

Sorpcija enrofloksacina na pepeo nastao izgaranjem petrol-koksa

Čižmek, Ana-Marija

Undergraduate thesis / Završni 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:108465>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-10**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Ana-Marija Čižmek

Sorpcija enrofloksacina na pepeo nastao izgaranjem petrol koksa

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sandra Babić

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Sandra Babić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

dr. sc. Martina Periša

Zagreb, srpanj 2015.

Zahvale

Iskrene zahvale mentorici prof. dr. sc. Sandri Babić koja je svojim znanstvenim i stručnim savjetima oblikovala ideju i uvelike mi pomogla pri izradi ovog završnog rada. Hvala Vam na iznimnoj časti koju ste mi pružili omogućivši izradu ovog rada pod svojim vodstvom. Također se zahvaljujem svim ostalim profesorima na prenesenom znanju i podršci. Zahvaljujem se tehničarkama Slavici Kos i Tanji Ivančić na ustupljenim kemikalijama i priboru.

Želim se zahvaliti svojoj obitelji, posebno roditeljima i sestri koji su me tijekom dosadašnjeg školovanja podupirali i poticali moju težnju k ostvarivanju sve viših ciljeva. Najveće zasluge za ono što sam postigla pripisujem njima jer su uvijek bili tu, uz mene, bez obzira radilo li se o teškim ili sretnim trenucima. Zahvaljujem im se na strpljenju, moralnoj podršci i najbitnije na ukazanom povjerenju tijekom studiranja. Hvala Vam za sve što ste me naučili i što sam vašim usmjerenjima postala osoba kakva danas jesam.

Također, zahvaljujem se svim svojim prijateljicama i prijateljima, koji su mi uvijek pružali podršku i pomoć u teškim situacijama i bez kojih cijeli tijek mog studiranja ne bi prošao tako zabavno i lako.

Na kraju, posebno se zahvaljujem Ivanu Pavleku koji me uvijek stoički ohrabrivao, uvijek vjerno i bez imalo sumnje u mene, pružao mi samopouzdanje koje sam, nekada, putem izgubila. Hvala na pruženoj nadi i svakom osmjehu koji si mi omogućio. Hvala na posvećenom vremenu i trudu koji će mi uvijek poslužiti kao primjer izvrsnosti u životu.

Ovaj rad posvećujem svojim roditeljima, Damiru i Mirjani Čižmek, koji su mi beskompromisno omogućili sve što sam poželila i uvijek bili najveći uzori.

Sažetak

Prisutnost farmaceutika u vodenom okolišu može nepovoljno utjecati na okoliš i zdravlje ljudi. Cilj ovog rada jest ispitati mogućnost korištenja pepela nastalog izgaranjem petrol koksa za uklanjanje veterinarskog farmaceutika enrofloksacina (ENRO) iz vodenih otopina. Ispitan je utjecaj vremena kontakta otopine enrofloksacina i pepela, temperature i početne koncentracije enrofloksacina. Primijenjeni su dvoparametarski modeli izoterme linearna (Henry-ev zakon), Langmuirova i Freundlichova izoterma korištenjem linearne regresijske analize. Najbolje slaganje eksperimentalnih podataka postignuto je s linearnom (Henryev zakon) izotermom. Utvrđeno je da sorpcija slijedi kinetički model pseudo drugog reda. Vrijednosti termodinamičkih parametara (ΔG° , ΔH° i ΔS°) za sustav enrofloksacin-pepeo pokazuju da je proces sorpcije endoterman i spontan. Dobiveni rezultati pokazuju da se pepeo nastao izgaranjem petrol koksa može koristiti kao učinkovit sorbens za uklanjanje enrofloksacina iz vodenih otopina.

Ključne riječi: farmaceutici, enrofloksacin, pepeo, petrol koks, sorpcija, izoterme, kinetika, termodinamika

Abstract

The presence of pharmaceuticals in aquatic environment poses potential human health and ecological risks. The objective of this work is to examine the adsorption of enrofloxacin (ENRO) from aqueous solution using ash from combustion of petroleum coke as alternative adsorbent. The influence of contact time, temperature, and initial enrofloxacin concentration on adsorption performance were experimentally verified by a batch method. Two-parameter isotherm models namely linear (Henry's law), Langmuir and Freundlich were applied to describe the adsorption process using linear regression analysis. The linear (Henry's law) isotherm was the best-fit sorption isotherm model for the experimental data obtained. Sorption followed pseudo second-order kinetics. Thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° and ΔS°) were evaluated for the enrofloxacin-zeolite system, which revealed that the sorption process is exothermic and spontaneous in nature. The findings indicate that petroleum coke ash is a promising adsorbent for the removal of enrofloxacin from aqueous solution.

Keywords: pharmaceuticals, enrofloxacin, ash, petroleum coke, sorption, sorption isotherm, kinetics model, thermodynamic

Sadržaj

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1 Farmaceutici..... | 2 |
| 2.1.1. Fluorokinoloni | 5 |
| 2.1.2. Enrofloksacin..... | 7 |
| 2.2. Gorivo | 8 |
| 2.2.1. Čvrsta goriva | 10 |
| 2.2.1.1 Koks | 10 |
| 2.2.1.2 Petrol koks | 14 |
| 2.3. Sorpcija | 16 |
| 2.3.1. Sorpcijske izoterme..... | 20 |
| 2.3.1.1. Henryev zakon (linearna izoterma) | 20 |
| 2.3.1.2. Langmuirov model | 21 |
| 2.3.1.3. Freundlichov model..... | 22 |
| 2.3.1.4. Ostali modeli | 23 |
| 2.3.2. Kinetika sorpcije..... | 24 |
| 2.3.3. Termodinamika sorpcije | 25 |
| 2.3.3.1. Energija aktivacije..... | 25 |
| 2.3.3.2. Termodinamički parametri | 27 |
| 2.3.3.3 Izosterična toplina sorpcije..... | 29 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 30 |
| 3.1. Materijali..... | 30 |
| 3.1.1. Kemikalije..... | 30 |
| 3.1.2. Pepeo | 31 |
| 3.1.3. Instrumenti..... | 31 |
| 3.1.3.1. Analitička vaga..... | 31 |
| 3.1.3.2. pH-metar..... | 32 |
| 3.1.3.3. Spektrofotometar | 33 |
| 3.1.3.4. Ostali instrumenti..... | 34 |
| 3.2. Metoda rada..... | 35 |
| 3.2.1. Priprema standardnih otopina enrofloksacina..... | 35 |
| 3.2.2. Sorpcija na pepeo | 35 |
| 3.2.3. Analiza uzoraka | 36 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 36 |
| 4.1. Izrada umjernog dijagrama | 36 |
| 4.2. Utjecaj pH na sorpciju enrofloksacina na pepeo..... | 37 |
| 4.3. Sorpcija enrofloksacina na pepeo..... | 38 |
| 4.3.1. Kinetika sorpcije..... | 40 |
| 4.3.2. Sorpcijske izoterme..... | 41 |
| 4.3.3. Termodinamika | 45 |
| 5. ZAKLJUČCI | 48 |
| 6. LITERATURA | 49 |
| 7. ŽIVOTOPIS | 52 |

1. UVOD

Proizvodnja farmaceutika svakodnevno se sve više razvija te se farmaceutici danas koriste u sve većim količinama. Humani i veterinarski farmaceutici kontinuirano se unose u okoliš većinom kao rezultat proizvodnih procesa, ispuštanjem komunalnih i industrijskih otpadnih voda, kao izlučevine te odlaganjem neupotrijebljenih farmaceutskih proizvoda. Veterinarski farmaceutici se danas sve više primjenjuju jer se koriste i za liječenje i kao promotori rasta. Zbog njihovih kemijskih i fizikalnih svojstava, mnoge od tih tvari ili njihovi biološki aktivni metaboliti završavaju u tlu i sedimentima, gdje se akumuliraju i mogu uzrokovati različite posljedice na kopnenim i vodenim organizmima. Važan izvor farmaceutika su ribogojilišta, pogotovo zadnjih deset godina zbog upotrebe antibiotika čija se količina izjednačila s količinom potrošnje farmaceutika u humanoj medicini. Zbog sve veće upotrebe antibiotika kod životinja i kod uzgoja riba, najveći problem koji se javlja jest otpornost bakterija na te antibiotike. Bakterije razvijaju otpornost i zbog dodavanja gnoja iz stočarskih farmi i mulja iz postrojenja za obradu otpadnih voda na poljoprivredna polja. Farmaceutici se koriste kao dodatak hrani i dodaju se direktno u vodu. Veliku primjenu nalaze i u agrikulturi te tako direktno dospijevaju u vodu i sediment. Potencijalno štetan učinak farmaceutika i njihovih razgradnih produkata na okolinu ili čovjeka, kao niti njihova ekotoksikološka svojstva nisu dovoljno poznati. Zbog nedovoljnog poznavanja svojstava, farmaceutici se svrstavaju u skupinu „novih zagađivala“ za koje do sada nije zakonom propisana maksimalno dopuštena granica koncentracije u okolišu. Spoznaja o različitim opasnostima koje mogu donijeti farmaceutici dovela je do povećanog istraživanja, te da bi se mogla pratiti sudbina farmaceutika u okolišu neophodno je razviti odgovarajuće analitičke metode. Osnovna karakteristika ove skupine zagađivala jest da oni ne moraju biti postojani u okolišu da bi imali negativne učinke na njega, jer se svakodnevno unose u okoliš. Farmaceutici se u sedimentima razgrađuju zbog djelovanja sunčeve svjetlosti, mikroorganizama i kemikalija prisutnih u sedimentu. Sklonost razgradnji i brzina razgradnje mogu se definirati vremenom poluraspada. Vrijeme poluraspada se obično iskazuje kao vrijeme potrebno da se razgradi pola od ukupno primijenjene količine farmaceutika. Što je dulje vrijeme poluraspada to je veća mogućnost prodiranja zagađivala do podzemnih voda. Lako hlapljivi farmaceutici mogu se prenjeti u atmosferu. Ako su postojani mogu se naći daleko od mjesta gdje su ispušteni. Većina postojećih postrojenja za obradu otpadnih voda nije projektirana za uklanjanje takve vrste zagađenja i veliki dio farmaceutika prolazi kroz postrojenja i ispušta se u vodotokove [1-3].

Vrlo učinkovit i jednostavan način uklanjanja farmaceutika iz vodene faze jest njihova sorpcija na odgovarajući sorbens. U dosadašnjim istraživanjima pokazalo se da je aktivni ugljik uspješno korišten kao sorbens za uklanjanje farmaceutika [4,5].

Glavni cilj ovog rada jest ispitati mogućnost korištenja pepela nastalog izgaranjem petrol kokska kao sorbens za uklanjanje veterinarskog antibiotika enrofloksacina iz vodene faze.

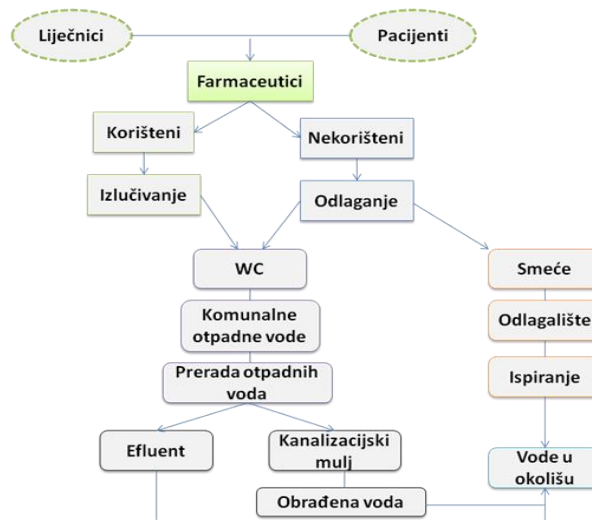
2. TEORIJSKI DIO

2.1. FARMACEUTICI

Farmaceutici su proizvodi koji se koriste zbog svoje biološke aktivnosti. Sastoje se od jednog ili više aktivnih farmaceutskih sastojaka, pomoćnih tvari, aditiva, kao i anorganskih soli ili drugih organskih kemikalija kao što su šećeri, mirisi, pigmenti i bojila. Proizvodi farmaceutске industrije prisutni su svugdje te se koriste u svakodnevnom životu. Farmaceutici pridonose našem zdravlju i visokom životnom standardu, međutim postoji kontradiktornost. Njihova proizvodnja, upotreba i primjena mogu, također, izazvati zagađenje i onečišćenje okoliša, a samim time mogu izazvati ozbiljne zdravstvene posljedice. Godine 1990. utvrđeno je da za sintezu 1 kg aktivnih farmaceutskih sastojaka nastane 50–100 kg otpada. Takav uvid pokrenuo je aktivnosti unutar farmaceutске industrije kako bi se smanjila količina otpada različitim mjerama, poput korištenja drukčijih i primjerenijih ("zelenijih") otapala i razvoj novih sinteza kako bi se izbjegla velika količina otpada. Zbog sve veće osjetljivosti analitičkih instrumenata, farmaceutici (kao i druga mikrozagađivala poput dezinficijensa, pesticida...) su detektirani u okolišu.

Farmaceutici se kontinuirano unose u okoliš kao rezultat proizvodnog procesa, odlaganja neupotrijebljenih farmaceutskih proizvoda ili kao izlučevine (slika 1). Neiskorišteni farmaceutici često završavaju u komunalnim otpadnim vodama jer se odbacuju u kanalizacijski sustav što nije pravilan način njihova odlaganja. Relativnu stopu proizvodnje, ispuštanja i korištenja farmaceutika u budućnosti nije lako predvidjeti, ali očekuje se povećanje količine farmaceutika u okolišu. U budućnosti se očekuje povećanje potrošnje farmaceutika zbog viših životnih standarda, te dužeg životnog vijeka čovječanstva. Veći broj starijih ljudi vodit će povećanju potrošnje farmaceutika. Osim toga, s povećanjem životnog

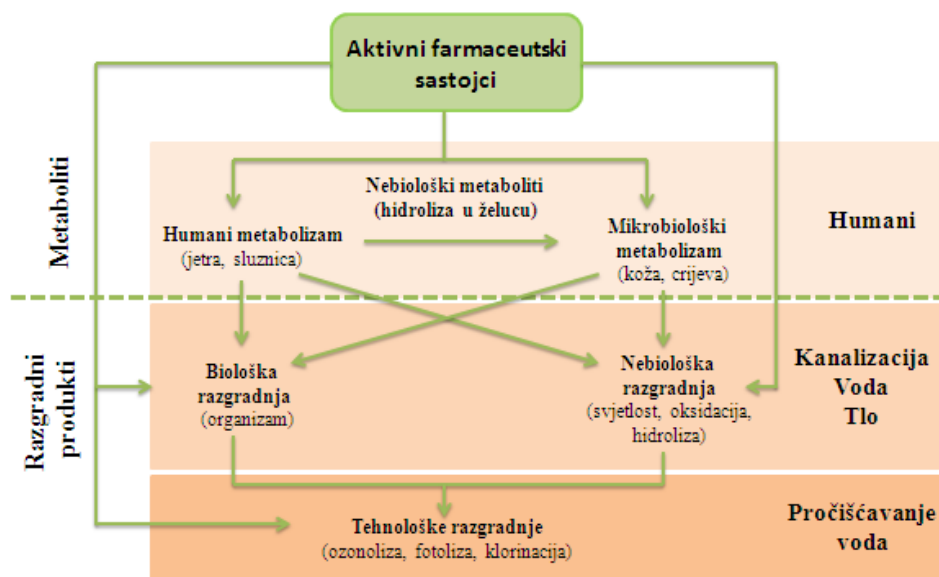
standarda i povećanja dostupnosti farmaceutika njihova upotreba povećat će se u cijelom svijetu, a posebno u brzo rastućim gospodarstvima. Ako se farmaceutici, njihovi metaboliti i razgradni produkti ne eliminiraju tijekom pročišćavanja otpadnih voda ili sorbiranja u tlo, oni mogu ući u vodeni okoliš i na kraju u pitke vode [6].



Slika 1. Putovi ulaska farmaceutika u vode u okolišu

Nakon što se farmaceutici unesu u okoliš, početni spojevi i metaboliti mogu proći strukturne promjene kroz niz biotičkih i abiotičkih procesa. Farmaceutici se mogu djelomično ili potpuno razgraditi različitim organizmima kao što su bakterije i gljivice ili djelovanjem abiotičkih procesa poput oksidacije, hidrolize i fotolize. Nastale molekule nazivaju se razgradni produkti (slika 2) koji predstavljaju nove kemijske spojeve s novim svojstvima.

Zbog biološke aktivnosti farmaceutika, nekih njihovih metabolita i razgradnih produkata postoji znatna zabrinutost vezana uz njihovu prisutnosti u vodenom okolišu i vodi za piće te se postavlja pitanje "Postoje li negativni učinci ovih spojeva na ljude i okoliš?". U početku, istraživanja su bila usmjerena na analizu i prisutnost tih mikroonečišćenja, a također uslijedila su istraživanja (eko)toksičnih učinaka. Koncentracije farmaceutika u vodenom okolišu kreću se u rasponu od ng/L do µg/L ovisno o učestalosti prepisivanja određenog farmaceutika te uspješnosti uklanjanja u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Ipak, postoje određeni rizici za zdravlje i okoliš s obzirom na njihov kontinuirani unos u okoliš te nepostojanje podataka o učincima smjese različitih farmaceutika. Iako je koncentracija farmaceutika u okolišu mala, zahvaljujući razvoju analitičke instrumentacije moguće je određivati male koncentracije prisutne u okolišu [6].



Slika 2. Metaboliti i razgradni produkti [6]

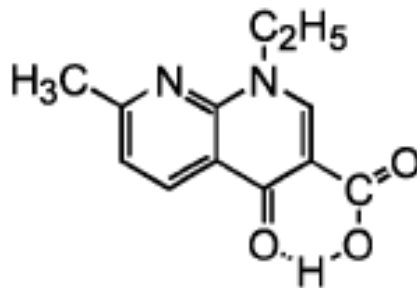
Kada dođu u okoliš, farmaceutici podliježu različitim procesima koji rezultiraju smanjenjem njihove koncentracije u okolišu. Dominantni procesi su sorpcija, koja je od velikog značaja za tetracikline i kinolone, i (bio)razgradnja. Fotorazgradnja i hidroliza mogu biti značajni u površinskim vodama te tijekom obrade otpadnih vode. Sorpcija može imati utjecaj na pokretljivost i (bio)dostupnost farmaceutika u okolišu. Vežanje farmaceutika na čestice tla ili sedimenta te stvaranje kompleksa može smanjiti njihovu aktivnost u okolišu [6]. Mogućnost sorpcije farmaceutika uvelike ovisi o kemijskoj strukturi spoja. Za razliku od vrlo lipofilnih polikloriranih bifenila (PCB) ili kloriranih pesticida (aldrina, dieldrina ili DDT-a), koji nisu ionizirani, farmaceutici su složene molekule koje mogu sadržavati i kisele i bazične grupe unutar iste molekule. Ionske su interakcije mogući mehanizam sorpcije, stoga sorpcija ili razdioba između dvije faze (voda i mulja ili voda i tlo) ovisi o pH. Primjerice, topljivost, hidrofobnost, razdioba i sorpcija ciprofloksacina jako ovisi o pH vrijednosti. Neki farmaceutici sadrže planarne aromatske strukture pogodne za interkaliranje, primjerice u slojeve nekih minerala gline. Stoga, sorpcija takvih spojeva ovisi ne samo o vrijednostima $\log K_{ov}$, već je regulirana pH vrijednošću, redoks potencijalom, kemijskom strukturom i kemijskom prirodom sorbenta i sorbata [7].

Bakterije i gljivice su dvije skupine organizama koje bi najbolje mogle razgraditi organske spojeve. Gljivice su posebno važne u tlu, ali uobičajeno ne igraju značajnu ulogu u vodenom okolišu. Stoga se pretpostavlja da su bakterije odgovorne za većinu biorazgradnih procesa u površinskoj, podzemnoj i morskoj vodi. Brzina i stupanj biorazgradnje farmaceutika u

procesu pročišćavanja otpadnih voda i vodenom okolišu ovisi o vrsti i broju mikroorganizama kao i samom farmaceutiku kojega koristimo. Prisutnost farmaceutika u vodenom okolišu pokazuje nepotpunu eliminaciju tijekom postupaka pročišćavanja otpadnih voda [6].

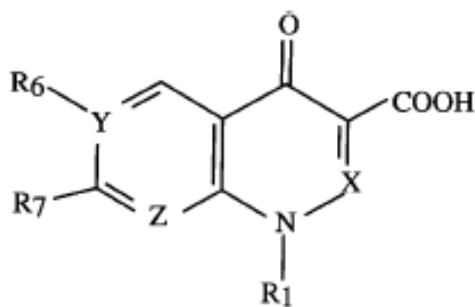
2.1.1. Fluorokinoloni

Fluorokinoloni su antibiotici širokog spektra djelovanja te primjenjuju se pretežito protiv Gram-negativnih bakterija. Kinoloni djeluju baktericidno tako da inhibiraju sintezu nukleinskih kiselina. Prvi lijek iz skupine kinolona, otkriven 1962. godine, je nalidiksična kiselina (slika 3).



Slika 3. Nalidiksična kiselina [8]

Kinoloni su podijeljeni u tri generacije, a neki izvori navode i četiri. Fluorokinoloni se ubrajaju u drugu generaciju i razvijeni su osamdesetih godina dvadesetog stoljeća. Tu se ubrajaju: norfloksacin, ciprofloksacin, enfloksacin, danofloksacin, difloksacin, marbofloksacin i enoksacin (slika 4).



| | R ₁ | X | Y | R ₆ | R ₇ | Z |
|----------------|--------------------------------|----|---|----------------|----------------|----|
| norfloksacin | -C ₂ H ₅ | CH | C | F | | CH |
| ciprofloksacin | | CH | C | F | | CH |
| enrofloksacin | | CH | C | F | | CH |

Slika 4. Opća strukturna formula kinolona [8]

Fluorokinoloni su razvijeni tako da se na šestu poziciju bazičnog kinolonskog prstena dodao fluor, a na sedmu piperazinska skupina. To im je povećalo antibakterijsko djelovanje aktivnog kinolona i moć sorpcije oralnog pripravka. Prvi fluorokinolon odobren za medicinsku upotrebu je norfloksacin, a kratko zatim i ciprofloksacin. Prvi fluorokinolon odobren za upotrebu na životinjama je enrofloksacin. Fluorokinoloni su proširili djelovanje na više gram-pozitivnih, a i na neke gram-negativne bakterije. Zahvaljujući povoljnim antibakterijskim i farmakokinetičkim svojstvima, ne koriste se samo u kliničke svrhe nego i za prevenciju bolesti životinja te u ribogojilištima.

Antibakterijska aktivnost fluorokinolona ovisi o pH jer inhibiraju bakterijsku DNK girazu, proces koji ovisi o pH i koncentraciji kiseline. Stoga je poznavanje konstante ionizacije fluorokinolona neophodno za razumijevanje njihove biološke aktivnosti. Kinoloni i neki dvovalentni kationi na primjer Mg²⁺ tvore 1:1 komplekse.

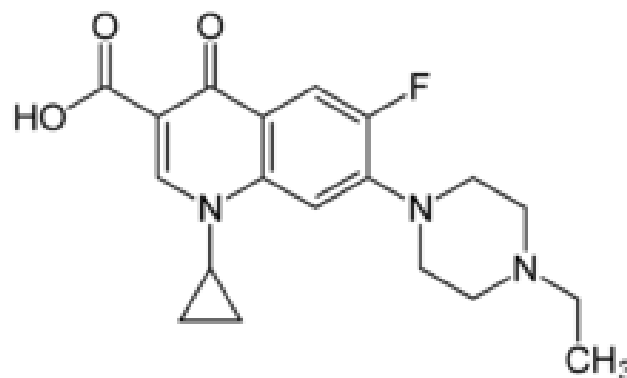
Fluorokinoloni su amfoterni antibiotici koji se jako sorbiraju na organsku tvar u fekalijama i tlu. Prema tome, njihova razgradnja biotičkim i abiotičkim procesima u gnojivu je potisnuta što vodi zagađenju poljoprivrednih površina koje se obrađuju takvim gnojem. Posljedica velike potrošnje fluorokinolona i činjenice da se velikim dijelom izlučuju iz organizma nepromijenjeni, ovi antibiotici su detektirani u gradskim otpadnim i površinskim vodama. Takvi antibiotici uz sulfonamide, tetracikline i makrolide su najčešće detektirani u prirodi [8]. Visoke količine fluorokinolona (nekoliko mikrograma po litri) određene su u otpadnim vodama iz domaćinstva, otpadnim vodama farmaceutske industrije te u površinskim vodama

[1-3, 9, 10-13]. Najveće koncentracije (nekoliko stotina mikrograma po litri) određene su u bolničkim otpadnim vodama [14].

2.1.2. Enrofloksacin

Enrofloksacin je sintetski kemoterapeutik iz grupe fluorokinolona (slika 5). Enrofloksacin inhibira funkciju dva enzima, topoizomeraze II i topoizomeraze IV. Topoizomeraza II (DNK-giraza) je odgovorna za replikaciju DNK u jezgri bakterijske stanice. To je proces koji je neophodan za grupiranje bakterijskih kromosoma unutar stanice. Kod gram-negativnih uzročnika bolesti, enrofloksacin inhibira enzim DNK-girazu vežući se za njenu podjedinicu A, čime se onemogućava i sinteza mRNK. Enrofloksacin, kao i drugi fluorokinoloni, ima širok spektar djelovanja u daleko manjim koncentracijama u odnosu na tradicionalne antibiotike, kao što su penicilini, cefalosporini, tetraciklini, makrolidi te sulfonamidi.

Enrofloksacin se primjenjuje peroralno (s hranom, u mlijeku ili vodi za piće) i parenteralno, te se nakon resorpcije, kao i drugi fluorokinoloni, dobro i brzo distribuira po svim tkivima organizma zahvaljujući svojoj izrazitoj lipofilnosti i slaboj ionizaciji. Enrofloksacin se metabolizira do aktivnog metabolita ciprofloksacina koji se i sam koristi u terapijske svrhe [15].



Slika 5. Struktura enrofloksacina[16]

2.2. GORIVO

Goriva su sve tvari koje sagorijevanjem daju toplinu, te pri oksidaciji oslobađaju izvjesnu količinu topline što se može praktično koristiti u različite svrhe. Kemijskim procesom gorenja dobiva se toplinska energija. U najviše slučajeva oksidacija je spajanje gorive tvari i kisika. Prilikom oksidacije dolazi do kemijske reakcije, promjene u strukturi atoma goriva i oksidatora (kisika), te se takva goriva svrstavaju u kemijska goriva. Gorive tvari su najvećim dijelom ugljici, pa je gorenje spajanje kisika (gorive tvari) s ugljikom, i ne-ugljična goriva kao vodik, klor, amonijak, natrij. Postoji, također, određeni broj tvari koje izgaraju, ali ne moraju biti goriva. Da bi se jedna tvar mogla koristiti kao gorivo, mora zadovoljavati slijedeće uvjete:

- da procesom izgaranja proizvode znatnu količinu topline u kratkom periodu,
- da se može ekonomično iskoristiti,
- da se u prirodi nalaze u dostatnim količinama,
- da je eksploatacija relativno laka i ekonomična, ako se radi o prirodnim gorivima, odnosno da je proizvodni postupak tehnički ostvarljiv i rentabilan, ako se radi o umjetnim gorivima,
- da u sebi ne sadrži neizgorivih tvari – balasta,
- da bitno ne mijenjaju svoj sastav i svojstva pri skladištenju, transportu i rukovanju,
- da se može lako skladištiti i transportirati,
- da nije skupa.
- da pri oksidaciji ne razvija štetne plinove opasne za život ljudi, životinja i biljaka, te da on ne djeluju korozivno na kovinsku opremu i strojeve.

Ako tvar zadovoljava sve gore navedene uvjete, može se koristiti kao energetski izvor [17, 18].

Postoji nekoliko podjela goriva, ovisno o kriterijima. Najčešća je podjela prema agregatnom stanju i prema načinu dobivanja:

1.) Prema agregatnom stanju goriva se dijele na:

- čvrsta
- tekuća i
- plinovita;

2.) Prema nastanku to su:

- fosilna(biljna i životinjska),

- mineralna (anorganske mineralne tvari) i
- umjetna;
- prema vrsti izvora energije dijele se na:
- kemijska i
- nuklearna

3.) Prema svojstvima goriva se dijele na:

- samozapaljiva,
- nesamozapaljiva,
- termostabilna i
- termonestabilna;

4.) Prema primjeni dijele se na ona za:

- peći i ložišta,
- brodske motore i lokomotive,
- reaktivne motore,
- raketne motore i
- nuklearne reaktore.

Goriva se mogu podijeliti i prema kriteriju postojanosti i nepostojanosti pri zagrijavanju. Tako ugljikovodici, postojani na višim temperaturama, mijenjaju agregatno stanje i izgaraju. Takva su goriva prikladna za pogon motora, jer se tek na visokim temperaturama raspadaju na vodik i ugljik koji mogu izgarati u okside uz odgovarajuću oslobođenu toplinu [17, 18].

Tablica 1. Opća podjela goriva prema agregatnom stanju i stupnju prerade [18]

| Agregatno stanje | Stupanj prerade | |
|------------------|---|---|
| | Prirodna goriva | Prerađena i umjetna goriva |
| Čvrsto | Drvo, treset, lignit, smeđi (mrki) ugljen, kameni, gorivi škriljci, | Drveni ugljen, briketi, polukoks, koks i dr. |
| Tekuće | Nafta | Benzin, petrolej, plinsko ullje, mazut, alkoholi i dr. |
| Plinovito | Prirodni zemni plin | Rafinerijski, destilacijski, generatorski, vodeni, rasvjetni plin i dr. |

U gorivima se nalaze gorive i negorive komponente. U gorive sastojke ubrajaju se ugljik, vodik i sumpor, a u negorive kisik, dušik, vlaga i mineralne tvari (pepeo).

Ugljik je temeljna i sastavna tvar svih goriva i s energetskog stajališta ako gorivo sadrži više ugljika gorivo je kvalitetnije i bolje. Ugljik se u gorivima može nalaziti u slobodnom stanju ili biti vezan s vodikom. Pri izgaranju 1 kg ugljika u ugljik (IV) oksid oslobodi se 34082 kJ/kg. Ako uz proces izgaranja nema dovoljno kisika ili zraka, ugljik izgara u ugljik(II) oksid i oslobađa se znatno manje energije, samo 10216 kJ/kg. Da bi gorivo bilo što kvalitetnije mora se osigurati dovoljan dotok kisika ili zraka u suvišku.

Vodik je po važnosti druga komponenta u gorivu, a može se nalaziti u slobodnom ili u vezanom stanju. Vodik je najjači toplinski sastojak goriva jer pri izgaranju 1 kg vodika s kisikom u vodi oslobađa se 142777 kJ/kg.

Sumpor se u gorivima nalazi u slobodnom i sulfidnom stanju, u sastavu raznih sulfata. Negorivi sumpor (u obliku sulfata) ne utječe tijekom izgaranja na svojstva goriva i prelazi u pepeo. Gorivi sumpor pojavljuje se u obliku složenih organskih spojeva i kao piritni sumpor. Izgaranjem sumpor prelazi u sumpor(IV) oksid i oslobađa se mala količina energije. Iako sumpor izgaranjem oslobađa toplinu bit će nepoželjan sastojak goriva, jer su plinovi nastali izgaranjem goriva štetni za živa bića i korozijski djeluju na kovinske uređaje.

Kisik se ubraja u negorive tvari, ali potpomaže gorenje i omogućuje izgaranje. U gorivima se nalazi vezan s drugim elementima, osim u plinovitim gorivima u kojima se nalazi u slobodnom stanju. Kisik je također nepoženjan kao sastojak goriva.

Dušik se pojavljuje u gorivima u obliku organskih spojeva. U čvrstim i tekućim gorivima ima ga malo (0-2%), a u plinovitim ga ima nešto više. Dušik ne gori i ne sudjeluje u procesu izgaranja.

Mineralne tvari (pepeo) neizgorivi su ostatak u procesu izgaranja. Sve vrste goriva, osim plinovitih i najlakših frakcija prerade nafte, sadrže u sebi mineralne primjese. Različitim ispitivanjima utvrđeno je da se 95-98% svih mineralnih tvari sastoji od:

- silikata, uglavnom aluminosilikata,
- sulfida i
- karbonata kalcija, magnezija i donekle željeza.

U procesima izgaranja mineralne tvari trpe brojne složene promjene, razlažu se i djelomice oksidiraju, stvaraju i ostatak - pepeo. Pepeo je štetan sastojak jer smanjuje toplinsku moć i otežava primjenu.

Vlaga se nalazi u gorivima kao gruba, higroskopna i konstitucijska. Gruba vlaga dopijeva u gorivo izvana, kvašenjem, a odstranjuje se sušenjem. Higroskopna vlaga nalazi se u finim porama goriva i uklanja se sušenjem goriva na temperaturi 105-110 °C. Konstitucijska vlaga je voda u sastavu samog goriva, kemijski vezana, najčešće u obliku kristalne vode [18].

Svako gorivo za vrijeme izgaranja prolazi kroz četiri faze: sušenje, isplinjavanje, rasplinjavanje i izgaranje krutog ugljika, te izgaranje plinovitih sastojaka [20].

2.2.1. Čvrsta goriva

Čvrsta goriva dijele se na prirodna i umjetna. Prirodnim gorivima smatraju se sve one tvari koje se nalaze u prirodi, te ih možemo podijeliti u dvije skupine:

- vegetabilna goriva, u koje se ubraja drvo i
- fosilna goriva, koja su nastala od vegetabilnog goriva procesom mineralizacije.

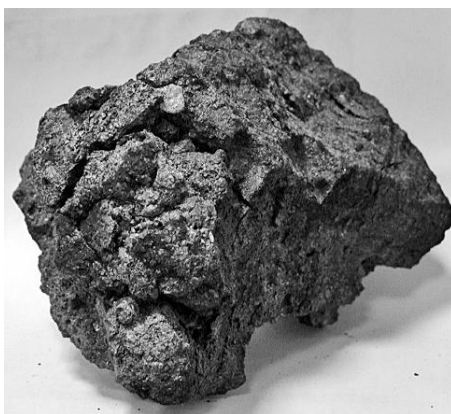
U umjetna čvrsta goriva ubrajaju se ona koja se dobivaju preradom od prirodnih goriva, pri čemu dolazi do promjene oblika tvari ili ponekad i do unutarnjih kemijskih promjena [18].

2.2.1.1. Koks

Koks je umjetno, čvrsto visokokalorično gorivo, ostatak određenih vrsta bitumenskih ugljena (kameni ugljen - lignit) koji se dobiva postepenim zagrijavanjem do visokih temperatura, bez kontakata sa zrakom, sve dok ne izgore ili ishlape sva njegova onečišćenja. Koks je vrsta ugljena koji je tvrd, šupljikav i krt. Može biti raznih boja od crne do metalno sive (slike 6 i 7).



Slika 6. Koks crne boje [21]



Slika 7. Koks sive boje [22]

Pretpostavlja se da su koks prvi počeli upotrebljavati Kinezi u 9. stoljeću. Razvitkom upotrebe koksa Kinezi počinju u 11. stoljeću koks koristiti u visokim pećima. U Europi se koks počeo koristiti tek od sredine 18. stoljeća u Engleskoj. Koks je i danas vrlo primjenjivo i vrijedno čvrsto gorivo u metalurgiji, a i danas se koristi u visokim pećima. Nazivamo ga i umjetnim ugljenom jer je nastao preradom prirodnih tvari.

Koks se proizvodi suhom destilacijom ugljena. Suha destilacija jest proces zagrijavanja ugljena bez pristupa zraka, pri čemu dolazi do toplinske razgradnje. Polaganim zagrijavanjem usitnjenih bitumenskih ugljena (kamenog ugljena ili lignita) u visokim industrijskim pogonima - koksarama, kad temperature dosegnu više od 200 °C dolazi do razgradnje ugljena. Pritom se stvaraju i plinoviti sastojci od kojih se hlađenjem izdvaja tekući dio – kondenzat, dok drugi dio ostaje u plinovitom stanju. Tekući kondenzat rastavlja se na uljni dio – katran i vodeni dio - otopina različitih spojeva. Čvrsti ostatak je koks. Suha destilacija primjenjuje se prvenstveno za kameni ugljen, a i za smeđi ugljen. Izvodi se u koksarama ili plinarama, pri čemu je u koksarama težište na koksu, a u plinarama na proizvodnji plina.

Industrijska proizvodnja koksa odvija se u komornim pećima sastavljenim od više komora koje stvaraju baterije duljina 14-15 m, visine 4-5,5 m i širine 0,4-0,45 m, zagrijavanje od 15 do 18 sati. U tim pećima zagrijavanje mase ugljena odvija se slojevito, od površine peći prema središtu, uz postupnu transformaciju ugljena. Gorive hlapljive tvari, koje nastaju u prvoj fazi procesa koksiranja – destilacijski plinovi i katran, prolaze kroz zonu visokih temperatura i podvrgavaju se daljnjoj preradi, dajući konačne proizvode – katran, benzen, koksni plin i drugo. S tim plinovima otklanjaju se vodik, dušik, sumpor, kisik i hlapljivi ugljik. Koksni ostatak obogaćuje se sadržajem ugljika. Gotov koks iz peći gasi se vodom i razvrstava na mehaničkim rešetkama.

U procesu koksiranja po toni ugljena, računato na suhu masu, dobiva se 750-800 kg koksa, 300-330 m³ visokotemperaturnih destilacijskih plinova, 20-50 kg katrana, oko 8-10 kg sirovog benzena i 2-3 kg amonijaka.

Dobiveni koks sadrži 90-95% ugljika, 1% vodika, 1,5-2% kisika i dušika, 2-4 % vlage i do 11% mineralnih primjesa. Razlikuju se metalurški i plinski koks. Kod suhe destilacije u koksarama, na visokim temperaturama (1000 - 1200 °C) nastaje *metalurški koks*.

Metalurški koks prosječnog promjera od 40 -100 mm, koristi se u cijelom svijetu u visokim pećima za proizvodnju željeza i čelika. Dobar metalurški koks je srebrno-sive boje, metalnog je sjaja, mora biti tvrd i čvrst, i na udarac davati jasan znak. Ne smije imati više od 1% sumpora i mora sadržavati manju količinu pepela. Postoje dvije vrste metalurškog koksa: koks za visoke peći i ljevaonički koks.

Koks za visoke peći mora sadržavati više pora, s volumenom pora oko 50%, od ljevaoničkog, jer lakše stvara ugljikov(II) oksid, što je potrebno u procesu visoke peći. Kod koksa za visoke peći važna je njegova zatezna čvrstoća, tj. ne smije se drobiti pod tlakom sloja šarže, i on treba iznositi 120-200 bara.

Metalurški ili ljevaonički koks lakše izgara u ugljik(IV) oksid, što odgovara potrebama u ljevaonici. Ljevaonički koks, s poroznošću oko 25%, je gust, zbijen i može podnijeti tlak od 12 do 20 N/mm², on se također koristi u visokim pećima za taljenje željezne rude.

Plinski koks proizvodi se u plinarama, u pećima i komorama, od ugljena bogatog hlapljivim sastojcima. Tamno-sive je boje, lako se pali, mekši je, sadrži relativno velike količine pepela te nije pogodan za metalurške svrhe [18].

Kod suhe destilacije na nižim temperaturama (450 – 550 °C) nastaje polukoks. Polukoks je čvrsti ostatak suhe destilacije [18]. Polukoks ima znatno manji postotak ugljika (do 85%), a veći postotak hlapljivih sastojaka, te vodika, sumpora, kisika i dušika. Obično se upotrebljava za dobivanje gorivih plinova ili se loži u termoelektranama u neposrednoj blizini proizvodnje polukoksa. Naime, polukoks se lako pali pa je vrlo nezgodan za transport udaljenim potrošačima [19].

2.2.1.2. *Petrol koks*

Petrol koks se dobiva kao sporedni proizvod (oko 20 do 25 masenih postotaka) rafinerijskog procesa toplinskog koksiranja, pretežito od teških ostataka atmosferske i vakuumske destilacije nafte. Naziv koksiranje uvedeno je zbog raznolikosti, odnosno posebnosti procesa u okviru rafinerijske prerade nafte. Petrol koks pripada grupi materijala s visokim udjelom ugljika. Za dobivanje kvalitetnog petrol koksa sirovina treba sadržavati više aromatskih spojeva. Reakcije hidrogenacije i polimerizacije dovode do stvaranja aromatskih planarnih makromolekula pri temperaturi oko 400- 450 °C. Petrol koks je crne ili tamno sive boje. Petrol koks sadrži 90-97% ugljika, vodika 1,5-8%, te također sadrži dušik, klor, sumpor i spojeve teških metala. Koksiranjem sirovine na visokim temperaturama dobiva se tzv. *zeleni koks* koji sadrži još oko 6 do 14% hlapljivih tvari i uglavnom se rabi kao gorivo (malen udjel pepela, malen udio metalnih sastojaka i visoka toplinska vrijednost), kao zamjena metalurškomu koksu ili kao čisti reaktant za proizvodnju kalcijeva i silicijeva karbida. Kalcinacijom, tj. zagrijavanjem zelenoga koksa na 900 do 1300 °C, dobiva se petrol koks boljih svojstava (*kalcinirani koks*) koji služi za izradu elektroda koje se rabe u proizvodnji čelika i aluminija. Termičkom obradom kalciniranog petrol koksa na još višim temperaturama mogu se dobiti sintetski grafit, ugljični abrazivi i dr.

Njegova je primjena prvenstveno kao mlazno gorivo, a zatim i za izradu elektrolizacijskih elektroda (nizak sadržaj sumpora i metala), posebice anoda u proizvodnji aluminija. Petrol koks se često koristi i kao regulator kvalitete, tj. služi kao sredstvo za naugljičenje u ljevaonicama [23, 24]

Među krute produkte izgaranja koksa ubrajaju se: lebdeći pepeo, pepeo s dna ložišta (šljaka) i produkti odsumporavanja dimnih plinova. Njihova svojstva ovise o fizikalno-kemijskim svojstvima ugljena (koksa), veličini čestica koksa prilikom izgaranja, procesu izgaranja i načinu prikupljanja. Sadržaj pepela je pokazatelj anorganskih primjesa u koksu.

Lebdeći pepeo (eng. *fly ash*) čini najveći dio krutih produkata izgaranja čak 80%, a prikuplja se na elektrostatskim filtrima. Izgledom je svijetlo sive boje i nepravilnog oblika, veličine čestica 0,2 - 90 µm. Pepeo s dna ložišta koji se naziva šljaka (eng. *bottom ash*) sastoji se od većih čestica i otopljenog materijala, izgledom je grublji i tamnije sive boje zbog prisutnosti neizgorenog ugljika te uglavnom zaostaje u ložištu. Ispitivanja sadržaja metala u ova dva ostatka izgaranja, pokazala su da se elementi manje atomske mase talože u lebdećem pepelu

(As, B, Bi, Cd, Ga, Ge, Mo, Pb, S, Sb, Sn, Tl i Zn Cu, Zn), dok oni veće atomske mase (Fe, Mn, P, Ti, Zr, Co) nalaze se u šljaci. Neki elementi kao što su Al, Ba, Be, Co, Cr, Hf, Li, Mg, Na, Nb, Ni, Sr, V, W, Y, lantanidi i aktinoidi ne pokazuju sklonost prema lebdećem pepelu ili šljaci. S okolišnog aspekta, određivanje elemenata u tragovima iz pepela nakon izgaranja privlači mnogo veću pažnju nego određivanje glavnih i sporednih elemenata. Stoga je definirano da su potencijalno opasni elementi : Be, Cr, Mn, Co, Ni, As, Se, Cd, Sb, Hg, Pb, V, Cu, Zn, Ga, Mo, Sn i Ba [20].

Najveći problemi vezani su uz zbrinjavanje krutih produkata nastalih izgaranjem. Upravljanje pepelom zapravo predstavlja globalni problem kojim se bavi velik broj zemalja. Prilikom zbrinjavanja, nužno je poduzeti mjere da se štetni utjecaj pepela na okoliš smanji. Potrebno je bolje poznavanje pokretljivosti potencijalno opasnih kemijskih elemenata iz pepela s obzirom na njegovo odlaganje i upotrebu. U novije vrijeme, dobra svojstva pepela nastoje se što je moguće više iskoristiti te se stalno traže nove, učinkovite primjene pepela kao sirovine. Unatoč dostupnim tehnologijama i kontinuiranim istraživanjima samo mali dio pepela pronašao je komercijalnu primjenu, dok se ostatak pohranjuje na odlagališta.

S gledišta utjecaja na okoliš, uz naknadnu obradu plinova, kapljevitih proizvoda i vode, obrada i rukovanje koksom (emisija krutih lebdećih čestica) ključni su momenti procesa koksiranja. Koks se iz proizvodnog procesa zatvorenim konvejerima/transporterima odvodi u skladište. Najbolje raspoložive tehnike rukovanja koksom su: zatvoreni sustavi prijevoza i skladištenje, filtriranje i vlaženje s ciljem sprječavanja emisija krutih lebdećih čestica u zrak.

Tako je ECOBA - Europska organizacija za proizvode izgaranja ugljena (eng. *European Coal Combustion Product Association*) objavila podatak da se u Europi samo 48% lebdećeg pepela iskorištava kao daljnja sirovina, a ostatak se pohranjuje.

Upotreba lebdećeg pepela je prepoznata u dobivanju zeolita, u poljoprivredi, proizvodnji betona i cigli kao zamjena za cement, te kao sirovina u građevinskim materijalima. Također, dio se koristi za ceste u asfaltnoj smjesi, sastojcima stakla i keramike. Osim toga danas su u fazi razvoja nove mogućnosti primjene kao što su:

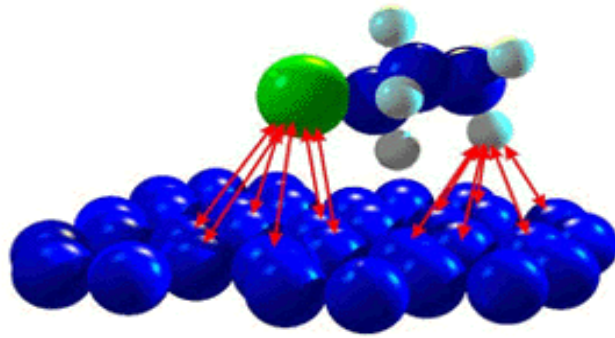
- proizvodnja aditiva za imobilizaciju industrijskog otpada i otpada nakon tretiranja vode,
- ekstrakciju vrijednih metala kao što su: Al, Si, Fe, Ge, Ga, V, Ni,
- stabilizaciju tla u rudnicima,
- stabilizaciju u izgradnji cesta,
- izgradnju nasipa,
- kao sorbens u postupku odsumporavanja dimnih plinova,

- u proizvodnji vatrootpornih materijala,
- u proizvodnji filtarskih materijala,
- u proizvodnji keramičkih materijala različite primjene

Osim pronalazanja načina veće iskoristivosti lebdećeg pepela, namjera je iskoristiti svojstva pepela za poboljšavanja i tijekom njegovog odlaganja. Odlaganje alkalnog lebdećeg pepela može poboljšati kvalitetu vode neutralizirajući kiselo dreniranje i smanjujući količinu otopljenih zagađivala. Ispitivane su i mogućnosti odlaganja pepela u napuštene rudnike u svrhu kontrole kiselog dreniranja napuštenih površina i podzemnih rudnika. Za učinkovito pohranjivanje pepela u podzemne rudnike ugljena poželjno je da pepeo bude kemijski inertan, te da ne sadrži ugljik, kako bi se izbjeglo spontano zagrijavanje. Usporedna karakterizacija lebdećeg pepela i smjese lebdećeg pepela i šljake pokazala je da je za odlaganje u rudnike zbog svojih karakteristika prikladnija smjesa lebdećeg pepela i šljake. Šljaka je mnogo grublja u odnosu na lebdeći pepeo, te je njena permeabilnost usporediva s pijeskom. Visoka permeabilnost šljake i smjese šljake i lebdećeg pepela omogućuje odlaganje u napuštene rudnike [20, 24].

2.3. Sorpcija

Sorpcija (lat. *sorbere* srkati, gutati), jest selektivno upijanje tvari (plinova, para, kapljevina, krutina) od neke druge tvari, prijanjanje jedne tvari uz drugu (slika 8). Pojam sorpcije (J.W. McBain, 1909. g.) je općenit pojam kojim se podrazumijeva selektivni prijenos do površine i/ili u masu čvrste ili tekuće faze. Čestica koja se sorbira zove se sorbat, a sorpcijsko sredstvo sorbens. Proces sorpcije odvija se na svakoj granici faza, ali prvenstveno je s tehničkog stajališta zanimljivo stanje na granici tekuće – čvrsto i plinovito – čvrsto. Uzrok sorpcije su privlačne sile između čvrste površine i molekula fluida koje dolaze u kontakt s čvrstom podlogom. Osnova sorpcije leži u energiji površine materijala. U većini materijala, svi atomi i molekule povezane su kemijskim vezama (bilo ionskim, kovalentnim ili vezama metalne prirode) s drugim atomima i molekulama. Izuzetak predstavljaju atomi koji se nalaze na površini materijala, koji nisu potpuno okruženi drugim atomima. Iz tog razloga, površinski atomi imaju manji ili veći afinitet u formiranju veza s nekim drugim atomom koji se nađe u blizini.



Slika 8. Vezanje molekula adsorbata na čvrstu fazu [25]

Različiti faktori utječu na sorpciju, a to su:

1. Površina sorbensa

- polarne, nepolarne površine (polarna tvar će se jače sorbirati polarnim sorbensom)
- porozni, neporozni sorbensi
- metalne površine
- glatke, hrapave površine (na bridovima bolja, u udubinama slabija sorpcija)
- nabijenost čestica - minimalna sorpcija (aktivni ugljen negativno nabijen)

2. Priroda sorbata (tvari koja se sorbira)

- topljivost tvari (što je manja topljivost, sorpcija bolja, veća topljivost podrazumijeva jaču vezu otapalo-otopljena tvar pa je sorpcija slabija)
- Traubeovo pravilo koje kaže da što je veći n u C-lancu $(CH_2)_n$ to je bolja sorpcija
- funkcionalne grupe
- H-veze
- atomi, molekule, ioni, dipolne molekule s permanentnim ili induciranim dipolom

Sposobnost tvari da se sorbira povećava se s povećanjem molekulske mase, povećanjem broja funkcionalnih grupa, dvostrukom vezom ili prisutnošću halogenih elemenata i spojeva, te povećanjem polarnosti molekule.

3. pH otopine

pH-vrijednost otopine je značajna jer utječe na doseg sorpcije. Organska se zagađivala iz vode uklanjaju sorpcijom bolje ukoliko je niži pH, primjerice površina aktivnog ugljena ima veći kapacitet sorpcije pri nižim pH vrijednostima.

4. Temperatura

S povećanjem temperature smanjuje se sorpcija jer je sorpcijska ravnoteža egzotermnog karaktera.

5. Vrsta sorbensa

Svaka čvrsta tvar je potencijalni sorbens, ali bitan je površinski karakter te čvrste tvari. Malo je zapravo čvrstih tvari koje imaju dovoljnu selektivnost i kapacitet koje ih čine ozbiljnim kandidatima za komercijalne sorbense.

Najčešći korišteni sorbensi su porozne strukture. Zajednička karakteristika svih mikroporoznih sorbensa jest to da imaju veliku površinu po jedinici mase tvari. Ta velika površina sastoji se od mreže mikropora unutar čestica sorbensa. Najčešće korišteni industrijski sorbensi su:

- silikagel,
- aktivirana glinica (Al_2O_3),
- molekularna sita (zeoliti) i
- aktivirani ugljik (ugljen).

Ostali korišteni sorbensi su: prirodni ugljeni, obrađeni ugljeni, drvene strugotine, treset, tekući pepeo i metalni oksidi. Najatraktivniji je aktivni ugljen koji se priprema iz drva, lignite, ugljena, pirolizira do ugljičnog ostatka, a zatim se u procesu aktiviranja u atmosferi CO_2 , CO , O_2 i H_2O plina, zraka ili drugih plinova na temperaturama između 300°C i 1000°C formira aktivna porozna struktura.

S obzirom da u fluidu postoji mnoštvo vrsta molekula (otapalo, jedna ili više otopljenih tvari) sorpcija je tipični selektivni efekt, koji se prvenstveno odnosi na otopljene tvari, a privlačne sile između sorbensa i medija (npr. vode) mogu se praktički zanemariti.

S obzirom na prirodu privlačnih sila postoje tri osnovna tipa sorpcijskih pojava:

1. fizikalna (van der Waalsova) sorpcija,
2. elektrostatska sorpcija i
3. kemisorpcija.

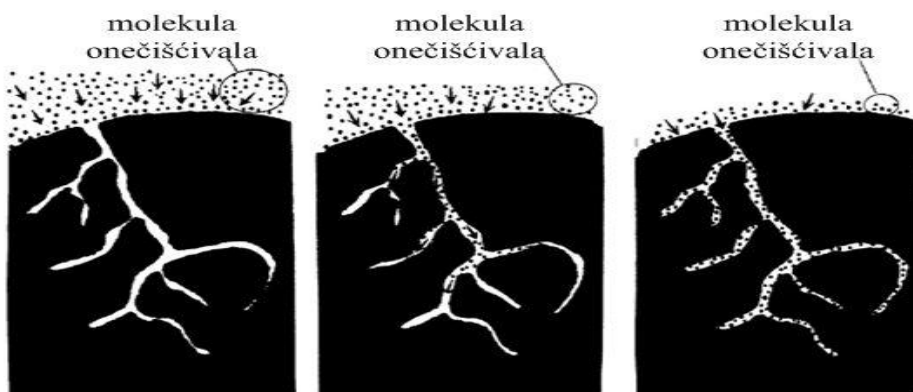
Fizikalna sorpcija ima puno manje egzotermne efekte od elektrostatske sorpcije i kemisorpcije, ali je mnogo brža, iako se o brzini sorpcije može govoriti samo ako se i druge pojave koje je uvijek prate uzimaju u obzir (difuzija) [25].

Sorpcija se koristi za:

- uklanjanje mirisa/ mirisnih tvari
- uklanjanje hlapljivih otapala (benzen, etanol, freon)
- sušenje procesnih plinova
- oporabu korisnih sastojaka

Stupnjevi sorpcije (slika 9):

1. difuzija molekule onečišćujuće tvari do površine sorbenta,
2. prijenos u pore sorbenta
3. nastajanje monosloja sorbata na površinu sorbenta



Slika 9. Prikaz stupnjeva sorpcije [25]

2.3.1. Sorpcijske izoterme

Sorpcija je ravnotežni separacijski proces. Pri kontaktu plinovite ili tekuće faze sa sorbentom, molekule plina ili otopljene tvari prelaze na površinu sorbenta sve dok se u sustavu ne uspostavi ravnotežno stanje. Ravnotežno stanje se, u pravilu, definira pri konstantnoj temperaturi, tj. izražava se izotermnim krivuljama, odnosno jednadžbama. Što se tiče brzine uspostavljanja ravnoteže treba spomenuti da se tu radi o barem dva slijedna procesa:

- približavanju, transportu čestica prema površini na kojoj će doći do sorpcije i
- smještaju čestica na površinu pri čemu nije svejedno kamo će se smjestiti.

Ovaj drugi korak je često važniji. Važno je pronalaženje i smještaj na adekvatno mjesto. Sorpcije može biti vrlo brza – u svega nekoliko mikrosekunda ili može trajati satima. Sorpcijske izoterme daju, dakle, ovisnost količine sorbirane tvari po jedinici mase sorbenta o koncentraciji otopljene tvari u otopini. Predloženo je mnogo empirijskih i teorijskih izraza za sorpcijske izoterme, od kojih nijedna ne definira na zadovoljavajući način sve slučajeve sorpcije [25].

2.3.1.1. Henryev zakon (*linearna izoterma*)

Henryev zakon je plinski zakon, koji tvrdi da je kod konstantne temperature, količina plina otopljenog u tekućini, direktno proporcionalna parcijalnom tlaku tog plina, u ravnoteži s tekućinom. Drugim riječima, topljivost plina u tekućini direktno je proporcionalna s tlakom plina iznad tekućine. Henryev zakon predstavlja najjednostavniju izotermu, u kojoj se količina sorbirane tvari mijenja izravno s ravnotežnom koncentracijom otopljene tvari. Može se prikazati preko izraza:

$$q_e = KC_e + m \quad (1)$$

pri čemu je q_e količina sorbirane tvari po jedinici mase sorbenta (mg/g), C_e ravnotežna koncentracija adsorbata (mg/L), K i m su konstante. Ova linearna izoterma se često smatra posebnim slučajem Langmuirovog modela koji se javlja pri vrlo niskim koncentracijama otopljene tvari. To jest, pri jako niskim koncentracijama otopljene tvari Langmuirov model je reduciran na ovu linearnu izotermu [26].

2.3.1.2. Langmuirov model

Langmuirova izoterma izvedena je teorijski na temelju ideje o formiranju monomolekulnog sloja na sorbensu. Langmuirov model predstavlja nelinearan model. Daljnje pretpostavke za ovaj tip sorpcije su da je entalpija sorpcije jednaka za sve molekule bez favoriziranih mjesta sorpcije. Izoterma je dana oblikom:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + q_m C_e} \quad (2)$$

Langmuirova jednačba može se linearizirati na različite načine, linearni oblici prikazani su u tablici 2.

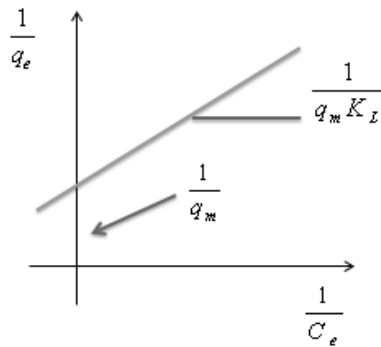
Tablica 2. Linearni oblici Langmuirove izoterme [27]

| | Linearni oblik | Grafička ovisnost |
|-----------------------|--|-------------------------------------|
| <i>Langmuir tip 1</i> | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_a q_m}$ | $\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e |
| <i>Langmuir tip 2</i> | $\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_a q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$ | $\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$ |
| <i>Langmuir tip 3</i> | $q_e = q_m - \left(\frac{1}{K_a} \right) \frac{q_e}{C_e}$ | q_e vs. $\frac{q_e}{C_e}$ |
| <i>Langmuir tip 4</i> | $\frac{q_e}{C_e} = K_a q_m - K_a q_e$ | $\frac{q_e}{C_e}$ vs. q_e |

Najčešće korišteni linearni oblik Langmuirovog modela (slika 10) prikazan je slijedećom jednačbom:

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

gdje je q_e količina sorbirane tvari po jedinici mase sorbensa (mg/g), q_m količina sorbirane tvari po jedinici mase sorbensa u slučaju kada je formiran kompletni monomolekulni sloj (mg/g), K_L je Langmuirova sorpcijska konstanta (L/mg) i C_e ravnotežna koncentracija sorbata.



Slika 10. Linearni oblik Langmuirove izoterme [25]

Konstante se određuju iz odsječka $1/q_m$ i nagiba pravca $1/q_m K_L$ [25].

2.3.1.3. Freundlichov model

Freundlichova izoterma izvedena je empirijski. Zasniva se na sorpciji na heterogenim površinama i aktivnim mjestima različite energije.

Izoterma je prikazana oblikom:

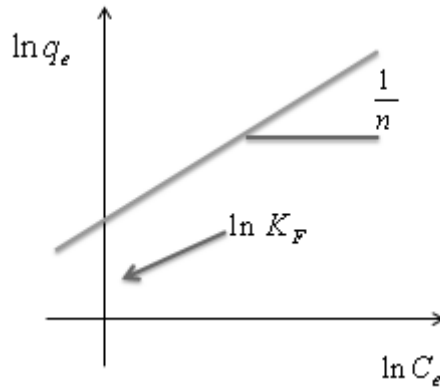
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Linearni oblik prikazan je slijedećom jednačinom:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

gdje su K_F i $1/n$ empirijske konstante svojstvene svakom paru sorbens - sorbirana tvar.

Konstanta K_F ((mg/g)(L/mg)^{1/n}) govori o kapacitetu sorpcije, a konstanta $1/n$ o intenzitetu sorpcije. Konstanta n je obično veća od 1 ($n > 1$), Grafički izgled linearnog oblika Freundlichove izoterme prikazan je na slici 11.



Slika 11. Linearni oblik Freundlichove izoterme [25]

Iz odsječka pravca na ordinati i nagiba pravca moguće je odrediti konstante Freundlichove izoterme. Freundlichova jednačba se obično upotrebljava za razrijeđene otopine i uske koncentracijske intervale [25].

2.3.1.4. Ostali modeli

Osim Langmirove i Freundlichove sorpcijske izoterme za određivanje maksimalnog kapaciteta sorpcije mogu se koristiti i drugi modeli prikazani u tablici 3.

Tablica 3. Ostali važni modeli koji se koriste za opisivanje sorpcijske ravnoteže [28]

| Izoterma | Jednačba | Grafička ovisnost |
|-----------------------------|---|--|
| Sips | $q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}}$ | $\ln \frac{K_s}{q_e}$ vs. $\ln C_e$ |
| Temkin | $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$ | q_e vs. $\ln C_e$ |
| Toth | $q_e = \frac{K_T C_e}{(a_t + C_e)^{1/t}}$ | $\ln \left(\frac{q_e}{K_T} \right)$ vs. $\ln(C_e)$ |
| Redlich-Peterson | $q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{b_R}}$ | $\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right)$ vs. $\ln C_e$ |
| Dubinjin-Raduškjevič | $q_e = (q_s) - \exp(k_{ad} \varepsilon^2)$ | $\ln q_e$ vs. ε^2 |

Utvrđivanjem konstanti u sorpcijskim izotermama moguće je utvrditi kojem tipu sorpcije pripada svaki pojedini slučaj, što se onda koristi pri proračunu sorpcijskih uređaja. Sorpcijske izoterme daju uvid u kapacitet sorbensa za sorpciju pojedinih otopljenih tvari. U pravilu će strmija sorpcijska izoterma pokazati da je sorbens djelotvorniji za određenu otopljenu tvar [25].

2.3.2. Kinetika sorpcije

Proučavanje kinetike sorpcije omogućuje da odredimo brzinu vezanja analita, koja ujedno određuje vrijeme potrebno za potpunu sorpciju na granici faza čvrsto – tekuće, odnosno vrijeme potrebno za postizanje ravnoteže. Postoji nekoliko različitih modela.

Lagergrenova jednadžba za reakciju pseudo prvog reda je:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (6)$$

pri čemu je

q_e - masa sorbirane tvari po jediničnoj masi sorbensa u ravnoteži (mg/g)

q_t - masa sorbirane tvari po jediničnoj masi sorbensa u vremenu t (mg/g)

k_1 - konstanta brzine pseudo prvog reda (min^{-1})

Kinetički model pseudo drugog reda često se primjenjuje za sorpciju zagađivala, poput metalnih iona, boja, herbicida ulja te organskih spojeva, iz vodenih otopina.

Brzina sorpcije za kinetički model pseudo drugoga reda dana je jednadžbom:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

gdje je:

q_e – masa sorbirane tvari po jediničnoj masi sorbensa u ravnoteži (mg/g)

q_t – masa sorbirane tvari po jediničnoj masi sorbensa u vremenu t (mg/g)

k_2 – konstanta brzine pseudo drugog reda sorpcije (g/mg·min)

Linearni oblik kinetičkog modela pseudo drugoga reda je:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Početna brzina sorpcije, h (mg/gmin) kada $t \rightarrow 0$ definirano je kao:

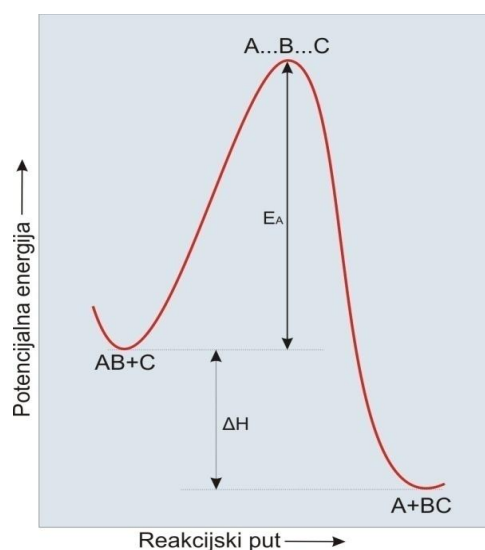
$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (9)$$

Kapacitet sorpcije u ravnoteži (q_e) kao i konstantu brzine (k_2) moguće je odrediti regresijskom analizom. Grafički prikaz t/q_e u ovisnosti o t daje linearni odnos, a q_e i k_2 moguće je odrediti iz nagiba i odsječka pravca [29].

2.3.3. Termodinamika sorpcije

2.3.3.1. Energija aktivacije

Energija aktivacije reakcije je minimalna energija koju je potrebno dovesti molekulama da međusobno reagiraju. Da bi molekule kemijski reagirale, moraju se sudariti, ali međusobno mogu reagirati samo one molekule koje imaju veću energiju od energije aktivacije. Energija aktivacije je važan parametar u proučavanju termodinamike jer određuje temperaturnu ovisnost brzine reakcije. U kemiji, energija aktivacije se definira kao energija koja se mora svladati kako bi se odvijala kemijska reakcija. Energija aktivacije je visina potencijalne barijere koja odvaja produkte od reaktanata (slika 12.)



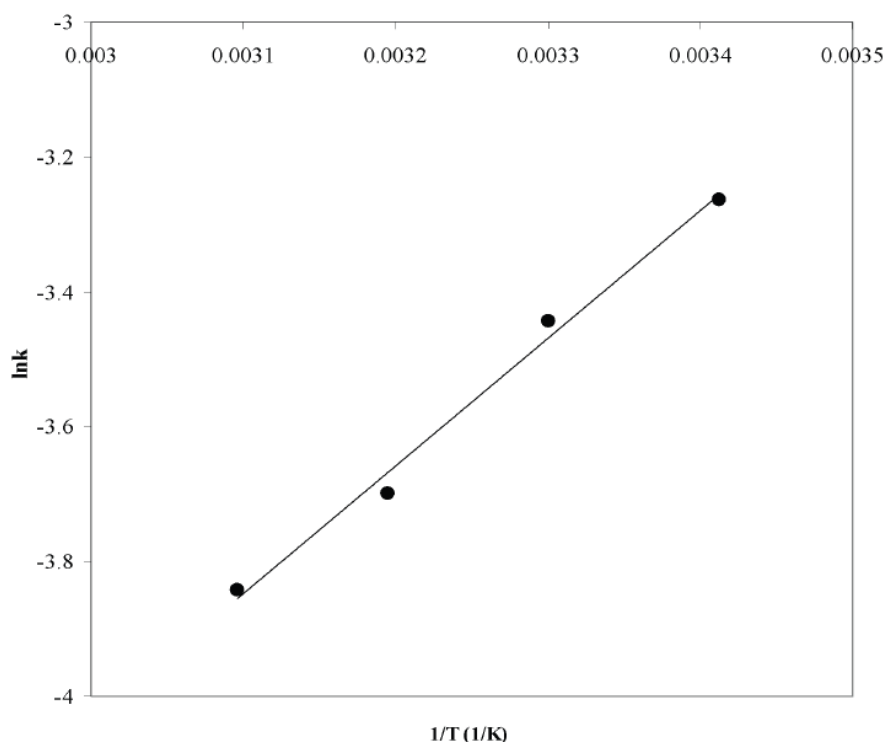
Slika 12. Promjena potencijalne energije u kemijskim reakcijama, E_A energija aktivacije, ΔH promjena entalpije [30]

Što je energija aktivacije veća, manji broj molekula može prijeći vrh energetske barijere i reakcija je sporija.

U procesu sorpcije, energija aktivacije je definirana kao energija koja mora biti svladana od strane sorbiranih iona/molekula kako bi reagirali s funkcionalnim skupinama na površini sorbensa. To je minimalna energija potrebna za interakciju sorbat – sorbens. Energija aktivacije označava se s E_a i izražava se u kJ/mol. Energija aktivacije za sorpciju iona/molekula na površini sorbensa može se odrediti iz eksperimentalno određene konstante brzine sorpcije pri različitim temperaturama prema Arrheniusovoj jednadžbi:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

gdje je k konstanta brzine sorpcije, A konstanta, E_a energija aktivacije (kJ/mol), R opća plinska konstanta (8,314 J/mol K), a T je temperatura (K). Grafički se može prikazati ovisnost $\ln k$ o $1/T$ (slika 13), a iz nagiba i odsječka mogu se odrediti vrijednosti E_a i A .



Slika 13. Arrheniusov graf ovisnosti $\ln k$ o $1/T$ [31]

Prema veličini energije aktivacije, sorpciju možemo podijeliti na dvije vrste. Glavne vrste sorpcije koje se mogu događati u procesu su fizikalna sorpcija i kemisorpcija.

Fizikalna sorpcija (van der Waalsova) iz plinova događa se kada su međumolekulne privlačne sile čvrste faze sorbensa i plina jače od onih između čestica plina; rezultirajuća je sorpcija slična kondenzaciji egzoternog karaktera, veličina topline sorpcije može biti manja od

topline isparavanja i mijenjati se s dosegom sorpcije. Fizikalna sorpcija, koja može biti monomolekulna ili pak dvo-, -tro ili više slojna, događa se naglo; ako je monoslojna onda je povratna, ako je višeslojna ispunjavaju se pore. Ravnoteža se postiže najčešće vrlo brzo i proces je reverzibilan jer je energija aktivacije mala. Energija aktivacije obično nije veća od 4,2 kJ/mol jer su veze koje se stvaraju slabe.

Kemisorpcija uključuje stvaranje kemijske veze između sorbenta i sorbata u monosloju pri čemu se oslobađa toplina veća od topline pri isparavanju. Kemisorpcija je specifična i privlačne sile su znatno jače nego pri fizikalnoj sorpciji. Kemisorpcije je ireverzibilan proces. Stoga je energija aktivacije za kemisorpciju iste veličine kao i toplina kemijskih reakcija. Dvije su vrste kemisorpcije: aktivna i, rjeđe, neaktivna. Aktivna kemisorpcija označava da brzina varira s temperaturom pri konačnim energijama aktivacije (između 8,4 i 83,7 kJ/mol) iz Arrheniusove jednadžbe (visok E_a). Međutim, u nekim sustavima kemisorpcija se događa vrlo brzo, sugerirajući da je energija aktivacije blizu nule. To se naziva neaktivna kemisorpcija.

Važno je napomenuti da se, u nekim slučajevima, brzina sorpcijskog procesa smanjuje s povećanjem temperatura. Sorpcijski procesi koji imaju negativne energije aktivacije su egzotermni i odvijaju se pri nižim temperaturama. S porastom temperature, topljivost sorbata se povećava. Dakle, interakcije između sorbata i otapala su jače od onih između sorbata i sorbenta. Kao rezultat toga, sorbat se teže sorbira [25, 31].

2.3.3.2. Termodinamički parametri

Stanje sustava određuje se termodinamičkim parametrima. Termodinamički parametri koji su izrazito važni za definiranje stanje sustava su Gibbsova energija, entropija i entalpija. Oni su funkcije stanje koje ovise samo o konačnom i početnom stanju sustava, ali ne i o putu ili načinu kojim je sustav došao u to stanje. Termodinamička promatranja procesa izrazito su bitna za utvrđivanje spontanosti procesa. Promjena slobodne Gibbsove energije, ΔG^0 , je pokazatelj spontanosti kemijske reakcije. Entropija je mjera tendencije sustava da se spontano mijenja. Entropija kao funkcija stanja mora rasti kada proces teče spontano. Entropija se uvrštava u drugi zakon termodinamike koju izvodi Clausius 1850.g.

Entalpije (ΔH^0) i entropija (ΔS^0) su čimbenici koji se moraju uzeti u obzir kako bi se utvrdila slobodna Gibbsova energija. Reakcije se odvijaju spontano na određenoj temperaturi ako je ΔG^0 negativan. Ako je promjena slobodne Gibbsove energije pozitivna, proces nije spontan.

Slobodna energija sorpcije povezana je s konstantom ravnoteže prema klasičnoj Van't Hoffovoj jednadžbi:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (11)$$

gdje je ΔG^0 promjena slobodne Gibbsove energije (kJ/mol), R opća plinska konstanta (8,314 J/mol K), T je temperatura (K) i K_D je konstanta razdiobe definira kao:

$$K_D = \frac{C_a}{C_e} \quad (12)$$

gdje je C_a ravnotežna koncentracija sorbata na sorbensu (mg/L), a C_e je ravnotežna koncentracije sorbata u otopini (mg/L). Uzimajući u obzir na odnos između ΔG^0 i K_D , diferencijalni oblik jednadžbe koji nam opisuje promjenu ravnotežne konstante s temperaturom je sljedeći:

$$\frac{d \ln K_D}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (13)$$

Integrirani oblik jednadžbe (13) je:

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^0}{RT} + Y \quad (14)$$

gdje je Y konstanta.

Jednadžba (14) može se preurediti:

$$-RT \ln K_D = \Delta H^0 - TRY \quad (15)$$

Neka je $\Delta S^0 = RY$, te uvrštavanjem jednadžbe (11) u (15), ΔG^0 se može izraziti kao:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (16)$$

Kao pravilo, smanjenjem ΔG^0 prema negativnim vrijednostima s porastom temperature ukazuje na to da je proces sorpcije povoljniji pri višim temperaturama. To bi moglo biti moguće, jer mobilnost sorbiranih iona/molekula u otopini raste s porastom temperature i afinitet sorbata prema sorbensu je veći na višim temperaturama. Naprotiv, porastom negativne vrijednosti ΔG^0 s porastom temperature podrazumijeva da se na nižim temperaturama sorpcija lakše odvija [31].

2.3.3.3. Izosterična toplina sorpcije

Izosterična toplina sorpcije definirana je kao toplina određena pri konstantnoj količini sorbirane tvari. Izrazito važna za opisivanje učinka topline tijekom sorpcije. Izosterična toplina sorpcije je važna za karakterizaciju i optimiranje procesa sorpcije i kritična je varijabla u procjenjivanju izvedbe sorbiranog procesa. Osim toga, daje pretpostavke o energetske heterogenosti površine.

Izosterična toplina pri konstantnoj prekrivenosti površine dana je Clausius-Clapeyronovom jednačinom:

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = -\frac{\Delta H_x}{RT^2} \quad (17)$$

pri čemu je C_e - ravnotežna koncentracija sorbata u otopini (mg/L)

ΔH_x – izosterična toplina sorpcije (kJ/mol)

Integriranjem se dobije izraz:

$$\ln C_e = -\left(\frac{\Delta H_x}{R}\right)\frac{1}{T} + K \quad (18)$$

Izosterična toplina sorpcije određuje se iz nagiba pravca linearne ovisnosti $\ln C_e$ o $1/T$. Vrijednost topline govori nam radi li se o ionskoj izmjeni ili fizikalnoj sorpciji. Za fizikalnu sorpciju, ΔH_x je manji od 80 kJ/mol, a za kemisorpciju se kreće između 80 i 400 kJ/mol. Pri maloj prekrivenosti vrijednost ove topline je velika, a s povećanjem q_e se smanjuje. Opadanje vrijednosti topline sorpcije govori nam da je interakcija sorbet - sorbens snažna u području niskih q_e vrijednosti, te njihova jakost opada s povećanjem prekrivenosti površine [31].

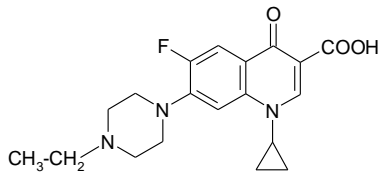
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

U ovom radu ispitana je sorpcija veterinarskog antibiotika enrofloksacina čistoće $\geq 98\%$, Veterina (Kalinovica, Hrvatska) čija su svojstva prikazana u tablici 4:

Tablica 4. Svojstva veterinarskog farmaceutika – enrofloksacina

| | |
|------------------------------|--|
| <i>Farmaceutik</i> | Enrofloksacin |
| <i>Izgled</i> | Bijeli prah |
| <i>Grupa farmaceutika</i> | Fluorokinolonski farmaceutik |
| <i>Molekulska formula</i> | [C ₁₉ H ₂₂ F N ₃ O ₃] |
| <i>Ime po IUPAC-u</i> | 1-ciklopropil-7-(4-etil-1-piperazin-1-il)-6-fluor-1,4-dihidro-4-oksokinolin-3-karboksilnakselina |
| <i>Molekularna struktura</i> |  |
| <i>CAS broj</i> | 93106-60-6 |
| <i>Molarna masa</i> | 359,39 g/mol |
| <i>Topljivost u vodi</i> | $S_w=3397$ mg/L |
| <i>Konstante</i> | $\log K_{OV}=0,70$ $\log K_{oc}=0,207$ $K_{oc}=1,611$ L/kg $pK_{K1}=5,94 \pm 0,09$ $pK_{K1}=5,94 \pm 0,09$ |

3.1.2. Pepeo

U ovom radu korišten je pepeo nastao izgaranjem petrol koksa u eksperimentalnom ložištu. Za potrebe izgaranja korišten je standardni toplovodni kotao na kruto gorivo proizvod tvrtke Centrometal d.o.o. Macinec iz Hrvatske, snage 70 kW. Pepeo je uzorkovan s dna ložišta nakon izgaranja krutog goriva.

3.1.3. Instrumenti

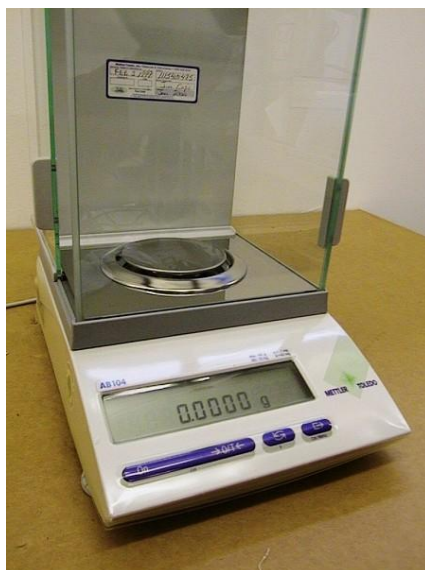
3.1.3.1. Analitička vaga

Analitička vaga je instrument koji služi za precizno određivanje mase tvari. Analitička vaga je vrlo osjetljiv i skup instrument, a o njezinoj ispravnosti i preciznosti ovisi točnost rezultata analize. Najrašireniji tip analitičke vage jest vaga nosivosti 100 g i osjetljivosti 0,1 mg. Ni jednu kvantitativnu kemijsku analizu nije moguće provesti bez upotrebe vage jer, bez obzira na metodu koju koristimo, uvijek treba odvagati uzorak za analizu i potrebne količine reagensa za pripremu otopina. Analitičke vage smještaju se u staklene ormariće koji ih štite od prašine i zračnih struja koje bi mogle poremetiti položaj ravnoteže.

Prilikom rada korištena je analitička vaga AB104 marke Mettler Toledo, Švicarska (slika 14).

Specifikacije vage:

- napon: 8 - 14 V
- masa: 0,1 mg – 101 g
- frekvencija: 50 – 60 Hz



Slika 14. Analitička vaga Mettler Toledo

3.1.3.2. pH-metar

pH je jedan od najvažnijih parametara koji se mjere u svim laboratorijima. pH je ljestvica pomoću koje je moguće odrediti je li otopina kisela ili lužnata. U slučaju da otopina ima jednak omjer kiselih i lužnatih molekula, pH je neutralan. Vrijednosti niže od 7,0 govore da je otopina kisela, dok one vrijednosti iznad 7,0 pokazuju da je otopina lužnata. Vrijednosti iznad 14,0 ili ispod 0,0 moguće su jedino u slučajevima kada su otopine visoko lužnate ili visoko kisele. pH-metre je potrebno učestalo umjeravati, sukladno s intenzitetom upotrebe samog instrumenta. Svaka pogreška napravljena tijekom umjernog procesa utjecat će na rezultate mjerenja sve dok se ne napravi ponovno umjeravanje.

Za podešavanje pH-vrijednosti uzoraka korišten je pH-metar S20 SevenEasy (Mettler Toledo, Švicarska) raspon vrijednosti 0-14, rezolucije 0,01 pH te temperaturnog raspona 5-105°C (slika 15).



Slika 15. pH-metar S20 SevenEasy

3.1.3.3. Spektrofotometar

Spektrofotometar je uređaj za analizu spektra elektromagnetskog zračenja. Spektrofotometar kvantitativno mjeri frakciju svjetla koja prolazi kroz mjerenu otopinu. Sastoji se od izvora zračenja, monokromatora i detektora. U spektrofotometru, svjetlost iz lampe prolazi kroz monokromator, koji „izuzima“ određenu valnu duljinu svjetlosti iz kontinuiranog spektra. Svjetlost tada prolazi kroz mjereni uzorak i nakon njega se njezin intenzitet mjeri pomoću fotodiode ili drugog svjetlosnog senzora, te se izračunava njezina emisija. Monokromator je izveden tako da je moguće mijenjati valnu duljinu zračenja koje propušta. Bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini nastaje spektar. Spektrofotometar je u osnovi fotometar koji može mjeriti intenzitet kao funkciju boje, ili još više specifično, valne duljine svjetlosti.

Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 35 je dvoznačni spektrofotometar. Dvoznačni spektrofotometri imaju dva puta svjetlosti i istovremeno mogu primiti dva uzorka: mjereni uzorak i referentni uzorak. Spektri se automatski oduzimaju jedan od drugoga, pa naknadna obrada spektra nije potrebna. Može se koristiti za mjerenja tekućih, čvrstih i praškastih uzoraka, kao i različitih pasti. Karakterizira ga velika brzina snimanja spektra, visoka točnost i rezolucija. Instrument se može koristiti za snimanje spektara apsorpcijom i transmitancijom u intervalu valnih duljina od 190 do 1100 nm. (slika 16).






Slika 16. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 35

3.1.3.4. Ostali instrumenti

Ostali instrumenti korišteni pri izradi ovog rada prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Pregled korištenih instrumenta

| Instrument | Model i proizvođač | Slika |
|-------------------|---|--|
| <i>Mučkalica</i> | Innova 4080, Incubator shaker, NEW BRUNSWICK SCIENTIFIC, SAD |  |
| <i>Centrifuga</i> | Hettich zentrifugen, Eba 20, HETTICH, Njemačka |  |

| | | |
|---------------------------------|--|--|
| <p>"Milipore" sustav</p> | <p>Millipore Simplicity UV, MILLIPORE, Francuska</p> |  |
|---------------------------------|--|--|

3.2 Metoda rada

3.2.1. Priprema standardnih otopina enrofloksacina

Za pripremu temeljne standardne otopine enrofloksacina otopljena je točna odvaga farmaceutika u vodi. Koncentracija pripremljene otopine iznosila je 100 mg/L. Radne otopine koncentracija 1, 2, 5, 10 i 20 mg/L pripremljene su iz temeljne standardne otopine enrofloksacina razrjeđivanjem s MiliQ vodom i čuvane su u hladnjaku na 4 °C. Navedene radne otopine korištene su za izradu umjernog dijagrama i ispitivanje sorpcije enrofloksacina na pepeo nastao izgaranjem petrol koksa.

3.2.2. Sorpcija na pepeo

Za ispitivanje brzine sorpcije enrofloksacina na pepeo nastao izgaranjem petrol koksa eksperimenti su provedeni na način da je odvagano 150 mg petrol koksa u plastične bočice od 100 mL. U plastične bočice, na odvagu od 150 mg petrol koksa, dodano je 15 mL otopine enrofloksacina koncentracije 20 mg/L i stavljeno na miješanje u mućkalicu. Miješanje je provedeno 1, 3, 5, 15, odnosno 30 minuta, na temperaturi od 25 °C i 200 okretaja/minuti. Nakon miješanja svi uzorci su filtrirani kroz naborani filter papir. Ispitivanja su provedena s otopinama enrofloksacina koncentracije 1, 2, 5 i 10 mg/L. Otopine tih koncentracija, također, su dodane na 150 mg pepela i miješane na mućkatici različito dugo: 1, 3, 5, 7, 10 i 20 minuta na 25 °C i 200 okretaja/minuti.

Za ispitivanje termodinamike provedeni su eksperimenti pri različitim temperaturama. Na 150 mg pepela petrol koksa dodano je 15 mL radne otopine enrofloksacina koncentracije 20 mg/L u plastičnim bočicama i miješano pri 35 °C i 45 °C, 200 okretaja/minuti, 10 minuta. Nakon miješanja uzorci su profiltrirani kao i u prethodnim eksperimentima.

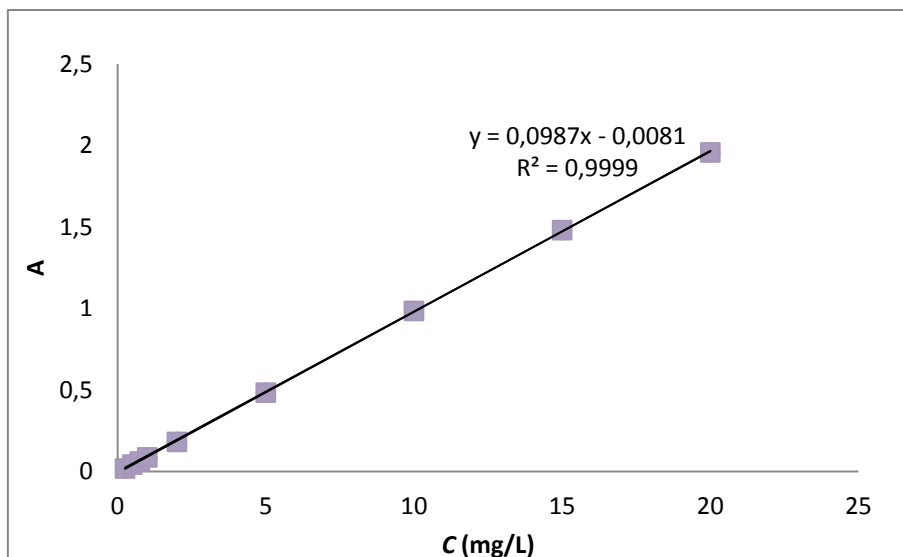
3.2.3. Analiza uzoraka

Nakon filtriranja dobiveni su bistri uzorci koji su analizirani na spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 35, UV/Vis. Kod spektrofotometrijskih mjerenja kao odaziv instrumenta očitava se apsorbancija. Snimljene su apsorbancije na valnoj duljini $\lambda_{\max.} = 270$ nm.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Izrada umjernog dijagrama

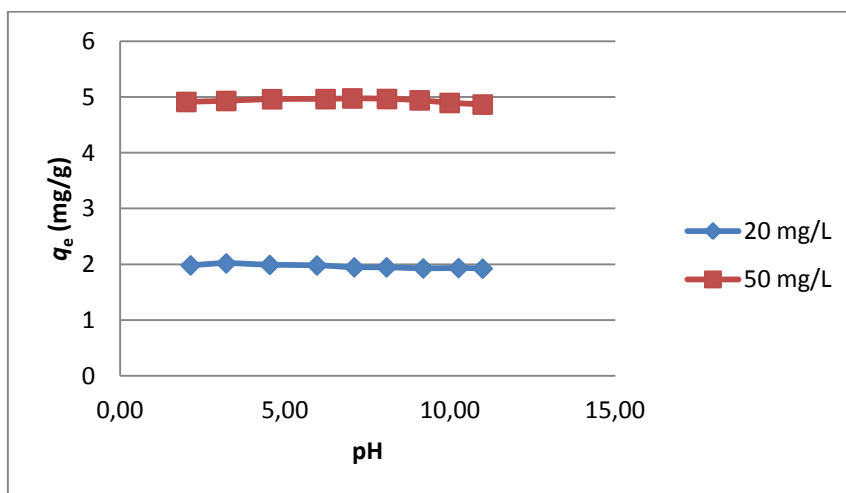
Umjeravanje je postupak usporedbe mjernog sustava sa standardiziranim sustavom. Svrha umjeravanja jest ukloniti ili minimalizirati pogrešku mjernog sustava. Izrada umjernog dijagrama je potrebna da bi se odredila masa vezanog enrofloksacina na pepeo petrol koksa. Za izradu umjernog dijagrama pripremljene su radne otopine enrofloksacina koncentracije 0,25, 0,50, 0,75, 1, 2, 5, 10, 15 i 20 mg/L. Na spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 35, UV/Vis su očitane apsorbancije i grafički je prikazana ovisnost apsorbancije o koncentraciji (slika 17). Jednadžbu pravca potrebno je izračunati regresijskom analizom, tj. metodom najmanjih kvadrata. Regresijska analiza je statistička metoda određivanja jednadžbe koja najbolje prikazuje mjerne podatke. Regresijskom analizom određeni su koeficijenti umjernog pravca, nagib i odsječak na y-osi. Jednadžba pravca korištena je za određivanje mase enrofloksacina vezanog na pepeo.



Slika 17. Umjerni dijagram enrofloksacina

4.2. Utjecaj pH na sorpciju enrofloksacina na pepeo

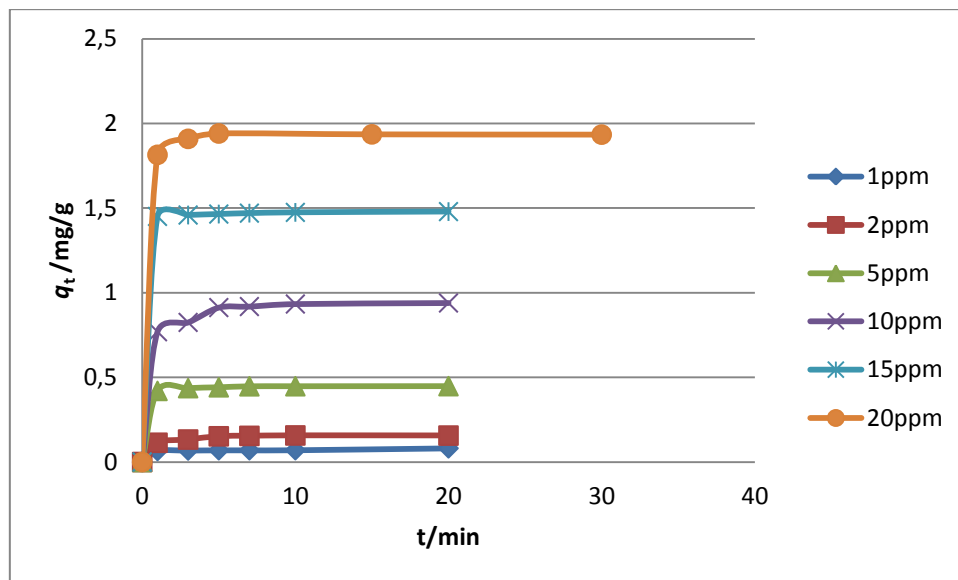
Za ispitivanje utjecaja pH vrijednosti na sorpciju provedeni su eksperimenti s otopinama enrofloksacina koncentracije 20 mg/L i 50 mg/L pri različitim pH vrijednostima. Kao što je vidljivo na slici 18, pH-vrijednost otopine nema utjecaj na sorpciju enrofloksacina na pepeo nastao izgaranjem petrol koksa. Uzimajući to u obzir daljnja ispitivanja provedena su bez podešavanja pH-vrijednosti. Vrijednost pH otopine enrofloksacina bez podešavanja iznosila je 6,29.



Slika 18. Utjecaj pH-vrijednosti na sorpciju enrofloksacina na pepeo (20 i 50 mg/L, 10 min, 25 °C)

4.3. Sorpcija enrofloksacina na pepeo

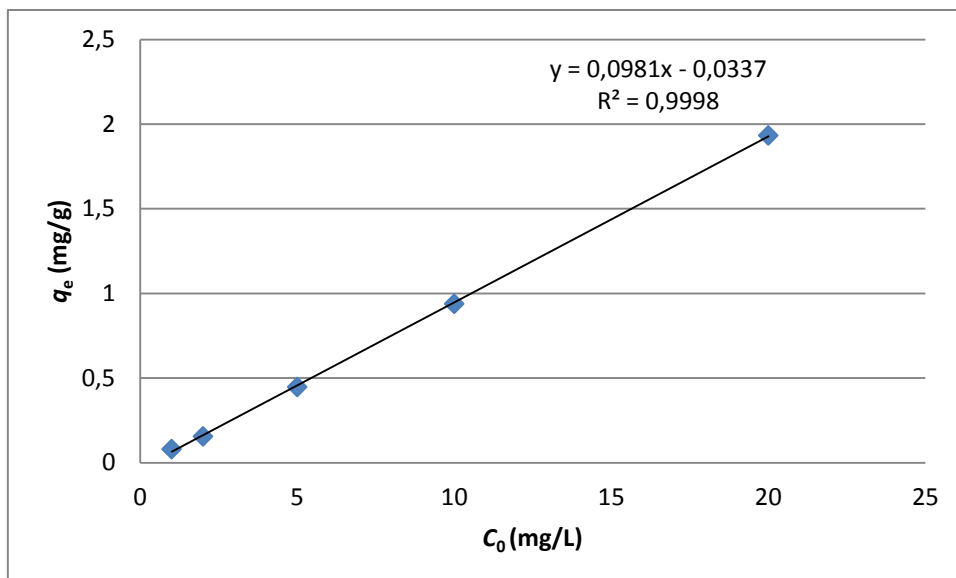
Eksperimenti s otopinama enrofloksacina različitih koncentracija: 1, 2, 5, 10 i 20 mg/L pri 25 °C provedeni su da bi se ispitaio utjecaj početne koncentracije enrofloksacina na njegovu sorpciju na pepeo. Proveden je i eksperiment s otopinom enrofloksacina koncentracije 15 mg/L, ali zbog velikog odstupanja od ostalih koncentracija, unatoč višestrukim ponavljanjima eksperimenta, mjerenja su odbačena i u daljnjim ispitivanjima potrebno je utvrditi razlog odstupanja. Eksperimentalno dobiveni rezultati prikazani su na slici 19:



Slika 19. Sorpcija enrofloksacina različitih koncentracija na pepeo petrol koksa u ovisnosti o vremenu

Iz dobivenog grafičkog prikaza (slika 19) može se uočiti da se sorpcija enrofloksacina na pepeo nastao izgaranjem petrol koksa postiže dosta brzo. U vremenu kraćem od 10 minuta postiže se ravnoteža i nakon tog vremena masa sorbiranog enrofloksacina ostaje nepromijenjena.

Na slici 20 prikazana je količina sorbiranog enrofloksacina na pepeo u ovisnosti o početnim koncentracijama otopina enrofloksacina (1, 2, 5, 10, 15 i 20 mg/L). Eksperimenti su provedeni na 25°C. Vrijeme sorpcije na pepeo bilo je 20 minuta. Povećanjem početne koncentracije enrofloksacina raste i količina enrofloksacina koji se sorbirao na pepeo.

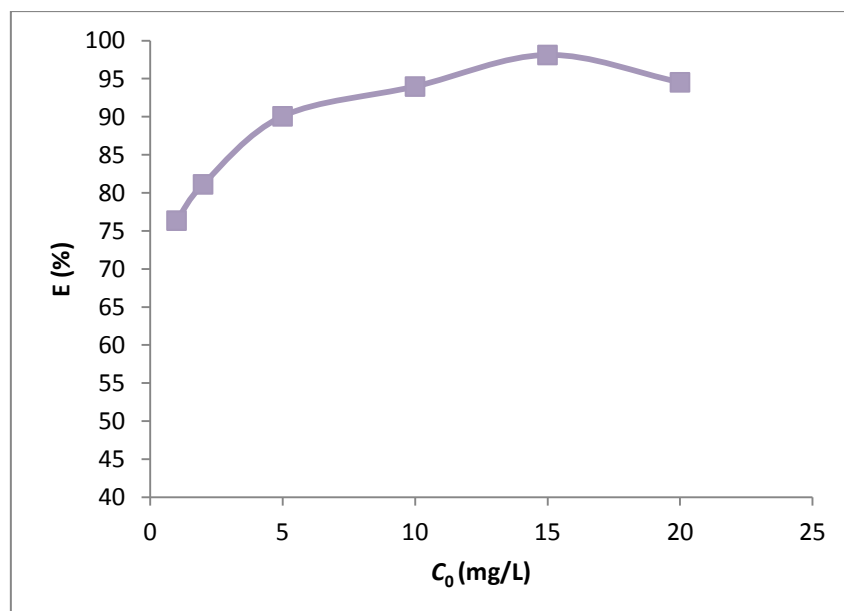


Slika 20. Sorpcija enrofloksacina na pepeo kao funkcija početne koncentracije

Učinkovitost uklanjanja enrofloksacina iz otopine (E , %) izračunata je prema jednadžbi:

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (19)$$

Grafička ovisnost učinkovitosti uklanjanja enrofloksacina (E) o početnoj koncentraciji otopina enrofloksacina prikazana je na slici 21.



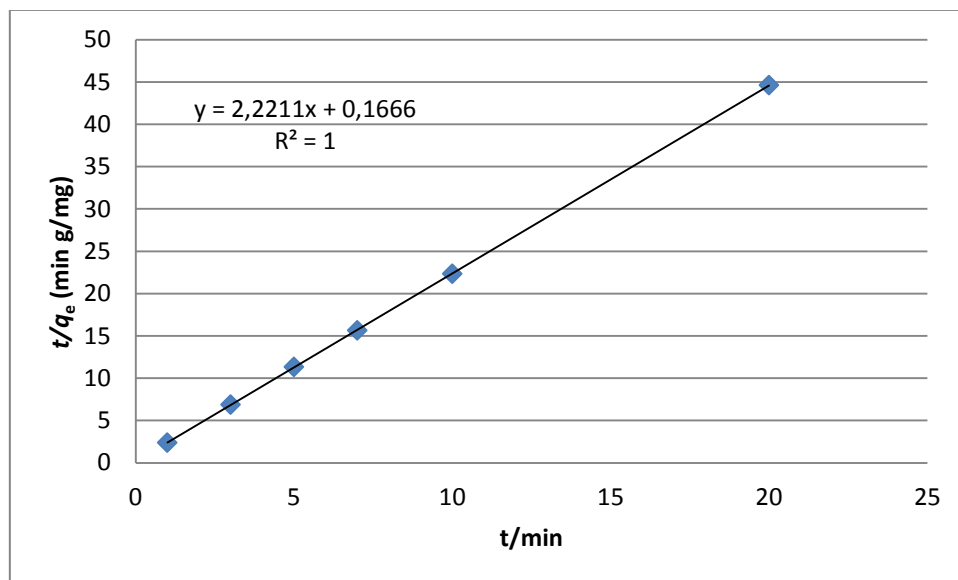
Slika 21. Učinkovitost uklanjanja enrofloksacina (%) kao funkcija početne koncentracije ($V_{\text{otopine}}=15$ mL, $m_{\text{pepela}}=150$ mg)

Učinkovitost uklanjanja enrofloksacina povećava se povećavanjem početne koncentracije radne otopine enrofloksacina. Usporedbom učinkovitosti za najnižu (1 mg/L) i najvišu koncentraciju (20 mg/L) može se uočiti znatna razlika. Tako je pri 1 mg/L učinkovitost uklanjanja je 76,36% dok je za otopinu enrofloksacina koncentracije 20 mg/L učinkovitost uklanjanja 94,54%. Najveću učinkovitost uklanjanja enrofloksacina uočava se na 15 mg/L koja iznosi 98,13%.

4.3.1. Kinetika sorpcije

U ovom radu ispitivani su kinetički modeli pseudo prvog i pseudo drugog reda koji su vrlo često primijenjeni za sorpciju različitih zagađivala iz vodenih otopina. Eksperimentalno dobiveni podaci nisu pokazivali zadovoljavajuće slaganje s kinetičkim modelom pseudo prvog reda ($R^2 > 0,75$). Eksperimentalno dobiveni podaci pokazuju dobro slaganje s modelom pseudo drugog reda (slika 22) te su iz jednadžbe (8) regresijskom analizom određeni kapacitet sorpcije u ravnoteži (q_e) i konstanta brzine sorpcije (k_2).

Također, prema jednadžbi (9), izračunata je početna brzina sorpcije (h). Na slici 22 grafički je prikazana ovisnost t/q_e o t .



Slika 22. Kinetički model pseudo drugoga reda za sorpciju enrofloksacina (5 mg/L) na pepeo
($V_{\text{otopine}}=15 \text{ mL}$, $m_{\text{pepela}}=150 \text{ mg}$)

Dobivena vrijednost koeficijenta determinacije R^2 iznosi 1, stoga možemo zaključiti da je postignuto izrazito dobro slaganje eksperimentalno dobivenih vrijednosti s kinetičkim

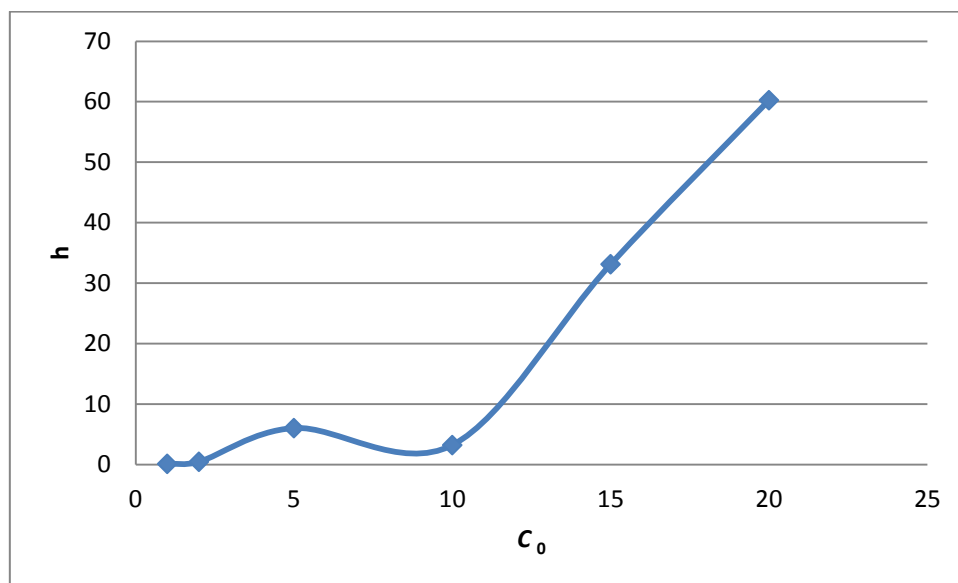
modelom pseudo drugog reda. Parametri kinetičkog modela pseudo drugog reda za sorpciju enrofloksacina (5 mg/L, 15 mL) na pepeo (150 mg) petrol koksa su:

$$k_2=29,61156 \text{ g/mg min}$$

$$q_e=0,450227 \text{ mg/g}$$

$$h= 6,002401 \text{ mg/g min.}$$

Na slici 23 grafički je prikazana ovisnost početne brzine sorpcije o početnoj koncentraciji.



Slika 23. Ovisnost početne brzine sorpcije o početnoj koncentraciji

Iz grafičkog prikaza na slici 23 vidljivo je da se početna brzina sorpcije polagano povećava s porastom početne koncentracije enrofloksacina pri nižim koncentracijama (do 5 mg/L), zatim se, do koncentracije 10 mg/L smanjuje i ponovno povećava do koncentracije 20 mg/L.

4.3.2. Sorpcijske izoterme

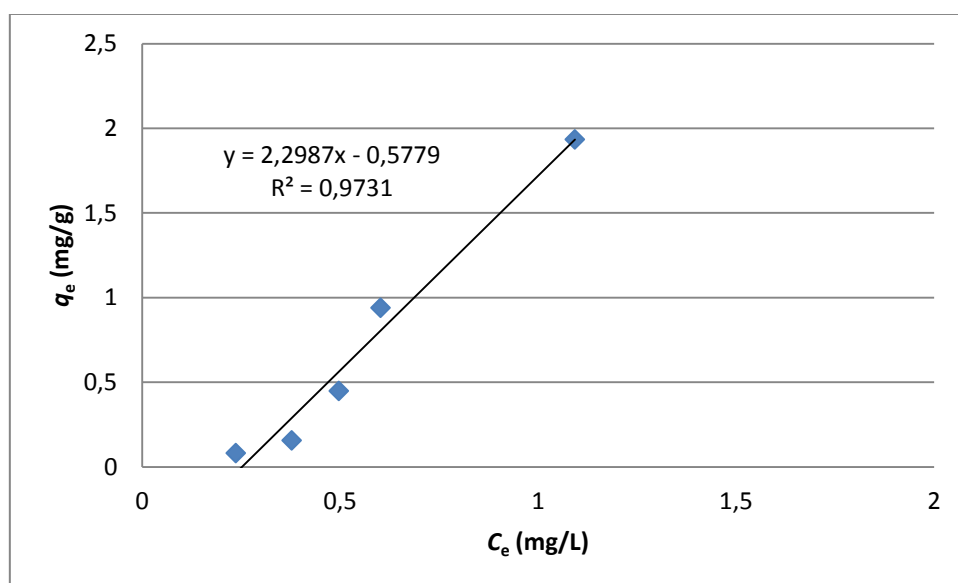
Slijedeći niz eksperimenata proveden je s različitim koncentracijama otopina enrofloksacina od 1 mg /L do 20 mg/L na 25 °C i trajanjem sorpcije od 10 minuta. Na slikama 24, 25 i 26 prikazani su grafički dijagrami linearne izoterme prema Henryev-om zakonu te Freundlichova

i Langmuirova izoterma (prema linearizaciji – tip 2). Također, izračunati su parametri Langmuirove izoterme za linearizaciju tipa 1 i 3.

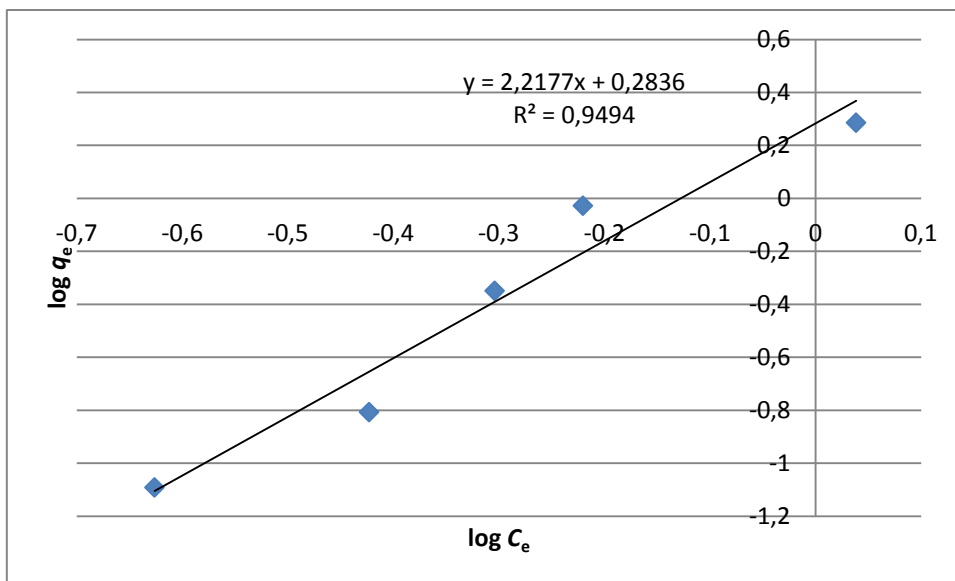
Količina sorbiranog enrofloksacina na pepeo izračunata je prema slijedećoj jednadžbi:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (20)$$

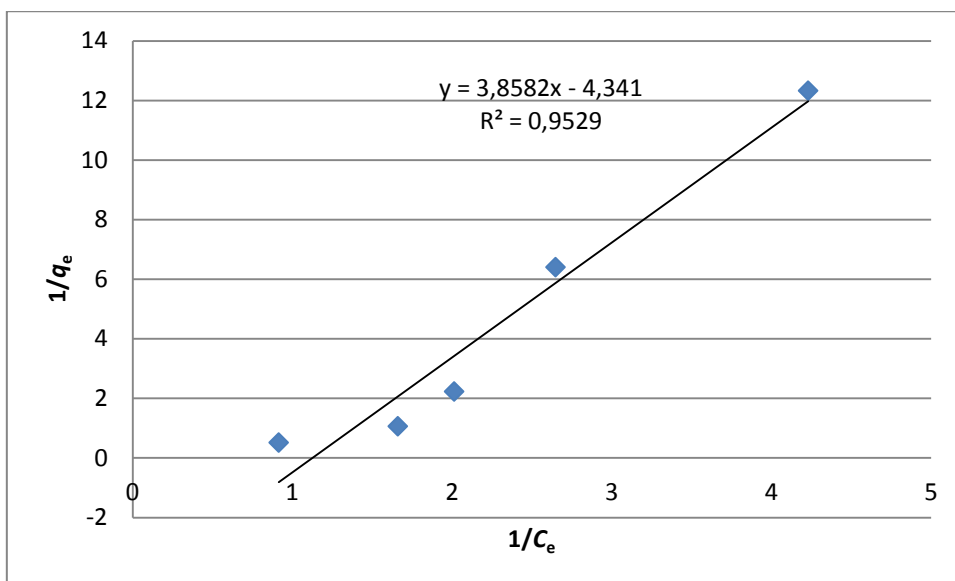
gdje je q_e količina sorbiranog enrofloksacina po masi pepela (mg/g), C_0 i C_e su početna koncentracija enrofloksacina i koncentracija enrofloksacina u ravnoteži (mg/L), V volumen otopine enrofloksacina (L) i m odvage pepela petrol koksa (g).



Slika 24. Linearna izoterma (Henryev zakon)



Slika 25. Linearni oblik Freundlichove izoterme za sorpciju enrofloksacina na pepeo



Slika 26. Linearni oblik Langmuirove izoterme (prema linearizaciji - tip 2) za sorpciju enrofloksacina na pepeo

Izračunate su konstante za svaki pojedini model i prikazane u tablici 6.

Tablica 6. Parametri Henry-eve, Freundlichove i Langmuirov izoterme

| IZOTERMA (T=298 K) | PARAMETRI | |
|----------------------------------|---|---------|
| <i>Henry</i> | K_D (mg/L) | 2,2987 |
| | R^2 | 0,9731 |
| <i>Freundlich</i> | n | 0,4509 |
| | K_F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n}) | 1,9213 |
| | R^2 | 0,9494 |
| <i>Langmuir tip 1</i> | q_m (mg/g) | -0,3768 |
| | K_a (L/mg) | -0,9141 |
| | R^2 | 0,6539 |
| <i>Langmuir tip 2</i> | q_m (mg/g) | -0,2304 |
| | K_a (L/mg) | -1,1251 |
| | R^2 | 0,9529 |
| <i>Langmuir tip 3</i> | q_m (mg/g) | -0,3703 |
| | K_a (L/mg) | -0,9223 |
| | R^2 | 0,8568 |
| <i>Langmuir tip 4</i> | q_m (mg/g) | -0,5511 |
| | K_a (L/mg) | -0,7902 |
| | R^2 | 0,8568 |

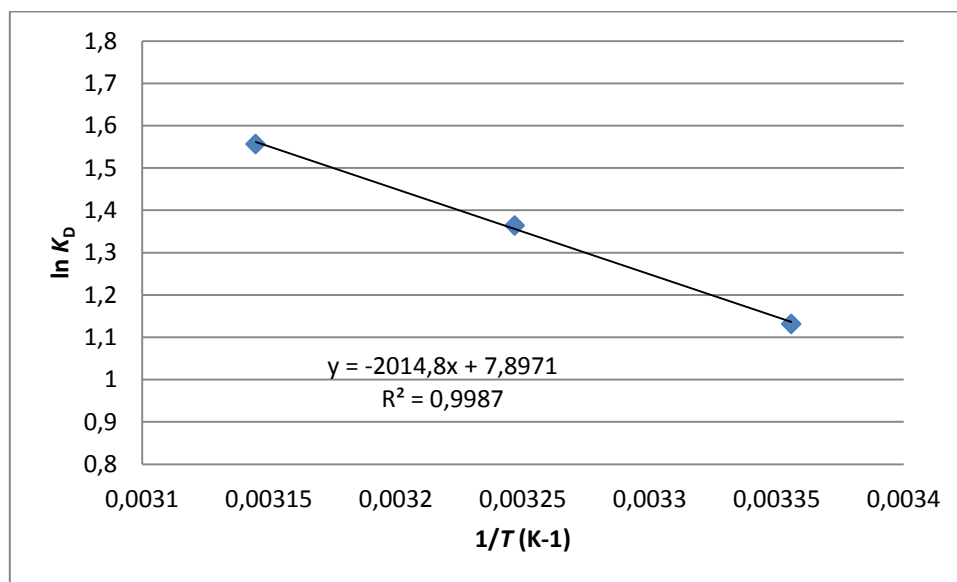
Kao što se može vidjeti iz prikazanih rezultata, za linearnu (Henryev zakon) i Freundlichovu izotermu postignute su visoke R^2 – vrijednosti što znači da je postignuto dobro slaganje

eksperimentalnih rezultata s navedenim modelima. Za linearnu izotermu koeficijent determinacije je nešto veći i iznosi 0,9731 dok je za Freundlichovu izotermu nešto manji i iznosi 0,9494. Za Langmuirov model (linearizacija – tip 1, tip 2, tip 3 i tip 4) dobivene su negativne vrijednosti konstanti što ukazuje da ovaj model nije pogodan za opisivanje sorpcije enrofloksacina na pepeo petrol koksa. Negativne vrijednosti Langmuirove izoterme objavili su i drugi autori u znanstvenim literaturama i člancima.

4.3.3. Termodinamika

Slijedeće provedeni eksperimenti vezani su za određivanje termodinamike sorpcije enrofloksacina na pepeo. U tu svrhu određeni su termodinamički parametri (ΔG^0 , ΔH^0 i ΔS^0) na temelju eksperimenata provedenih pri tri različite temperature (25, 35 i 45 °C) s otopinom koncentracije 20 mg/L. ΔG^0 izračunat je prema jednadžbi (11). Termodinamički parametri sorpcije ΔH^0 i ΔS^0 izračunati su prema jednadžbi (15).

Iz grafičke ovisnosti $\ln K_D$ o $1/T$ određene su vrijednosti ΔH^0 i ΔS^0 iz nagiba i odsjeka pravca prikazanog na slici 27 te su izračunate ΔG^0 vrijednosti za ispitivane temperature. Rezultati su prikazani u tablici 7.



Slika 27. Grafički prikaz $\ln K_D$ u ovisnosti o $1/T$ (K⁻¹) za otopinu koncentracije 20 mg/L ($V_{\text{otopine}}=15$ mL, $m_{\text{pepela}}=150$ mg)

Tablica 7. Termodinamički parametri za sorpciju enrofloksacina na pepeo (20 mg/L,
 $V_{\text{otopine}}=15 \text{ mL}$, $m_{\text{pepela}}= 150 \text{ mg}$)

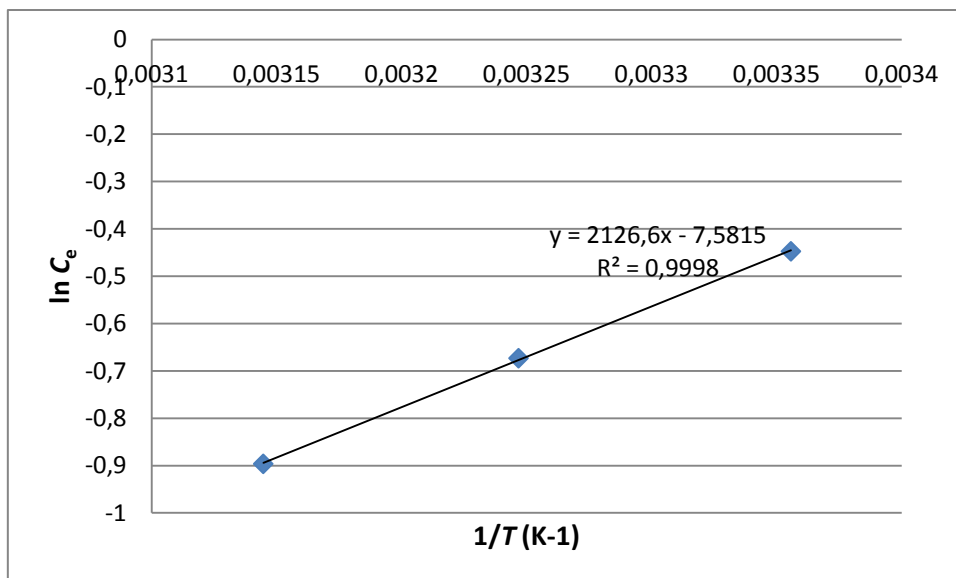
| ΔH^0 (kJ/mol) | ΔS^0 (J/mol K) | ΔG^0 (J/mol) | | |
|--------------------------|---------------------------|----------------------|---------|---------|
| | | 298 K | 308K | 318K |
| 16,75 | 65,66 | -2,8039 | -3,4933 | -4,1157 |

Gibbsova energija (ΔG^0) ukazuje na spontanost reakcije. Kada je Gibbsova energija manja od nule, reakcija je spontana. Negativne vrijednosti sorpcije enrofloksacina na pepeo, prikazane u tablici 7, ukazuju da je sorpcije enrofloksacina spontana. Gibbsova energija pada s porastom temperature stoga je povoljniji proces pri višim temperaturama. S porastom temperature mobilnost sorbiranih iona/molekula u otopini raste kao i afinitet sorbata prema sorbensu. Naprotiv, porast negativne vrijednosti ΔG^0 s porastom temperature podrazumijeva da se pri nižim temperaturama sorpcija lakše odvija [23].

Pozitivna vrijednost ΔH^0 ukazuje da je proces sorpcije enrofloksacina endoterman. U sustavima čvrsto-tekuće proces sorpcije sastoji se od dva dijela (i) desorpcije molekula otapala (voda) prethodno sorbiranih i (ii) sorpcije molekula sorbata (enrofloksacina). Pri endotermnim procesima više od jedne molekule vode mora se desorbirati da bi se mogao sorbirati sorbat što rezultira endotermnim procesom sorpcije [23]. Veličina ΔH^0 daje nam uvid u vrstu sorpcije. Vrijednosti ΔH^0 u području od 2,1 – 20,9 kJ/mol upućuju na fizikalnu sorpciju, dok veće vrijednosti (80-200 kJ/mol) upućuju na kemsorpciju [23]. S obzirom na izračunatu vrijednost ΔH^0 koja iznosi 16,75 može se zaključiti da je sorpcija enrofloksacina na pepeo nastao izgaranjem petrol koksa fizikalna sorpcija, odnosno fizikalni proces.

Pozitivna vrijednost ΔS^0 ukazuje na afinitet sorbensa (pepeo) prema sorbatu (enrofloksacin).

Također, prema jednadžbi 18 određena je izosterična toplina sorpcije iz grafičkog prikaza ovisnosti ravnotežne koncentracije enrofloksacina u otopini (C_e) o recipročnoj vrijednosti temperature ($1/T$). Dobivena grafička ovisnost prikazana je na slici 28.



Slika 28. Grafički prikaz ovisnosti $\ln C_e$ o $1/T$ za sorpciju enrofloksacina na pepeo (20 mg/L , $V_{\text{otopine}}=15 \text{ mL}$, $m_{\text{pepela}}=150 \text{ mg}$)

Iz nagiba dobivenog pravca određena je ΔH_x -vrijednost koja iznosi $17,68 \text{ kJ/mol}$. S obzirom na dobivenu vrijednost izosterične topline sorpcije možemo zaključiti da je sorpcija enrofloksacina na pepeo fizikalnog karaktera (fizikalna sorpcija).

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu istraživana je sorpcija enrofloksacina na pepeo nastao izgaranjem petrol koksa. Korišten je pepeo nastao izgaranjem petrol koksa u eksperimentalnom ložištu. Ispitivanja su bila usmjerena na kinetiku i termodinamiku sorpcije na temelju čega su dobiveni slijedeći zaključci:

- ❖ Sorpcijska ravnoteža postiže se brzo, za manje od 10 minuta.
- ❖ Povećanjem koncentracije otopine raste i količina sorbiranog enrofloksacina.
- ❖ Povećanjem koncentracije otopine raste i učinkovitost uklanjanja enrofloksacina.
- ❖ Sorpcija enrofloksacina na pepeo slijedi kinetički model pseudo drugog reda.
- ❖ Parametri linearne, Langmuirove i Freundlichove izoterme određeni su linearnom regresijskom analizom. Rezultati pokazuju dobro slaganje s linearnom (Henryev zakon) i Freundlichovom izotermom.
- ❖ Rezultati se ne mogu prikazati Langmuirovom izotermom zbog dobivenih negativnih vrijednosti parametara.
- ❖ Vrijednosti termodinamičkih parametara ukazuju da je sorpcija enrofloksacina na pepeo endoterman i spontani proces.
- ❖ Dobiveni rezultati pokazuju da se pepeo nastao izgaranjem petrol koksa može koristiti kao učinkovit sorbens za uklanjanje enrofloksacina iz vodenih otopina.

6. LITERATURA

1. M. Gros, M. Petrović, A. Ginebreda, D. Barceló, Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes, *Environment International*, **36**(2010)15–26.
2. A.J. Watkinson, E.J. Murby, S.D. Costanzo, Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling, *Water Research*, **41**(2007)4164-4176.
3. A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Constanzo, The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water, *Science of the Total Environment*, **407**(2009)2711-2723.
4. L. Ji, F. Liu, Z. Xu, S. Zheng, D. Zhu, Adsorption of pharmaceutical antibiotics on template-synthesized ordered micro- and mesoporous carbons, *Environmental Science & Technology*, **44**(2010)3116–3122.
5. P. Punyapalukul, T. Sitthisorn, Removal of ciprofloxacin and carbamazepine by adsorption on functionalized mesoporous silicates, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **69**(2010)546-550.
6. K. Kümmerer, Pharmaceuticals in the environment, *The Annual Review of Environment and Resources*, **35**(2010)57-75.
7. K. Kümmerer, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges, *Journal of Environmental Management*, **90**(2009)2354–2366.
8. M. Zrnčić, Određivanje konstanti ionizacije farmaceutika kapilarnom elektroforezom, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
9. E.M. Golet, A.C. Alder, A. Hartmann, T.A. Ternes, W. Giger, Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection, *Analytical Chemistry*, **73**(2001)3632-3638.

10. E.M. Golet, A.C. Alder, W. Giger, Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the glatt valley watershed, Switzerland, *Environmental Science & Technology*, **36**(2002)3645-3651.
11. D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: A National Reconnaissance, *Environmental Science & Technology*, **36**(2002)202-1211.
12. D.G.J. Larsson, C. de Pedro, N. Paxeus, Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals, *Journal of Hazardous Materials*, **148**(2007)751-755.
13. J.E. Renew, C.H. Huang, Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography–electrospray mass spectrometry, *Journal Chromatography*, **1042**(2004)113–121.
14. P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrović, D. Barcelo, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options, *Journal of Hydrology*, **389**(2010)416-428.
15. E. Članjak, M. Smajlović, F. Čaklović, D. Alagić, K. Čaklović, A. Smajlović, Detekcija ostataka enrofloksacina u kozumnom pilećem mesu mikrobiološkom (test inhibicije rasta) i ELISA metodom nakon eksperimentalne profilaktičke i terapijske aplikacije, *Meso*, **XIII** (2011) svibanj - lipanj, broj 3.
16. Dostupno na:
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8f/Enrofloxacin_Structural_Formulae.png,
13. Travnja 2015.
17. Z. Prelac, Energetika u procesnoj industriji (Gorivo i izgaranje), Školska knjiga Zagreb, 1994.
18. N. Štrumberger, Tehnologija materijala, Fakultet prometnih znanosti, Zagreb, 1996.
19. B. Udovičić, Energetika, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Školska knjiga, Zagreb, 1993.

20. M. Trkmić, Karakterizacija pepela različitih vrsta krutog goriva i njegov utjecaj na okoliš, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.

21. Dostupno na:

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/34/2005-01-28-anthrazit_koks.jpg, 14. travnja 2015.

22. Dostupno na:

<http://www.hh-brennstoffe.de/wp-content/uploads/2011/10/Polnischer-Koks.jpg>, 14. travnja 2015.

23. K. Sertić- Bionda, Procesi prerade nafte, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.

24. A. Jukić, Stručno mišljenje o tehnologiji obrade teških ostataka prerade nafte u rafineriji nafte Rijeka, Zagreb, 2009

25. K. Košutić, Molekulske separacije, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2009.

26. N.S. Maurya, A.K. Mittal, M.ASCE2, Biosorptive Color Removal: Applicability of Equilibrium Isotherm Models, *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, **14**(2010)25-36.

27. K. Vasanth Kumar, S. Sivanesan, Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method, *Journal of Hazardous Materials*, **B129**(2006)147–150.

28. K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, **156**(2010)2–10.

29. H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liua, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, **167**(2009)141–147.

30. Dostupno na:

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/hr/0/07/KemijskaKinetikaEnergija.jpg>, 15. travnja 2015.

31. P. Saha, S. Chowdhury, Insight into adsorption thermodynamics u: Thermodynamics (ur. M. Tadashi), InTech, 2011, <http://cdn.intechopen.com/pdfs/13254.pdf>, 15. travnja 2015.

7. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 27. srpnja 1992. godine u Zagrebu. Školovanje sam započela 1999. godine u OŠ Većeslava Holjevca, Zagreb. Godine 2007. upisujem se u prvi razred 2. gimnazije u Zagrebu. Nakon završetka srednje škole, koju završavam s odličnim uspjehom, te položene Državne mature, 2011. godine upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. U sklopu stručne prakse radila sam u Laboratoriju za molekulsku spektroskopiju na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu gdje sam bila uključena u dva projekta - određivanje faznih prijelaza liposoma i temperaturna studija amonij-borana u različitim matricama. Od stranih jezika koristim se engleskim i francuskim u govoru i pismu. U radu na računalima koristim Microsoft Word, Excel, PowerPoint te programske pakete OriginPro 8, Wolfram Matematica 7 i Matlab.