3}$ | $c_{k,sr} / \text{mg dm}^{-3}$ | $\sigma$ |
|------------------|--------|-------------------------|-------|---------------------------|--------------------------------|----------|
| 30               | 0,4604 | 15,49                   | 10    | 154,9                     | 153,8                          | 0,9      |
|                  | 0,4557 | 15,33                   | 10    | 153,3                     |                                |          |
|                  | 0,4558 | 15,33                   | 10    | 153,3                     |                                |          |
| 60               | 0,4086 | 13,74                   | 10    | 137,4                     | 136,1                          | 1,1      |
|                  | 0,4027 | 13,55                   | 10    | 135,5                     |                                |          |
|                  | 0,4027 | 13,55                   | 10    | 135,5                     |                                |          |
| 120              | 0,3065 | 10,31                   | 10    | 103,1                     | 102,9                          | 0,6      |
|                  | 0,3037 | 10,21                   | 10    | 102,1                     |                                |          |
|                  | 0,3037 | 10,34                   | 10    | 103,4                     |                                |          |
| 180              | 0,2363 | 7,94                    | 10    | 79,4                      | 78,7                           | 0,6      |
|                  | 0,2337 | 7,86                    | 10    | 78,6                      |                                |          |
|                  | 0,2326 | 7,82                    | 10    | 78,2                      |                                |          |
| 240              | 0,1949 | 6,55                    | 10    | 65,5                      | 66,6                           | 1,6      |
|                  | 0,2038 | 6,85                    | 10    | 68,5                      |                                |          |
|                  | 0,1960 | 6,58                    | 10    | 65,8                      |                                |          |
| 960              | 0,4378 | 14,70                   | -     | 14,7                      | 16,0                           | 1,1      |
|                  | 0,4962 | 16,60                   | -     | 16,6                      |                                |          |
|                  | 0,4951 | 16,60                   | -     | 16,6                      |                                |          |

Na temelju srednje vrijednosti koncentracije bojila, prema matematičkim izrazima (19), (20) i (21) izračunata je koncentracija adsorbiranog bojila ( $c_{ads}$ ), postotak adsorbiranog bojila (% ads.) i masa adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ), tablica 3.

Tab. 3 Vrijednosti koncentracije adsorbiranog bojila ( $c_{ads}$ ), postotka adsorbiranog bojila (% ads.) i mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) izračunate na temelju srednje vrijednosti koncentracije bojila

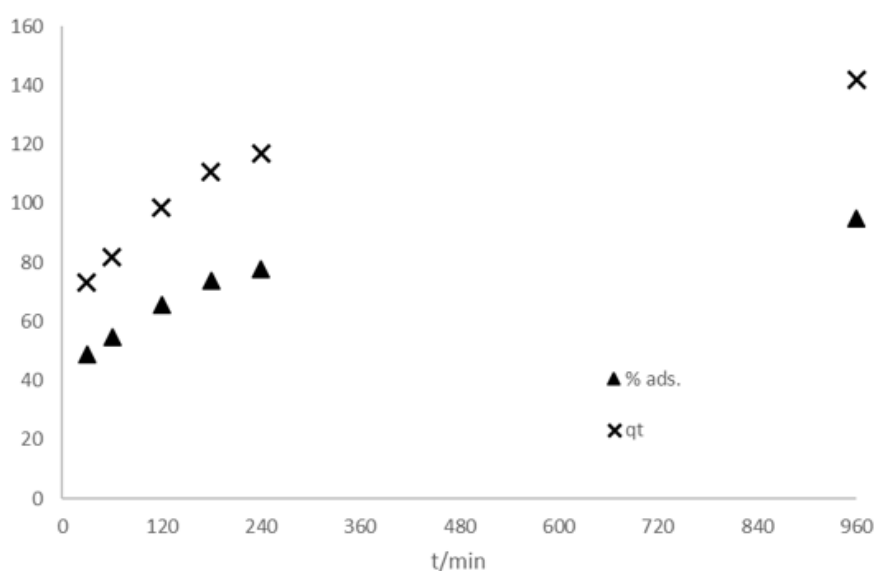
| $t / \text{min}$ | $c_{k,sr} / \text{mg dm}^{-3}$ | $c_{ads} / \text{mg dm}^{-3}$ | % ads. | $q_t / \text{mg g}^{-1}$ |
|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|--------------------------|
| 30               | 153,8                          | 146,2                         | 48,7   | 73,1                     |
| 60               | 136,1                          | 163,9                         | 54,6   | 82,0                     |
| 120              | 102,9                          | 197,1                         | 65,7   | 98,6                     |
| 180              | 78,7                           | 221,3                         | 73,8   | 110,7                    |
| 240              | 66,6                           | 233,4                         | 77,8   | 116,7                    |
| 960              | 16,0                           | 284,0                         | 94,7   | 142,0                    |

Ovisnost srednje konačne koncentracije bojila ( $c_{k,sr}$ ) o vremenu adsorpcije ( $t$ ) prikazana je na slici 18.



Sl.18 Ovisnost srednje konačne koncentracije bojila ( $c_{k,sr}$ ) o vremenu adsorpcije ( $t$ )

Iz grafičkog prikaza može se uočiti da koncentracija bojila u otopini nakon provedene adsorpcije eksponencijalno pada u ovisnosti s vremenom. Nasuprot tome, vrijednosti koncentracija adsorbiranog bojila ( $c_{ads}$ ), kao i mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) eksponencijalno rastu što je vidljivo na slici 19. Iz tablice 3 je također vidljivo da se vrijednost % adsorbiranog bojila vremenom povećava, te da se nakon 16 sati mućkanja pri temperaturi od  $45 (\pm 1) ^\circ\text{C}$  i 250 okr/min adsorbiralo približno 95 % bojila, dok je za adsorpciju 49 % bojila bilo potrebno približno 30 min.



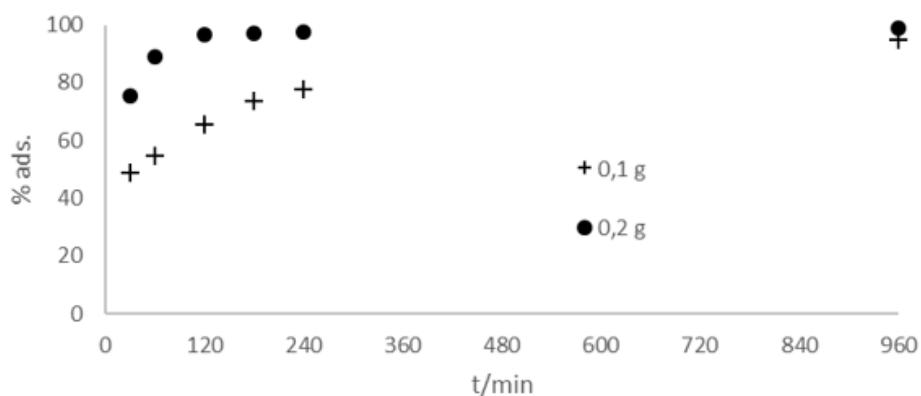
Sl.19 Grafički prikaz koncentracije adsorbiranog bojila ( $c_{ads}$ ) i mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) u ovisnosti o vremenu ( $t$ )

Cilj ovog rada bio je i usporediti adsorpciju ovog bojila primjenom veće mase adsorbenta od 0,2 g [38]. Usporedba postotka adsorbiranog bojila (% ads.) tijekom vremena od 30 min, 1 sata, 2 sata, 3 sata, 4 sata i 16 sati, za mase aktivnog ugljena od 0,1 g i 0,2 g [38] dana je u tablici 4.

Tab. 4 Usporedba postotka adsorbiranog bojila (% ads.) na aktivnom ugljenu od 0,1 g i 0,2 g [38]

| t / min | % ads. |            |
|---------|--------|------------|
|         | 0,1 g  | 0,2 g [38] |
| 30      | 48,7   | 75,3       |
| 60      | 54,6   | 89,0       |
| 120     | 65,7   | 96,5       |
| 180     | 73,8   | 97,2       |
| 240     | 77,8   | 97,7       |
| 960     | 94,7   | 99,0       |

Prema očekivanju, iz podataka u tablici 4 uočava se da povećana masa aktivnog ugljena pospješuje adsorpciju bojila Reactive Black 5, ali je pri tome važno utvrditi koliko povećanje mase adsorbenta utječe na povećanu adsorpciju pri istoj temperaturi. U slučaju mase aktivnog ugljena od 0,1 g nakon 30 minuta vrijednost % adsorbiranog bojila približno iznosi 49 % i kontinuirano raste do vrijednosti od približno 95 % nakon 16 sati. Nakon 30 minuta isto se bojilo na 0,2 g aktivnog ugljena adsorbiralo u iznosu od 75 %, što je za 27 % (ili 1,5 puta) više, nakon čega slijedi sporiji rast sve do vrijednosti od 99 %. Na slici 20 se vidi strmiji rast postotka adsorbiranog bojila kod mase aktivnog ugljena od 0,2 g i brže postizanje zasićenja. U vrijednosti postotka adsorbiranog bojila nakon 960 minuta nema veće razlike (samo 4 %), ali kako je važno da se postupak adsorpcije pri pročišćavanju otpadnih voda odvija u što kraćem vremenu, treba zaključiti da je malo povećanje mase aktivnog ugljena, sa 0,1 g na 0,2 g, rezultiralo puno većim vrijednostima % adsorbiranog bojila u kraćem vremenskom periodu. Bilo bi vrijedno ispitati i kakve su razlike u još kraćim vremenskim razmacima, npr. nakon 10 i 20 minuta, što je u planu daljnjeg istraživanja.



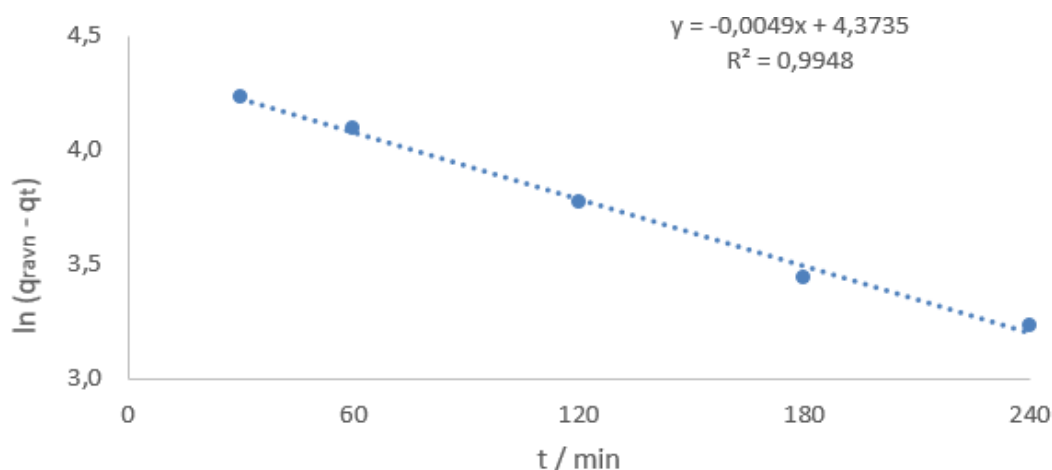
Sl. 20 Usporedba postotka adsorbiranog bojila (% ads.) na 0,1 g i 0,2 g [38] aktivnog ugljena

### 4.3. ADSORPCIJSKE IZOTERME

Adsorpcijske izoterme opisuju nelinearnu i dinamičku ravnotežu koja se uspostavlja između adsorbirane tvari na adsorbentu i koncentracije tvari u otopini pri konstantnoj temperaturi, a prikazuju se grafički odnosom koncentracije adsorbirane tvari po masi adsorbenta u stanju ravnoteže u ovisnosti o koncentraciji tvari u otopini. U ovom je radu korištena samo jedna početna koncentracija bojila,  $c_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$ , stoga nije bilo moguće grafički prikazati tu ovisnost i time odrediti tip adsorpcijske izoterme. U literaturi je opisan slučaj adsorpcije prilikom koje ne dolazi do stvaranja monomolekulnog sloja, a mehanizam adsorpcije je hibrid koji ima elemente i Langmuirove i Freundlichove izoterme, odnosno i kemisorpcije i fizikalne adsorpcije. Radi se o adsorpciji bojila Reactive Black 5 na komercijalno dostupnom aktivnom ugljenu Filtrasorb 400 (F400) [39]. Moguće je pretpostaviti da je mehanizam adsorpcije obrađen u ovom radu, također hibrid, stoga je u daljnjem istraživanju naglasak stavljen na određivanje kinetike adsorpcije.

#### 4.4. KINETIKA ADSORPCIJE

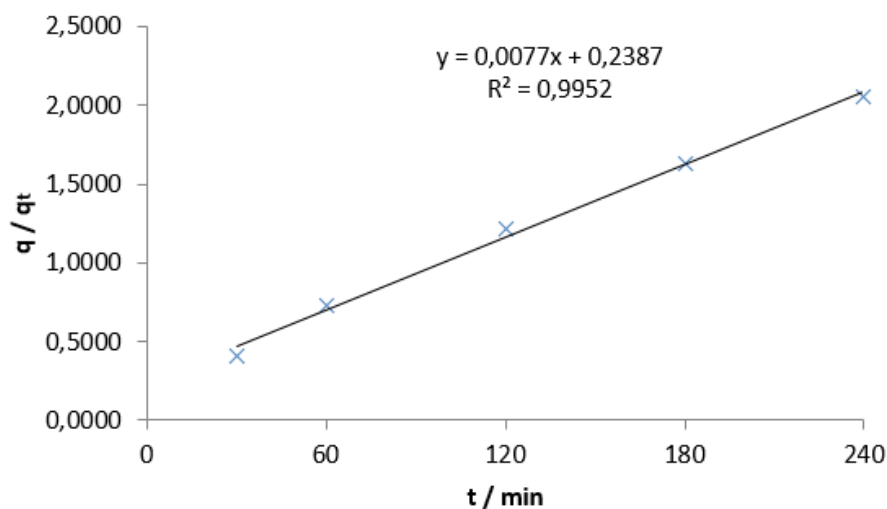
U tablici 3 dana je vrijednost količine adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) nakon vremena adsorpcije od 30 min, 1 sata, 2 sata, 3 sata, 4 sata, te nakon uspostavljanja ravnoteže u vremenu od 16 sati ( $q_{rav}$ ). Primjenom jednadžbe (10) može se izračunati vrijednost kinetičke konstante brzine adsorpcije  $k_1$  i količine adsorbiranog bojila po masi adsorbenta u stanju ravnoteže ( $q_{rav}$ ) za kinetički model pseudo prvog reda. Grafički prikaz vrijednosti  $\ln(q_{rav} - q_t)$  u ovisnosti o vremenu ( $t$ ) dan je na slici 21.



Sl. 21 Grafički prikaz odnosa vrijednosti  $\ln(q_{rav} - q_t)$  i vremena adsorpcije ( $t$ )

Kinetička konstanta  $k_1$  izračunata iz jednadžbe pravca iznosi  $0,0049 \text{ min}^{-1}$ , a vrijednost koeficijenta korelacije za pravac na slici iznosi 99,48 %. Iako je pravac regresije gotovo idealan, ovaj kinetički model nije prikladan za opis kinetike adsorpcije, jer vrijednost  $q_{rav}$  izračunata iz jednadžbe pravca iznosi  $79,3 \text{ mg dm}^{-3}$  i nije u skladu s eksperimentalno dobivenom vrijednosti ( $142,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , tablica 3).

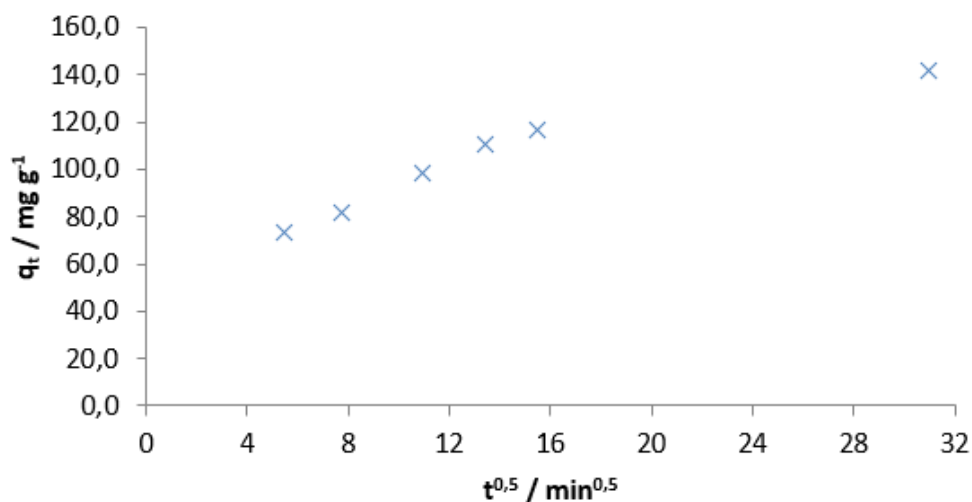
Primjenom jednadžbe (12) može se izračunati vrijednost kinetičke konstante brzine adsorpcije  $k_2$  i količine adsorbiranog bojila po masi adsorbenta u stanju ravnoteže ( $q_{rav}$ ) za kinetički model pseudo drugog reda. Grafički prikaz vrijednosti omjera vremena adsorpcije i količine adsorbirane tvari po masi adsorbenta ( $t/q_t$ ) u ovisnosti o vremenu ( $t$ ) daje linearan odnos sa još većom vrijednošću koeficijenta korelacije od 99,52 %, slika 22.



Sl. 22 Grafički prikaz odnosa omjera vremena adsorpcije i količine adsorbirane tvari po masi adsorbenta ( $t/q_t$ ) i vremena adsorpcije ( $t$ )

Vrijednost  $q_{\text{rav}}$  izračunata iz jednadžbe pravca iznosi  $129,9 \text{ mg dm}^{-3}$ . Razlika između eksperimentalno dobivene vrijednosti i izračunate vrijednosti iznosi svega  $14 \text{ mg dm}^{-3}$ , dok je kod kinetičkog modela pseudo prvog reda puno veća i iznosi  $62,7 \text{ mg dm}^{-3}$ . S obzirom na vrijednost  $q_{\text{rav}}$  razumljivo je da pseudo model drugog reda puno bolje opisuje kinetiku adsorpcije bojila Reactive Black 5 na aktivnom ugljenu. Vrijednost konstante brzine adsorpcije  $k_2$  izračunate iz jednadžbe pravca iznosi  $0,0002483 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Slika 22 pokazuje da eksperimentalni podaci dobro slijede linearni odnos adsorpcijskog modela pseudo drugog reda.

Model međučestične difuzije razmatra se prema grafičkom prikazu količine adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) u ovisnosti o drugom korijenu vremena adsorpcije ( $t^{0,5}$ ), slika 23.



Sl. 23 Grafički prikaz odnosa količine adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) i drugog korijena vremena adsorpcije ( $t^{0,5}$ )

Na slici se može uočiti da ovisnost količine adsorbirane tvari po masi adsorbenta i drugog korijena vremena adsorpcije nije linearna. Iz navedenog se može zaključiti da međučestična difuzija nije jedini proces koji utječe na brzinu adsorpcije i da se adsorpcijski proces odvija u više koraka različitom brzinom. To bi moglo značiti da difuziju bojila diktiraju pore adsorbenta. Različite veličine pora uvjetuju različitu brzinu adsorpcije u više koraka. Iz slike je također vidljivo da je brzina difuzije u početku veća, a s vremenom se smanjuje. Molekule bojila prodiru postepeno u unutarnju strukturu adsorbenta, popunjavajući njegove pore, što rezultira smanjenjem slobodnog prostora za adsorpciju. Neke molekule bojila će stoga ostati nevezane u otopini, u trenutku kada dođe do zasićenja. Pretpostavlja se da većina molekula bojila prodire u adsorbent uzdužno, dakle svojom manjom dimenzijom ( $8,57 \text{ \AA}$ ), slika 15. Stoga je difuzija molekule bojila Reactive Black 5 određena svojom dimenzijom [39].

#### 4.5. REZULTATI MJERENJA pH VRIJEDNOSTI

Izmjerena pH – vrijednost otopine bojila koncentracije  $c_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$  iznosi  $\text{pH}_b = 6,45$ . Izmjerene pH vrijednosti nakon provedene adsorpcije dane su u tablici 5. Iz izmjerenih vrijednosti izračunate su srednje vrijednosti ( $\text{pH}_s$ ), te vrijednosti koja pokazuju za koliko se

pH promijenio u odnosu na pH otopine čistog bojila ( $\text{pH}_s - \text{pH}_b$ ).

Tab. 5 Rezultati dobiveni mjerenjem pH vrijednosti nakon adsorpcije

| $t / \text{min}$ | pH   | $t / ^\circ\text{C}$ | $\text{pH}_s$ | $\sigma$ | $\text{pH}_s - \text{pH}_b$ |
|------------------|------|----------------------|---------------|----------|-----------------------------|
| 30               | 7,27 | 27,5                 | 7,31          | 0,04     | 0,86                        |
|                  | 7,35 | 27,7                 |               |          |                             |
|                  | 7,30 | 26,8                 |               |          |                             |
| 60               | 7,17 | 28,1                 | 7,19          | 0,03     | 0,74                        |
|                  | 7,22 | 28,5                 |               |          |                             |
|                  | 7,19 | 28,5                 |               |          |                             |
| 120              | 7,16 | 30,1                 | 7,18          | 0,04     | 0,73                        |
|                  | 7,16 | 30,7                 |               |          |                             |
|                  | 7,23 | 31,3                 |               |          |                             |
| 180              | 7,43 | 27,3                 | 7,44          | 0,01     | 0,99                        |
|                  | 7,43 | 28,8                 |               |          |                             |
|                  | 7,45 | 28,6                 |               |          |                             |
| 240              | 7,20 | 28,7                 | 7,22          | 0,02     | 0,77                        |
|                  | 7,24 | 30,0                 |               |          |                             |
|                  | 7,22 | 29,6                 |               |          |                             |
| 960              | 7,43 | 30,7                 | 7,43          | 0,01     | 0,98                        |
|                  | 7,43 | 26,5                 |               |          |                             |
|                  | 7,44 | 26,6                 |               |          |                             |

Reactive Black 5 je bojilo čija vodena otopina pokazuje  $\text{pH} < 7$  i koje disocira u vodi stvarajući nabijeni obojeni ion, a reakcija disocijacije pojednostavljeno se može prikazati na sljedeći način:



Između negativnog iona bojila  $\text{B}^{4-}$  i aktivnog ugljena postoji privlačna sila, no aktivni ugljen adsorbira i određenu količinu vodikovih iona te se u pravilu zbog toga pH vrijednost povećava [39].

## 5. ZAKLJUČAK

S obzirom da je tekstilna industrija jedan od većih potrošača i zagađivača vode u svijetu, važno je provoditi istraživanja u svrhu iznalaženja načina uklanjanja štetnih tvari iz otpadnih voda. Jedna od mogućih metoda koja se u tu svrhu može koristiti je adsorpcija. Stoga je u ovom radu ispitana adsorpcija reaktivnog bojila Reactive Black 5 koncentracije  $c_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$  na aktivnom ugljenu pri povišenoj temperaturi ( $45^\circ \text{C}$ ). Na temelju provedenog istraživanja može se zaključiti:

- da se koncentracija bojila u otopini nakon provedene adsorpcije eksponencijalno smanjuje u ovisnosti o vremenu, dok % adsorbiranog bojila eksponencijalno raste
- da se približno 50 % bojila adsorbira nakon 1 sata
- da masa aktivnog ugljena značajno utječe na proces adsorpcije bojila; nakon 30 minuta postotak adsorbiranog bojila (% ads.) na masi aktivnog ugljena od 0,2 g za 26 % je veći od onog na masi aktivnog ugljena od 0,1 g
- da kinetika adsorpcije za primijenjeni sustav slijedi izraz adsorpcijskog modela pseudo drugog reda.
- da međučestična difuzija nije ključan proces koji utječe na brzinu adsorpcije i da se adsorpcijski proces odvija u više koraka s različitom brzinom.

Važno je da se postupak adsorpcije pri pročišćavanju otpadnih voda odvija u što kraćem vremenu, ali bi trebalo voditi brigu i da se aktivni ugljen kao otpadni materijal nakon procesa adsorpcije ekološki zbrine, odnosno da se nađe najpovoljniji omjer vremena adsorpcije i mase aktivnog ugljena onečišćenog bojom, jer on također predstavlja teret za okoliš.

## POPIS KORIŠTENE LITERATURE:

- [1] Jurac, Z. i sur.: Otpadne vode u pamučnoj industriji Duga Resa, *Sigurnost*, **50** (2008.), 129 – 138.
- [2] Došen-Šver, D. i Bešenski, S.: Nastajanje i karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije, *Tekstil* **35** (1986.), 325.
- [3] Barakat M. A.: New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, **4** (2011.) 361–377.
- [4] <http://studenti.rs/seminarski-radovi/otpadne-vode-tekstilne-industrije/>, pristupljeno 15. 8. 2017.
- [5] Mizdraković M. i sur.: Uklanjanje baznog bojila iz modelnih otpadnih voda adsorpcijom na otpadnom pepelu, *Tekstil* **58** (2009.), 600 – 609.
- [6] Petrinić I. i sur.: Upotreba naprednih tehnologija za pročišćavanje otpadnih voda u praonicama rublja, *Tekstil* **52** (2003.), 455 – 462.
- [7] Višić, K. i sur.: Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi, *Tekstil* **64** (2015.), 109-121.
- [8] Sutlović, A.: Radni materijal s predavanja ak. god. 2016/2017., *Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu*.
- [9] Petrinić, I., Helix – Nielsen, C.: Nove membranske tehnologije za obradu tekstilnih otpadnih voda i njihovu ponovnu uporabu, *Tekstil* **63** (2014.), 243 – 250.
- [10] Došen – Šver, D. i sur.: Adsorpcija bojila za tekstil kod temperature 60 °C iz vodenih otopina na prirodnim adsorbensima, *Tekstil* **41** (1992.), 1 - 6.
- [11] Parac – Osterman, Đ. i sur.: Pročišćavanje otpadnih voda bojadisaonice fizikalno - kemijskom metodom i biosorpcijom – mogućnost recikliranja vode, *Tekstil* **59** (2010.), 307 – 316.
- [12] Parac-Osterman, Đ., Karaman, B.: Osnove teorije bojenja tekstila, *Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno - tehnološki fakultet*, 2013.
- [13] Parac-Osterman, Đ.: Osnove o boji i sustavi vrednovanja, *Tekstilno – tehnološki fakultet, Zagreb*, 2007.
- [14] Parac-Osterman, Đ.: Radni materijali s predavanja ak. god. 2010 / 2011., *Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu*
- [15] Glogar, M. A.: Radni materijal s predavanja ak. god. 2016 / 2017., *Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu*
- [16] Miljković, M.: Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije reaktivnih bojila u tehnološkim rastvorima i na obojenim tekstilnim materijalima, *magistarski rad, Niš*, 1991.
- [17] Chung – Hsin W. et al.: Decolorization of Procion Red MX – 5B in electrocoagulation (EC), UV / TiO<sub>2</sub> and ozone – related systems, *Dyes and Pigments* **76** (2008), 187-194
- [18] Parac – Osterman, Đ. i sur.: Voda u oplemenjivanju tekstila – sirovina i otpad, *Tekstil* **52** (2003.) 2, 55 – 62.
- [19] Mamilović D., Nikolić O.: Obrada otpada te otpadnih voda kroz proizvodnju acetilena

- iz kalcijevog karbida, VIII međunarodni simpozij Gospodarenje otpadom Zagreb 2004., Zagreb, 17. – 19. 11. 2004.
- [20] Saleem M., T. Pirzada, R. Qadeer: Sorption of some azo – dyes on wool fiber from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A, Physico-chem. Eng. Aspects*, **260** (2005.), 183-188.
- [21] Sawada K., M. Ueda: Adsorption behavior of direct dye on cotton in non – aqueous media, *Dyes and Pigments* **58** (2003.), 37 – 40.
- [22] Chairat M. et al.: An adsorption and kinetic study of lac dyeing on silk, *Dyes and Pigments* **64** (2005.), 231 – 241.
- [23] Carrillo F., M. J. Lis, J. Valldeperas: Sorption isotherms and behavior of direct dyes on lyocell fibres, *Dyes and Pigments*, **52** (2002.), 129 – 136.
- [24] Cetina, M.: Radni materijali s predavanja ak. god. 2016 / 2017., Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- [25] Košutić, K.: Radni materijali s predavanja ak. god. 2016 / 2017., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.
- [26] [http://studenti.ptfos.hr/Diplomski\\_studij/Upravljanje\\_kakvom\\_vode\\_i\\_procesi\\_obradbe\\_vode/teorijski%20dio/UKV%20i%20POV%204.pdf](http://studenti.ptfos.hr/Diplomski_studij/Upravljanje_kakvom_vode_i_procesi_obradbe_vode/teorijski%20dio/UKV%20i%20POV%204.pdf), pristupljeno 20. 8. 2017.
- [27] [http://www.chemistryland.com/CHM107Lab/Exp01\\_AirFilter/NewLab/Exp1Air.html](http://www.chemistryland.com/CHM107Lab/Exp01_AirFilter/NewLab/Exp1Air.html), pristupljeno 22. 8. 2017.
- [28] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ActivatedCharcoalPowder\\_BrightField.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ActivatedCharcoalPowder_BrightField.jpg), pristupljeno 22. 8. 2017.
- [29] Lagergren, S.: Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, **24** (1898), 1 - 39.
- [30] Ho, Y. S., McKay, G: Pseudo - second order model for adsorption processes, *Process Biochemistry* **34** (1999.), 451 - 465.
- [31] Qiu, H. i sur.: Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University Science A*, **10** (2009.), 716 - 724.
- [32] Sivasankar V, Muruges S, Rajkumar S, Darchen A: Cerium dispersed in carbon (CeDC) and its adsorption behavior: A first example of tailored adsorbent for fluoride removal from drinking water, *Chemical Engineering Journal*, **214** (2013.), 45 - 54.
- [33] Choy, K. K. H., Porter, J. F., McKay, G.: Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon, *Chem. Eng. J.*, **103** (2004.) 133 – 145
- [34] <https://pierre.fkit.hr/hdki/kui/vol64/broj9-10/530.pdf>, pristupljeno 19.8.2017.
- [35] Skoog, D. i sur: Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [36] [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Beer\\_lambert.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Beer_lambert.png), pristupljeno 1.9.2017.
- [37] Miller, J. N., Miller J. C.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4<sup>th</sup>, Pearson Education Limited, London, 2000.
- [38] Trakoštanec, I.: Završni rad, rujan 2017., Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- [39] Ip, A. W. M., Barford, J. P., McKay, G.: A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char, *Chem. Eng. J.*, **157** (2010), 434 - 442.

