

# Utjecaj ionske jakosti otopine na uklanjanje bojila Reactive Black 5 postupkom adsorpcije

---

Pešić, Ana

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:201:496606>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-26**



Repository / Repozitorij:

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





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ IONSKE JAKOSTI OTOPINE NA UKLANJANJE BOJILA  
REACTIVE BLACK 5 POSTUPKOM ADSORPCIJE

ANA PEŠIĆ

Zagreb, rujan 2021.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO  
TEKSTILNA KEMIJA, MATERIJALI I EKOLOGIJA  
ZAVOD ZA PRIMIJENJENU KEMIJU

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ IONSKE JAKOSTI OTOPINE NA UKLANJANJE BOJILA  
REACTIVE BLACK 5 POSTUPKOM ADSORPCIJE

Mentor:  
prof. dr. sc. Mario Cetina

Studentica:  
Ana Pešić

## 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: 33

Broj slika: 19

Broj tablica: 6

Broj matematičkih izraza: 11

Broj literaturnih izvora: 27

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

Članovi povjerenstva:

prof. dr. sc. Branka Vojnović, predsjednica

prof. dr. sc. Mario Cetina

prof. dr. sc. Ana Sutlović

izv. prof. dr. sc. Livio Racané (zamjenik člana/članice)

## SAŽETAK

Tekstilna industrija jedna je od najvećih zagađivača okoliša, a poseban problem predstavlja i činjenica da se za različite obrade tekstilija upotrebljavaju velike količine vode. Otpadne vode koje nastaju nakon pojedinih procesa mogu biti vrlo heterogenog sastava i moraju se pročistiti odgovarajućim metodama kako bi se mogle ponovo koristiti ili ispustiti u prijemnike. Adsorpcija je jedna od najjednostavnijih metoda za pročišćavanje otpadnih voda, a aktivni ugljen jedan od najčešće korištenih adsorbenata. Cilj ovog završnog rada bio je utvrditi kako ionska jakost, odnosno dodatak natrijeva klorida koncentracije  $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  utječe na proces adsorpcije. U tu svrhu provedena je adsorpcija reaktivnog bojila Reactive Black 5 koncentracije  $c_0 = 500 \text{ mg dm}^{-3}$  na aktivnom ugljenu mase  $0,1 \text{ g}$  pri temperaturi  $45(\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  u različitim vremenskim periodima, od 15 minuta do 16 sati. Uz koncentraciju bojila nakon provedene adsorpcije, uzorcima je izmjerena i pH vrijednost i vodljivost, a rezultati su uspoređeni sa onima dobivenim uz iste uvjete bez dodanog natrijeva klorida. Rezultati istraživanja pokazuju da njegov dodatak značajno poboljšava proces adsorpcije bojila Reactive Black 5 na aktivnom ugljenu. Već nakon 30 minuta adsorbiralo se približno 74 % bojila, što je za 40 % više u odnosu na rezultate istraživanja dobivene bez dodane soli. Kako bi se istražio mehanizam adsorpcije bojila na aktivnom ugljenu provedeno je i istraživanje kinetičkih modela adsorpcije.

Ključne riječi: Reactive Black 5, aktivni ugljen, adsorpcija, kinetika adsorpcije, ionska jakost

## SADRŽAJ:

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Otpadne vode i njihov utjecaj na okoliš .....	2
2.1.1. Onečišćenja u otpadnim vodama tekstilne industrije .....	2
2.2. Metode uklanjanja onečišćenja iz otpadnih voda .....	3
2.2.1. Adsorpcija.....	4
2.2.2. Kinetika adsorpcije .....	6
2.3. Bojila s primjenom u tekstilnoj industriji .....	8
2.3.1. Reaktivna bojila .....	9
2.3.1.1. Bojilo Reactive Black 5 .....	9
2.4 Spektrometrija .....	10
2.4.1. Apsorpcijaska spektrometrija .....	10
2.4.2. Baždarni dijagram .....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	13
3.1. Pribor .....	13
3.2. Kemikalije .....	13
3.3. Instrumenti .....	13
3.4. Karakteristike bojila Reactive Black 5 .....	16
3.5. Postupak ispitivanja .....	16
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	18
4.1. Izrada baždarnog dijagrama .....	18
4.2. Rezultati određivanja koncentracije bojila nakon provedene adsorpcije ...	19
4.3. Kinetika adsorpcije .....	24
4.4. Rezultati mjerenja vrijednosti pH .....	25
4.5. Rezultati mjerenja specifične vodljivosti .....	27
5. ZAKLJUČAK .....	30
6. LITERATURA.....	31

## 1. UVOD

Dobro je poznata činjenica da industrijske otpadne vode sadrže različite otpadne tvari koje se ne bi smjele naći niti u ljudskom organizmu niti općenito u bilo kojem ekosustavu. Takav je slučaj i sa tvarima u otpadnim vodama tekstilne industrije. Tekstilna industrija je veliki potrošač vode i energije, jer se većina postupaka odvija na visokim temperaturama. Pored toga, u procesima se koriste i razne kemikalije: kiseline, lužine, soli, bojila, tenzidi i dr. Iz tog razloga iz tekstilnih pogona izlaze velike količine otpadnih voda koje sadrže štetne tvari koje se, kao nepoželjne, ne bi smjelo ispuštati u vodotokove. Također, industrijske otpadne vode, koje su sporedni proizvod osnovnog industrijskog procesa, često sadrže kemikalije otrovne za bakterije što onemogućuje njihovu biološku razgradnju [1].

Stoga se otpadne vode moraju pročititi, a njihovo pročišćavanje može se odvijati pomoću različitih metoda: bioloških, fizikalno - kemijskih i mehaničkih. Jedna od njih je i adsorpcija koja se koristi pri uklanjanju organskih tvari, tvari neugodnog mirisa, obojenih tvari, te toksičnih i biološki nerazgradivih tvari. U ovom radu provedena je izotermna adsorpcija reaktivnog bojila Reactive Black 5 na aktivnom ugljenu pri temperaturi  $45(\pm 1)$  °C uz dodatak natrijeva klorida, kako bi se utvrdilo kako ionska jakost utječe na proces adsorpcije. Dobiveni rezultati uspoređeni su sa rezultatima dobivenim uz iste uvjete istraživanja, ali bez dodane soli. Otopinama bojila nakon procesa adsorpcije izmjerena je i pH vrijednost te specifična vodljivost kako bi se utvrdilo kako adsorpcija utječe na te fizičke veličine.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Otpadne vode i njihov utjecaj na okoliš

Otpadne vode se mogu definirati kao vode koje su na neki način bile korištene u nekom procesu gdje je degradirana njihova kvaliteta, zbog čega više ne mogu biti ponovno korištene ili ispuštene u okoliš prije odgovarajuće obrade, sl. 1 [2]. Procjena onečišćenja vode može se najjednostavnije ocjeniti na nekoliko načina; bojom, mirisom ili okusom, a promjenom kvalitete i sastava vode, ona može utjecati na zdravlje čovjeka, ali i na cijeli ekosustav.

U današnje vrijeme, industrija uvelike utječe na pogoršanje kvalitete vode, odnosno na njeno onečišćenje. Prilikom raznih procesa, u velikim industrijama, ispuštaju se razne organske tvari, mikroorganizmi, teški metali, koji mogu biti uzrokom teških bolesti. Nažalost, otpadne vode tekstilne industrije su jedne od onih koje značajno mogu onečistiti ekosustav.



*Sl. 1 Prikaz ispuštanja obojene otpadne vode u ekosustav [3]*

#### 2.1.1. Onečišćenja u otpadnim vodama tekstilne industrije

Globalna potražnja za tekstilom vremenom se sve više i više povećava. Stoga se povećava i onečišćenje prirode i okoliša. Za izradu različitih odjevnih predmeta koriste se razne sirovine te između ostalog procesi koji zahtijevaju velike količine vode. Međutim,



tekstilna industrija ne uključuje samo odjeću, nego i dekorativne tekstilne materijale, geotekstil, agrotekstil, medicinski tekstil, tekstil koji se koristi u autoindustriji i slično. Takvim materijalima je potrebno dugo vrijeme razgradnje. Dodatni problem može biti pojava mikroplastike u vodi, kao npr. prilikom pranja materijala načinjenim od poliestera. Stoga položaj tekstilne industrije nikako nije povoljan za koncept održivog razvoja. Dodatno, sve češće se javlja koncept brze mode, koji ekološki također nije dobar.

Glavne karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije su: zamućenost, intenzivna obojenost, visoke vrijednosti biološke potrošnje kisika (BPK) i kemijske potrošnje kisika (KPK), visoke pH vrijednosti, nizak sadržaj suspendirane tvari, znatne količine masnoća, te površinski aktivnih tvari. Veliki problem otpadnih voda tekstilne industrije predstavlja proces bojadisanja. Otpadne vode nakon bojadisanja sadrže ostatke bojila i pomoćnih sredstava, a njihov sadržaj ovisi o vrsti procesa bojadisanja kao i o tipu proizvodnog pogona i programa. Pri tom je jako bitno da se taj proces provodi uz što veće iscrpljenje bojila [4]. Vrlo je važno ukloniti ostatke bojila iz otpadne vode prije ispuštanja u prirodni prijemnik jer je za određena bojila dokazano da imaju alergijska, toksična i/ili kancerogena djelovanja koja ih čine ne samo štetnima za okoliš već i za ljudsko zdravlje [4, 5].

## 2.2. Metode uklanjanja onečišćenja iz otpadnih voda

Ukoliko je moguće, određene mjere za planirane procese pročišćavanja koji će se primijeniti trebali bi se poduzeti već u samom pogonu.

Postupci pročišćavanja otpadnih voda tekstilne industrije provode se u dvije faze:

1. fizikalno-kemijski procesi
2. biološka obrada

U fizikalno - kemijske procese ubraja se egalizacija, mehaničko odvajanje nečistoća, koagulacija i flokulacija, taloženje, filtracija, adsorpcija, oksidacija i neutralizacija [6, 7]. Egalizacija je proces zadržavanja otpadnih voda u spremniku s ciljem da se izjednače temeljna svojstva vode (koncentracija vodikovih iona, boja, mutnoća, BPK itd.). Uz dodatne učinke zbog fizikalnih, kemijskih i bioloških promjena tokom zadržavanja, za pospješivanje ovog procesa koriste se mješalice i aeracija [8].

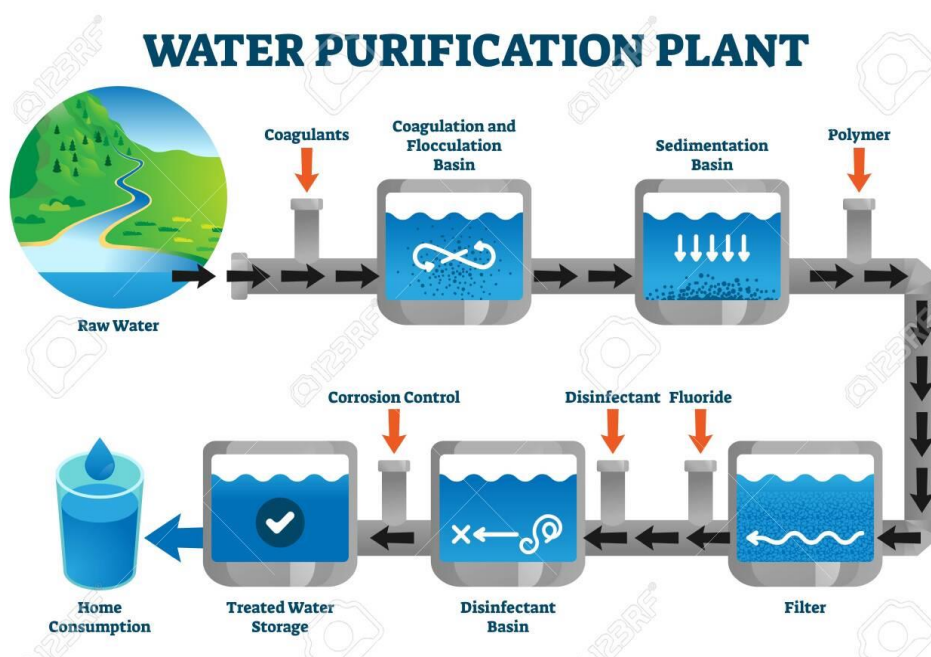
Koagulacija je kemijski proces kojim se u vodi izdvajaju suspendirane čestice nečistoća u obliku sitnih flokula. Koagulacija je primarni proces za fizikalno-kemijsku obradu vode [9]. Osnovna primjena ovih procesa je bistrenje otpadnih voda. Nakon primarnog

bistrenja (taloženja) slijedi filtracija preko različitih filtracijskih materijala kao što su kvarcni pijesak, antracit, aktivni ugljen i koks [4].

Taloženje je proces izdvajanja pijeska i ostalih krupnijih čestica mineralnog podrijetla iz otpadnih voda (kod mehaničkog čišćenja) radi zaštite rotora crpki, abrazije stijenki cjevovoda i ostalih uređaja [8].

Adsorpcija je proces u kojemu čestice plina ili otopljene tvari (atomi, molekule i ioni) bivaju privučene na površinu čvrstog tijela [10].

Jedan od primjera postupka pročišćavanja otpadnih voda prikazan je na sl. 2.



Sl.2 Primjer postupka pročišćavanja otpadnih voda [11]

### 2.2.1. 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 [12].

Adsorpcija je karakteristična za sustave čvrsto-tekuće i čvrsto-plinovito. Važno je odabrati takav adsorbent koji će najučinkovitije ukloniti neki adsorbat. Faktori koji utječu na adsorpciju jesu:

- pH

- temperatura
- vrsta adsorbenta
- površina adsorbenta
- priroda adsorbenta

Maksimalna količina adsorbata koja se može vezati na površini određene količine adsorbenta (obično se uzima jedinica mase adsorbenta) ovisi, osim o prirodi adsorbenta, i o temperaturi te tlaku (plinovitog adsorbata) ili koncentraciji (otopljenog adsorbata). Kako se maksimalna ravnotežna adsorbirana količina tvari mijenja s promjenom tih varijabli određuje se eksperimentalno, redovito tako da se odredi kako se mijenja tlak ili koncentracija tvari kad se stavi u doticaj s određenim adsorbentom, a na različitim temperaturama i uz različite početne tlakove ili koncentracije. Rezultati se prikazuju najčešće adsorpcijskim izotermama, tj. krivuljama od kojih svaka prikazuje kako se mijenja adsorbirana količina tvari (po jedinici mase adsorbenta) kad se uz konstantnu temperaturu mijenja tlak, odnosno koncentracija [13].

U načelu postoje dvije vrste adsorpcije, fizikalna adsorpcija i kemijska adsorpcija ili kemisorpcija. One ovise o vrsti veza između adsorbata i adsorbenta. Fizikalna adsorpcija je posljedica van der Waalsovih (Londonovih) privlačnih sila (sile disperzije ili dipolarna međudjelovanja adsorbent-adsorbat), koje su po jačini veze najslabije, te vodikovih veza između adsorbenta i adsorbata. Fizikalna adsorpcija je dinamički proces, tj. uspostavlja se dinamička ravnoteža i dvosmjerni je proces: adsorpcija – desorpcija. Kod kemisorpcije čestice adsorbata stvaraju kemijsku vezu s adsorbentom na taj način da se s obzirom na koordinacijski broj s njim maksimalno povežu.

Energijski efekti su vrlo veliki, od 100-300 (ponekad i 400) kJ mol<sup>-1</sup>, kao kod kemijske reakcije. Vremenski je vrlo spora i može trajati satima ili danima, za razliku od fizikalne adsorpcije koja je znatno brža i manjih je energija. Kada se jednom stvori kovalentna veza onda ju je teško raskinuti pa prema tome kod kemisorpcije se desorpcija odvija vrlo teško i može se reći da je kemijska adsorpcija najčešće nepovratni proces [14].

Vrlo česti adsorbenti koji se koriste za uklanjanje zagađivala iz otpadnih voda su:

- aktivni ugljen
- drvene strugotine
- silikatni materijali (zeoliti)
- metalni oksidi.

Aktivni ugljen kao adsorbent se dobiva suhom destilacijom organskog materijala, koji ostaje kao ugljik u poroznom obliku, ali mu je sposobnost adsorpcije relativno slaba, jer su mu pore ispunjene produktima suhe destilacije, ili im je unutarnja površina pokrivena slojem ugljikovodika, koji je dezaktivira. Naknadnim procesima aktivacije može se ukloniti ta zapreka i dobiti visoko adsorptivan materijal, zvan aktivnim ugljenom. Aktivacija se provodi uglavnom na dva načina: vodenom parom i kemikalijama [12]. Aktivni ugljen se na tržištu može naći u više oblika; peletirani, u granulama i praškasti (sl. 3).



a) b)  
*Sl.3 Aktivni ugljen u granulama (a) i praškasti aktivni ugljen (b) [15, 16]*

### 2.2.2. Kinetika adsorpcije

Za određivanje mehanizma adsorpcije na temelju eksperimentalnih podataka koriste se kinetički modeli. U ovom radu korišteni su kinetički model pseudo-prvog i pseudo-drugog reda.

Općenito, prvi kinetički model koji opisuje neki adsorpcijski proces je model pseudo-prvog reda kojeg je razvio Lagergren [17]. Taj se model primjenjuje i danas s ciljem opisivanja mehanizma adsorpcije, a opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mjesta za vezanje na površini adsorbenta.

Kinetički model pseudo-prvog reda određen je sljedećim matematičkim izrazom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{ravn} - q_t) \quad (1)$$

pri čemu je,

$q_{\text{ravn}}$  – masa adsorbirane tvari po masi adsorbenta u stanju ravnoteže ( $\text{mg g}^{-1}$ )

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

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

Integriranjem jednadžbe (1) dobiva se linearizirani izraz:

$$\ln(q_{\text{ravn}} - q_t) = \ln q_{\text{ravn}} - k_1 \cdot t. \quad (2).$$

Kinetička konstanta  $k_1$  može se odrediti iz vrijednosti koeficijenta pravca na grafičkom prikazu odnosa  $\ln(q_{\text{ravn}} - q_t)$  u ovisnosti od vremena  $t$ , a iz vrijednosti odsječka na ordinati može se izračunati masa adsorbirane tvari po masi adsorbenta u stanju ravnoteže ( $q_{\text{ravn}}$ ), odnosno kapacitet adsorpcije. Ukoliko se adsorpcija odvija po ovom modelu, izračunata vrijednost kapaciteta adsorpcije morala bi približno odgovarati eksperimentalnoj.

Jednadžba modela pseudo-drugog reda temelji se na ravnotežnom adsorpcijskom kapacitetu. Model su zasnovali Ho i McKay [18] na pretpostavci da se adsorpcija temelji na kemisorpciji drugog reda, a može se definirati matematičkim izrazom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{\text{ravn}} - q_t)^2 \quad (3)$$

pri čemu je,

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

Integriranjem te jednadžbe dobiva se linearizirani izraz:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_{\text{ravn}}^2} + \frac{1}{q_{\text{ravn}}} \cdot t \quad (4).$$

Ako je ovaj kinetički model primjenjiv grafički prikaz ovisnosti omjera vremena adsorpcije i mase adsorbirane tvari po masi adsorbenta ( $t/q_t$ ) o vremenu adsorpcije ( $t$ ) trebao bi dati lineran odnos. Kapacitet adsorpcije može se izračunati iz nagiba pravca, a konstanta  $k_2$  iz odsječka na ordinati. Kao i u slučaju modela pseudo-prvog reda, ukoliko

se adsorpcija odvija po ovom modelu izračunata vrijednost kapaciteta adsorpcije morala bi približno odgovarati eksperimentalnoj.

### 2.3. Bojila s primjenom u tekstilnoj industriji

Bojila su obojeni, najčešće organski spojevi, koji imaju sposobnost obojiti tekstilni ili neki drugi supstrat (npr, papir, drvo, kožu itd.) i koji stvaraju kemijsku vezu ili se na supstrat vežu fizikalnim vezama. Pri tom se dobiveni ton boje pripisuje kemijskoj strukturi tog spoja. Osnovne karakteristike molekule bojila su:

- 1) sposobnost otapanja u vodi
- 2) apsorpcija svjetla
- 3) stvaranje veza sa tekstilnim materijalom, odnosno fiksiranje, a o čemu ovisi i postojanost obojenja [19].

Klasifikacija bojila prema načinu primjene koristi se radi njihove lakše primjene. Prema toj podjeli bojila mogu biti kisela, bazna, direktna ili supstantivna, reaktivna, moćilna, metalkompleksna, disperzna, leukoesteri, reduktivna, sumporna, disperzna, naftolna i pigmentna. Prema topljivosti, bojila se dijele na ona topljiva u vodi i na netopljiva u vodi. Bojila topljiva u vodi su obojene organske soli koje u vodi disociraju na obojeni anion, odnosno kation. U skupinu anionskih bojila spadaju kisela, metalkompleksna, reaktivna i direktna, te je za ta bojila karakteristično da sadrže jednu ili više anionskih skupina, najčešće sulfo skupinu ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Kationska bojila se još nazivaju i bazna bojila, a za njih je karakteristično da imaju pozitivan naboj smješten na kvaternom amonijevom ionu ili unutar molekule bojila. Topljivost tih bojila definira njihovo otapanje u vodi, jer se u vodi ponašaju kao soli. Topljivost bojila uglavnom raste porastom skupina odgovornih za topljivost. Bojila netopljiva u vodi dijele se na bojila koja se prije bojadisanja kemijski promjene i na specijalna bojila. U bojila koja se prije bojadisanja kemijski promjene spadaju reduktivna, sumporna i naftolna bojila, a specijalna bojila su disperzna i pigmentna bojila. Bojila netopljiva u vodi sadrže skupine koje imaju kisik sa slobodnim elektronskim parom ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ) koji stvara vodikovu vezu sa vodom i na taj način bojilo stvara finu disperziju u kupelji. Podjela bojila prema afinitetu supstrata sačinjena je s obzirom na tri glavne vrste vlakana; celulozna, proteinska i sintetička. Npr., kisela bojila koriste se uglavnom za proteinska i poliamidna vlakna. Podjela bojila prema kemijskoj konstituciji provodi se isključivo prema vrsti osnovnog kromofora u molekuli, i to mogu biti: azo (monoazo, diazo, triazo, poliazo), difenilmetanska, trifenilmetanska,

ksantenska, akridinska, azinska, oksazinska, indigoidna, nitro, nitrozo, antrakinonska i druga bojila [20].

### 2.3.1. Reaktivna bojila

Reaktivna bojila su topivi 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 može se prikazati na slijedeći način:

#### **V-K-M-R-X**

V - skupina koja omogućuje topivost u vodi, 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 i -Br).

Kromogen, most i reaktivna skupina odgovorni su za supstantivnost i reaktivnost bojila, dok je kromofor nositelj obojenosti kojeg karakterizira nezasićena skupina (nitro, azo, nitrozo i karbonilna). Auksokrom je dio molekule koji je zaslužan za topivost bojila u vodi.

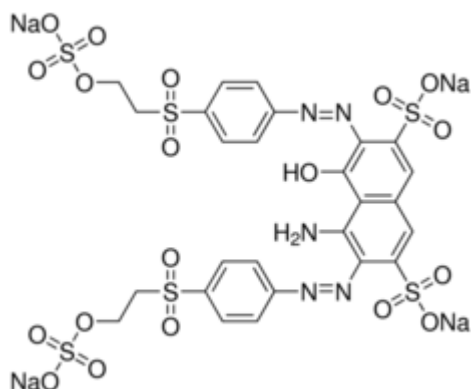
Bojadisanje reaktivnim bojilima temelji se na reakciji nukleofilnih skupina tekstilnih supstrata: -OH (celuloza, vuna, svila), -NH<sub>2</sub> (vuna, poliamid), -SH (vuna), -COOH (vuna, poliamid) s elektrofilnim centrima reaktivne skupine bojila. Kinetički proces bojadisanja odvija se u tri faze:

- adsorpcija bojila na površini vlakna
- difuzija bojila u unutrašnjost vlakna
- fiksiranje bojila u vlaknu, tj. stvaranje veze bojilo-vlakno [20].

#### 2.3.1.1. Bojilo Reactive Black 5

Bojilo Reactive Black 5 pripada kategoriji azo-bojila s primjenom za odgovarajuće supstrate, sl. 4. To je reaktivno bojilo koje pripada tipu vinilsulfonskih bojila. Takva reaktivna bojila služe kao bojila u mnogim industrijama, uključujući i industriju papira.

Funkcionalna skupina bojila stvara kovalentnu vezu s funkcionalnom skupinom supstrata [21].



Sl. 4 Strukturna formula bojila Reactive Black 5 [21]

#### 2.4. Spektrometrija

Spektrometrija je grana analitičke kemije koja se isprva temeljila samo na mjerenjima interakcije elektromagnetskoga zračenja s česticama (atomima i molekulama) tvari, a danas je proširena i na izbijanje manjih čestica iz početnih. Tom se tehnikom vrlo precizno mjere valna duljina elektromagnetskoga zračenja ili veličine proporcionalne energiji zračenja (valni broj, frekvencija) te kinetička energija izbačenih ili preostalih nabijenih čestica. Znatno se slabije mogu mjeriti promjene intenziteta zračenja i struje nabijenih čestica. Iz tih podataka dobivaju se vrijedne informacije o sastavu analiziranih uzoraka u kvalitativnom i kvantitativnom smislu pa se spektrometrija ubraja među najvažnije instrumentalne tehnike kemijske analize. Osim toga, spektrometrijom se dobivaju informacije i o strukturi te električnim i magnetskim svojstvima molekula [22].

##### 2.4.1. Apsorpcijska spektrometrija

Apsorpcijska spektrometrijska analiza temelji se na sposobnosti atoma, iona i molekula da apsorbiraju zračenje. Zasniva se na apsorpciji vidljivog ili ultraljubičastoga zračenja valnih duljina od 190 do 860 nm koje prolazi kroz sloj slobodnih atoma u nepobuđenom, osnovnom stanju [23]. Količina apsorbiranog zračenja je kvantitativna mjera za koncentraciju apsorbirajuće tvari, dok se energija apsorbiranog zračenja ( $\Delta E$ ), koja određuje prirodu apsorbirajuće tvari, izražava matematičkim izrazom:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (5)$$



pri čemu je,

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

$\nu$  - frekvencija zračenja ( $s^{-1}$ ).

Prema Lambert - Beerovom zakonu apsorbancija je proporcionalna koncentraciji apsorbirajuće vrste, te je dan izraz:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (6)$$

pri čemu je,

$A$  - apsorbancija

$\varepsilon$  - molarni apsorpcijski koeficijent ( $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ )

$l$  - debljina sloja koji apsorbira neko zračenje (cm)

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

#### 2.4.2. Baždarni dijagram

Baždarni dijagram je prikaz ovisnosti niza koncentracija analita o odzivu analitičkog instrumenta. Baždarni dijagram se radi na način da se pripravi otopina tvari koja se ispituje u različitim koncentracijama. Ti se standardi za baždarenje mjere pogodnim analitičkim instrumentom pod istim uvjetima kao što se mjeri nepoznata količina analita u nekom uzorku, sl. 5.

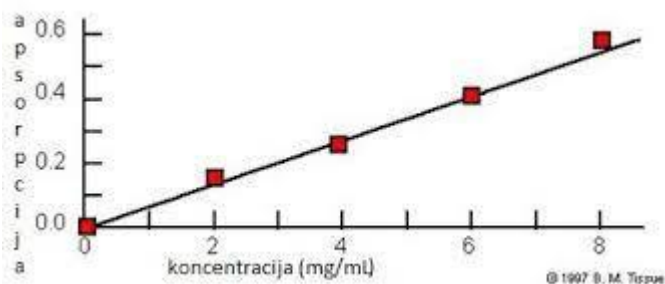
Baždarni dijagram se prikazuje matematičkim izrazom:

$$y = a + bx \quad (7)$$

pri čemu je,

$a$  - odsječak na ordinati

$b$  - nagib pravca.



*Sl. 5 Baždarni dijagram [24]*

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 vrijednosti slijepe probe. Slijepa proba sadrži ista otapala i reagense kao i standardi za baždarenje. Iako se očekuje da je signal slijepe 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 [25].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Pribor

1. Laboratorijske čaše od 50 cm<sup>3</sup>, 100 cm<sup>3</sup>, 250 cm<sup>3</sup>, 500 cm<sup>3</sup>
2. Odmjerne tikvice od 50 cm<sup>3</sup> do 1000 cm<sup>3</sup>
3. Trbušaste pipete od 5,0 cm<sup>3</sup>, 10,0 cm<sup>3</sup>, 20,0 cm<sup>3</sup> i 50 cm<sup>3</sup>
4. Propipeta
5. Kapaljka
6. Boca štrcaljka
7. Boca sisaljka
8. Büchnerov lijevak
9. Filter-papir plava vrpca
10. Vodena vakuum sisaljka.

#### 3.2. Kemikalije

1. Bojilo Reactive Black 5 (Everzol Black B, Everlight Chemical Industrial Corp.)
2. Aktivni ugljen, p.a., Kemika
3. Standardna puferska otopina, pH = 4,01 ± 0,01 pri 25 °C; Mettler Toledo;
4. Standardna puferska otopina, pH = 7,00 ± 0,01 pri 25 °C; Mettler Toledo;

#### 3.3. Instrumenti

1. Analitička vaga KERN & Sohn GmbH, sl. 6



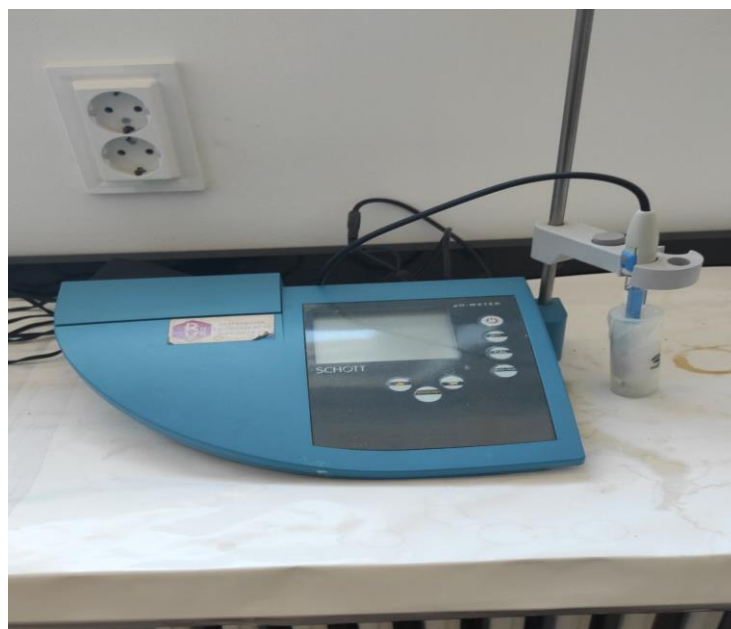
*Sl. 6. Analitička vaga KERN & Sohn GmbH, Njemačka*

2. Mućkalica Heidolph Unimax 1010 i Heidolph Inkubator 1000, sl. 7



*Sl. 7. Mućkalica Heidolph Unimax 1010 i Heidolph Inkubator 1000*

3. pH metar CG 842, Schott, sl. 8



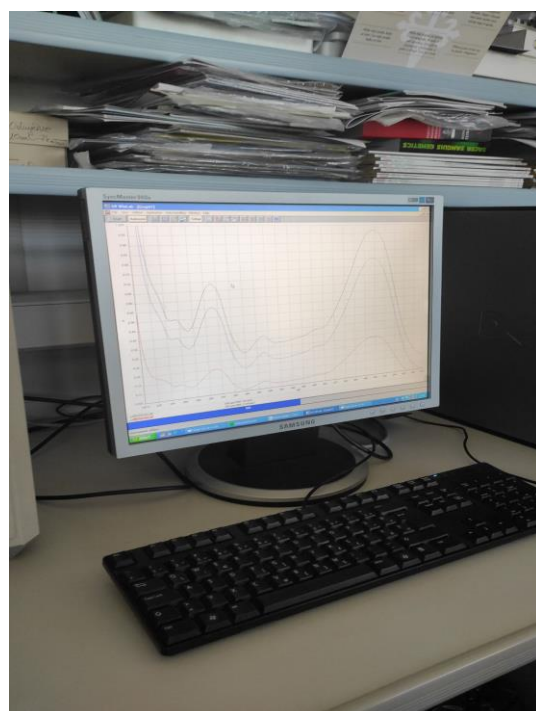
*Sl. 8 pH metar CG 842, Schott*

4. Konduktometar CG 853, Schott, sl. 9



*Sl. 9 Konduktometar CG 853, Schott*

5. Spektrofotometar Lambda 20 s računalom, sl. 10



*Sl. 10 Spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer, s računalom*

Spektrofotometar Lambda 20, proizvođača Perkin Elmer, je dvoznačni spektrofotometar s monokromatorom optičkom refleksijskom mrežicom. Posjeduje halogeni i deuterijski izvor zračenja, a kao detektor služi fotodioda. Raspon mjerenja valnog područja je od 190 do 1100 nm. Točnost mjerenja varira  $\pm 0,3$  nm.

#### 3.4. Karakteristike bojila Reactive Black 5:

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,  $\lambda_{\max} = 598 \text{ nm}$ .

#### 3.5. Postupak ispitivanja

Za istraživanje provedeno u ovom radu korišteno je bojilo Reactive Black 5 koncentracije  $c_0 = 500 \text{ mg dm}^{-3}$ . Pripremljena je  $1 \text{ dm}^3$  otopine bojila te koncentracije uz dodatak 0,1 mola natrijeva klorida. Odvagan je aktivni ugljen mase 0,1 g te je odvaganom aktivnom ugljenu dodano 50 mL pripremljene otopine bojila sa NaCl, koja je mućkana pri temperaturi od  $45(\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  u vremenskom razdoblju od 15 minuta, 30 minuta, 45 minuta, 60 minuta, 120 minuta i 960 minuta (po tri probe). Adsorpcija je provedena i nakon 960 min da bi se utvrdila koncentracija adsorbiranog bojila nakon uspostavljanja ravnoteže. Nakon procesa mućkanja, suspenzije su profiltrirane kroz filter papir plava vrpca uz pomoć Büchnerovog lijevka i vodene vakuum sisaljke. Filtratima je izmjerena apsorpcija na spektrofotometru kako bi se odredila koncentracija bojila nakon adsorpcije. Svakom je filtratu izmjerena i pH vrijednost te specifična vodljivost. Kod nekih otopina, posebice onih kod kojih je provedeno kraće vrijeme mućkanja, filtrat je za određivanje apsorpcije trebalo razrijediti jer je intenzitet obojenja bio prevelik. U tom slučaju vrijednost koncentracije izračunate iz baždarnog dijagrama ( $c$ ) pomnožena je s faktorom razrjeđenja ( $f_R$ ):

$$c_k = c \cdot f_R \quad (8).$$

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

$$c_{\text{ads}} = c_0 - c_{\text{k,sr}} \quad (9).$$

Postotak adsorbiranog bojila (% *ads.*) izračunat je iz odnosa koncentracije adsorbiranog bojila i njegove početne koncentracije prema izrazu:

$$\% \text{ ads.} = \frac{c_{\text{ads}}}{c_0} \cdot 100 \quad (10),$$

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

$$q_t = c_{\text{ads}} \cdot \frac{V}{m_{\text{ads}}} \quad (11)$$

pri čemu je,

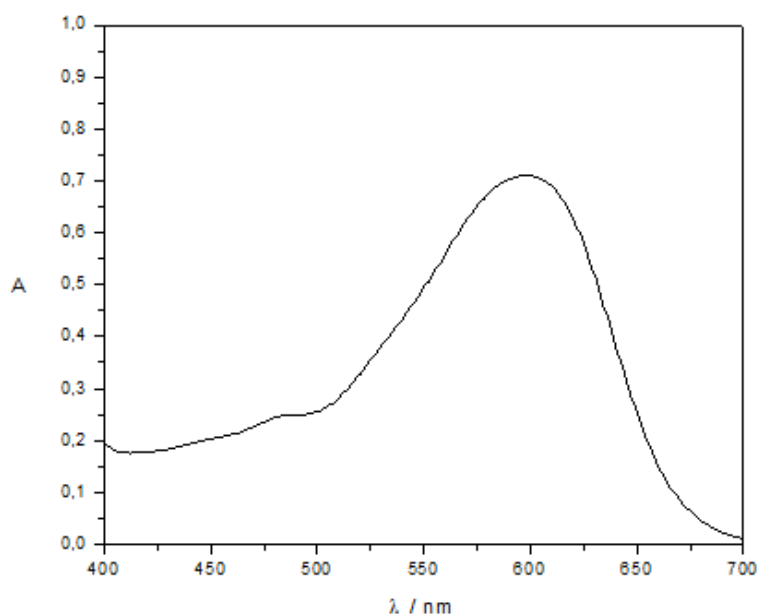
$V$  – volumen otopine bojila ( $V = 0,05 \text{ dm}^3$ ), a

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

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Izrada baždarnog dijagrama

Otopini bojila Reactive Black 5 početne koncentracije  $c_0 = 25 \text{ mg dm}^{-3}$  izmjeren je apsorpcijski spektar u rasponu valnih duljina od 400 do 750 nm. Apсорpcijski maksimum vidljiv je pri 598 nm, sl. 11.



*Sl.11* Apсорpcijska krivulja za bojilo Reactive Black 5 koncentracije  $c_0 = 25 \text{ mg dm}^{-3}$

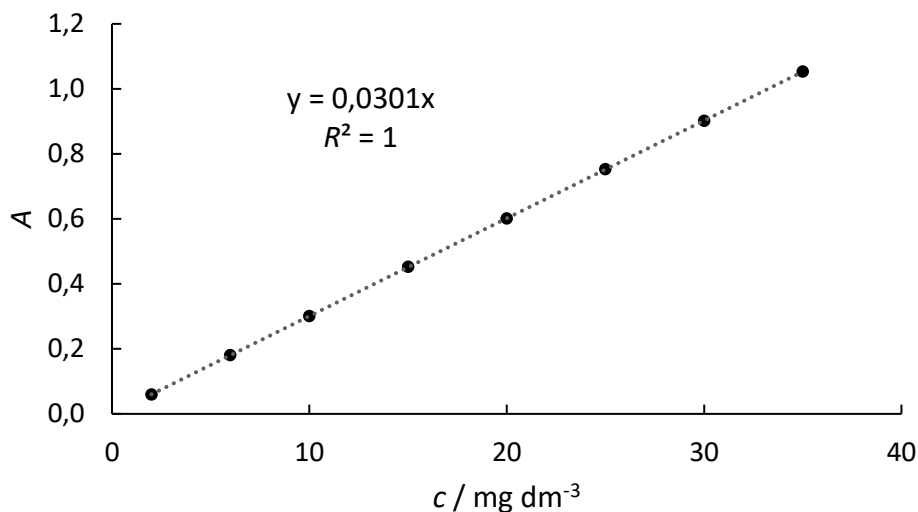
Prilikom izrade baždarnog dijagrama korištene su pripremljene vodene otopine bojila koncentracija  $c = 2 - 35 \text{ mg dm}^{-3}$ . Pri valnoj duljini apсорpcijskog maksimuma (598 nm) izmjerene su vrijednosti apсорbancija koje su prikazane u tab. 1, a baždarni dijagram izrađen na temelju tih vrijednosti prikazan je na sl. 12. Slika jasno prikazuje linearnu ovisnost apсорbancije o koncentraciji, što se vidi i po koeficijentu korelacije u izrazu za jednadžbu pravca ( $R^2 = 1$ ).



**Tab. 1** Izmjerene vrijednosti apsorbancije bojila Reactive Black 5 za koncentracije

$$c = 2 - 35 \text{ mg dm}^{-3}$$

$c / \text{mg dm}^{-3}$	$A$
2	0,0593
6	0,1807
10	0,3011
15	0,4520
20	0,6015
25	0,7524
30	0,9017
35	1,0529



**Sl. 12** Baždarni dijagram bojila Reactive Black 5 za koncentracije  $c = 2 - 35 \text{ mg dm}^{-3}$

#### 4.2. Rezultati određivanja koncentracije bojila nakon provedene adsorpcije

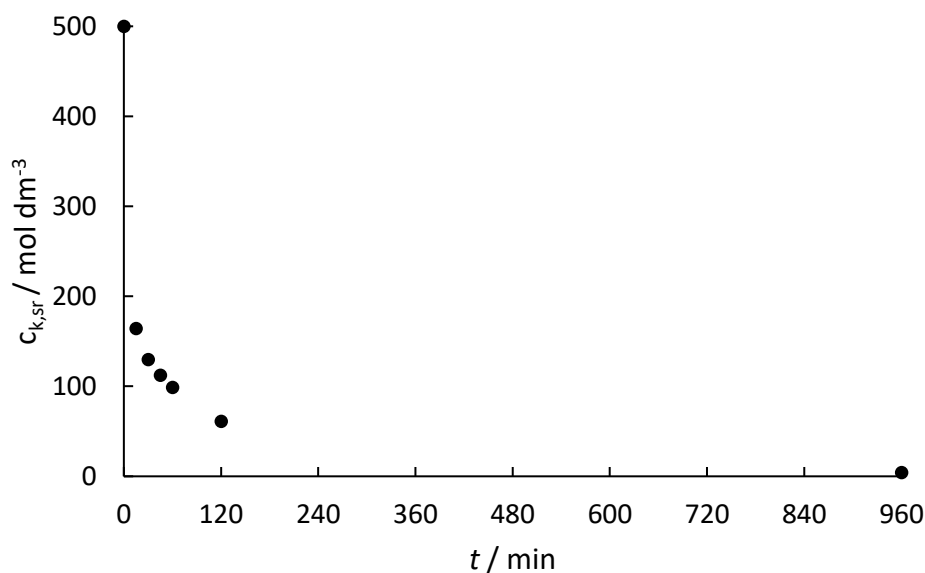
Nakon provedenog postupka adsorpcije bojila Reactive Black 5 na aktivnom ugljenu (uz dodatak 0,1 mola NaCl), tj. mućkanja u vremenu od 15 minuta, 30 minuta, 45 minuta, 60 minuta, 120 minuta i 960 minuta, izmjerene su vrijednosti apsorbancije na spektrofotometru te su iz jednadžbe pravca (baždarni dijagram) izračunate koncentracije bojila u otopini. Primjenom matematičkog izraza (8), poglavlje 3.5., izračunate su

vrijednosti koncentracije bojila ( $c_k$ ), te srednje vrijednosti koncentracije bojila ( $c_{k,sr}$ ), tab. 2.

**Tab. 2** Vrijednosti koncentracije bojila ( $c_k$ ) i srednje vrijednosti koncentracije bojila ( $c_{k,sr}$ ) nakon adsorpcije izračunate iz vrijednosti apsorbancija

$t / \text{min}$	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	$f_R$	$c_k / \text{mg dm}^{-3}$	$c_{k,sr} / \text{mg dm}^{-3}$	$\sigma / \text{mg dm}^{-3}$
15	0,2454	8,15	20	163,1	164,1	6,5
	0,2381	7,91	20	158,2		
	0,2575	8,55	20	171,1		
30	0,3846	12,78	10	127,8	129,6	4,9
	0,4069	13,52	10	135,2		
	0,3788	12,58	10	125,8		
45	0,3477	11,55	10	115,5	112,2	2,9
	0,3333	11,07	10	110,7		
	0,3322	11,04	10	110,4		
60	0,1455	4,83	20	96,7	98,6	3,7
	0,1450	4,82	20	96,3		
	0,1548	5,14	20	102,9		
120	0,1800	5,98	10	59,8	61,2	2,7
	0,1787	5,94	10	59,4		
	0,1935	6,43	10	64,3		
960	0,1144	3,8	-	3,8	4,0	0,2
	0,1185	3,9	-	3,9		
	0,1257	4,2	-	4,2		

Ovisnost srednje vrijednosti koncentracije bojila ( $c_{k,sr}$ ) o vremenu adsorpcije ( $t$ ) prikazana je na sl. 13. Iz tab. 2 i sl. 13 može se uočiti da se srednje vrijednosti koncentracije bojila nakon provedene adsorpcije eksponencijalno smanjuju u ovisnosti o vremenu adsorpcije.



**Sl. 13** Ovisnost srednje vrijednosti koncentracije bojila ( $c_{k,sr}$ ) o vremenu ( $t$ )

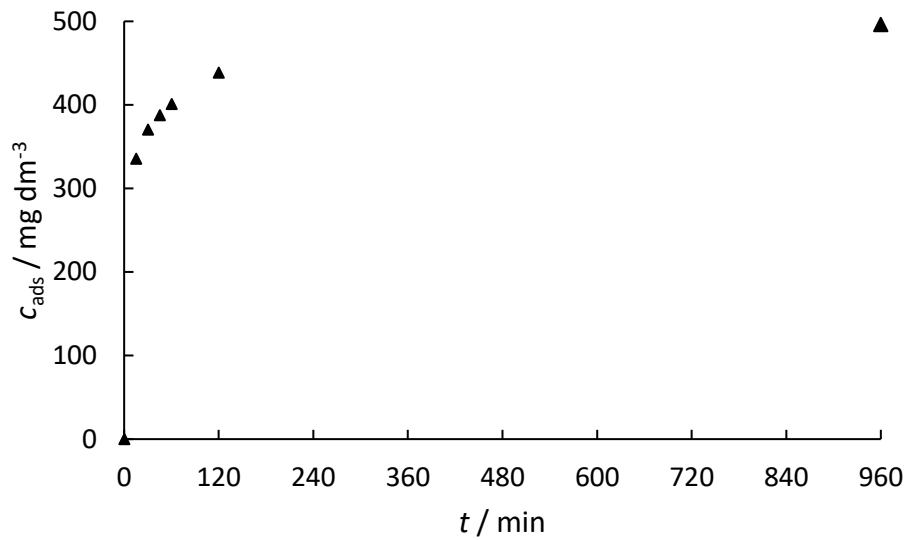
Na temelju srednje vrijednosti koncentracije bojila ( $c_{k,sr}$ ), prema matematičkim izrazima (9), (10) i (11), poglavlje 3.5., izračunata je koncentracija adsorbiranog bojila ( $c_{ads}$ ), postotak adsorbiranog bojila (% *ads.*) i masa adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ), tab. 3.

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

$t / \text{min}$	$c_{k,sr} / \text{mg dm}^{-3}$	$c_{ads} / \text{mg dm}^{-3}$	% <i>ads.</i>	$q_t / \text{mg g}^{-1}$
15	164,1	335,9	67,2	167,9
30	129,6	370,4	74,1	185,2
45	112,2	387,8	77,6	193,9
60	98,6	401,4	80,3	200,7
120	61,2	438,8	87,8	219,4
960	4,0	496,0	99,2	248,0

Ovisnost koncentracije adsorbiranog bojila ( $c_{ads}$ ) o vremenu ( $t$ ) prikazana je na sl. 14. Iz tab. 3 i sl. 14 može se uočiti da koncentracija adsorbiranog bojila ( $c_{ads}$ ) eksponencijalno raste u ovisnosti o vremenu. To znači da je brzina adsorpcije na početku izrazito velika,

a potom se s vremenom smanjuje. Nakon 120 minuta vrijednost koncentracije adsorbiranog bojila dosiže gotovo maksimalnu vrijednost koja odgovara ravnotežnoj vrijednosti adsorbiranog bojila (nakon 960 minuta). Kapacitet adsorpcije, odnosno masa adsorbiranog bojila po masi adsorbenta u stanju ravnoteže, iznosi  $248,0 \text{ mg g}^{-1}$ . Također, podaci u tab. 3 ukazuju na činjenicu da se već nakon 15 minuta adsorpcije početna koncentracija bojila  $c_0 = 500 \text{ mg dm}^{-3}$  smanjila na  $164 \text{ mg dm}^{-3}$ , tj. da se već adsorbiralo 67 % bojila, a u stanju ravnoteže (nakon 960 minuta) se na aktivni ugljen adsorbiralo čak 99 % bojila.



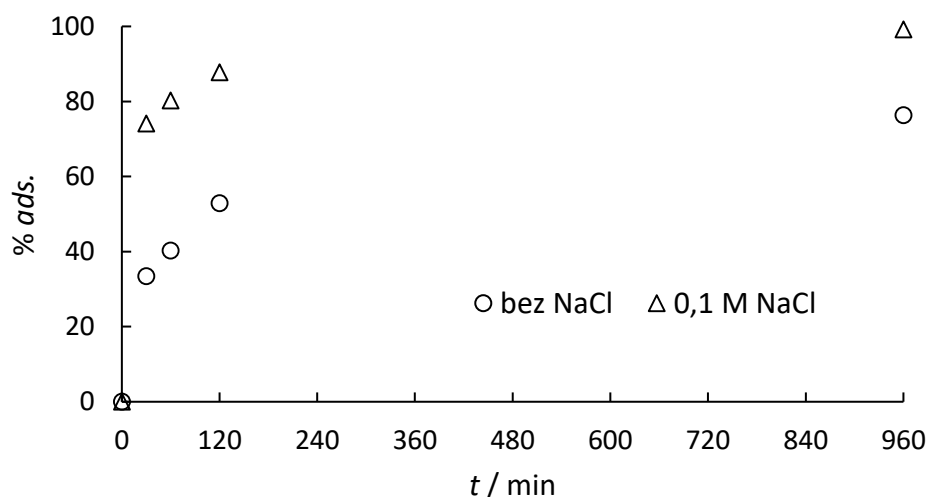
*SI.14 Ovisnost koncentracije adsorbiranog bojila ( $c_{ads}$ ) o vremenu ( $t$ )*

Cilj ovog rada bio je također i usporediti dobivene rezultate adsorpcije bojila Reactive Black 5 koncentracije  $c_0 = 500 \text{ mg dm}^{-3}$  uz dodatak  $0,1 \text{ mol}$  natrijeva klorida sa rezultatima izotermne adsorpcije koja je provedena uz iste uvjete (istu koncentraciju bojila, masu aktivnog ugljena, temperaturu) bez dodatka soli [26], tab. 4.

**Tab. 4** Usporedba rezultata postotka adsorbiranog bojila (% ads.) ovog istraživanja i rezultata dobivenih bez uporabe natrijeva klorida

<i>t</i> / min	% ads.	
	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaCl	bez NaCl [26]
30	74,1	33,4
60	80,3	40,3
120	87,8	52,8
960	99,2	76,3

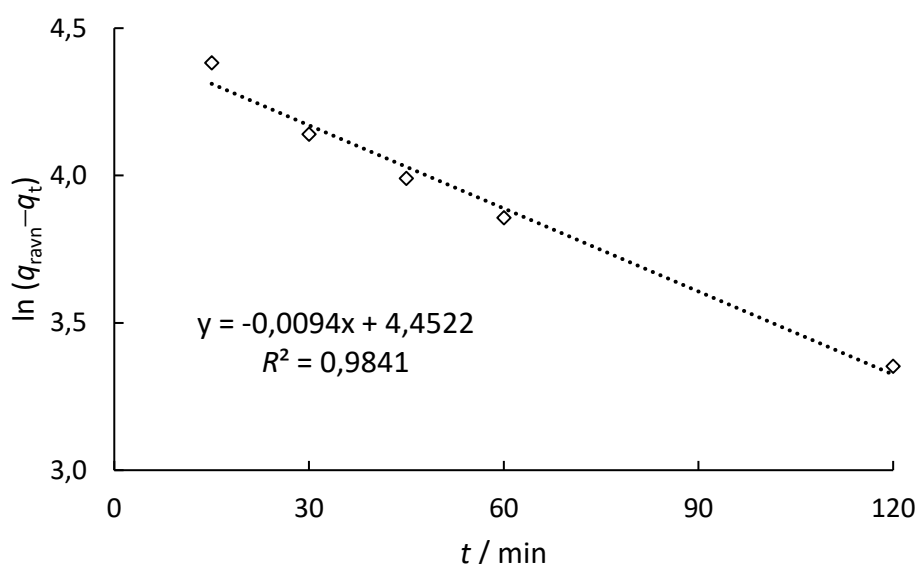
Iz podataka u tab. 4 može se uočiti da dodatak natrijeva klorida značajno poboljšava adsorpciju bojila na aktivnom ugljenu. Tako se nakon 30 minuta adsorbiralo 2,2 puta više bojila, a nakon 60 minuta dva puta više bojila uz dodatak NaCl u usporedbi sa rezultatima adsorpcije bez dodane soli (tab. 4 i sl. 15.). Iz navedenih podataka se može zaključiti da ionska jakost značajno utječe na proces adsorpcije: približno 75 % bojila se adsorbiralo nakon 30 minuta, dok je za isti učinak bez dodatka NaCl za to bilo potrebno 16 h. Razlog povećane adsorpcije bojila uz dodatak NaCl je vjerojatno u činjenici da Na<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup> ioni u vodenoj otopini mogu mijenjati površinski naboj aktivnog ugljena i zbog toga se mogu prevladati odbojne elektrostatske interakcije između aktivnog ugljena i bojila.



**Sl. 15** Ovisnost postotka adsorbiranog bojila (% ads.) o vremenu (*t*) ovog istraživanja i rezultata dobivenih bez uporabe natrijeva klorida [26]

### 4.3. Kinetika adsorpcije

U tab. 3 dane su vrijednosti mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta ( $q_t$ ) nakon vremena adsorpcije od 15 minuta, 30 minuta, 45 minuta, 60 minuta, 120 minuta te nakon 16 sati (po uspostavljanju ravnoteže,  $q_{\text{ravn}}$ ). Primjenom jednadžbe (2), poglavlje 2.2.2., može se izračunati vrijednost kinetičke konstante brzine adsorpcije  $k_1$  i masa adsorbiranog bojila po masi adsorbenta u stanju ravnoteže ( $q_{\text{ravn}}$ ) za kinetički model pseudo-prvog reda. Grafički prikaz vrijednosti  $\ln(q_{\text{ravn}} - q_t)$  u ovisnosti o vremenu  $t$  prikazan je na sl. 16.

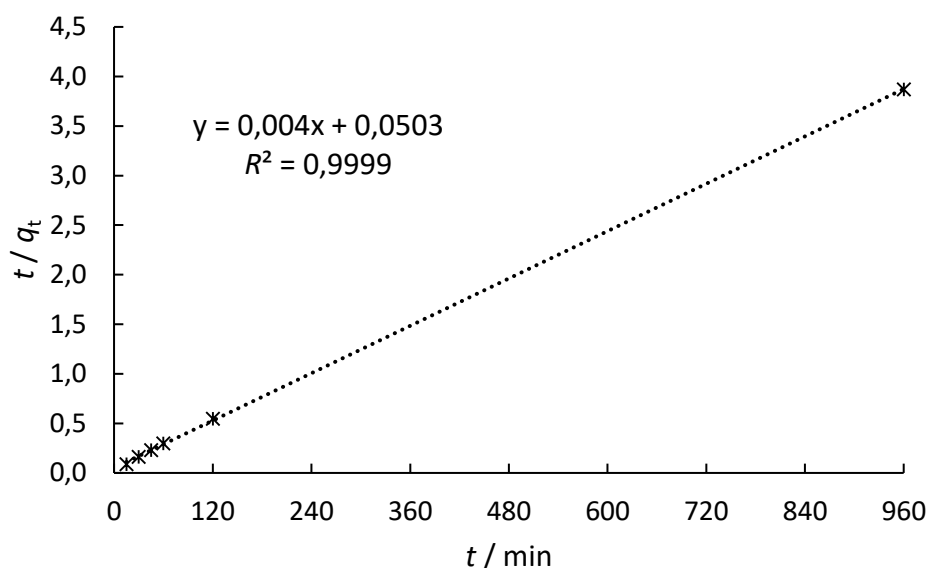


*Sl. 16 Grafički prikaz odnosa vrijednosti  $\ln(q_{\text{ravn}} - q_t)$  i vremena adsorpcije ( $t$ ) za kinetički model pseudo-prvog reda*

Kinetička konstanta pseudo-prvog reda  $k_1$  izračunata iz jednadžbe pravca iznosi  $0,0094 \text{ min}^{-1}$ , a vrijednost koeficijenta korelacije za pravac na slici iznosi 98,41 %. Usprkos relativno visokoj vrijednosti koeficijenta korelacije ovaj kinetički model nije prikladan za opis kinetike adsorpcije ovog sustava. Naime, ravnotežna vrijednost mase adsorbiranog bojila po masi adsorbenta izračunata iz jednadžbe pravca iznosi  $85,8 \text{ mg g}^{-1}$ , a ta vrijednost ne odgovara vrijednosti dobivenoj eksperimentalnim radom koja iznosi  $248,0 \text{ mg g}^{-1}$  (tab. 3).

Primjenom jednadžbe (4), poglavlje 2.2.2., može se odrediti kinetička konstanta brzine adsorpcije  $k_2$  i masa adsorbiranog bojila po masi adsorbenta u stanju ravnoteže ( $q_{\text{ravn}}$ ) 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 99,99 % (sl. 17).



Sl. 17 Grafički prikaz odnosa omjera vremena adsorpcije i količine adsorbirane tvari po masi adsorbenta ( $t/q_t$ ) i vremena adsorpcije ( $t$ ) za kinetički model pseudo-drugog reda

Vrijednost  $q_{\text{rav}}$  izračunata iz jednadžbe pravca iznosi  $250,0 \text{ mg g}^{-1}$ , koja odgovara vrijednosti dobivenoj eksperimentalnim radom ( $248,0 \text{ mg g}^{-1}$ ). Iz toga se može zaključiti da eksperimentalni podaci slijede linearni odnos adsorpcijskog modela pseudo-drugog reda. Model pseudo-drugoga reda uzima u obzir kemisorpciju kao ključnu u procesu adsorpcije. Kinetička konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda  $k_2$  izračunata iz jednadžbe pravca iznosi  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  i približno je 5 puta veća od one dobivene za istraživanje provedeno bez dodatka soli ( $k_2 = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  [26]).

#### 4.4. Rezultati mjerenja vrijednosti pH

Izmjerena vrijednost pH otopine bojila  $c_0 = 500 \text{ mg dm}^{-3}$  uz dodatak 0,1 mola natrijeva klorida iznosi  $\text{pH}_b = 5,25$  (pri  $20,9 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Izmjerene vrijednosti pH nakon provedene adsorpcije dane su u tab. 5. Iz vrijednosti izmjerenih na pH–metru izračunate su srednje vrijednosti pH ( $\text{pH}_s$ ) te vrijednosti koje pokazuju za koliko se pH promijenio u odnosu na pH otopine bojila sa natrijevim kloridom prije adsorpcije ( $\text{pH}_s - \text{pH}_b$ ).

**Tab. 5** Vrijednosti pH izmjerene nakon provedene adsorpcije, srednje vrijednosti pH ( $pH_s$ ) i razlika između srednje vrijednosti pH i vrijednosti pH otopine bojila prije adsorpcije ( $pH_s-pH_b$ )

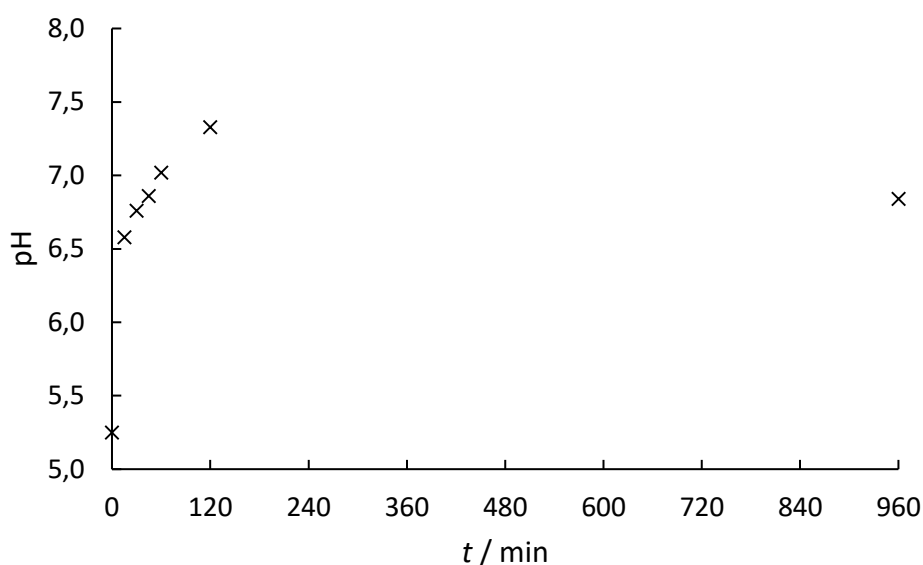
$t / \text{min}$	pH	$t / ^\circ\text{C}$	$pH_s$	$\sigma$	$pH_s-pH_b$
15	6,69	24,7	6,58	0,10	1,33
	6,52	24,1			
	6,52	24,1			
30	6,84	24,4	6,76	0,07	1,51
	6,70	24,4			
	6,74	24,0			
45	7,05	25,2	6,86	0,23	1,61
	6,93	25,1			
	6,60	23,6			
60	6,88	20,9	7,02	0,13	1,77
	7,12	20,0			
	7,07	20,0			
120	7,27	22,7	7,33	0,16	2,08
	7,21	22,5			
	7,51	28,4			
960	6,92	20,9	6,84	0,08	1,59
	6,76	26,8			
	6,85	26,3			

Na sl. 18 prikazana je ovisnost pH o vremenu ( $t$ ). Iz tab. 5 i sl. 18 vidljivo je da se pH bojila nakon adsorpcije povećao u odnosu na početnu pH vrijednost otopine bojila ( $\approx 1,3 - 2,1$ ). Bojilo Reactive Black 5 disocira u vodi stvarajući nabijeni obojeni anion, a reakcija disocijacije pojednostavljeno se može prikazati na sljedeći način:



Povećanje pH vrijednosti nakon adsorpcije može se protumačiti činjenicom da između negativnog iona bojila  $\text{B}^{4-}$  i aktivnog ugljena postoji privlačna sila, ali aktivni ugljen adsorbira i određenu količinu vodikovih iona te se u pravilu zbog toga pH vrijednost povećava [27].





*Sl.18 Ovisnost srednje vrijednosti pH ( $pH_s$ ) o vremenu ( $t$ )*

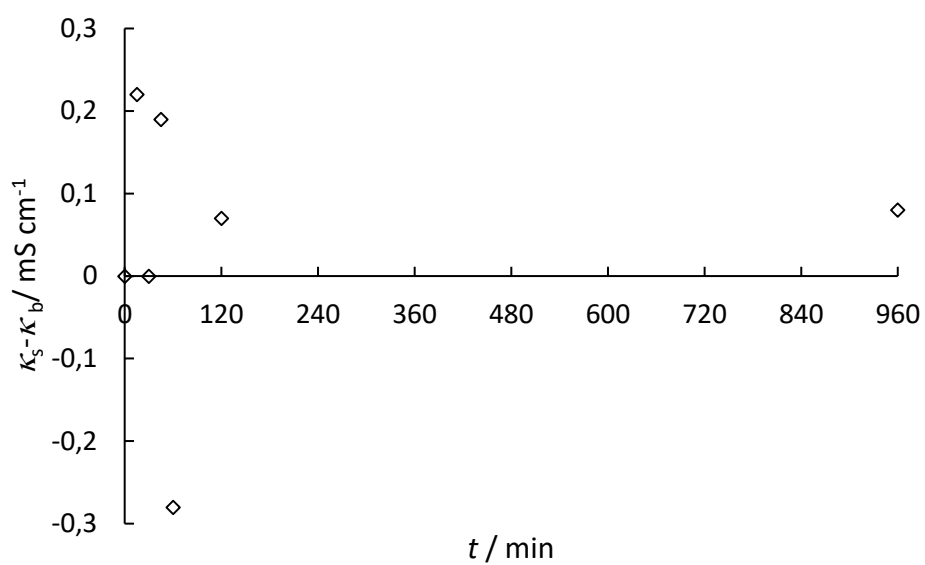
#### 4.5. Rezultati mjerenja specifične vodljivosti

Izmjerena vrijednost specifične vodljivosti otopine bojila  $c_0 = 500 \text{ mg dm}^{-3}$  uz dodatak 0,1 mola natrijeva klorida iznosi  $\kappa_b = 10,05 \text{ mS cm}^{-1}$  (pri  $20,9 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Izmjerene vrijednosti specifične vodljivosti nakon provedene adsorpcije dane su u tab. 6. Iz vrijednosti izmjerenih na konduktometru izračunate su srednje vrijednosti specifične vodljivosti ( $\kappa_s$ ) te vrijednosti koje pokazuju za koliko se specifična vodljivost promijenila u odnosu na vodljivost otopine bojila sa natrijevim kloridom prije adsorpcije ( $\kappa_s - \kappa_b$ ). Ovisnost razlike između srednje vrijednosti specifične vodljivosti i vrijednosti specifične vodljivosti otopine bojila prije adsorpcije ( $\kappa_s - \kappa_b$ ) o vremenu ( $t$ ) prikazana je na sl.19.

**Tab. 6** Vrijednosti specifične vodljivosti izmjerene nakon provedene adsorpcije, srednje vrijednosti specifične vodljivosti ( $\kappa_s$ ) i razlika između srednje vrijednosti specifične vodljivosti i vrijednosti specifične vodljivosti otopine bojila prije adsorpcije ( $\kappa_s - \kappa_b$ )

$t / \text{min}$	$\kappa / \text{mS cm}^{-1}$	$t / ^\circ\text{C}$	$\kappa_s / \text{mS cm}^{-1}$	$\sigma /$	$\kappa_s - \kappa_b / \text{mS cm}^{-1}$
15	10,32	24,7	10,27	0,1	0,22
	10,16	24,3			
	10,34	23,9			
30	10,07	24,2	10,05	0,03	0
	10,01	24,3			
	10,07	23,9			
45	10,18	24,7	10,24	0,05	0,19
	10,28	25,8			
	10,26	24,6			
60	9,37	20,8	9,77	0,36	-0,28
	9,90	20,1			
	10,05	19,8			
120	10,03	22,1	10,12	0,08	0,07
	10,15	21,5			
	10,17	28,6			
960	10,05	20,7	10,13	0,08	0,08
	10,13	20,9			
	10,20	27,4			

Iz tab. 6 i sl. 19 vidi se da se specifična vodljivost nije značajno promijenila u odnosu na početnu vrijednost specifične vodljivosti otopine bojila koje sadrži 0,1 mol natrijeva klorida. Također, ne može se uočiti pravilnost u promjeni vrijednosti specifične vodljivosti, jer se vrijednost nakon 15 minuta, 45 minuta, 120 minuta i 960 minuta malo povećala, dok se nakon 60 minuta malo smanjila u odnosu na početnu vrijednost. Razlog zbog čega se specifična vodljivost ne mijenja značajno je vjerojatno posljedica činjenice da osim adsorpcije iona na površinu aktivnog ugljena dolazi i do desorpcije iona prisutnih na površini aktivnog ugljena.



**SI.19** Ovisnost razlike između srednje vrijednosti specifične vodljivosti i vrijednosti specifične vodljivosti otopine bojila prije adsorpcije ( $\kappa_s - \kappa_b$ ) o vremenu ( $t$ )

## 5. ZAKLJUČAK

Nakon procesa bojadisanja zaostaju velike količine vode koje sadrže nevezano bojilo na supstrat i različite soli. Ukoliko se vode nakon tog procesa ponovno ne koriste potrebno ih je na pravilan i adekvatan način zbrinuti. Iz tog razloga je potrebno provoditi istraživanja u cilju pronalaženja adekvatnih metoda za uklanjanje štetnih tvari iz otpadnih voda.

U ovom radu provedena je izotermna adsorpcija ( $t = 45(\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ) reaktivnog bojila Reactive Black 5 koncentracije  $c_0 = 500 \text{ mg dm}^{-3}$ , a koja je sadržavala i 0,1 mol natrijeva klorida, na aktivnom ugljenu mase  $m = 0,1 \text{ g}$ . Rezultati ovog istraživanja uspoređeni su sa adsorpcijom provedenom u istim uvjetima, ali bez dodatka natrijeva klorida kako bi se utvrdilo kako ionska jakost utječe na proces adsorpcije. Na temelju provedenog istraživanja može se zaključiti:

- da se koncentracija bojila u otopini nakon provedene adsorpcije eksponencijalno smanjuje u ovisnosti o vremenu, dok se vrijednosti koncentracija adsorbiranog bojila i % adsorbiranog bojila tijekom vremena eksponencijalno povećavaju,
- da ionska jakost značajno povećava % adsorbiranog bojila, jer se približno 75 % bojila bez dodatka NaCl adsorbiralo nakon 16 h, dok je za isti učinak uz dodatak NaCl bilo potrebno samo 30 minuta,
- da kinetika adsorpcije za primijenjeni sustav slijedi izraz adsorpcijskog modela pseudo-drugog reda,
- da se vrijednost pH otopine bojila nakon adsorpcije povećala ( $\approx 1,3 - 2,1$ ), najvjerojatnije zbog kompetitivne uloge vodikovih iona na aktivna mjesta aktivnog ugljena,
- da se vrijednosti specifične vodljivosti prije i nakon adsorpcije mijenjaju značajno, vjerojatno zbog toga što osim adsorpcije iona na aktivni ugljen dolazi i do njihove desorpcije sa njegove površine.

Primijenjena metoda adsorpcije uz dodatak NaCl pokazala se kao vrlo učinkovita, a što je posebice važno zbog činjenice da se upravo u procesu bojadisanja reaktivnim bojilima koriste soli. Zbog toga bi bilo važno istražiti kako na proces adsorpcije utječu druge soli koje se koriste u procesu bojadisanja reaktivnim bojilima.

## 6. LITERATURA

- [1] Otpadne vode. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. Pristupljeno 13. 06. 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=45899>.
- [2] Importance of water. [http://www.uvas.edu.pk/doc/advisory\\_services/Dairy-farming/english/Importance\\_of\\_water.pdf](http://www.uvas.edu.pk/doc/advisory_services/Dairy-farming/english/Importance_of_water.pdf), pristupljeno, 13. 06. 2021.
- [3] <https://sites.google.com/site/voddaada/otpadne-vode/otpadna-voda>, pristupljeno 03. 09. 2021.
- [4] Vojnović B.: Radni materijali s predavanja kolegija Otpadne vode tekstilne industrije ak. god. 2020./2021., Sveučilište u Zagrebu Tekstilno–tehnološki fakultet, Zagreb.
- [5] Oeko tex standard. [https://www.oeti.biz//oeti-en/leistungen/was-wir-zertifizieren/oekotex.php?gclid=CjwKCAjwhOyJBhA4EiwAEcJdcQ\\_CvDdcoaUdNPkFUm9jPQ6SLzRe2gEhpak7wpl1MGPkU2Bhn6LOkxoCAFAQAvD\\_BwE](https://www.oeti.biz//oeti-en/leistungen/was-wir-zertifizieren/oekotex.php?gclid=CjwKCAjwhOyJBhA4EiwAEcJdcQ_CvDdcoaUdNPkFUm9jPQ6SLzRe2gEhpak7wpl1MGPkU2Bhn6LOkxoCAFAQAvD_BwE), pristupljeno 08. 09. 2021.
- [6] Saleem M., Pirzada, T., Qadeer R.: Sorption of some azo-dyes on wool fiber from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **260** (2005) 183.
- [7] Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia; P.: Review on chemical coagulation / flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of Environmental Management*, **93** (2012) 154.
- [8] [https://www.ucg.ac.me/skladiste/blog\\_13190/objava\\_19716/fajlovi/10\\_ProciscavanjeOtpadneVode.pdf](https://www.ucg.ac.me/skladiste/blog_13190/objava_19716/fajlovi/10_ProciscavanjeOtpadneVode.pdf), pristupljeno 03. 09. 2021.
- [9] <https://aquavmv.hr/sto-su-koagulanti/>, pristupljeno 03. 09. 2021.
- [10] Adsorpcija. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=566>, pristupljeno 13. 06. 2021.
- [11] [https://www.123rf.com/photo\\_137342158\\_stock-vector-water-purification-plant-filtration-process-explanation-vector-illustration-labeled-steps-from-raw-r.html](https://www.123rf.com/photo_137342158_stock-vector-water-purification-plant-filtration-process-explanation-vector-illustration-labeled-steps-from-raw-r.html), pristupljeno 03. 09. 2021.
- [12] Adsorpcija. *Tehnička enciklopedija, mrežno izdanje*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021, <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/adsorpcija.pdf>, pristupljeno 27. 08. 2021.

- [13] Adsorpcija. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=566>, pristupljeno 13. 06. 2021.
- [14] Košutić, K.: Fizikalna kemija II, Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.
- [15] <https://www.industrocentar.hr/industrocentar/657-aktivni-ugljen-za-vodu-u-granulama-15-kg.html>, pristupljeno 03. 09. 2021.
- [16] [https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Adsorpcija\\_-\\_UVOD.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Adsorpcija_-_UVOD.pdf), pristupljeno 03. 09. 2021.
- [17] Lagergren, S.: Zur Theorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, **24** (1898) 1.
- [18] Ho, Y.S., McKay, G.: The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, **34** (2000) 735.
- [19] Sutlović A.: Radni materijali s predavanja kolegija Bojadisanje tekstila ak. god. 2018./2019., Sveučilište u Zagrebu Tekstilno- tehnološki fakultet, Zagreb.
- [20] Parac-Osterman, Đ., Karaman, B.: Osnove teorije bojenja tekstila, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2013.
- [21] Reactive Black 5. <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/sial/306452>, pristupljeno 29. 08. 2021.
- [22] Spektrometrija. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=57377>, pristupljeno 29. 08. 2021.
- [23] Atomska spektrometrija, *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=4486>, Pristupljeno 29.08.2021.
- [24] Bikić, A.: Primjena spektroskopije u analitičkoj kemiji, Završni rad, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, 2020
- [25] Miller, J.N., Miller J.C.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4<sup>th</sup>, Pearson Education Limited, London, 2000.
- [26] Gaščić, A., Sutlović, A., Vojnović, B., Cetina, M.: Adsorption of reactive dye on activated carbon: kinetic study and influence of initial dye concentration, 2<sup>nd</sup> International Conference “The Holistic Approach to Environment”, May 28<sup>th</sup>, 2021.

[27] Ip, A.W.M., Barford, J.P., McKay, G.: A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char, *Chemical Engineering Journal*, **157** (2010) 434.