

# Adsorpcija organskih kiselina na aktivni ugljen u koloni

---

**Petrić, Vedran**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*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:149:400471>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Vedran Petrić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Vedran Petrić

ADSORPCIJA ORGANSKIH KISELINA NA AKTIVNOM UGLJENU U  
KOLONI

Voditelj rada: doc. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Davor Dolar

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

dr. sc. Mirta Čizmić

Zagreb, rujan 2017.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,  
Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine 2016./2017.*

*Zahvaljujem se svom mentoru, doc. dr. sc. Davoru Dolaru na uloženom vremenu i savjetima bez kojih ovaj rad nebi bio moguć. Hvala i Martini Firšt na pomoći u labosu. Hvala roditeljima i bratu na strpljenju i podršci za vrijeme studija. Hvala Luciji na motivaciji i pomoći kada je bilo najteže.*

## Sažetak

Adsorpcija je sposobnost površine krutih tvari da na sebe veže čestice plinova ili otopljenih tvari. Ta pojava je od vrlo velike koristi u separacijskim procesima, posebice za uklanjanje industrijskih onečišćenja poput teških metala, farmaceutika, bojila i organskih kiselina iz otpadnih voda.

U ovom radu ispitivana je adsorpcija organskih kiselina, octene ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) i mravlje ( $\text{HCOOH}$ ). Ispitivanje je provedeno u kolonskom sustavu s fiksnim slojem granuliranog aktivnog ugljena (GAC) visine 10 cm pri stalnoj brzini protoka od  $21,9 \pm 3,3 \text{ mL min}^{-1}$ . Prvo su preko modela Freundlich-ove izoterme opisane adsorpcijske ravnoteže zadanih kiselina koje su pokazale vrlo blizak afinitet za adsorpciju.

Rezultati mjerenja su prikazani krivuljama proboja koje nam opisuju omjer izlazne i ulazne koncentracije otopine ( $c/c_0$ ) u ovisnosti o volumenu propuštene otopine. Usporedbom krivulja proboja različitih koncentracija iste kiseline ili istih koncentracija različitih kiselina se procijenio utjecaj koncentracije i oblika molekule na brzinu adsorpcije. Vidljivo je da porastom koncentracije raste brzina adsorpcije, a pri nižim koncentracijama ( $c < 4 \text{ mol L}^{-1}$ ) je vidljiv utjecaj oblika molekule pri čemu se veća molekula (octena kiselina) brže adsorbira. Pri višoj koncentraciji je utjecaj oblika molekule zanemariv u odnosu na utjecaj koncentracije.

**Ključne riječi:** adsorpcija, organske kiseline, granulirani aktivni ugljen, Freundlich-ova izoterma

## Adsorption of organic acids on activated carbon in column

### Abstract

Adsorption is the surface ability of solid mater to bond with particles of gases or dissolved matter. This phenomenon is of great use in many separation processes, especially in the removal of industrial pollutants like heavy metals, pharmaceuticals, dyes and organic acids from wastewaters.

This paper studies the adsorption of organic acids, acetic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) and formic ( $\text{HCOOH}$ ). The study was performed in a column system with a fixed bed of granulated active carbon (GAC) with the height of 10 cm, and with a continuous flow of  $21,9 \pm 3,3 \text{ mL min}^{-1}$ . First, the adsorption equilibrium of given acids was determined by the Freundlich isotherm model. Both acids showed similar affinity for adsorption.

The results were shown by plotting the breakthrough curves that show the dependence of  $c/c_0$  to  $V/\text{mL}$  where  $c/c_0$  is the ratio of the solutions concentration before and after adsorption, and  $V/\text{mL}$  is the volume of the solution that passed through the column. The effect of concentration and particle shape was determined by comparing the breakthrough curves for the solution of the same acid with different concentrations, and by comparing both acids to each other at the same concentrations. The results showed that the speed of adsorption rises with the rise of concentration. At lower concentrations ( $c < 4 \text{ mol L}^{-1}$ ) the effect of molecular shape is also shown as acetic acid is adsorbed in less time than formic acid of the same concentration. At higher concentrations the effect of molecular shape is negligible compared to the effect of concentration.

**Key words:** adsorption, organic acids, granulated active carbon, Freundlich isotherm.

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. ADSORPCIJSKE IZOTERME.....	3
2.2. ADSORBENSI.....	7
2.3. ADSORPCIJA KAPLJEVITE FAZE.....	8
2.4. ADSORPCIJSKI SUSTAVI .....	9
2.5. „STATE OF THE ART“ .....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	12
3.1. ODREĐIVANJE FREUNCLICH-OVE IZOTERME .....	12
3.1.1. <i>Korištena aparatura i kemikalije</i> .....	12
3.1.2. <i>Postupak rada</i> .....	12
3.2. ADSORPCIJA NA AKTIVNOM UGLJENU U KOLONI.....	14
3.2.1. <i>Korištena aparatura i kemikalije</i> .....	14
3.2.2. <i>Postupak rada</i> .....	14
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	16
4.1. FREUNDLICH-OVE ADSORPCIJSKE IZOTERME .....	16
4.2. ADSORPCIJA NA AKTIVNI UGLJEN U KOLONI .....	18
5. ZAKLJUČAK .....	24
6. POPIS SIMBOLA.....	25
7. LITERATURA.....	27
8. ŽIVOTOPIS .....	29



# 1. UVOD

Adsorpcija je jedna od najznačajnijih separacijskih metoda koja nalazi primjenu u velikom broju područja. Neke od primjena su uklanjanje organskih i anorganskih onečišćenja iz otpadnih voda, pročišćavanju zraka, u medicini se koristi za uklanjanje teških metala i otrova te se vrlo često koristi u obrazovne svrhe kao demonstracija fizikalnih i kemijskih interakcija adsorbensa i adsorbata.

Svrha rada bila je usporediti sposobnost adsorpcije octene i mravlje kiseline na aktivnom ugljenu kao adsorbensu. Određivala se adsorpcijska ravnoteža metodom Freundlich-ove izoterme tako da su se razne koncentracije zadanih kiselina izložile aktivnom ugljenu u šaržnom sustavu pri povišenoj temperaturi. Zatim su određivane krivulje proboja za svaku kiselinu pri koncentracijama od 1, 2 i 4 mol L<sup>-1</sup>. Proces adsorpcije se provodio u kolonskom sustavu s fiksnim slojem granuliranog aktivnog ugljena i konstantnim protokom.

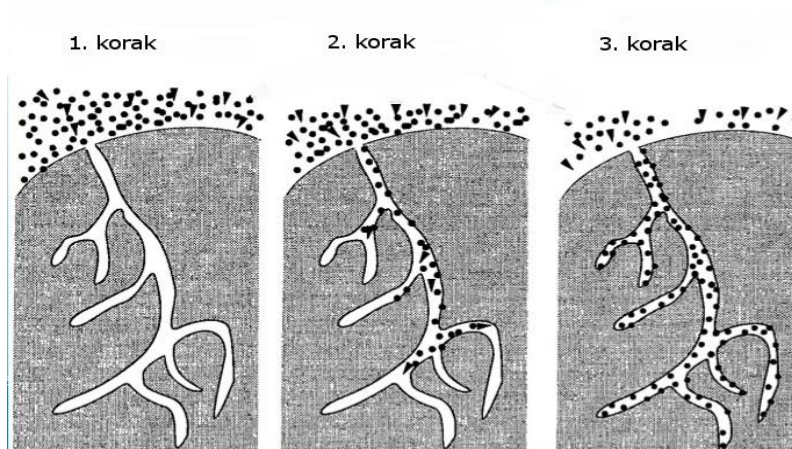
Za provedbu eksperimenta korišteno je standardno laboratorijsko posuđe, vodena kupelj, staklena kolona s podesivim ventilom za regulaciju protoka, matične otopine zadanih kiselina i granulirani aktivni ugljen kojeg je bilo potrebno isprati od onečišćenja kako bi se maksimalno iskoristila njegova velika specifična površina.

## 2. OPĆI DIO

Adsorpcija je sposobnost površine jedne faze (adsorbens) da na sebe veže čestice druge faze (adsorbat) te se odvija na njihovoj graničnoj površini. Adsorpcija se može odvijati na svim granicama faza, ali se većinom govori o granici krutina – plin i krutina – kapljevina. Javlja se kao posljedica interakcije nezasićenih, energetski nestabilnih površina adsorbensa i iona, atoma ili molekula adsorbirane faze [1].

Odvija se u 3 koraka (Slika 2.1):

1. difuzija molekula do površine adsorbensa,
2. migracija molekula u pore adsorbensa i
3. vezivanje molekula za adsorbens i stvaranje monosloja.



**Slika 2.1.** Grafički prikaz adsorpcije

S obzirom na vrstu privlačnih sila između adsorbensa i adsorbata, adsorpcija može biti fizikalna, kemijska i ionska. Kod fizikalne adsorpcije dolazi do vezivanja čestica adsorbata na adsorbens slabim van der Waals-ovim silama, promjena entalpije rijetko prelazi  $10$  do  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , može biti višeslojna te je u pravilu reverzibilna. Kod kemijske adsorpcije dolazi do stvaranja pravih kovalentnih veza, energija koja se oslobađa je puno veća, od  $40$  do  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$ , jednoslojna je te se zbog snage veze vrlo teško provodi desorpcija. Sile ionske adsorpcije su rezultat elektrostatskog naboja, a oslobođena energija se nalazi između fizikalne i kemijske adsorpcije [1, 2].

**Tablica 2.1.** Usporedba fizikalne i kemijske adsorpcije

<b>Fizikalna adsorpcija</b>	<b>Kemijska adsorpcija</b>
Reverzibilna	Nereverzibilna
Promjena entalpije od 10 do 20 kJ mol <sup>-1</sup>	Promjena entalpije od 40 do 400 kJ mol <sup>-1</sup>
Slabe van der Waals-ove veze	Prave kemijske veze
Odvija se pri niskim temperaturama	Odvija se pri visokim temperaturama
Ne zahtjeva energiju aktivacije	Zahtjeva energiju aktivacije
Jedno ili višeslojna adsorpcija	Jednoslojna adsorpcija
Nije pretjerano specifična	Vrlo je specifična

Adsorpcija je u početku brza te se s postepenim zasićenjem površine adsorbensa usporava dok brzine adsorpcije i desorpcije nisu u ravnoteži. Takvo stanje ravnoteže prikazujemo adsorpcijskim izotermama. Postoje još adsorpcijske izobare i adsorpcijske izostere koje se rjeđe koriste.

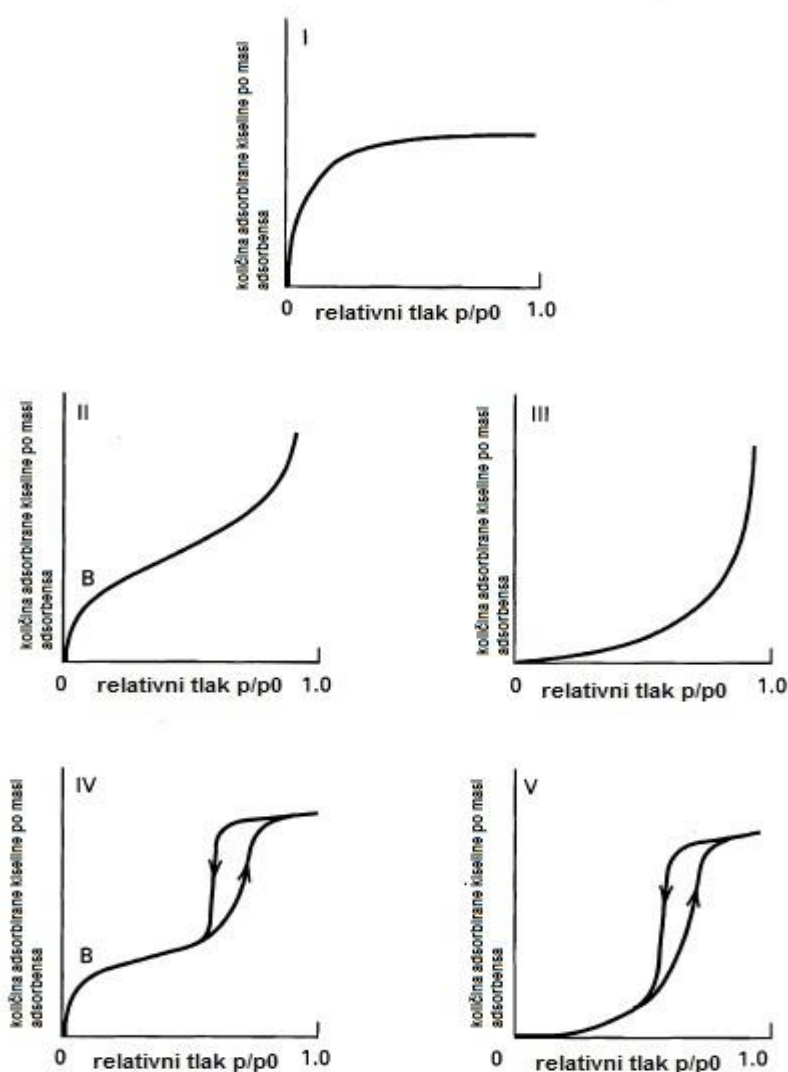
### 2.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijske izoterme predstavljaju grafički prikaz ovisnosti količine adsorbirane tvari po masi adsorbensa u ovisnosti o koncentraciji otopljene tvari ili parcijalnom tlaku u kapljevinu. Postoji 5 osnovnih tipova adsorpcijskih krivulja (Slika 2.2) i mnogo izraza koji ih opisuju. Najčešće korištene izoterme su: Freundlich-ova, B.E.T. (Brunauer, Emmet, Teller) i Langmuir-ova [2, 3].

Tip I je najjednostavniji oblik izoterme koji opisuje monoslojnu adsorpciju, uglavnom plinova na temperaturi većoj od kritične ( $T_k$ ). Karakterizirana je maksimalnom količinom adsorbirane tvari. Tip II je povezan s B.E.T. višeslojnom adsorpcijom te se primjenjuje za plinove na temperaturi većoj od kritične i tlakovima koji su niži od tlaka zasićenja, ali mu se približavaju. Tip I i II su poželjne izoterme koje prikazuju snažnu adsorpciju.

Tip III je nepoželjnog konveksnog oblika koji prikazuje značajnu adsorpciju tek pri visokim tlakovima. Opisuje višeslojnu adsorpciju kod koje je toplina adsorpcije prvog sloja manja od sljedećih slojeva.

Tipovi IV i V su kompleksne kapilarno kondenzacijske verzije tipova II i III. U gornjem dijelu se primjećuje račvanje krivulje histereze zbog istovremene višeslojne adsorpcije i kapilarne kondenzacije. Kod silaznog toka krivulje javlja se samo kapilarna kondenzacija. Pojava histereze nije ograničena samo na tipove IV i V, već se može pojaviti kod bilo kojeg tipa ako se u sustavu nalaze nečistoće velikog adsorpcijskog kapaciteta [4].



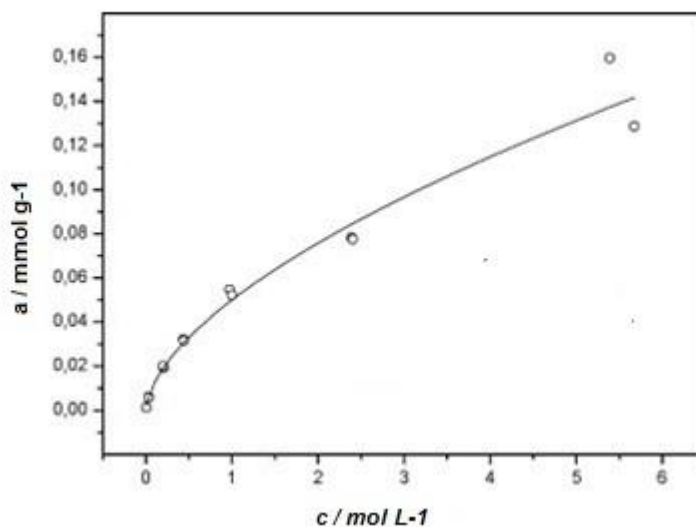
Slika 2.2. Osnovni tipovi adsorpcijskih izoterma [4]

### Freundlich-ova adsorpcijska izoterma

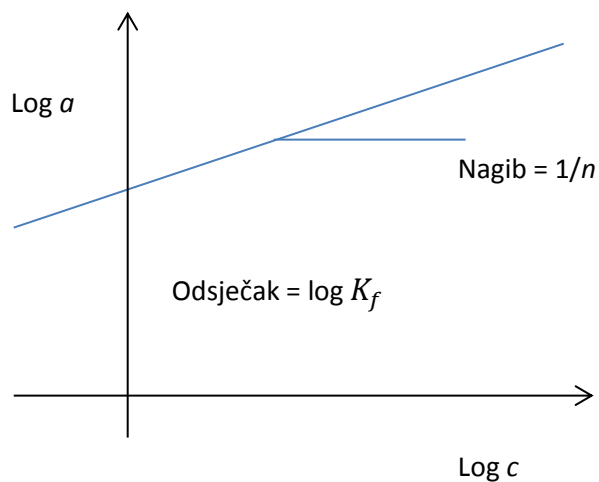
Freundlichova izoterma (Slika 2.3) je empirijski dobivena te glasi:  $a = K_f * c^{1/n}$  gdje je  $K_f$  kapacitet adsorpcije,  $1/n$  intenzitet adsorpcije,  $c$  koncentracija otopljene tvari i  $a$  količina adsorbirane tvari po gramu adsorbensa. Račun je detaljnije objašnjen u eksperimentalnom dijelu (vidi 3.1.2.2).

Najčešće se koristi za razrijeđene otopine i uske koncentracijske profile [1].

Za određivanje konstanti  $K_f$  i  $n$  koristi se linearizirani oblik Freundlich-ove izoterme (Slika 2.4).



Slika 2.3. Primjer Freundlich-ove adsorpcijske izoterme



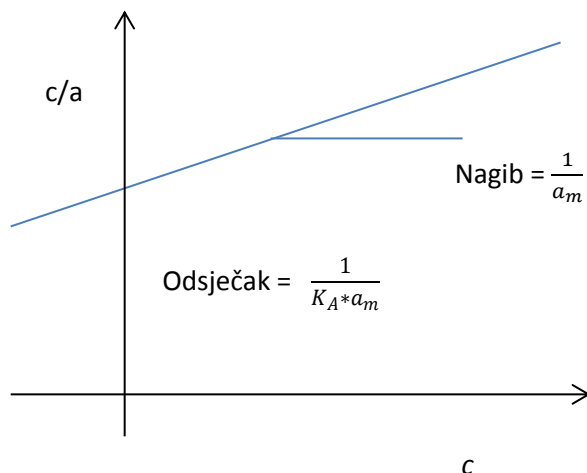
Slika 2.4. Linearizirani oblik Freundlich-ove izoterme

## Langmuir-ova adsorpcijska izoterma

Langmuir-ova izoterma je prva teorijski izvedena izoterma. Ograničena je na krivulju tipa I (Slika 2.2). Ona pretpostavlja homogenost površine pora adsorbensa i izostanak interakcija između adsorbiranih molekula. Pri adsorpciji se formira monomolekularan sloj pri čemu je entalpija adsorpcije jednaka za svaku molekulu.

Izraz za Langmuir-ovu izotermu preko količine adsorbirane tvari glasi:  $a = a_m * \frac{K_A * c}{1 + K_A * c}$  gdje je  $a$  količina adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa,  $a_m$  količina adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa pri potpuno formiranom monomolekularnom sloju,  $K_A$  konstanta koja prikazuje utjecaj adsorpcijske entalpije i  $c$  koncentracija otopljene tvari [2].

Parametri jednadžbe se određuju iz lineariziranog prikaza (Slika 2.5).



Slika 2.5. Linearizirani oblik Langmuir-ove izoterme

## B.E.T. adsorpcijska izoterma

B.E.T. izoterma odgovara tipu II (Slika 2.2) kod kojega je prvi dio konkavan (niski tlakovi), a drugi konveksan (visoki tlakovi). Ona kreće od pretpostavke da je adsorpcija višeslojna pri čemu se svaki sloj može objasniti Langmuir-ovom izotermom. Postoji interakcija među adsobiranim molekulama te je entalpija adsorpcije konstantna neovisno o sloju. Primjenjiva je za adsorpciju na neporoznim i makroporoznim površinama, ali adsorpciju

mikroporoznih površina ponekad ne objašnjava dovoljno dobro zbog čega nije prikladna za opis adsorpcije na aktivnom ugljenu čija je površina dominantno mikroporozna [1].

## 2.2. Adsorbensi

Zajedničko svojstvo koje dijele svi kvalitetni adsorbensi su velika poroznost i samim time velika specifična površina.

Među najčešće korištene adsorbense pripadaju: silikagel, zeolitna molekulska sita, ugljična molekulska sita, aktivirana glinica, polimerni adsorbensi i aktivni ugljen [2].

### Aktivni ugljen

Aktivni ugljen je svestran adsorbens čija se upotreba proteže od uklanjanja organskih i anorganskih zagađenja pitke vode, sanacije otpadnih voda, pročišćavanja zraka putem ventilacijskih sustava ili zaštitnih maski pa sve do medicinske upotrebe u svrhu uklanjanja toksina, teških metala i kao pomoć kod nekih bakterijskih oboljenja [1, 5].

Po svojoj prirodi je hidrofoban, amorfan i velike specifične površine. S adsorbatom uglavnom tvori slabe van der Waals-ove veze zbog čega ima veliku sposobnost regeneracije i ponovne upotrebe [1, 2].

Poroznost, tj. veličina pora se prema IUPAC-u dijeli na: [1, 2, 6]

- Mikropore (širina manja od 20 Å),
- Mezopore (širina između 20 i 500 Å) i
- Makropore (širina veća od 500 Å).

Mikropore mogu činiti do 95% ukupne površine aktivnog ugljena. Mezo i makropore čine mali udio površine, ali su od velike važnosti jer se njima dopremaju molekule adsorbata do mikropora u kojima se odvija većinski dio adsorpcije [6].

Pored poroznosti, veliki utjecaj na adsorpciju imaju tekstura, mineralni sastav te prisutnost heteroatoma poput H, N, S, O koji se mogu nalaziti na površini aktivnog ugljena. Njihova prisutnost utječe na kiselobazna svojstva te hidrofobnost odnosno hidrofilnost. Udio

heteroatoma nije isti kod svakog aktivnog ugljena, nego se može znatno razlikovati u ovisnosti o izvoru sirovine za proizvodnju i metodi aktivacije ugljena [1, 4, 6]. Među najčešće korištenim izvorima su: lignit, ugljen, drvo te jeftini biološki izvori poput bambusa, ljuski kokosa, trešanja i drugog voća [5, 7].

Proizvodnja aktivnog ugljena se sastoji od karbonizacije proizvodnog materijala s velikim udjelom ugljika na temperaturama nižim od 800 °C u inertoj atmosferi te aktivaciji dobivenog produkta. Za vrijeme karbonizacije se isparavanjem uklanja većina heteroatoma s površine te dolazi do nepravilne preraspodjele atoma ugljika pri čemu se razvija karakteristična porozna struktura. Nakon karbonizacije te su pore popunjene čađom i produktima razgradnje pa se mora provesti postupak aktivacije kako bi se porozna struktura pročistila. Najčešće metode aktivacije su kemijska i fizikalna (termalna) aktivacija. Kod kemijske aktivacije se pri povišenim temperaturama od 300 do 1000 °C koriste razni aktivirajući agensi poput  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ , dok se fizikalna aktivacija odvija s vodenom parom kao oksidansom pri povišenoj temperaturi [1, 6, 7].

Prema obliku razlikujemo ugljen u prahu (PAC), ekstrudirani ugljen i granulirani aktivni ugljen (GAC) [8]. Granulirani aktivni ugljen može biti ne-oblikovane (lomljene) forme ili specifičnog oblika, veličine čestica promjera 1-5 mm. Najčešće se koristi za adsorpciju kapljevih ili plinovitih faza u kontinuiranom procesu u koloni s mirujućim slojem ugljena. Glavne prednosti granuliranog ugljena u odnosu na praškasti su manji pad tlaka u kolonskim sustavima te veća sposobnost regeneracije [6].

### 2.3. Adsorpcija kapljevite faze

Adsorpcija kapljevine ovisi o karakteristikama adsorbata, kemijskim svojstvima otopine, temperaturi i već opisanim karakteristikama adsorbensa [4].

Bitne karakteristike adsorbata su njegova priroda, veličina molekula, topljivost i  $pK_a$  vrijednost. O veličini molekula ovisi njihova sposobnost ulaska u mikropore adsorbensa, a topljivost i  $pK_a$  utječu na hidrofobne interakcije, disocijaciju adsorbenta i time na pH otopine. Smanjenjem topljivosti, povećanjem molekulske mase i polarnosti molekule te većim brojem funkcionalnih grupa raste kapacitet tvari za adsorpciju. Sposobnost adsorpcije se također povećava



produljenjem C-lanca organskih molekula. Ta pojava se naziva Traube-ovim pravilom [1, 4]. Najznačajnija svojstva otopine su pH, ionska jakost i koncentracija adsorbensa. O pH otopine ovisi naboj površine adsorbensa i disocijacija ili protonizacija elektrolita. Pri vrijednostima nižim od pH nultog naboja, površina adsorbensa će biti pozitivnog, odnosno u obrnutom slučaju negativnog naboja što znatno utječe na elektrostatsku interakciju između adsorbensa i adsorbata. [4].

Adsorpcija je egzoterman proces pa će se povećanjem temperature smanjiti doseg adsorpcije i obrnuto. No postoje rijetki primjeri endotermne adsorpcije poput kemijske adsorpcije molekularnog vodika na staklu [9].

#### 2.4. Adsorpcijski sustavi

Adsorpcijski sustavi se dijele na šaržne, polukontinuirane i kontinuirane [2].

Šaržni proces se odvija u zatvorenoj posudi u kojoj su adsorbens i kapljevina u neprekidnom kontaktu bez dovoda ili odvoda kapljevine. Zbog poboljšanja kontakta između adsorbensa i kapljevine otopina se miješa te se najčešće koristi praškasti aktivni ugljen.

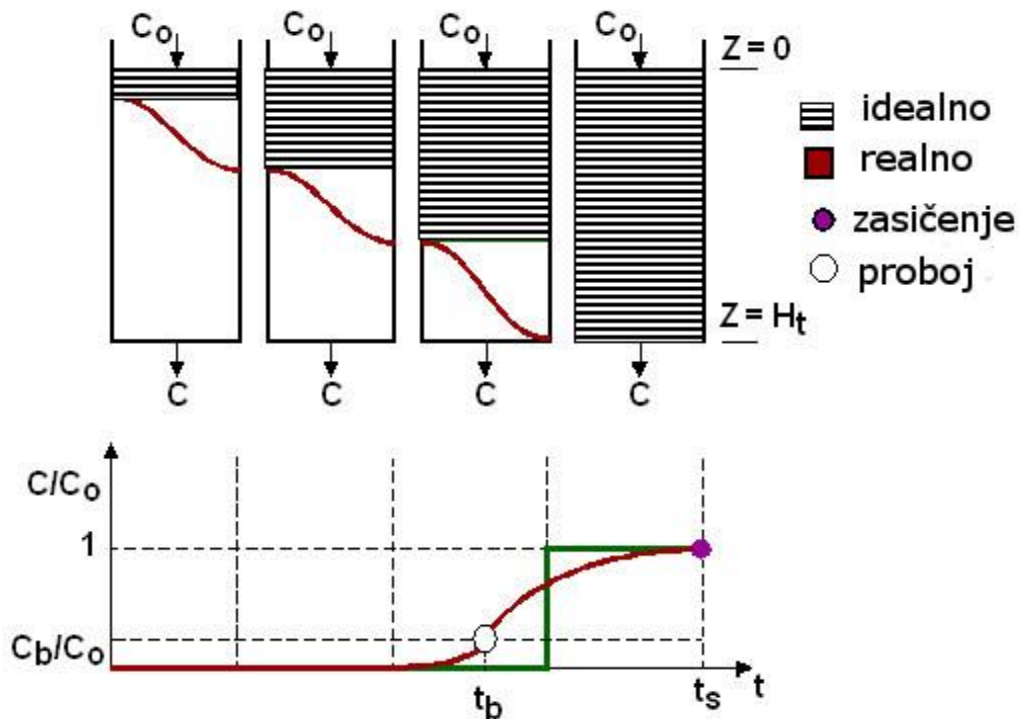
Polukontinuirani proces je najkompliciraniji jer se adsorbent zadržava u posudi, a pojna smjesa se uvodi i odvodi iz posude kontinuiranim, fiksnim protokom.

Kontinuirani proces se odvija istovremenim dovođenjem i odvođenjem otopine i adsorbensa.

##### **Adsorpcija u koloni s fiksnim slojem adsorbensa (engl. *fixed bed adsorption*)**

Kod ovakvog sustava prvo dolazi do adsorpcije (prijenosa mase) kod gornjih slojeva aktivnog ugljena koji se brzo zasićuju pri čemu izlazna otopina ima nultu koncentraciju sorbensa. Zatim se područje prijenosa mase postepeno pomiče prema nižim slojevima aktivnog ugljena sve do potpunog zasićenja. U trenutku potpunog zasićenja govorimo o točki proboja nakon koje se smatra da je kolona u ravnoteži s otopinom te će izlazna struja imati početnu koncentraciju adsorbirane tvari. Oblik krivulje proboja je od velikog značaja pri modeliranju kolonskog sustava. Kod idealnog slučaja je u trenutku proboja otopine zasićena cijela površina adsorbensa,

a krivulja proboja je vertikalna (zeleno krivulja na Slici 2.6). U realnim slučajevima do proboja dolazi prije potpunog zasićenja [2, 10, 11].



**Slika 2.6.** Prikaz područja prijenosa mase i krivulje proboja gdje je  $C_0$  početna koncentracija,  $C_b$  koncentracija izlazne otopine,  $t_b$  vrijeme proboja,  $Z$  visina kolone [11]

## 2.5. „State of the art“

Adsorpcija općenito pa tako i na aktivnom ugljenu je područje koje se svakodnevno istražuje. Sve veća briga za okoliš je potaknula mnoga istraživanja koja proučavaju uklanjanje industrijskih bojila, teških metala, organskih kiselina i drugih spojeva metodom adsorpcije na aktivnom ugljenu, najčešće u kolonskom sustavu.

### Uklanjanje industrijskih bojila.

Ahmad i Hameed [12] su promatrali adsorpciju azo boja, sintetskih organskih spojeva koji se koriste u bojanju tekstila, izradi papira i drugim industrijskim procesima poput

proizvodnje lijekova, igračaka i u industriji hrane. Adsorpcija je provođena na GAC-u u kolonskom sustavu s fiksnim slojem adsorbensa pri čemu se varirala visina sloja adsorbensa i brzina protoka. Primijećeno je da je adsorpcija efikasnija povećanjem visine sloja adsorbensa i smanjenjem brzine protoka jer na taj način molekule bojila duže ostaju u kontaktu sa adsorbensom te je veća vjerojatnost da će se adsorbirati. Ovakvu korelaciju su potvrdili Walker i Wheatly [13] koji su promatrali adsorpciju kiselih boja koje se upotrebljavaju u procesu bojanja najlona. Pored spomenute visine kolone i brzine protoka promatran je utjecaj veličine čestica adsorbensa. Primijećeno je da smanjenjem čestica raste efikasnost adsorpcije jer se na taj način povećava specifična površina adsorbensa.

### **Uklanjanje organskih kiselina.**

Alifatske monokarbonilne kiseline su također našle sve veću primjenu u farmaciji, tekstilnoj i kožnoj industriji te su jedan od štetnih čimbenika otpadnih voda tih industrija.

Iqbal i sur. [14] su promatrali adsorpciju alifatskih kiselina poput mravlje, octene, propanske i n-butanske kiseline na GAC-u. Adsorpcija je provođena u šaržnom sustavu te je promatrana u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji adsorbata. Primijećeno je da do zasićenja adsorbensa dolazi brže pri većim koncentracijama kiselina te da prema Traube-ovom pravilu brzina adsorpcije raste u rastućem homolognom nizu promatranih kiselina. Promatrane temperature su bile 105, 300 i 800 °C. Pri temperaturi od 800 °C adsorpcija je bila znatno brža. Pretpostavlja se da je došlo do raspada površinskih oksida zbog čega je površina ugljena postala nepolarna i time je bolje privlačila nepolarne ili slabo polarne organske kiseline.

Utjecaj veličine čestica na adsorpciju octene kiseline su promotрили Chaithra i sur. [15]. Kao i kod adsorpcije industrijskih bojila, smanjenjem veličine čestica, tj. povećanjem specifične površine raste kapacitet za adsorpciju.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Određivanje Freundlich-ove izoterme

##### 3.1.1. Koištena aparatura i kemikalije

Za određivanje Freundlich-ove izoterme korišteno je standardno laboratorijsko posuđe, analitička vaga preciznosti 0,0001 g, posudice za vaganje, vodena kupelj, granulirani aktivni ugljen, octena i mravlja kiselina (Lachner, Češka republika), natrijev hidroksid (NaOH,  $c=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) te indikator fenolftalein.

##### 3.1.2. Potupak rada

#### Adsorpcija i određivanje koncentracije

Postupak za određivanje Freundlich-ove izoterme octene kiseline ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) i mravlje kiseline ( $\text{HCOOH}$ ) bio je sljedeći.

Uključio se grijač vodene kupelji i postavila temperatura ( $T = 25,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Iz matične otopine ( $4 \text{ mol dm}^{-3}$ ) zadanih kiselina u odmjernim tikvicama volumena  $250 \text{ cm}^3$  priredile su se otopine koncentracija, 0,1, 0,2, 0,5, 0,7 i  $0,9 \text{ mol dm}^{-3}$ . Aktivni ugljen se izvagao u iznosu od  $1 \pm 0,25 \text{ g}$  s točnošću od 0,01 g i prebacio u reagens boce. U svaku reagens bocu se odmjernom pipetom otpipetirao alikvot, ( $V = 100 \text{ cm}^3$ ) te se pomiješao s aktivnim ugljenom. Odmah nakon miješanja otopine i aktivnog ugljena reagens boca se stavila u kupelj. Svaka slijedeća reagens boca stavila se u kupelj u razmacima od 5 min i termostatirala 90 min. Nužno je da sve reagens boce jednako dugo ostanu u kupelji jer je adsorpcija temperaturno ovisna pojava.

Za vrijeme termostatiranja određivala se koncentracija početnih otopina kiselina. U Erlenmeyerovu tikvicu otpipetirao se alikvot kiseline koji se bira tako da utrošak titracije bude

između 5 i 15 cm<sup>3</sup>. Titriralo se otopinom NaOH uz indikator fenolftalein, do prve promjene boje u ružičastu. Svaka otopina titrirana je minimalno 3 puta zbog smanjenja pogreške.

Nakon isteka 90 minuta, reagens boce su se izvadile te se otopina filtrirala kroz filter papir kako bi se uklonio aktivni ugljen. Slijedilo je određivanje koncentracija otopina nakon adsorpcije postupkom opisanim u prethodnom odlomku.

**Račun Freundlich-ove izoterme,  $a = K_f * c^{\frac{1}{n}}$**

- Za svaku otopinu izračunao se srednji volumen uzetih alikvota kiseline ( $\bar{V} (kis.) / cm^3$ ) i natrijeva hidroksida ( $\bar{V} (NaOH) / cm^3$ ).
- Koncentracija otopine kiseline prije ( $c_1$ ) i nakon ( $c_2$ ) adsorpcije izračuna se preko izraza :

$$c(kis.) / cm^3 = \frac{\bar{V}(NaOH) / cm^3 * c(NaOH) / mol dm^{-3} * f(NaOH)}{\bar{V}(kis.) / cm^3}$$

- Zatim su se izračunale količina adsorbirane kiseline ( $x / mmol$ ) i količina adsorbirane kiseline po masi aktivnog ugljena ( $a / mmol g^{-1}$ )

$$x / mmol = V(kis.) / cm^3 * (c_1 - c_2) / mol dm^{-3} * (1000 cm^3 dm^{-3} * 0.001 mmol mol^{-1})$$

$$a / mmol g^{-1} = (x / mmol) / (m' / g)$$

- Na kraju se nacrtao linearizirani graf :  $\log a$  vs.  $\log c_2$ .

Odsječak pravca predstavlja konstantu  $K_f$ , a nagib pravca konstantu  $1/n$ .

## 3.2. Adsorpcija na aktivnom ugljenu u koloni

### 3.2.1. Korištena aparatura i kemikalije

Za mjerenje adsorpcije na aktivnom ugljenu u koloni korišteno je standardno laboratorijsko posuđe, analitička vaga preciznosti 0,0001 g, posudice za vaganje, kolona s ručnim regulatorom protoka dimenzija visina ( $h = 60$  cm), unutarnji promjer ( $\phi = 4$  cm), granulirani aktivni ugljen, octena i mravlja kiselina (Lachner, Češka republika), natrijev hidroksid ( $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) te indikator fenolftalein.

### 3.2.2. Postupak rada

Postupak za određivanje adsorpcije octene i mravlje kiseline zadanih koncentracija 1, 2, 4  $\text{mol dm}^{-3}$  bio je sljedeći.

Na samom početku otopine octene i mravlje kiseline titrirale su se s NaOH radi određivanja početnih koncentracija.

Iz matične otopine kiseline priredile su se 3 L otopine zadane koncentracije. Kolona se postavila na stalak. Ispod otvora kolone postavila se građuirana posuda u koju se propuštala otopina te se na taj način mjerio ukupni volumen propuštene otopine. Na dno kolone stavio se komadić vate kako aktivni ugljen ne bi začepio otvor. U kolonu se usipao aktivni ugljen tako da visina stupca aktivnog ugljena bude ( $h = 10$  cm). Ulila se otopina kiseline do malo ispod vrha te se regulacijom ventila propustila kroz kolonu.

Brzina strujanja bila je  $21,9 \pm 3,3 \text{ mL min}^{-1}$ . Ona se kontrolirala povremenim uzimanjem uzorka te njegovim vaganjem na analitičkoj vagi. Nakon vaganja uzorak se vraćao u građuiranu posudu. Za vrijeme protjecanja potrebno je dodavati otopinu u kolonu te time održavati visinu stupca otopine u koloni približno konstantnom.

Za vrijeme protjecanja prve litre otopine, zbog veće brzine adsorpcije, uzimali su se uzorci od 15 mL nakon svakih 100 mL propuštene otopine, a za vrijeme protjecanja druge i treće litre uzimali su se uzorci svakih 300 mL. Potrebno je volumen uzorka zbrojiti ukupnom volumenu propuštene otopine kako ne bi došlo do pogreške pri mjerenju volumena.

Određivanje koncentracije uzetih uzoraka provodilo se istim postupkom kao prilikom određivanja Freundlichove izoterme (vidi odlomak 3.1.2.).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Freundlich-ove adsorpcijske izoterme

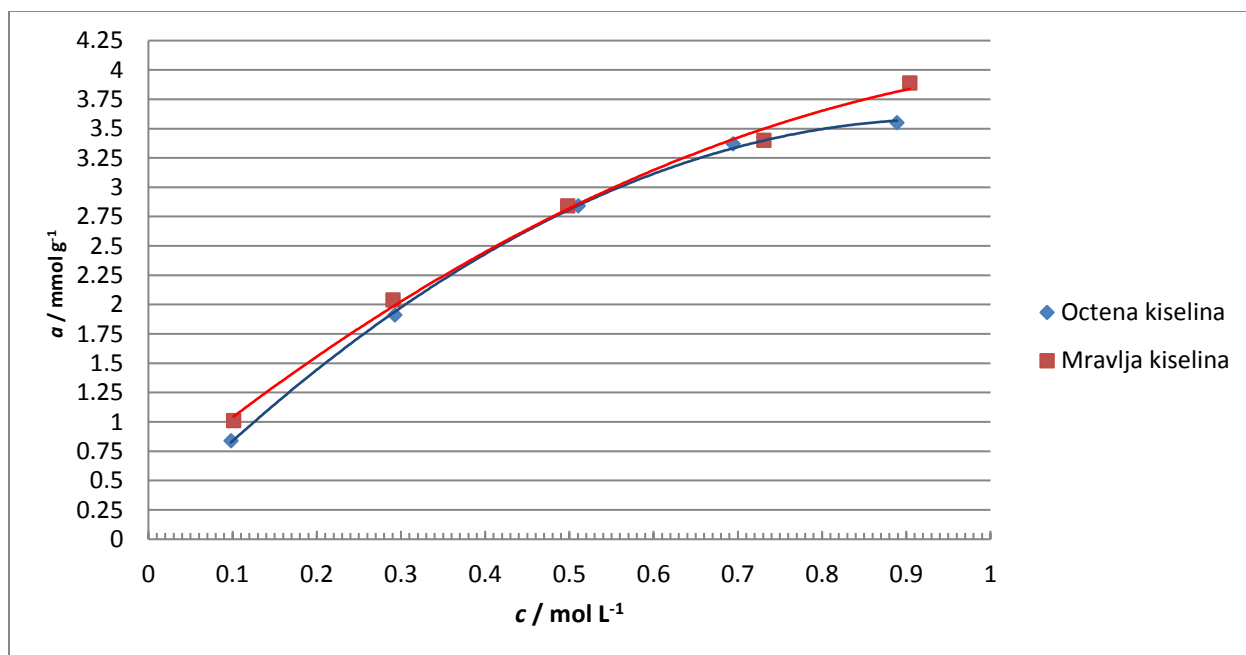
Adsorpcijske izoterme za adsorpciju octene i mravlje kiseline na GAC-u pri temperaturi  $25,4 \pm 0,0$  °C i njihovi linearizirani oblici prikazani su na Slikama 4.1 i 4.2.

Izotermne krivulje ispitivanih kiselina poprimaju oblik tipa I (vidi Slika 2.2). Gledajući krivulje na Slici 4.1 može se vidjeti kako za obje kiseline porastom koncentracije raste i vrijednost  $a/\text{mmol g}^{-1}$  koja predstavlja količinu adsorbirane kiseline po masi adsorbensa. Tako primjerice za mravlju kiselinu vidimo da je pri najnižoj koncentraciji od  $0,101 \text{ mol L}^{-1}$  adsorbirano  $1,01 \text{ mmol}$  kiseline po gramu adsorbensa, a pri najvišoj koncentraciji od  $0,904 \text{ mol L}^{-1}$  je adsorbirano  $3,98 \text{ mmol}$  kiseline po gramu adsorbensa.

Kod octene kiseline su vrijednosti vrlo slične mravljoj, ali se primjećuje brže izravnavanje krivulje, tj. dostizanja maksimalnog kapaciteta adsorpcije pri zadanim uvjetima pa je tako pri koncentraciji octene kiseline od  $0,889 \text{ mol L}^{-1}$  adsorbirano  $3,55 \text{ mmol}$  kiseline po gramu adsorbensa.

Potpuno izravnavanje krivulje i određivanje maksimalnog kapaciteta adsorpcije u ovom radu nije postignuto zbog nedovoljno visokih koncentracija ispitivanih kiselina, ali se na temelju zakrivljenosti grafa može pretpostaviti da se maksimum za obje kiseline postiže pri koncentraciji od oko  $1 \text{ mol L}^{-1}$

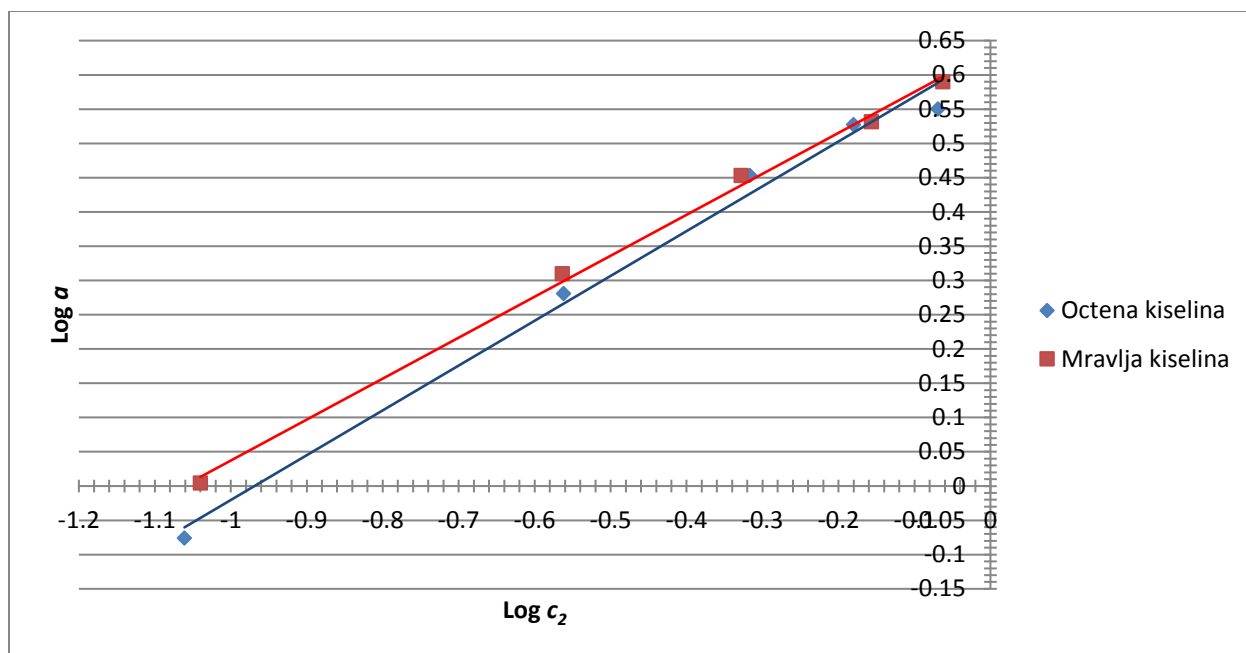




**Slika 4.1.** Freundlich-ove izoterme za octenu i mravlju kiselinu

Iz lineariziranih oblika izoterme (Slika 4.2) preko ovisnosti logaritma vrijednosti  $a$  i vrijednosti  $c_2$  koja predstavlja koncentraciju otopina zadanih kiselina nakon provedene adsorpcije možemo odrediti parametre Freundlich-ove izoterme  $K_f$  i  $1/n$ .  $K_f$  govori o kapacitetu adsorpcije gdje veća vrijednost predstavlja veći kapacitet za adsorpciju,  $1/n$  govori o intenzitetu adsorpcije gdje je uz veću vrijednost pogodnija adsorpcija. Još je određen  $R^2$ , linearni korelacijski koeficijent koji govori o slaganju eksperimentalnih podataka i linearnog oblika izoterme.

Izračunate vrijednosti Freundlich-ovih parametara (Tablica 4.1) su vrlo slične za obje kiseline.  $K_f$  octene kiseline je 4,32, a mravlje 4,30 dok su vrijednosti  $1/n$  za octenu kiselinu 0,654, a za mravlju 0,635. Takva sličnost rezultata je očekivana na temelju samog oblika izoterme i dodatno potvrđuje sličan afinitet za adsorpciju.



**Slika 4.2.** Linearizirani oblik Freundlich-ove izoterme za octenu i mravlju kiselinu

**Tablica 4.1.** Freundlich-ovi parametri adsorpcije organskih kiselina na GAC-u.

Kiselina	$T(^{\circ}\text{C})$	$1/n$	$K_f$	$R^2$
<b>Octena</b>	$25,4 \pm 0,0$	0,654	4,30	0,9896
<b>Mravlja</b>	$25,4 \pm 0,0$	0,635	4,32	0,9973

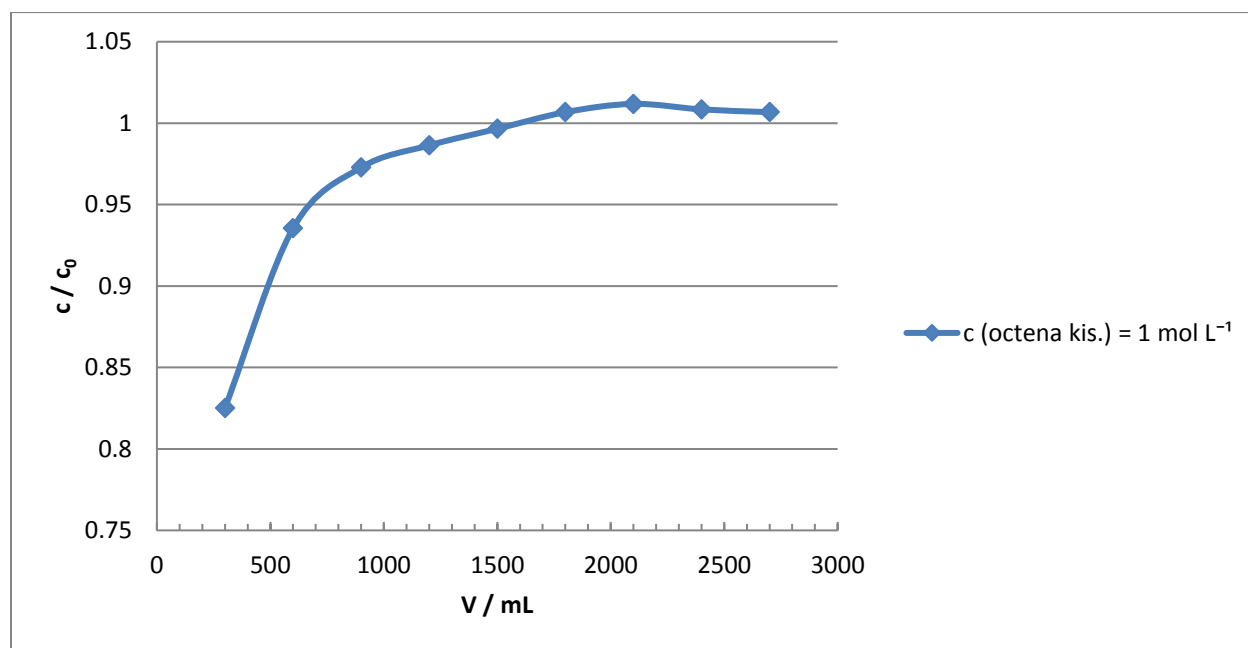
#### 4.2. Adsorpcija na aktivni ugljen u koloni

Adsorpciju u kolonskom sustavu u kojemu promatrana otopina kontinuirano struji kroz fiksni sloj adsorbensa prikazane su krivuljama proboja (Slike 4.3 do 4.6) koje nam govore o ovisnosti vrijednosti  $c/c_0$  koja predstavlja omjer koncentracije uzorka izlazne faze uzetog pri određenom propuštenom volumenu,  $V/\text{mL}$  i početne koncentracije otopine. Veća vrijednost  $c/c_0$  znači da je koncentracija uzorka bliža početnoj koncentraciji te dostiže maksimalnu vrijednost 1 kada je adsorbens u potpunosti zasićen.

Na slici 4.3 je prikazana krivulja proboja octene kiseline koncentracije  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . U početku se primjećuje ubrzano zasićenje adsorbensa. Za uzorak pri volumenu od 300 mL vrijednost  $c/c_0$  iznosi 0,825 dok pri volumenu od 600 mL iznosi 0,935 što je već vrlo blizu potpunog zasićenja. Uzorci pri 900 i 1200 mL prikazuju znatno sporiji rast, a potpuno zasićenje se dostiže nakon protoka od 1500 mL.

Do sporijeg rasta krivulje pri većim volumenima dolazi zbog toga što svaki adsorbens ima određeni broj mjesta na svojoj površini na koja se mogu vezati molekule adsorbata. Ta mjesta se u početku popunjavaju iznimno brzo no kako se povećava njihova zauzetost, smanjuje se vjerojatnost za molekulu adsorbata da dođe u dodir sa slobodnim veznim mjestom. Kada se sva mjesta popune govorimo o potpunom zasićenju.

U idealnom prikazu bi krivulja proboja bila „S“ oblika no afinitet promatranih kiselina za adsorpciju je vrlo velik pa dolazi do trenutne adsorpcije. Na Slikama 4.4 i 4.5 su prikazane i krivulje za koncentracije  $4 \text{ mol L}^{-1}$  kod kojih je prvi uzorak uzet nakon 100 mL no i tada je vrijednost  $c/c_0$  na visokih 0,706 za octenu i 0,713 za mravlju kiselinu što dodatno potvrđuje veliku brzinu adsorpcije.

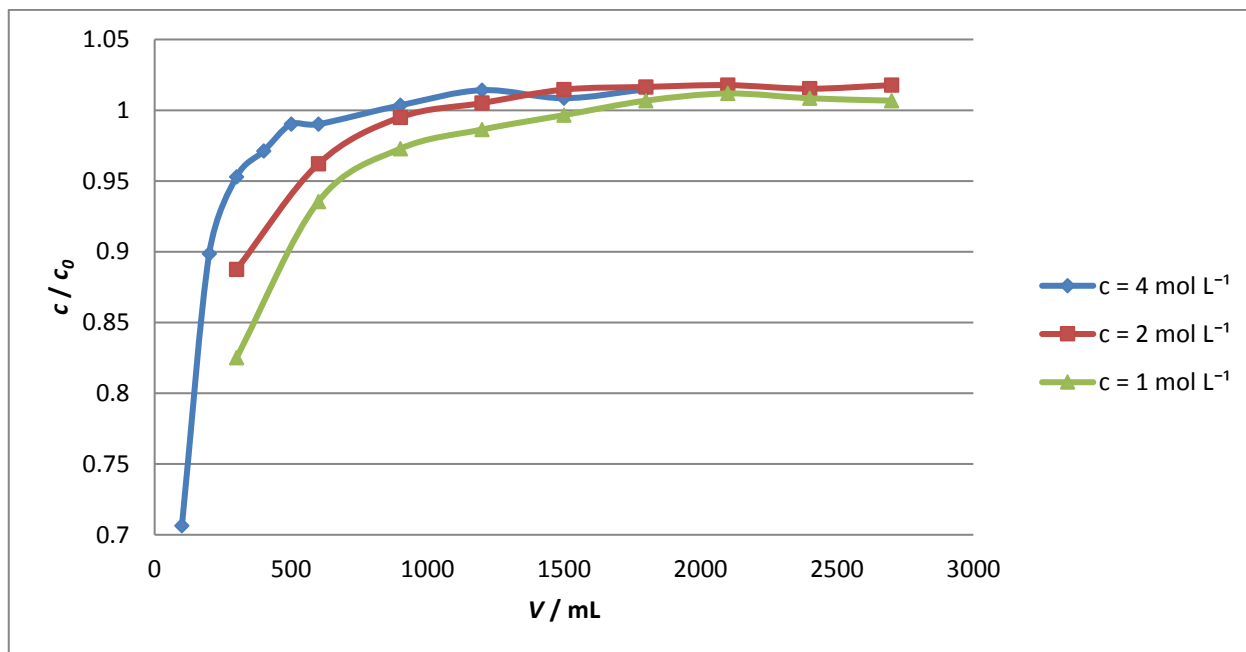


**Slika 4.3** Krivulja proboja octene kiseline koncentracije  $1 \text{ mol L}^{-1}$

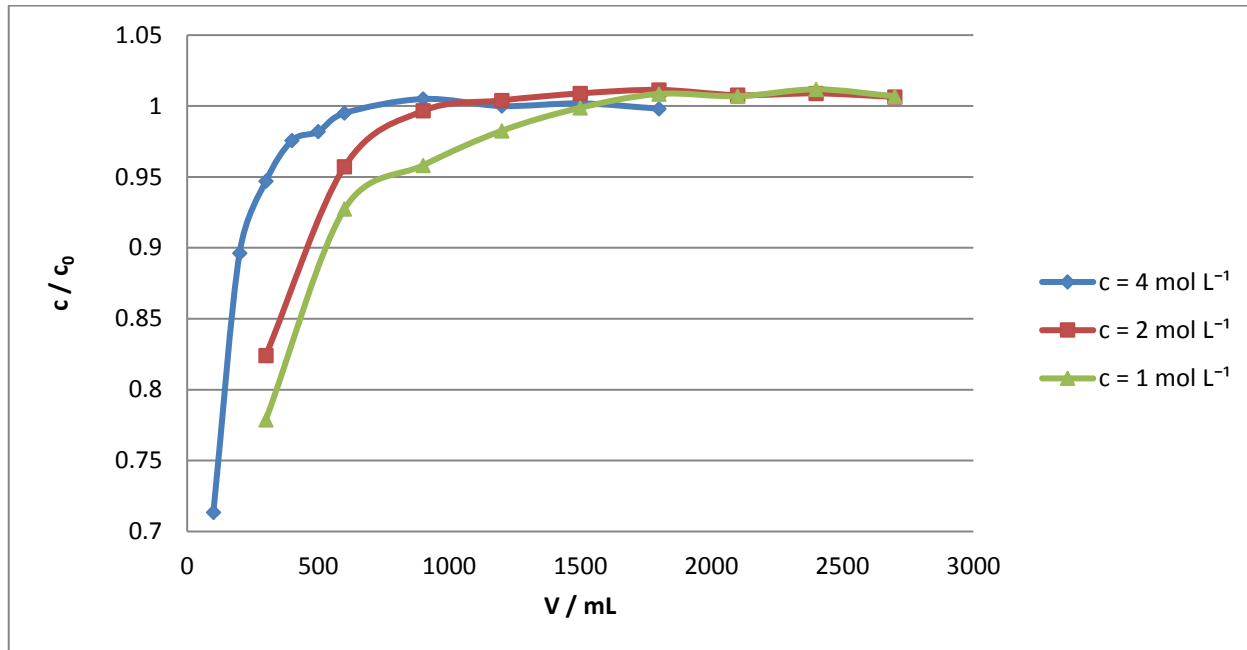
### Zasebna ovisnost adsorpcije octene i mravlje kiseline o koncentraciji

Na Slici 4.4 usporedno su prikazane krivulje proboja za octenu kiselinu pri različitim koncentracijama. Prvi najmanji volumen uzorka pri kojemu imamo mjerenja za sve tri koncentracije je 300 mL. Pri tom volumenu vrijednost  $c/c_0$  za koncentraciju  $4 \text{ mol L}^{-1}$  iznosi 0,953, za koncentraciju  $2 \text{ mol L}^{-1}$  iznosi 0,888, a za koncentraciju  $1 \text{ mol L}^{-1}$  iznosi 0,825. Uzorci većih volumena pokazuju jednaki trend kod kojega brzina zasićenja raste porastom koncentracije što je i očekivano na temelju teorijske osnove [2] i prethodno prikazanih adsorpcijskih izoterma.

Na Slici 4.5 usporedno su prikazane krivulje proboja za mravlju kiselinu pri koncentracijama kao i kod octene. Trend kretanja krivulja proboja je kod koncentracije od  $4 \text{ mol L}^{-1}$  gotovo identičan kao kod octene kiseline, no kod nižih koncentracija i nižih volumena postoje odstupanja koja su komentirana dalje u tekstu.



**Slika 4.4.** Krivulje proboja pri različitim koncentracijama octene kiseline



**Slika 4.5.** Krivulje proboja pri različitim koncentracijama mravlje kiseline.

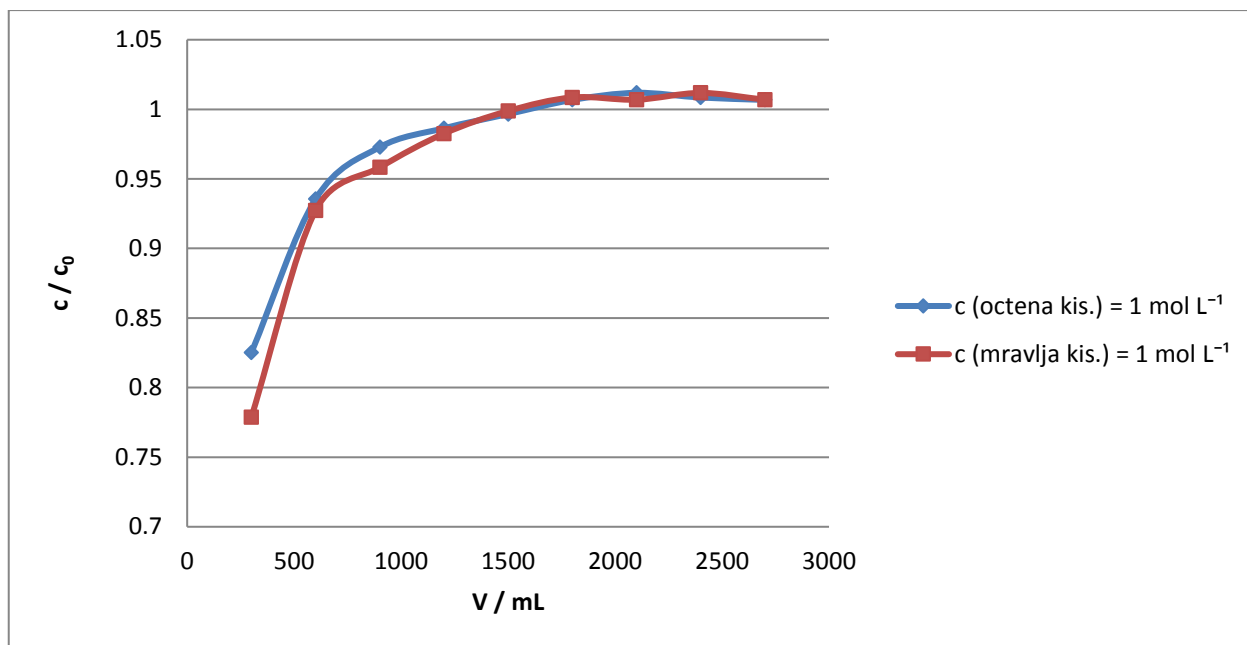
### Usporedba adsorpcije octene i mravlje kiseline u ovisnosti o koncentraciji

Na Slici 4.6 pod a), b) i c) prikazane su usporedno krivulje proboja octene i mravlje kiseline pri istim koncentracijama. Kako je već spomenuto, obje kiseline pri koncentraciji do  $4 \text{ mol L}^{-1}$  (Slika 4.6c) prikazuju gotovo identične krivulje proboja i dostižu maksimalno zasićenje već nakon 600 mL.

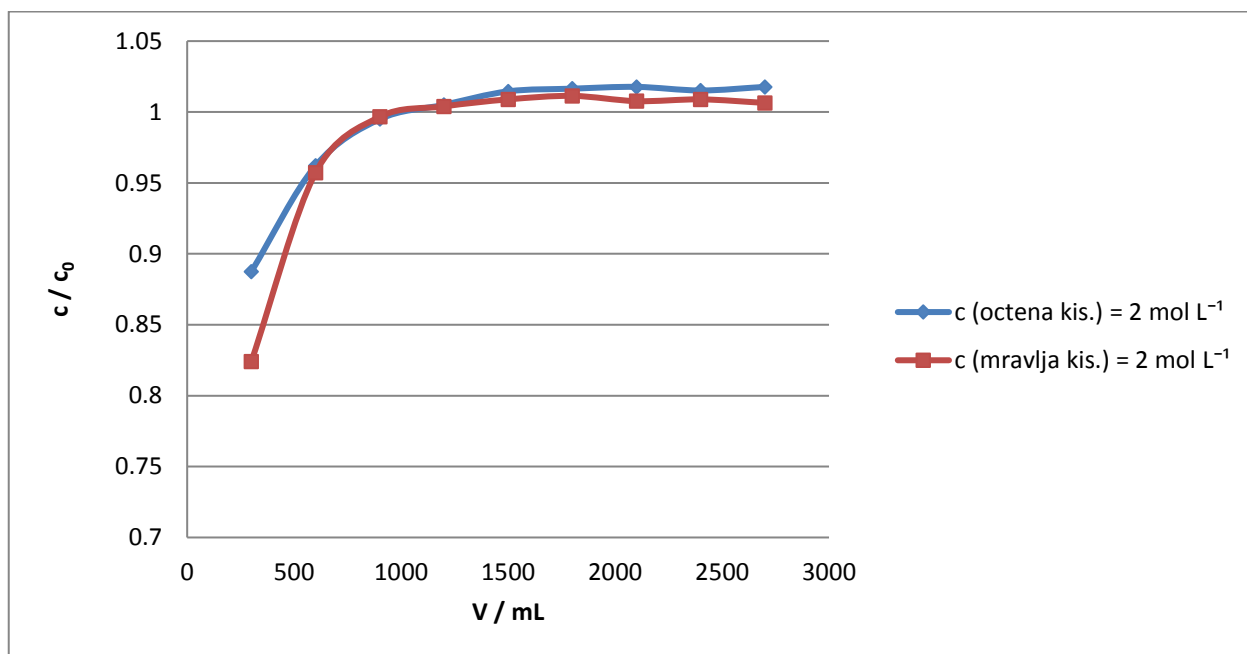
Kod nižih koncentracija (Slike 4.6a i 4.6b) se opažaju razlike. Tako je za koncentraciju  $1 \text{ mol L}^{-1}$  uzorka uzetog pri 300 mL vrijednost  $c/c_0$  za octenu kiselinu 0,825, a za mravlju 0,778. Slično se primjećuje kod otopina koncentracije  $2 \text{ mol L}^{-1}$  gdje je pri istom volumenu od 300 mL vrijednost  $c/c_0$  za octenu kiselinu 0,888, a za mravlju 0,824. Veće vrijednosti za octenu kiselinu se primjećuju i kod viših volumena sve do točke zasićenja koja je približno jednaka za obje kiseline: 1500 mL za koncentraciju  $1 \text{ mol L}^{-1}$  i 900 mL za koncentraciju  $2 \text{ mol L}^{-1}$ .

Objašnjenje za ovakvo ponašanje pruža Traube-ovo pravilo (vidi odlomak 2.3) koje govori da se afinitet za adsorpciju molekula povećava kako im raste broj ugljikovih atoma u

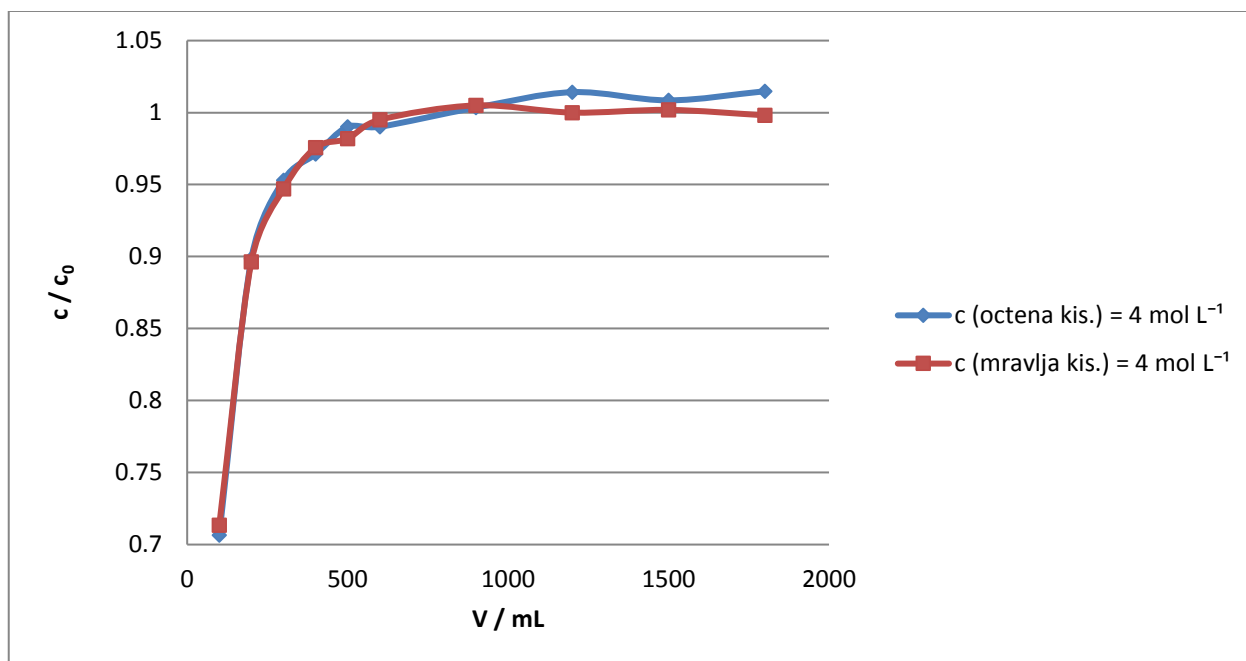
lancu. Octena kiselina ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ima jedan ugljikov atom više od mravlje ( $\text{HCOOH}$ ). Izostanak ovakvog ponašanja pri višoj koncentraciji govori da je u slučaju ovog para promatranih kiselina koncentracija same otopine važniji faktor za brzinu adsorpcije.



a)



b)



c)

**Slika 4.6.** Usporedni prikaz krivulja proboja octene i mravlje kiseline pri koncentracijama :

a)  $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ , b)  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ , c)  $c = 4 \text{ mol L}^{-1}$

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je adsorpcija octene i mravlje kiseline na granuliranom aktivnom ugljenu. Adsorpcijom pri povišenoj temperaturi u šaržnom postupku određena je adsorpcijska ravnoteža zadanih kiselina metodom Freundlich-ove izoterme. U kolonskom postupku s fiksnim slojem adsorbensa određene su krivulje proboja zadanih kiselina pri raznim koncentracijama.

Iz dobivenih rezultata se može zaključiti sljedeće:

- Adsorpcijske izoterme za obje kiseline odgovaraju tipu I.
- Vrijednosti  $K_f$  i  $1/n$  su im vrlo slične pa pokazuju približno jednaki intenzitet adsorpcije i afinitet za adsorpciju.
- Povećanjem koncentracije otopine povećava se i brzina adsorpcije.
- Pri nižim koncentracijama ( $c < 4 \text{ mol L}^{-1}$ ) primjećuje se utjecaj oblika molekule na brzinu adsorpcije. Octena kiselina sadrži jedan atom ugljika više od mravlje kiseline te se brže adsorbira.
- Pri koncentraciji od  $4 \text{ mol L}^{-1}$  nema vidljive razlike u brzini adsorpcije octene i mravlje kiseline. Iz toga se zaključuje da je utjecaj oblika molekule zanemariv u odnosu na utjecaj koncentracije.



## 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

### Simboli

$a$  - količina adsorbirane kiseline po masi aktivnog ugljena ( $\text{mmol g}^{-1}$ )

$a_m$  - količina adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa pri potpuno formiranom monomolekularnom sloju

$c$  - koncentracija ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$c/c_0$  - omjer izlazne i ulazne koncentracije otopine

$c_0$  - početna koncentracija

$c_1$  - koncentracija otopine kiseline prije adsorpcije

$c_2$  - koncentracija otopine kiseline nakon adsorpcije

$c_b$  - koncentracija izlazne otopine

$h$  - visina kolone (cm)

$K_A$  - konstanta koja prikazuje utjecaj adsorpcijske entalpije

$K_f$  - kapacitet adsorpcije

$K_A$  - konstanta koja prikazuje utjecaj adsorpcijske entalpije

$1/n$  - intenzitet adsorpcije

$V$  - volumen (mL)

$T_k$  - kritična temperature (K)

$t_b$  - vrijeme proboja (s)

$x$  - količina adsorbirane kiseline (mmol)

## **Kratice**

B.E.T. izoterma - Brunauer, Emmet, Teller izoterma

GAC - granulirani aktivni ugljen

PAC - ugljen u prahu

## 7. LITERATURA

1. Bansal, R.C. i M. Goyal, Activated Carbon Adsorption, Taylor and Francis group, Boca Raton, 2005.
2. Seder, J.D. and E.J. Henley, Separation process principles, John Wiley & Sons inc, Danvers, 2006.
3. <http://www.chemistrylearning.com/langmuir-adsorption-isotherm/>, (pristup 23. kolovoza 2017.).
4. Moreno-Castilla, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon, 2004. **42**(1): p. 83-94.
5. López-Velandia, C., Moreno-Barbosa, J.J. Sierra-Ramirez, R. Giraldo, L. Moreno-Piraján, J.C. Adsorption of Volatile Carboxylic Acids on Activated Carbon Synthesized from Watermelon Shells. 2014. **32**(2,3): p. 227-242.
6. Menéndez-Díaz, J.A. i I. Martín-Gullón, Types of carbon adsorbents and their production. 2006. **1**(48): p. 1-48.
7. Betzy, N.G. and C.G. Soney, Production of Activated Carbon from Natural Sources. 2015. **1**(1:7): p. 1-5.
8. [http://www.aces.pl/hr/4,aktivni\\_ugljen](http://www.aces.pl/hr/4,aktivni_ugljen), (pristup 25. kolovoza 2017.).
9. Thomas, J.M., The existence of endothermic adsorption. J. Chem. Educ, 1961. **38**(3): p. 138-139.
10. Dichiara, A.B., S.J. Weinstein, i R.E. Rogers, On the Choice of Batch or Fixed Bed Adsorption Processes for Wastewater Treatment. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(34): p. 8579-8586.
11. M. A. S. D. Barros, P. A, P. A. Arroyo and E. A. Silva, General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds. 2013: p. 361-386.
12. Ahmad, A.A. i B.H. Hameed, Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. J Hazard Mater, 2010. **175**(1-3): p. 298-303.
13. Weatherly, G.M.W.a.L.R., Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. Wat. Res., 1996. **31**(8): p. 2093-2101.

14. Yousaf Iqbal, Sultan Alam i Mohammad Isahaq, Impact of surface functional groups on the adsorption of aliphatic organic acids from aqueous solutions on granular activated charcoal. *Jour.Chem.Soc.Pak*, 2000. **22**(4): p, 281-291
15. Chaithra, P., K. Hemashree i J.I. Bhat, Acid Adsorption on the Activated Charcoal Synthesized from Low Cost Agricultural Waste under Varying Condition. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 2017. **8**(1): p. 36-43.

