

# Sorpcija diazo bojila na lebdećem pepelu

---

Šokčević, Zrinka

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:855829>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Zrinka Šokčević

# **DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Zrinka Šokčević

SORPCIJA DIAZO BOJILA NA LEBDEĆEM PEPELU

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: doc.dr. sc. Šime Ukić

Članovi povjerenstva:

Doc.dr.sc. Šime Ukić

Prof.dr.sc. Lidija Ćurković

Dr.sc. Sebastijan Orlić

Zagreb, rujan 2015.

*Eksperimentalni dio ovog diplomskog rada izrađen je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje te se u prvom redu zahvaljujem svojem mentoru doc. dr. sc. Šimi Ukiću i prof. dr. sc. Lidiji Ćurković koji su mi omogućili, a zatim svojim stručnim savjetima i strpljenjem pomogli izraditi ovaj rad.*

*Željela bih se zahvaliti i ing. Ani Bezmalinović na pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dijela rada te mag. ing. Marijani Majić Renjo na druženju i podršci.*

*Velika hvala mojim roditeljima i sestri što su mi omogućili ovo školovanje, Ani i Kreši na druženju i riječima ohrabrenja tijekom studiranja te ostatku obitelji, prijateljima i kolegama koji su bili dio moga studentskog života.*

*Posebna hvala Ivanu što je uvijek bio uz mene!*

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati primjenu lebdećeg pepela kao potencijalnog sorbensa za uklanjanje toksičnog i kancerogenog diazo bojila (kongo crvene) iz vodene otopine. U šaržnim uvjetima ispitano je uklanjanje bojila kongo crvene uporabom lebdećeg pepela variranjem početne koncentracije bojila, vremena kontakta i temperature procesa. Za analizu ravnotežnih podataka na različitim temperaturama korištene su Langmuirova, Freundlichova i Dubinin-Radushkevich izoterma. Tri kinetička modela (model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i unutarčestična difuzija) su upotrebljana kako bi se predvidjele konstante brzine sorpcije. Utvrđeno je da sorpcija slijedi kinetički model pseudo-drugog reda te da je unutarčestična difuzija jedan od koraka koji određuju brzinu procesa sorpcije. Izračunati su i termodinamički parametri (slobodna energija, entalpija i entropija). Dobivene negativne vrijednosti slobodne energije, entalpije i entropije ukazuju na to da je sorpcija spontana, egzotermna i stabilna.

***Ključne riječi:*** sorpcija, lebdeći pepeo, kongo crvena, adsorpcijske izoterme, kinetika, termodinamički parametri

## **ABSTRACT**

The goal of this work was investigation of application of fly ash as a sorbent for removal of toxic and cancerogenic diazo dye (congo red) from aqueous solutions. Batch sorption process was performed in the order to examine removal of congo red dye using fly ash by variation of the initial dye concentration, contact time and temperature of the process. Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms were used to analyze the equilibrium data at different temperatures. A linear method was used for comparing the best fitting of the isotherms. The equilibrium data could be well described by the Langmuir isotherm. Three kinetic models (pseudo-first-order, pseudo-second-order and intra-particle diffusion) were used to predict the adsorption rate constants. The adsorption kinetic was found to follow pseudo-second-order rate kinetic model and the intra-particle diffusion was one of the rate determining steps. Thermodynamic parameters (free energy, enthalpy, and entropy) were calculated. The negative values of free energy, enthalpy and entropy suggested that the sorption was spontaneous, exothermic and stable.

**Keywords:** sorption, fly ash, congo red, adsorption isotherms, adsorption kinetic, thermodynamics parameters

# SADRŽAJ

Popis slika .....	I
Popis tablica .....	II
Popis oznaka i mjernih jedinica .....	III
1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. BOJILA .....	2
2.1.1. Podjela bojila .....	4
2.1.2. Azo bojila .....	7
2.1.3. Bojilo kongo crvena.....	8
2.1.4. Uklanjanje bojila iz otpadnih voda .....	9
2.2. LEBDEĆI PEPEO.....	11
2.2.1. Kemijska i fizikalna svojstva lebdećeg pepela .....	11
2.2.2. Vrste lebdećeg pepela.....	14
2.2.3. Primjena lebdećeg pepela .....	15
2.3. ADSORPCIJA.....	17
2.3.1. Čimbenici koji utječu na adsorpciju .....	18
2.3.2. Adsorpcijska ravnoteža.....	19
2.3.3. Brzina adsorpcije .....	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1. MATERIJALI .....	23
3.1.1. Adsorbens .....	23
3.1.2. Kemikalije i otopine .....	24
3.2. INSTRUMENTI I APARATURA .....	24
3.3. METODE ISPITIVANJA .....	25
3.3.1. Priprema otopina.....	25
3.3.2. Ispitivanje kinetike sorpcije kongo crvene na lebdeći pepeo.....	25
3.3.3. Sorpcijske izoterme .....	26
4. REZULTATI.....	27
4.1. KINETIKA SORPCIJE.....	27
4.2. SORPCIJSKA RAVNOTEŽA .....	33
4.3. TERMODINAMIKA SORPCIJE .....	37
5. ZAKLJUČAK .....	39
6. LITERATURA.....	40

## Popis slika

- Slika 1.** Kromoforne skupine
- Slika 2.** Strukturna formula bojila Mauveine
- Slika 3.** Strukturna formula bojila kongo crvena
- Slika 4.** Godišnja proizvodnja lebdećeg pepela po državama
- Slika 5.** SEM snimka lebdećeg pepela
- Slika 6.** SEM snimka lebdećeg pepela sa preostalim ugljikom
- Slika 7.** Upotreba proizvedenog pepela po državama
- Slika 8.** Grafički prikaz linearnog oblika Freundlichove jednačbe
- Slika 9.** Grafički prikaz linearnog oblika Langmuirove jednačbe
- Slika 10.** Lebdeći pepeo
- Slika 11.** Kongo crvena
- Slika 12.** Priprema otopina
- Slika 13.** Ispitivanje kinetike sorpcije kongo crvene na lebdeći pepeo
- Slika 14.** Kinetika sorpcije kongo crvene iz otopine početne koncentracije 17,4 mg/L;  
 $m$  (lebdećeg pepela)= 0,200 g,  $V= 50$  mL
- Slika 15.** Kinetika sorpcije pseudo – prvog reda kongo crvene na lebdećem pepelu
- Slika 16.** Kinetika sorpcije pseudo – drugog reda kongo crvene na lebdećem pepelu
- Slika 17.** Model unutarčestične difuzije kongo crvene na lebdećem pepelu
- Slika 18.** Sorpcijske izoterme kongo crvene (KC) na lebdećem pepelu pri različitim temperaturama
- Slika 19.** Grafički prikaz Langmuirove izoterme za sorpciju kongo crvene na lebdećem pepelu pri različitim temperaturama
- Slika 20.** Grafički prikaz Freundlichove izoterme za sorpciju kongo crvene na lebdećem pepelu pri različitim temperaturama
- Slika 21.** Grafički prikaz Dubinin-Radushkevich izoterme za adsorpciju kongo crvene na lebdećem pepelu pri različitim temperaturama
- Slika 22.** Grafički prikaz van't Hoffove jednačbe za adsorpciju kongo crvene na lebdećem pepelu



## Popis tablica

- Tablica 1.** Komplementarne boje
- Tablica 2.** Podjela bojila prema načinu primjene
- Tablica 3.** Metode ukljanjanja bojila iz otpadnih voda
- Tablica 4.** Kemijski sastav lebdećeg pepela
- Tablica 5.** Kemijski sastav F i C tipa lebdećeg pepela
- Tablica 6.** Freundlichova, Langmuirova i Dubinin-Radushkevich izoterma i njihovi linearni oblici
- Tablica 7.** Kemijski sastav lebdećeg pepela
- Tablica 8.** Koncentracije molekula kongo crvene u vremenu  $t$  ( $\gamma_t$ ) u otopini početne koncentracije 17,4 mg/l te mase sorbiranih molekula kongo crvene po jedinici mase sorbensa u vremenu  $t$  ( $q_t$ );  $m$  (lebdećeg pepela)= 0,200 g,  $V$ (otopine KC)= 50 ml,  $\alpha$ = učinkovitost sorpcije
- Tablica 9.** Značajke primijenjenih kinetičkih modela
- Tablica 10.** Kinetički parametri adsorpcijskog sustava lebdeći pepeo/kongo crvena
- Tablica 11.** Parametri adsorpcijskih izoterma
- Tablica 12.** Vrijednosti ravnotežnog parametra  $R_L$
- Tablica 13.** Termodinamički parametri

## Popis oznaka i mjernih jedinica

**C.I.** *Colour Index*

**KC** kongo crvena

**SEM** skenirajući elektronski mikroskop

$\gamma_e$  ravnotežna masena koncentracija otopljene tvari u otopini (mg/L)

$K_f$  Freundlichova konstanta (kapacitet adsorpcije) (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>)

$n$  Freundlichova konstanta (intenzitet adsorpcije)

$q_e$  ravnotežna masa sorbiranih molekula po jedinici mase sorbensa (mg/g)

$q_m$  maksimalni kapacitet adsorpcije (mg/g)

$K_L$  Langmuirova konstanta (L/mg)

$\beta$  konstanta energije adsorpcije (mol<sup>2</sup>/kJ)

$\varepsilon$  Polanyjev potencijal

$R$  plinska konstanta (3.314 J/molK)

$T$  temperatura (K)

$E$  srednja energija adsorpcije (kJ/mol)

$T$  vrijeme (min)

$q_t$  ravnotežna masa sorbiranih molekula po jedinici mase sorbensa u vremenu  $t$  (mg/g)

$\gamma_0$  početna masena koncentracija kongo crvene (mg/L)

$\gamma_t$  ravnotežna masena koncentracija kongo crvene u vremenu  $t$  (mg/L)

$V$  volumen otopine (L)

$m$  masa sorbensa (g)

$\alpha$  učinkovitost sorpcije (%)

$t_e$  ravnotežno vrijeme (min)

$k_1$  konstanta brzine reakcije prvog reda (1/min)

$k_2$  konstanta brzine reakcije drugog reda (g/(mg min))

$k_p$  konstanta unutarčestične difuzije (g/(mg min<sup>1/2</sup>))

$q_{exp}$  eksperimentalno određena ravnotežna masa adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa (mg/g)

$R^2$  koeficijent determinacije

$R_L$  bezdimenzijski parametar Langmuirove izoterme

$\Delta G^\circ$  promjena slobodne Gibbsove energije (J/mol)

$\Delta H^\circ$  promjena entalpije (J/mol)

$\Delta S^\circ$  promjena entropije (J/molK)

## 1. UVOD

Obojene organske otpadne vode prisutne su u brojnim industrijama kao što su industrija tekstila, gume, papira, plastike, kozmetike i druge.[1] Osim štetnog utjecaja na okoliš, miješanjem otpadnih voda sa površinskim ili podzemnim vodama onečišćenja se prenose i na vodu za piće. Zbog toga je vrlo važno posvetiti se razvoju što učinkovitije obrade zagađenih voda. Boja je prvo onečišćenje koje se prepoznaje u otpadnim vodama. Prisutnost čak i malih količina bojila (za neka bojila manje od 1 ppm) je vidljiva i nepoželjna.[2] Bojila mogu uzrokovati alergijsku upalu i iritaciju kože, a neka od njih su kancerogena te mutagena za vodene organizme. Bojilo kongo crvena pripada grupi azo bojila koja je najveća i najprimijenjivija grupa (70% od ukupne proizvodnje bojila otpada na azo bojila). Azo bojila su postojana te se teško razgrađuju što za posljedicu ima nakupljanje bojila u prirodi.

Fizikalne metode za uklanjanje bojila iz otpadnih voda uključuju flotaciju, ionsku izmjenu, membransku filtraciju, elektrokemijsko razaranje, zračenje, itd.[3] S obzirom da su neke od navedenih metoda vrlo skupe i nepogodne za primjenu u malim industrijama, sve je više pažnje usmjereno na adsorpciju zbog mogućnosti primjene jeftinih i učinkovitih adsorbensa kao što su zeoliti, poljoprivredni otpad (otpaci kod prerade šećerne trske, klip kukuruza, ljuskice riže, kokosova ljuska), industrijski otpad (mulj), biosorbensi (biomasa) [2], prašina, lebdeći pepeo, morske alge, piljevina, itd.

U ovom je radu ispitana adsorpcija diazo bojila kongo crvene na lebdećem pepelu prikupljenom u termoelektrani pomoću elektrostatskih filtera.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. BOJILA

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra i imaju sposobnost vezanja sa drugim materijalima (kemijskim vezama ili fizikalnim silama), a posljedica tog vezanja je manje ili više trajno obojenje materijala.

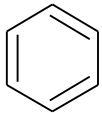
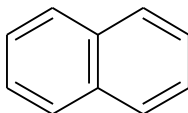
Tvar je obojena ako selektivno apsorbira vidljivo svjetlo, tj. ako apsorbira elektromagnetsko zračenje valnih duljina između 380 i 760 nm, a propušta ili reflektira elektromagnetsko zračenje ostalih valnih duljina u tom dijelu spektra. Kada to zračenje djeluje na mrežnicu ljudskog oka, ono izaziva osjet boje. [4] Boja koju doživljava promatrač komplementarna je boji apsorbiranog svjetla (tablica 1).

Tablica 1. Komplementarne boje

<b>Apsorbirana valna duljina (nm)</b>	<b>Apsorbirana boja</b>	<b>Vidljiva boja (komplementarna )</b>
<b>400-435</b>	Ljubičasta	Žuto-zelena
<b>435-480</b>	Plava	Žuta
<b>480-490</b>	Zeleno-plava	Narančasta
<b>490-500</b>	Plavo-zelena	Crvena
<b>500-560</b>	Zelena	Purpurna
<b>560-580</b>	Žuto-zelena	Ljubičasta
<b>580-595</b>	Žuta	Plava
<b>595-605</b>	Narančasta	Zeleno-plava
<b>605-750</b>	Crvena	Plavo-zelena

Povezanost između obojenosti tvari i kemijske konstitucije prvi je rastumačio Otto Witt 1876. godine teorijom kromofora i aoksokroma. Prema njegovoj teoriji svaka obojena tvar u svojoj strukturi mora sadržavati barem jednu atomsku grupu koja rezultira bojom. Atomske grupe čije prisustvo u strukturi uzrokuje selektivnu apsorpciju svjetlosti i obojenost tvari, nazvao je kromoforima. Na slici 1 prikazane su neke od kromofornih skupina. [5]

Da bi neki organski spoj bio obojen, molekula spoja mora sadržavati određeni broj kromofora koji su međusobno povezani dvostrukim konjugiranim vezama.

$\begin{array}{c}   \quad   \\ - \text{C} = \text{C} - \\   \quad   \end{array}$ <p>Etilenska skupina</p>	$\begin{array}{c}   \\ - \text{C} = \text{O} \\   \end{array}$ <p>Karbonilna skupina</p>	$- \text{C} \equiv \text{C} -$ <p>Acetilenska skupina</p>	$- \text{N} = \text{N} -$ <p>Azo skupina</p>	$\begin{array}{c} - \text{N} = \text{N} - \\   \\ \text{O} \end{array}$ <p>Azoksi skupina</p>
$\begin{array}{c} - \text{HN} = \text{C} - \\   \end{array}$ <p>Karbaminska skupina</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ - \text{N} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array}$ <p>Nitro skupina</p>	$- \text{N} = \text{O}$ <p>Nitrozo skupina</p>	$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ - \text{N} \\ \backslash \\ \text{S} \end{array}$ <p>Tiocianat skupina</p>	 <p>Benzen</p>
 <p>Naftalen</p>	$\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{X}$ <p>X=O, N ili S Kinoidna skupina</p>	$\text{HN} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{O}$ <p>Kinoniminska skupina</p>		
$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH} \\   \quad \backslash \\   \quad \text{C} = \text{C} \quad \text{CH}_3 \\   \quad / \quad \backslash \\ \text{HC} = \text{CH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Dimetilfulven (Ciklopentadien-izobutilen)</p>				

Slika 1. Kromoforne skupine [6]

S obzirom da kromoforne skupine u svojoj strukturi sadrže dvostruke veze, obojene tvari uvijek su nezasićeni spojevi. Spoj koji uvođenjem kromofora može postati obojen naziva se kromogen, a uporabna svojstva u smislu bojila dobivaju se tek uvođenjem auksokromne skupine.[7] Auksokromne skupine ne mogu same po sebi uvjetovati obojenost, ali mogu izazvati obojenost bezbojnog kromogena ili produbiti obojenost nekog obojenog spoja. Witt je pokazao da su to skupine koje mogu tvoriti soli, kao npr.  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OH}$ , gdje je R alkilni ili arilni ostatak.[4]

### 2.1.1. Podjela bojila

Bojila se mogu svrstavati na nekoliko načina: prema tonu (crvena, žuta, plava, itd.), podrijetlu, afinitetu (za hranu, kožu, celulozu i dr.), kemijskoj strukturi i načinu primjene. Najprikladnija su svrstavanja prema kemijskoj strukturi ili načinu primjene. Prednost svrstavanja bojila prema kemijskoj strukturi je jednostavno utvrđivanje karakterističnih obilježja bojila s obzirom na skupinu kojoj pripada (npr. azo bojila - jaka, ekonomična; antrakinonska bojila - slaba, skupa).[8] S obzirom na kemijsku strukturu, odnosno konstituciju, bojila se dijele na [4, 6]:

- Nitrozo bojila
- Nitro bojila
- Azo-bojila (mono-azo, di-azo, poli-azo bojila)
- Stilbenska bojila
- Difenil-metanska bojila
- Di- i tri-aril metanska bojila
- Ksantenska bojila
- Akridinska bojila
- Kinolinska bojila
- Metinska i polimetinska bojila
- Tiazolna bojila
- Azinska bojila
- Oksazinska bojila
- Tiazinska bojila
- Sumporna bojila
- Antrakinonska bojila
- Indigoidna bojila
- Amino-ketonska i hidroksi-ketonska bojila
- Leuko-esteri reduktivnih bojila
- Oksidacijska bojila
- Reaktivna bojila
- Ftalocijaninska bojila
- Metalkompleksna bojila

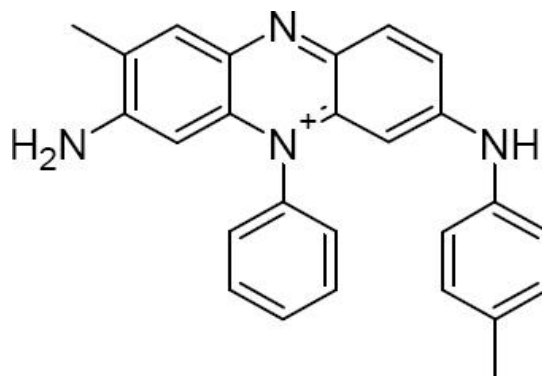
Podjela bojila prema načinu primjene prikazana je u tablici 2:

Tablica 2. Podjela bojila prema načinu primjene [8, 9]

<b>Vrsta bojila</b>	<b>Primjena</b>
<b>Kisela bojila</b>	Anionska bojila, primjenjuju se za vunu, svilu i najlon
<b>Bazna bojila</b>	Kationska bojila, primjenjuju se za papir, poliakrilonitrilna vlakna, modificirani najlon i modificirani poliester
<b>Direktna bojila</b>	Anionska bojila, izravno prelaze na celulozna vlakna, primjenjuju se i za bojenje papira, pamuka, kože i najlona
<b>Disperzna bojila</b>	Melju se u prah te se skladište kao pasta, sprej ili prah, primjenjuju se za bojenje poliestera, te najlona, celuloze i akrilnih vlakana
<b>Reaktivna bojila</b>	Primjenjuju se za bojenje pamuka, vune i najlona
<b>Sumporna bojila</b>	Dvokomponentna bojila za bojenje pamuka u tamne boje
<b>Moćilna bojila</b>	Vežu se za platno putem nekog organskog spoja ili metalnog hidroksida koji se istaloži na platno

Podjela bojila prema podrijetlu temelji se na kemijskoj strukturi, području i metodama primjene bojila te se prema njoj bojila dijele na prirodna i sintetska. Prirodna se bojila mogu izolirati iz biljaka, životinja ili minerala (indigo - iz sadnica u cvatu, purpur - iz morskog puža, antocijan – iz crnog ribizla, itd.). Zapisi o korištenju prirodnih bojila datiraju još iz 2600. g. p.n.e.[10] Prirodna bojila su netoksična i ekološki prihvatljiva, ali imaju nisku učinkovitost te visoku cijenu ekstrakcije pa se danas uglavnom koriste sintetska bojila koja su ekonomski isplativija, učinkovita i postojana.

Aromatski spojevi su osnova za pripremu sintetskih bojila. Benzen je prvi put izoliran 1847.godine, a prvo sintetsko bojilo Mauveine (strukturna formula prikazana je na slici 2) proizvedeno je iz anilina (aminobenzen) 1857. godine.[11]



Slika 2. Strukturna formula bojila Mauveine [12]

Podjela bojila prema porijeklu uvrštena je u *Colour Index (C.I.)* u kojemu su bojila i pigmenti označeni sa dvije oznake. Jedna se oznaka naziva *C.I.* generičko ime (npr. za kongo crvenu, *Congo red; C.I. Direct Red 28*) i odnosi na područje primjene i način bojenja, dok se druga oznaka, *C.I.* konstitucijski broj (npr. za kongo crvenu *C.I. 22120*), odnosi na strukturu bojila, topljivost i podatke o sintezi. Na temelju *C.I.* klasifikacije registrirano je oko 8 000 kemijski različitih vrsta bojila, na tržištu je dostupno više od 100 000 umjetnih bojila, a godišnje ih se u svijetu proizvede oko milijun tona. [8, 10] Bojila imaju široku primjenu u tekstilnoj industriji (bojenje tekstila i drugih materijala), prehrambenoj industriji (bojenje tijesta, začina, i dr.), umjetnosti (oslikavanje površina), mikroskopiji (bojenje mikroskopskih preparata), pirotehnici (za smjese koje daju obojeni dim), građevinarstvu i dr.



### 2.1.2. Azo bojila

Azo bojila sadrže najmanje jednu kromofornu azo skupinu (  $-N=N-$  ) i predstavljaju najveću, najrašireniju i najraznolikiju skupinu umjetnih bojila. Ova skupina s 2000 strukturno različitih spojeva najviše se koristi u tekstilnoj industriji za bojenje materijala te u industriji papira, kože, plastičnih masa i drugo. Većina azo bojila koriste se za bojenje materijala iz vodene otopine, a bojila netopljiva u vodi koriste se za bojenje raznih materijala iz nevodenog medija. Ova se bojila dijele na:

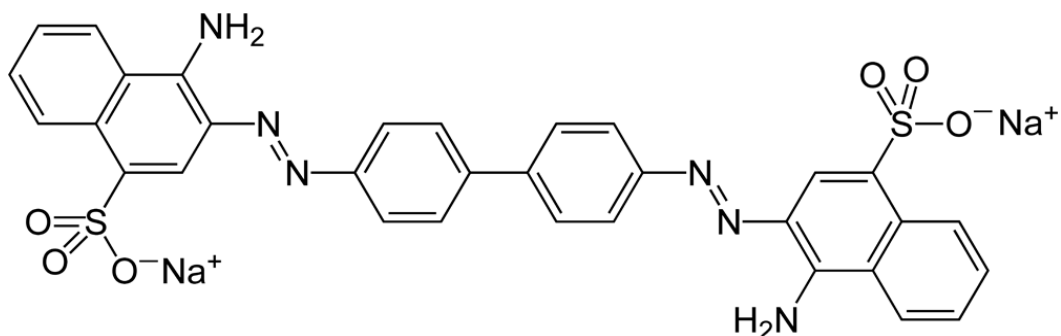
- bojila topljiva u alkoholu
- bojila topljiva u organskim otapalima
- bojila topljiva u mineralnim uljima i mastima

Navedene skupine bojila netopljivih u vodi koriste se za bojenje masti, ulja, voskova, mineralnih ulja i naftnih derivata, kože, drva, plastike, lakova i prehrambenih proizvoda.

Sva se azo bojila sintetiziraju tako da budu postojana tijekom pranja, otporna na kemijsko i mikrobiološko djelovanje, kao i na djelovanje svjetlosti. Upravo zbog svoje postojanosti azo bojila su teško biorazgradiva i sklona nakupljanju u prirodi. Više od 10% azo bojila se tijekom procesa bojenja ne uspije vezati na vlakna pa velike količine tih bojila dospjevaju u okoliš i postaju veliki ekološki i zdravstveni problem s obzirom da su mnoga azo bojila kancerogena, mutagena, intenzivnog obojenja i izazivaju alergijske reakcije. [10]

### 2.1.3. Bojilo kongo crvena

Bojilo kongo crvena je natrijeva sol benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sulfonske kiseline. Kemijska formula ovog bojila je  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ , molekularna masa 696.66 g/mol, a strukturna formula prikazana je na slici 3. S obzirom da kongo crvena sadrži dvije kromoforne azo skupine (-N=N-) te kiselu auksokromnu sulfonsku skupinu (-SO<sub>3</sub>H) povezanu s benzenskim prstenom, ovo bojilo pripada grupi kiselih diazo bojila.



Slika 3. Strukturna formula bojila kongo crvena

Kongo crvena je prah crveno-smeđe boje, dobro topljiv u vodi. Maksimalna apsorbanacija kongo crvene u vodenoj otopini je između 497 i 500 nm. Ovo bojilo je prvo sintetsko azo bojilo proizvedeno za izravno bojenje pamuka. Otpadne vode koje su zagađene ovim bojilom potječu od brojnih industrija: tekstilne, tiskarske, papirne te industrije gume i plastike. [13] Osim navedenih industrija, bojilo kongo crvena se koristi još i u biokemiji i histologiji za bojenje mikroskopskih preparata te kao pH indikator (mijenja boju iz plave – pH 3.0 u crvenu – pH 5.2).

### 2.1.4. Uklanjanje bojila iz otpadnih voda

Metode uklanjanja bojila možemo podijeliti na biološke, kemijske i fizikalne. Pregled nekih od metoda sa njihovim prednostima i nedostacima dan je u tablici 3.

Tablica 3. Metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda [2]

Metoda	Prednosti	Nedostaci
<b>Koagulacija</b> <b>Flokulacija</b>	Jednostavna, ekonomski isplativa	Velika proizvodnja taloga, problemi sa rukovanjem i zbrinjavanjem otpada
<b>Biorazgradnja</b>	Ekonomski atraktivna	Spor proces, potrebno optimalno okruženje
<b>Adsorpcija na aktivnom ugljenu</b>	Najučinkovitiji adsorbens, daje visoko kvalitetno obrađenu otpadnu vodu	Neučinkovita za dispergirana i netopljiva bojila
<b>Membranska separacija</b>	Uklanjanje svih vrsta bojila, daje visoko kvalitetno obrađenu otpadnu vodu	Visok tlak, visoka cijena, nepogodna za velike volumene
<b>Ionska izmjena</b>	Učinkovita	Ekonomska ograničenja, neučinkovita za dispergirana bojila
<b>Oksidacija</b>	Brz i učinkovit proces	Visoki energetske troškovi, potrebne kemikalije
<b>Napredni oksidacijski proces</b>	Nema taloga, nema potrošnje kemikalija (ili vrlo malo), učinkovito za problematična bojila	Neekonomično, nastajanje nusprodukata, tehnička ograničenja
<b>Selektivni bioadsorbensi</b>	Ekonomično, visoka selektivnost	Potrebna kemijska modifikacija
<b>Biomasa</b>	Niski troškovi, dobra učinkovitost i selektivnost, ne djeluje toksično na mikroorganizme	Spor proces, ovisan o vanjskim čimbenicima (npr. pH)

#### **2.1.4.1. Biološka obrada**

Biorazgradne metode uglavnom se primjenjuju kod obrade industrijskih otpadnih voda zato što su mikroorganizmi poput bakterija, kvasaca, algi i gljivica u stanju razgraditi različita zagađivala. Primjena ovih metoda često je ograničena zbog tehničkih zahtjeva (velika zemljišna površina, toksičnost nekih kemikalija, itd.). Biološkom obradom ne postiže se zadovoljavajuće uklanjanje bojila zbog složene kemijske strukture i sintetskog organskog porijekla bojila.

#### **2.1.4.2. Kemijske metode**

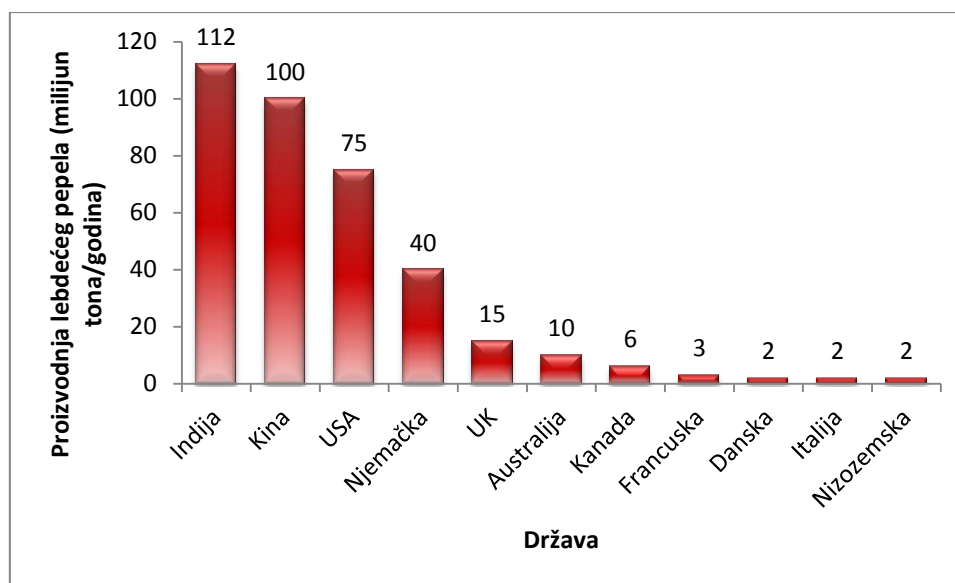
Kemijske metode uključuju koagulaciju ili flokulaciju, elektrokinetičku koagulaciju, oksidaciju, zračenje i elektrokemijske procese. Ove kemijske metode često su skupe, a problem je i odlaganje nastalog taloga te nastajanje sekundarnih onečišćenja zbog korištenja kemikalija.

#### **2.1.4.3. Fizikalne metode**

Brojne su fizikalne metode koje se koriste za uklanjanje bojila u otpadnoj vodi, a neke od njih su membranske filtracije (nanofiltracija, reverzna osmoza, elektrodijaliza, i dr.) i adsorpcija. Glavni nedostatak membranskih procesa je onečišćenje membrane i trošak njezine zamjene. Adsorpcija je jedna od najpopularnijih metoda za uklanjanje onečišćenja iz otpadnih voda. Pravilnim dizajniranjem adsorpcijskog procesa dobiva se visoko kvalitetno obrađena otpadna voda. Prednosti adsorpcije u odnosu na druge metode su niska cijena, fleksibilnost, jednostavan rad i dizajn. [2]

## 2.2. LEBDEĆI PEPEO

Lebdeći pepeo je s 80%-tnim udjelom glavni nusprodukt izgaranja ugljena u termoelektranama, a prikuplja se elektrostatskim filterima. Godišnja proizvodnja lebdećeg pepela iznosi 900 milijuna tona, a procijenjuje se da će do 2020. godine porasti na oko 2000 milijuna tona. [14] Na slici 4 prikazana je godišnja proizvodnja lebdećeg pepela u nekoliko vodećih svjetskih država.[15]



Slika 4. Godišnja proizvodnja lebdećeg pepela po državama

### 2.2.1. Kemijska i fizikalna svojstva lebdećeg pepela

Čestice lebdećeg pepela mogu biti sferične ili nepravilnog oblika dok im je veličina čestica u rasponu od  $<1\mu\text{m}$  do  $150\mu\text{m}$ . [16] Boja lebdećeg pepela može biti pokazatelj njegovog kemijskog sastava. Lebdeći pepeli lignita ili subbitumenskog ugljena uglavnom su svijetlo smeđe boje, što ukazuje na relativno niske količine ugljika i prisutnost kalcijevog oksida ili kalcija. Lebdeći pepeo bitumenskog ugljena sive je boje. Svjetlije nijanse sive boje ukazuju na veću kvalitetu pepela dok su tamno siva i crna boja pokazatelji povišenog udjela neizgorenog ugljika.

Na kemijska svojstva lebdećeg pepela utječe kemijski sastav izgorenog ugljena, onečišćenje zraka u elektrani te tehnike rukovanja i skladištenja. Glavne sastavnice lebdećeg pepela su silika ( $\text{SiO}_2$ ), glinica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i željezov oksid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) te različite količine ugljika (C), kalcija (Ca), magnezija (Mg), sumpora (S) i natrija (Na). [15, 17] U tablici 4 dan je

kemijski sastav lebćeg pepela lignita, bitumenskog i subbitumenskog ugljena. [18] Osim navedenih, lebdeći pepeo sadrži i elemente kao što su arsen (As), barij (Ba), živa (Hg), krom (Cr), nikal (Ni), vanadij (V), olovo (Pb), cink (Zn) i selen (Se) koji imaju štetan utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi.[15]

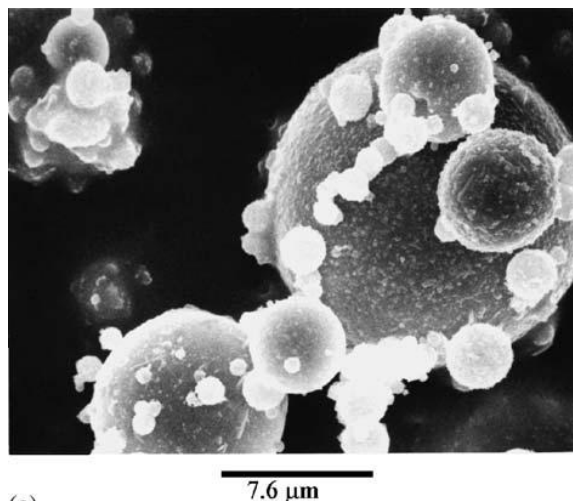
Tablica 4. Kemijski sastav lebdećeg pepela

Komponenta	%		
	Lignit	Bitumenski	Subbitumenski
<b>SiO<sub>2</sub></b>	15-45	20-60	40-60
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10-25	5-35	20-30
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4-15	10-40	4-10
<b>CaO</b>	15-40	1-12	5-30
<b>MgO</b>	3-10	0-5	1-6
<b>SO<sub>3</sub></b>	0-10	0-4	0-2
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0-6	0-4	0-2
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0-4	0-3	0-4
<b>LOI*</b>	0-5	0-15	0-3

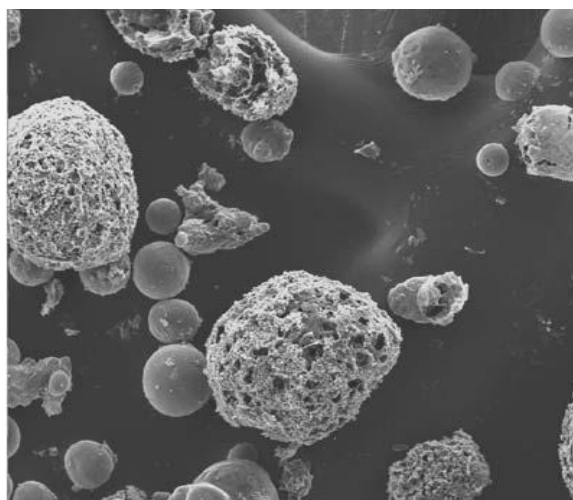
\*LOI (engl. *loss on ignition*) gubitak žarenjem

Iz tablice 4 vidimo da lebdeći pepeli lignita i subbitumenskog ugljena u odnosu na pepeo bitumenskog ugljena sadrže više kalcijevog oksida i imaju manji gubitak žarenjem (LOI) koji ukazuje na količinu ugljika preostalog u pepelu.

Općenito, lebdeći pepeo ima hidrofилnu površinu i poroznu strukturu. Na slici 5 prikazana je slika lebdećeg pepela snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), a na slici 6 prikazana je SEM snimka lebdećeg pepela sa preostalim ugljikom.[17]



Slika 5. SEM snimka lebdećeg pepela



Slika 6. SEM snimka lebdećeg pepela sa preostalim ugljikom

### 2.2.2. Vrste lebdećeg pepela

Dvije su glavne grupe lebdećeg pepela [17]:

- F (dobiven iz antracita ili bitumenskog ugljena) i sadrži manje od 7% CaO, dok je sadržaj SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> minimalno 70 %
- C (dobiven iz lignita) sadrži 5-30% CaO, a sadržaj SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> između 50 i 70 %

U tablici 5 prikazana je općenita kemijska analiza F i C grupe lebdećeg pepela te iz nje možemo vidjeti da najveću razliku između ove dvije grupe lebdećeg pepela predstavlja sadržaj CaO.

Tablica 5. Kemijski sastav F i C tipa lebdećeg pepela [19]

Komponenta	%	
	F tip	C tip
SiO <sub>2</sub>	58,0	32,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,1	18,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6	6,1
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90,7	60,9
TiO <sub>2</sub>	1,6	1,4
CaO	0,8	24,6
MgO	0,8	5,4
Na <sub>2</sub> O	0,1	1,9
K <sub>2</sub> O	2,5	0,3
SO <sub>3</sub>	0,2	2,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	1,1
BaO	0,1	0,7
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	<0,1
SrO	0,1	0,4
Ukupni C	1,7	<0,1
Drugi elementi	1,2	1,0
Ukupno	100,0	100,0
pH (25°C)	5,0	11,0



Osim F i C grupe, rijede se spomnje još i N grupa koja obuhvaća lebdeći pepeo sa sadržajem  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  od najmanje 70 %. [20]

### 2.2.3. Primjena lebdećeg pepela

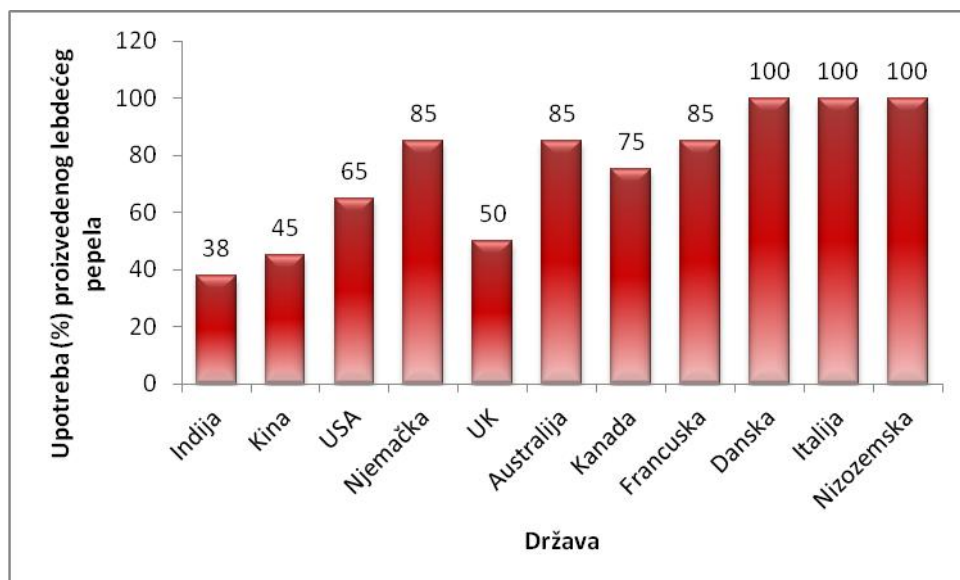
Većina proizvedenog lebdećeg pepela odlaže se na odlagališta što predstavlja rizik od zagađenja zraka te podzemnih voda elementima u tragovima. Smatra se da će odlaganje lebdećeg pepela uskoro biti preskupo, a moguće i potpuno zabranjeno. [17, 18] Glavni čimbenici za procjenu prikladnosti upotrebe lebdećeg pepela su:

1. mogućnost prerade - ovisi o fizikalno - kemijskim svojstvima pepela kao što su veličina čestica ili kemijski sastav
2. tehnička izvedba - čak i ako se lebdeći pepeo može lako obrađivati, konačni proizvod se ne može koristiti ukoliko i on ne posjeduje dobra tehnička svojstva
3. utjecaj na okoliš - iako prerađen, lebdeći pepeo i dalje može sadržavati toksične elemente pa se njegova primjena mora dobro razmotriti u svrhu sprječavanja novih izvora onečišćenja okoliša [21]

Uzimajući u obzir navedene čimbenike i svojstva lebdećeg pepela, definirane su njegove moguće primjene:

- u proizvodnji betona kao zamjena za Portland cement i pijesak
- za nasipe i druge strukturne popune
- stabilizacija otpada i mekog tla
- izgradnja baze za cestu
- mineralno punilo u asfaltu
- u poljoprivredi kao gnojivo i dopuna tlu
- na rijekama za topljenje leda
- na cestama i parkiralištima za kontrolu leda
- druge primjene: u kozmetici, pastama za zube, za podne i krovne pločice, u okvirima za slike, PVC cijevima, kao punilo u drvu, plastičnim proizvodima, itd. [22]

Prema podacima Europske organizacija za proizvode izgaranja ugljena (eng. *European Coal Combustion Product Association*) u Europi se samo 48 % lebdećeg pepela iskorištava kao daljnja sirovina, a ostatak se pohranjuje na odlagališta.[20] Na slici 7 prikazan je postotak upotrebe proizvedenog pepela u raznim državama.



Slika 7. Upotreba proizvedenog pepela po državama

### 2.3. ADSORPCIJA

Općenito, pojam sorpcije podrazumijeva selektivni prijenos tvari do površine ili u masu čvrste ili tekuće faze. Adsorpcija predstavlja proces nagomilavanja neke tvari na graničnoj površini dvije faze pri čemu dolazi do povećanja koncentracije tvari koja se adsorbira (adsorbata) na površini čvrste faze (adsorbensa). Uzrok ovog procesa su privlačne sile između čvrste površine (adsorbensa) i molekula tekućine koja je u kontaktu s tom površinom.

Adsorbens je čvrsta tvar koja ima sposobnost vezivanja molekule plina ili tekućine na svoju površinu. Te tvari su uglavnom porozne strukture te imaju veliku površinu po jedinici mase tvari. Najčešće primjenjivani adsorbensi su aktivni ugljen, silikagel i zeoliti, a od ostalih se koriste još i prirodni i obrađeni ugljen, drvene strugotine, tekući pepeo i drugi. Komercijalni adsorbensi mogu biti cilindrični ili u obliku granula, kuglica ili pudera. Veličina čestica adsorbensa je od 50  $\mu\text{m}$  do 1.2 cm, a specifična površina od 300 do 1200  $\text{m}^2/\text{g}$ . [23]

Ovisno o vrsti privlačnih sila razlikujemo tri osnovne vrste adsorpcijskih pojava koje se međusobno razlikuju po energetskim učincima i po brzini samog procesa.:

1. *fizikalna adsorpcija* (fizisorpcija) - posljedica je sila međudjelovanja (van der Waalsove sile) između adsorbensa i adsorbata (proces je reverzibilan i odvija se na čitavoj površini adsorbensa)
2. *kemijska adsorpcija* (kemisorpcija) - dolazi do kemijske reakcije, odnosno stvara se kemijska veza između adsorbensa i adsorbata (proces je ireverzibilan, a molekule adsorbata vežu se na adsorbens na točno određenom mjestu)
3. *ionska* (elektrostatska) *adsorpcija* - nastaju ionske veze između adsorbata i adsorbensa

Proces adsorpcije iz otopine može se postići sljedećim postupcima:

- šaržnim (diskontinuiranim) – u posudi se adsorbens miješa sa određenim volumenom tekućine
- kontinuiranim – tekuća i čvrsta faza kontinuirano teku kroz idealno miješanu posudu
- polušaržnim (polukontinuiranim) – adsorbens se zadržava u posudi, a tekućina ulazi i izlazi iz posude stalnom i kontinuiranom brzinom [23]

### 2.3.1. Čimbenici koji utječu na adsorpciju

Na proces adsorpcije utječu sljedeći čimbenici:

#### 1. Površina i struktura adsorbensa

Površina adsorbensa može biti polarna ili nepolarna (polarna se tvar jače adsorbira na polarnom adsorbensu), glatka ili hrapava (na bridovima je bolja adsorpcija), a sam adsorbens može biti porozan ili neporozan (porozan adsorbens ima veliku specifičnu površinu). Kod neporoznih adsorbensa važna je veličina čestica jer se smanjenjem veličine čestica povećava njihova površina. Također, na površini adsorbensa mogu biti prisutne specifične funkcionalne skupine koje utječu na proces adsorpcije.

#### 2. Priroda adsorbata

Topljivost adsorbata znatno utječe na proces adsorpcije. Što je topljivost adsorbata manja, adsorpcija je bolja. Veća topljivost adsorbata rezultira jačom vezom otapalo-otopljena tvar te slabijom adsorpcijom. Općenito, sposobnost tvari da se adsorbira povećava se s povećanjem molekularne mase, većim brojem funkcionalnih skupina, prisutnošću dvostrukih veza ili halogenih elemenata te povećanjem polarnosti molekule.

#### 3. pH otopine

pH otopine utječe na doseg adsorpcije.

#### 4. Temperatura

S obzirom na egzotermni karakter adsorpcijske ravnoteže, povećanjem temperature smanjuje se adsorpcija.

### 2.3.2. Adsorpcijska ravnoteža

Pri kontaktu tekuće faze s adsorbensom, molekule otopljene tvari prelaze na površinu adsorbensa sve dok se u sustavu ne uspostavi ravnoteža. Ravnotežno stanje pri konstantnoj temperaturi izražava se količinom adsorbirane tvari po masi adsorbensa (površina adsorbensa razmjerna je njegovoj masi) u odnosu na koncentraciju otopljene tvari u otopini. Dobivene krivulje zovu se adsorpcijske izoterme. S porastom koncentracije adsorpcija se povećava, a zatim ostaje konstantna. To se događa zbog toga što se površina adsorbensa zasiti molekulama adsorbirane tvari. [23]

Najčešće se primjenjuju sljedeće izoterme:

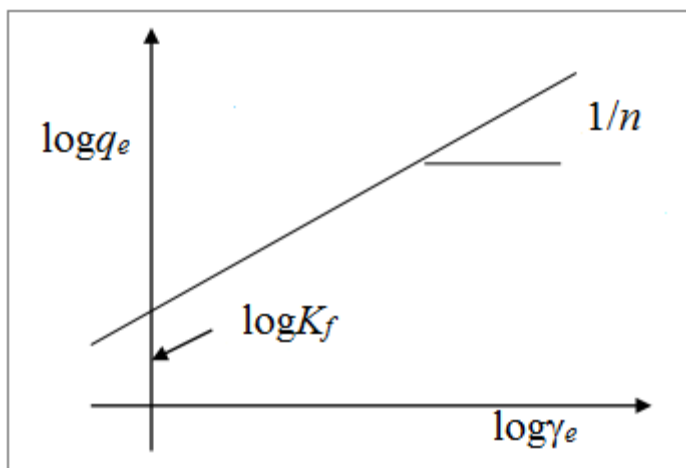
- *Freundlichova izoterma*

Freundlichova izoterma dobivena je empirijski i prikazuje ovisnost količine adsorbirane tvari o koncentraciji otopine te je dana jednadžbom:

$$q_e = K_f \cdot \gamma_e^{1/n} \quad (1)$$

gdje je  $q_e$  ravnotežna masa sorbiranih molekula po jedinici mase sorbensa (mg/g),  $\gamma_e$  ravnotežna masena koncentracija otopljene tvari u otopini (mg/L), a konstante  $K_f$  (kapacitet adsorpcije,  $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ ) i  $1/n$  (intenzitet adsorpcije) empirijske su konstante karakteristične za svaki pojedini par adsorbens-adsorbirana tvar. Vrijednosti navedenih konstanti mogu se odrediti prevođenjem jednadžbe 1 u linearni oblik [24]:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log \gamma_e \quad (2)$$



Slika 8. Grafički prikaz linearnog oblika Freundlichove jednadžbe

Freundlichova izoterma najčešće se primjenjuje za adsorpciju iz razrijeđenih otopina.

- *Langmuirova izoterma*

Langmuirova izoterma je teorijski izvedena te se temelji na sljedećim pretpostavkama [23]:

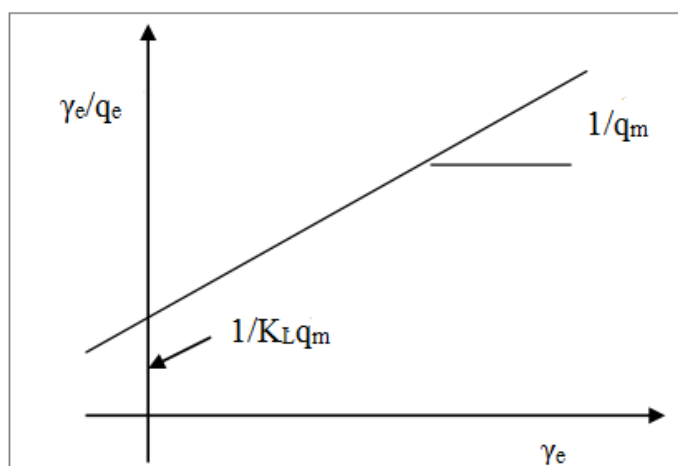
- adsorpcija je reverzibilna
- na adsorbentu se formira monomolekularni sloj
- nema favoriziranih adsorpcijskih mjesta
- adsorbirane molekule se ne mogu slobodno gibati na površini adsorbenta

Jednadžba Langmuirove izoterme dana je u sljedećem obliku:

$$q_e = \frac{q_m K_L \gamma_e}{1 + K_L \gamma_e} \quad (3)$$

gdje je  $q_e$  ravnotežna masa sorbiranih molekula po jedinici mase sorbenta (mg/g),  $q_m$  maksimalni kapacitet adsorpcije (mg/g),  $K_L$  adsorpcijska konstanta (L/mg) i  $\gamma_e$  ravnotežna masena koncentracija otopljene tvari u otopini (mg/L). U svrhu određivanja navedenih konstanti, jednadžba 3 se prevodi u linearni oblik [24]:

$$\frac{\gamma_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} \gamma_e \quad (4)$$



Slika 9. Grafički prikaz linearnog oblika Langmuirove jednadžbe

- *Dubinina-Radushkevicheva (D-R) izoterma*

Ova izoterma je općenitija u odnosu na Langmuirovu i Freundlichovu izotermu, a služi za određivanje energije adsorpcije. Izoterma je dana jednadžbom:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (5)$$

gdje je  $\beta$  konstanta energije adsorpcije ( $\text{mol}^2/\text{kJ}$ ),  $\varepsilon$  Polanyi-jev potencijal definiran kao:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_e}\right) \quad (6)$$

Srednja energija adsorpcije  $E$  (kJ/mol) može se izračunati prema:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (7)$$

Adsorpcijske izoterme daju uvid u kapacitet adsorbensa, a određivanjem konstanti adsorpcijski izoterma može se odrediti vrsta adsorpcije.

U tablici 6 sažeto su prikazane navedene izoterme i njihovi linearni oblici.

Tablica 6. Freundlichova, Langmuirova i Dubinin-Radushkevicheva izoterma i njihovi linearni oblici

Izoterma	Nelinearna jednadžba	Linearni oblik	Graf	Parametri
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_f \cdot \gamma_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log \gamma_e$	log $q_e$ vs. log $\gamma_e$	$K_f = \exp(\text{odsječak})$ , $n = \text{nagib}^{-1}$
<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{q_m K_L \gamma_e}{1 + K_L \gamma_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m \gamma_e} + \frac{1}{q_m}$	(1/ $q_e$ ) vs. (1/ $\gamma_e$ )	$q_e = \text{odsječak}^{-1}$ $K_L = \text{odsječak}/$ nagib
<b>Dubinin- Radushkevic</b>	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/\gamma_e)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	ln $q_e$ vs. $\varepsilon^2$	$q_m = \exp(\text{odsječak})$ $\beta = -\text{nagib}$

### 2.3.3. Brzina adsorpcije

Adsorpcija je složeni proces koji se obično sastoji od nekoliko faza:

1. difuzija kroz film – prijenos otopljene tvari kroz granični sloj tekućine do površine adsorbensa
2. difuzija otopljene tvari u poroznu strukturu adsorbensa
3. površinska difuzija duž porozne površine
4. neposredna adsorpcija – vezanje molekula na aktivnu površinu adsorbensa

S obzirom na to da je adsorpcija složeni proces, ukupna brzina adsorpcije određena je brzinom najsporije faze. [23]



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

##### 3.1.1. Adsorbens

Kao adsorbens korišten je lebdeći pepeo iz termoelektrane (slika 10). S obzirom na kemijski sastav (tablica 7), korišteni pepeo pripada grupi F.



Slika 10. Lebdeći pepeo

Tablica 7. Kemijski sastav lebdećeg pepela

Komponenta	%
SiO <sub>2</sub>	54,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,24
TiO <sub>2</sub>	0,89
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,12
CaO	4,06
MgO	1,38
Na <sub>2</sub> O	1,26
K <sub>2</sub> O	1,53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,51
SO <sub>3</sub>	3,38

### 3.1.2. Kemikalije i otopine

- Kongo crvena ( $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ ), Acros, slika 11
- Destilirana voda



Slika 11. Kongo crvena

### 3.2. INSTRUMENTI I APARATURA

- Spektrofotometar ISKRA MA 9524
- Tresilica Edmund Bühler GmbH KS-15
- Inkubator Edmund Bühler GmbH TH 15
- Analitička vaga Ohaus, Analytical plus
- Magnetna mješalica MM 530, Tehnica Železniki
- Filter papir Filtrak No. 390 Ø, 11cm
- Laboratorijske čaše
- Odmjerne tikvice
- Pipete
- Stakleni štapići
- Menzure
- Lijevci
- Kivete
- Kapaljke

### 3.3. METODE ISPITIVANJA

#### 3.3.1. Priprema otopina

122 mg kongo crvene otopljeno je u 1L destilirane vode te miješano na magnetnoj mješalici 1h. Razrijeđenjem pripremljene otopine dobivene su radne otopine koncentracija: 30,50; 45,75; 61,00; 76,25; 91,50 mg/L.



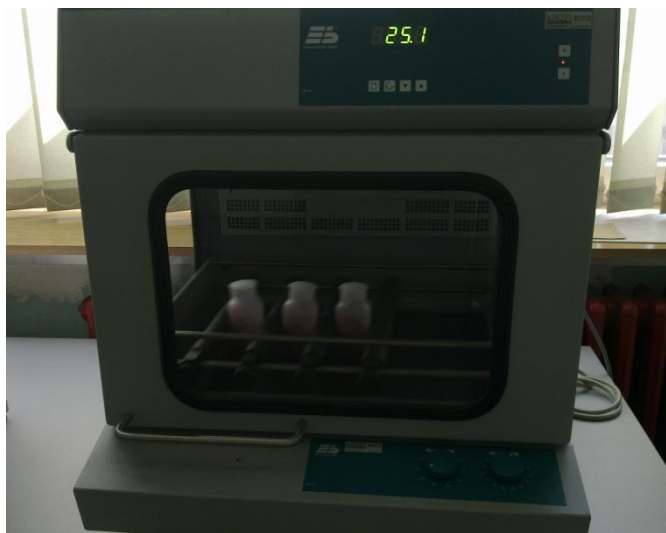
Slika 12. Priprema otopina

#### 3.3.2. Ispitivanje kinetike sorpcije kongo crvene na lebdeći pepeo

Eksperimenti ispitivanja kinetike sorpcije kongo crvene na lebdeći pepeo provodili su se šaržnim postupkom pri sobnoj temperaturi (25 °C). U plastičnu bočicu volumena 50 ml izvagano je 200 mg sorbensa i preliveno sa 50 ml otopine kongo crvene koncentracije 17,4 mg/L. Otopina je mučkana 120 min na tresilici brzinom 300 okretaja u minuti (slika 13). Otopina je profiltrirana, a filtrat analiziran na spektrofotometru. Ravnotežna masa sorbiranih molekula kongo crvene  $q_t$  (mg/g) u vremenu  $t$  po jedinici mase sorbensa određene su pomoću jednadžbe:

$$q_t = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)V}{m} \quad (7)$$

gdje su  $\gamma_0$  i  $\gamma_t$  početna i ravnotežna masena koncentracija kongo crvene u vremenu  $t$  (mg/L),  $V$  volumen otopine kongo crvene (L) i  $m$  masa sorbensa (mg).



Slika 13. Ispitivanje kinetike sorpcije kongo crvene na lebdeći pepeo

### 3.3.3. Sorpcijske izoterme

Ekspirimenti ispitivanja sorpcijskih izotermi provodili su se šaržnim postupkom pri temperaturama od 25, 35 i 45 °C. U plastične bočice volumena 50 ml izvagano je 200 mg sorbensa i preliveno sa 50 ml otopine kongo crvene koncentracija 30,50; 45,75; 61,00; 76,25; 91,50 mg/L. Otopine su mućkane 30 min na tresilici brzinom 300 okretaja u minuti. Otopine su profiltrirane, a filtrati analizirani na spektrofotometru. Ravnotežne masa sorbiranih molekula kongo crvene  $q_e$  (mg/g) po jedinici mase sorbensa određene su pomoću jednadžbe:

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)V}{m} \quad (8)$$

gdje su  $\gamma_0$  i  $\gamma_e$  početna i ravnotežna masena koncentracija kongo crvene (mg/L),  $V$  volumen otopine kongo crvene (L) i  $m$  masa sorbensa (mg).

## 4. REZULTATI

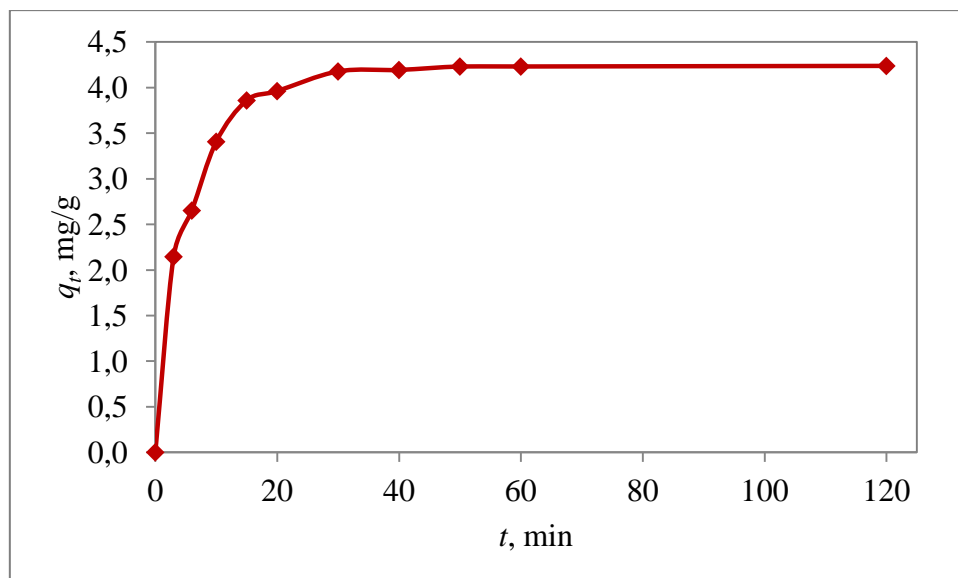
### 4.1. KINETIKA SORPCIJE

Za pravilno dizajniranje industrijskog adsorpcijskog sustava neophodno je predviđanje adsorpcijske kinetike. Priroda procesa adsorpcije ovisi o fizikalno-kemijskim karakteristikama adsorbensa i uvjetima pri kojima se adsorpcija odvija. [25]

U tablici 8 i na slici 14 prikazani su podaci sorpcije kongo crvene (KC) iz otopine koncentracije 17,4 mg/l u ovisnosti o vremenu.

Tablica 8. Koncentracije molekula kongo crvene u vremenu  $t$  ( $\gamma_t$ ) u otopini početne koncentracije 17,4 mg/l te mase sorbiranih molekula kongo crvene po jedinici mase sorbensa u vremenu  $t$  ( $q_t$ );  $m$  (lebdećeg pepela)= 0,200 g,  $V$ (otopine KC)= 50 ml,  $\alpha$ = učinkovitost sorpcije

$t$ /(min)	$\gamma_t$ (KC)/(mg/l)	$q_t$ /(mg/g)	$\alpha$ /(%)
3	8,8	2,1	49,3
6	6,8	2,7	60,9
10	3,8	3,4	78,3
15	2,0	3,9	88,7
20	1,6	4,0	91,0
30	0,7	4,2	96,0
40	0,6	4,2	96,4
50	0,5	4,2	97,2
60	0,5	4,2	97,2
120	0,5	4,2	97,2



Slika 14. Kinetika sorpcije kongo crvene iz otopine početne koncentracije 17,4 mg/L;

$$m \text{ (lebdećeg pepela)} = 0,200 \text{ g, } V = 50 \text{ mL}$$

Iz prikazanih rezultata jasno je vidljivo da se masa adsorbiranih molekula kongo crvene po jedinici mase adsorbensa,  $q_t$ , povećava s vremenom, a nakon 30 minuta vrijednost mase adsorbiranih molekula je konstantna. U tom je vremenu masa molekula kongo crvene koja se adsorbira u stanju dinamičke ravnoteže s masom molekula kongo crvene koja se desorbira sa sorbensa. Vrijeme koje je potrebno za postizanje stanja dinamičke ravnoteže naziva se ravnotežno vrijeme,  $t_e$  (min), a masa bojila adsorbirana u vremenu  $t_e$  po jedinici mase adsorbensa je ravnotežna masa,  $q_e$  (mg/g).

Za ispitivanje mehanizma sorpcije, naročito faze koja kontrolira brzinu sorpcije, primijenjeni su Lagergrenov model pseudo-prvog reda i Hoov model pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije. U tablici 9 dane su značajke navedenih modela.

Tablica 9. Značajke primijenjenih kinetičkih modela

Kinetički model	Jednadžba	Linearni oblik	Graf	Parametri
<b>Pseudo-prvi red</b>	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_t - q_e)$ vs. $t$	$q_e = \text{exp(odsječak)}$ $k_1 = \text{nagib}$ $q_e = \text{nagib}^{-1}$
<b>Pseudo-drugi red</b>	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$t/q_t$ vs. $t$	$k_2 = (\text{nagib}^2) /$ odsječak
<b>Unutarčestična difuzija</b>	$q_t = k_p \sqrt{t} + C$	$q_t = k_p \sqrt{t} + C$	$q_t$ vs. $\sqrt{t}$	$k_p = \text{nagib}$

Oznake u tablici 9 se odnose na:

$q_t$  – ravnotežna masa adsorbiranih molekula po masi adsorbensa u vremenu  $t$  (kapacitet adsorpcije u vremenu  $t$ , mg/g,)

$q_e$  – ravnotežna masa adsorbiranih molekula po masi adsorbensa - ravnotežni kapacitet adsorpcije, mg/g

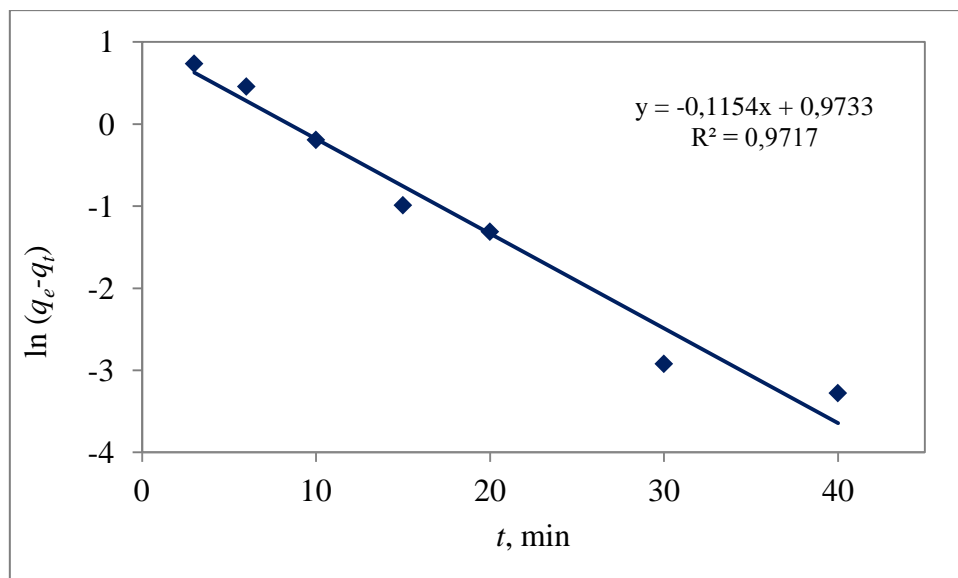
$t$  – vrijeme, min

$k_1$  – konstanta brzine reakcije prvog reda, 1/min

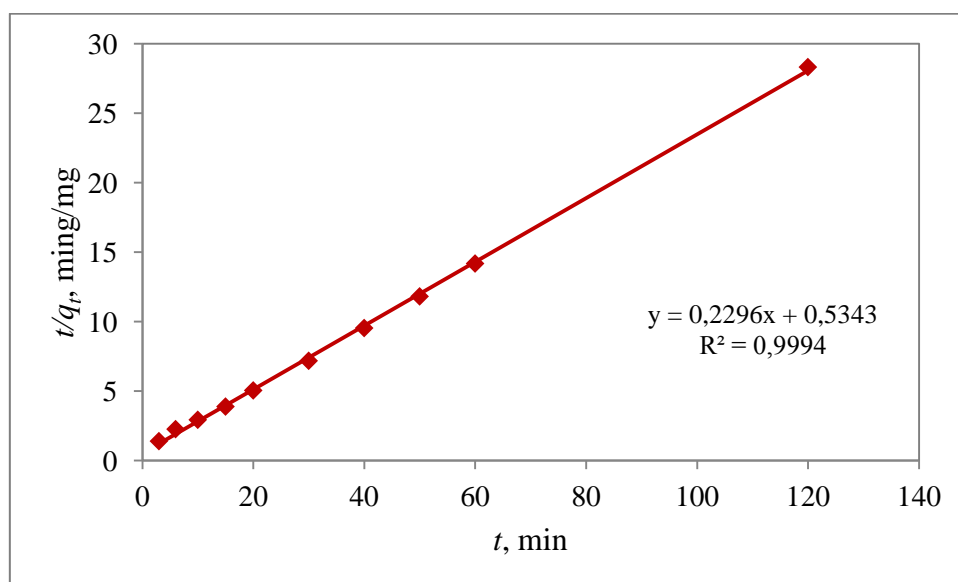
$k_2$  – konstanta brzine reakcije drugog reda, g/(mg min)

$k_p$  – konstanta unutarčestične difuzije, g/(mg min<sup>1/2</sup>)

Navedeni modeli primijenjeni su na eksperimentalno dobivene podatke koji su obrađeni linearnom regresijskom analizom, a rezultati su prikazani na slikama 15, 16, 17 i u tablici 10.



Slika 15. Kinetika sorpcije pseudo – prvog reda kongo crvene na lebdećem pepelu



Slika 16. Kinetika sorpcije pseudo – drugog reda kongo crvene na lebdećem pepelu



Tablica 10. Kinetički parametri adsorpcijskog sustava lebdeći pepeo/kongo crvena

Kinetički model	Parametar	
Pseudo-prvi red	$q_{exp}^*$ (mg/g)	4,229
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,115
	$q_e$ (mg/g)	2,646
Pseudo-drugi red	$R^2$	0,972
	$k_2$ (g/mg min)	0,099
	$q_e$ (mg/g)	4,355
Unutarčestična difuzija	$k_p$ (g/mg min <sup>1/2</sup> )	0,0256
	$R^2$	0,904

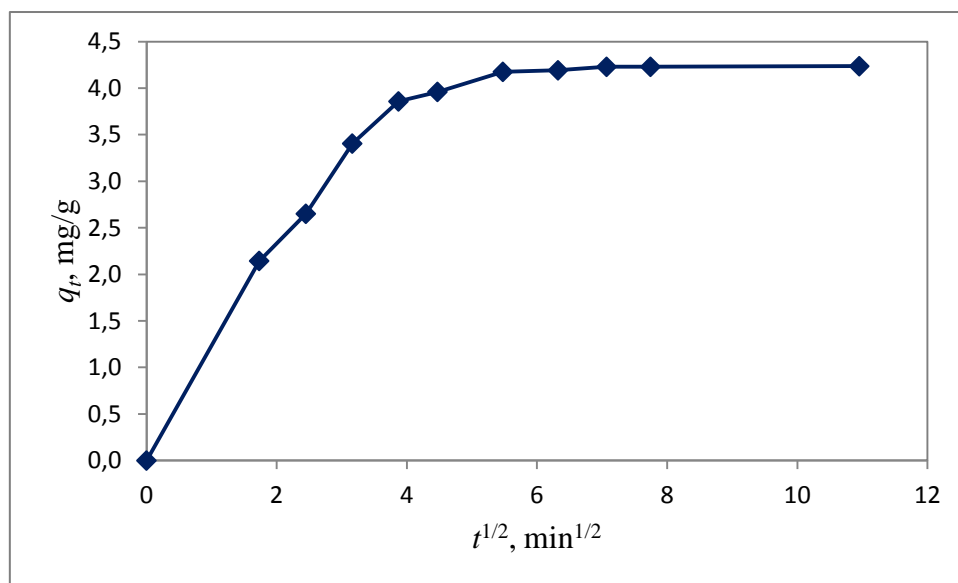
\* $q_{exp}$  - eksperimentalno određena ravnotežna masa adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa

Model pseudo-prvog reda grafički je prikazan kao ovisnost  $\ln(q_e - q_t)$  o vremenu  $t$ , a model pseudo-drugog reda prikazuje ovisnost  $t/q_t$  o vremenu  $t$ . Usporedbom dobivenih koeficijenata determinacije ( $R^2$ ) možemo odrediti koji model nabolje opisuje kinetiku adsorpcije te koji je od modela reprezentativniji. Model je reprezentativniji što je  $R^2$  bliži 1. [26] Koeficijent determinacije za model pseudo-prvog reda iznosi 0,972, a za model pseudo-drugog reda 0,999. Na osnovu vrijednosti koeficijenata determinacije iz tabele 10 može se zaključiti da model pseudo-drugog reda reakcije najbolje opisuje kinetiku sorpcije za ovaj sustav. Također, može se uočiti da kod modela pseudo-prvog reda izračunata vrijednost  $q_e$  nije u skladu s eksperimentalno dobivenim podacima  $q_{exp}$ . Eksperimentalna vrijednost  $q_{exp}$  iznosi 4,229 mg/L, a teorijske ravnotežne mase prema kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda dobivene iz jednadžbi pravaca (slike 15 i 16) iznose 2,646 mg/L (za model pseudo-prvog reda) i 4,355 mg/L (za model pseudo-drugog reda). Uzimajući u obzir koeficijent determinacije i teorijsku ravnotežnu masu dobivenu kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, koja je po iznosu vrlo blizu eksperimentalnog ravnotežnog kapaciteta, možemo

zaključiti da se kinetika adsorpcije bojila kongo crvena na lebdeći pepeo odvija prema reakcijama pseudo-drugog reda.

Smatra se da se mehanizam adsorpcije kongo crvene iz tekućine odvija u četiri koraka: migracija molekula bojila iz otopine do površine adsorbensa, difuzija kroz granični sloj na površinu adsorbensa, adsorpcija na određenim mjestima te unutarčestična difuzija. [25]

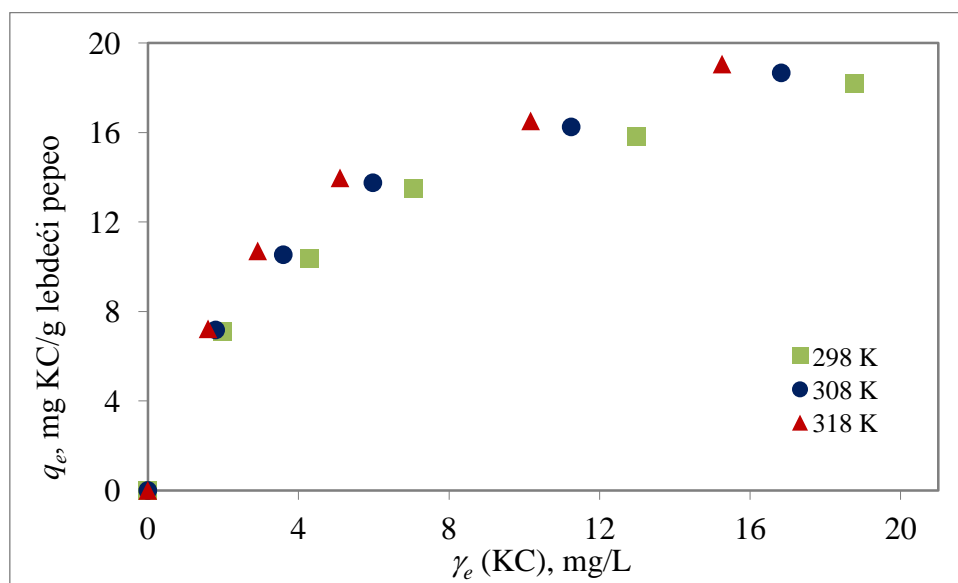
Unutarčestična difuzija uključuje istovremeno adsorpciju na površinskim slojevima, makroporoznu i mikroporoznu difuziju. Općenito, unutarčestična difuzija odgovorna je za brzinu adsorpcije koja se provodi u šaržnom reaktoru, dok difuzija kroz film utječe na brzinu adsorpcije u kontinuiranim sustavima.[27] Prilikom adsorpcijskih procesa, unutarčestična difuzija može se prihvatiti kao korak koji određuje brzinu reakcije, ako je ovisnost  $q_t$  o  $t^{1/2}$  linearna.[26] Na slici 17 prikazan je model unutarčestične difuzije iz kojeg se vidi da ovisnost  $q_t$  o  $t^{1/2}$  nije linearna. Graf se može podijeliti na dva linearna područja što potvrđuje činjenicu da je adsorpcija kongo crvene na lebdeći pepeo složeni, višefazni proces.



Slika 17. Model unutarčestične difuzije kongo crvene na lebdećem pepelu

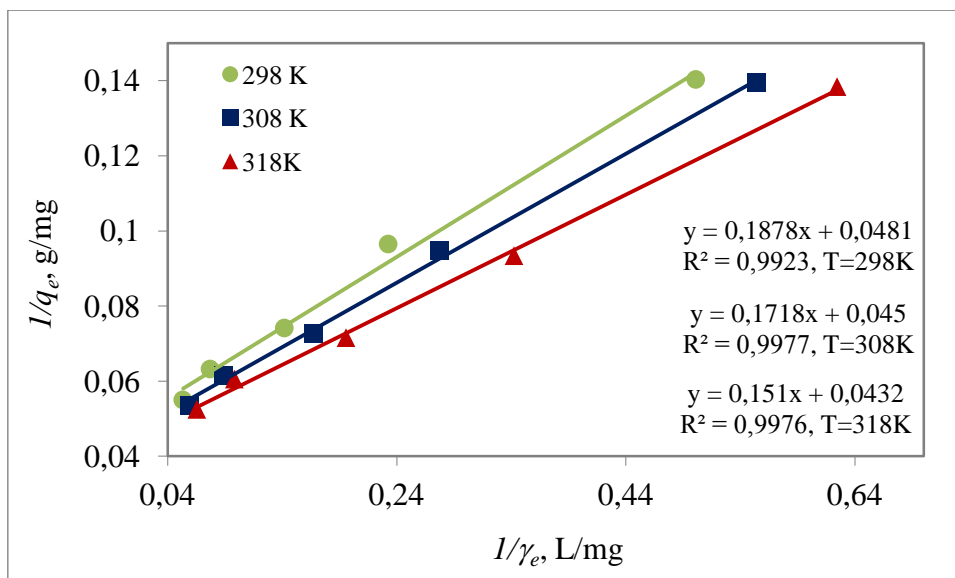
## 4.2. SORPCIJSKA RAVNOTEŽA

Ravnotežni podaci, poznatiji kao sorpcijske izoterme, također su važni parametri za dizajniranje adsorpcijskog sustava. Na slici 18 prikazane su eksperimentalno dobivene izoterme sorpcije kongo crvene na lebdeći pepeo na različitim temperaturama. Rezultati pokazuju da sorpcija kongo crvene raste s povećanjem temperature od 25 do 45 °C. Ovakav rezultat može biti posljedica povećane pokretljivosti velikih iona bojila pri višim temperaturama, kao i efekta bubrenja u unutrašnjosti adsorbensa, čime je velikim molekulama bojila omogućeno dalje prodiranje. [28]

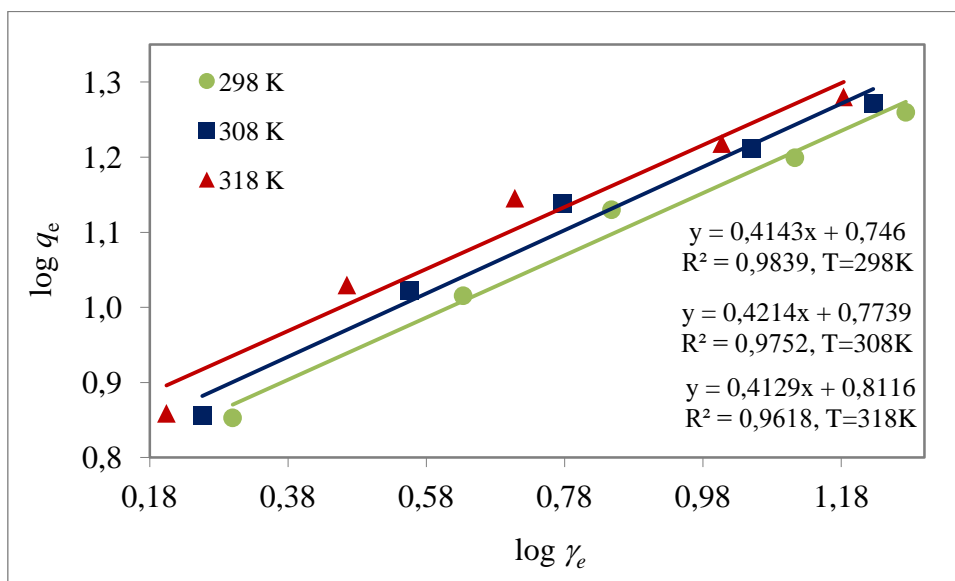


Slika 18. Sorpcijske izoterme kongo crvene (KC) na lebdećem pepelu pri različitim temperaturama

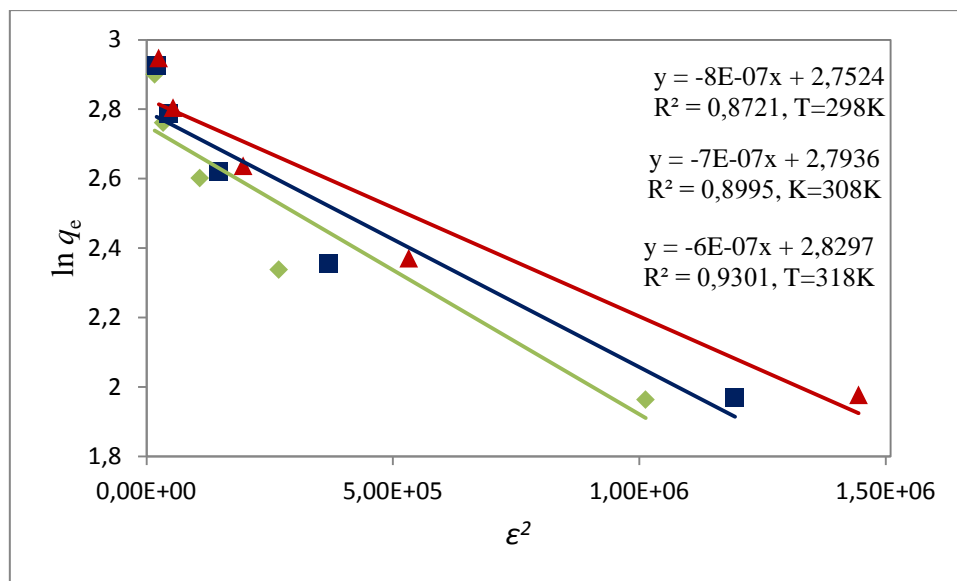
Za određivanje adsorpcijskog kapaciteta lebdećeg pepela korištene su sljedeće izoterme: Langmuirova, Freundlichova i Dubinin-Radushkevicheva, a ispitivanja su provedena na različitim temperaturama (25, 35 i 45 °C). Adsorpcijske izoterme prikazane su na slikama 19, 20 i 21, a dobiveni parametri adsorpcijskih izotermi dani su u tablici 11.



Slika 19. Grafički prikaz Langmuirove izoterme za sorpciju kongo crvene na lebdećem pepelu pri različitim temperaturama



Slika 20. Grafički prikaz Freundlichove izoterme za sorpciju kongo crvene na lebdećem pepelu pri različitim temperaturama



Slika 21. Grafički prikaz Dubinin-Radushkevicheve izoterme za adsorpciju kongo crvene na lebdećem pepelu pri različitim temperaturama

Tablica 11. Parametri adsorpcijskih izoterma

Izoterma	Parametar	Temperatura (K)		
		298	308	318
Freundlich	$n$	2,4137	2,3730	2,4219
	$K_F ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	5,5719	5,9415	6,4804
	$R^2$	0,9839	0,9752	0,9618
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	20,790	22,222	23,148
	$K_L$ (L/mg)	3,9044	3,8178	3,4954
	$R^2$	0,9923	0,9977	0,9976
Dubinin-Radushkevich	$\beta$ , ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )	$8 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-7}$
	$q_m$ (mg/g)	15,680	16,339	16,940
	$E$ (KJ/mol)	0,7906	0,8451	0,9129
	$R^2$	0,9291	0,9195	0,9215

Langmuirova izoterma najjednostavniji je teorijski model monoslojne adsorpcije na površinu s ograničenim brojem identičnih mjesta.[29] Prema ranije navedenom linearnom obliku Langmuirove jednadžbe (4) grafički je prikazana ovisnost  $\gamma_e/q_e$  o  $q_e$  (slika 19) te su iz odsjeka i nagiba pravca izračunati parametri izoterme. Ravnotežni (separacijski) parametar

$R_L$  bezdimenzijski je parametar Langmuirove izoterme koji se izračunava pomoću jednadžbe (9).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L\gamma_0} \quad (9)$$

gdje je  $K_L$  Langmuirova konstanta, a  $\gamma_0$  početna masena koncentracija kongo crvene. Dobivene vrijednosti dane su u tablici 12.

Tablica 12. Vrijednosti ravnotežnog parametra  $R_L$

	298K	308K	318K
$R_L$	0,003-0,008	0,003-0,008	0,003-0,009

Ako je  $R_L > 1$  adsorpcija je nepovoljna, za  $R_L=1$  adsorpcija je linearna, a na povoljnu adsorpciju ukazuju  $R_L$  vrijednosti u intervalu:  $0 < R_L < 1$ . [30] Dobivene vrijednosti parametra  $R_L$  na svim temperaturama su između 0 i 1 što znači da je proces adsorpcije bojila kongo crvena na lebdeći pepeo povoljan.

Freundlichova izoterma uglavnom vrijedi za adsorpciju na heterogenim površinama. Parametri izoterme  $K_F$  i  $n$  izračunati su iz odsječka i nagiba pravca (ovisnost  $\log \gamma_e$  o  $\log q_e$ , slika 20). Parametar  $n$  je jednak 1 kada je proces adsorpcije linearan,  $n < 1$  ako je adsorpcija kemijski proces, a za fizikalnu adsorpciju karakteristične su vrijednosti  $n > 1$ . [30] S obzirom da su dobivene  $n$  vrijednosti na svim temperaturama veće od 1, možemo zaključiti da je adsorpcija bojila kongo crvene na lebdeći pepeo fizikalni proces.

Dubin-Radushkevicheva izoterma daje informaciju o srednjoj energiji adsorpcije. Za proces fizikalne sorpcije vrijednost energije je manja od 8 kJ/mol, dok je kod kemisorpcije energija veća od 8 kJ/mol. [24] Dobivene vrijednosti su manje od 8 kJ/mol što ukazuje na to da je istraživani proces fizikalna sorpcija.

Primjenom linearne regresije na istraživane izoterme te usporedbom dobivenih koeficijenata determinacije ( $R^2$ ) zaključeno je da Langmuirova izoterma daje najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima (vrijednosti  $R^2 > 0.99$ ). U skladu sa pretpostavkama

Langmuirovog modela, površina lebdećeg pepela pokrivena je jednim slojem bojila te je raspodjela aktivnih mjesta na sorbensu homogena.

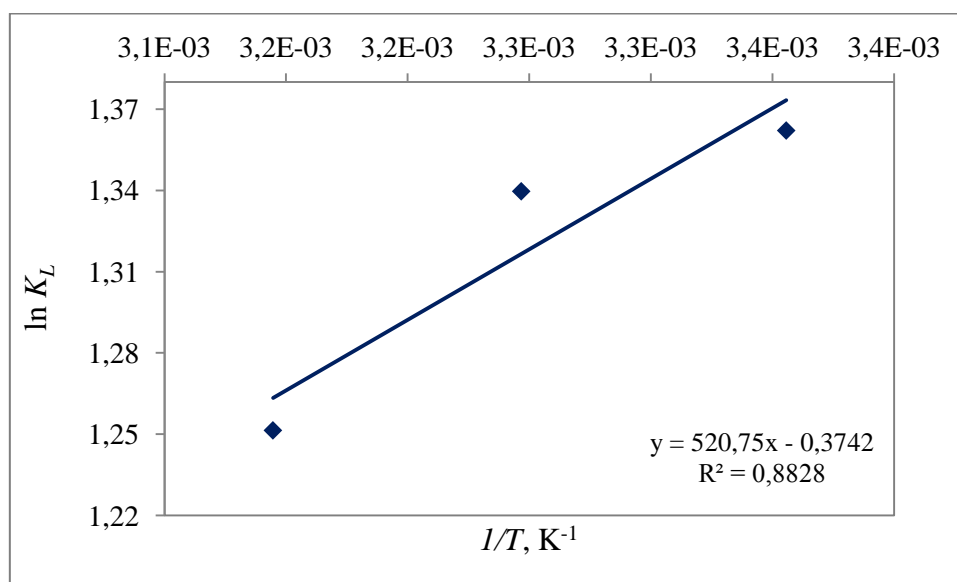
### 4.3. TERMODINAMIKA SORPCIJE

Ispitivanja termodinamike sorpcije provodila su se na tri različite temperature (25, 35 i 45°C), a termodinamički parametri (promjena slobodne Gibbsove energija  $\Delta G^\circ$ , entalpija  $\Delta H^\circ$  i entropija  $\Delta S^\circ$ ) izračunati su pomoću relacija (van't Hoffova jednačba (11)):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (10)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

gdje je  $K_L$  Langmuirova konstanta,  $R$  plinska konstanta (3.314 J/molK),  $T$  temperatura (K),  $\Delta G^\circ$  promjena slobodne Gibbsove energije (J/mol),  $\Delta H^\circ$  promjena entalpije (J/mol) i  $\Delta S^\circ$  promjena entropije (J/molK). Parametri su dobiveni iz nagiba i odsječka pravca (ovisnost  $\ln K_L$  o  $1/T$ , slika 22, tablica 13).



Slika 22. Grafički prikaz van't Hoffove jednačbe za adsorpciju kongo crvene na lebdećem pepelu

Tablica 13. Termodinamički parametri

Temperatura (K)	$\Delta G^\circ$ , kJ/mol	$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol K
298	-3,40		
308	-3,37	-4,33	-3,1
318	-3,34		

S obzirom na dobivene negativne vrijednosti promjene slobodne energije  $\Delta G^\circ$  i promjene entalpije  $\Delta H^\circ$  možemo zaključiti da je istraživani proces adsorpcije spontan i egzotermne prirode. Negativna vrijednost promjene entropije  $\Delta S^\circ$  ukazuje na smanjenje koncentracije adsorbata na granici čvrsto-tekuće te povećanje koncentracije sorbata na čvrstoj fazi. Također, zbog dobivene negativne vrijednosti entropije možemo zaključiti da je proces stabilan te da ne dolazi do nikakvih strukturnih promjena na granici čvrsto-tekuće niti u strukturi adsorbensa. U literaturi je pronađeno da su slični rezultati dobiveni i za adsorpciju drugih bojila na različitim sorbensima.[31, 32, 33, 34]



## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja te obradom dobivenih rezultata opisan je proces sorpcije bojila kongo crvene na lebdećem pepelu. Eksperimenti su provedeni šaržnim postupkom uz promjenu početne koncentracije kongo crvene, vremena kontakta bojilo/lebdeći pepeo i temperature (25, 35 i 45 °C) procesa.

Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Određivanjem mase sorbiranih molekula bojila kongo crvene u ovisnosti o vremenu ustanovljeno je da vrijeme potrebno za uspostavljanje sorpcijske ravnoteže iznosi 30 minuta.
- Kapacitet sorpcije bojila kongo crvene na lebdećem pepelu raste s porastom temperature.
- Sorpcijske izoterme obrađene su metodom linearne regresije te su uspoređene prema koeficijentima determinacije ( $R^2$ ). Ustanovljeno je da Langmuirova izoterma ima najveće vrijednosti  $R^2 (> 0.99)$  te da najbolje opisuje promatrani proces sorpcije. Slaganje izotermi s eksperimentalnim podacima slijedi trend: Langmuirova izoterma > Freundlichova izoterma > Dubinin-Radushkevicheva izoterma.
- Obradom rezultata sorpcije Dubinin-Radushkevichevim modelom vrijednosti energije sorpcije kongo crvene na lebdećem pepelu pri različitim temperaturama iznose 0,79 (298 K); 0,85 (308 K) i 0,91 (318 K) KJ/mol što potvrđuje da se radi o fizikalnoj adsorpciji.
- Ispitivanjem adsorpcijske kinetike utvrđeno je da se promatrani proces odvija prema modelu pseudo-drugog reda te da unutarčestična difuzija u ovom slučaju nije jedini korak koji utječe na brzinu adsorpcije.
- Negativne vrijednosti  $\Delta G^\circ$  i  $\Delta H^\circ$  su očekivane te je njima potvrđena spontanost adsorpcijskog procesa kao i njegov egzotermni karakter. Negativna vrijednost promjene entropije  $\Delta S^\circ$  osim što ukazuje na smanjenje koncentracije sorbata na granici čvrsto-tekuće te povećanje koncentracije sorbata na čvrstoj fazi, ukazuje i na činjenicu da se struktura sorbensa procesom adsorpcije nije promijenila.
- Dobiveni rezultati pokazuju da se lebdeći pepeo može koristiti kao jeftini sorbens za obradu otpadnih voda koje sadrže bojilo kongo crvenu.

## 6. LITERATURA

1. Lorenc-Grabowska, E., Gryglewicz, G., Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 34–40.
2. Crini, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1061–1085.
3. Kaur, S., Rani, S., Mahajan, R.K., Adsorption Kinetics for the Removal of Hazardous Dye Congo Red by Biowaste Materials as Adsorbents, *Journal of Chemistry*, 2013 (2013) 1–12.
4. Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Zavod za organsku tehnologiju, Bojila i bojenje, [http://tkojetko.irb.hr/documents/16691\\_2078.pdf](http://tkojetko.irb.hr/documents/16691_2078.pdf), preuzeto 15.06.2015.
5. Pervan, S., Antonović, A., Humar, M., Straže, A., Gorišek, Ž., Kemizam promjene boje parene i kuhane orahovine, *Drvena industrija*, 57 (2006) 127–133.
6. Marinović, V., Fotokatalitička razgradnja azo bojila sol-gel filmovima titanijevog dioksida, Doktorska disertacija, Zagreb, 2012, str. 9.
7. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=34163>, preuzeto 15.06.2015.
8. Hunger, K., *Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, 2003, str. 3–6.
9. Kiernan, J.A., Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes, *Biotechnic and histochemistry*, 76 (2001) 261–277.
10. Gudelj, I., Hrenović, J., Landeka Dragičević, T., Delaš, F., Šoljan, V., Gudelj, H., Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, Zagreb, 2011, str. 1–8.
11. Pavela-Vrančić, M., Matijević, J., Primijena organske kemije u konzervaciji i restauraciji, Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Odjel za kemiju, Split, 2009, str 109–110.
12. <https://myorganicchemistry.wikispaces.com/Mauveine>, preuzeto 01.06.2015.
13. Yaneva, Z.L., Georgieva, N.V., Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials – Spectral, Equilibrium, kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies, A Review, *International Review of Chemical Engineering*, 4 (2012) 127–146.
14. Gamage, N., Liyanage, K., Fragomeni, S., Setunge, S., Overview of different types of fly ash and their use as a building and construction material, Institutional-Repository, University of Moratuwa, 2013.

15. Dwivwidi, A., Jain, M.K., Fly ash-waste management and overview: A Review, *Recent Research in Science and Technology*, 6 (2014) 30–35.
16. [https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&uact=8&ved=0CDAQFjADahUKEwjg4-X59a3HAhXC2BoKHc6JA38&url=http%3A%2F%2Fwww.springer.com%2Fcd%2Fcontent%2Fdocument%2Fcd\\_downloaddocument%2F9783642367205-c2.pdf%3FSGWID%3D0-0-45-1432951-p174960900&ei=s6zQVaC-LMKxa86TjvgH&usg=AFQjCNGzqP4D27hec9qG4JibUMqbK7At9w&sig2=NzMobxB CJoXvyxAelXa55w&bvm=bv.99804247,d.d24,preuzeto 08.07.2015](https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&uact=8&ved=0CDAQFjADahUKEwjg4-X59a3HAhXC2BoKHc6JA38&url=http%3A%2F%2Fwww.springer.com%2Fcd%2Fcontent%2Fdocument%2Fcd_downloaddocument%2F9783642367205-c2.pdf%3FSGWID%3D0-0-45-1432951-p174960900&ei=s6zQVaC-LMKxa86TjvgH&usg=AFQjCNGzqP4D27hec9qG4JibUMqbK7At9w&sig2=NzMobxB CJoXvyxAelXa55w&bvm=bv.99804247,d.d24,preuzeto 08.07.2015)
17. Wang, S., Wu, H., Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbens, *Juornal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 482–501.
18. Benson, C.H., Bradshaw, S., User guideline for coal fly ash in green infrastructure construction, University of Wisconsin – Madison, 2011, str 2–8.
19. Butcher, K., Integrated Coal Ash processing Plant Business Feasibility Study, Asheville, 2007, str. 11.
20. Trkmić, M., Karakterizacija pepela različitih vrsta krutog goriva i njegov utjecaj na okoliš, *Doktorska disertacija*, Zagreb, 2012, str. 29.
21. Ferreira, C., Ribeiro, A., Ottosen, L., Possible applications for municipal solid waste fly ash, *Jurnal of Hazardous Materials* (2003) 201–216.
22. [https://en.wikipedia.org/wiki/Fly\\_ash](https://en.wikipedia.org/wiki/Fly_ash), pogledano 10.6.2015.
23. Košutić, K., Molekulske separacije, *Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju*, Zagreb, 2013.
24. Ašperger, D., Varga, I., Babić, S., Čurković, L., Adsorption of enrofloxacin on natural zeolite–clinoptilolite, *The Holistic Approach to Environment*, 4 (2014) 3–15.
25. Dawood, S., Sen, T.K., Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *Water Research*, 46 (2012) 1933—1946.
26. Glavaš, Z., Štrkalj, A., Kinetika adsorpcijskog procesa za sustav otpadna kalupna mješavina/Cu (II) ioni, *Hrvatske vode*, 23 (2015) 185–190.
27. Amin, N.K., Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics, *Jurnal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 52–62.

28. Xu, X., Gao, B.Y., Yue, Q.Y., Zhong, Q.Q., Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 182 (2010) 1–9.
29. Ćurković, L., Rastovčan-Mioč, A., Majić, M., Župan, J., Application of different isotherm models on lead ions sorption onto electric furnace slag, *The Holistic Approach to Environment*, 1 (2011), 13–18.
30. Farhan, A.M., Sameen, A.S., Kinetic Study of Adsorption Rhodamine 6G Dye from Aqueous Solutions Using Bentonite Clay, *American Journal of Environmental Engineering*, 4 (2014) 11–17.
31. Khattri, S.D., Singh, M.K., Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 1089–1094.
32. Brito, S.M.O., Andrade, H.M.C., Soares, L.F., Azevedo, R.P., Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, (2010) 84–92.
33. Gao, J., Zhang, Q., Su, K., Chen, R., Peng, Y., Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 215–225.
34. Akar, A.T., Ozcan, A.S., Akar, T., Ozcan, A., Kaynak, Z., Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro waste. *Desalination*, 249 (2009) 757–761.

## **ŽIVOTOPIS**

Zrinka Šokčević rođena je 14. rujna 1990. godine u Vinkovcima. Osnovnu školu završila je u Otoku te je 2005. godine upisala Zdravstveno učilište u Zagrebu. Po završetku srednjoškolskog obrazovanja upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Primijenjene kemije, gdje je u rujnu 2013. stekla akademski naziv sveučilišne prvostupnice primijenjene kemije. Iste je godine na spomenutom Fakultetu upisala diplomski studij Primijenjena kemija, modul Specifični materijali i napredne tehnologije. Za vrijeme studiranja obavljala je dužnost demonstratora na Zavodu za analitičku kemiju.