

# Uklanjanje reaktivnog bojila Everzol Black B procesom adsorpcije u prisutnosti povećane koncentracije soli

---

Ivezić, Antonija

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:201:537176>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-03**



Repository / Repozitorij:

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





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Uklanjanje reaktivnog bojila „Everzol Black B“ procesom  
adsorpcije u prisutnosti povećane koncentracije soli

Antonija Ivezić

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
ZAVOD ZA PRIMIJENJENU KEMIJU

ZAVRŠNI RAD

Uklanjanje reaktivnog bojila „Everzol Black B“ procesom  
adsorpcije u prisutnosti povećane koncentracije soli

Mentor:

prof. dr. sc. Branka Vojnović

Student:

Antonija Ivezić  
0117229317

Zagreb, rujan 2021.

## **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: 42

Broj tablica: 11

Broj slika: 21

Broj matematičkih formula: 6

Broj kemijskih formula: 2

Broj literaturnih izvora: 40

Voditelj završnog rada: prof. dr. sc. Branka Vojnović

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Mario Cetina, predsjednik

prof.dr.sc. Ana Sutlović, članica

prof. dr. sc. Branka Vojnović, članica

prof. dr. sc. Tanja Pušić, zamjenica člana/ice

Datum predaje rada:

Datum obrane rada: 16. rujna 2021.

**PREDGOVOR:**

Ovaj završni rad sam izradila samostalno služeći se stečenim znanjem i pomoću navedene literature.

## SAŽETAK

Uklanjanje reaktivnih bojila iz otpadnih voda tekstilne industrije važno je zbog negativnog utjecaja obojene vode na okoliš i zbog nastajanja opasnih nusprodukata tijekom razgradnje u okolišu. Jedna od najučinkovitijih metoda obezbojavanja otpadnih voda je adsorpcija na aktivnom ugljenu. U okviru ovoga rada ispitan je utjecaj soli NaCl, kao uobičajenog dodatka u kupelj za bojadisanje, na proces adsorpcije. Postupak je proveden izotermnom adsorpcijom (45 °C) reaktivnog bojila Everzol Black B koncentracije 500 mg dm<sup>-3</sup> na aktivnom ugljenu (0,1 g), u vremenu od 15 min – 16 sati uz dodatak 1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima dobivenim adsorpcijom na aktivnom ugljenu bez dodatka soli i ukazuju da dodatak veće količine soli pospješuje postupak adsorpcije, ubrzavajući sam proces, a adsorpcija bojila provedena je s izvanrednom učinkovitošću od 99,9 %.

**Ključne riječi:** Reactive black 5, adsorpcija, povećana koncentracija soli

## ABSTRACT:

The removal of reactive dyes from the wastewater of the textile industry is important due to the negative impact of colored water on the environment and due to the emergence of hazardous by-products during decomposition in the environment. One of the effective methods of wastewater decolorization is adsorption on activated carbon. In this work, the influence of NaCl salt, as a common additive in the dye bath, was tested on adsorption process. Procedure was conducted by isothermal adsorption (45 °C) of the reactive dye Everzol Black B with a concentration of 500 mg dm<sup>-3</sup> on activated carbon (0,1 g), in the time of 15 min – 16 hrs with addition of 1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl. The obtained results were compared with the results obtained by adsorption on activated carbon without the addition of salt and indicate that the addition of a larger amount of salt accelerates the adsorption process, accelerating the process itself and the dye adsorption was carried out with extraordinary efficiency of 99,9%.

**Key words:** Reactive black 5, adsorption, increased salt concentration

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. VODA.....	2
2.1.1. RASPODJELA VODE NA ZEMLJI I NJEZINA ULOGA....	2
2.2. OTPADNE VODE.....	5
2.2.1. OTPADNE VODE TEKSTILNE INDUSTRIJE.....	7
2.2.2. KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA TEKSTILNE INDUSTRIJE.....	8
2.3. POSTUPCI PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA U TEKSTILNOJ INDUSTRIJI.....	10
2.4. ADSORPCIJA.....	12
2.4.1. PRIRODNI ADSORBENTI.....	12
2.4.2. SINTETSKI ADSORBENTI.....	13
2.4.3. AKTIVNI UGLJEN.....	13
2.5. UTJECAJ PROCESA BOJADISANJA NA OTPADNE VODE.....	14
2.6. BOJILA U TEKSTILNOJ INDUSTRIJI.....	15
2.6.1. PODJELA BOJILA.....	15
2.6.2. REAKTIVNA BOJILA.....	18
2.7. SPEKTROMetriJA.....	18
2.7.1. ADSORPCIJSKA SPEKTROMetriJA I UV/VIS SPEKTROMetriJA.....	19
2.7.2. BAŽDARNI DIJAGRAM.....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
3.1. PRIBOR I KEMIKALIJE.....	22
3.2. MJERNI UREĐAJI.....	22
3.2.1. UV/VIS SPEKTROFOTOMETAR.....	22
3.2.2. pH METAR.....	23
3.2.3. KONDUKTOMETAR.....	24
3.2.4. ANALITIČKA VAGA.....	24
3.2.5. HEIDOLPH MUČKALICA S TERMOSTATOM.....	25
3.3. KARAKTERISTIKE UPOTREBLJENOG BOJILA.....	25
3.4. POSTUPAK ISPITIVANJA.....	26
3.4.1. PRIPREMA OTOPIHA BOJILA.....	26
3.4.2. PRIPREMA OTOPIHINE NaCl, $c=1 \text{ mol/dm}^3$ .....	26
3.4.3. OPIS PROVEDBE POSTUPKA ISPITIVANJA.....	26
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	28
4.1. IZRADA BAŽDARNOG DIJAGRAMA.....	28
4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE BOJILA NAKON POSTUPKA ADSORPCIJE.....	29

5. ZAKLJUČAK.....	38
6. LITERATURA.....	39



## 1. UVOD

Snažni razvoj svih industrijskih grana, ekonomije, a posebno globalni rast populacije globalno uzrokuje sve veću upotrebu resursa, ali sve veći utjecaj čovjeka na zrak, vodu i tlo, koji su temeljni životni uvjeti. Kao posljedica pretjerane potrošnje resursa dolazi do pojave problema poput klimatskih promjena, pojave sve većeg broja siromašnih, manjka poljoprivrednih površina i smanjene količine lako dostupne i kvalitetne vode. Voda je važna komponenta živih organizama na planeti Zemlji, a jedno od globalnih pitanja u suvremeno doba je njeno onečišćenje. Količina raznovrsnih organskih (npr. sintetičkih bojila, površinski aktivnih tvari, pesticida, farmaceutika) i anorganskih (npr. iona metala, fosfati, kloridi, nitrati) tvari iz svih industrijskih grana, značajno se povećava što predstavlja ozbiljnu prijetnju za živa bića.

Upravo smanjenom potrošnjom fosilnih goriva, razumnim korištenjem vode i energije, može se utjecati na kvalitetu okoliša, ali i na život generacija koje dolaze. Ovi se zahtjevi trebaju postaviti pred sve industrijske grane, posebno pred tekstilnu industriju za koju je poznato da je jedna od najvećih onečišćivača okoliša.

Povećanje potrošnje vode i sve stroži zakonski propisi doveli su tekstilnu industriju do potražnje održivih metoda pročišćavanja otpadnih voda koje bi mogle biti najbolji izbor za tekstilnu industriju obzirom na aktualna pitanja. Tako su postupci mokrih obrada u tekstilnoj industriji postali glavni izvori štetnih i opasnih tvari u okoliš (voda, zrak, tlo). Tekstilno-mehanički procesi se uglavnom oslanjaju na upotrebu energije dobivene iz fosilnih goriva što za posljedicu ima emisiju CO<sub>2</sub> u atmosferu. Iz toga slijedi da su glavni okolišni problemi s kojima se tekstilna industrija susreće upravo emisije stakleničkih plinova, upotreba enormnih količina vode, korištenje raznovrsnih kemikalija od kojih neke imaju dokazana štetna i toksična svojstva na okoliš i zdravlje ljudi, ali i onih koje možda nisu potencijalno štetne ali se koriste u velikim količinama. Mnogi tehnološki procesi tijekom dobivanja i obrade tekstilija stvaraju velike količine nusprodukata te mogu predstavljati ozbiljnu prijetnju okolišu ukoliko nisu odgovarajuće zbrinuti. Tu je također potrebno spomenuti i nastanak čvrstog otpada kako tijekom proizvodnje, a posebno nakon prolaska životnog ciklusa tekstilnog proizvoda. Recikliranjem i ponovnom uporabom tekstila te regeneracijom i reciklacijom otpadnih voda može se smanjiti proizvodnja novih tekstilnih vlakana, poboljšati postojeći tehnološki procesi, smanjiti upotrebu kemikalija te uštediti na velikoj potrošnji vode što će imati i pozitivan učinak na okoliš.

Budući da otpadna voda tekstilne industrije sadrži i bojila, koja mogu biti prirodnog ili sintetskog podrijetla, potrebno ih je ukloniti određenim procesima od kojih se adsorpcija pokazala kao jedna od najučinkovitijih metoda obezbojavanja otpadne vode. U otpadnim vodama nakon procesa bojadisanja preostaju i velike količine soli koje se redovito nalaze u kupelji za bojadisanje i to u velikim koncentracijama.

U okviru ovoga rada ispitan je utjecaj povećane koncentracije soli NaCl, koja je sastavni dio kupelji za bojadisanje, na proces adsorpcije reaktivnog bojila Reactive Black 5 na aktivnom ugljenu.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. VODA**

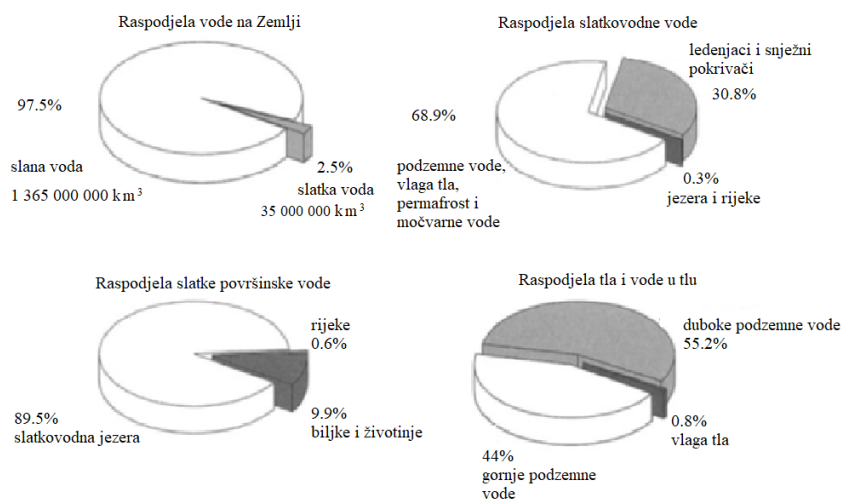
Voda je jedan od najdragocjenijih Zemljinih resursa. Bezbojna, bez mirisa i okusa, osnovni je životni uvjet za sva živa bića, ali i društvo u cjelini. Bez nje život nije moguć, a izgrađuje od 50 do 90% težine svakog živog organizma i prekriva oko 71% Zemljine površine. Također je važna u poljoprivredi i kao industrijska sirovina te je kao takva nezamjenjiva u većini tehnoloških procesa. Vodu je gotovo nemoguće iscrpiti jer se kontinuirano reciklira kroz hidrološki ciklus, ali je vrlo lako neodgovornim ponašanjem smanjiti kvalitetu vode do neupotrebljive razine. Tako su zamijećena brojna onečišćenja i zagađenja svjetskih voda (rijeka, jezera, oceana) od kojih je najveći udio nastao uslijed ljudske djelatnosti. Iako dostupnost vode nije toliki problem na globalnoj razini, pronalaženje odgovarajućih zaliha visokokvalitetne vode za ljudsku potrošnju postaje sve veći izazov. S ciljem poboljšavanja kvalitete vode, danas se koriste brojne tehnike i tehnologije.

#### **2.1.1. RASPODJELA VODE NA ZEMLJI I NJEZINA ULOGA**

Voda se u prirodi može naći u sva tri agregacijska stanja: u plinovitom obliku (vodena para) i kao vlaga u atmosferi, u obliku tekućine kao kiša, kao površinska voda u rijekama, potocima, jezercima i jezerima, slivovima i unutarnjim morima ili čine dio mora i oceana. Nalazi se i kao podzemna voda, u vadoznim ili nezasićenim zonama, okludirana kao intersticijska voda u slobodnim prostorima tala i sedimenata, u obliku izvora i vodonosnika ili kao sastavni dio minerala u obliku hidratnih soli. Postoji i u čvrstom stanju u ledenjacima, polarnim kapama, padalinama (tuča, snijeg i led).

Prirodna voda može sadržavati različite količine nebrojenih kemijskih sastojaka koji potječu od prirodnih ili antropogenih izvora ili oboje. U tom smislu smatra se višekomponentnom otopinom elektrolita.

Voda neprestano kruži u prirodi, raspodjeljuje se i pročišćava kroz hidrološki ciklus iznova i iznova – uvijek ista voda, stoljećima. Prema nastanku, voda se uobičajeno dijeli na oborinsku, površinsku i podzemnu. Raspodjela vode na Zemlji prikazana je na slici 1.



Sl. 1. Raspodjela vode na zemlji [1]

Od ukupne vode na Zemlji, 97.5 % vode je slana voda, a 2.5 % voda za ljudsku potrošnju (svježa, odnosno slatka voda) čineći ukupno 1 400 000 000 km<sup>3</sup> vode. Slatkovodna voda sastoji se od ledenjaka i snježnog pokrivača (30.8%), jezera i rijeka (0.3%) a preostalu vodu (68.9%) čine podzemna voda, vlaga u tlu, permafrost i močvarne vode.

Od slatke površinske vode 0.6% su rijeke, 89.5% slatkovodna jezera te 9.9% pripada biljkama i životinjama. Od ukupne vode u tlu, duboke podzemne vode zauzimaju 55.2%, vlaga u tlu 0.8%, a gornje podzemne vode 44%.

Voda je djelomično odgovorna i za kruženje elemenata unutar globalnog biogeokemijskog ciklusa tvari kroz dvije glavne funkcije: (1) kao reagens u kemijskoj pretvorbi tvari i (2) kao prijenosni medij za otopljene i krute spojeve različitim prema prirodnim prijemnicima. Kruženje vode uključuje količinu vode od oko 600 000 km<sup>2</sup> godišnje [1]. Isparavanjem i smrzavanjem se voda pročišćava od otopljenih tvari te ponovo reagira s drugim spojevima u svom kruženju te se kondenzira i pada u obliku kiše ili snijega. Na taj način voda ponovo dolazi na kopno, tečući površinom ili pod zemljom, sve do mora i oceana. Time se obnavlja proces kruženja vode. Iz ovoga je jasno da je čistu vodu gotovo nemoguće pronaći u prirodi.

Prirodne vode uobičajeno sadrže neku određenu količinu otopljene tvari, čestica i mikroorganizama koji potječu iz okoliša, ali i zbog antropogenog utjecaja, najčešće oboje (Tablica 1).

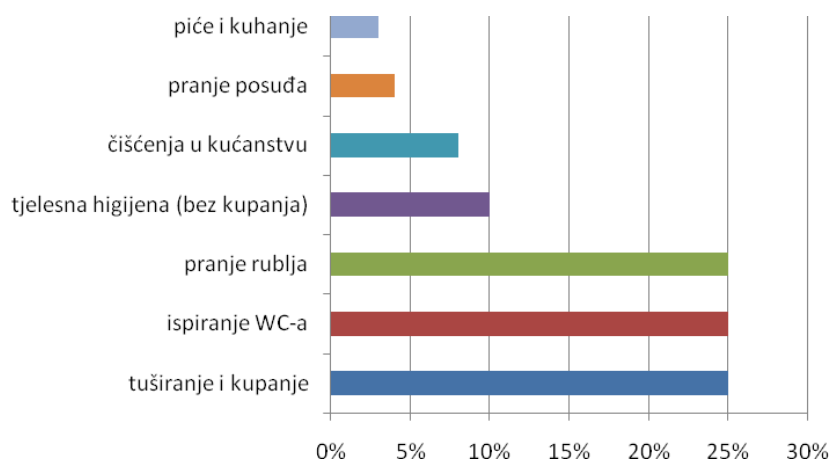
Geološki procesi koji se dešavaju u prirodi utječu na sadržaj otopljenih anorganskih iona u vodi što može uzrokovati promjene u boji, tvrdoći, okusu i mirisu. Kemijski sastojci prirodnih voda koji utječu na kvalitetu prirodnih voda, mogu se podijeliti na otopljene ione, otopljene plinove, biogene tvari, organske tvari i mikroelemente.

Voda je homogena smjesa otopljenih kemijskih spojeva (npr. natrijev klorid ili magnezijev sulfat u moru), iona metala (kalcijevi „Ca<sup>2+</sup>“, magnezijevi „Mg<sup>2+</sup>“, karbonati „CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>“), molekula (CO<sub>2</sub> u mineralnoj vodi) te niz drugih tvari koje u vodu dolaze kao onečišćivala.

**Tab. 1:** Koncentracije uobičajenih tvari u vodi

Opća podjela	Specifična tvar	Koncentracijsko područje
<b>Glavne anorganske tvari</b>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HS <sup>-</sup>	1 - 1000 mg / dm <sup>3</sup>
<b>Minorne anorganske tvari</b>	Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn, As	0,1 – 10 µg / dm <sup>3</sup>
<b>Organske tvari prirodnog porijekla (natural organic matter – NOM)</b>	Organske tvari prirodnog porijekla, određene kao ukupni organski ugljik (TOC)	0,1 – 20 mg / dm <sup>3</sup>
<b>Organske tvari antropogenog porijekla</b>	Sintetičke organske kemikalije, kemikalije koje se upotrebljavaju i industriji, kućanstvu i agronomiji (npr. benzen, metil terc butil eter, tetrakloretilen, trikloretilen, vinil klorid, alaklor...)	Ispod 1 µg / dm <sup>3</sup> do nekoliko desetaka mg / dm <sup>3</sup>
<b>Živi organizmi</b>	Bakterije, alge, virusi	milijuni

Republika Hrvatska ubraja se u skupinu zemalja relativno bogatih vodom te je u pogledu količine i kvalitete vode jedna od rijetkih zemalja koja ima čistu i pitku vodu. U Gradu Zagrebu, prema strukturi potrošača, u potrošnji vode gospodarstvo sudjeluje sa 35%, a kućanstva sa 65%, dok svaki građanin dnevno potroši prosječno 140 do 150 dm<sup>3</sup> vode. Prema istraživanjima, najveća potrošnja vode u prosječnom hrvatskom kućanstvu odnosi se na osobnu higijenu, pranje rublja, održavanje kućanstva i ispiranje WC-a, dok se vrlo mala količina vode potroši za piće i pripremanje obroka (Slika 2.) [2].



*Sl. 2. Struktura potrošnje vode u prosječnom hrvatskom kućanstvu [2]*

U većini slučajeva otpadne vode koje nastaju nakon što se zahvaćena voda upotrijebi u industriji, kućanstvima ili poljoprivredi mogu uzrokovati onečišćenje zbog ispuštanja kemikalija, curenja iz kanalizacije te procjeđivanjem nutrijenata i pesticida s poljoprivrednog zemljišta. U slučaju proizvodnje energije, uporaba vode za proizvodnju hidroenergije šteti prirodnom ciklusu vode u rijekama i jezerima, a brane i druge fizičke prepreke mogu onemogućiti uzvodnu migraciju riba. Slično tome, voda koja se upotrebljava za hlađenje u elektranama obično je toplija od vode u rijekama ili jezerima kada se ispušta natrag u okoliš. Ovisno o razlici u temperaturi, toplina može negativno utjecati na lokalne vrste. Na primjer, može djelovati kao toplinska prepreka za migraciju riba u nekim rijekama [3].

## 2.2. OTPADNE VODE

Pod pojmom otpadna voda podrazumijeva se voda korištena u određenom procesu kojoj je narušena kvaliteta te nije ponovno upotrebljiva niti se može ispustiti u okoliš prije prethodnog odgovarajućeg pročišćavanja.

Otpadne vode potječu iz kućanstava, naselja i gradova (uključuju i organski, fekalni otpad), tvornica i industrijskih pogona ili poljoprivrednih djelatnosti [4] te se kao takva, onečišćena i degradirane kvalitete, mora odgovarajućim obradama pročišćavati. Kako bi se pravilno primijenio odgovarajući postupak pročišćavanja, potrebno je poznavati o kojoj se vrsti i sastavu otpadne vode radi. Odgovarajuće pročišćavanje otpadnih voda uključuje obradu otpadnih voda bilo kojim postupkom i/ili načinom ispuštanja, koja omogućava da prijammnik zadovoljava odgovarajuće ciljeve kvalitete za vode prema Zakonu o vodama [5] i prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [6].

Općenito, postoje brojne tehnologije za pročišćavanje otpadnih voda, kao npr. flotacija pomoću aeriranog zraka (DAF), anaerobna digestija (razgradnja uglavnom organskih tvari), aerobna oksidacija, kemijska oksidacija. Postoje i neke specijalizirane tehnologije kada su u pitanju specifična zagađivala.

Neki primjeri tehnologija obrade otpadnih voda za različite grane industrija prikazane su u tablici 2.

**Tab. 2:** *Zagađivala i način obrade otpadne vode [7]*

<b>Industrijski sektor</b>	<b>Tipična zagađivala</b>	<b>Uobičajeni način obrade</b>
Mljekarstvo	Organske tvari, masti [BPK 3.000 mg/dm <sup>3</sup> ]	Flotacija pomoću aeriranog zraka, biološki (aerobni)
Meso/perad	Organske tvari, masti, krv, gnojivo [BPK 2 – 5.000 mg/dm <sup>3</sup> ]	Flotacija pomoću aeriranog zraka, biološki (anaerobni/aerobni)
Povrće/voće	Otopljene organske tvari, šećer [BPK 2.000 mg/dm <sup>3</sup> ]	Neutralizacija, biološki (aerobni)
Pekarstvo	Organske tvari [BPK 3.200 mg/dm <sup>3</sup> ]	Biološki (aerobni)
Željezo/čelik	Fenoli, nehrđajući čelik, amonijak, cijanid [BPK 500 mg/dm <sup>3</sup> ]	Koagulacija (biološki)
Industrija pocinčavanja	Teški metali	Kemijsko taloženje, filtracija
Petrokemija	Fenoli, ulja [BPK 750 mg/dm <sup>3</sup> ]	Razdvajanje, kemijska oksidacija, bio
Celuloza/papir	Nehrdajući čelik, organske tvari [BPK 4.000 mg/dm <sup>3</sup> ]	Razdvajanje, biološki
<i>Tekstil</i>	<i>Nehrdajući čelik, organske tvari, metali</i> <i>[BPK 6.000 mg/dm<sup>3</sup>]</i>	<i>Koagulacija, biološki, membrane, ozoniranje</i>
Plastika/smole	Organske tvari, fenoli, ulja [BPK 2.500 mg/dm <sup>3</sup> ]	Razdvajanje, kemijska oksidacija, biološka obrada
Napitci	Organske tvari, šećer [BPK 2.000 mg/dm <sup>3</sup> ]	Biološka (visoka stopa anaerobnih, aerobnih)

Iz tablice 2. se može vidjeti da su tehnologije flotacija, biološka obrada i koagulacija uz dodatak kemikalija uobičajeni procesi obrade otpadnih voda. Pri tome svakako treba uzeti u obzir da ovim procesima pročišćavanja otpadnih voda mogu nastati znatne količine otpadnog mulja koji zahtjeva dodatno zbrinjavanje, po potrebi ponovno pročišćavanje, a u slučaju povećanih koncentracija štetnih tvari i odlaganje na sigurno odlagalište. Iz tablice 2. se također uočava da je tekstilna industrija jedna od najvećih onečišćivača okoliša.

### 2.2.1. OTPADNE VODE TEKSTILNE INDUSTRIJE

Tekstilna industrija se smatra jednom od najvećih i najkompliciranijih prerađivačkih industrija jer proizvodnja tekstila zahtjeva mehaničke procese, kao što su: pređenje (prirodna vlakna)/ispredanje (umjetna sintetska vlakna), tkanje, pletenje, ali i kemijske procese, gdje pripadaju: mercerizacija, izbjeljivanje, bojadisanje, tisak te procesi oplemenjivanja odnosno dorada, koji ispuštaju široki spektar zagađivala iz svih prethodno navedenih faza rada.

Onečišćenje voda uslijed djelovanja tekstilne industrije je znatno. Za svaku tonu proizvedenog tekstila, u procesima oplemenjivanja (bojadisanje i oplemenjivanje) tekstila, tvornice koriste više od 200 tona vode zbog čega se smatraju jednim od najvećih potrošača vode, ali i najvećim zagađivačem okoliša. Upotrebom manjeg omjera kupelji te regeneracijom i reciklacijom otpadne vode, nastoji se smanjiti taj negativan utjecaj. Većina kemikalija korištenih u proizvodnji tekstila nije opasna, ali jedan udio tih kemikalija, ukoliko se ne uklone iz otpadne vode, potencijalno je štetan za okoliš zbog određenih čimbenika kao što su: visoka temperatura i pH vrijednost otpadne vode, onečišćenje otapalima, bojilima, kemijskim/optičkim bjelilima, površinski aktivnim tvarima, pomoćnim sredstvima te ostalim kemikalijama koje se koriste u obradi tekstila. Tako se npr. čak 2-20% bojila korištenih u procesu bojadisanja izravno ispuštaju u prirodne prijemnike putem otpadne vode [8]. Tehnologijama obrade otpadnih voda tekstilne industrije u mogućnosti je ukloniti sredstva za izbjeljivanje i mehaničke nečistoće iz otpadne vode nastale tijekom proizvodnih procesa. Tretman industrijskih otpadnih voda temelji se na kemijskoj stabilizaciji, taloženju te naknadnoj filtraciji i dehidrataciji na filter preši [9].



*Sl. 3. Kontaminacija rijeke Noyyal otpadnom vodom iz proizvodnje tekstila u Tirupuru, Indija [10].*

Općenito, bojila su kompleksi organskih i anorganskih kemikalija, a na tekstil se mogu nanijeti različitim metodama. Ovisno o vrsti supstrata i vrsti bojila, iscrpljenje bojila se kreće od 50 do 85%, što znači da će se neiskorišteno bojilo naći u efluentu kao zagađivalo, što loše utječe na obližnje vodotoke (Slika 3.) [10].

## 2.2.2. KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA TEKSTILNE INDUSTRIJE

Efluenti nastali obradom tekstila karakteriziraju se izgledom (boja), kemijskim sastavom (KPK, BPK, AOX, UOU), razgradivošću te opsegom štetnih učinaka koji su povezani s okolišem. Najvažnije karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije koje se ispituju su:

- boja i mutnoća
- temperatura
- pH vrijednost
- ukupna količina otopljenih krutina (eng. *Total dissolved solids – TDS*)
- ukupna količina suspendiranih krutina (eng. *Total suspended solids – TSS*)
- ukupna količina krutina (eng. *Total solids – TS*)
- biokemijska potrošnja kisika „BPK vrijednost“ (eng. *Biochemical Oxygen Demand – BOD*)
- kemijska potrošnja kisika „KPK vrijednost“ (eng. *Chemical Oxygen Demand – COD*)
- sadržaj metala
- ukupan organski ugljik „UOU vrijednost“ (eng. *Total Organic Carbon – TOC*)
- Organski halogeni podložni apsorpciji „AOX vrijednost“ (eng. *Adsorbable Organic Halogenides – AOX*)
- ostale potencijalne opasnosti [11]

Boja otpadne vode uvelike utječe na okoliš u dva slučaja od kojih je jedan izgled otpadne vode zbog obojenja i sadržaja bojila, a drugi je sama razgradnja bojila prilikom čega se u okoliš ispuštaju štetni, a ponekad i kancerogeni spojevi. Obojene vode sprječavaju prodor sunčeve svjetlosti u vodu što onemogućava proces fotosinteze pa samim time ne dolazi do nastajanja kisika u vodi. Kisik otopljen u vodi se troši i na oksidaciju zagađivala pa je nemogućnost fotosinteze i prisutnost organskih tvari (npr. bojila) u vodi velik problem za živa bića u vodi [12].

Prevelika količina suspendirane tvari u vodi uzrokuje замуćenje vode što dodatno sprječava prodor sunčeve svjetlosti u dublje slojeve vode. Ukupna količina suspendiranih krutina, TSS, se određuje filtriranjem otpadne vode kroz filter od staklenih vlakana veličine pora od 0,45 µm. Ukupna količina krutina, TS, određuje se isparavanjem vode na vodenoj kupelji te se iz razlike odvaga izračunava sadržaj isparanog ostatka. Ukupna količina otopljenih krutina, TDS, izračunava se oduzimanjem TDS-a i TS-a ili određuje isparavanjem filtrata zaostalog nakon određivanja TSS [11,12].

Biokemijska i kemijska potrošnja kisika su pokazatelji količine prisutnih organskih ili onečišćujućih tvari u otpadnim vodama. Biokemijska potrošnja kisika je mjera za količinu otopljenog kisika potrebnu mikroorganizmima da razgrade organsku tvar u otpadnoj vodi pri određenoj temperaturi kroz duži vremenski period, najčešće 5 dana. Također, taj postupak pomaže pri odabiru veličine uređaja za pročišćavanje otpadne vode. Kemijska potrošnja kisika je mjera za ukupnu količinu kisika tj. to je ekvivalenta potreba za oksidaciju svih organskih tvari u ugljikov dioksid i vodu pomoću određenih



kemijskih sredstava ( $K_2Cr_2O_7$ ). *BPK* predstavlja mjeru za biorazgradivost a *KPK* mjeru za onečišćenje.

Otpadne vode tekstilne industrije je teško jednoznačno okarakterizirati zato što proces proizvodnje tekstila prvenstveno ovisi o sirovini koja se obrađuje (prirodna, sintetska vlakna), vrsti obrade (npr. mercerizacija, bojadisanje) i tehnološkom procesu (npr. kontinuirani, diskontinuirani postupak), ali može se općenito navesti da imaju širok raspon pH vrijednosti, veliki sadržaj soli i suspendirane tvari, da su obojene, zamućene i povišene temperature. Karakterizira ih visok sadržaj organske tvari, ali i visok udio metala. U tablici 3 su prikazane karakteristike otpadnih voda nakon tekstilno-kemijskih procesa.

*Tab. 3: Otpadne vode nakon tekstilno - kemijskih procesa [13].*

<b>Podrijetlo</b>	<b>Karakteristike otpadne vode</b>
<b>škrobljenje</b>	bogate škrobom, obojene, visoka BPK vrijednost, visok sadržaj suspendirane krute tvari, neugodnog mirisa, sadrže i polivinilalkohol (PVA), omekšivače te masti i ulja
<b>odškrobljavanje</b>	niže pH vrijednosti; sadrže i škrob, polivinilalkohol (PVA), hidrolizirane pektine, enzimi, soli
<b>pranje</b>	povišene pH vrijednosti, visok sadržaj ukupne otopljene tvari i suspendirane krute tvari, visoke KPK vrijednosti, sadrže i lužine, površinski aktivne tvari, saponificirana ulja, hidrolizirane pektine, proteine, ulja, silikate, prirodna onečišćenja
<b>mercerizacija</b>	imaju visoke pH vrijednosti, visok sadržaj suspendirane krute tvari i visok sadržaj ukupne otopljene tvari
<b>bijeljenje</b>	imaju visok sadržaj suspendirane krute tvari, sadrže i klor, hipoklorite, lužinu, peroksidi, silikate, masne alkohole
<b>bojadisanje</b>	imaju visok sadržaj ukupne otopljene tvari, visoke KPK i BPK vrijednosti, sadrže i bojila, veće količine soli, lužine, kiseline, površinski aktivne tvari, metale (krom, bakar i sl.)
<b>tisak</b>	imaju visoke KPK i BPK vrijednosti, sadrže i bojila, lužine, kiseline, metale (krom, bakar), površinski aktivne tvari, voskove, ulja i masne alkohole
<b>dorada</b>	imaju visok sadržaj suspendirane krute tvari i visok sadržaj ukupne otopljene tvari, sadrže i silikone, kationske i anionske tenzide
<b>čišćenje vune</b>	povišene su temperature, visoko obojene, visoke KPK i BPK vrijednosti, visok sadržaj ukupne otopljene tvari i suspendirane krute tvari, sadrže i masti, sapune i lužine
<b>degumiranje svile</b>	imaju visok sadržaj suspendirane krute tvari i visok sadržaj ukupne otopljene tvari, visoko su zamućene, neugodnog su mirisa

Prije ispuštanja otpadnih voda u prirodne prijemnike, neophodno je otpadne vode, koje sadrže neprihvatljive tvari, ukloniti i/ili svesti na zakonski propisane granične vrijednosti. Postoje različiti parametri koji karakteriziraju otpadne vode tekstilne industrije. Na

temelju pravilno izvedenog postupka karakterizacije otpadne vode, odabire se i odgovarajuća metoda pročišćavanja i obrade otpadne vode.

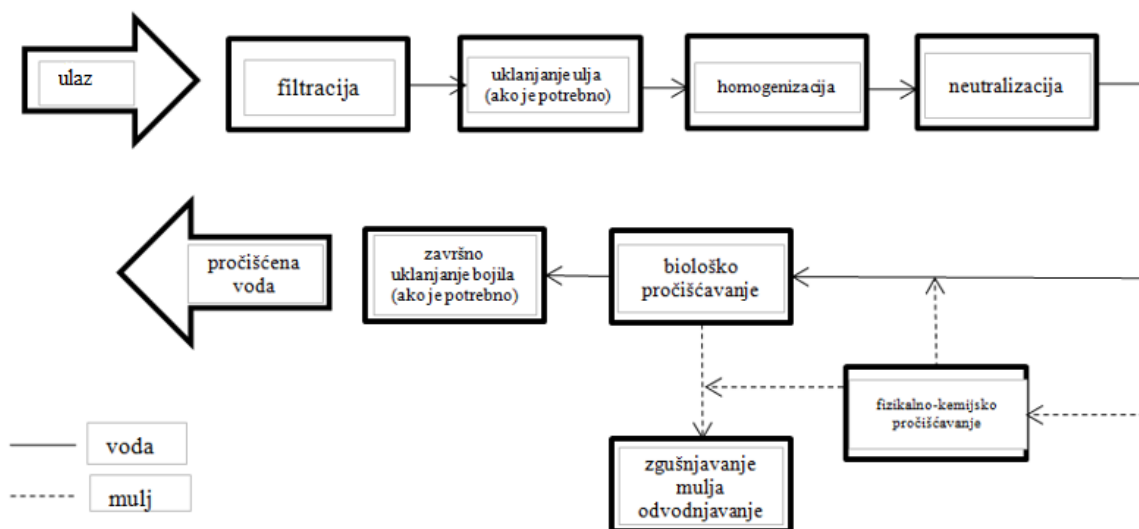
### 2.3. POSTUPCI PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA U TEKSTILNOJ IDUSTRIJI

Proces smanjenja onečišćenja do granica s kojima pročišćena otpadna voda nije opasna za ljudsko zdravlje i život, naziva se pročišćavanje otpadne vode. Postupci u takvom procesu mogu biti fizikalni, kemijski ili biološki ili najčešće njihova kombinacija. U tablici 4 prikazana je klasifikacija procesa obrade otpadnih voda.

*Tab. 4: Klasifikacija procesa obrade otpadne vode [14]*

Redoslijed stupnja obrade	Svrha stupnja obrade	Obrada	Glavna onečišćenja	Klasifikacija mehanizma obrade
<b>PRETHODNI (preliminarni)</b>	Zaštita procesa koji slijede	Uklanjanje otpada (rešetke, pjeskolovi)	Drvo, kamenje, papir, šljunak, lišće	fizikalni
<b>PRVI (primarni)</b>	Ispuštanje efluenta u neosjetljiv recipient i priprema za sekundarnu obradu	- Taloženje u primarnom taložniku; - taloženje uz flokulante	susp. tvar, metali, fosfor; biorazgradljive organske tvari	Fizikalni; Fizikalno-kemijski
<b>DRUGI (sekundarni)</b>	Obrada za ispuštanje većinu prirodnih prijemnika	Aktivni mulj, biološki filtri, anaerobno; koagulacija/flokulacija	Organska tvar; Susp.tvar, N i P	Biološki Fiz.-kem., fizikalni, biološki, kemijski
<b>TREĆI (tercijarni)</b>	Ispuštanje „osjetljive vode”	filtracija, dezinfekcija (klor, ozon)	susp.tvari, patogeni mikroorganizmi	- Fizikalni - Kemijski
<b>NAPREDNI</b>	Uklanjanje specifičnih onečišćenja	- Ionska izmjena, membranska filtracija, adsorpcija - fotooksidacija	N, metali, anorganske tvari, postojeće org. tvari	Fizikalni Kemijski

Prema procjeni iz 1977. godine, tvornice za preradu tekstila godišnje otpuste oko 40 000 do 80 000 tona bojila i 1 500 do 1 800 tona pigmenata zbog nepotpunog iscrpljenja te pranja i ispiranja [11]. Na slici 4. shematski je prikazan postupak pročišćavanja otpadne vode tekstilne industrije.



Sl. 4. Obrada vode u tekstilnoj industriji [15]

Naravno da odabir metode pročišćavanja ovisi o karakteristikama otpadne vode kao i o količini upotrijebljene vode u procesima dobivanja konačnog proizvoda. To je zbog toga što se ne koriste iste kemikalije za sve vrste vlakana, npr. u sastavu kupelji kod bojadisanja.

Jedna od najvećih prijetnji okolišu je, kao posljedica tekstilne industrije, nastajanje otpadne vode nakon procesa bojadisanja tekstilija. Prosječna količina bojila preostalog, a neutrošenog nakon procesa bojadisanja, kreće se u rasponu od čak  $0,6 - 0,8 \text{ g dm}^{-3}$  [16]. Iz toga slijedi da je uklanjanje bojila jedan od prioriteta obrade otpadnih voda. Kako bi uklonili bojila iz otpadnih voda tekstilne industrije koriste se metode poput oksidacije, koagulacije i flokulacije, membranskih procesa te aerobna i anaerobna razgradnja. Jedna od neophodnih komponenti koje se obavezno nalaze u kupelji za bojadisanje je i sol koja se može u otpadnoj vodi nalaziti u značajnim količinama.

*Tab. 5: Karakteristike otpadnih voda nakon procesa bojadisanja i tiska [16]*

Parametri	Bojadisanje	Tisak	Bojadisanje + tisak
pH	5-12.5	4-9	8-9.5
Ukupna otopljena tvar, mg/dm <sup>3</sup>	35.000	2000	20.000
Suspendirana kruta tvar, mg/dm <sup>3</sup>	26.000	15.000-20.000	10.000
Ukupna kruta tvar, mg/dm <sup>3</sup>	40.000	2500	30.000
Omjer BPK/KPK	300/1500	400/2000	250/400
Temperatura, °C	40-50	50	35
Teški metali, mg/dm <sup>3</sup>	450	400	420
Ukupni alkalitet, mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	1600	-	-
Masti i ulja, mg/dm <sup>3</sup>	1900	-	3.6
Boja	Jako obojena	Jako obojena	Jako obojena

U cilju zaštite okoliša, danas se u postupcima obezbojavanja otpadnih voda najčešće koristi postupak adsorpcije koja je jedna od najučinkovitijih i najraširenijih metoda pročišćavanja otpadnih voda. Metoda adsorpcije je bolja od drugih metoda jer učinkovito uklanja bojila, jednostavna je za rad, oprema nije skupocjena, pogotovo ukoliko koristi održive i zelene netoksične adsorbente. Glavni kriteriji za odabir odgovarajućeg adsorbenta za uklanjanje organskih spojeva iz otpadne vode su ekonomičnost, dostupnost, velika adsorptivna svojstva (što se naročito odnosi na netoksične i zelene adsorbente) te velika površina za postupak adsorpcije.

## 2.4. ADSORPCIJA

Adsorpcija je pojava kada privlačne sile povezuju otopljenu tvar – adsorbat (plin ili kapljevину) s čvrstom površinom – adsorbent na graničnoj površini dviju faza. Drugi naziv za adsorbent, čvrstu tvar na kojoj dolazi do adsorpcije plinova ili tvari iz otopine, je supstrat. Adsorpcija je karakteristična za sustave čvrsto – tekuće i čvrsto – plinovito, a primjenjuje se kod uklanjanja tvari koje su prisutne u malim količinama koje se ne mogu drugačijim postupkom ukloniti.

Budući da je adsorpcija, među fizikalnim metodama, izuzetno učinkovita za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda, često se koriste različite vrste adsorbenta koji mogu biti prirodnog ili sintetskog podrijetla.

### 2.4.1. Prirodni adsorbenti

Najčešći adsorbenti koji se koriste za obradu onečišćene vode su adsorbenti dobiveni iz Zemljine kore te iz bioloških izvora (npr. poljoprivredni otpad).

Nekoliko istraživača je proučavalo učinkovitost adsorbenata koji potječu iz Zemljine kore za pročišćavanje otpadne vode. Ispitali su getit, željezov oksihidroksidni mineral, prirodni spoj prisutan u Zemljinoj kori, za uklanjanje arsena u vodi sa i bez uljne prevlake. Primijećeno je da uljni sloj na getitu ne utječe na kinetiku adsorpcije ali je prepolovio kapacitet adsorpcijske. Površina getita je bila kontrolna varijabla u procesu adsorpcije. Grafit se također nalazi u Zemljinom plaštu, a ispitivan je kao adsorbent za uklanjanje ulja u emulzijama ulje-voda, gdje se zaključilo da ima dobar potencijal za pročišćavanje otpadne vode.

Grafen, jednoslojni grafit, je proučavan za uklanjanje metala antimona (III) iz vode te je navedeno da s visokom učinkovitošću regeneracije uklanja navedeni metal iz otpadnih voda.

Aktivni ugljen dobiven od ljuske oraha ispitivan je za adsorpciju  $\text{Fe}^{2+}$  gdje se adsorpcija povećala porastom temperature s  $30^{\circ}\text{C}$  na  $70^{\circ}\text{C}$  [17].

#### **2.4.2. Sintetski adsorbenti**

Sintetski adsorbenti su sintetizirani u laboratoriju ili nabavljeni iz komercijalne upotrebe. Količina adsorbirane tvari može se odrediti adsorpcijom iz otopina tako da se odredi koncentracija prije i poslije adsorpcije te adsorpcijom plinova gdje se mjeri tlak ili volumen plina, ali i vaganjem adsorbenta prije i poslije adsorpcije. Koliko će se tvari adsorbirati ovisi o temperaturi, svojstvima tvari koja se adsorbira kao i o svojstvima površine adsorbenta te o tlaku plina (koncentraciji otopine). Čimbenici koji utječu na proces adsorpcije su: površina i vrsta adsorbenta, priroda adsorbata, temperatura, vrijeme te pH otopine.

Važno je da adsorbent posjeduje veliku vanjsku (geometrijsku) i unutarnju površinu (šupljine). Što je poroznost (veći broj unutarnjih pora) materijala veća, time je i adsorpcija veća što znači da i usitnjavanjem čestica znatno raste i površina po jedinici mase. Polarni adsorbent (silikagel, aluminijev oksid) će bolje adsorbirati polarne tvari kao što je na primjer voda odnosno vlaga, dok će se nepolarne tvari bolje adsorbirati na nepolaran adsorbent kao što je aktivni ugljen.

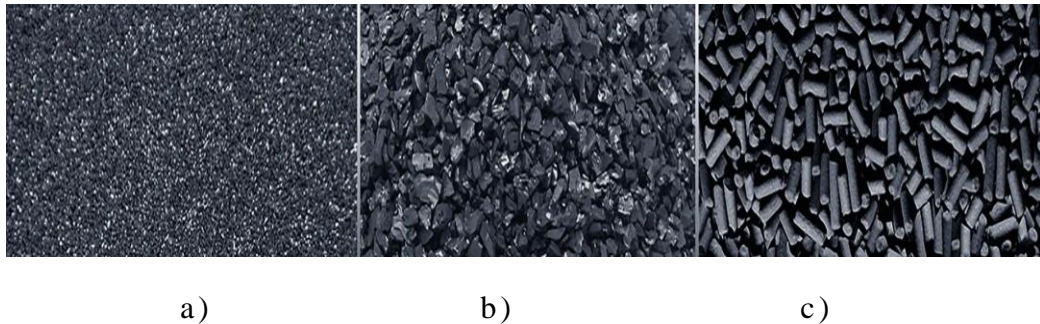
Obzirom da je adsorpcija sama po sebi relativno spor proces, a vrijeme znatno utječe na količinu adsorbirane tvari, to znači da će se više tvari vezati na adsorbent nakon duljeg vremena.

Kod topljivosti je obrnuta situacija – što je topljivost nekog adsorbata manja, adsorpcija je bolja pri čemu funkcionalne skupine adsorbata pomoću vodikovih i Van der Waalsovih privlačnih sila omogućavaju vezanje tvari na adsorbent.

Za neke je adsorbente pogodnija niža pH vrijednost jer je adsorpcija učinkovitija.

#### **2.4.3. Aktivni ugljen**

Aktivni ugljen (Slika 5.) je porozni materijal koji se koristi najčešće u procesu adsorpcije štetnih tvari iz vode zbog svoje lake dostupnosti i najvažnije, zbog niske cijene te je jedan od najstarijih i najprimjenjivijih adsorbenata.



*Sl. 5. Aktivni ugljen: a) praškasti, b) granulirani - neoblikovani, c) granulirani [18]*

Dvije važne vrste aktivnog ugljena koje se koriste za pročišćavanje vode su praškasti i granulirani. Iako nije učinkovit protiv svih tvari, ima sposobnost vezanja sa spojevima u sva tri agregacijska stanja: tekuće, plinovito i kruto.

Sastoji se od mikroporozne, homogene strukture s velikom površinom (jedan gram ima površinu približno 500 m<sup>2</sup>) zbog čega je široko korišten kao adsorbent u tehnološkim procesima. Brojne studije su pokazale da se aktivni ugljen može proizvesti iz otpadnih materijala kao što su: otpadno drvo, kokosov korijen, ljuska kokosa, cvjetovi kokosa te ljuska kave.

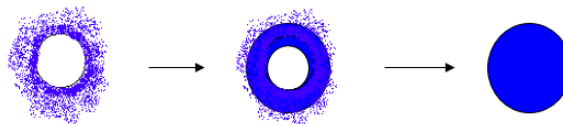
## 2.5. UTJECAJ PROCESA BOJADISANJA NA OTPADNE VODE

Bojadisanje je složeni, heterogeni proces u kojemu kemijske reakcije ovise o uvjetima pod kojima se reakcije odvijaju te o prirodi vlakna i strukturi reaktanata.

Molekule bojila, u procesu bojadisanja, vežu se za vlakno određenom brzinom dok se ne uspostavi ravnotežno stanje između količine bojila u kupelji i količine bojila na vlaknu.

Kinetički gledano, proces bojadisanja se odvija u tri faze (Slika 6.):

1. Adsorpcija bojila na površinu vlakna
2. Difuzija bojila u unutrašnjost vlakna
3. Fiksiranje bojila u vlaknu



*Sl. 6. Proces bojadisanja*

U prvoj fazi bojilo migrira iz kupelji na granicu faze s vlaknom te se adsorbira na površinu vlakna Van der Waalsovima i vodikovim vezama, dok dio bojila zaostaje u obliku otopine u vlaknu. U drugom stupnju se zbiva difuzija bojila, tj. bojilo difundira s površine u unutrašnjost vlakna, odnosno stvaraju se kovalentne veze između reaktivnog bojila i vlakna. U zadnjoj, trećoj, fazi bojilo se fiksira, tj. dolazi do uspostavljanja novog ravnotežnog stanja pri čemu je rezultat reakcija molekule bojila s funkcionalnim skupinama tekstilnog vlakna.

Na svaku od te tri faze utječu procesni parametri: veličina kupelji za bojadisanje, temperatura, pH, količina elektrolita, priroda vlakna te afinitet bojila. Povećanjem količine elektrolita, povećava se iscrpljenje jer se reaktivno bojilo u neutralnoj kupelji ponaša kao direktno bojilo. Sastav kupelji za proces bojadisanja uključuje demineraliziranu vodu, bojilo i dodatke (npr. elektrolit, pomoćna sredstva itd.).

Sastav kupelji za bojadisanje utječe na floru i faunu vodenih tokova jer osim viška bojila koji mogu djelovati kancerogeno i toksično, sadrže razne aditive od kojih je naglasak na elektrolite, odnosno sol.

## **2.6. BOJILA U TEKSTILNOJ INDUSTRIJI**

Bojila su obojeni spojevi (najčešće organski) koji imaju sposobnost vezanja na tekstilni ili na neki drugi supstrat stvaranjem kemijskih veza ili se na njega vežu fizičkim vezama (pigmenti).

### **2.6.1. PODJELA BOJILA**

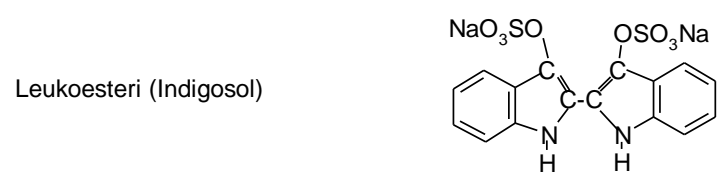
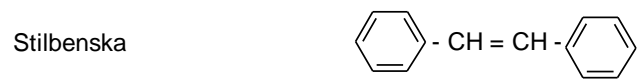
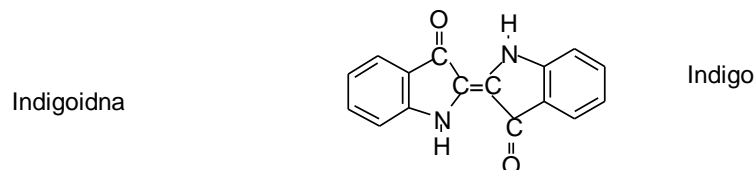
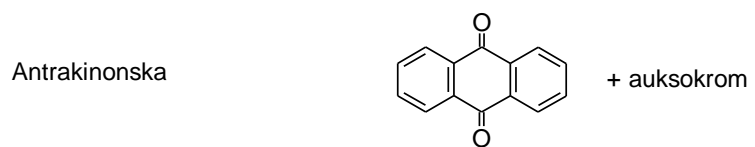
Jedna od glavnih podjela bojila je:

1. Podjela prema kemijskoj strukturi (Slika 7.)
2. Podjela prema primjenskim svojstvima

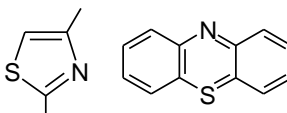
Primjenska svojstva se temelje na afinitetu i topljivosti prema određenoj vrsti vlakana. Osim reaktivnih, bojila topljiva u vodi su: direktna (supstantivna), kisela, bazna, metalkompleksna 1:1 i 1:2, redukcijska (leukoesteri) te kiselo-močilska. Bojila netopljiva u vodi su: pigmentna, disperzna, indigo, sumporna te redukcijska. Naftolna i oksidacijska bojila se sintetiziraju na vlaknu.

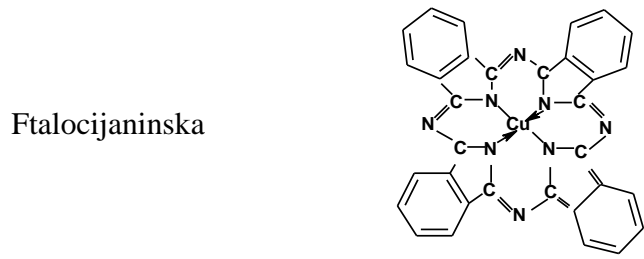
Skupine bojila	Kemijska struktura
Nitro	
Nitrozo	(kao metalkompleks)
Difenilmetanska	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{NH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$
Trifenilmetanska	$\text{NH}_2^-$ ili $-\text{OH}$ skupine kao auksokromi u p-polozaju
Akridinska	
Ksantenska	
Diazinska, Oksazinska, Tiazinska	X: NR= Diazin O= Oksazin S= Tiazin
Metinska	$\text{D} - (\text{CH} = \text{CH})_x - \text{A}$ D = elektro donor A = elektronakceptor sposoban za konjugaciju





Azo; monoazo	$Ar - N = N - Ar$
disazo	$Ar - N = N - R - N = N - Ar$
trisazo	$Ar - N = N - R - N = N - R - N = N - Ar$
poliazo	$Ar - (-N = N -)_{>4} - Ar$

Sumporna Struktura ovih bojila je nedefinirana. Opća formula je  $Ar-S-S-Ar$ . Kao kromofori se nalaze tiazol, tiazin itd. 



*Sl. 7. Podjela bojila prema kemijskoj strukturi*

Osim podjele prema kemijskoj strukturi, bojila se još mogu podijeliti prema porijeklu na prirodna – biljna i životinjska te sintetska, prema materijalu koji se njima bojadiše te bojadisarskim značajkama.

## 2.6.2. REAKTIVNA BOJILA

Reaktivna bojila su topljivi obojeni spojevi koji sadrže skupine sposobne da stvaraju kovalentnu vezu između ugljikovog ili fosforovog atoma bojila kao iona ili molekule kisika, dušika ili sumpora u hidroskilnoj, amino i tiolnoj skupini tekstilnog supstrata. Imaju sposobnost da oboje tekstilni supstrat i na sobnoj temperaturi dajući pritom obojenja s dobrom postojanošću na mokru obradu [19].

Podjela reaktivnih bojila se provodi prema mehanizmu reakcije bojilo-vlakno, broju reaktivnih skupina te načinu primjene.

Molekulska građa bilo kojeg reaktivnog bojila može se najjednostavnije prikazati shematski kao:



gdje je:

**V** – skupina koja omogućuje topljivost bojila u vodi, najčešće su to  $-\text{SO}_3\text{Na}$  ili  $-\text{COONa}$  skupine

**K** – kromofor, predstavlja obojeni dio molekule

**M** – most koji povezuje reaktivnu skupinu i kromogen, najčešće su to  $-\text{SO}_2$ ,  $-\text{NH-CO-}$  i  $-\text{NH}$  skupine

**R** – reaktivna skupina, koja ima sposobnost vezanja s nukleofilnim skupinama tekstilnog supstrata kovalentnim vezama

**X** – nukleofilna skupina, najčešće su to  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ , ester  $\beta$ -hidroksietilsulfon

Nositelj obojenosti reaktivnih bojila može pripadati bilo kojoj kemijskoj skupini bojila uz uvjet da posjeduje određeni afinitet, odnosno supstantivnost, prema supstratu kojeg se bojadiše gdje su najzastupljenija mono, disazo te antrakinonska bojila. Metalkompleksi s metalom bakra ili kobalta daju crvene i ljubičaste tonove. Ftalocijanini s metalom bakra, kobalta ili nikla daju tirkizne tonove.

## 2.7. SPEKTROMETRIJA

Spektrometrija je grana instrumentalnih metoda i tehnika kojima se mogu dobiti informacije o kemijskom sastavu i strukturi tvari na temelju odjeljivanja, otkrivanja i mjerenja energetske promjene koje se događaju u atomskim jezgrama, atomskom elektronskom omotaču ili u molekulama nakon njihove interakcije s toplinskom ili električnom energijom te elektromagnetskim zračenjem.

Tom se tehnikom vrlo precizno mjere valna duljina elektromagnetskog zračenja ili veličine proporcionalne energiji zračenja (valni broj, frekvencija) te kinetička energija izbačenih ili preostalih nabijenih čestica [20].

Svaki se spektrofotometar sastoji od najmanje 5 dijelova: izvor zračenja (najčešće žarulja), koji adekvatno pokriva željeni spektar za mjerenje; spektralni disperezijski sustav, pomoću kojeg se energija zračenja bilo koje frekvencije ili valne duljine može

izolirati i koristiti u ispitivanju; fotometrijski sustav, kojim se željeni omjer energija može odrediti na različitim valnim duljinama; prikladan detektor, koji može, ali ne mora biti izravan dio fotometrijskog sustava te držač uzorka, za mjerenje transmisije i refleksije. Monokromator je uređaj za izdvajanje zračenja uskog područja spektra i omogućava propuštanje skupine susjednih valnih duljina. Sastavni je dio spektrofotometra i drugih instrumenata čiji se rad temelji na preciznom mjerenju intenziteta svjetlosti određene valne duljine. U monokromatoru se nalazi i disperzno sredstvo koje može biti prizma ili difrakcijska rešetka. Prizma je građena od kvarca i koristi se u području zračenja iznad 170 nm, što uključuje i ultraljubičasto zračenje. Prizma od borosilikatnog stakla ne propušta ultraljubičasto zračenje, ona vrijedi za valne duljine iznad 340 nm te nije pogodna za atomski apsorpcijski spektrometar jer dolazi do raspršenja s porastom valne duljine [21].

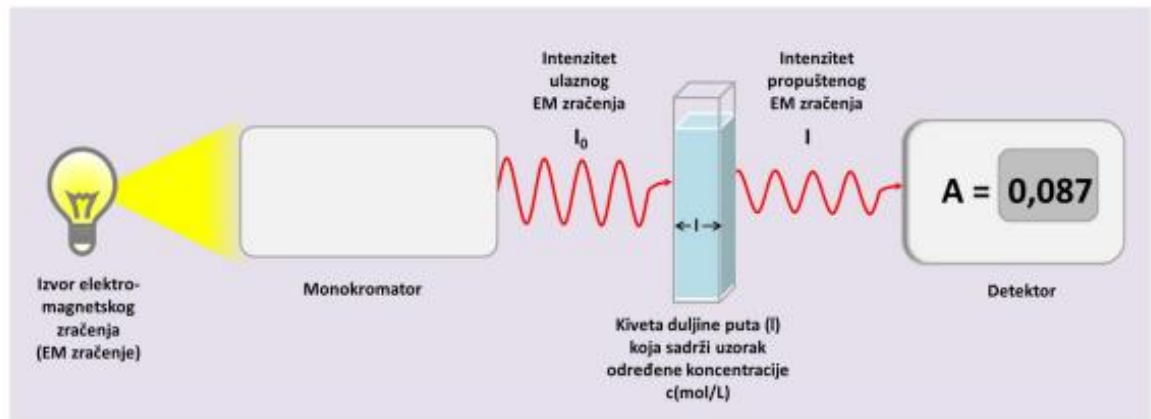
Spektrofotometar kvantitativno mjeri frakciju svjetla koja prolazi kroz mjerenu otopinu. U njemu, svjetlost iz lampe je vođena kroz monokromator, koji „izuzima“ određenu valnu duljinu svjetlosti iz kontinuiranog spektra. Svjetlost tada prolazi kroz mjereni uzorak i nakon njega se njezin intenzitet mjeri pomoću fotodiode ili drugog svjetlosnog senzora te se izračunava njezina apsorpcija ili emisija. Spektrofotometar je u osnovi fotometar koji može mjeriti intenzitet kao funkciju boje ili valne duljine svjetlosti. Organske komponente apsorbiraju svjetlost u vidljivom i ultraljubičastom (UV) dijelu spektra.

### **2.7.1. APSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA I UV/VIS SPEKTROMETRIJA**

Apsorpcijska spektrometrija je spektrometrija u kojoj se energija elektromagnetskog zračenja za određene valne duljine smanjuje prolaskom kroz uzorak neke tvari. Danas možda najčešće korištena spektrometrijska tehnika je molekulska apsorpcijska spektrometrija u ultraljubičastom (UV) i vidljivom području (VIS), a koja se temelji na mjerenju smanjenja intenziteta UV/VIS elektromagnetskog zračenja (EMZ) nakon prolaska kroz otopinu. Koristi se za određivanje otopljenih organskih i anorganskih spojeva.

Mjerenjem smanjenja intenziteta upadnog EMZ kojeg je uzorak apsorbirao, određuje se koncentracija uzorka, ali se i identificiraju određeni spojevi u uzorku. Analiza spektra elektromagnetskog zračenja provodi se spektrofotometrom, a područja mjerenja UV/VIS spektrofotometra se kreću od 200 do 1100 nm. UV/VIS spektrofotometar mjeri smanjenje intenziteta elektromagnetskog zračenja koje je prošlo kroz analizirani uzorak ( $I$ ) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla ( $I_0$ ). Za mjerenja koja se provode u ultraljubičastom dijelu EMZ, kiveta mora biti načinjena od kvarcnog stakla zbog toga što obično staklo apsorbira ispod 350 nm. UV/VIS spektar nastaje bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao u ovisnosti o valnoj duljini. Apsorbancija je omjer upadnog i apsorbiranog toka zračenja ili svjetlosnog toka. Mjerna jedinica apsorbancije je jedan (1). Mjerenje apsorbancije na spektrofotometru provodi se na način da izvor elektromagnetskog zračenja odašilje EM zračenje širokog spektra koje

ulazi u monokromator (prizma). Monokromator nakon toga propušta elektromagnetsko zračenje samo točno određene valne duljine koje potom prolazi kroz uzorak u kiveti. Uzorak apsorbira dio elektromagnetskog zračenja, a količina apsorbiranog zračenja proporcionalna je koncentraciji uzorka [22]. Dio zračenja koji nije apsorbiran prolazi kroz uzorak i mjeri se na detektoru i najčešće se izražava kao apsorbancija (A), cijeli taj proces prikazan je na slici 8.



*Sl. 8. Princip mjerenja apsorbancije na spektrofotometru [23]*

UV/VIS spektrometrija se temelji na Lambert - Beerovom zakonu koji prikazuje funkcijski odnos između apsorbancije, koja je određena eksperimentalno i koncentracije koja se određuje računski. Pojednostavljeni matematički izraz Lambert - Beerova zakona preko kojeg se određuje koncentracija analizirane vrste glasi:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (1)$$

gdje su:

A – apsorbancija,

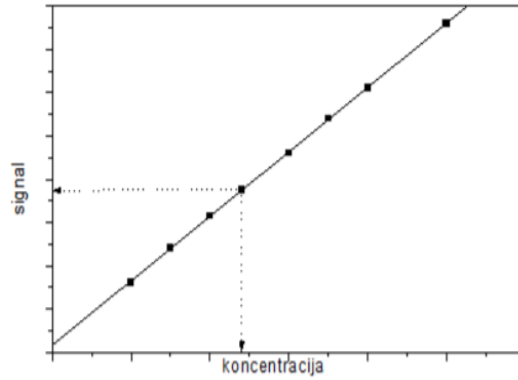
$\varepsilon$  – molarni apsorpcijski koeficijent [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ],

b – debljina sloja koji apsorbira [cm],

c – koncentracija otopine [ $\text{mol dm}^{-3}$ ].

### 2.7.2. BAŽDARNI DIJAGRAM

Baždarni dijagram predstavlja prikaz ovisnosti koncentracija analita o odzivu analitičkog instrumenta. Za izradu baždarnog dijagrama, prvo je potrebno prirediti otopine ispitivanih tvari različitih koncentracija. Tako priređene otopine mjere se pogodnim instrumentom pod istim uvjetima kao što se mjeri i nepoznata količina analita u uzorku. Na temelju dobivenih podataka izradi se baždarni dijagram. Potom se koncentracija analita u bilo kojem uzorku može očitati iz pravca (Slika 9.).



*Sl. 9. Baždarni dijagram*

Druga metoda je da se koncentracija izračuna iz jednadžbe pravca, koja se najčešće dobije primjenom računalnog programa.

Baždarni pravac tada se prikazuje jednadžbom pravca:

$$y = a + bx \tag{2}$$

gdje je,

$b$  – nagib pravca,

$a$  – odsječak na ordinati

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. PRIBOR I KEMIKALIJE

- boca štrcaljka;
- kapaljka;
- metalna spatula;
- staklena čaša od 100 cm<sup>3</sup>;
- odmjerne tikvice od 100 cm<sup>3</sup> do 1 dm<sup>3</sup>;
- 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>, 20 cm<sup>3</sup> i 25 cm<sup>3</sup>;
- propipeta;
- Büchnerov lijevak,  $\phi$  55mm;
- vodena vakuum sisaljka;
- boca sisaljka;
- filter – papir, plava vrpca
- demineralizirana voda
- bojilo „Reactive Black 5 C.I. 20505“ (Everzol Black B, Everlight Chemical Industrial Corporation);
- aktivni ugljen, p.a., Kemika (praškasti);
- certificirana puferska otopina, pH=4,01; Mettler Toledo
- certificirana puferska otopina, pH=7,00; Mettler Toledo

#### 3.2. MJERNI UREĐAJI

##### 3.2.1. UV/Vis spektrofotometar

„Spektrofotometar Lambda 20“ (PerkinElmer), je dvoznačni s monokromatorom i optičkom refleksijskom mrežicom. Obuhvaća područje valnih duljina od 190 nm do 1100 nm te ima dva izvora zračenja (halogeni koji je za vidljivi dio spektra i deuterijski za ultraljubičasti dio spektra) i fotodiodu koja služi kao detektor (Slika 10.).



*Sl. 10. Spektrofotometar Lambda 20*

Uvjeti mjerenja kod određivanja apsorpcijskog maksimuma su sljedeći:

- početna valna duljina: 400 nm
- konačna valna duljina: 700 nm
- veličina pukotine: 2 nm
- brzina: 25.0 nm/min
- radna i referentna kiveta: 1,00 cm (staklena)

Uvjeti izrade baždarne krivulje:

- valna duljina: 598 nm
- veličina pukotine: 2 nm
- brzina: 240 nm/min
- radna i referentna kiveta: 1,00 cm (staklena)

### 3.2.2. pH metar, slika 11.



*Sl. 11. pH metar, CG 842, Schott*

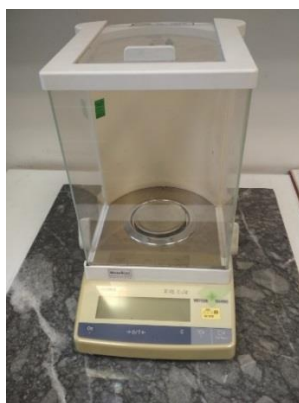
Prije samog početka mjerenja pH vrijednosti, potrebno je provjeriti ispravnost rada pH metra sa certificiranom puferском otopinom čija je pH vrijednost npr. 7,00 te načiniti 3 mjerenja. Na temelju ta tri mjerenja se izračuna srednja vrijednost i odstupanje koje mora biti unutar 0,03. Nakon toga uređaj je spreman za mjerenje. Ukoliko su odstupanja veća od 0,03, potrebno je provesti internu kalibraciju pH metra pomoću dvaju certificiranih puferских otopina, čije su pH vrijednosti 4,01 i 7,00.

**3.2.3. Konduktometar, slika 12.**



*Sl. 12. Konduktometar CG 853, Schott*

**3.2.4. Analitička vaga, slika 13.**



*Sl. 13. Analitička vaga, AB2014-S, Mettler-Toledo*

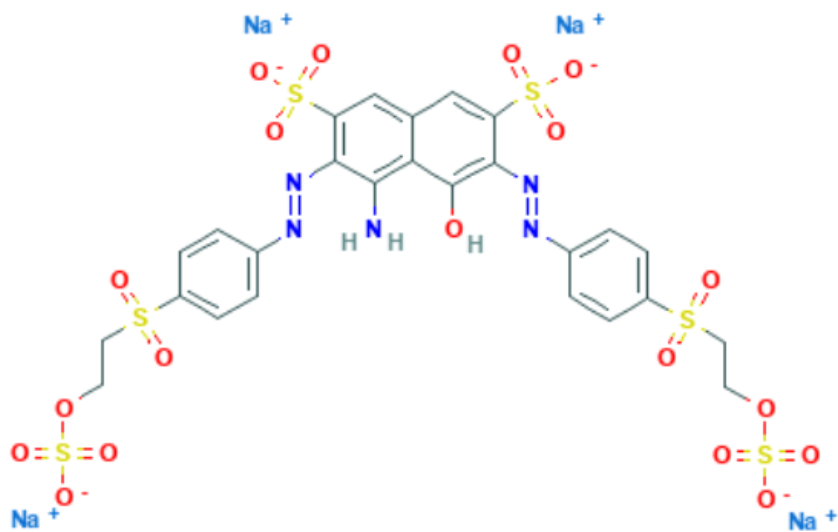


### 3.2.5. Heidolph mućkalica s termostatom, slika 14.



Sl. 14. Mućkalica Heidolph Unimax 1010 i Heidolph inkubator 1000

### 3.3. KARAKTERISTIKE UPOTREBLJENOG BOJILA



Sl. 15. Strukturna formula bojila "Reactive black 5" [24]

Reactive black 5 (u daljnjem tekstu RB5) je reaktivno bojilo, topljivo u vodi koje pripada skupini azo bojila, relativne molekulske mase  $991,82 \text{ g mol}^{-1}$ , molekulske formule  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$  te maksimalne valne duljine apsorpcije  $\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ nm}$ . Sa četiri sulfone skupine ima malu supstantivnost i veliku topljivost.

### 3.4. POSTUPAK ISPITIVANJA

#### 3.4.1. Priprema otopina bojila

U svrhu izrade završnog rada koristilo se reaktivno bojilo RB5 proizvođača „Everlight Chemical Industrial Corporation“ trgovačkog imena „Everzol Black B 133%“ radne koncentracije  $\gamma_0 = 500 \text{ mg/dm}^3$ .

Za pripremu standardne otopine bojila RB5, masene koncentracije  $\gamma = 1,0000 \text{ g/dm}^3$  potrebno je izvagati točno 1,0000 g bojila u staklenu čašu, dodati demineralizirane vode te dobivenu otopinu kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od  $1 \text{ dm}^3$ .

Radna standardna otopina bojila masene koncentracije  $\gamma = 500 \text{ mg/dm}^3$  pripremljena je razrjeđenjem standardne otopine na način da se u odmjernu tikvicu od  $500 \text{ cm}^3$  otpipetira  $250 \text{ cm}^3$  standardne otopine bojila RB5 od  $1,0000 \text{ g/dm}^3$  i nadopuni demineraliziranom vodom do oznake.

#### 3.4.2. Priprema otopine NaCl, $c=1 \text{ mol/dm}^3$

Otopina natrijevog klorida, koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  pripremljena je otapanjem 58,44 g čvrstog NaCl, prethodno osušenog do konstantne mase na  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ , u laboratorijskoj čaši od  $250 \text{ cm}^3$ . Tako priređena otopina, kvantitativno se prebaci u odmjernu tikvicu od  $1000 \text{ cm}^3$  te nadopuni demineraliziranom vodom do oznake.

#### 3.4.3. Opis provedbe postupka ispitivanja

Postupak adsorpcije se provodi na način da se  $50 \text{ cm}^3$  otopine bojila koncentracije  $\gamma = 500 \text{ mg/dm}^3$  pomiješa sa 0,1 g aktivnog ugljena, prethodno sušenog 24 sata na temperaturi od  $105^\circ\text{C}$  i miješa u termostatiranoj mućkalici u vremenu od 15, 30, 45, 60, 120 i 960 minuta pri brzini od 250 okr/min i temperaturi od  $45 \pm 1^\circ\text{C}$ . Nakon isteka vremena, suspenzije se profiltriraju kroz filter – papir plava vrpca pomoću Büchnerova lijevka i vodene vakuum sisaljke, a filtratima se izmjeri apsorbancija pomoću spektrofotometra u cilju određivanja koncentracije bojila zaostalog u otopini nakon procesa adsorpcije.

Određeni filtrati su imali prevelik intezitet obojenosti pa su zbog toga razrijeđeni, a vrijednost koncentracije izračunate iz baždarnog dijagrama u tom je slučaju pomnožena sa faktorom razrijeđenja  $f_r$ .

$$c_k = c \cdot f_r \quad (3)$$

Iz dobivenih vrijednosti izračunata je srednja vrijednost koncentracije ( $C_{k,sr}$ ). Koncentracija adsorbiranog bojila izračunata je iz razlike početne koncentracije ( $c_0 = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ) i srednje vrijednosti koncentracije bojila nakon adsorpcije ( $C_{ads}$ ) prema:

$$C_{ads} = c_0 - C_{k,sr} \quad (4)$$

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

$$\% ads = \frac{c_{ads}}{c_0} \cdot 100 \quad (5)$$

Masa adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) izračunata je prema:

$$q_t = c_{ads} \cdot \frac{v}{m_{ads}} \quad (6)$$

gdje je

$V$  – volumen otopine bojila ( $V = 50 \text{ cm}^3$ )

$m_{ads}$  – masa adsorbenta ( $m = 0,1000 \text{ g}$ )

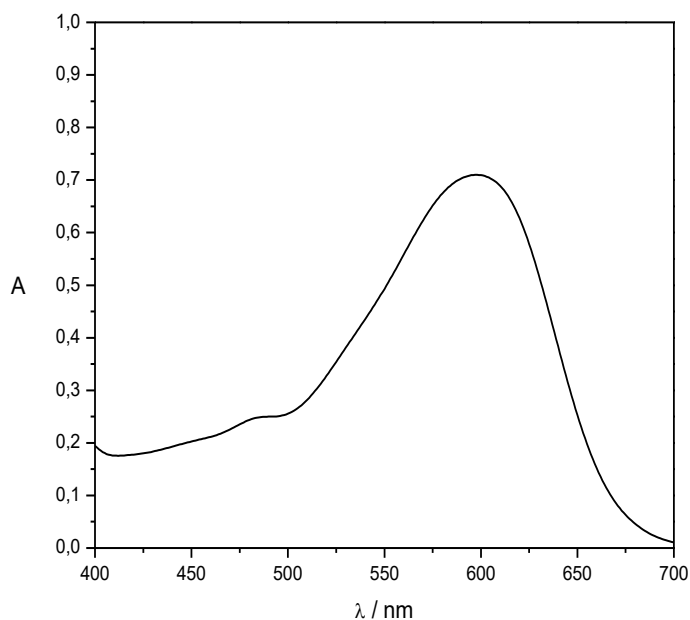
Svakom filtratu se izmjeri pH vrijednost te električna vodljivost.

Sva mjerenja provedena su najmanje u triplikatu.

## 4. REZULTATI RADA I RASPRAVA

### 4.1. IZRADA BAŽDARNOG DIJAGRAMA

Pomoću spektrofotometra, otopinama bojila RB5 rastućih koncentracija, snimljen je apsorpcijski spektar u rasponu valnih duljina od 400 do 700 nm (Slika 16.) i očitani apsorpcijski maksimum pri valnoj duljini od 598 nm.



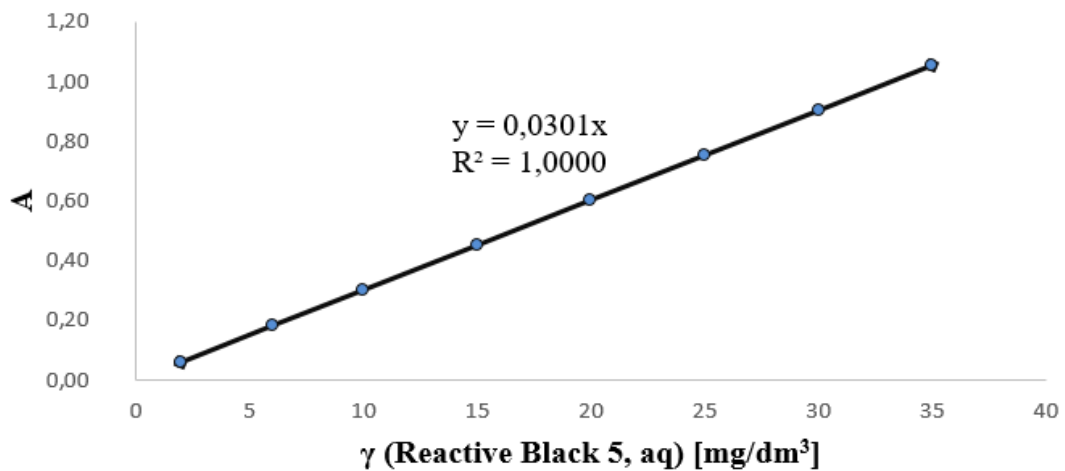
*Sl. 16. Apсорpcijska krivulja RB5 bojila,  $c_0 = 25 \text{ mg/dm}^3$*

Pri valnoj duljini od 598 nm izmjerene su vrijednosti apsorpcija (Tablica 6) vodenih otopina bojila, rastućih koncentracija u rasponu od  $\gamma = 2 \text{ mg/dm}^3$  do  $\gamma = 35 \text{ mg/dm}^3$ , koje su korištene za izradu baždarnog dijagrama.

*Tab. 6: Vrijednost apsorpcije RB5 bojila koncentracija od  $\gamma = 2 \text{ mg/dm}^3$  do  $\gamma = 35 \text{ mg/dm}^3$*

V(RB5, aq, $100 \text{ mg/dm}^3$ ) [ $\text{cm}^3$ ]	$\gamma$ (RB5, aq) [ $\text{mg/dm}^3$ ]	A
2	2	0,0593
6	6	0,1807
10	10	0,3011
15	15	0,4520
20	20	0,6015
25	25	0,7524
30	30	0,9017
35	35	1,0529

Na temelju dobivenih rezultata iz tablice 6, izrađen je baždarni dijagram (Slika 17.) u kojem se uočava linearna ovisnost koncentracije o apsorbanciji što dokazuje i jednažba pravca te koeficijent korelacije.



Sl. 17. Baždarni pravac "Reactive Black 5" bojila

#### 4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE BOJILA NAKON POSTUPKA ADSORPCIJE

Nakon provedenog postupka adsorpcije u trajanju od 15, 30, 45, 60, 120 i 960 minuta, a prema postupku opisanom u poglavlju 3.4.3., na spektrofotometru se izmjere vrijednosti apsorbancije te se izračunaju vrijednosti koncentracija  $c_k$  iz jednažbe pravca koje su prikazane u tablici 7. Vrijednosti koncentracije bojila  $c_k$  su izračunate prema matematičkom izrazu (3), poglavlje 3.4.3.

**Tab. 7:** Vrijednosti koncentracija bojila nakon adsorpcije izračunate iz apsorbancije

t [min]	A	c [mg/dm <sup>3</sup> ]	f <sub>R</sub>	c <sub>k</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	c <sub>k,sr</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	σ
15	0,4389	14,58	5	72,9	71,5	1,3
	0,4228	14,05		70,2		
	0,4292	14,26		71,3		
30	0,0972	3,23	10	32,3	33,2	0,8
	0,1020	3,39		33,9		
	0,1005	3,34		33,4		
45	0,7391	24,6	/	24,6	25,3	1,0
	0,7484	24,9		24,9		
	0,7972	26,5		26,5		
60	0,0601	2,00	10	20,0	19,2	0,7
	0,0562	1,87	18,7			
	0,1140	3,79	5	37,9		
120	0,1490	5,0	/	5,0	5,1	0,1
	0,1543	5,1		5,1		
	0,1579	5,2		5,2		
960	0,0174	0,6	/	0,6	0,3	0,2
	0,0065	0,2		0,2		
	0,0068	0,2		0,2		

Početna apsorbancija otopine bojila RB5 koncentracije 500 mg/dm<sup>3</sup> uz dodatak 1 M NaCl iznosi 2,9357.

Iz tablice 7 se uočava da se produživanjem procesa adsorpcije smanjuje obojenje otopine, odnosno da se povećava masa adsorbiranog bojila po masi adsorbenta.

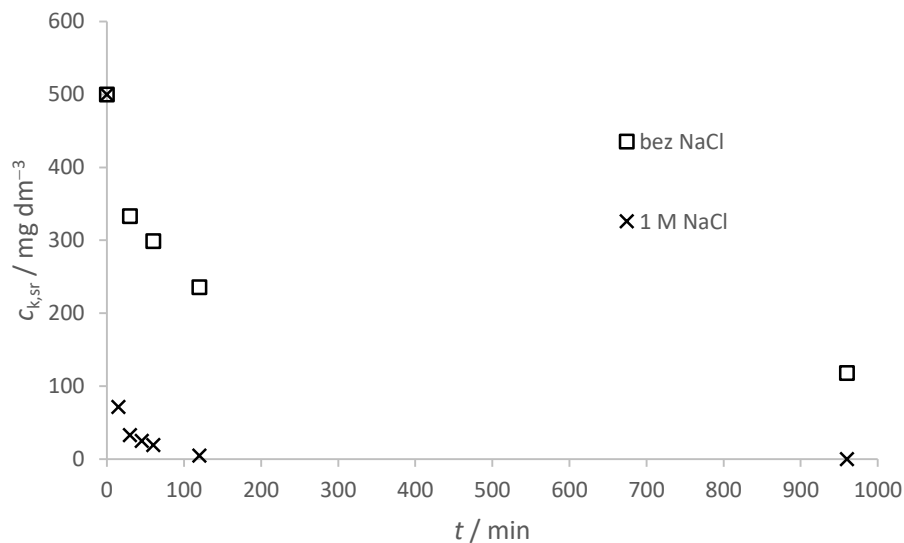
**Tab. 8:** Vrijednosti koncentracije adsorbiranog bojila ( $c_{ads}$ ), postotak adsorbiranog bojila ( $\%_{ads}$ ) i masa adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) izračunate na temelju srednje vrijednosti koncentracije bojila ( $c_{k,sr}$ )

t [min]	c <sub>k,sr</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	c <sub>ads</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	$\%_{ads}$	q <sub>t</sub> [mg/g]
15	71,5	428,5	0,857	214,25
30	33,2	466,8	0,9336	233,4
45	25,3	474,7	0,9494	237,35
60	19,2	480,8	0,9616	240,4
120	5,1	494,9	0,9898	247,45
960	0,3	499,7	0,9994	249,85

Ovisnost srednje konačne koncentracije bojila ( $c_{k, sr}$ ) o vremenu adsorpcije ( $t$ ), te usporedba s procesom adsorpcije bez prisutnosti 1 M NaCl [25] prikazana je u tablici 9 i na slici 18.

**Tab. 9:** Usporedba 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/min	$c_{k/sr}/\text{mg dm}^{-3}$		$c_{ads}/\text{mg dm}^{-3}$		$\%_{ads}$		$q_t/\text{mg g}^{-1}$	
	1 M NaCl	Bez NaCl	1 M NaCl	Bez NaCl	1 M NaCl	Bez NaCl	1 M NaCl	Bez NaCl
15	71,5	-	428,5	-	85,7	-	214,25	-
30	33,2	332,9	466,8	167,1	93,36	33,4	233,4	83,6
45	25,3	-	474,7	-	94,94	-	237,35	-
60	19,2	298,7	480,8	201,3	96,16	40,3	240,4	100,7
120	5,1	235,9	494,9	264,1	98,98	52,8	247,45	132,1
960	0,3	118,3	499,7	381,7	99,94	76,3	249,85	190,9

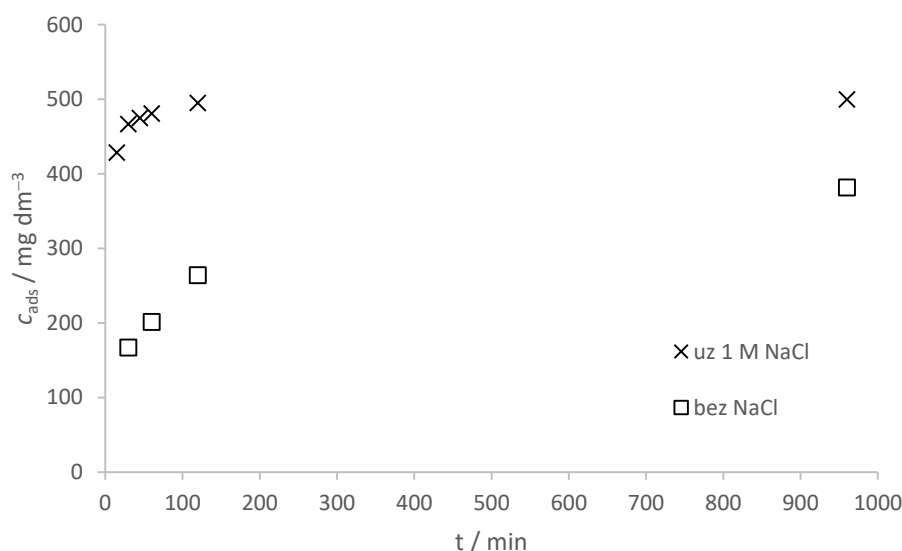


**Sl. 18.** Grafički prikaz smanjenja koncentracije bojila ( $c_{k, sr}$ ) u ovisnosti o vremenu ( $t$ ) adsorpcije

Iz grafičkog prikaza može se uočiti da se koncentracija bojila u otopini nakon adsorpcije eksponencijalno smanjuje u ovisnosti o vremenu. Uspoređivanjem rezultata adsorpcije bojila RB5 sa i bez dodatka NaCl (Slika 18.), primijećuje se da se prisutnošću veće količine soli u otopini povećava i količina adsorbiranog bojila tj. da se dodatkom soli adsorpcija znatno ubrzava. Nadalje, pri vremenu od 960 min ravnotežno stanje se dodatkom soli gotovo uspostavilo, odnosno da se adsorbirala praktički sva količina bojila

iz otopine; koncentracija adsorbiranog bojila,  $c_{ads}$ , iznosi  $499,7 \text{ mg dm}^{-3}$  dok je bez dodatka soli koncentracija adsorbiranog bojila iznosila tek  $381,7 \text{ mg dm}^{-3}$ .

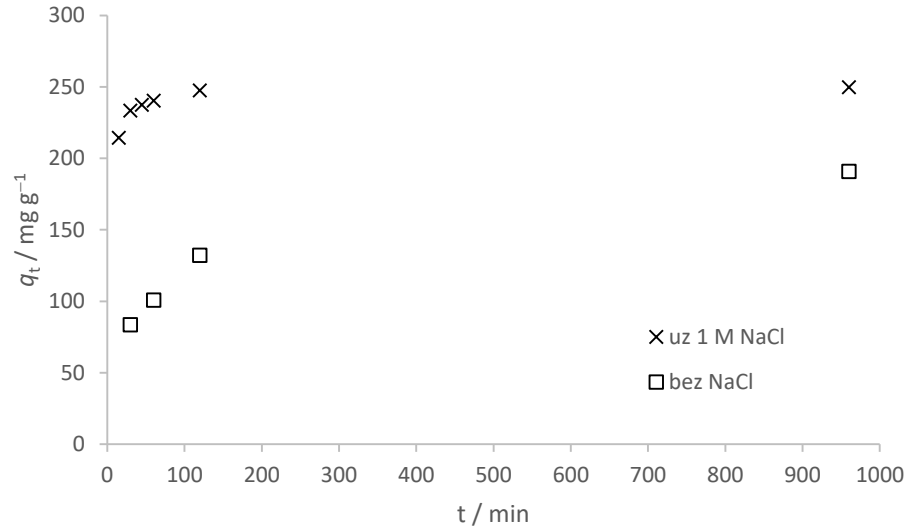
S druge strane, vrijednosti koncentracija adsorbiranog bojila ( $c_{ads}$ ), ali i mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) eksponencijalno rastu kao što prikazuju slika 19. i slika 20.



*Sl. 19. Grafički prikaz koncentracije adsorbiranog bojila ( $c_{ads}$ ) u ovisnosti o vremenu ( $t$ )*

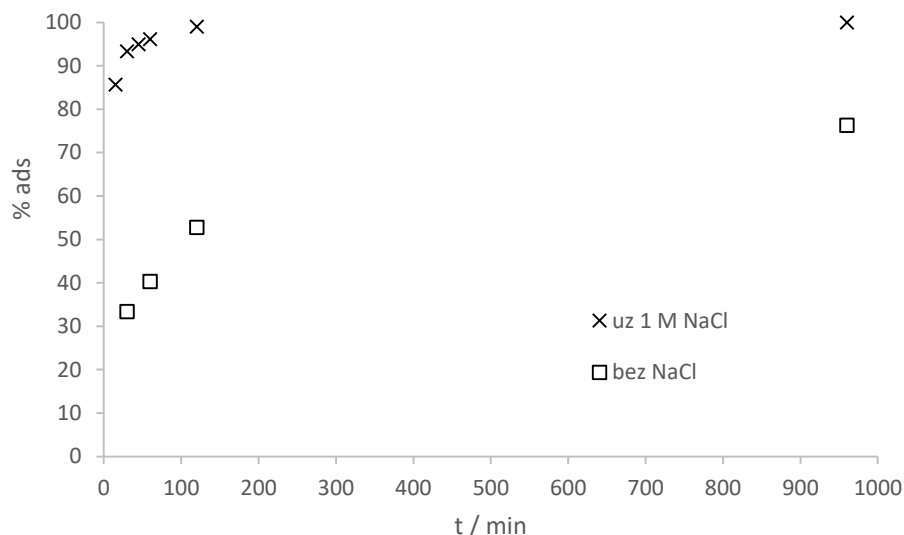
Iz prikazanih rezultata uočava se da se masa adsorbiranog bojila RB5 po jedinici mase adsorbenta,  $q_t$ , povećava s vremenom, što je izraženije na početku adsorpcijskog procesa kada je brzina adsorpcije izrazito velika. To se uočava i po strmom dijelu krivulje. Velika početna brzina adsorpcije uz dodatak soli može biti uzrokom povoljnih elektrostatičkih uvjeta na površinskim grupama aktivnog ugljena pa je samim time i brzina adsorpcije bojila RB5 veća. Već nakon 120 min dostiže se konstantna vrijednost (plato krivulje) koji prikazuje stanje dinamičke ravnoteže za dane eksperimentalne uvjete (uz NaCl). Pri tome je količina adsorbiranog bojila RB5, koje se adsorbira, u stanju dinamičke ravnoteže s količinom bojila RB5 koja se desorbira sa aktivnog ugljena. Vrijeme koje je potrebno za postizanje stanja dinamičke ravnoteže naziva se ravnotežno vrijeme,  $t_{ravn}$  (min), a masa bojila adsorbirana u vremenu  $t_{ravn}$  po jedinici mase adsorbenta je ravnotežna masa,  $q_{ravn}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), koja ujedno predstavlja i kapacitet adsorpcije [26]. Sa slike 20. se jasno uočava da je kapacitet adsorpcije veći u prisutnosti veće količine soli u otopini ( $249,85 \text{ mg g}^{-1}$ ) nego li bez dodatka soli ( $190,9 \text{ mg g}^{-1}$ ).





*Sl. 20. Grafički prikaz mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) u ovisnosti o vremenu ( $t$ )*

Na slici 21. se također može vidjeti da se postotak adsorbiranog bojila uz dodatak NaCl produživanjem vremena adsorpcije povećava znatnije u odnosu na postotak adsorbiranog bojila bez dodatka NaCl. Nakon 16 sati mućkanja, koje se može smatrati ravnotežnim stanjem, na temperaturi od  $45 (\pm 1) ^\circ\text{C}$  i  $250 \text{ okr min}^{-1}$ , uz dodatak 1 M otopine NaCl, adsorbiralo se približno 99,9% bojila dok se bez dodatka NaCl adsorbiralo tek 76,3% bojila. Također se uočava da je brzina adsorpcije uz dodatak soli puno veća (strmiji oblik krivulje) te da se većina bojila adsorbirala već nakon 120 minuta, što znači da je i postupak adsorpcije uz dodatak soli kraći i učinkovitiji. Bez dodatka soli nakon 120 min se adsorbiralo tek oko 53% bojila RB5 dok se dodatkom soli u otopinu, bojilo adsorbiralo u samo 15 min čak oko 85% (Slika 21.).



*Sl. 21. Usporedba postotka adsorbiranog bojila (% ads) uz prisustvo 1 M NaCl i bez NaCl*

Dodatkom soli NaCl u otopinu bojila RB5, nastojalo se ispitati utječe li dodatak velikih količina soli, koji se inače redovito nalaze u otpadnim vodama nakon procesa bojadisanja, na kapacitet adsorpcije kao i na dinamiku procesa adsorpcije. Rezultati prikazani u ovom radu, uspoređeni su s rezultatima dobivenima iz prethodnog istraživanja pod istim eksperimentalnim uvjetima, ali bez dodatka soli u otopinu bojila [25]. Uspoređeni su rezultati postotka adsorbiranog bojila (% ads) sa i bez dodatka NaCl, uzimajući u obzir identične eksperimentalne uvjete u vremenu od 15 min, 30 min, 60 min, 120 min i 960 min, za mase aktivnog ugljena od 0,1 g prikazani u tablici 9.

Temeljem podataka iz tablice 9 je vidljivo da dodatak soli u otopinu bojila RB5 pospješuje proces adsorpcije bojila RB5. Usporedbom vremena mućkanja od npr. 30 minuta, postotak adsorbiranog bojila zantno je veći, oko tri puta, uz dodatak NaCl, nego li bez dodatka soli. Ako se promatra ravnotežno vrijeme od 960 minuta može se vidjeti kako je postotak adsorbiranog bojila znatno manji bez dodatka NaCl, odnosno da u otopini nakon adsorpcije bez dodatka NaCl zaostaje oko čak 25 % više bojila u otopini. Kao razlog brže i potpunije adsorpcije bojila RB5 uz dodatak NaCl može se objasniti činjenicom da dodatak soli u otopini može mijenjati površinski naboj adsorbenta, mijenjajući pritom njegove ionske karakteristike, hidrofobnost, veličinu i topljivost adsorbata [27].

Teorijski, u slučaju postojanja elektrostatičkih privlačnih sila između iona bojila i površine adsorbenta, dodatak soli u adsorpcijski sustav može smanjiti adsorpcijski kapacitet adsorbenta zbog kompeticijskog efekta iona soli i adsorbata [28-30], adsorbirajući pritom veće količine soli u odnosu na bojilo. S druge strane, u slučaju postojanja elektrostatičkih odbojnih sila između iona bojila i površine adsorbenta, dodatak soli može povećati adsorpcijski kapacitet sustava [31-33], pri čemu će ioni soli na neki način djelovati kao “most” između iona bojila i površine adsorbenta. Pretpostavlja se da je upravo do ovog drugog fenomena, odnosno povećanja adsorpcijskog kapaciteta sustava, došlo u ovome istraživanju. Pozitivni i negativni ioni koji proizlaze iz

disocijacije soli NaCl mogu neutralizirati površinski naboj aktivnog ugljena i nabijenih iona bojila te na taj način utjecati na smanjivanje ili povećavanje elektrostatskih interakcija između molekula bojila i površine adsorbenta [34]. U prisutnosti nepolarnih hidrofobnih spojeva (npr. neki tenzidi), prisutne soli iz kupelji za bojadisanje mogu se “natjecati” za aktivna mjesta s adsorbatom (npr. bojilom), uzrokujući time smanjenje adsorpcijskog kapaciteta adsorbenta (aktivnog ugljena) [35]. Iz navedenih razmatranja lako se može zaključiti da je pri praćenju procesa adsorpcije potrebno poznavati sastav otopine te nastojati predvidjeti postojeće interakcije između svih prisutnih iona i molekula iz otopine i površine adsorbenta.

Uzimajući u obzir eksperimentalne podatke, može se pretpostaviti da povećanjem ionske jakosti otopine (povećani udio iona) uslijed prisutnosti Na<sup>+</sup> iona već na početku adsorpcijskog procesa, dolazi do povećanja adsorpcijskog kapaciteta kod sustava sa NaCl u odnosu na sustav bez NaCl (tablica 9 – npr. 30 min), najvjerojatnije jer dodatak soli moguće povećava adsorpcijski kapacitet sustava mijenjajući elektrostatski površinski naboj aktivnog ugljena.

Također, bojilo RB5 disocira u vodenim otopinama dajući nabijeni obojeni anion i Na<sup>+</sup> ion. Reakcija disocijacije se pojednostavljeno može prikazati:



Između negativnog iona bojila B<sup>4-</sup> i aktivnog ugljena postoji elektrostatska privlačna sila, no aktivni ugljen adsorbira i izvjesnu količinu i Na<sup>+</sup> iona, koji pojednostavljeno rečeno čine “most” između negativnog iona bojila B<sup>4-</sup> i površine aktivnog ugljena.

Prema literaturnim podacima, najvjerojatnije dolazi do pojavljivanja elektostatskih privlačnih sila između negativno nabijenog aniona bojila RB5 i površine adsorbenta na kojemu su se adsorbirali ioni Na<sup>+</sup>, čime se povećava adsorpcijski kapacitet sustava.

U kasnijim fazama adsorpcijskog procesa, odnosno povećanjem vremena kontakta između otopine bojila i uzoraka aktivnog ugljena, najvjerojatnije dolazi do pojave elektostatičkih privlačnih sila između molekula bojila i površine adsorbenta, ali dodatak iona u adsorpcijski sustav ipak smanjuje brzinu adsorpcije uslijed kompetitivne adsorpcije i bojila i iona Na<sup>+</sup>. Prema nekim autorima [36, 37] na kapacitet adsorpcije utječu površinske funkcionalne grupe aktivnog ugljena, koje pokazuju kiselu ili bazična svojstva u vodenim disperzijama.

Neki istraživači su [38] istraživali utjecaj ionske jakosti na adsorpciju reaktivnih bojila i utvrdili da adsorpcijski kapacitet reaktivnih bojila raste povećanjem ionske jakosti otopine, iako je elektrostatička interakcija između iona bojila i površine aktivnog ugljena privlačna. To je pripisano agregaciji iona reaktivnih bojila kada je povećana ionska jakost otopine zbog povećanja broja međumolekulskih sila upravo zbog agregiranja molekula [39].

Ovaj se fenomen može uočiti i iz rezultata mjerenja pH vrijednosti i elektrovodljivosti nakon procesa adsorpcije. Iz tablice 10. može se uočiti da je pH vrijednost nakon adsorpcije porasla za oko jednu jedinicu (0,73 – 1,06) u odnosu na početnu pH vrijednost otopine bojila (pH 5,59). To se može protumačiti adsorpcijom dijela hidronijum H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

iona (odnosno H<sup>+</sup> iona) iz otopine bojila. Kako se radi o trgovačkom proizvodu („Everzol Black B 133%“) moguće je i da su u samo bojilo dodani i pH stabilizatori.

*Tab. 10: Rezultati mjerenja pH vrijednosti bojila koncentracije 500 mg/dm<sup>3</sup> (+ 1 M NaCl) nakon provedene adsorpcije*

t [min]	pH	T [°C]	pH <sub>sr</sub>	σ	pH <sub>s</sub> -pH <sub>b</sub>
15	6,35	22,8	6,45	0,10	0,86
	6,46	22,7			
	6,55	26,9			
30	6,65	29,7	6,64	0,02	1,05
	6,65	20,2			
	6,62	20,2			
45	6,36	25,0	6,65	0,26	1,06
	6,70	23,9			
	6,88	30,4			
60	6,40	23,8	6,38	0,02	0,79
	6,39	21,0			
	6,36	21,6			
120	6,29	24,2	6,32	0,03	0,73
	6,32	24,1			
	6,35	27,1			
960	6,40	20,5	6,38	0,04	0,79
	6,34	21,0			
	6,41	26,6			

Početna pH vrijednost otopine bojila koncentracije 500 mg/dm<sup>3</sup> uz dodatak 1 M NaCl iznosila je 5,59 (26,1 °C).

pH<sub>s</sub> – srednja vrijednost pH

pH<sub>b</sub> – pH čistog bojila, tj pH<sub>s</sub> – pH<sub>b</sub> pokazuje za koliko se pH promijenio u odnosu na početni pH.

Slično se može protumačiti i iz tablice 11 gdje su prikazani rezultati mjerenja elektrovodljivosti nakon procesa adsorpcije.

**Tab. 11:** Vrijednosti specifične vodljivosti bojila koncentracije 500 mg/dm<sup>3</sup> (+ 1 M NaCl) nakon provedene adsorpcije

t [min]	$\kappa$ [mS/cm]	T [°C]	$\kappa_{sr}$	$\sigma$	$\kappa_s - \kappa_b$ [mS/cm]
15	83,1	22,7	82,9	0,2	-1,4
	82,8	23,9			
	82,8	22,8			
30	85,9	27,8	85,5	0,9	1,2
	86,2	28,9			
	84,5	20,2			
45	82,6	24,5	83,1	0,6	-1,2
	83,7	23,8			
	82,9	30,9			
60	81,9	21,3	82,8	0,8	-1,5
	83,5	21,9			
	82,9	28,5			
120	82,9	23,6	82,8	0,3	-1,5
	82,5	27,2			
	83,0	27,8			
960	80,4	27,0	80,7	0,3	-3,6
	80,9	27,1			
	80,9	26,7			

Početna vrijednost elektrovodljivosti otopine bojila koncentracije 500 mg/dm<sup>3</sup> uz dodatak 1 M NaCl iznosila je 84,3 mS/cm (26,9 °C).

$\kappa_s$  – srednja vrijednost specifične vodljivosti

$\kappa_b$  – specifična vodljivosti čistog bojila, tj  $\kappa_s - \kappa_b$  pokazuje za koliko se specifična vodljivost promijenila u odnosu na početnu vrijednost

Također, u otopinama elektrolita većih koncentracija, do izražaja dolaze Coulombove privlačne sile koje smanjuju slobodu gibanja čestica i mijenjaju sliku idealne otopine. Privlačne sile između iona rastu povećanjem naboja iona kao i povećanjem njegove koncentracije [40]. Naime, povećanjem koncentracije približavaju se suprotno nabijeni ioni i stvaraju ionske parove koji se vladaju kao neutralne čestice i pritom ne mijenjaju elektrovodljivost otopine. Dodatnim povećanjem koncentracije, stvaraju se trostruki ioni koji pak povećavaju elektrovodljivost otopine:



## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju teorijski i eksperimentalno provedenog istraživanja može se zaključiti sljedeće:

1. Masa adsorbiranog reaktivnog bojila RB5 po masi adsorbenta se povećava produljivanjem procesa adsorpcije čime se obojenje otopine smanjuje
2. Produljivanjem vremena adsorpcije i dodatkom soli NaCl, postotak adsorbiranog bojila se značajno povećava u odnosu na postotak bez dodatka NaCl što se direktno uočava po kapacitetu adsorpcije
3. Kapacitet adsorpcije višestruko je veći u prisutnosti veće količine soli u otopini ( $249,85 \text{ mg g}^{-1}$ ) nego li bez dodatka soli ( $190,9 \text{ mg g}^{-1}$ )
4. Povećanjem ionske jakosti otopine (povećani udio iona) uslijed prisutnosti  $\text{Na}^+$  iona već na početku adsorpcijskog procesa, dolazi do povećanja adsorpcijskog kapaciteta kod sustava sa NaCl u odnosu na sustav bez NaCl najvjerojatnije jer dodatak soli moguće povećava adsorpcijski kapacitet sustava mijenjajući elektrostatski površinski naboj aktivnog ugljena.
5. Nakon 16 sati mućkanja (ravnotežno stanje), na temperaturi od  $45 (\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  i  $250 \text{ okr min}^{-1}$ , uz dodatak 1 M otopine NaCl-a adsorbiralo se približno 99,9% bojila dok se bez dodatka NaCl-a adsorbiralo tek 76,3% bojila.
6. Dodatkom soli proces adsorpcije je kraći, a brzina adsorpcije puno veća čime se i većina bojila adsorbira a sam proces adsorpcije je učinkovitiji
7. Bez dodatka soli, nakon 120 min se adsorbiralo tek oko 53% bojila RB5, dok se dodatkom soli u otopinu, bojilo adsorbiralo u samo 15 min čak oko 85%.
8. Proces adsorpcije reaktivnog bojila RB5 na aktivnom ugljenu u prisutnosti povećane koncentracije soli NaCl se dokazao kao jedna od učinkovitih metoda obezbojavanja otpadne vode tekstilne industrije te se kao takva može vrlo učinkovito primjenjivati u svrhu pročišćavanja otpadne vode nakon procesa bojadisanja.

## 6. LITERATURA

- [1] Ibanez, J.G., Hernandez-Esparza, M., Doria-Serrano, C., Fregoso-Infante, A., Singh, M.M.: *Environmental Chemistry*, Springer Science, Springer-Verlag New York, 2007
- [2] <https://eko.zagreb.hr/racionalna-potrosnja-vode/108>, pristupljeno 7.7.2021.
- [3] <https://www.eea.europa.eu/hr/signals/eea-signali-2018-voda-je-zivot/clanci/uporaba-vode-u-europi-2013>, pristupljeno 7.7.2021.
- [4] *Otpadne vode*. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021., pristupljeno 20.4.2021.
- [5] Zakon o vodama, Narodne novine br. 66/19, 84/21
- [6] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Narodne novine br. 26/20
- [7] *Global Trends & Challenges in Water Science, Research and Management*, IWA and the IWA Specialist Groups and Clusters, Second Edition (First Edition Published in 2012), The Clyvedon Press Ltd, Cardiff, UK The Clyvedon Press Ltd, Cardiff, UK, 2016, ISBN 9781780408378
- [8] Carmen, Z. and Daniela, S. (2012). Textile organic dyes: characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents: a critical overview. In *Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention: Environmental and Analytical Update*, Puzyn, T. and Mostrag-Szlichtyng, A., eds. (Croatia: InTech), ISBN 978 953-307-917-2, DOI: 10.5772/32373
- [9] Došen-Šever, D., Bešenski, S.: „Nastajanje i karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije“, *Tekstil*, 35, (1986.), 325-336
- [10] A. P. Periyasamy, S. K. Ramamoorthy, S. Rwawiire, Y. Zhao: *"Sustainable Wastewater Treatment Methods for Textile Industry"*, Springer, Singapore, 2018.
- [11] Mohd Yusuf: „*Handbook of Textile Effluent Remediation*“, Taylor and Francis Group, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. Danvers, USA (2018)
- [12] Vojnović, B.: Radni materijal iz kolegija „Otpadne vode tekstilne industrije“, *Tekstilno-tehnološki fakultet*, 2020./2021.

- [13] Bisschops I.; Spanjers H.: Literature review on textil wastewater characterisation *Environmental Technology*, 24 (2003) 1399-1411
- [14] Briški F.: *Zaštita okoliša*, Sveučilište u Zagrebu FKIT i Element d.o.o., Zagreb, ISBN 978-953-197-589-6, Zagreb, (2016)
- [15]  
[https://www.lenntech.com/textile\\_industry\\_and\\_water\\_treatment.htm](https://www.lenntech.com/textile_industry_and_water_treatment.htm) , pristupljeno 20.4.2021
- [16] A.P.Periyasamy et al.: *Sustainable Innovations in Apparel Production*, S.S.Muthu (ed.), Textile Science and Cloting Technology, Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2018.
- [17] Yousef, R., Qiblawey, H., El-Naas, M. H.: „Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review“, *Processes* 2020, 8 (12), 1657
- [18] <https://activatedcarbon.com/activated-carbon>, pristupljeno 8.7.2021
- [19] Parac-Osterman Đ, Karaman B.: *Osnove teorije bojenja tekstila*, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2013
- [20] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021., pristupljeno 2.9.2021. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=57377>>.)
- [21] L. Kukoč, *Spektrometrijske metode elementne analize*, interna skripta, Split, 2003.
- [22] Csuros M., *Environmental Sampling and Analysis Lab manual*, Chapter 12 (1997.) 133-151
- [23]  
[https://ldap.zvu.hr/~msusak/Elektromagnetsko%20zracenje\\_web.pdf](https://ldap.zvu.hr/~msusak/Elektromagnetsko%20zracenje_web.pdf), pristupljeno 1.7.2019.
- [24] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Reactive-Black-5#section=2D-Structure>, posjećeno 6.7.2021.
- [25] Gaščić, Adriana; Sutlović, Ana; Vojnović, Branka; Cetina, Mario: Adsorption of reactive dye on activated carbon: kinetic study and influence of initial dye concentration, *Proceedings book of 2<sup>nd</sup> International conference the holistic approach to environment*, Štrkalj, Anita; Glavaš, Zoran (ur.), Sisak: Association for Promotion of Holistic Approach to Environment, 2021. str. 131-138



- [26] Ip, A. W. M., Barford, J. P., McKay, G.:, Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area, *Journal of Colloid and Interface Science* 337 (2009) 32–38
- [27] Arafat H.A., Franz M., Pinto N.G., Effect of Salt on the Mechanism of Adsorption of Aromatics on Activated Carbon, *Langmuir* 15 (1999) 5997, Bautista-Toledo M.I., Mendez-Diaz J.D., Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A, Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbons: Effects of solution chemistry and presence of bacteria, *J. Colloid Interface Sci.* 317 (2008) 11
- [28] Wang J., Huang C.P., Allen H.E., Cha D.K., Kim D.W, J. ,Adsorption Characteristics of Dye onto Sludge Particulates, *Colloid Interface Sci.* 20(1998) 518-528
- [29] Moreno-Castilla C., Alvarez-Merino M.A., Lopez-Ramon M.V., Rivera-Utrilla J., Cadmium ion adsorption on different carbon adsorbents from aqueous solutions. Effect of surface chemistry, pore texture, ionic strength, and dissolved natural organic matter, *Langmuir* 20 (2004) 8142-8148
- [30] Alvarez-Merino M.A., Lopez-Ramon V., Moreno-Castilla C., A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions, *J. Colloid InterfaceSci.* 288 (2005) 335-341
- [31] Fontecha-Camara M.A., Lopez-Ramon M.V., Alvarez-Merino M.A., Moreno-Castilla C., Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber *Langmuir* 23 (2007) 1242-1247
- [32] Wu S.H., Pendleton P., Adsorption of Anionic Surfactant by Activated Carbon: Effect of Surface Chemistry, Ionic Strength, and Hydrophobicity, *J. Colloid Interface Sci.* 243 (2001) 306-315
- [33] Kuo C.Y., Wu C.H., Wu J.Y., Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 308-315
- [34] Bjelopavlic M., Newcombe G., Hayes R., Adsorption of NOM onto Activated Carbon: Effect of Surface Charge, Ionic Strength, and Pore Volume Distribution, *J. Colloid Interface Sci.* 210 (1999) 271-280

- [35] Qin Q., Ma J., Liu K., J. , Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41, *Colloid Interface Sci.* 315 (2007) 80-86
- [36] Boehm H.P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 32, (1994) 759-769
- [37] Ip A.W.M., John P. Barford, Gordon McKay: A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 434-442
- [38] Al-Degs Y.S., El-Barghouthi M.I., El-Sheikh A.H., Walker G.M., Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes Pigm.* 77 (2008) 16-23
- [39] Alberghina G., Bianchini R., Fichera M., Fisichella S., Adsorption and Removal of Acid Red 3R from Aqueous Solution Using Flocculent Humic Acid Isolated from Lignit, *Dyes Pigm.* 46 (2000) 129-134
- [40] Cerjan-Stafanović, Š., *Osnove analitičke kemije*, Sveučilište u Zagrebu Tehnološki fakultet, Sveučilišna naklada Liber, Zagreb, 1983.