

Utjecaj dinamičkih parametara na proces adsorpcije bojila Reactive Black 5

Mioč, Anica

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:217977>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



Repository / Repozitorij:

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





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD
UTJECAJ DINAMIČKIH PARAMETARA NA PROCES ADSORPCIJE BOJILA
REACTIVE BLACK 5

Anica Mioč

Zagreb, rujan 2020.

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

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ DINAMIČKIH PARAMETARA NA PROCES ADSORPCIJE BOJILA
REACTIVE BLACK 5

Mentor:

prof. dr. sc. Mario Cetina

Studentica:

Anica Mioč

Zagreb, rujan 2020.

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: 49

Broj slika: 22

Broj tablica: 9

Broj matematičkih formula: 18

Broj literaturnih izvora: 31

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

Članovi povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Ana Sutlović, predsjednica
prof. dr. sc. Mario Cetina, član
prof. dr. sc. Branka Vojnović, članica
izv. prof. dr. sc. Livio Racané, zamjenik člana

SAŽETAK

U procesima izrade i oplemenjivanja tekstila koriste se različite onečišćujuće tvari koje se nakupljaju u otpadnoj vodi. Jedan od većih problema otpadnih voda je njezina obojenost, jer može sadržavati različita bojila. Takva voda se ne smije ispustiti u vodeni prijemnik, već se ona mora pročistiti pogodnim metodama. U ovom radu uspoređena je statička i dinamička metoda te dinamički parametri adsorpcije reaktivnog bojila Reactive Black 5 na praškastom aktivnom ugljenu. U tu svrhu proveden je proces izotermne adsorpcije bojila koncentracije 300 mg dm^{-3} na aktivnom ugljenu mase $0,1 \text{ g}$ pri temperaturi od $45 \text{ }^\circ\text{C}$ u različitim vremenskim periodima i do uspostavljanja ravnoteže na dva različita načina, statičkom metodom (bez mućkanja) i dinamičkom metodom (pri brzini mućkanja 100 min^{-1}). Kako bi se istražio utjecaj dinamičkih parametara na brzinu adsorpcije (brzina mućkanja) rezultati su uspoređeni sa analognim mjerenjima provedenim pri brzini mućkanja od 250 min^{-1} . Rezultati istraživanja su pokazali da brzina mućkanja od 100 min^{-1} praktički ne utječe na adsorpciju bojila u usporedbi sa statičkom metodom, jer su mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta nakon adsorpcije približno jednake za obje metode u cijelom vremenskom području. Usporedbom sa rezultatima dobivenim primjenom brzine mućkanja od 250 min^{-1} utvrđeno je da brzina mućkanja nema linearan utjecaj na adsorpciju bojila na aktivnom ugljenu. Istražena kinetika adsorpcije za ovaj sustav slijedi matematički izraz modela pseudo–drugog reda.

Ključne riječi: izotermna adsorpcija, dinamička i statička metoda, Reactive Black 5, aktivni ugljen, kinetika adsorpcije

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Otpadne vode tekstilne industrije i karakteristike otpadnih voda nakon procesa bojadisanja.....	2
2.2. Bojila u tekstilstvu.....	3
2.2.1. Podjela bojila.....	3
2.2.2. Reaktivna bojila.....	5
2.2.3. Proces bojadisanja reaktivnim bojilima.....	6
2.3. Pročišćavanje otpadnih voda.....	7
2.4. Adsorpcija	9
2.4.1. Adsorpcijske izoterme.....	11
2.4.1.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma.....	11
2.4.1.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma.....	12
2.4.1.3. Izoterma Brunaeura, Emmetta i Tellera.....	13
2.4.2. Korištenje aktivnog ugljena u procesu adsorpcije.....	15
2.5. Kinetika adsorpcije.....	16
2.5.1. Kinetički model pseudo–prvog reda.....	16
2.5.2. Kinetički model pseudo–drugog reda.....	17
2.6. Spektrometrija.....	17
2.6.1. Adsorpcijska spektrometrija	18
2.6.2. Baždarni dijagram.....	19

3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
3.1. Pribor.....	20
3.2. Kemikalije.....	20
3.3. Mjerni i ostali uređaji.....	20
3.4. Karakteristike bojila Reactive Black 5.....	23
3.5. Postupak ispitivanja.....	23
4. REZULTATI RADA I RASPRAVA.....	25
4.1. Izrada baždarnog dijagrama.....	25
4.2. Rezultati određivanja koncentracije bojila nakon provedene adsorpcije.....	26
4.3. Kinetika adsorpcije.....	32
4.4. Rezultati mjerenja pH vrijednosti.....	37
5. ZAKLJUČAK.....	40
6. POPIS KORIŠTENE LITERATURE.....	41

1. UVOD

Industrijske otpadne vode u sebi sadrže mnogo različitih otpadnih tvari pa se kao takve ne bi trebale ispuštati u prirodne prijemnike. Ispuštanjem otpadnih voda dolazi do poremećaja biološke ravnoteže zbog smanjenja sadržaja kisika te porasta količine organskih tvari [1]. Problem zaštite vode u tekstilnoj industriji je složeniji od nekih drugih industrija jer procesi tekstilne industrije zahtijevaju mnogo energije, vode i kemikalija [2]. Najveći potrošači vode u tekstilnoj industriji su procesi tekstilnog oplemenjivanja te se smatraju i najvećim zagađivačem voda. Otpadne vode tekstilne industrije razlikuju se po sastavu i količini, što ovisi o tekstilnoj sirovini te primijenjenom načinu obrade. One mogu sadržavati ostatke organskih tvari, masnoće, deterdžente, različita obojenja i druga zagađivala.

Odluka o načinu efikasnog, ekološkog i s ekonomskog stajališta isplativog pročišćavanja otpadnih voda provodi se nakon analize samih voda. Postoje različite metode pročišćavanja otpadnih voda, biološke, mehaničke i fizikalno-kemijske. Jedna od fizikalno-kemijskih metoda pročišćavanja otpadnih voda je metoda adsorpcije. Ta se metoda primjenjuje za uklanjanje organskih tvari, toksičnih i biološki nerazgradivih, kao i tvari neugodnog mirisa i boje. Adsorpcija na aktivnom ugljenu kao adsorbentu je pouzdana metoda uklanjanja otopljenih onečišćenja iz industrijskih otpadnih voda. Također, metoda adsorpcije je utvrđena kao dobra metoda za uklanjanje bojila iz otpadnih voda zbog svoje jednostavnosti, fleksibilnosti i visokog stupnja pročišćavanja [3]. Zbog toga je u ovom radu proveden postupak izotermne adsorpcije bojila Reactive Black 5 koncentracije $c_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$ na aktivnom ugljenu u različitim vremenskim periodima. Adsorpcija je provedena u statičkim (bez mućkanja) i dinamičkom uvjetima (pri brzini mućkanja 100 min^{-1}) kako bi se utvrdilo koliko navedeni dinamički uvjeti utječu na adsorpciju te je istražen i utjecaj dinamičkih parametara na brzinu adsorpcije (različita brzina mućkanja). Također je određena i kinetika adsorpcije i na temelju toga određen mehanizam adsorpcije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Otpadne vode tekstilne industrije i karakteristike otpadnih voda nakon procesa bojadisanja

Tekstilna industrija je jedan od glavnih zagađivača okoliša, a također i jedna od industrija s najvećom potrošnjom vode u svojim proizvodnim procesima za postupak oplemenjivanja tekstila te se smatra i jednim od većih zagađivača općenito. Tekstilni stručnjaci pokušavaju smanjiti količinu vode u kupeljima za oplemenjivanje te time smanjiti potrošnju vode u procesima oplemenjivanja tekstila [2]. Takva voda ne smije se pustiti izravno u vodeni prijemnik jer ugrožava ljudsko zdravlje, floru i faunu vodotokova, pa se mora pročistiti različitim metodama.

Bojadisanje tekstila je dosta složeni (heterogeni) proces koji ovisi o izboru tekstilnog materijala (vrsti vlakna) te mnogim drugim parametrima koji utječu na ishod, kao što su vrsta bojila, temperatura, pH vrijednost, vrijeme i drugo. Temperatura je osnovni procesni parametar u procesu bojadisanja koji utječe na strukturne promjene unutar vlakna, to jest povećava amorfnu dio u vlaknu. Također, povećanjem temperature povećava se topljivost bojila i gibanje molekula bojila u otopini. Podešavanjem pH vrijednosti aktiviraju se funkcionalne skupine u vlaknu i osigurava se veza vlakno – bojilo. Ostali dodaci u kupelj za bojadisanje tekstila ovise o samom izboru bojila i vrsti vlakna. U kupelj za bojadisanje mogu se dodati egalizatori, sredstva za kvašenje, elektroliti i drugi dodaci. Da bi se tekstilni materijal ili vlakno što bolje i jednoličnije obojali potrebno je izabrati odgovarajuće bojilo, te optimalnu količinu ostalih parametara koji pomažu pri samom procesu. Voda ima dvostruku ulogu u procesu bojadisanja. Ona osigurava prijenos bojila na vlakno, a također se koristi i za uklanjanje suvišne količine bojila sa tektilije [4]. Bojila imaju postojanost na kemijska sredstva, a mogu imati i toksična te kancerogena svojstva na floru i faunu vodenih tokova [5]. Danas je u porastu korištenje reaktivnih bojila kojima se dodaju soli kao osnovna pomoćna sredstva. Ova bojila se danas najčešće primjenjuju za bojadisanje tekstilnih materijala. S obzirom na sve veću ekološku osviještenost u svijetu, te sve strože zakonske propise, od tekstilnih tvornica se zahtijeva znatno smanjenje količine dodanih soli u procesu dorade. Proizvođači strojeva za bojadisanje pokušavaju zbog toga smanjiti omjer kupelji koja je potrebna za provođenje procesa pa se samim tim smanjuje i potrebna količina soli i bojila.

Uzevši sve navedeno do sada u obzir, izbor metode pročišćavanja otpadne vode iz bojadisaonica ovisi o zakonom zahtijevanoj kvaliteti vode i njenoj daljnjoj namjeni, što zahtijeva i određena ekonomska ulaganja [6].

2.2. Bojila u tekstilstvu

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

Osnovne karakteristike molekule bojila su:

1. sposobnost otapanja u vodi
2. adsorpcija svjetla koja osigurava obojenost
3. stvaranje veza sa tekstilnim materijalom, odnosno fiksiranje, a o čemu ovisi i postojanost obojenja [7].

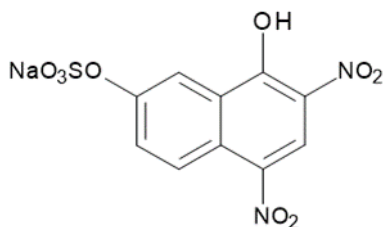
2.2.1. Podjela bojila

Bojila se mogu klasificirati prema raznim kriterijima: prema kemijskoj strukturi, po primjenskim svojstvima, tonu, podrijetlu (prirodna iz biljaka ili životinja), afinitetu (za celulozu, kožu itd.) [8]. Također se mogu podijeliti i prema sposobnosti otapanja u vodi.

Klasifikacija bojila prema kemijskoj strukturi ima mali značaj s gledišta praktične primjene. Mnoga bojila imaju različitu kemijsku strukturu a primjenjuju se po istom postupku [7]. Podjela bojila prema strukturi provedena je isključivo prema vrsti osnovnog kromofora pa razlikujemo sljedeće vrste bojila:

- | | |
|--------------------|----------------------------------|
| – nitro | – oksazinska |
| – nitrozo | – stilbenska |
| – difenilmetanska | – tiazolna |
| – trifenilmetanska | – leukoestri |
| – akridinska | – sumporna |
| – ksantenska | – ftalocijaninska |
| – metinska | – azo (monoazo, disazo, trisazo) |
| – antrakinonska | – indigoidna. |

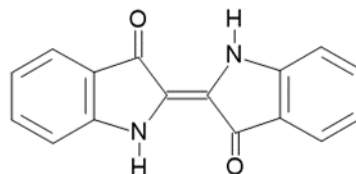
Strukturne formule nekih bojila prikazane su na slici 1.



a) nitro



b) monoazo



c) indigo

Sl. 1 Strukturne formule bojila različitog kemijskog sastava [7]

Primjenska svojstva bojila temelje se na topljivosti i afinitetu prema vrsti tekstilnih materijala. Prema topljivosti ih dijelimo na bojila koja su topljiva u vodi i na bojila koja nisu topljiva u vodi. Bojila topljiva u vodi su obojene organske soli koje se u vodi otapaju na obojeni anion ili kation [7, 9].

Bojila koja su topljiva u vodi su [7]:

- bazna bojila (kationska)
- direktna (supstantivna)
- kisela
- kromna (kiselo – močilska)
- reaktivna
- metal – kompleksna 1:1 i 1:2
- leuko – esteri (topljiva redukcijaska).

U anionska bojila spadaju bojila koja u sebi sadrže jednu ili više anionskih skupina, a to je najčešće sulfonska skupina ($-\text{SO}_3\text{H}$). Ovoj skupinu pripadaju slijedeća bojila: kisela, metal–kompleksna, reaktivna i direktna. Kationska bojila su karakteristična po pozitivnom naboju smještenom na kvaternom amonijevom ionu ili unutar molekule bojila. Kationska se bojila nazivaju još i bazna, te se njihova topljivost definira otapanjem u vodi jer se u vodi ponašaju kao soli.

Bojila netopljiva u vodi sadrže skupine koje imaju kisik sa slobodnim elektronskim parom ($-OH$, $-NO_2$) i koja stvaraju vodikovu vezu s molekulama vode i na taj način finu disperziju u kupelji [9]. Bojila netopljiva u vodi su [7]:

- disperzna
- redukcijska
- pigmentna
- sumporna
- indigo.

Osim ovih netopljivih postoje i bojila koja se sintetiziraju na vlaknu a to su [7]:

- azoik (naftoli)
- oksidacijska.

2.2.2. Reaktivna bojila

Reaktivna bojila su topljivi obojeni spojevi koji sadrže skupine sposobne da stvaraju kovalentnu vezu sa funkcionalnim skupinama supstrata. Imaju sposobnost da oboje tekstilni materijal pri sobnoj temperaturi dajući obojenje s dobrom postojanošću na mokru obradu.

Građa molekule svakog reaktivnog bojila se može prikazati na sljedeći način:



pri čemu svaki od simbola predstavlja:

V – skupina koja omogućuje topljivost u vodi (najčešće su to $-SO_3Na$, $-COONa$), auksokrom

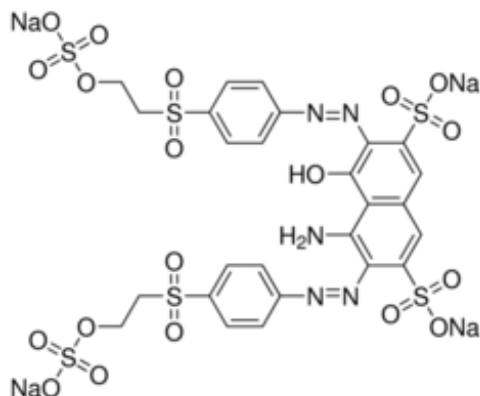
K – obojeni dio molekule (kromogen)

M – most koji povezuje kromogen i reaktivnu skupinu

R – reaktivna skupina, koja ima sposobnost vezanja na nukleofilne skupine tekstilnog supstrata

X – nukleofilna skupina (najčešće su to atomi $-F$, $-Cl$, $-Br$).

Osnovni dijelovi molekule, kromogen, most i reaktivna skupina, odgovorni su za supstantivnost i reaktivnost reaktivnog bojila. Kromofor je nosilac obojenosti, a karakterizira ga nezasićena skupina (nitro, nitrozo, azo i karbonilna). Auksokrom osigurava topljivost bojila u vodi. Bojilo Reactive Black 5 s četiri sulfonske skupine ima veliku topljivost i malu supstantivnost, slika 2.



Sl. 2 Strukturna formula reaktivnog bojila Reactive Black 5 [7]

Supstantivnost (standardni afinitet) reaktivnog bojila mora biti podešen odgovarajućim uvjetima primjene. To znači da supstantivnost ne smije biti velika, kako bi omogućila:

- ravnomjernu penetraciju bojila u tekstilno vlakno
- dobro ispiranje nefiksiranog bojila.

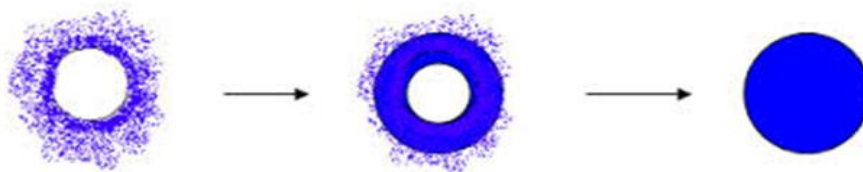
S druge strane, supstantivnost ne smije biti mala jer bi se to negativno odrazilo na stupanj fiksiranja. Kod bojila velike supstantivnosti dolazi do brze adsorpcije, difuzije u vlakno, a potom i uspostavljanje ravnoteže. Reaktivnost reaktivnih bojila odgovorna je za nastajanje kovalentne veze bojilo–vlakno te ovisi o prostornoj građi molekule bojila, a naročito o reaktivnoj skupini. Reaktivni sustavi imaju različite mehanizme reakcije s nukleofilnim skupinama supstrata [7, 9]. Funkcionalne skupine celuloznih tekstilnih vlakana koje reagiraju s reaktivnim bojilima stvarajući kovalentne veze su hidroksilne, a kod vune i svile su to amino, karboksilne, hidroksilne i tiolne.

2.2.3. Proces bojadisanja reaktivnim bojilima

Bojadisanje reaktivnim bojilima temelji se na reakciji nukleofilnih skupina tekstilnih supstrata: $-OH$ (celuloza, vuna, svila), $-NH_2$ (vuna, poliamid), $-SH$ (vuna), $-COOH$ (vuna, poliamid) s elektrofilnim centrima reaktivne skupine bojila. Kinetički proces bojadisanja odvija se u tri faze, koje su prikazane na slici 3:

- adsorpcija bojila na površini vlakna

- difuzija bojila u unutrašnjost vlakna
- fiksiranje bojila u vlaknu, to jest stvaranje kovalentne veze bojilo – vlakno [8].



Sl. 3 Proces bojadisanja[8]

Bojadisanje celuloze reaktivnim bojilom se odvija u dvije faze koje se moraju promatrati u cjelini: reakcija s celulozom i reakcija s vodom. To znači da problem bojadisanja reaktivnim bojilima proizlazi iz činjenice da osim reakcije fiksiranja dolazi i do usporedne reakcije hidrolize. Hidrolizirano bojilo više ne može reagirati s funkcionalnim skupinama vlakna, pa tako obojeno vlakno ima manju postojanost. Bitna pretpostavka bojadisanja reaktivnim bojilima je da brzina reakcije fiksiranja bude znatno veća od brzine reakcije hidrolize [8]. Da bi se postigao najbolji stupanj iskorištenja bojila potrebno je podesiti brzinu kako bi bojilo izreagiralo prije završetka procesa bojadisanja. Da bi se to postiglo potrebno je kontrolirati parametre koji utječu na proces bojadisanja [10]. Najvažniji parametri koji utječu na stupanj iscrpljenja bojila su: omjer kupelji, temperatura, priroda vlakna, pH vrijednost te afinitet bojila prema vlaknu. Optimalna vrijednost pH mora biti u rasponu 9,5 do 10,5 koja se podešava dodatkom natrijeva hidroksida (NaOH) [11]. Utjecaj temperature na reaktivnost bojila definira se brzinom reakcije reaktivne skupine bojila s nukleofilnom skupinom supstrata. Ustanovljeno je da se povećanjem temperature za 10 °C povećava brzina reakcije čak 2-3 puta [7].

2.3. Pročišćavanje otpadnih voda

Na osnovu svega prije navedenog razumljivo je da otpadne vode predstavlja značajan problem tekstilne industrije. Izbor postupka obrade otpadne vode treba prilagoditi ovisno o vrsti zagađenja, a obrada ovisi o tome što ta voda i u kojoj količini sadrži [12]. Otpadnu vodu potrebno je obraditi tako da bi se kasnije mogla ispustiti u vodene prijamnike, s tim da ako je moguće, bilo bi poželjno stvoriti zatvoreni krug pročišćavanja [13]. Pročišćavanje vode se može provoditi mehaničkom, fizikalno – kemijskom i biološkom metodom. Najčešće se koristi kombinacija ovih metoda kako

bi se zadovoljili kriteriji učinkovitosti te ekološki zahtjevi, a vodeći računa o ekonomskoj isplativosti. Kombinacijom ovih postupaka moguće je postići djelomično ili potpuno pročišćavanje otpadnih voda [1, 12].

Biološkom pročišćavanju vode prethodi mehanička obrada. Biološka obrada oponaša proces samopročišćavanja koji savršeno funkcionira u prirodi. Prednost biološke obrade je u dobrom razgrađivanju nečistoća (pročišćavanje u iznosu od 98 % za razliku od konvencionalnih koje imaju 75% pročišćavanja), te u izbjegavanju rada s kemijskim tvarima koje su opasne za zbrinjavanje i odlaganje [14].

Biološke metode obrade otpadnih voda su:

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

Sama biološka obrada je vremenski dosta sporija i zahtjevnija u odnosu na ostale metode obrade otpadnih voda [1].

Fizikalno – kemijske metode obrade otpadne vode su:

- filtracija
- flokulacija
- koagulacija
- taloženje
- adsorpcija.

Filtracija je fizikalni proces kojim se uklanjaju suspendirane i koloidne čestice iz vode. U cijelome svijetu se koristi filtracija kroz sloj znatog sredstva. Na taj način se mogu ukloniti čestice veće od 1 mm (čvrste i lebdeće tvari anorganskog ili organskog podrijetla, koloidi i mikroorganizmi). Filtracija se provodi preko različitih filtracijskih materijala kao što su kvarcni pijesak, koks, aktivni ugljen i drugi. Flokulacija je proces oblikovanja velikih flokula od sitnih, destabiliziranih koloidnih čestica, stvaranjem povećanog gradijenta brzine u masi vode. Svrha ovih procesa je bistrenje otpadne vode, uklanjanje algi, te u biološkoj obradi otpadnih voda. Koagulacija je fizikalno–kemijski proces izbijanja (neutralizacije) naboja koloidnih čestica. Bez koagulacije ne

može nastupiti flokulacija, odnosno taloženje čestica, a samim procesom koagulacije ne možemo praktički odstraniti koloidne tvari iz vode. Talozanjem (sedimentacijom) se odvajaju suspendirane tvari iz vode, u gravitacijskim taložnicima. Taloze se samo tvari koje su veće gustoće od vode te one koje imaju dovoljno veliku dimenziju kako bi se pod utjecajem gravitacije sedimentirale na dno taložnika. Fizikalno–kemijska metoda adsorpcije aktivnim ugljenom je jedna od najučinkovitijih i najpouzdanijih metoda obrade otpadnih voda u tehnologiji [15].

2.4. ADSORPCIJA

Adsorpcijom nazivamo pojavu da se međufazna površina obogati nekom tvari većom od koncentracije koju ta tvar ima unutar faza, tj. adsorpcija je nakupljanje neke tvari na graničnoj površini dvije faze. Faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije neke od komponenti naziva se adsorbent, a komponenta koja se adsorbira, adsorbat. Dobri adsorbenti su tvari s jako razvijenom površinom [16]. Adsorpcija je karakteristična za sustave: čvrsto–plinovito i čvrsto–tekuće. Za provedbu adsorpcije važan je odabir vrste adsorbata (npr. bojilo) i adsorbenta (npr. vlakno) koji osigurava visok kapacitet i brzinu adsorpcije. Uz proces adsorpcije vezani su procesi oplemenjivanja u tekstilnoj industriji, a isto tako je i poznato obilježje tenzida da se adsorbira na čvrstu površinu. Na mehanizam adsorpcije tenzida na granicu čvrsto–tekuće utječu brojni faktori: priroda strukturnih skupina na površini krutine, molekulska struktura tenzida, prisustvo drugih tvari u vodenoj fazi, pH i temperatura. Također je poznato da svojstva tekstilnih materijala ovise o adsorpciji vlage. Adsorpcija se očituje sniženjem tlaka plina odnosno smanjenjem koncentracije otopine. Adsorpcija bojila na adsorbent u procesu iscrpljenja bojila obuhvaćena je u tri faze [17,18]. U prvoj fazi molekula bojila difundira kroz otopinu do površine adsorbenta. Na prvu fazu mogu utjecati koncentracija bojila i miješanje. Druga faza se događa molekulskim reakcijama adsorpcije molekule bojila na površinu adsorbenta. U trećoj fazi dolazi do difuzije molekula bojila u unutrašnjosti tekstilnog materijala. Treća faza se smatra fazom koja određuje brzinu bojadisanja [19].

Važniji faktori koji utječu na adsorpciju su:

- vrsta adsorbenta
- površina adsorbenta
- priroda adsorbenta

- pH otopine
- temperatura.

Adsorpcija je veća ako je relativna površina adsorbenta veća. To znači da usitnjavanjem čestica značajno raste površina po jedinici mase. Površine mogu biti polarne i nepolarne, pri čemu će se polarna tvar jače adsorbirati polarnim adsorbentom. Adsorbenti također mogu biti porozni i neporozni. Adsorbent mora posjedovati aktivnu površinu, što znači da mora imati veliku vanjsku površinu (geometrijsku) i unutarnju površinu (šupljine u strukturnoj rešetci). Priroda adsorbata ima izravan utjecaj na adsorpciju. Što je topljivost adsorbata manja, adsorpcija je veća. pH vrijednost može značajno utjecati na količinu adsorbirane tvari. Poznato je na primjer da se neke organske tvari bolje uklanjaju iz vode pri nižim pH vrijednostima [20, 21].

Aktivni ugljen, kao jedan od najzastupljenijih adsorbenata, priprema se iz drva, lignita i ugljena i aktivira se u atmosferi CO₂, CO i O₂, vodene pare, zraka i drugih plinova na temperaturi između 300 i 1000 °C. Kakva će mu biti površina, to jest čitava mikroporozna struktura, ovisi o čitavom nizu detalja. Ostali češće korišteni adsorbenti su:

- prirodni ugljen
- obrađeni ugljen
- drvene strugotine
- silikatni materijali (zeoliti)
- metalni oksidi (Al₂O₃, Cr₂O₃, ZnO, MgO).

Postoje dvije vrste adsorpcije, ovisno o vrsti veze adsorbata i adsorbenta. To su fizikalna adsorpcija i kemijska adsorpcija ili kemisorpcija.

Fizikalna adsorpcija opisuje vezanje molekula adsorbata na adsorbent slabim fizikalnim silama (vodikovim vezama ili van der Waalsovima silama). Drugi način vezanja je kemijskom adsorpcijom, gdje molekule ili atomi adsorbata stvaraju kemijsku vezu s adsorbentom, to jest nalaze mjesta da se maksimalno, s obzirom na koordinacijski broj povežu s adsorbentom. Kemijska adsorpcija je tip adsorpcije koji je vremenski jako spor jer za nju treba velika energija aktivacije, dok je energijski učinak jako velik (energija koja se oslobađa iznosi od 100 do 300 kJ mol⁻¹). Razlika između fizikalne i kemijske adsorpcije je u tome što je fizikalna adsorpcija vrlo brza i reverzibilna. Svaku adsorpcijsku pojavu možemo energijskim mjerenjima ili mjerenjem

brzine uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže pri izotermnim uvjetima svrstati u jedan tip, odnosno jednu vrstu adsorpcije [20].

2.4.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijske izoterme u odnosu na adsorpcijske izobare i izohore najbolje su opisane teorijski. U samom prikazu određuje se adsorbirani volumen plina u ovisnosti o tlaku pri konstantnoj temperaturi. Ako govorimo o otopinama onda se određuje masa adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbenta u ovisnosti o koncentraciji. Te ovisnosti se prikazuju grafički ili jednadžbama a dobile su nazive po njihovim autorima. Postoji mnogo modela adsorpcijski izoterma, a neke od kojih se češće koriste su Freundlichova, Langmuirova i B.E.T (Brunaeva, Emmetta i Tellera) izoterma.

2.4.1.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova izoterma vrijedi za slučaj fizikalane adsorpcije koja opada porastom temperature. To znači da sniženje temperature pospješuje adsorpciju jer pri višoj temperaturi slabe adsorpcijske sile koje zadržavaju tvar na površini adsorbenta. Nedostatak ove izoterme je da vrijedi samo pri nižim tlakovima (odnosno u slučaju otopina nižim koncentracijama). Mnoge adsorpcijske pojave pripadaju ovom tipu adsorpcije.

Jednadžba je određena empirijski (eksperimentom):

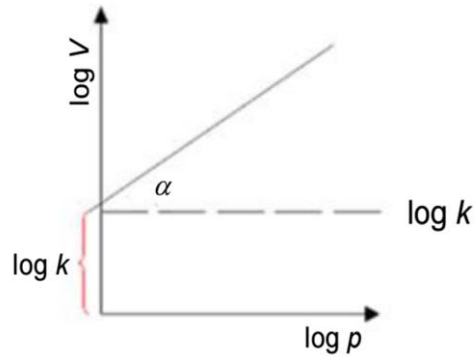
$$V = k \cdot p^{1/n} \quad (1)$$

gdje V i p predstavljaju volumen i tlak plina, konstanta n predstavlja intenzitet adsorpcije, dok konstanta k ukazuje na kapacitet adsorpcije. Obje konstante ovise o vrsti adsorbenta, adsorbata te temperaturi. Kvocijent $1/n$ najčešće poprima vrijednost 0,4–0,6 i uvijek je manji od 1 [20].

Logaritmiranjem Freundlichove jednadžbe dobije se linearizirani izraz:

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

Ukoliko eksperimentalni podaci zadovoljavaju Freundlichovu izotermu odnos $\log V$ u odnosu na $\log p$ mora biti linearan, što je prikazano na slici 4 [21].

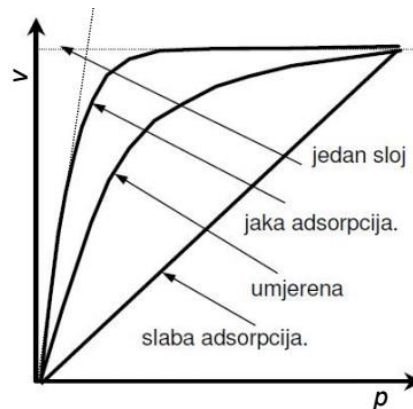


Sl. 4 Grafički prikaz Freundlichove jednadžbe u logaritamskom obliku [21]

Freundlichovom adsorpcijskom izotermom određeno je da adsorpcija s povišenjem tlaka, odnosno za otopljene adsorbate povećanjem koncentracije raste, ali uglavnom do određene vrijednosti, a onda i pored povišenja tlaka (koncentracije) ostaje konstantna [21].

2.4.1.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuirova adsorpcijska izoterma vrijedi za većinu slučajeva kemisorpcije i predstavlja jednoslojnu adsorpciju. Langmuir 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 plina ili koncentracije otopine broj adsorbiranih molekula se ne povećava (slika 5). Prema ideji ovog modela nastaje dinamička ravnoteža između adsorpcije i desorpcije pri jednakom tlaku i jednakoj temperaturi uz pretpostavku da između adsorbiranih molekula nema uzajamnog djelovanja.



Sl. 5 Grafički prikaz Langmuirove izoterme [21]

Na grafu se može uočiti da volumen adsorbiranog plina raste s porastom tlaka sve dok sve elementarne plohe na površini adsorbenta nisu zaposjednute. Količina adsorbirane tvari proporcionalna je zaposjednutoj površini, a volumen koji zauzima jednomolekularni sloj može se definirati jednadžbom:

$$V = V_{\infty} \cdot \theta = V_{\infty} \cdot \frac{K \cdot p}{K \cdot p + 1} \quad (3)$$

pri čemu je,

V_{∞} – maksimalni zaposjednuti volumen

θ – pokrivenost površine jednomolekularnim slojem

K – omjer konstante adsorpcije i konstante desorpcije

p – tlak

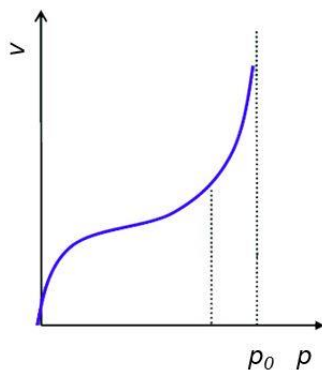
Langmuirova izoterma se može linearizirati i jednadžba pravca tada ima izraz:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_{\infty} \cdot K} + \frac{1}{V_{\infty}} \cdot p \quad (4).$$

Ukoliko eksperimentalni podaci zadovoljavaju Langmuirovu izotermu omjer p / V u odnosu na p mora biti linearan [21].

2.4.1.3. Izoterma Brunauera, Emmetta i Teller

Određeni broj adsorpcijskih pojava nije se mogao objasniti niti Langmuirovom izotermom, niti Freundlichovom izotermom. Stoga su neki znanstvenici zaželjeli ispraviti matematički model Langmuirove izoterme uz pretpostavku da se na jednomolekularni adsorbirani sloj može adsorbirati više slojeva vezanih fizičkim silama. Naime, bilo je očito da na većini čvrstih površina dolazi do višeslojne adsorpcije. Kao rezultat toga istraživanja nastala je izoterma Brunauera, Emmetta i Teller (B. E. T), slika 6.



Sl. 6 Grafički prikaz Brunauer, Emmett i Teller (B. E. T.) izoterme [21].

Do određene vrijednosti tlaka krivulja ima sličan oblik kao i Langmuirova izoterma. Tada 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).

Stoga je ovim modelom postavljeno postojanje više istovremenih ravnoteža, ravnoteža između adsorpcije i desorpcije u prvom sloju, zatim ravnoteža između desorpcije prvog sloja i adsorpcije drugog sloja itd.

Matematički izraz B. E. T. jednadžbe:

$$V = V_m \cdot \frac{c \cdot p}{(p_0 - p) \cdot \left[1 + \frac{p}{p_0}(c-1)\right]} \quad (5)$$

pri čemu je,

V_m – volumen adsorbiranog plina kada je površina prekrivena jednomolekularnim slojem

p_0 – ravnotežni tlak para tekućeg plina iznad zadnjeg sloja pri nekoj temperaturi (tlak isparavanja)

c – konstanta u kojoj je sadržana energija.

B. E. T. jednadžba također ima svoj linearizirani oblik:

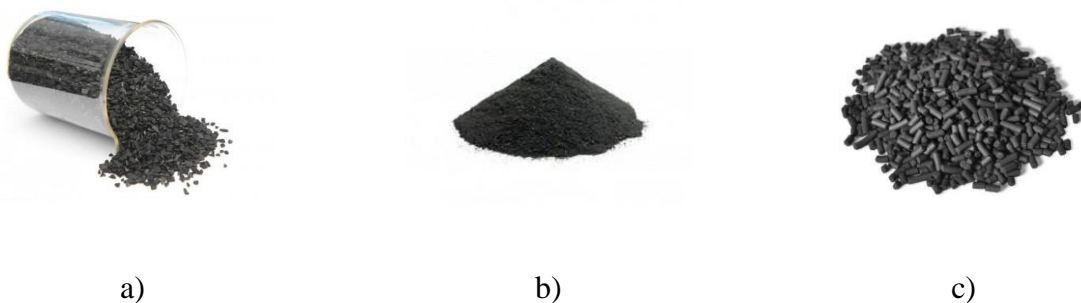
$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot V} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{c-1}{c \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (6).$$

Mnoge čvrste tvari koje se koriste kao adsorbenti imaju neravnu površinu koju nije moguće točno odrediti, 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 [20, 21].

2.4.2. Korištenje aktivnog ugljena u procesu adsorpcije

Aktivni ugljen općeniti je naziv za tvari koje sadrže ugljik i koje imaju izrazito veliku površinu (1 gram ima približno površinu od 500 m²) i zbog toga se koriste u mnogim tehnološkim procesima. To je porozni materijal koji se često koristi kao adsorbent u procesima pročišćavanja otpadnih voda. Tijekom samog procesa pročišćavanja otpadnih voda, onečišćujuće tvari se akumuliraju na aktivnoj površini. Adsorpcijski kapacitet pojedine vrste aktivnog ugljena ovisi o ukupnoj aktivnoj površini po jedinici volumena. Proces proizvodnje aktivnog ugljena odvija se u dvije faze, a to su piroliza i aktivacija. Za proizvodnju aktivnog ugljena koristimo spojeve s velikim udjelom ugljika (npr. ugljen, drvo). U prvoj fazi nastajanja aktivnog ugljena (piroliza) destilacijom uklanjamo lakše organske frakcije pri čemu zaostaje kruti karbonizirani ostatak. Postupak pirolize se provodi pri visokim temperaturama, čak od 700 do 900 °C. U fazi aktivacije kruti karbonizirani ostatak podvrgava se djelovanju pare i ugljikova (IV) oksida pri čemu nastaje mreža mnogobrojnih para i kanala na površini materijala s velikom ukupnom površinom. Aktivni ugljen na tržištu možemo pronaći u nekoliko oblika, a najčešći oblici aktivnog ugljena su: peletirani, granulirani i praškasti oblik, slika 7.



Sl. 7 Aktivni ugljen: a) granulirani, b) praškasti, c) peletirani [22]

Na adsorpcijske karakteristike određenog adsorpcijskog materijala najviše utječe broj i vrsta makropora. U procesima obrade otpadnih voda najčešće se služimo sa dvije vrste aktivnog ugljena, a to su:

- granulirani aktivni ugljen (GAU ili engl. GAC) s česticama većim od 0,1 mm i uobičajenim rasponom između 0,4 i 2,5 mm, i
- praškasti aktivni ugljen (PAU ili engl. PAC) s česticama manjim od 74 μm i uobičajenim rasponom od 10 do 50 μm .

Praškasti aktivni ugljen se dozira u vodu za direktnu adsorpciju ili tijekom procesa koagulacije i flokulacije, ali uvijek prije faze filtracije [23]. U ovom radu korišten je praškasti aktivni ugljen.

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

Prvi model koji opisuje neki adsorpcijski proces je proces pseudo–prvog reda koji se razvio adsorpcijom, a opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mjesta za vezanje adsorbata na površinu adsorbenta [24]. Ako 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 prikazujemo slijedećim izrazom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{\text{ravn}} - q_t) \quad (7)$$

pri čemu je,

q_t – masa adsorbirane tvari po masi adsorbenta nakon vremena t (mg g^{-1}),

q_{ravn} – masa adsorbirane tvari po masi adsorbenta nakon uspostavljanja ravnoteže (mg g^{-1}),

k_1 – kinetička konstanta brzine adsorpcije pseudo–prvog reda (min^{-1}).

Integriranjem ove jednadžbe dobijemo slijedeći linearizirani matematički izraz:

$$\ln (q_{\text{ravn}}-q_t) = \ln q_{\text{ravn}} - k_1 \cdot t \quad (8).$$

Konstanta k_1 može se odrediti iz vrijednosti koeficijenta pravca na grafičkom prikazu, $\ln (q_{\text{ravn}}-q_t)$ u ovisnosti od vremena t , a iz vrijednosti odsječka na ordinati može se izračunati kapacitet adsorpcije (q_{ravn}).

2.5.2. Kinetički model pseudo–drugog reda

Ho i McKay [25] su razvili jednadžbu kinetičkog modela pseudo–drugog reda također na temelju kapaciteta adsorpcije. Kinetički model pseudo–drugog reda se definira izrazom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{\text{ravn}}-q_t)^2 \quad (9)$$

pri čemu je,

k_2 – konstanta brzine adsorpcije pseudo–drugog reda ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Sila koja pokreće adsorpciju, to jest razlika između ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta i adsorpcijskog kapaciteta u nekom vremenu t , proporcionalna je broju aktivnih mjesta na adsorbentu [25]. Integriranjem jednadžbe dobiva se linearizirani izraz:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_{\text{ravn}}^2} + \frac{1}{q_{\text{ravn}}} \cdot t \quad (10).$$

Ova jednadžba omogućava da se kapacitet adsorpcije može izračunati iz nagiba pravca, a potom i konstanta k_2 iz vrijednosti odsječka na ordinati [26].

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, to jest intenziteta izdvojenih dijelova nekog zračenja u ovisnosti o njegovim svojstvima (valnoj duljini, frekvenciji) [27].

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 (ΔE), koja određuje prirodu apsorbirajuće tvari, može izraziti matematičkim izrazom:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (11),$$

odnosno

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (12)$$

pri čemu je,

h – Planckova konstanta, ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s)

ν – frekvencija zračenja (s^{-1}).

Apsorpcijska spektrometrijska analiza monokromatskog zračenja odvija se u ultraljubičastom (UV) i/ili vidljivom (VIS) području spektra od 190 – 1000 nm [28]. 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:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (13)$$

pri čemu je,

A – apsorbancija (bezdimenzijska veličina)

ε – molarni apsorpcijski koeficijent ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)

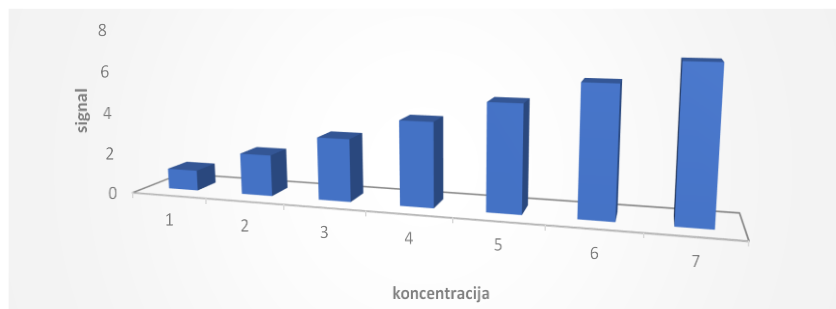
b – debljina sloja koji apsorbira (cm)

c – tražena koncentracija ($mol dm^{-3}$).

Molarni apsorpcijski koeficijent (ε) opisuje vjerojatnost da čestica apsorbira upadni kvant zračenja. Instrument koji se koristi u UV/VIS spektrometriji zove se UV/VIS spektrometar.

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, slika 8. Takvi standardi za baždarenje se mjere pogodnim analitičkim instrumentom pod istim uvjetima kao što se mjeri i nepoznata količina analita u nekom uzorku.



Sl. 8 Baždarni dijagram

Baždarni dijagram može se prikazati matematičkim izrazom:

$$y = a + bx \quad (14)$$

pri čemu je,

b – nagib pravca

a – odsječak na ordinati.

Prilikom izrade baždarnog pravca važno je da standardi za baždarenje pokrivaju cijelo područje koncentracija potrebnih za daljnju analizu. Važno je uključiti u baždarni pravac i vrijednost slijepa probe. Slijepa proba sadrži ista otapala i reagense kao i standardi za baždarenje, samo što ne sadrži tvar koja se određuje. Iako se očekuje da je signal slijepa probe nula nekada to i nije tako. Bitno je spomenuti da se kod baždarnog pravca na y -osi navodi signal iz instrumenta (apsorbancija), a na x -osi standardna koncentracija [29].

Kada se jednom izradi baždarni pravac, koncentracija analita u bilo kojem uzorku jednostavno se očita iz pravca ili se izračuna iz jednadžbe pravca koji se prethodno može odrediti računalnim programom.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Pribor

1. Laboratorijske čaše od 50 cm³, 100 cm³, 250 cm³, 500 cm³, 1000 cm³;
2. Boca štrcaljka;
3. Kapaljka;
4. Odmjerne tikvice od 25 cm³ – 1000 cm³;
5. Trbušaste pipete od 1,0 cm³, 2,0 cm³, 5,0 cm³, 10 cm³ i 50 cm³;
6. Propipeta;
7. Büchnerov lijevak, ϕ 55 mm;
8. Vodena vakuum sisaljka;
9. Boca sisaljka;
10. Filter – papir plava vrpca.

3.2. Kemikalije

1. Bojilo Reactive Black 5 C. I. 20505 (Everzol Black B, Everlight Chemical Industrial Corp);
2. Aktivni ugljen, p. a., Kemika (praškasti);
3. Standardna puferška otopina, pH = 4,01 ± 0,01; Mettler Toledo
4. Standardna puferška otopina, pH = 7,00 ± 0,01; Mettler Toledo

3.3. Mjerni i ostali uređaji

1. Spektrofotometar Lambda 20

Spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer, dvoznačni 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 9.



Sl. 9 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 i određivanje nepoznate koncentracije bojila u otopini:
 - 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 10



Sl. 10 pH metar CG 842, Scott, s elektrodom Blue Line 14, pH Geräte GmbH, Njemačka

3. Analitička vaga KERN & Sohn GmbH, slika 11



Sl. 11 Analitička vaga KERN & Sohn GmbH

4. Mućkalica s termostatom, slika 12

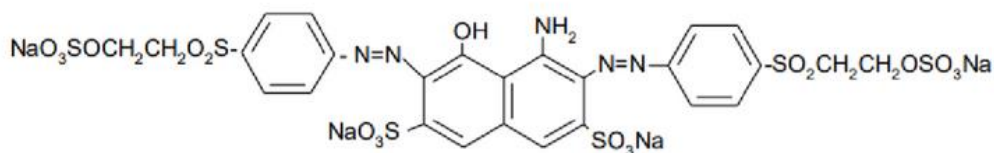


Sl. 12 Mućkalica Heidolph Unimax 1010 i Heidolph Inkubator 1000

3.4. Karakteristike bojila Reactive Black 5

Strukturna formula bojila Reactive Black 5 (Everzol Black 5, Everlight Chemical Industrial Corp., C.I. 20505) prikazana je na slici 13, a podaci za navedeno bojilo su sljedeći:

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



Sl. 13 Strukturna formula bojila Reactive Black 5

3.5. Postupak ispitivanja

U ovom radu korišteno je bojilo Reactive Black 5 koncentracije $c_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$. Adsorpcija je provedena na način da je pomiješano 50 cm^3 otopine bojila navedene koncentracije sa $0,1 \text{ g}$ osušenog aktivnog ugljena (24 sata na temperaturi $105 \text{ }^\circ\text{C}$) i mućkano pri brzini okretaja 100 min^{-1} u vremenu od 15 minuta, 30 minuta, 45 minuta, 1 sat i 2 sata (po 3 paralelne probe) pri temperaturi od $45(\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$. Postupak adsorpcije također je proveden i nakon 17 sati kako bi se utvrdila koncentracija adsorbiranog bojila nakon uspostavljanja ravnoteže, a cijeli postupak proveden je i bez mućkanja kako bi se utvrdilo da li mućkanje navedenom brzinom utječe na proces adsorpcije. Suspenzije su nakon provedenog postupka mućkanja i bez mućkanja profiltrirane kroz filter–papir plava vrpca (Büchnerov lijevak uz vodenu vakuum sisaljku i bocu sisaljku), te je filtratima izmjerena apsorbanacija na spektrofotometru s ciljem određivanja koncentracije bojila nakon provedene 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):

$$c_k = c \cdot f_r \quad (15).$$

Iz dobivenih vrijednosti izračunata je 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:

$$c_{ads.} = c_0 - c_{k,sr.} \quad (16).$$

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

$$\% ads. = \frac{c_{ads.}}{c_0} \quad (17),$$

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

$$q_t = c_{ads.} \cdot \frac{V}{m_{ads.}} \quad (18)$$

pri čemu je,

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

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

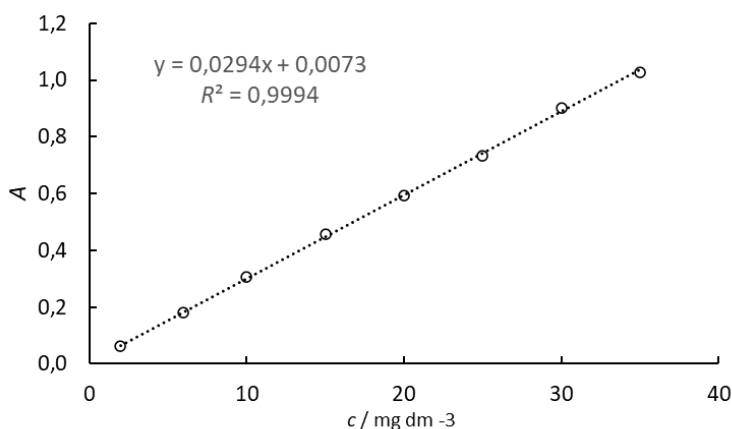
4. REZULTATI RADA I RASPRAVA

4.1. Izrada baždarnog dijagrama

Za izradu baždarnog dijagrama pripremljene su otopine bojila koncentracija $c = 2 - 35 \text{ mg dm}^{-3}$, te pri valnoj duljini 598 nm izmjerene su vrijednosti apsorbancija koje su prikazane u tablici 1, a baždarni dijagram izrađen na temelju tih vrijednosti prikazan je na slici 14. Na slici je uočljiva linearna ovisnost adsorbancije o koncentraciji, što se vidi i po vrijednosti koeficijenta korelacije ($R^2 = 0,9994$). Iz baždarnog dijagrama može se izračunati koncentracija bojila u otopini na temelju vrijednosti apsorbancije.

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

$c / \text{mg dm}^{-3}$	A
2	0,0616
6	0,1798
10	0,3060
15	0,4580
20	0,5953
25	0,7318
30	0,9017
35	1,0290



Sl. 14 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, tj. nakon postupka mućkanja pri brzini 100 min^{-1} (dinamička metoda adsorpcije) i temperaturi $45(\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ u vremenu od 15 minuta, 30 minuta, 45 minuta, 1 sat, 2 sata i 17 sati izmjerene su vrijednosti apsorbancije na spektrofotometru te iz jednadžbe pravca izračunate koncentracije bojila u otopini. Primjenom matematičkog izraza (15), 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 za adsorpciju provedenu uz brzinu mućkanja 100 min^{-1}

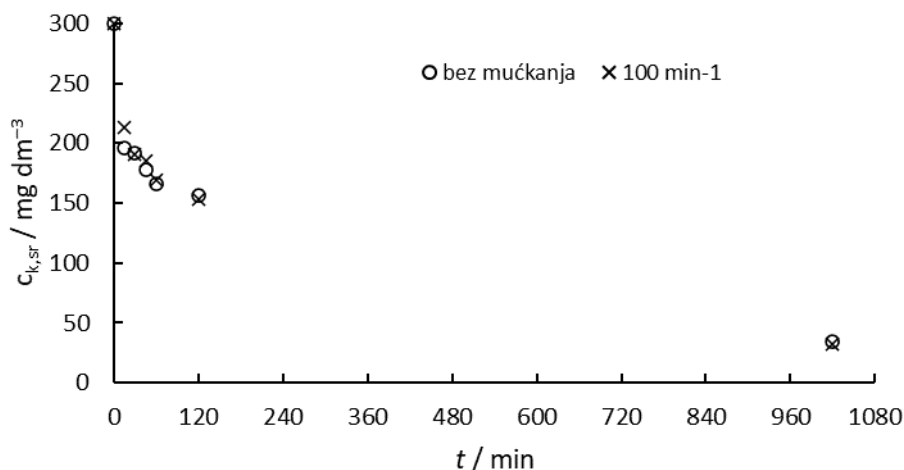
t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	f_r	$c_k / \text{mg dm}^{-3}$	$c_{k,sr} / \text{mg dm}^{-3}$	$\sigma / \text{mg dm}^{-3}$
15	0,6316	21,23	10	212,3	213,6	2,1
	0,6318	21,24	10	212,4		
	0,6426	21,61	10	216,1		
30	0,5704	19,15	10	191,5	190,5	2,1
	0,5716	19,19	10	191,9		
	0,5603	18,81	10	188,1		
45	0,5479	18,39	10	183,9	185,7	1,5
	0,5557	18,65	10	186,5		
	0,5558	18,66	10	186,6		
60	0,5034	16,87	10	168,7	169,1	2,1
	0,4991	16,73	10	167,3		
	0,5111	17,14	10	171,4		
120	0,4582	15,34	10	153,4	153,3	0,0
	0,4580	15,33	10	153,3		
	0,4582	15,34	10	153,4		
1020	0,1027	3,24	10	32,4	32,7	0,2
	0,1036	3,28	10	32,8		
	0,1037	3,28	10	32,8		

Identičan postupak adsorpcije pri istim uvjetima (ista koncentracija bojila, ista masa osušenog aktivnog ugljena i ista temperatura) proveden je i bez mućkanja (statička metoda adsorpcije) u istim vremenskim razdobljima, a izračunate vrijednosti koncentracije bojila (c_k), te srednje vrijednosti koncentracije bojila ($c_{k,sr}$) navedene su u tablici 3.

Tab. 3 Vrijednosti koncentracije bojila izračunate iz apsorbancije za adsorpciju provedenu bez mućkanja

t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	fr	$c_k / \text{mg dm}^{-3}$	$c_{k,sr} / \text{mg dm}^{-3}$	$\sigma / \text{mg dm}^{-3}$
15	0,5842	19,62	10	196,2	196,3	0,2
	0,5850	19,65	10	196,5		
	0,5841	19,62	10	196,2		
30	0,5694	19,12	10	191,2	191,5	0,3
	0,5699	19,14	10	191,4		
	0,5713	19,18	10	191,8		
45	0,5328	17,87	10	178,7	177,3	3,2
	0,5351	17,95	10	179,5		
	0,5180	17,37	10	173,7		
60	0,4937	16,54	10	165,4	165,6	0,2
	0,4964	16,57	10	165,7		
	0,4938	16,55	10	165,5		
120	0,4713	15,78	10	157,8	156,3	1,3
	0,4653	15,58	10	155,8		
	0,4643	15,54	10	155,4		
1020	0,2089	6,86	10	34,3	34,3	0,0
	0,2094	6,87	10	34,4		
	0,2091	6,68	10	34,3		

Na slici 15 prikazana je ovisnost srednje vrijednosti koncentracije bojila ($c_{k,sr}$) o vremenu za obje metode, dinamičku (sa mućkanjem) i statičku (bez mućkanja).



Sl. 15 Ovisnost srednje vrijednosti koncentracije bojila ($c_{k,sr}$) o vremenu adsorpcije sa i bez mućkanja.

Na slici 15 se može uočiti da je nakon vremena mućkanja od 15 i 45 minuta te 1 sat srednja vrijednost koncentracije bojila Reactive Black 5 uz primjenu mućkanja neznatno veća od koncentracije bojila nakon adsorpcijskog procesa bez mućkanja, dok je kod vremena mućkanja od 30 minuta, 2 sata i u stanju ravnoteže obratno. Iz rezultata se može zaključiti da mućkanje brzinom okretanja od 100 min^{-1} praktički ne utječe na adsorpciju bojila, odnosno da je za bolju adsorpciju nužno primijeniti veću brzinu od 100 min^{-1} . Također, može se pretpostaviti da važnu ulogu pri procesu adsorpcije ima temperatura, odnosno da čestice pri temperaturi od $45 \text{ }^\circ\text{C}$ nisu stacionarne pa zbog toga i nema značajne razlike između srednjih vrijednosti koncentracije bojila nakon adsorpcije.

Na temelju srednje vrijednosti koncentracije bojila, prema matematičkim izrazima (16), (17) i (18) izračunata je koncentracija adsorbiranog bojila (c_{ads}), postotak adsorbiranog bojila (% *ads.*) i masa adsorbiranog bojila po masi adsorbenta (q_i). Rezultati za adsorpciju pri brzini mućkanja od 100 min^{-1} prikazani su u tablici 4, a bez mućkanja u tablici 5.

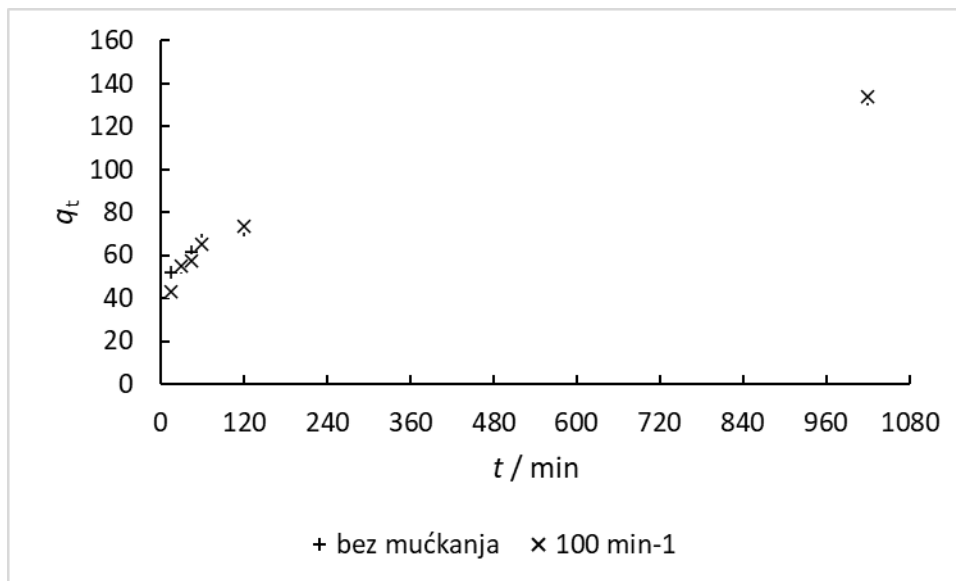
Tab. 4 Vrijednosti koncentracije adsorbiranog bojila (c_{ads}), postotka adsorbiranog bojila (% *ads.*) i mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta (q_t) izračunate na temelju srednje vrijednosti koncentracije bojila za adsorpciju provedenu uz brzinu mućkanja 100 min^{-1}

t / min	$c_{k,sr} / \text{mg dm}^{-3}$	$c_{ads} / \text{mg dm}^{-3}$	% <i>ads.</i>	$q_t / \text{mg g}^{-1}$
15	213,6	86,4	28,8	43,2
30	190,5	109,5	36,5	54,8
45	185,7	114,3	38,1	57,2
60	169,1	130,9	43,6	65,5
120	153,3	146,7	48,9	73,4
1020	32,7	267,3	89,1	133,7

Tab. 5 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 za adsorpciju provedenu bez mućkanja.

t / min	$c_{k,sr} / \text{mg dm}^{-3}$	$c_{ads} / \text{mg dm}^{-3}$	% <i>ads.</i>	$q_t / \text{mg g}^{-1}$
15	196,3	103,7	34,6	51,9
30	191,5	108,5	36,2	54,3
45	177,3	122,7	40,9	61,4
60	165,6	134,4	44,8	67,2
120	156,3	143,7	47,9	71,9
1020	34,3	265,7	88,6	132,9

Na slici 16 prikazan je odnos mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta (q_t) i vremena adsorpcije (t) za provedeni postupak adsorpcije sa i bez mućkanja.



Sl. 16 Odnos mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta (q_t) o vremenu adsorpcije (t) za adsorpciju provedenu sa i bez mućkanja.

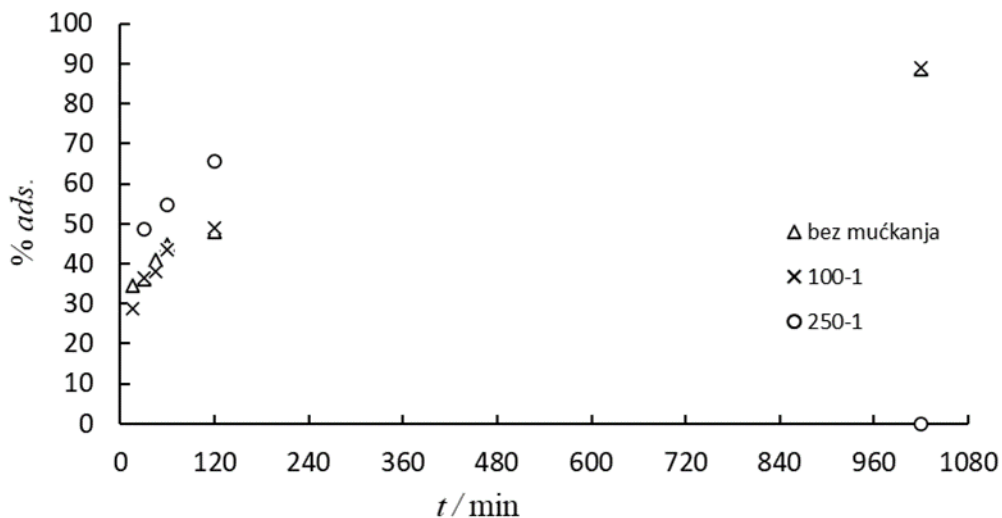
Iz grafičkog prikaza može se, kao i na slici 15, uočiti da adsorpcija uz mućkanja brzinom okretaja od 100 min^{-1} praktički ne utječe na adsorpciju, odnosno da su mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta približno iste bez obzira da li je primjenjena statička ili dinamička metoda. Također, vidljivo je da mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta (q_t) eksponencijalno rastu s vremenom.

Cilj ovog rada bio je i usporediti adsorpcije bojila Reactive Black 5 pri istim uvjetima (ista koncentracija bojila, masa aktivnog ugljena i temperatura) sa adsorpcijom uz brzinu mućkanja od 250 min^{-1} , što je prikazano u tablici 6.

Tab. 6 Usporedba adsorpcije bojila Reactive Black 5 bez mućkanja, pri brzini mućkanja od 100 min⁻¹ te brzini mućkanja od 250 min⁻¹ [30].

<i>t</i> / min	% ads.		
	Bez mućkanja	100 min ⁻¹	250 min ⁻¹ [30]
15	34,6	28,8	---
30	36,2	36,5	48,7
45	40,9	38,1	---
60	44,8	43,6	54,6
120	47,9	48,9	65,7
1020	88,6	89,1	94,7

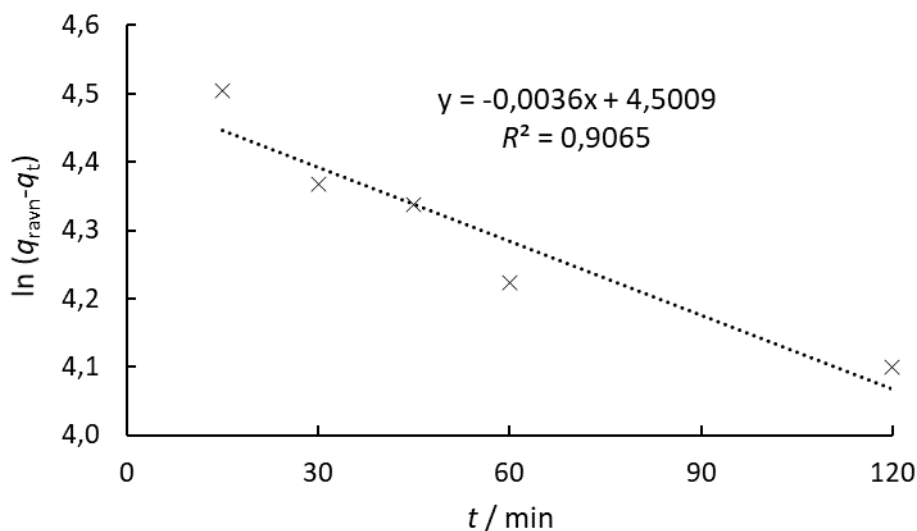
Iz tablice 6 može se uočiti da tek primjenom brzine mućkanja od 250 min⁻¹ dolazi do pojačane adsorpcije bojila. To je uočljivo već nakon vremena adsorpcije od 30 min. Također, vidljivo je da se nakon 120 minuta približno adsorbira 48 %, odnosno 49 % bojila za obje primijenjene metode u ovom radu, dok se istovremeno uz mućkanje pri brzini okretaja od 250 min⁻¹ približno adsorbira 66 % bojila. To znači da povećana brzina mućkanja, odnosno dinamički parametar adsorpcije može značajno utjecati na adsorpciju bojila, slika 17. Isto tako, može se zaključiti da brzina mućkanja nema linearan utjecaj na adsorpciju bojila na aktivnom ugljenu. Kako bi se potpunije istražio utjecaj brzine mućkanja, odnosno dinamički parametri na adsorpciju, postupak bi trebalo provesti pri više različitih brzina mućkanja i na nižoj temperaturi, a što će biti predmet daljnjeg istraživanja.



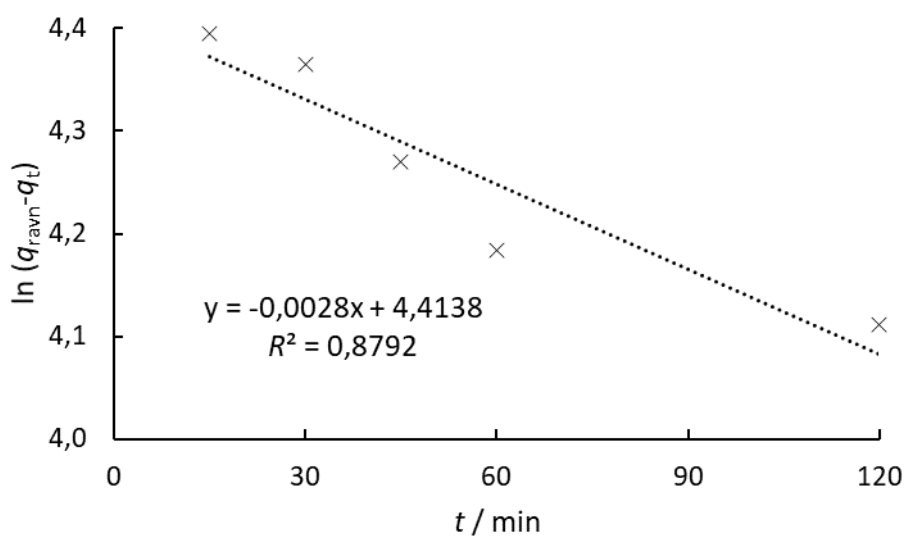
Sl. 17 Grafički prikaz usporedbe postotka adsorbiranog bojila (% *ads.*) pri brzini mućkanja 100 i 250 min^{-1} te bez mućkanja

4.3. Kinetika adsorpcije

U tablicama 4. i 5., poglavlje 4.2., dane su vrijednosti adsorbiranog bojila po masi adsorbenta (q_t), nakon vremena 15 minuta, 30 minuta, 45 minuta, 60 minuta, 2 sata i 17 sati po uspostavljanju ravnoteže (q_{ravn}). Primjenom jednadžbe (8), poglavlje 2.5.1., može se izračunati vrijednost kinetičke konstante brzine adsorpcije k_1 i izračunati masu adsorbiranog bojila po masi adsorbenta u stanju ravnoteže ($q_{\text{ravn,rač}}$) za kinetički model pseudo-prvog reda. Grafički prikaz vrijednosti $\ln(q_{\text{ravn}} - q_t)$ u ovisnosti o vremenu t prikazan je za primijenjeni postupak adsorpcije uz mućkanje (dinamička metoda) na slici 18 i bez mućkanja (statička metoda) na slici 19.



Sl. 18 Grafički prikaz odnosa vrijednosti $\ln(q_{\text{ravn}} - q_t)$ i vremena adsorpcije t za kinetički model pseudo-prvog reda za adsorpciju provedenu uz brzinu mućkanja 100 min^{-1}

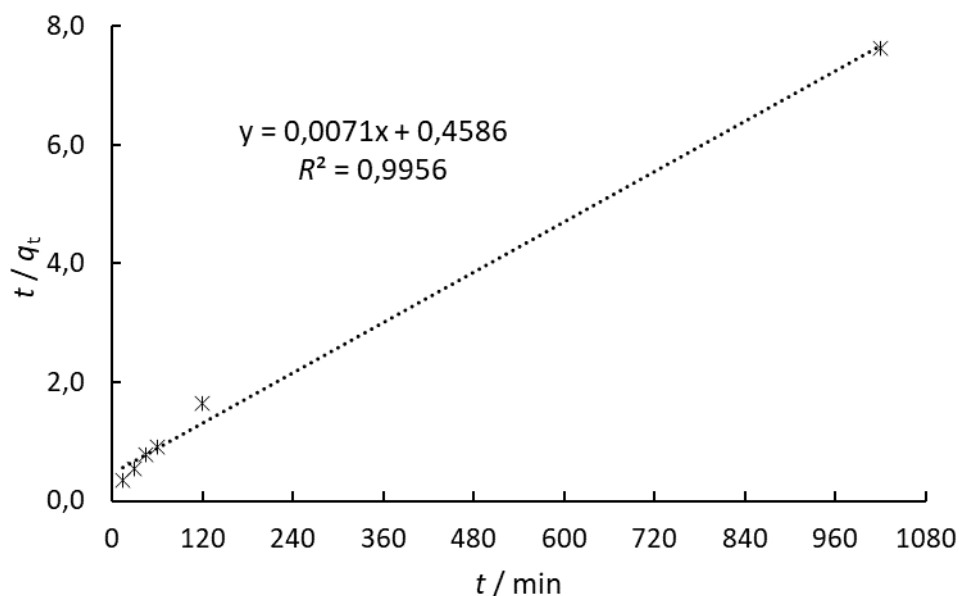


Sl. 19 Grafički prikaz odnosa vrijednosti $\ln(q_{\text{ravn}} - q_t)$ i vremena adsorpcije t za kinetički model pseudo-prvog reda za adsorpciju provedenu bez mućkanja

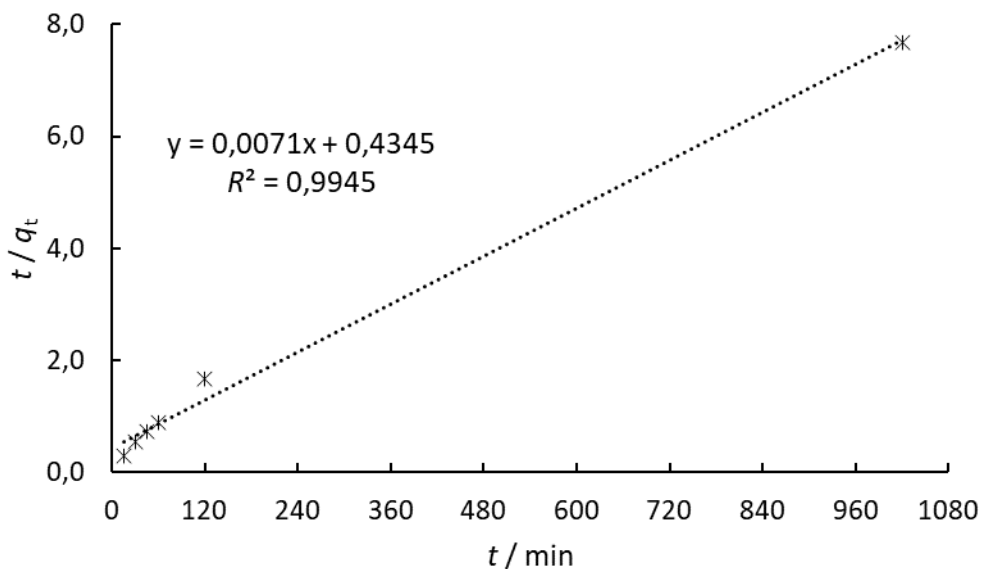
Kinetička konstanta k_1 izračunata iz jednadžbe pravca za postupak adsorpcije uz brzinu mućkanja od 100 min^{-1} iznosi $k_1 = 0,0036 \text{ min}^{-1}$, a koeficijent korelacije 90,7 %. Vrijednost kinetičke konstante k_1 izračunate iz jednadžbe pravca za postupak adsorpcije bez mućkanja iznosi $k_1 = 0,0028 \text{ min}^{-1}$, a vrijednost koeficijenta korelacije 87,9 %. Ovaj kinetički model nije prikladan za

opis kinetike adsorpcije sustava istraživanog u ovom radu jer vrijednosti mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta u stanju ravnoteže ($q_{\text{ravn,rač}}$) kod dinamičke metode ($90,1 \text{ mg g}^{-1}$) i statičke metode ($82,6 \text{ mg g}^{-1}$) ne odgovaraju eksperimentalnoj vrijednosti koja iznosi $133,7 \text{ mg g}^{-1}$.

Primjenom jednadžbe (10), poglavlje 2.5.2, može se izračunati kinetička konstanta brzine adsorpcije k_2 i masa adsorbiranog bojila po masi adsorbenta u stanju ravnoteže ($q_{\text{ravn,rač}}$) za kinetički model pseudo–drugog reda. Grafički prikaz vrijednosti odnosa omjera vremena adsorpcije i mase adsorbirane tvari po masi adsorbenta (t/q_t) u ovisnosti o vremenu t daje linearan odnos sa visokom vrijednošću koeficijenta korelacije od 99,6 % za adsorpciju provedenu uz brzinu mućkanja 100 min^{-1} (slika 20) i 99,5 % za adsorpciju provedenu bez mućkanja (slika 21).



Sl. 20 Grafički prikaz odnosa omjera vremena adsorpcije i mase adsorbirane tvari po masi adsorbenta (t/q_t) i vremena adsorpcije t za kinetički model pseudo–drugog reda za adsorpciju provedenu uz brzinu mućkanja 100 min^{-1}



Sl. 21 Grafički prikaz odnosa omjera vremena adsorpcije i mase adsorbirane tvari po masi adsorbenta (t/q_t) i vremena adsorpcije t za kinetički model pseudo–drugog reda za adsorpciju provedenu bez mućkanja

I slika 20 i slika 21 pokazuju da eksperimentalni podaci dobro slijede linearni odnos adsorpcijskog modela pseudo–drugog reda. Koeficijenti korelacije za obje primijenjene metode veći su od 99 %. Dobro slaganje može se uočiti i u vrijednostima računate i eksperimentalno određene vrijednosti mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta u stanju ravnoteže. I uz primjenu dinamičke i uz primjenu statičke metode ravnotežna vrijednost q_t izračunata iz jednadžbe pravca iznosi $140,8 \text{ mg g}^{-1}$, dok su eksperimentalno određene vrijednosti neznatno manje i iznose $133,7 \text{ mg g}^{-1}$ za dinamičku metodu i $132,9 \text{ mg g}^{-1}$ za statičku metodu (tablica 7). Model pseudo–drugog reda razmatra kemijsku adsorpciju ili kemisorpciju kao vremenski ograničavajuću za ukupnu brzinu procesa adsorpcije (najsporija je i definira ukupno vrijeme adsorpcije). Eksperimentalne i izračunate vrijednosti mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta te koeficijenti korelacije i kinetičke konstante pseudo–prvog i drugog reda dane su u tablici 7.

Tab. 7 Zbirni prikaz eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti za kinetiku pseudo–prvog i pseudo–drugog reda za adsorpciju provedenu uz brzinu mućkanja 100 min^{-1} i bez mućkanja

	$q_{\text{ravn., eksp.}} / \text{mg g}^{-1}$	pseudo–prvi red			pseudo–drugi red		
		$q_{\text{ravn., rač.}} / \text{mg g}^{-1}$	$R^2 / \%$	k_1 / min^{-1}	$q_{\text{ravn., rač.}} / \text{mg g}^{-1}$	$R^2 / \%$	$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
100 min^{-1}	133,7	90,1	90,7	0,0036	140,8	99,6	$1,10 \cdot 10^{-4}$
Bez mućkanja	132,9	82,6	87,9	0,0028	140,8	99,5	$1,16 \cdot 10^{-4}$

4.4. Rezultati mjerenja pH vrijednosti

Izmjerena pH vrijednost otopine koncentracije 300 mg dm^{-3} iznosi $\text{pH}_b = 5,52$, a vrijednosti nakon provedene adsorpcije primjenom dinamičke i statičke metode dane su u tablicama 8 i 9. Iz izmjerenih vrijednosti izračunate su srednje vrijednosti pH (pH_s) te vrijednosti koja pokazuje za koliko se pH promijenio u odnosu na pH otopine bojila prije adsorpcije ($\text{pH}_s - \text{pH}_b$).

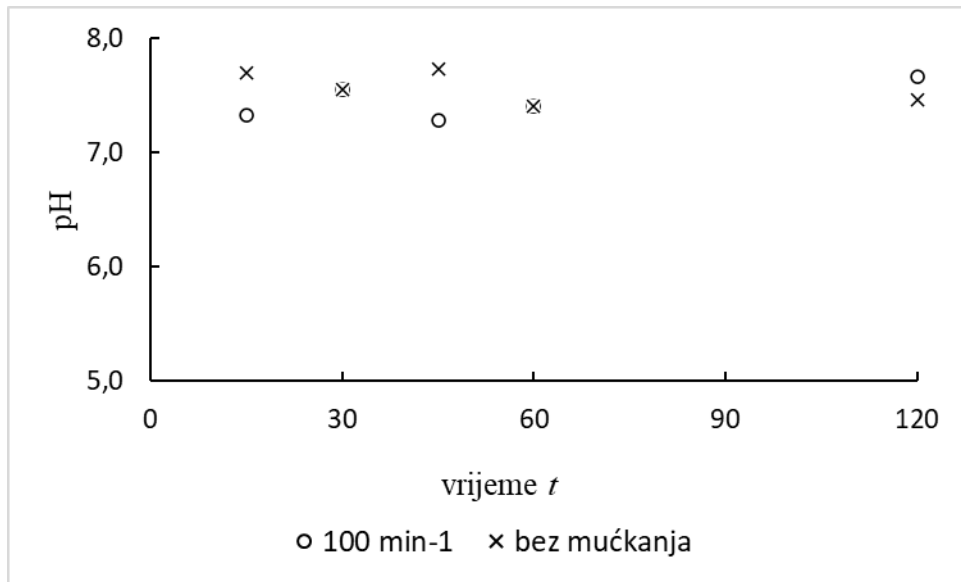
Tab. 8 Rezultati dobiveni mjerenjem pH vrijednosti za adsorpciju provedenu uz brzinu mućkanja 100 min^{-1}

t / min	pH	$t / ^\circ\text{C}$	pH_s	Σ	$\text{pH}_s - \text{pH}_b$
15	7,34	22,6	7,33	0,01	1,81
	7,32	22,5			
	7,32	22,2			
30	7,62	27,2	7,55	0,07	2,03
	7,56	27,1			
	7,48	26,4			
45	7,25	21,6	7,28	0,04	1,76
	7,32	23,0			
	7,26	23,4			
60	7,43	26,7	7,41	0,02	1,89
	7,40	27,0			
	7,40	27,2			
120	7,71	21,9	7,67	0,04	2,15
	7,65	22,0			
	7,64	22,1			
1020	7,86	28,0	7,69	0,15	2,17
	7,63	28,0			
	7,57	28,1			

Tab. 9 Rezultati dobiveni mjerenjem pH vrijednosti za adsorpciju provedenu bez mućkanja

t / min	pH	$t / ^\circ\text{C}$	pH _s	Σ	pH _s -pH _b
15	7,77	27,4	7,70	0,06	2,18
	7,65	27,7			
	7,69	27,9			
30	7,62	27,2	7,55	0,07	2,03
	7,56	27,1			
	7,48	26,4			
45	7,79	28,9	7,74	0,05	2,22
	7,72	29,1			
	7,70	28,8			
60	7,43	26,7	7,41	0,02	1,89
	7,40	27,0			
	7,40	27,2			
120	7,60	21,8	7,47	0,13	1,95
	7,47	22,1			
	7,35	22,3			
1020	6,63	23,2	6,59	0,04	1,07
	6,56	23,3			
	6,59	23,2			

Na temelju vrijednosti danih u tablicama 8 i 9 može se uočiti da vrijednosti pH u početku adsorpcije rastu, a potom se vrijednosti značajno ne mijenjaju sve do ravnotežnog stanja, slika 22. Povećanje pH vrijednosti nakon adsorpcije uočeno je i kod drugih sličnih sustava bojila Reactive Black 5 – aktivni ugljen i tumači se činjenicom da aktivni ugljen adsorbira i određenu količinu vodikovih iona pa se zbog toga pH vrijednost povećava [31].



Sl. 22 Grafički prikaz ovisnosti pH vrijednosti nakon provedene adsorpcije bojila o vremenu t pri postupku mućkanja 100 min^{-1} i bez mućkanja

5. ZAKLJUČAK

Za proces adsorpcije izuzetno je važno odrediti kinetiku istraživanog sustava, jer je važno da se postupak adsorpcije koji se treba primijeniti pri pročišćavanju otpadnih voda odvija u što kraćem vremenskom roku. Pri tome bi trebalo obratiti pozornost i na aktivni ugljen, koji se kao otpadni materijal nakon procesa adsorpcije mora ekološki zbrinuti, tj. potrebno je pronaći najadekvatniji omjer vremena adsorpcije i mase aktivnog ugljena onečišćenog bojilom jer on predstavlja teret za okoliš. Stoga je u ovom završnom radu provedena izotermna adsorpcija reaktivnog bojila Reactive Black 5 na aktivnom ugljenu mase 0,1 g. Adsorpcija je provedena na temperaturi od 45 °C u vremenu od 15 minuta, 30 minuta, 45 minuta, 1 sat, 2 sata i 17 sati (do uspostavljanja ravnoteže) primjenom statičke metode (bez mućkanja) i dinamičke metode (uz brzinu mućkanja od 100 min⁻¹). Kako su za adsorpciju izuzetno važni dinamički parametri, odnosno brzina mućkanja, rezultati su uspoređeni sa onima određenim za isti sustav, ali uz brzinu mućkanja 250 min⁻¹. Na temelju ovog istraživanja može se zaključiti sljedeće:

- da se rezultati za primijenjenu statičku i dinamičku metodu praktički ne razlikuju, odnosno da su mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta nakon adsorpcije približno iste za obje metode u cijelom vremenskom području, tj. da je za bolju adsorpciju nužno primijeniti veću brzinu od 100 min⁻¹;
- povećana adsorpcija bojila postiže se tek primjenom brzine mućkanja od 250 min⁻¹, što znači da brzina mućkanja nema linearan utjecaj na adsorpciju;
- kako bi se u potpunosti utvrdio utjecaj brzine mućkanja na proces adsorpcije postupak bi trebalo provesti pri više različitih brzina i na nižoj temperaturi;
- da kinetika adsorpcije za primijenjeni sustav slijedi izraz adsorpcijskog modela pseudo - drugog reda, odnosno da je kemisorpcija vremenski ograničavajući čimbenik za ukupnu brzinu procesa adsorpcije (određuje ukupno vrijeme adsorpcije);
- da se pH vrijednost adsorpcije povećala neovisno o vremenu.

6. POPIS KORIŠTENE LITERATURE

- [1] Došen – Šver, D. i Bešenski, S.: Nastajanje i karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije, *Tekstil*, 35 (1986), 325.
- [2] Jurac, Z. i sur.: Otpadne vode u pamučnoj industriji Duga Resa, *Sigurnost* 50, (2008), 129 .
- [3] Barakat M. A.: New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (2011), 361.
- [4] Petrinić, I., Helix – Neilsen, C.: Nove membranske tehnologije za obradu tekstilnih otpadnih voda i njihovu ponovnu uporabu, *Tekstil* 63 (2014), 243.
- [5] Došen – Šver, D. i sur.: Adsorpcija bojila za tekstil kod temperature 60 °C iz vodenih otopina na prirodnim adsorbensima, *Tekstil* 41 (1992), 1.
- [6] Parac – Osterman, Đ. i sur.: Pročišćavanje otpadnih voda bojadisaonice fizikalno – kemijskiom metodom i biosorpcijom – mogućnost recikliranja vode, *Tekstil* 64 (2010), 307.
- [7] Sutlović, A.: Radni materijali s predavanja kolegija Bojadisanje tekstila ak. god. 2017/2018., *Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu*.
- [8] Parac – Osterman, Đ., Karaman, B.: Osnove teorije bojenja tekstila, *Tekstilno – tehnološki fakultet, 2013., Sveučilište u Zagrebu*.
- [9] Parac – Osterman, Đ.: Osnove o boji i sustavi vrednovanja, *Tekstilno – tehnološki fakultet, Zagreb, 2007., Sveučilište u Zagrebu*.
- [10] Miljković, M.: Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije reaktivnih bojila u tehnološkim rastvorima i na obojenim tekstilnim materijalima, magistrski rad, Niš, 1991.
- [11] Glogar, M. A.: Radni materijali s predavanja Metrika boje ak. god. 2017/2018., *Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu*.
- [12] Parac – Osterman, Đ. i sur.: Voda u oplemenjivanju tekstila – sirovina i otpad, *Tekstil* 52 (2003) , 55.

- [13] 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.
- [14] Višić, K. i sur.: Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda – zakonski propisi, Tekstil 64 (2015), 109.
- [15] Mizdraković M. i sur.: Uklanjanje baznog bojila iz modelnih otpadnih voda adsorpcijom na otpadnom pepel, Tekstil 58 (2009), 600.
- [16] 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.
- [17] Sawada K., M. Ueda: Adsorption behavior of direct dye on cotton in non – aqueous media, Dyes and Pigments 58 (2003), 37.
- [18] Chairat M. et al.: An adsorption and kinetic study of lac dyeing on silk, Dyes and Pigments 64 (2005), 231.
- [19] Carillo F., M. J. Lis. J. Valdeperas: Sorption isotherms and behavior of direct dyes on lyocell fibers, dyes and Pigments, 52 (2002), 129.
- [20] Košutić, K.: Radni materijali s predavanja Fizikalna kemija II ak. god. 2016/2017., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.
- [21] Cetina, M.: Radni materijali s predavanja Fizikalna kemija ak. god. 2018/2019., Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- [22] a) <https://www.industrocentar.hr/industrocentar/657-aktivni-ugljen-za-vodu-u-granulama-15-kg.html>, Pristupljeno: [08_07_2019].
- b) <http://www.biocoshop.eu/gline-i-mineralni-prahovi/402-aktivni-ugljen-carbo-medicinalis.html>, Pristupljeno: [08_07_2019].
- c) <https://opremazauzgojbilja.com/en/filters/30-can-filters-activated-carbons.html>, Pristupljeno: [08_07_2019].
- [23] Met calf & Eddy: Waste water engineering: Treatment and resource recovery, fifth edition (Volume 2), international edition, chapter 11, 1224.

- [24] Lagergren, S.: Zur Theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga Sevenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (1989), 1.
- [25] Ho, Y. S., McKay, G: Pseudo – second order model for adsorption processes, Process Biochemistry 34 (1999), 451.
- [26] Qui, H. i sur.: Critical review in adsorption kinetic models, Journal of Zhejiang University Science A, 10 (2009), 716.
- [27] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Spektrometrija>, Pristupljeno: [03_09_2019].
- [28] Skoog, D. i sur: Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zgareb, 1999.
- [29] Miller, J. N., Miller J. C.: Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 4th, Pearson Education Limited, London, 2000.
- [30] Franjković, P.: Utjecaj mase aktivnog ugljena na adsorpciju bojila Reactive Black 5, Završni rad, rujan 2017., Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- [31] Ip, A. W. M., Barford, J. P., McKay, G.: A comparative study on kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char, Chemical Engineering Journal, 157 (2010) 434.