

Adsorpcija bojila za tekstil na poroznom kompozitnom nosaču

Blazinić, Petra

Master's thesis / Diplomski 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:149:394094>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Blazinić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Blazinić

ADSORPCIJA BOJILA ZA TEKSTIL NA POROZONOM
KOMPOZITNOM NOSAČU

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Marica Ivanković

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Marica Ivanković

Prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković

dr. sc. Anamarija Rogina

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Marici Ivanković na stručnom vodstvu i posvećenom vremenu prilikom izrade ovog rada.

Veliko hvala asistentici dr. sc. Anamariji Rogini na savjetima, pomoći i strpljenju prilikom provedbe eksperimentalnog dijela i izrade ovog rada.

Hvala prof. dr. sc. Gloriji Gallego Ferrer iz Center for Biomaterials and Tissue Engineering u Valenciji za pomoć pri mjerenju čvrstoće materijala.

Zahvaljujem se svim prijateljima koji su uvijek bili uz mene i podržavali me.

Veliko hvala mojoj obitelji i zaručniku na nesebičnoj podršci, razumijevanju i ljubavi koja mi je pružena u svakom trenutku mog školovanja i života.

Sažetak

Cilj rada je priprava poroznog kompozitnog nosača na temelju kitozana (Cht) i hidroksiapatita (HAp) za primjenu u adsorpciji bojila *Congo Red*.

Kitozan ima veliki potencijal u pročišćavanju otpadnih voda jer je jeftin materijal dobiven iz prirodnih izvora te je njegova upotreba kao biosorbenata vrlo isplativa. U ovom radu ispitan je adsorpcijski učinak kompozitnog kitozan-hidroksiapatitnog nosača te su rezultati uspoređeni s komercijalnim adsorbensom (aktivnim ugljenom).

Sinteza poroznog kompozitnog nosača Cht-HAp s 30% masenog udjela HAp-a u kitozanskoj matrici provedena je metodom toplinski inducirane fazne separacije uz geliranje i ekstrakciju. Sastav pripremljenih nosača utvrđen je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama te rendgenskom difrakcijskom analizom, dok je morfologija nosača dobivena pretražnom elektronskom mikroskopijom. Za dodatnu karakterizaciju materijala nosača određen je kapacitet bubrenja, tlačna čvrstoća te poroznost. Potvrđeno je *in situ* nastajanje hidroksiapatita unutar kitozanske matrice te zadovoljavajuća adsorpcija bojila Congo Red na istraživani kompozitni nosač. Detaljno je proučavan utjecaj početne koncentracije i temperature na uklanjanje Congo Red-a. Daljnja ispitivanja potvrdila su dobro opisivanje adsorpcije pomoću Freundlichove i Temkinove izoterme za kitozanski i kompozitni nosač, dok je Langmuirova izoterma prikladna za adsorpciju na aktivnom ugljenu.

Ključne riječi

Kitozan (Cht), hidroksiapatit (HAp), Congo Red (CR), adsorpcija.

Abstract

The aim of this work was the preparation of porous composite scaffold based on chitosan (Cht) and hydroxyapatite (HAp) for application in the *Congo Red* dye adsorption.

Chitosan possesses high potential in waste water treatment as a cost-effective material derived from natural sources and its usage as a biosorbent is highly economical. In this work, the adsorption capacity of composite chitosan-hydroxyapatite scaffold was investigated and the results were compared with a commercial adsorbent (activated carbon).

Synthesis of porous composite Cht-HAp scaffold with 30 mass% of HAp within chitosan matrix has been performed by a thermally induced phase separation method with gelation and extraction. Composition of prepared scaffolds were determined by Fourier-transform spectroscopy and X-ray diffraction analysis, while the scaffold's morphology was imaged by scanning electron microscope. As an additional characterization of the scaffold, swelling capacity, compressive strength and porosity were determined. The *in situ* formation of hydroxyapatite within the chitosan matrix and satisfying dye adsorption of Congo Red on the composite scaffold were confirmed. The impact of the initial concentration and temperature was studied on the removal of Congo Red dye. Further studies have confirmed good fitting of Freundlich and Temkin isotherms for chitosan and composite scaffolds, while Langmuir isotherm is suitable for adsorption on activated carbon.

Key words

Chitosan (Cht), hydroxyapatite (HAp), Congo Red (CR), adsorption.

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Opći dio | 2 |
| 2.1. Adsorpcija | 2 |
| 2.1.1. Adsorpcijske izoterme | 3 |
| 2.1.2. Kinetika i dinamika adsorpcije | 9 |
| 2.1.3. Primjena adsorpcije | 10 |
| 2.1.4. Adsorbensi | 12 |
| 2.2. Aktivni ugljen | 13 |
| 2.2.1. Primjena aktivnog ugljena | 14 |
| 2.3. Kitozan | 15 |
| 2.3.1. Primjena kitozana | 18 |
| 2.4. Hidroksiapatit | 21 |
| 2.4.1. Primjena hidroksiapatita | 22 |
| 3. Eksperimentalni dio | 24 |
| 3.1. Materijali | 24 |
| 3.2. Sinteza kitozan-hidroksiapatitnog kompozita | 24 |
| 3.3. Stvaranje poroznih nosača | 25 |
| 3.4. Karakterizacija materijala nosača | 26 |
| 3.4.1. Infracrvena spektroskopska analiza s Fourierovim transformacijama | 26 |
| 3.4.2. Kvalitativna rendgenska difrakcijska analiza | 27 |
| 3.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija | 28 |
| 3.4.4. Kapacitet bubrenja | 28 |
| 3.4.5. Mjerenje tlačne čvrstoće | 29 |
| 3.4.6. Procjena poroznosti | 29 |
| 3.5. Adsorpcija bojila na porozne nosače | 30 |
| 3.5.1. Termodinamika adsorpcije | 32 |
| 3.6. Statistička obrada | 33 |
| 4. Rezultati i rasprava | 34 |
| 4.1. FTIR spektroskopska analiza | 34 |
| 4.2. Rendgenska difrakcijska analiza | 37 |
| 4.3. Mikrostruktura materijala | 38 |
| 4.3.1. Raspodjela veličine pora | 39 |

| | |
|---|----|
| 4.4. Poroznost, bubrenje, tlačna čvrstoća | 40 |
| 4.5. Adsorpcija | 41 |
| 4.5.1. Adsorpcijske izoterme | 46 |
| 4.5.2. Termodinamika adsorpcije | 49 |
| 5. Zaključak | 52 |
| 6. Literatura | 53 |
| 7. Prilog | 60 |

1.Uvod

Adsorpcija je jedan od fizikalno-kemijskih procesa kojim se čestice iz plinovite faze ili otopljene čestice iz otopine vežu, bilo fizikalnim silama ili kemijskim vezama, za površinu neke čvrste tvari. Kada se govori o adsorpciji, onda čestice plinovite faze ili otopljene čestice iz otopine, koje se vežu na neku krutu tvar, nazivamo adsorbat. Krute tvari na koju se vežu te čestice nazivaju se adsorbensi. Prilikom proučavanja adsorpcije zapravo se određuje volumen adsorbiranih čestica plina ili koncentracija adsorbiranih otopljenih čestica iz otopine, površina koju te čestice zauzimaju na adsorbensu, ovisnost tih parametara o temperaturi i tlaku te samih karakteristike adsorbata i adsorbensa. Ovisnost navedenih veličina može se proučavati pomoću adsorpcijskih izoterma gdje je u odnos stavljena količina adsorbiranih čestica i koncentracija/tlak koji je primijenjen prilikom adsorpcije pri različitim temperaturama. Adsorpcija je vrlo bitan proces, te je kao takav i upotrebljavan u različite svrhe. Neka od područja u kojima se koristi ovaj proces, bilo kao dio neke veće operacije ili kao pojedinačni zahvat, jesu tehnologija obrade vode, pročišćavanje čestica prilikom kemijske analize, adsorpcija opasnih plinova itd.

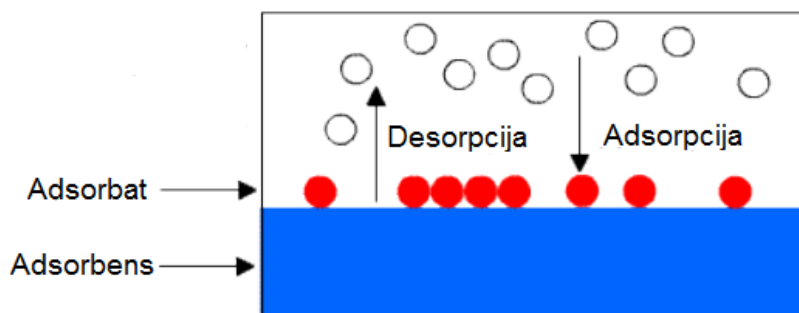
Obojene otpadne vode koje nastaju tijekom proizvodnog procesa tekstilne industrije predstavljaju veliku opasnost za okoliš, ako se nepročišćene ispuštaju u prirodne prijemnike (recipijente). Naime, prisutnost bojila u vodenim ekosustavima kao posljedicu ima smanjenje koncentracije kisika te sprječavanje prodiranja svjetlosti u dublje slojeve, što djeluje nepovoljno na život u ekosustavu. Nadalje, bojila djeluju toksično te mutageno i kancerogeno na zdravlje ljudi.¹ Uklanjanje bojila iz okoliša je dugotrajan i složen proces zbog njihove izrazite stabilnosti koja je, također, razlogom njihova nakupljanja u okolišu. Zbog svega navedenog, važno je ukloniti bojila iz otpadnih voda prije njihova ispuštanja u okoliš.

2. Opći dio

2.1. Adsorpcija

Adsorpcija (lat. *Adsorptio* pripijanje) je proces u kojemu su čestice plina ili kapljevine (atomi, molekule i ioni) privučene na površinu krutog tijela.² Riječ „adsorpcija“ prvi je upotrijebio njemački fizičar Heinrich Kayser 1881. godine. Adsorpcija je površinski fenomen. Slično površinskoj napetosti, adsorpcija je posljedica površinske energije. Atomi na površini adsorbensa nisu u potpunosti okruženi ostalim atomima adsorbensa i stoga mogu privući adsorbate (slika 2.1).³

Adsorpcija može biti fizikalna (fizisorpcija) ili kemijska (kemisorpcija). Kod fizisorpcije čestice su privučene na površinu fizikalnim silama (van der Waalsovima, elektrostatskim, kapilarnim) te se svaki plin može adsorbirati na svakoj površini krutog tijela ako je temperatura tijela dovoljno niska odnosno tlak plina dovoljno velik. Kod kemisorpcije, koja se zbiva na višim temperaturama, čestice su vezane uz površinu kemijskim silama koje su specifične za određene materijale i plinove.² Paralelno s procesom adsorpcije, odvija se i proces desorpcije. Kad se brzina adsorpcije i brzina desorpcije izjednače postiže se termodinamička ravnoteža.



Slika 2.1. Shematski prikaz procesa adsorpcije.⁴

Čimbenici koji utječu na proces adsorpcije odnosno adsorpcijski kapacitet (q):

- Vrijeme ($q = f(t)$) - Adsorpcija je relativno spor proces i često je opisan sporim prijenosom mase iz kapljevine na čvrstu fazu. Dulje kontaktno vrijeme rezultira boljom adsorpcijom.
- Površina i struktura pora adsorbensa ($q = f(z)$) - Budući da se proces adsorpcije temelji na koncentriranju tvari iz otopine na površini adsorbensa, aktivna površina je jedan od glavnih čimbenika koji utječu na adsorpcijski kapacitet adsorbensa. Općenito

je adsorpcijski kapacitet čvrstih adsorbensa proporcionalan njihovoj specifičnoj površini – adsorpcija tvari raste s povećanjem površine.

- Utjecaj koncentracije i temperature ($q = f(c, T)$) – Količina adsorbiranih čestica funkcija je koncentracije i temperature. Zbog jednostavnosti, proces adsorpcije se proučava pri konstantnoj temperaturi te opisuje pomoću izoterma.⁵

2.1.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcija se obično opisuje izotermama. One prikazuju količinu adsorbata na adsorbensu u ovisnosti o tlaku (ako je plin) ili koncentraciji (ako je tekućina) pri konstantnoj temperaturi. Adsorbirana količina je gotovo uvijek normalizirana masom adsorbensa kako bi se omogućila usporedba različitih materijala. Do danas je predloženo preko 15 različitih izotermnih modela.⁶ Da bismo optimizirali dizajn adsorpcijskog sustava za uklanjanje bojila iz otopina, važno je utvrditi najprimjereniju korelaciju za krivulju ravnoteže. Točan matematički opis ravnotežnog kapaciteta adsorpcije neophodan je za pouzdano predviđanje adsorpcijskih parametara i kvantitativnu usporedbu adsorpcijskog ponašanja za različite adsorbentske sustave (ili za različite eksperimentalne uvjete) unutar bilo kojeg zadanog sustava. Adsorpcijska ravnoteža je uspostavljena kada je količina bojila koje se adsorbira na adsorbent jednaka količini koja se desorbira.⁷

Freundlichova izoterma

Freundlichovu izotermu predložili su Freundlich i Kuster 1906. godine. To je empirijska jednadžba pogodna za opisivanje adsorpcije u sustavima s heterogenom površinom

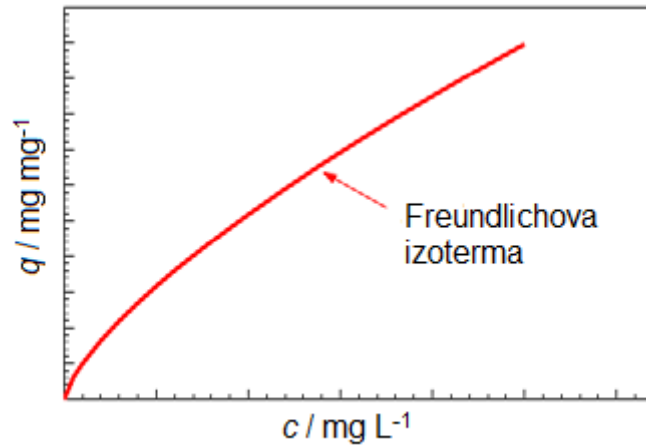
:

$$\frac{x}{m} = K_F \times P_e^{1/n} \quad (1)$$

$$\frac{x}{m} = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{x}{m} \quad (3)$$

gdje je x masa adsorbiranog adsorbata, m je masa adsorbensa, P_e je ravnotežni tlak adsorbata, C_e je ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini, K_F i n su empirijske konstante za svaki adsorbent-adsorbens par na danoj temperaturi (slika 2.2).



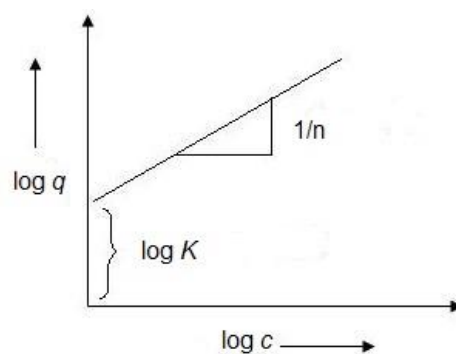
Slika 2.2. Grafički prikaz Freundlichove izoterme.

Transformacijom jednadžbi (1) i (2) dobivamo linearni oblik pomoću kojeg se mogu odrediti vrijednosti konstanti odnosno parametri Freundlichovog modela adsorpcije:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log P_e \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (5)$$

gdje je $1/n$ nagib pravca, a $\log K_F$ je odsječak na Y osi (slika 2.3).



Slika 2.3. Grafički logaritamski prikaz Freundlichove izoterme⁸

Funkcija nije adekvantna na visokim tlakovima jer u stvarnosti x/m ima asimptotski maksimum jer se tlak povećava bez vezanja. Kako se temperatura povećava, konstante K_F i n

mijenjaju se kako bi odrazili empirijsko zapažanje sporijeg rasta adsorbirane količine te su potrebni viši tlakovi kako bi zasitili površinu. Pri visokom tlaku $1/n = 0$, te adsorpcija tada ne ovisi o tlaku. Pretpostavke na kojima se temelji Freundlichova izoterma su:

- a) adsorpcija više slojeva,
- b) model vrijedi za adsorpciju na heterogene površine s interakcijom između adsorbiranih molekula;
- c) koristi se za opisivanje heterogenih sustava;
- d) adsorpcijska energija eksponencijalno se smanjuje završetkom sorpcijskih centara adsorbensa.⁷

Langmuirova izoterma

Irving Langmuir bio je prvi koji je izveo znanstveno osnovanu adsorpcijsku izotermu 1918. godine.⁹ Langmuirova izoterma temelji se na pretpostavci da se adsorpcija odvija na specifičnim jednakim mjestima unutar adsorbensa. Jednom kad molekula adsorbata zauzme određeno mjesto, na tom mjestu ne postoji nikakva daljnja adsorpcija.¹⁰ Teorijski, adsorbens ima ograničen kapacitet adsorpcije. To je poluempirijska izoterma s kinetičkom osnovom te je izvedena na temelju statističke termodinamike. To je najčešća izotermna jednadžba koja se upotrebljava zbog svoje jednostavnosti i sposobnosti da se prilagodi raznim adsorpcijskim podacima. Temelji se na četiri pretpostavke:

- a) sva adsorpcijska mjesta su jednaka i svako mjesto može primiti samoj jednu molekulu;
- b) površina je energetski homogena i adsorbirane molekule ne reagiraju;
- c) nema faznih prijelaza;
- d) kod maksimuma adsorpcije formira se samo jedan sloj (monosloj). Adsorpcija se pojavljuje jedino na lokaliziranim mjestima na površini, ne sa drugim adsorbatima.

Sve četiri pretpostavke rijetko su zadovoljene, uvijek postoje nesavršenosti na površini, adsorbirane molekule nisu nužno inertne i mehanizam očito nije isti za prve adsorbirane molekule kao i za zadnje. Četvrta pretpostavka je najzahtjevnija, jer će se često više molekula adsorbirati na monosloj. Langmuirova izoterma (slika 2.4.) ipak je najčešće prvi izbor za model adsorpcije i ima mnogo primjena u kinetici površine (Langmuir-Hinshelwood kinetika) i termodinamici.

Langmuir je predložio da se adsorpcija odvija putem ovog mehanizma:



gdje je A molekula plina, a S je mjesto za adsorpciju. Langmuirova jednađžba ima sljedeći oblik:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

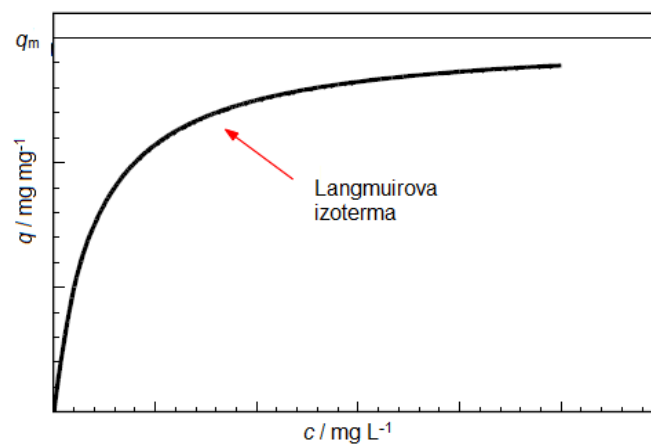
Linearizacijom jednađžbe (7) dobiju se dva moguća oblika:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (8)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (9)$$

Gdje je q_e ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g), q_m maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g), C_e ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L), K_L Langmuirova konstanta (L/mg).

Maksimalni adsorpcijski kapacitet, q_m , daje uvid u zasićenost monomolekularnog sloja na površini adsorbensa, dok se Langmuirova konstanta, K_L , odnosi na energiju adsorpcije.¹¹



Slika 2.4. Langmuirova izoterma.

Langmuirova izoterma ne opisuje elektrostatske interakcije pa je njena uporaba ograničena za opisivanje adsorpcije iona te podrazumjeva monoslojnu adsorpciju, uvjet koji često nije ispunjen.

BET izoterma

Molekule često stvaraju više slojeva tj. neke su adsorbirane na već adsorbirane molekule te u ovom slučaju Langmuirova izoterma nije valjana. Stephen Brunauer, Paul Emmett i Edward Teller su 1938. godine razvili model izoterme koja uzima u obzir tu mogućnost (nastanka više slojeva). Modificirali su Langmuirov mehanizam:



te se dobije:

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_{mon} \times c} + \frac{x(c-1)}{v_{mon} \times c} \quad (13)$$

gdje je x tlak podijeljen s tlakom pare za adsorbat pri toj temperaturi (obično označen p/p_0), v je volumen adsorbiranog adsorbata pri standardnom tlaku i temperaturi, STP (eng. *Standard Temperature and Pressure*), v_{mon} je STP volumen količine adsorbata potrebnog da stvori monosloj, a c je ravnotežna konstanta K korištena u Langmuirovoj izotermi pomnožena tlakom pare adsorbata.

Langmuirova izoterma je bolja za kemisorpciju, dok BET izoterma bolje funkcionira za fizikalnu adsorpciju za makroporozne površine.

Temkinova izoterma

Temkinova izoterma razmatra učinak topline adsorpcije svih molekula u sloju koja se linearno smanjuje s pokrivenosti. Prikazan je sljedećom jednadžbom:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(A_T C_e) \quad (14)$$

Linerani oblik jednadžbe je:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(A_T) + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(C_e) \quad (15)$$

Pri čemu je:

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (16)$$

Gdje je q_e ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g), C_e ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L), A_T je konstanta ravnotežnog vezanja (L/g), b je konstanta topline adsorpcije (J/mol), T je temperatura (K), R je opća plinska konstanta (J/molK), B_T je konstanta povezana s toplinom adsorpcije.¹²

Primjena Temkinovog modela moguća je ukoliko postoji jednolika raspodjela energije vezanja sve do neke maksimalne energije vezanja. Konstante Temkinove jednadžbe se određuju iz jednadžbe pravca koji prikazuje ovisnost ravnotežne koncentracije i ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta. Konstanta A_T određuje Temkinov adsorpcijski potencijal i odnos ravnotežne energije vezanja prema maksimalno mogućoj ostvarenoj energiji vezanja, dok je konstanta b pokazatelj topline adsorpcije.¹³

Redlich-Petersonova izoterma

Redlich-Petersonova izoterma je kombinacija Langmuirove i Freundlichove izoterme. Nelinearna Redlich-Petersonova jednadžba izražava se:

$$q_e = \frac{K_{RP} \times C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (17)$$

gdje su K_{RP} (L/g) i α_{RP} (L/mg) Redlich-Petersonove konstante, a β eksponent izoterme koji je između 0 i 1. Ako je $\beta = 1$ poželjna je Langmuirova izoterma, ali ako je $\beta = 0$ poželjna je Freundlichova izoterma.¹²

Uz ove navedene, postoji još izotermnih modela kao što su Toth, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson i Dubinin-Radushkevich izoterme. Važno je pronaći naprimjereniju korelacijsku krivulju ravnoteže kako bismo optimizirali uvjete za dizajniranje adsorpcijskih sustava. Unatoč jednostavnosti, izotermni model s dva parametra ostaje koristan i praktičan alat za uspoređivanje rezultata iz različitih izvora.

Matematičko modeliranje je bitan alat za analizu i dizajn adsorpcijskih sustava te također za teorijsku procjenu i interpretaciju termodinamičkih parametara. Međutim, izoterma može točno odgovarati eksperimentalnim podacima pri jednim uvjetima, ali potpuno podbaciti pod drugim uvjetima. Dodatno, nijedan drugi model se nije pokazao kao univerzalno primjenjiv. Za određivanje izotermne konstante za izoterme s dva parametra poput Langmuir i Freundlich modela, dostupne su dvije metode: usklađivanje izotermne jednadžbe prema podacima u nelinearnom obliku ili konvertiranje jednadžbe u linearni oblik transformirajući izotermne varijable. Linearna regresija je najčešće korištena metoda za procjenu adsorpcije te su poželjni linearni koeficijenti determinacije. Međutim, upotreba ove metode je limitirana na rješavanje linearnog oblika jednadžbe koja mjeri razliku između pogrešaka eksperimentalnih podataka u izotermnim krivuljama.⁷

2.1.2. Kinetika i dinamika adsorpcije

Adsorpcijska kinetika je vremenska ovisnost adsorpcije na čvrstu površinu. Određena je sljedećim stupnjevima:

- a) difuzija molekula iz mase otopine prema prostoru međupovršine;
- b) difuzija molekula u pore – unutarnja difuzija;
- c) difuzija molekula na površinskoj fazi – površinska difuzija;
- d) adsorpcijski/desorpcijski osnovni proces.

Difuzija u mikroporama nosi karakter aktivirane difuzije koja je obično opisana drugim Fickovim zakonom.¹⁴ Može se pretpostaviti da je ukupna brzina kinetičkog procesa određena brzinom najsporijeg procesa. Procesi difuzije u višeporoznim krutinama gotovo su uvijek kompliciraniji zbog molekularnih sila i učinaka aktivirane difuzije. Aktivirana difuzija se odvija kada su dimenzije adsorbirane molekule manje od promjera pora. Pri niskim temperaturama, adsorbirane molekule imaju nedovoljnu kinetičku energiju za ulazak u pore. Aktivirana difuzija se potvrđuje kada se, mjerenjem adsorpcije na višoj temperaturi, ravnotežno vrijeme smanjuje. Kod neporoznih i makroporoznih krutina unutarnja difuzija se može zanemariti. U tom slučaju, adsorpcijska kinetika se određuje vanjskom difuzijom i molekulskim procesima adsorpcije/desorpcije. Langmuirova kinetika, temeljena na modelu idealnog adsorbiranog monosloja, pokazala se varljivom za većinu realnih adsorpcijskih sustava koji uključuju visokoporozne i energetske heterogene krutine. S druge strane, teorije

kinetike adsorpcije/desorpcije tehnološki su iznimno važne jer je difuzija adsorbiranih čestica veoma bitan fenomen u katalizi, metalurgiji, mikroelektronici, znanosti o materijalima i mnogim drugim primjenama.¹⁵

2.1.3. Primjena adsorpcije

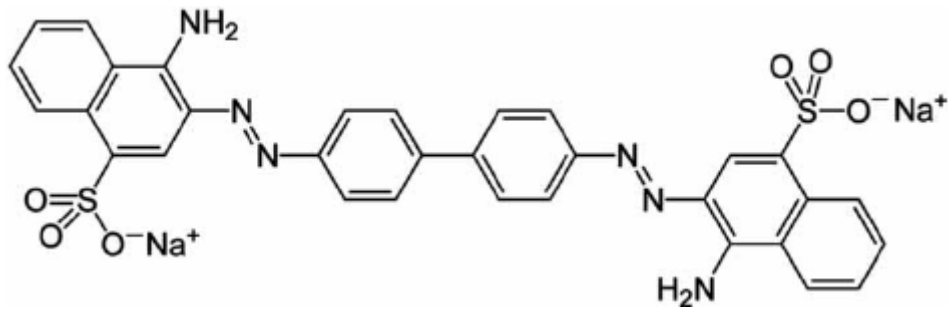
Adsorpcija je prisutna u mnogim prirodnim, fizikalnim, biološkim i kemijskim sustavima. Adsorpcijski fenomeni se mnogo koriste u industrijskoj primjeni za heterogene katalizatore, adsorbente (aktivni ugljen), adsorpcijske rashladne uređaje, te u procesima pročišćavanja otpadnih voda.

Porozni ili granulirani materijali imaju veću sposobnost adsorpcije zbog povećane specifične površine. Adsorpcija može biti vrlo selektivna i primjenjuje se za razdvajanje ili pročišćavanje plinova i kapljevina.

Pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije

Tekstilna industrija obuhvaća veliku raznovrsnost sirovih materijala, procesa, proizvoda i opreme. To je jedan od najvažnijih industrijskih sektora u svim zemljama u razvoju kojeg karakterizira velika potrošnja vode i jedan je od najvećih proizvođača industrijske otpadne vode. Glavni zagađivači u tekstilnoj otpadnoj vodi dolaze iz procesa bojanja i završne obrade koja obuhvaća izbjeljivanje, bojanje i tiskanje. Tekstilna industrija troši dvije trećine boja proizvedenih u svijetu.¹⁶ Procjenjuje se da se 15% godišnje proizvedenih boja ispušta iz tekstilne industrije.¹⁷ Otprilike 800 000 tona boje se proizvodi godišnje, od čega 40% u Europi. Tijekom procesa bojanja 2 – 60% od početne boje ili njenih derivata ne veže se za tekstil i ispušta se kao otpad.¹⁸

U ovom radu će se istražiti učinkovitost adsorpcije bojila *Congo Red* (CR) formule $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$. To je natrijeva sol čija je struktura prikazana na slici 2.5. *Congo Red* je sekundarna diazo boja koja je topljiva u vodi dajući crvenu koloidnu otopinu.



Slika 2.5. Struktura bojila *Congo Red*.¹⁹

Zbog visokih troškova uklanjanja tragova nečistoća, mnoge metode za obradu bojila u otpadnim vodama (tablica 1.) nemaju širu primjenu u velikim razmjerima u papirnoj i tekstilnoj industriji. U praksi, nijedan proces sam za sebe ne pruža adekvatnu obradu te je kombinacija različitih procesa često korištena za dobivanje željene kvalitete vode na najekonomičniji način. Stoga postoji potreba za razvojem novih metoda koje su efektivne i prihvatljive u industrijskoj primjeni.⁷

Tablica 1. Procesi uklanjanja boje.

| | |
|---------------------------|---|
| Konvencionalni procesi | <ul style="list-style-type: none"> • Koagulacija/flokulacija • Precipitacija (taloženje) • Biorazgradnja • Adsorpcija na aktivnom ugljenu |
| Osnovne metode uklanjanja | <ul style="list-style-type: none"> • Oksidacija • Elektrokemijska obrada • Razdvajanje membranama • Ionska izmjena |
| Nove metode uklanjanja | <ul style="list-style-type: none"> • Napredna oksidacija • Selektivna bioadsorpcija • Biomasa |

Pokazalo se da je adsorpcija učinkovita metoda za uklanjanje boja iz otpadnih voda jer proizvodi visokokvalitetnu pročišćenu otpadnu vodu. Mnoga su istraživanja provedena kako bi se odabrali prikladni jeftini adsorbensi koji uključuju treset, bentonit, pepeo, drvene strugotine, silika itd., ali je i dalje potrebno istraživati nove, ekonomične, lako dostupne i visoko učinkovite adsorbense.²⁰ Mnogo pozornosti je u zadnje vrijeme usmjereno na razne

biosorbentne materijale poput gljivične ili bakterijske biomase i biopolimera koji se mogu dobiti u velikim količinama i koji su bezopasni za prirodu. Posebna pozornost je dana polisaharidima poput kitozana, prirodnog aminopolisaharida. Jasno je iz literature da je biosorpcija bojila upotrebom kitozana jedna od najčešćih metoda u nastajanju za uklanjanje zagađivala.⁷

2.1.4. Adsorbensi

Adsorbensi se obično upotrebljavaju u obliku sfernih kuglica, štapića, letvica ili monolita s hidrodinamičkim radijusom između 0,25 i 5 mm. Moraju zadovoljiti više uvjeta kao što su niska cijena, dostupnost, veliki kapacitet i brzina adsorpcije, velika selektivnost i učinkovitost pri uklanjanju širokog raspona ciljanih boja.⁷

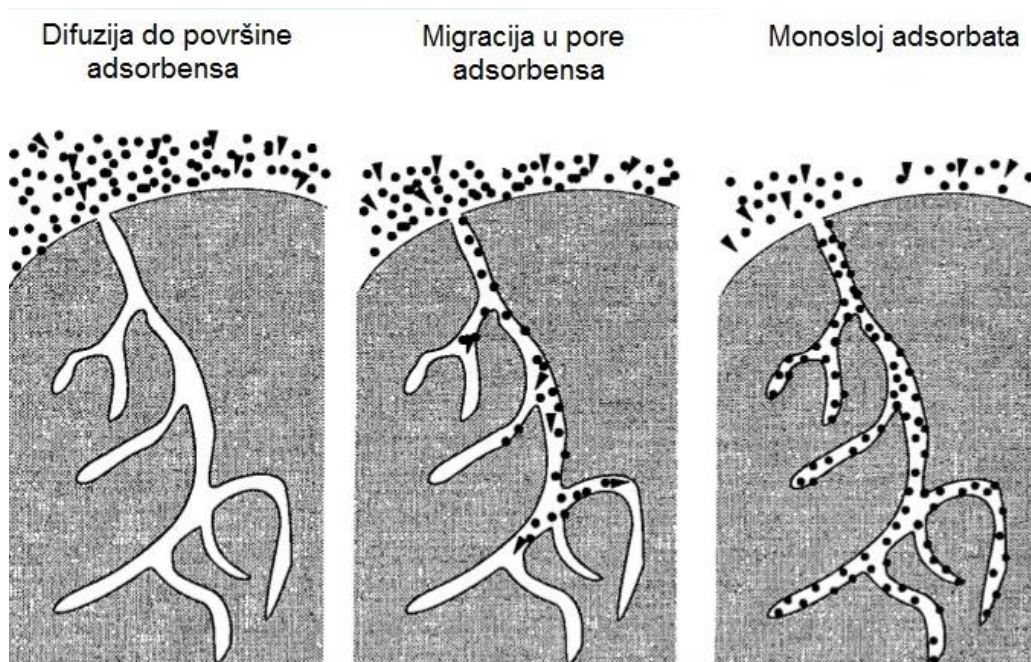
Većina industrijskih adsorbensa spada u tri klase:

- Spojevi na bazi kisika – hidrofilni i polarni, uključujući materijale kao što su silika gel i zeoliti;
- Spojevi na bazi ugljika – hidrofobni i nepolarni, kao što su aktivni ugljen i grafit;
- Spojevi na bazi polimera – polarne ili nepolarne funkcionalne grupe na poroznoj polimernoj matrici.

Od rane povijesti, aktivni ugljen bio je prvi široko korišteni adsorbens. Njegova primjena u obliku karboniziranog drvenog ugljena opisana je već na drevnom egipatskom papirusu. U različitim vremenskim razdobljima razvitak adsorpcijskih metoda temeljio se na različitim vrstama adsorbensa: prije 1. Svjetskog rata na ugljičnim adsorbensima, u razdoblju između 1. i 2. Svjetskog rata na aktivnom ugljenu, silika gelu i alumijevim oksidima, a nakon 2. Svjetskog rata revolucionarni je napredak postignut zbog otkrića i primjene sintetičkih zeolita.²¹ Grupa anorganskih i organskih spojeva čija primjena brzo raste su porozne krutine. Veliki napredak je napravljen za mikroporzne krutine, poznate kao molekulska sita, koja se koriste kao katalizatori i kao adsorbensi za odvajanje i pročišćavanje tekućina. Također se koriste za membrane, kemijske senzore i poluvodiče.¹⁵

2.2. Aktivni ugljen

Aktivni ugljen je visoko porozna, amorfna krutina koja se sastoji od mikrokristala s grafitnom rešetkom. Nepolaran je i jeftin. Aktivni ugljen može se dobiti iz ugljikovih materijala, uključujući ugljen, treset ili drvo. Proces proizvodnje sastoji se od dvije faze: karbonizacija i aktivacija. Karbonizacija uključuje sušenje i zatim zagrijavanje kako bi se odvojili nusprodukti, uključujući katran i ostale ugljikovodike iz sirovine te kako bi se odveli proizvedeni plinovi. Proces se završava zagrijavanjem materijala preko 400 °C u atmosferi bez kisika koja ne podržava izgaranje. Zatim se karbonizirane čestice aktiviraju izlažući ih oksidirajućem sredstvu (para ili ugljikov dioksid) na visokoj temperaturi. Veličina pora razvijenih tijekom aktivacije funkcija je vremena koje ugljik provodi u ovoj fazi. Dulje vrijeme izlaganja rezultira većim porama. Aktivni ugljen koristi se za adsorpciju organskih tvari i nepolarnih adsorbata i obično se koristi za obradu otpadnih plinova i voda (slika 2.6). To je najčešće korišten adsorbens jer se većina njegovih kemijskih i fizikalnih svojstava mogu prilagoditi prema potrebama. Njegova korisnost također proizlazi iz velikih volumena mikropora (ponekad i mezopora) i velike specifične površine. Adsorpcijski kapacitet aktivnog ugljena ovisi o brojnim faktorima kao što su fizikalna svojstva adsorbensa (struktura pora, sadržaj pepela, funkcionalne grupe), priroda adsorbensa (pK_a , prisutne funkcionalne grupe, polarnost, molekulska masa, veličina molekula) i utjecaj okoline (pH, prisutnost kisika). Mehanizam adsorpcije na aktivnom ugljenu ilustrira slika 2.6.



Slika 2.6. Mehanizam adsorpcije na aktivnom ugljenu.²²

2.2.1. Primjena aktivnog ugljena

U obradi voda često se koristi aktivni ugljen za adsorpciju tekuće faze. Zadnjih godina vidljiv je znatan porast upotrebe sintetičkih organskih kemikalija (eng. *synthetic organic chemicals*, *SOC*) i njihove prisutnosti u javnoj vodoopskrbi. Stotine SOC-a kao što su pesticidi, herbicidi, deterdženti, policiklički aromatski ugljikovodici, fenolni spojevi i druga zagađivala identificirani su u opskrbi pitkom vodom. S druge strane, prirodni organski materijali nalaze se u svim prirodnim izvorima vode u različitim koncentracijama. To je složena mješavina spojeva nastala kao rezultat raspadanja životinjskih i biljnih materijala u okolišu. Reakcija između NOM (eng. *natural organic material*, *NOM*) i sredstava za dezinfekciju kao što je klor mogu stvoriti dezinfekcijske nusprodukte koji su kancerogeni. Nekoliko metoda se koristi za kontrolu kontaminacije vode organskim zagađivalima te se u tu svrhu najviše upotrebljava aktivni ugljen.¹⁵

Međutim, osim prednosti, aktivni ugljen ima i nedostatke kao što su:

- Zbrinjavanje otpada – iskorišteni adsorbens predstavlja problem;
- U nekim slučajevima može se razvijati H₂S kao posljedica rasta bakterija na sloju adsorbensa – neugodan miris i korozija;
- Mekar aktivni ugljen je abrazivan – problemi s opremom;
- Zahtjeva preobradu – uklanjanje suspendiranih čestica;
- Varijacije u temperaturi, pH i protoku mogu negativno utjecati na učinkovitost procesa obrade;
- Regeneracija – termička i kemijska obrada, nepraktična u velikom mjerilu, proizvodi dodatnu otpadnu vodu;
- Nastaju emisije - ugljični monoksid (CO) kao posljedica nepotpunog izgaranja.²⁰

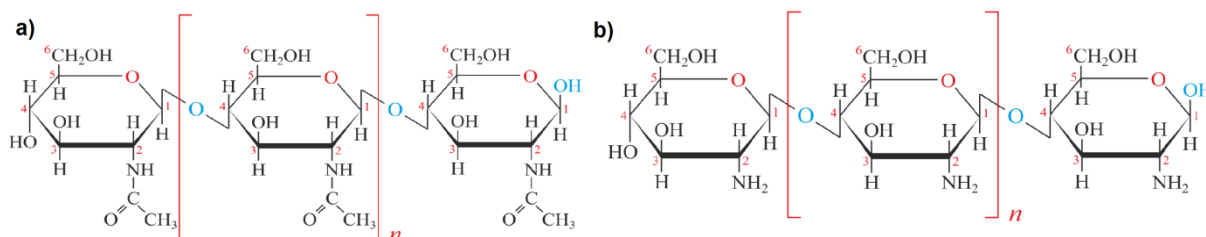
Bioadsorbensi su često puno selektivniji od konvencionalnih adsorbensa, poput ionskoizmjenjivačkih smola ili aktivnog ugljena, te mogu ukloniti bojilo do vrlo malih koncentracija. Korištenje bioadsorbensa stoga predstavlja novi pristup adsorpciji – učinkovit, kompetitivan i jeftin.²³

Aktivni ugljen je do sada bio najpopularniji adsorbens korišten u obradi otpadnih voda onečišćenih bojilima, ali njegova visoka cijena predstavlja sve veći problem. Upravo zbog toga javila se potreba za pronalaskom jeftinijih i dostupnijih adsorbensa. Kada se govori o odabiru i usporedbi različitih adsorbensa, osim njihove učinkovitosti glavni parametar je upravo cijena. Jeftinim adsorbensom naziva se tvar koja zahtijeva malu ili neznatnu obradu i može se naći u prirodi u velikim količinama, poput primjerice nusprodukata ili otpadnih materijala raznih industrija koji zahtijevaju odgovarajući način zbrinjavanja ili skladištenja, ako se dalje ne mogu iskoristiti. Prema tome, otpadni materijali iz različitih industrija i poljoprivrednih operacija, kao i ostali prirodni materijali koji se mogu upotrijebiti kao bioadsorbensi predstavljaju potencijalnu ekonomsku alternativu korištenju konvencionalnih adsorbensa.²³

2.3. Kitozan

Kitozan je linearni polisaharid sastavljen od slučajno raspoređenih jedinica *N*-acetil D-glukozamina i D-glukozamina. Dobiva se djelomičnom deacetilacijom prirodnog polimera hitina (slika 2.7.).²⁴

Hitin je linearni polisaharid sastavljen od dugih nizova 2-acetamido-2-deoksi- β -D-glukana (*N*-acetil D-glukozamin) povezanih (1 \rightarrow 4)- β -glikozidnom vezom. Struktura hitina slična je celulozi, od koje se razlikuje jedino po tome što je hidroksilna skupina ($-\text{OH}$) na drugom ugljikovu atomu glukoze zamijenjena acetiliranom amino skupinom ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$).²⁵ Strukturu hitina otkrio je Albert Hofmann 1929. godine. Hitin je glavni sastojak čvrstog vanjskog oklopa kukaca, rakova i pauka. Također se može naći i u staničnim stijenkama nekih gljiva i algi. Nakon celuloze, hitin je drugi najčešći biopolimer u prirodi. Netopljiv je u vodi, organskim otapalima, slabim kiselinama i lužinama.²⁶ U svom čistom, nemodificiranom obliku, hitin je proziran, savitljiv, elastičan i prilično težak. U većini člankonožaca nalazi se modificiran hitin, koji se uglavnom pojavljuje kao komponenta kompozitnih materijala kao što je sklerotin koji tvori većinu vanjskog kostura insekata. U kombinaciji s kalcijevim karbonatom, kao u ljusci rakova i mekušaca, hitin stvara mnogo jači kompozit. Taj kompozitni materijal mnogo je jači i čvršći od čistog hitina te je tvrđi i manje krhak od čistog kalcijevog karbonata.²⁷



Slika 2.7. Struktura hitina (a) i kitozana (b).²⁸

Da bi hitin postao kitozan, stupanj deacetilacije hitina treba biti minimalno 60% (slobodnih amino skupina) što se dobiva deacetiliranjem hitina u čvrstom stanju u lužnatim uvjetima (koncentrirana NaOH) ili enzimskom hidrolizom u prisutnosti deacetilaze hitina.²⁹ Zahvaljujući amino skupinama D-glukozamina, kitozan je moguće protonirati u polikation velike gustoće naboja, što je jedan od razloga jedinstvenih svojstava ovog biopolimera, kao što su topljivost u vodenim otopinama slabih kiselina, antibakterijska svojstva, biorazgradnja bez toksičnih otpada i biokompatibilnost (tablica 2).²⁴

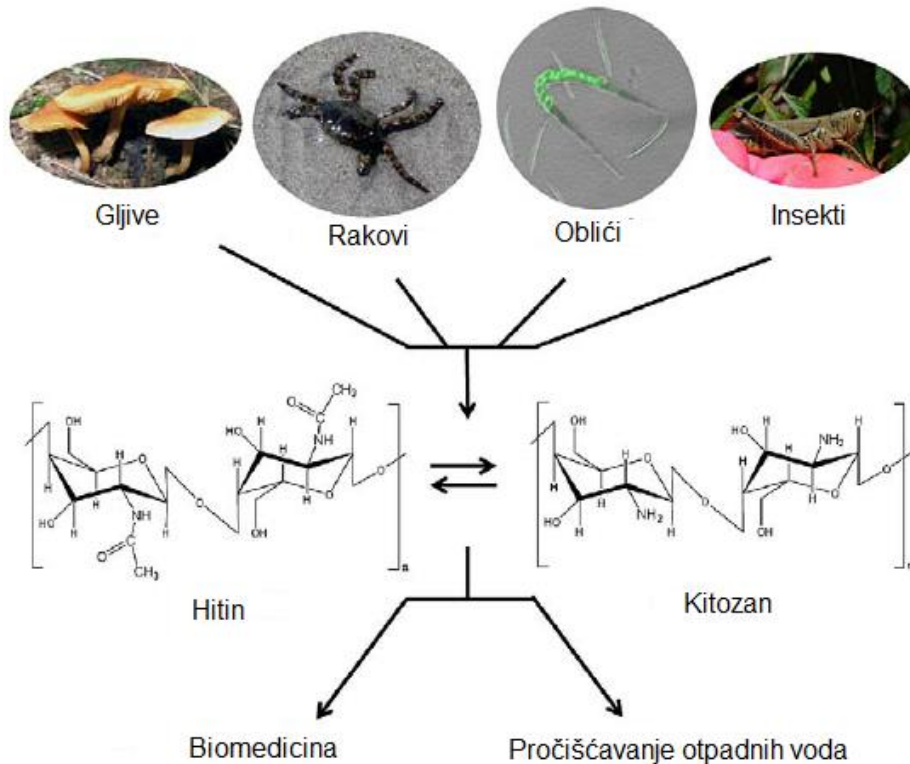
Tablica 2. Karakteristike kitozana.

| | |
|-------------------------------|---|
| Fizikalna i kemijska svojstva | <ul style="list-style-type: none"> • Polukristalnost, hidrofilnost, velika viskoznost • Slaba bazičnost • Netopivost u vodi i organskim otapalima, topivost u razrijeđenim vodenim otopinama kiselina • Brojne reaktivne skupine za kemijsku aktivaciju i umreživanje • Stvaranje soli s organskim i anorganskim kiselinama • Ionska vodljivost |
| Polikationska priroda | <ul style="list-style-type: none"> • Kationski biopolimer s visokom gustoćom naboja • Interakcije s negativno nabijenim molekulama • Sposobnost stvaranja filma; adhezivnost • Svojstvo adsorpcije i uklopljivanja, filtracije i separacije |
| Biološka svojstva | <ul style="list-style-type: none"> • Biokompatibilnost (netoksičnost, biorazgradivost) • Bioaktivnost (antimikrobna svojstva, koagulacija krvi) • Bioadhezivnost |

Mnoga istraživanja adsorpcije na kitozanu su provedena podešavanjem Langmuirovih i Freundlichovih izotermnih parametara eksperimentalnim podacima. Iako je ovaj pristup prikladan za analizu podataka, ima ograničen potencijal samo za predviđanje ponašanja pod uvjetima unutar raspona eksperimentalnih mjerenja jer pretpostavke ovih modela nisu temeljene na stvarnim adsorpcijskim procesima. Oba modela imaju nedostatak da podaci ravnoteže u širokom koncentracijskom rasponu ne mogu biti usklađeni sa jednim setom konstanti. Zbog toga se preferiraju modeli koji imaju jednadžbe izoterme s tri parametra poput Redlich-Peterson i Sips modela koji kombiniraju značajke Langmuirovog i Freundlichovog modela. Pokazano je da bolje odgovaraju eksperimentalnim podacima jer uzimaju u obzir dodatne parametre (pH, temperatura) i druge interakcije u adsorpcijskom mehanizmu (interakcija između bojila).⁷

2.3.1. Primjena kitozana

Kitozan se istražuje zbog velikog potencijala za primjenu u hrani, farmaceutskim, kozmetičkim i poljoprivrednim poljima, biomedicini i pročišćavanju otpadnih voda. Primjena kitozana opravdana je niskim troškovima proizvodnje preradom ostataka ljuski rakova koji su bogati i obnovljivi izvori (slika 2.8.).³⁰



Slika 2.8. Hitin i kitozan - od izvora do primjene.³¹

Kitozan se koristi za pripremu hidrogelova, filmova, vlakana ili spužvi. Većina materijala koristi se u biomedicini za koju je bitna biokompatibilnost i bioaktivnost. Mnogo je lakši za obradu od hitina, ali stabilnost kitozanskih materijala je općenito niža, zbog njihovog hidrofilnog karaktera i osjetljivosti na pH.

Kitozan i njegovi derivati također se koriste i u sprječavanju propadanja zuba, za zacjeljivanje rana, sprječavanje infekcije rana te za šavove i zavoje. Također, hitin i kitozan istraženi su kao pomoćna terapija cjepljenja.³²

Hitin i kitozan mogu se koristiti u poljoprivredi za spriječavanje bolesti, produživanje životnog vijeka sjemenki i ubrzavanje rasta biljaka.³³

Što se tiče primjene u prehrambenoj industriji, hitin i kitozan se koriste kao aditivi hrani održavajući miris i okus i povećavajući viskoznost. Kitozan i njegove derivacije imaju sposobnost inhibicije rasta mnogih vrsta mikroorganizama, kao što su bakterije, kvasci i plijesni. Kitozan je stoga pobudio ogroman interes za primjenu kako bi spriječio propadanje i produžio period skladištenja mnogih namirnica kao što su morski plodovi, meso, povrće, voće, mlijeko, kruh i sokovi.³³

Zbog izuzetno dobrog apsorpcijskog kapaciteta vode, koristi se kao tanki film koji pokriva gubitak i čuva vlažnost kože. Koristi se kao sastojak u kozmetičkim proizvodima kao što su puderi za lice, sapuni, paste za zube, šamponi, kreme za sunčanje i boje za kosu. Kitozan ima pozitivan naboj, što mu omogućuje povezivanje s negativnim nabojem stanica kože i kose pa se stavlja u kozmetiku koja sadržava prirodnu voćnu kiselinu poznatu kao alfa hidroksilna kiselina (AHA). Ova kiselina potiče obnovu kože, čineći kožu naizgled mlađom.³³

Kitozan ima dobru sposobnost kompleksiranja zbog slobodnih amino skupina koje mogu reagirati s metalima zbog čega se koristi za uklanjanje metala iz otpadnih voda.³⁴

Zbog svoje jedinstvene molekulske strukture, kitozan ima visok afinitet za mnoge vrste bojila osim za bazična bojila. Adsorpcija bojila na kitozan je egzoterman proces u kojem povišenje temperature vodi prema većoj brzini adsorpcije bojila ali i do smanjenja kapaciteta adsorpcije. Također, pH otpadnih voda može biti važan faktor u adsorpciji određenih bojila na kitozan jer se pri niskom pH slobodne amino skupine kitozana protoniraju što dovodi do privlačenja anionskih bojila.^{35,36} Budući da je biorazgradnja hitina u ljuskama rakova vrlo spora, akumulacija velikih količina otpadaka koji nastaju obradom rakova je postala značajan problem u industriji obrade plodova mora. Dakle, postoji potreba za recikliranjem ovih nusproizvoda. Upotreba tog otpada kao adsorbensa za uklanjanje tekstilnih boja ne riješava samo odlaganje otpada nego i daje vrijednost ovom materijalu.^{37,38} Njegova upotreba kao biosorbenta je opravdana zbog niske cijene (u usporedbi s aktivnim ugljenom) i svojstva da može vezati zagađivala (ione teških metala ili bojila). Tri su faktora zbog kojih je kitozan pogodan biomaterijal za uklanjanje bojila:

1. Polimeri bazirani na kitozanu su jeftini materijali dobiveni iz prirodnih izvora i njihova upotreba kao biosorbensa je vrlo isplativa. Budući da je takva vrsta otpada

dostupna u izobilju, kitozan se može jeftino proizvoditi. Volumen potrebnog biosorbensa je također reduciran u usporedbi s konvencionalnim adsorbensima budući da su oni učinkovitiji.

2. Visoki adsorpcijski kapacitet: biosorbensi posjeduju izvanredan kapacitet, veliku brzinu adsorpcije te također visoku selektivnost u detoksifikaciji vrlo razrijeđenih, ali i koncentriranih otopina. Također imaju velik afinitet za mnoge vrste bojila.
3. Razvoj novih kompleksnih materijala jer je kitozan vrlo raznovrstan: može se proizvoditi u obliku filma, membrana, vlakana, spužva, gelova i nanočestica ili poboljšati inertnim materijalima.⁷

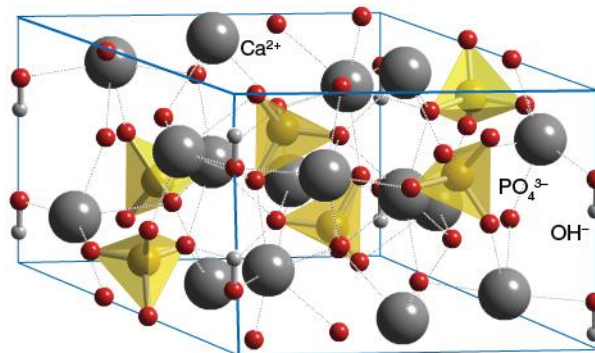
Međutim, postoje i određeni nedostaci u primjeni kitozana za obradu otpadnih voda. Adsorpcijska svojstva ovise o različitim izvorima hitina jer kvaliteta hitina nije ujednačena. Također, kitozan karakterizira niska stabilnost na okolišne uvjete uslijed pH osjetljivosti i velike hidrofилности, loša mehanička čvrstoća, niska specifična težina, laka aglomeracija ili stvaranje gela te nedovoljna topivost u razrijeđenim kiselinama.^{7,39,40}

Neki od navedenih nedostataka kitozana mogu se umanjiti proizvodnjom kompozita sa zeolitima ili keramikom, umreživanjem kitozana i modifikacijom s nekim skupinama. Istražene su modifikacije kitozana u svrhu poboljšanja svojstava, ponajprije njegove nestabilnosti u kiselom. Kisele otpadne vode mogu uzrokovati razgradnju kitozana. Umreživanje kitozana poboljšalo je njegovu trajnost i otpornost na strukturalne promjene u hidratiziranim ili kiselim uvjetima.^{41,42}

Kompozit kitozan/poliuretan koristi se za adsorpciju raznih bojila. Poliuretanska pjena ima veliku dodirnu površinu i poroznu strukturu koja joj omogućava da adsorbira različite vrste adsorbensa. Kombinacijom kitozana i poliuretana dobije se materijal većeg adsorpcijskog kapaciteta.⁴³ Također se koristi kompozit kitozan/aktivna glina pri čemu se povećava sposobnost aglomeriranja kitozana te se poboljšava tvrdoća zrnaca na temelju Stokesovih zakona.⁴⁴ Istraženi su i kompoziti kitozan/bentonit za uklanjanje tartrazina pri čemu je došlo do poboljšanja adsorpcijskih svojstava kitozana.^{45,7}

2.4. Hidroksiapatit

Pojam „apatit“ odnosi se na skupinu spojeva s općom formulom $M_{10}(XO_4)_6Z_2$, gdje je M^{2+} metal, a XO_4^{3-} i Z^- su anioni. Pojedino ime svakog apatita ovisi o elementima ili radikalima M, X i Z. Stoga je hidroksiapatit molekularna struktura apatita gdje je M kalcij (Ca^{2+}), X je fosfor (P^{5+}), a Z je hidroksi radikal (OH^-).⁴⁶ Hidroksiapatit (HAp; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) je kristalna sol kalcijeva fosfata koja je temeljni sastojak anorganske građe koštanog zubnog tkiva (slika 2.9.).⁴⁷



Slika 2.9 Struktura hidroksiapatita⁴⁸.

Važno svojstvo hidroksiapatita je njegova stabilnost u usporedbi s ostalim kalcijevim fosfatima. Termodinamički, hidroksiapatit je najstabilniji spoj kalcijevog fosfata u fiziološkim uvjetima kao što su temperatura, pH i sastav tjelesnih tekućina.⁴⁹ Ima dobra svojstva kao što su biokompatibilnost, bioaktivnost, osteokonduktivnost i netoksičnost.⁵⁰ Ključni element apatitске strukture je velik broj supstitucija koje ne mijenjaju kristalografsku strukturu. Tablica 3. pokazuje neke primjere mogućih susptitucija, uzimajući u obzir da je Me monovalentni, dvovalentni ili trovalentni kation (zemnoalkalijski metal, d-blok elementi, alkalijski metali ili lantanidi), XO_4 trovalentni anion (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-}), a Y monovalentni anion (OH^- , F^-). Mogućnost supstitucije dopušta postojanje nestehiometrijskog apatita što rezultira: i) prisutnošću vakancija na mjestu kationa i hidroksilne skupine, ii) slabom kristaličnosti i iii) većom topljivosti što je sastav hidroksiapatita različitiiji od stehiometrijskog.⁵¹

Tablica 3. Primjeri supstitucije u apatitnoj strukturi.

| Me^{2+} | | | XO_4^{3-} | | | Y^- | | |
|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|----------|----------|-------------|
| Mg^{2+} | | Cd^{2+} | PO_4^{3-} | SiO_4^{4-} | AsO_4^{3-} | OH^- | F^- | Cl^- |
| Sr^{2+} | Cu^{2+} | Pb^{2+} | SO_4^{3-} | MnO_4^{3-} | VO_4^{3-} | Br^- | I^- | |
| Ba^{2+} | Zn^{2+} | | CrO_4^{3-} | CO_3^{2-} | HPO_4^{2-} | S^{2-} | O^{2-} | CO_3^{2-} |
| Na^+ | K^+ | Eu^{3+} | | | | | | |

2.4.1. Primjena hidroksiapatita

Budući da se hidroksiapatit može naći u zubima i kostima, uglavnom se koristi kao punilo za zamjenu amputirane kosti, kao prevlaka za poboljšanje srastanja kosti u protetske implantate te kao premaz zubnih implantata.^{52,53}

Porozni hidroksiapatitni implantati koriste se za lokalnu dostavu lijeka u kosti, kao i za popravak ranih lezija u zubnoj caklini.⁵⁴ Provedena su istraživanja gdje su nanostrukturni kompozitni filteri za zrak koji sadržavaju hidroksiapatit učinkoviti u apsorpciji i razgradnji ugljičnog monoksida što bi se moglo iskoristiti za smanjenje onečišćivala koje proizvode automobili.⁵⁵

Zbog svojih jedinstvenih svojstava kao što su svojstva ionske izmjene, sposobnost adsorpcije i slaba topljivost, hidroksiapatit je iznimno važan materijal za pročišćavanje voda od teških metalnih iona i radionuklida.⁵⁶ Mnoga istraživanja pokazuju da je hidroksiapatit koristan za remedijaciju onečišćivala kao što su Pb^{2+} , Cd^{2+} , AsO_4^{3-} , Sr^{2+} i UO_2^{2+} .⁵⁷ Hidroksiapatit je veoma zanimljiv i u katalizi zbog sadržavanja baznih i kiselinskih mjesta u jednoj kristalnoj rešetki. Poznato je da u omjeru Ca/P 1,5 visoko kristalni HAp djeluje kao kiseli katalizator, dok u omjeru Ca/P 1,67 djeluje kao bazični katalizator. Sposobnost podešavanja kiselo-baznih svojstava mjenjanjem omjera Ca/P čini hidroksiapatit prikladnim katalizatorom za ispitivanje reakcija gdje je selektivnost željenih proizvoda uvelike određena ravnotežom između kiselih i baznih aktivnih mjesta. Također, svojstva hidroksiapatita mogu se prilagoditi modifikacijom sastavne rešetke kroz brojne moguće supstitucije ili na Ca kationskom položaju (Ba^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+}) ili na ionskim mjestima PO_4^{3-} (VO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-}) ili OH (CO_3^{2-} , F^-). Supstitucija utječe na toplinsku stabilnost, topografija te katalitičku aktivnost. Zato se hidroksiapatit, kao i ostali kalcijevi fosfatni materijali, koriste kao

katalizatori u različitim reakcijama: dehidracija i dehidrogenacija alkohola, oksidacija alkana, Knoevenagelova kondenzacija te Friedel-Craftsova alkilacija.⁵⁸

Postoje i određeni nedostaci hidroksiapatita. Topografija i mezoporoznost teško se mogu kontrolirati. Drugi nedostatak su loša mehanička svojstva. Također, hidroksiapatit se otapa u kiselom mediju.⁵¹

U ovom radu pripravljene su porozne strukture Cht-HAp za adsorpciju bojila. Ciljevi rada bili su: poboljšati mehanička svojstva kitozanske matrice te istražiti utjecaj hidroksiapatita na adsorpcijski kapacitet i efikasnost uklanjanja Congo Red bojila.

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- Kitozan, Cht, $M_w = 310 - 375$ kg/mol, stupanj deacetilacije, DD > 75% (Lach-Ner, Češka)
- Octena kiselina, CH_3COOH , $M = 60,06$ g/mol, $\geq 99,8\%$ (Sigma-Aldrich, SAD)
- Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $M = 46,07$ g/mol, 96% (Kefo, Slovenija)
- Congo Red, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, $M = 696,66$ g/mol, $\geq 35\%$ (Sigma-Aldrich, SAD)
- Urea fosfat, UPH, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \times \text{H}_3\text{PO}_4$, $M = 158,05$ g/mol, $\geq 98\%$ (Sigma-Aldrich, SAD)
- Kalcijev karbonat, CaCO_3 , $M = 100,16$ g/mol, (T.T.T., Hrvatska)
- Natrij hidroksid, NaOH , $M = 40,00$ g/mol, (Gram-mol, Hrvatska)
- Aktivni ugljen, prah, $M_w = 12,01$ g/mol (Lach-Ner, Češka)

3.2. Sinteza kitozan-hidroksiapatitnog kompozita

Kitozan je otopljen u 0,4% otopini octene kiseline (HAc) kako bi se dobila 1% (m/v) otopina. Netopivi dio kitozana odvojio se filtracijom kroz Büchnerov lijevak. Zatim je u filtriranu kitozansku otopinu dodana odgovarajuća količina kalcita do njegove potpune suspenzije. Nakon potpunog suspendiranja kalcita, dodana je odgovarajuća količina uree fosfata (UPH) kako bi se postigao kalcij fosfatni (Ca/P) omjer od 1,67 karakterističan za hidroksiapatit. Reakcija se provodila 4 dana na temperaturi 50 °C (slika 3.1.). Prekursori kalcijevih i fosfatnih iona dodani su u odgovarajućim količinama kako bi konačni maseni udio *in situ* sintetiziranog HA u kompozitnoj suspenziji iznosio 30% . 1% (m/v) otopina čistog kitozana pripravljena pri jednakim uvjetima se koristila kao kontrolni materijal.

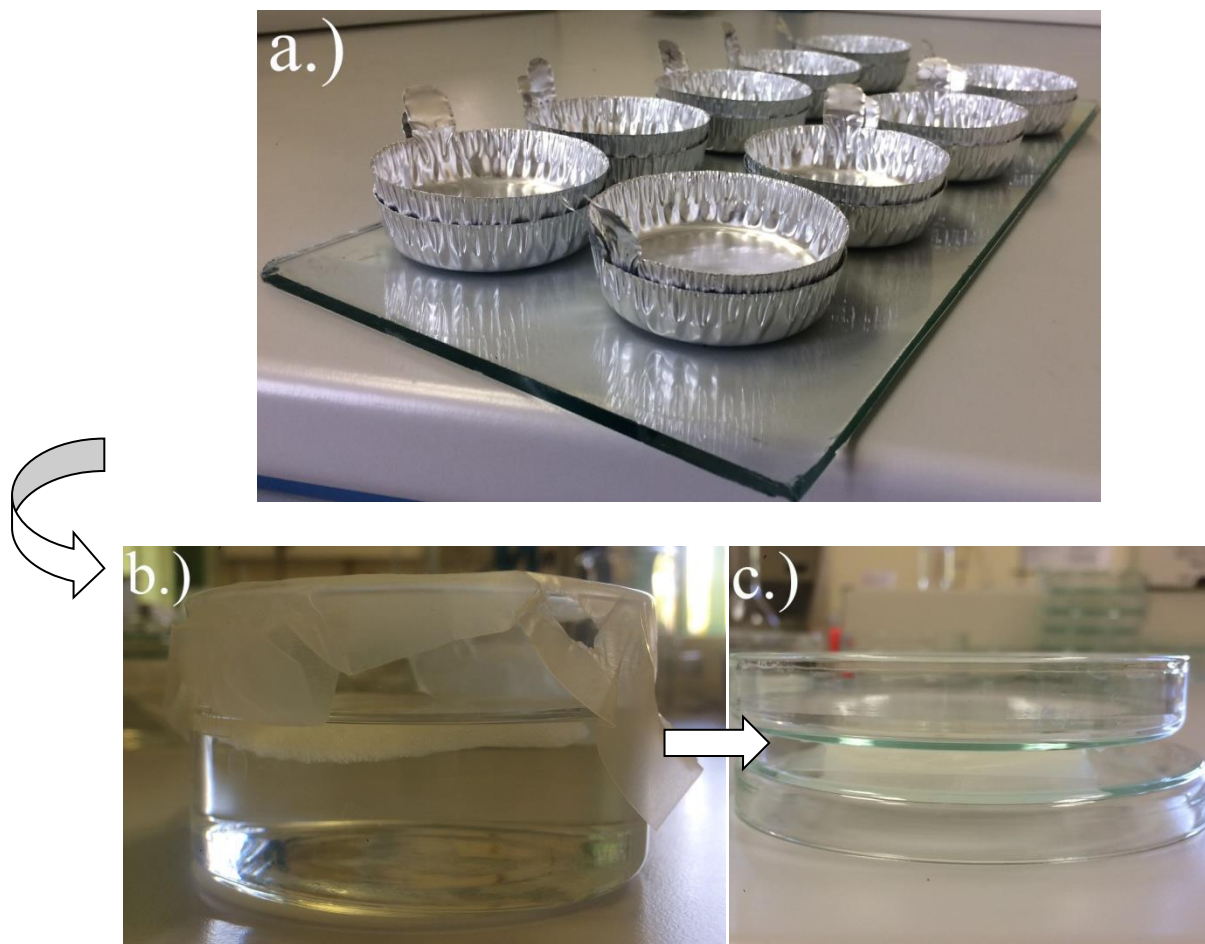


Slika 3.1. Sinteza kitozan-hidroksiapatitnog kompozita (a), i čistog kitozana (b).

3.3. Stvaranje poroznih nosača

Za dobivanje kompozitnih materijala koristila se metoda toplinski inducirane fazne separacije uz geliranje i ekstrakciju (eng. *freeze-gelation*). Snižanjem temperature otopine polimera dolazi do razdvajanja homogenog sustava na polimerom siromašnu i polimerom bogatu fazu. Ako su temperature hlađenja dovoljno niske dolazi do smrzavanja dvofaznog sustava. Smrzavanjem polimerom siromašne faze dolazi do stvaranja kristalića otapala zarobljenih u polimeru. Tako smrznute porozne strukture geliraju u neutralizirajućem mediju gdje dolazi do fizikalnog umreživanja polimera putem deprotonacije te istovremenog uklanjanja otapala iz polimera (slika 3.2.).

Porozna struktura čistog kitozana i kitozan-hidroksiapatitnog kompozita dobivena je na sljedeći način: (i) otopine su ohlađene na sobnu temperaturu te su zatim zamrznute pri $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ u zamrzivaču preko noći; (ii) zamrznuti uzorci uronjeni su u neutralizacijski medij koji se sastoji od 1 mol/L NaOH i EtOH (volumni udio 1:1) pri $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ 12 h; (iii) nakon čega slijedi uranjanje u etanol pri $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ 12 h; i konačno, (iv) uzorci su dehidrirani uranjanjem u etanol pri sobnoj temperaturi tijekom 24 h. Dehidrirani uzorci ostavljeni su na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku kako bi etanol ispario iz nosača.⁵⁹



Slika 3.2. Prikaz metode toplinski inducirane fazne separacije uz geliranje i ekstrakciju. Ohlađene otopine izliju se u kalupe (a), te se stave u zamrzivač. Zamrznuti uzorci uranjaju se u neutralizacijski medij (b), te zatim u etanol. Dehidrirani uzorci ostave se na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku (c).

3.4. Karakterizacija materijala nosača

3.4.1. Infracrvena spektroskopska analiza s Fourierovim transformacijama

Dobiveni nosači karakterizirani su infracrvenom spektroskopskom analizom s Fourierovim transformacijama (FTIR). FTIR spektri istraživanih sustava snimljeni su ATR-FTIR Bruker Vertex 70 spektrometrom s dijamantnim kristalom pri 20 °C u rasponu mjernog područja od 4000 do 400 cm^{-1} , 32 puta uz rezoluciju od 2 cm^{-1} (slika 3.3).



Slika 3.3. ATR-FTIR Bruker Vertex 70 spektrometar.

3.4.2. Kvalitativna rendgenska difrakcijska analiza

Mineraloški sastav nosača određen je rendgenskom difrakcijskom (XRD) analizom na Shimadzu XRD-6000 difraktometru s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem pri 40 kV i 30 mA, u mjernom području kuteva od $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$, brzinom snimanja od 0,2 °/s (slika 3.4.). Identifikacija kristalnih faza provedena je pomoću ICDD baze podataka (eng. *International Centre for Diffraction Data*).



Slika 3.4. Shimadzu XRD-6000 difraktometar.

izvagani (m_{mokri})te stavljeni na sušenje do konstantne mase. Bubrenje materijala izračunato je prema jednadžbi:

$$\text{Bubrenje (\%)} = \frac{m_{\text{mokri}} - m_{\text{poč}}}{m_{\text{poč}}} \times 100\% \quad (18)$$

3.4.5. Mjerenje tlačne čvrstoće

Tlačna čvrstoća nosača mjerena je u vodenom mediju (pH = 7,7) pri sobnoj temperaturi. Uzorci nosača ($n = 10$) prethodno su uronjeni u vodeni medij (pH = 7,7) na 24 sata radi postizanja ravnoteže bubrenja. Tlačna čvrstoća izmjerena je na uzorcima promjera 4 mm na instrumentu Seiko TMA/SS6000 uz maksimalno opterećenje od 1500 mN pri brzini od 100 mN/min. Youngov modul elastičnosti izračunat je iz krivulja naprezanje-elongacija prema jednadžbi:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{A_0}}{\frac{\Delta L}{L_0}} \quad (19)$$

Gdje je E Youngov modul elastičnosti (N/mm²), σ naprezanje (N/mm²), ε elongacija (%), F sila koja djeluje na uzorak (N), A_0 početni poprečni presjek uzorka (mm²), ΔL produljenje uzorka (m) a L_0 početna duljina uzorka (m).

3.4.6. Procjena poroznosti

Poroznost (φ) je volumni udio pora u ukupnom volumenu uzorka. Poroznost nosača izračunata je pomoću Archimedova načela. Definirana je udjelom volumena pora unutar ukupnog volumena:

$$\varphi(\%) = \frac{V_{\text{pora}}}{V_{\text{nosač}} + V_{\text{pora}}} \quad (20)$$

Volumen pora računa se kao razlika mokrih i suhih nosača podijeljena s gustoćom otopine koja ispunjava prazni prostor u uzorku (voda, pH = 7,7, $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$).

$$V_{pora} = \frac{m_{mokri} - m_{suhi}}{\rho_{otopina}} \quad (21)$$

Zbog visokog kapaciteta bubrenja kitozana, volumen pora nosača se normalizira s vrijednostima stupnja bubrenja (eng. *Swelling degree, SD*) neporoznog kitozana i kompozita, prema jednadžbi:

$$V_{pora} = \frac{(m_{Cht,mokri} - m_{Cht,suhi}) \times SD_{Cht,np}}{\rho_{otopina}} \quad (22)$$

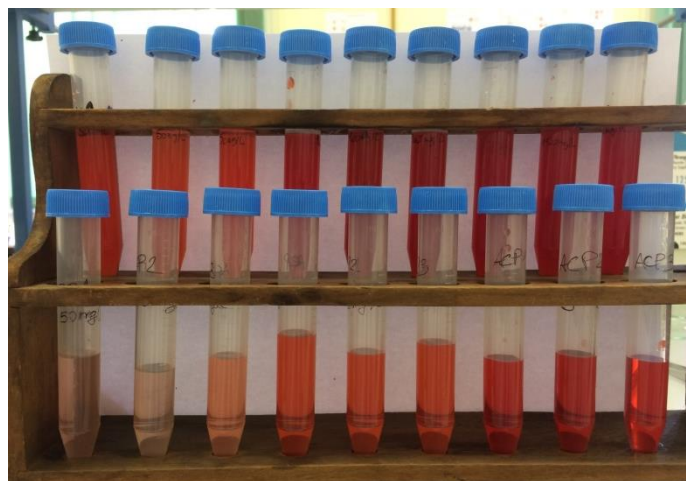
Stupanj bubrenja neporoznih materijala ekperimentalno su određeni za filmove kitozana i kompozita provedene jednakim načinom kao što je objašnjeno u Poglavlju 3.4.4.

Volumen nosača izračunat je preko eksperimentalno određene gustoće nosača prema jednadžbi:

$$V_{komp} = \frac{m_{nosáč,suhi}}{\rho_{nosáč}} \quad (23)$$

3.5. Adsorpcija bojila na porozne nosače

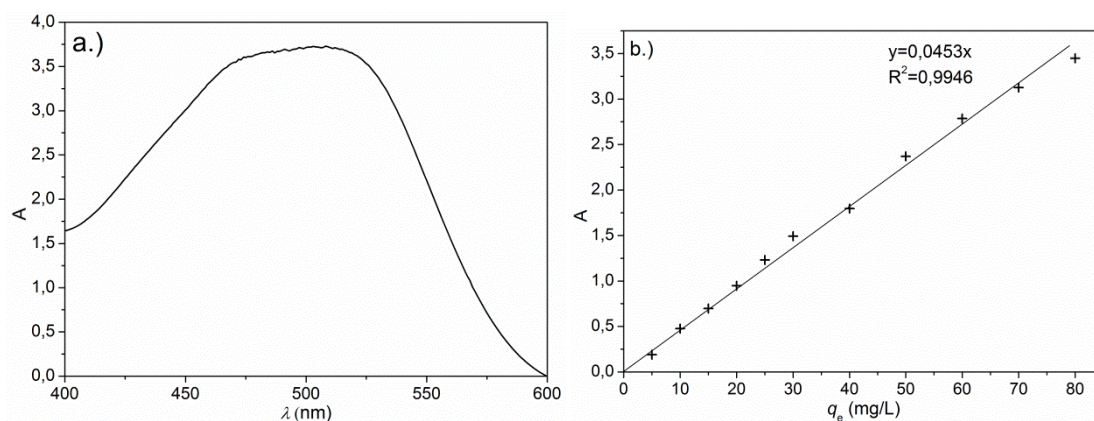
Adsorpcija CR bojila istražena je na kitozanskom i kompozitnom nosaču te aktivnom ugljenu kao usporednom adsorbensu. Uzorci kitozanskog i kompozitnog nosača te aktivnog ugljena u prahu mase ~5 mg inkubirani su u 10 ml otopine Congo Red-a (pH = 7,6 - 7,9) koncentracije 50, 100 i 150 mg/L pri različitim temperaturama (20, 30, 40 i 50°C) na 24 h. Nakon toga, uzorci su izvađeni te stavljeni da se osuše, dok se eluent analizirao na UV-Vis spektrometru između 400 i 600 nm (slika 3.6.). Eluenti u kojima su bili uzorci kompozita i aktivnog ugljena centrifugirani su na uređaju Hettich EBA 3S prije UV-Vis spektrometrijske analize.



Slika 3.6. Prikaz otopine Congo Red-a nakon adsorpcije.

pH vrijednost otopina CR bojila različitih koncentracija mjerena je na Schott CG 842 pH-metru uz BlueLine 14 elektrodu s preciznošću od 0,01 i detekcijom temperature.

Za određivanje koncentracije bojila nakon adsorpcije pripremljene su standardne otopine Congo Red-a različitih koncentracija (5 – 80 mg/L) čije su apsorbancije (A) izmjerene u području od 400 do 600 nm valne duljine. Određivanjem maksimuma apsorbancije ($\lambda = 510$ nm) konstruiran je baždarni dijagram (slika 3.7.).⁶⁰



Slika 3.7. UV-Vis spektar (a), baždarna krivulja (b).

Ravnotežni adsorpcijski kapacitet izračunat je prema sljedećoj jednadžbi:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (24)$$

Dok je učinkovitost uklanjanja boje izračunata prema jednadžbi:

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (25)$$

gdje su C_0 i C_e početna i ravnotežna koncentracija Congo Red-a u otopini (mg/L), m je masa adsorbensa (mg), a V je volumen otopine Congo Red-a (L).

3.5.1. Termodinamika adsorpcije

Parametri termodinamike adsorpcije Congo Red-a na nosače uključuju promjenu Gibbsove energije (ΔG°), promjenu entalpije (ΔH°) te promjenu entropije (ΔS°). Promjena standardne Gibbs-ove slobodne energije (ΔG°) je indikator spontanosti kemijske reakcije. Odnos između promjene ove energije i temperature T , kao i ravnotežne konstante K , prikazan je Van't Hoff-ovom jednadžbom. Za proces adsorpcije u ravnoteži, ona ima izraz:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (26)$$

Međutim, u ravnotežnom stanju promjena slobodne energije (ΔG°) je 0, tako da jednadžba (26) ima sljedeći oblik:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (27)$$

gdje je K ravnotežna konstanta, R je opća plinska konstanta (J/molK) i T je temperatura (K).⁶¹

Promjene standardne entalpije (ΔH°) i entropije (ΔS°) nekog procesa se takođe mogu odrediti primjenom Van't Hoff-ove jednadžbe:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (28)$$

gde je: ΔH° - promjena standardne entalpije (J/mol), ΔS° promjena standardne entropije (J/molK). Vrijednosti ΔH° i ΔS° za proces adsorpcije određuju se iz nagiba i odsječka zavisnosti $\ln K$ od $1/T$.⁶²

3.6. Statistička obrada

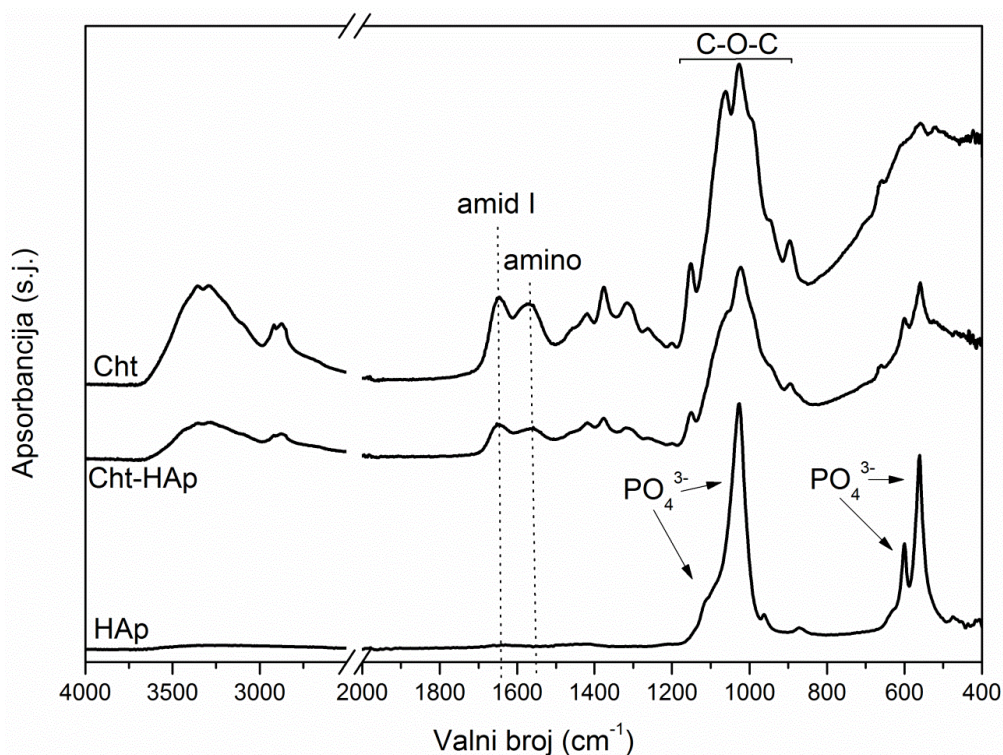
Sva mjerenja su ponavljana tri ili više puta. Rezultati mjerenja izraženi su kao srednja vrijednost uz standardno odstupanje. Statistička usporedba dviju grupa uzoraka provedena je ANOVA analizom uz značajnu razliku između grupa $p < 0,05$.

4. Rezultati i rasprava

4.1. FTIR spektroskopska analiza

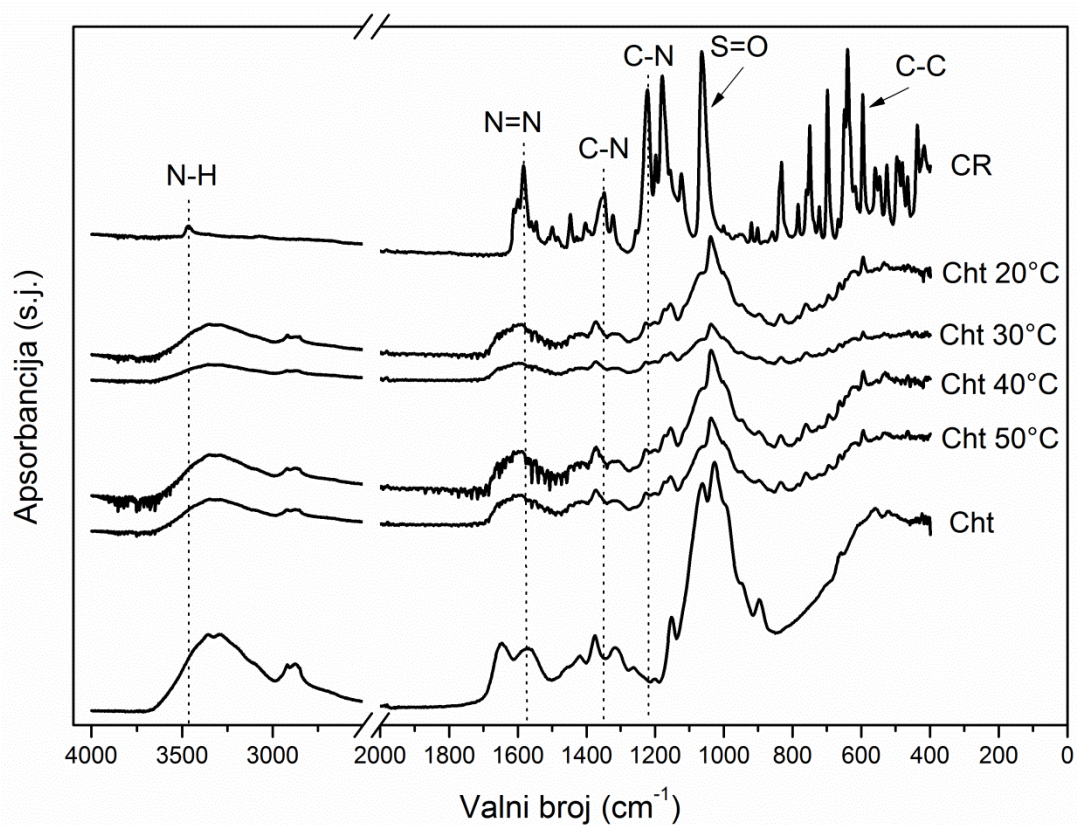
Na slici 4.1. nalaze se FTIR spektri kitozana (Cht), hidroksiapatita (HAp) te kompozitnog materijala kitozana i hidroksiapatita (Cht-HAp).

Veliki broj vrpca u kitozanskom i kompozitnom nosaču ukazuje na kompleksnost i heterogenost materijala te moguće prisustvo funkcionalnih grupa. Vrpce na 1151, 1062, 1027 i 896 cm^{-1} kod kitozana pripisuju se saharidnoj strukturi (C–O–C). Vrpce na 1646 i 1576 cm^{-1} pripisuju se amid I (C=O) i amino ($-\text{NH}_2$) skupini kitozana te su također vidljivi u kompozitnom nosaču (1653 i 1564 cm^{-1}) gdje se preklapaju s $-\text{OH}$ vrpcom adsorbirane vode. Široka vrpca u području od 3600 do 3000 cm^{-1} pripisuje se vibracijama istezanja $-\text{OH}$ grupe, vibracijama $-\text{NH}$ te intermolekularnim vodikovim vezama polisaharida.⁶³⁻⁶⁵ Karakteristične fosfatne vrpce hidroksiapatita prisutne su na 1026, 600 i 561 cm^{-1} . Međutim te vrpce su blago pomaknute prema nižim vrijednostima (1022, 600 i 559 cm^{-1}) u kompozitu što može ukazivati na postojanje vodikovih veza između kitozana i *in situ* stvorenog hidroksiapatita.



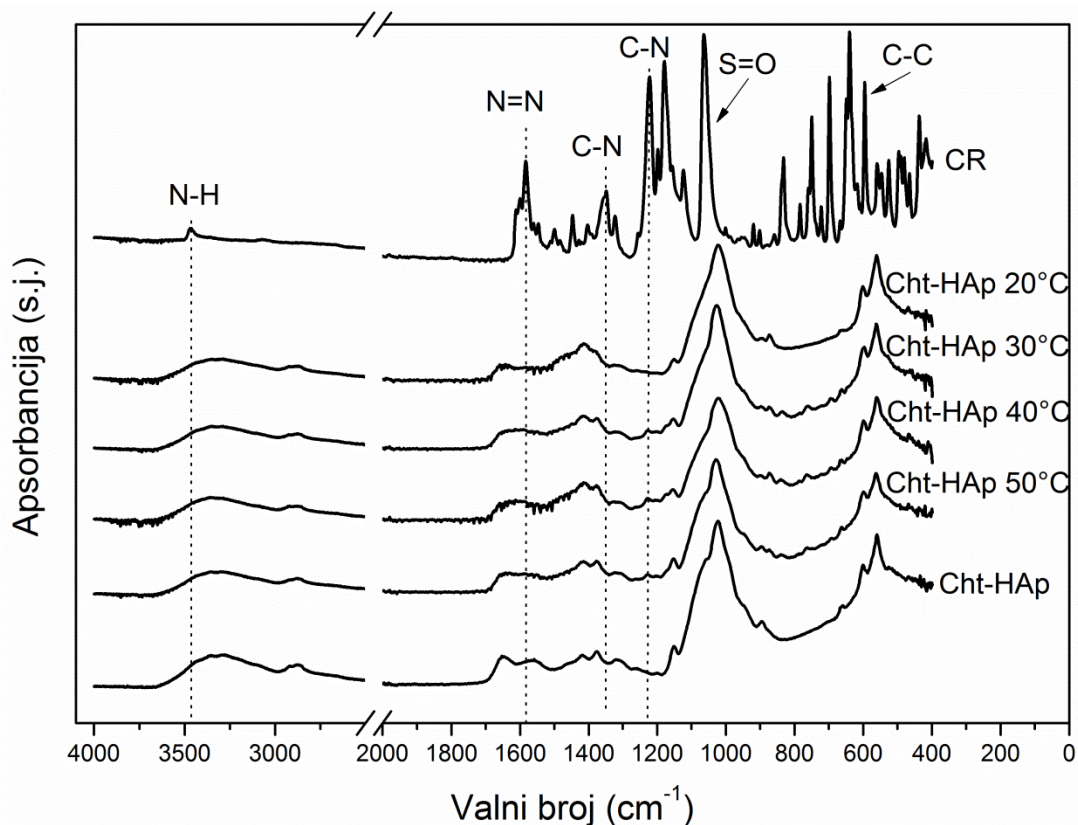
Slika 4.1. FTIR spektri kitozana (Cht), kompozita (Cht-HAp) te hidroksiapatita (HAp).

FTIR spektroskopijom su promatrani sustavi i nakon adsorpcije CR bojila koncentracije 150 mg L^{-1} kako bi se utvrdilo koje funkcionalne grupe sudjeluju u adsorpciji bojila. Na slici 4.2. prikazani su FTIR spektri Congo Red-a i kitozanskog nosača nakon 24 h adsorpcije pri različitim temperaturama ($20 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$). Spektar Congo Red-a pokazao je karakteristične vrpce: vrpca na 640 cm^{-1} pripisana savijanju C–C veze, vrpca na 1064 cm^{-1} karakteristična za istežanje sulfonske skupine, vrpca na 1222 cm^{-1} pripisana istežanju C–N veze, vrpca na 1348 cm^{-1} karakterizira savijanje C–N, vrpca na 1583 cm^{-1} istežanje N=N te vrpca na 3467 cm^{-1} pripisana istežanju aromatskog primarnog amina N–H. Na svim kitozanskim nosačima nakon adsorpcije CR bojila nađene su karakteristične CR vrpce: $1598 - 1599 \text{ cm}^{-1}$ (N=N), $1371 - 1372 \text{ cm}^{-1}$ (S=O) te $594 - 595 \text{ cm}^{-1}$ (C–C). Intenziteti vrpce karakterističnih za kitozan (amid I, amino, saharidni prsten) značajno su slabiji nakon adsorpcije CR bojila što može ukazivati na interakcije sulfonskih skupila bojila i amino i amidnih skupina kitozana.⁶¹



Slika 4.2. FTIR spektar kitozanskog nosača nakon adsorpcije pri različitim temperaturama, čistog kitozanskog nosača te Congo Red bojila.

Slika 4.3. prikazuje FTIR spektre kompozitnih nosača nakon 24 h adsorpcije Congo Red-a koncentracije 150 mg L^{-1} pri različitim temperaturama. Prethodno navedene vrpce karakteristične za Congo Red ($640, 1064, 1222, 1348, 1583$ te 3467 cm^{-1}) mogu se uočiti u kompozitu nakon adsorpcije pri svim temperaturama uz male pomake: $1598 - 1599 \text{ cm}^{-1}$ (N=N), $1022 - 1028 \text{ cm}^{-1}$ (S=O) te $594 - 595 \text{ cm}^{-1}$ (C-C). Karakteristične PO_4^{3-} vrpce prisutne u čistom kompozitu ($1022, 600$ i 559 cm^{-1}) blago su pomaknute nakon adsorpcije. Na temelju pomaka vrpce može se pretpostaviti da su $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ i PO_4^{3-} grupe kompozitnog nosača uključene u interakcije s funkcionalnim skupinama bojila.^{61,66}

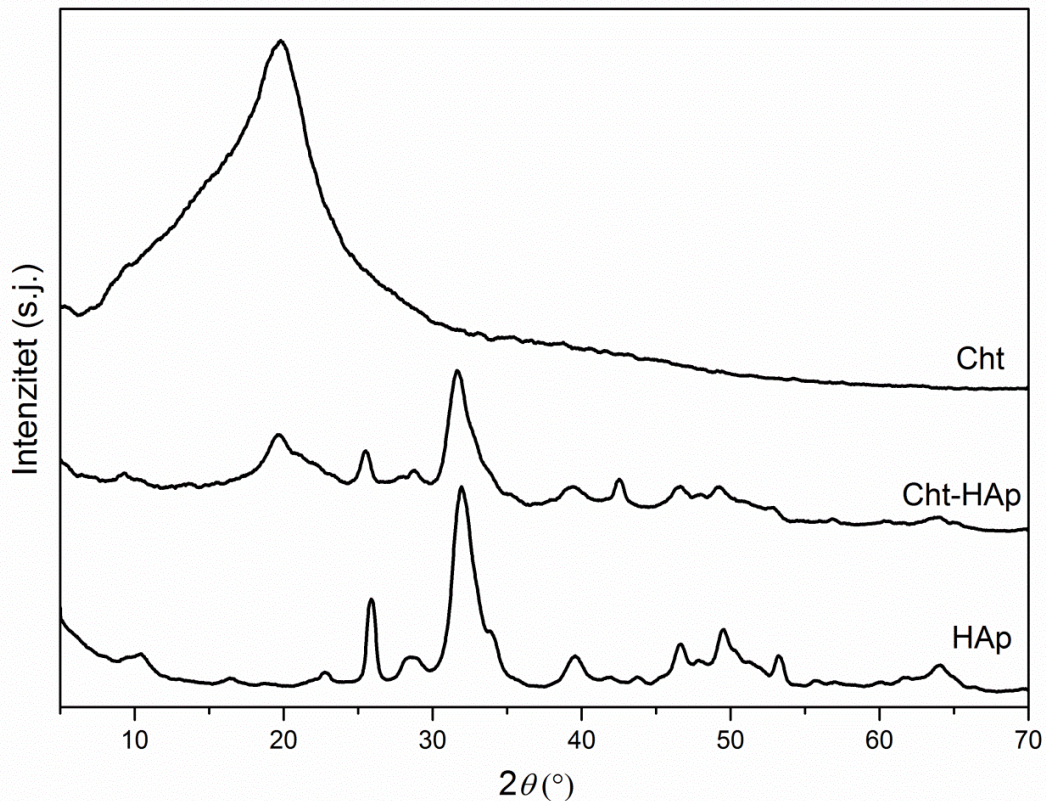


Slika 4.3. FTIR spektar kompozitnog nosača nakon adsorpcije pri različitim temperaturama, čistog kompozitnog nosača te Congo Red-a.

Pretpostavlja se prisutnost elektrostatskih interakcija amino i amidnih skupina kitozana sa sulfonskim skupinama CR bojila te fosfatnih skupina hidroksiapatita i amino skupina bojila koje je teško detektirati FTIR spektroskopijom.

4.2. Rendgenska difrakcijska analiza

Difraktogrami kitozanskog (Cht) i kompozitnog (Cht-HAp) nosača te hidroksiapatita (HAp) dani su na slici 4.4. Karakteristični široki maksimum kitozana na oko $2\theta = 20^\circ$ uočen je u kompozitnom nosaču kao i maksimumi karakteristični za hidroksiapatit na oko $2\theta = 26, 32, 40, 47$ i 49° . Ti maksimumi su potvrđeni difrakcijskim maksimumima standarda hidroksiapatita prema ICDD bazi podataka (HAp, ICDD 9-432).⁶³



Slika 4.4. XRD difraktogrami kitozanskog i kompozitnog nosača. Difraktogram hidroksiapatita korišten je kao standard.

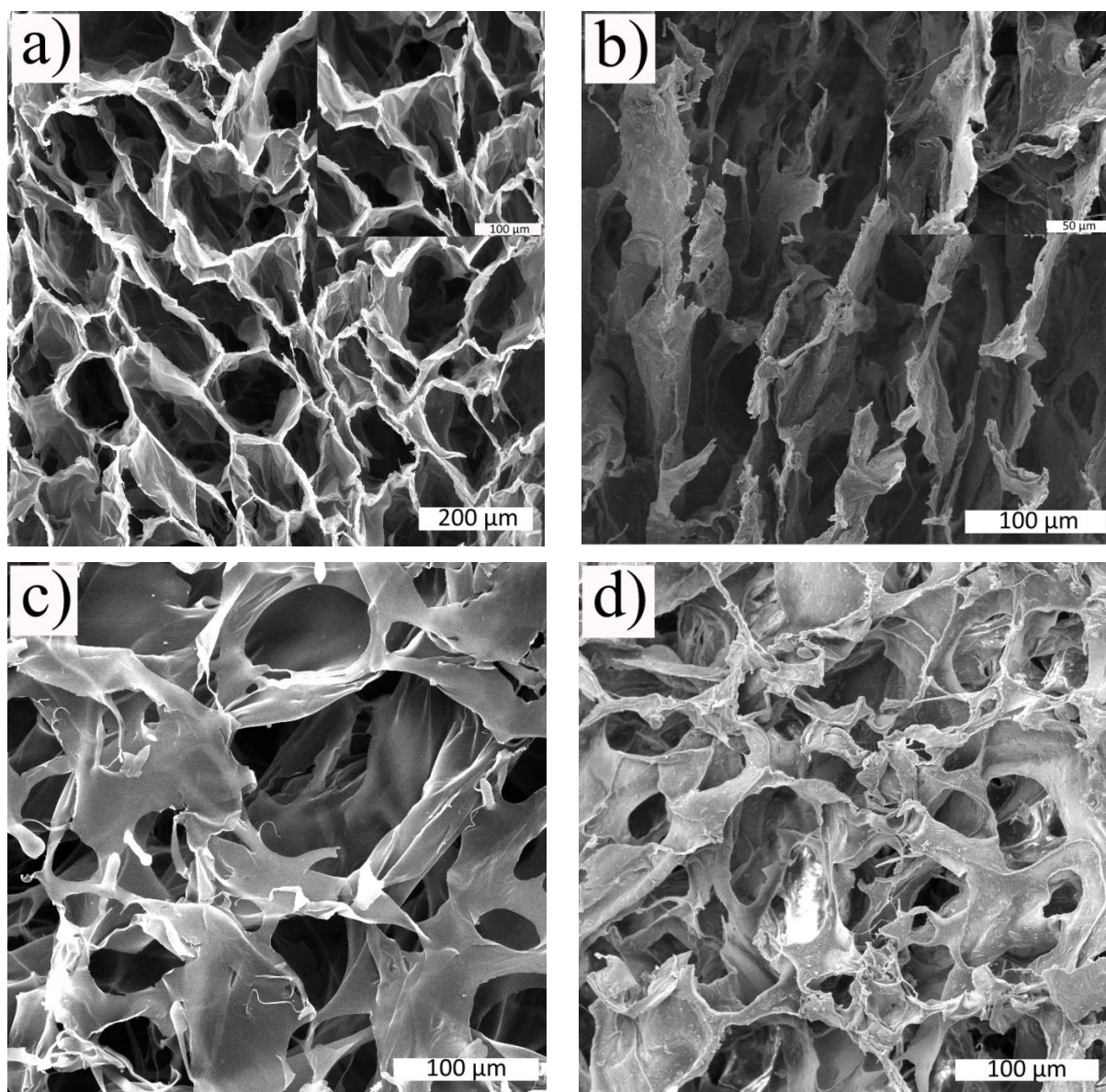
Prisustvo hidroksiapatita kao jedine anorganske faze pokazuje uspješnost metode pripreme poroznih struktura. S obzirom da metoda toplinski inducirane fazne separacije uz geliranje uključuje korak neutralizacije smrznutih polimernih otopina, za očekivati je stvaranje stabilne kalcij fosfatne strukture, odnosno hidroksiapatita.

Difrakcijski maksimumi hidroksiapatita unutar kompozitnog nosača ukazuju na male kristale, odnosno nižu kristalnost hidroksiapatita u prisustvu kitozana u odnosu na čisti

hidroksiapatit. To može ukazivati da kitozanske funkcionalne skupine ($-NH_2$) djeluju kao svojevrsna nukleacijska mjesta za stvaranje hidroksiapatita dajući vrlo fine kristaliće.

4.3. Mikrostruktura materijala

Mikrostruktura pripremljenih nosača istražena je pretražnim elektronskim mikroskopom. Na slici 4.5. prikazane su SEM mikrografije kitozanskog (Cht) i kompozitnog (Cht-HAp) nosača.



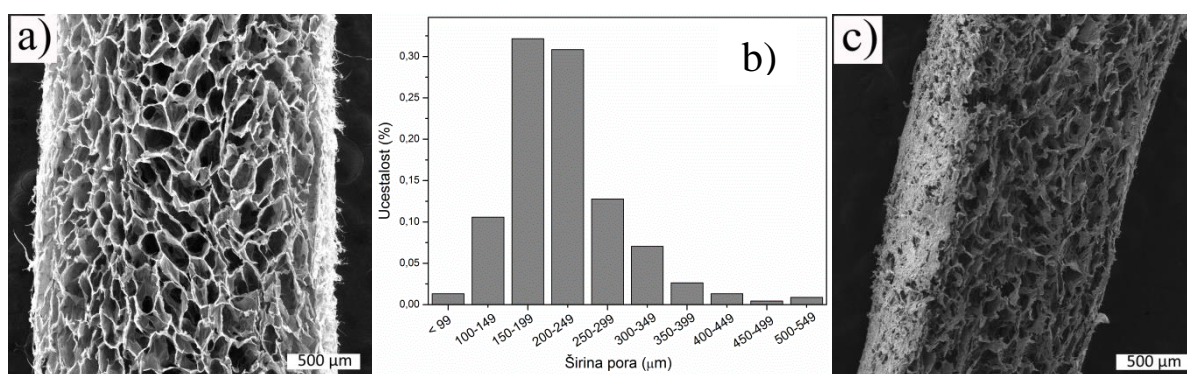
Slika 4.5. SEM mikrografije poprečnog presjeka kitozana uvećanog $200\times$ ($500\times$) (a), poprečnog presjeka kompozita uvećanog $500\times$ ($1000\times$) (b), površine kitozana uvećane $500\times$ (c), površine kompozita uvećane $500\times$ (d).

Mikroskopska analiza površine i poprečnog presjeka Cht i Cht-HAp nosača pokazala je visoko poroznu strukturu. Kod Cht nosača uočene su pore koje su međusobno povezane kroz cijeli volumen uzorka. Osim unutrašnjosti, porozna je i površina. Kitozanski nosač posjeduje pore saćastog oblika. Također, površina kitozana je glatka što kod kompozita nije slučaj jer na površini ima malene kristale hidroksiapatita. Pore Cht-HAp nosača nemaju definirane granice te su nepravilnije od pora Cht nosača zbog čega nije bilo moguće odrediti raspodjelu veličine pora.

4.3.1. Raspodjela veličine pora

Na slici 4.6. prikazana je mikrografija i raspodjela veličine pora kitozanskog nosača te mikrografija kompozitnog nosača (Cht-HAp). Najviše pora (~ 60%) u Cht nosaču je veličine 150 – 249 μm što ga svrstava u makroporozni materijal. Zbog nejasnih rubova pora kompozita, nije bilo moguće odrediti raspodjelu veličine pora, iako je vidljivo da su „pore“ priližno jednake veličine kao Cht nosača.

Prisustvo makropora olakšava kretanje vodene faze kroz strukturu adsorbensa, čime se olakšava unutrašnja difuzija adsorbata, koja je inače spora i vrlo često ograničavajući korak adsorpcije s obzirom da na nju procesi mješanja i konvekcija nemaju utjecaj.⁶²



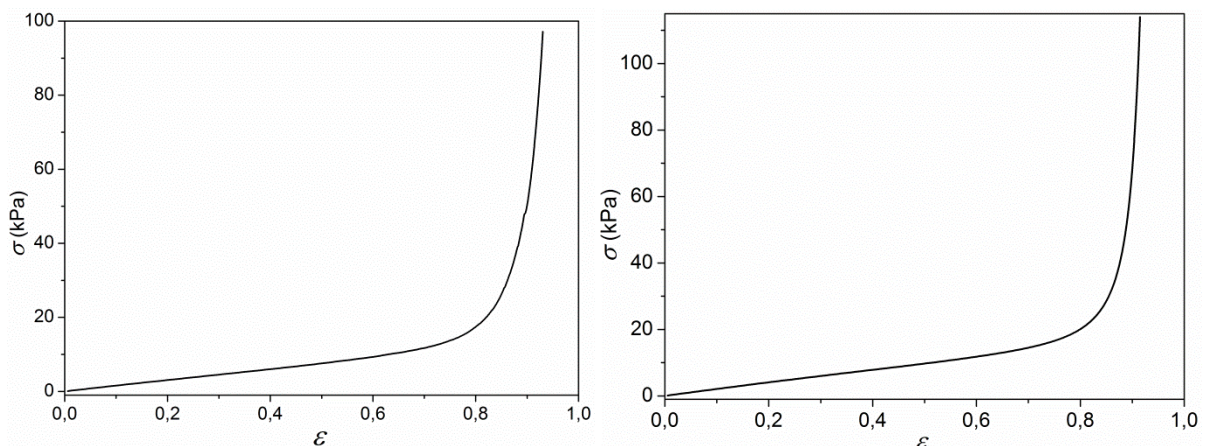
Slika 4.6. SEM mikrograf kitozanskog nosača uvećan 76 \times (a), raspodjela veličine pora kitozanskog nosača (b), te mikrograf kompozitnog nosača uvećan 76 \times (c).

4.4. Poroznost, bubrenje, tlačna čvrstoća

Poroznost nosača procijenjena je korištenjem Archimedovog načela u vodi. Prosječna vrijednost otvorene poroznosti kitozanskog nosača iznosi $98,61 \pm 0,09\%$, a poroznost kompozitnog $97,53 \pm 0,45\%$ što potvrđuje visoko porozne strukture detektirane SEM analizom. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako se dodatkom hidroksiapatita nije značajno utjecalo na poroznost.

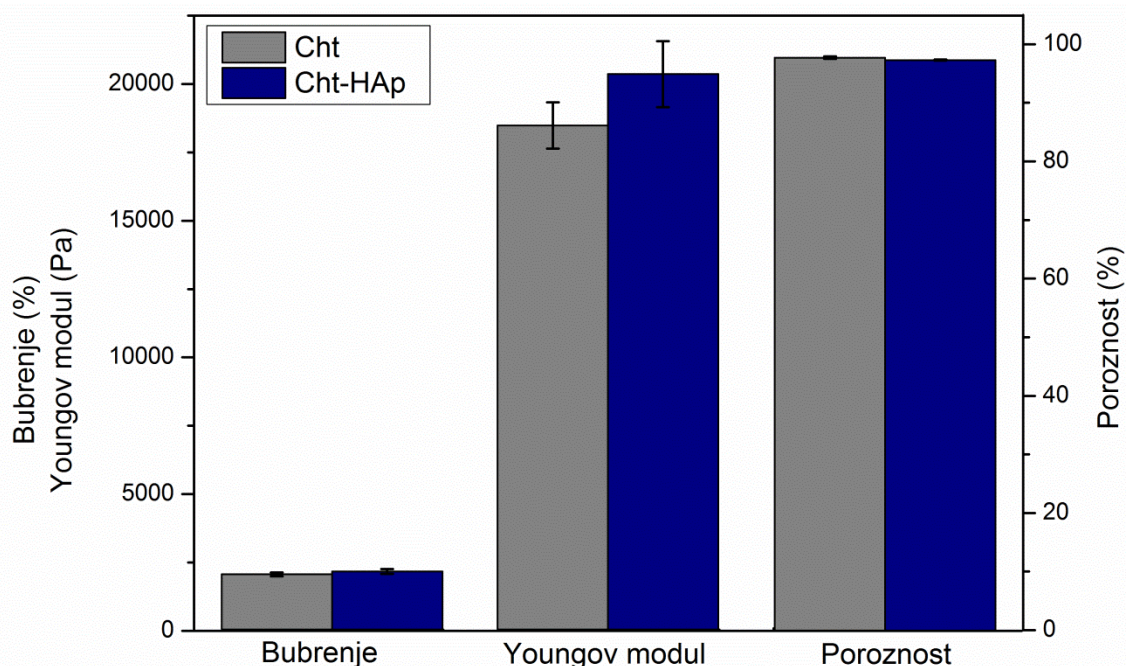
Prosječna vrijednost bubrenja kitozanskog nosača iznosi $2068,51 \pm 69,29\%$, dok je kompozitni nosač pokazao slično bubrenje s vrijednosti od $2168,29 \pm 89,84\%$. Modifikacijom kitozana hidroksiapatitom došlo je do povećanja bubrenja za $\sim 5\%$ što s obzirom na drastično visoke vrijednosti ne predstavlja značajnu razliku u bubrenju. Velika vrijednost bubrenja znači da nosači imaju sposobnost upijanja i zadržavanja količine vode veće od vlastite težine što ukazuje na stabilnu strukturu hidrogela. Tijekom bubrenja, tekstura nosača mijenja se iz mekane spužve do hidrokoloida povećanjem apsorbirane vode.⁶⁷

Djelovanjem tlačne sile na kitozanske porozne strukture dolazi do elastične deformacije uzrokovane prirodom kitozana kao hidrogela. Uslijed toga, karakteristični oblik krivulje naprezanje-istezanje zamijenjen je oblikom krivulje kao na slici 4.7. Linearni dio krivulje kojim se određuje Youngov modul elastičnosti uzet je u rasponu 0 – 2% deformacije materijala. Vjeruje se da interakcije između hidroksiapatita i kitozana omogućuju da se više napreznja prenese s matrice na punilo tijekom vanjskog opterećenja.⁶⁷ Dodavanjem hidroksiapatita došlo je do neznatnog povećanja vrijednosti Youngovog modula. Grafički prikaz usporedbe Youngovog modula kitozana i kompozita dan je na slici 4.8.



Slika 4.7. Prikaz krivulje napreznja kitozanskog i kompozitnog nosača.

Slika 4.8. sumira rezultate kapaciteta bubrenja, Youngovog modula i poroznosti za kitozanski i kompozitni nosač. Vidljivo je da prisutnost hidroksiapatita nije značajno utjecala na poroznost i sposobnost bubrenja kitozanskog nosača. Također, značajna razlika u tlačnoj otpornosti nije zabilježena kod kompozita. To bi moglo biti posljedica uvjeta mjerenja tlačne čvrstoće. S obzirom da su kitozanski porozni materijali skloni velikoj apsorpciji vode, utjecaj anorganskog punila može biti „zaklonjen“ uslijed istiskivanja vode iz pora i deformacije polimera pod djelovanjem sile.



Slika 4.8. Grafički prikaz usporedbe bubrenja, Youngovog modula te otvorene poroznosti kitozanskog i kompozitnog nosača.

4.5. Adsorpcija

Adsorpcija CR bojila na kitozanski i kompozitni nosač te aktivni ugljen kao usporedni adsorbens istražena je u ovisnosti o početnoj koncentraciji (50 – 150 mg/L) bojila pri različitim temperaturama (20 – 50 °C). Uspješnost adsorpcije definirana je učinkovitošću uklanjanja (tablica 4) i adsorpcijskim kapacitetom (slika 4.9.) bojila nakon 24 sata inkubacije materijala.

Povećanjem početne koncentracije CR bojila učinkovitost uklanjanja kitozana raste pri nižim temperaturama (20 i 30 °C), dok se pri višim temperaturama smanjuje (40 i 50 °C). Povećanjem temperature pri koncentraciji od 50 mg/L dolazi do povećanja učinkovitosti

uklanjanja, dok se pri koncentracijama od 100 i 150 mg/L smanjuje. Najveća učinkovitost uklanjanja kitozana postignuta je pri 50 °C za koncentraciju 50 mg/L te iznosi 62,64 %.

Nasuprot kitozanu, kompozitni nosač ne pokazuje određeni trend pri povećanju početne koncentracije bojila kao ni pri povećanju temperature. Najveća vrijednost učinkovitosti uklanjanja za kompozit dobivena je pri 40 °C za koncentraciju 50 mg/L te iznosi 48,49 %. Općenito, svi biosorbensi imaju ograničen broj aktivnih mjesta te iznad određene koncentracije aktivna mjesta postaju zasićena.⁶⁸

Aktivni ugljen kao komercijalni adsorbens pokazuje smanjenje učinkovitosti uklanjanja kako raste početna koncentracija bojila što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima. To se može pripisati visokoj intermolekularnoj konkurentnosti da ioni bojila zauzmu mjesta na površini adsorbensa niže energetske vrijednosti ili povećani broj slobodnih iona bojila nastalih povećanjem njihova udjela koji međusobno konkuriraju za nepromijenjeni broj slobodnih adsorpcijskih mjesta pri čemu brzo dođe do zasićenja površine.⁶⁹ Povećanjem temperature uklanjanje se povećava do maksimalne vrijednosti pri 50 °C za koncentraciju od 50 mg/L te iznosi 98,04 %.

Tablica 4. Prikaz učinkovitosti uklanjanja (*R*) Congo Red bojila za kitozanski (Cht) i kompozitni (Cht-HAp) nosač, te aktivni ugljen (ACp).

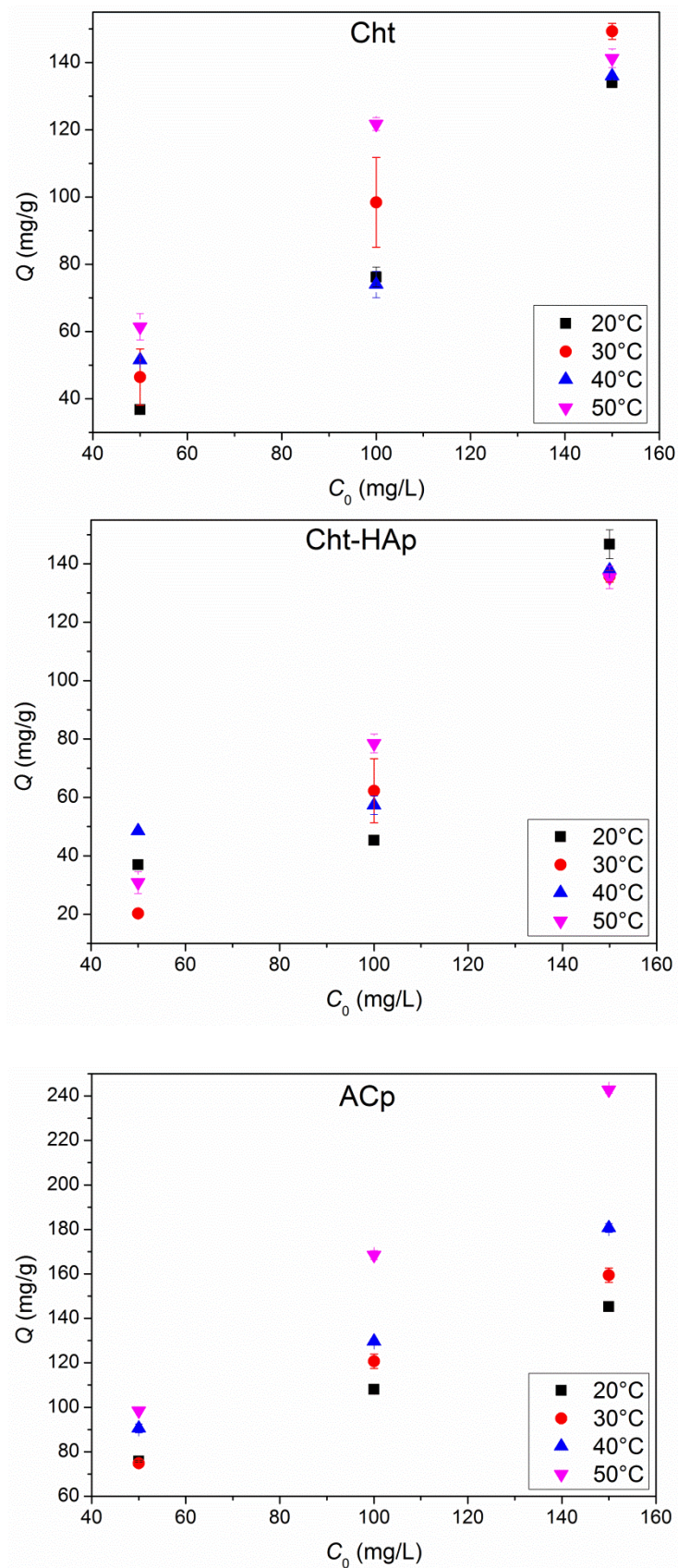
| <i>C</i> ₀ (mg/L) | <i>T</i> (°C) | <i>R</i> (%) | | |
|------------------------------|---------------|--------------|-------------|-------------|
| | | Cht | Cht-HAp | Acp |
| 50 | 20 | 36,75 ± 1,0 | 35,19 ± 0,0 | 77,36 ± 0,4 |
| | 30 | 45,94 ± 7,6 | 20,29 ± 0,7 | 74,81 ± 2,0 |
| | 40 | 52,03 ± 1,2 | 48,49 ± 0,0 | 92,36 ± 2,0 |
| | 50 | 62,64 ± 4,0 | 30,58 ± 4,2 | 98,04 ± 0,7 |
| 100 | 20 | 38,09 ± 0,4 | 22,86 ± 1,4 | 55,11 ± 0,2 |
| | 30 | 50,19 ± 6,8 | 30,08 ± 5,0 | 59,77 ± 2,5 |
| | 40 | 37,74 ± 2,0 | 28,96 ± 2,0 | 65,19 ± 0,6 |
| | 50 | 60,24 ± 1,8 | 40,04 ± 1,7 | 85,56 ± 1,0 |
| 150 | 20 | 45,72 ± 0,3 | 47,49 ± 1,7 | 49,43 ± 0,5 |
| | 30 | 50,76 ± 0,8 | 46,54 ± 0,9 | 51,76 ± 0,9 |
| | 40 | 46,23 ± 0,0 | 45,91 ± 0,9 | 55,09 ± 0,3 |
| | 50 | 47,04 ± 0,4 | 45,09 ± 0,8 | 80,91 ± 0,5 |

Utjecaj koncentracije CR bojila na adsorpcijski kapacitet istraživanih sustava ispitan je pri različitim temperaturama i prikazan je na slici 4.9. Vidljivo je da povećanjem količine bojila dolazi do porasta kapaciteta adsorbensa. To se događa zbog povećanog koncentracijskog gradijenta koji osigurava povećanu pokretačku silu za prevladavanje otpornosti masenom prijenosu Congo Red-a između vodene i krute faze.⁶⁸

Sposobnost adsorbiranja CR bojila na kitozanskom i kompozitnom nosaču je približno jednaka, uz iznimku za koncentraciju bojila od 100 mg/L, što ukazuje na izostanak utjecaja hidroksiapatita u smislu poboljšanja adsorpcijskog karaktera kompozitnog nosača. Procjena poroznosti kitozanskog i kompozitnog nosača pokazala je da ne postoji značajna razlika što znači da sastav materijala najviše utječe na adsorpcijska svojstva. S obzirom da su amino skupine kitozana zaslužne za elektrostatske interakcije s CR bojilom, moguće da je njihov kapacitet umanjen hidroksiapatitnim česticama za koje se pretpostavlja da su stvorene oko funkcionalnih skupina. Također, hidroksiapatitne skupine koje potencijalno utječu na adsorpciju se nalaze u kristalnoj rešetci, dok su amino skupine više dostupne s obzirom na

pokretljivost kitozanskih lanaca u mokrim uvjetima. Najbolju adsorpcijsku sposobnost pokazuje aktivni ugljen uslijed svoje velike specifične površine.

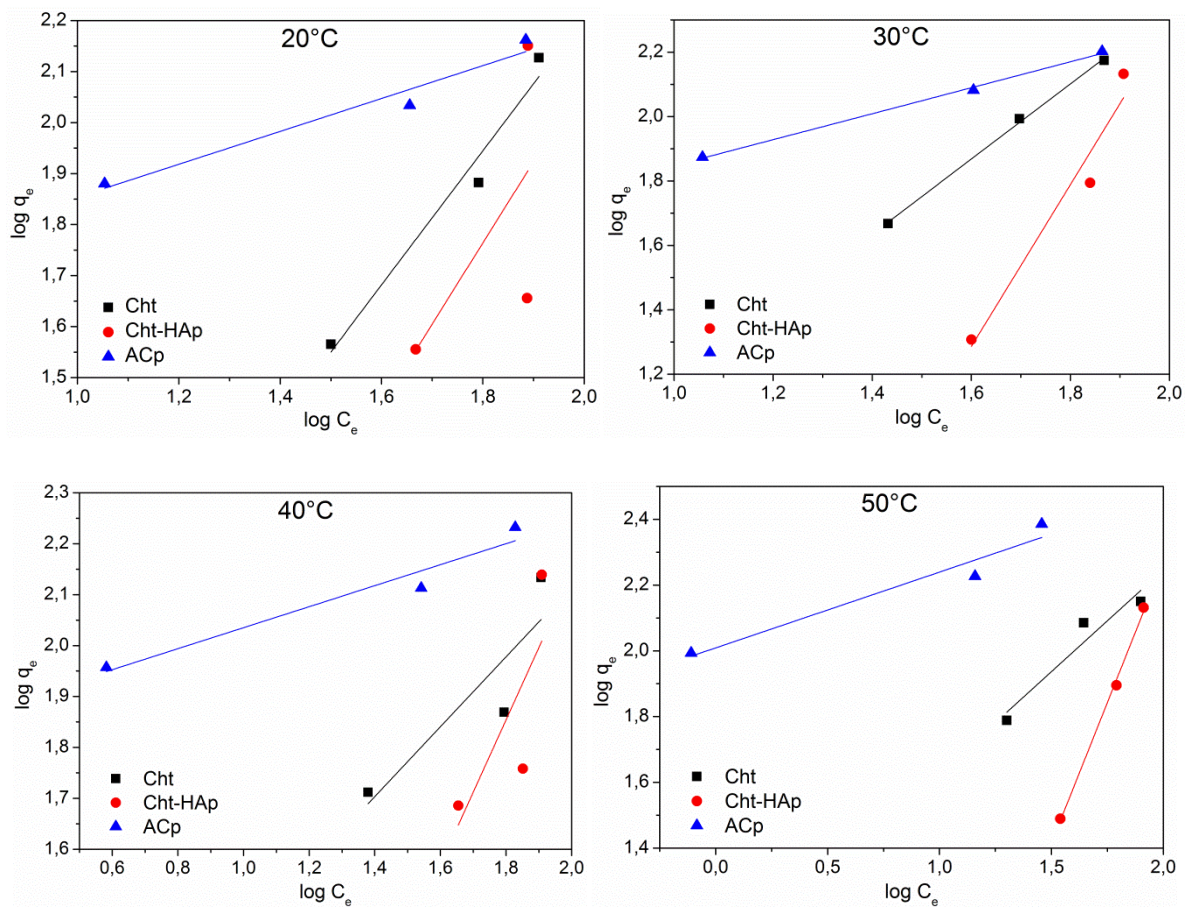
Povećanje temperature značajno ne utječe na adsorpcijski kapacitet kitozanskog i kompozitnog nosača pri različitim početnim koncentracijama CR bojila. Slični trend je uočen i kod aktivnog ugljena. Međutim, pri višoj temperaturi, adsorpcijski kapacitet aktivnog ugljena drastično se povećava s povećanjem koncentracije CR bojila. Porast kapaciteta adsorpcije bojila događa se zbog pozitivnog utjecaja temperature na porast pokretljivosti adsorbiranih molekula pružajući potrebnu energiju aktivacije kako bi se otvorila umrežena struktura te učinila dostupnijom za adsorbiranje.⁷⁰



Slika 4.9. Ovisnost kapaciteta adsorpcije o početnoj koncentraciji CR-a za kitozanski (Cht) i kompozitni (Cht-HAp) nosač te aktivni ugljen (ACp) pri različitim temperaturama.

4.5.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijske izoterme prikazuju ovisnost ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta o koncentraciji bojila pri konstantoj temperaturi. Evaluirana su tri izotermna modela, Langmuirov, Freundlichov i Temkinov, kako bi se najbolje opisali eksperimentalni podaci i odredio mehanizam adsorpcije. Slika 4.10. pokazuje Freundlichove izoterme istraživanih sustava pri različitim temperaturama. Vrijednosti ravnotežnih konstanti i linearnog koeficijenta determinacije (R^2) dani su u tablici 5.



Slika 4.10. Freundlichove izoterme istraživanih sustava (Cht, Cht-HAp te ACp) pri različitim temperaturama.

Freundlichova jednadžba korisna je za opisivanje ravnotežnih podataka i svojstava adsorpcije za heterogene površine te nije ograničena Henryevim zakonom niti zasićenjem. Najmanja raspršenost dobivenih eksperimentalnih podataka ($R^2 > 0,99$) korištenjem Freundlichove izoterme dobivena je za kitozanski nosač i aktivni ugljen za 30 °C te za kompozitni nosač za 50 °C.

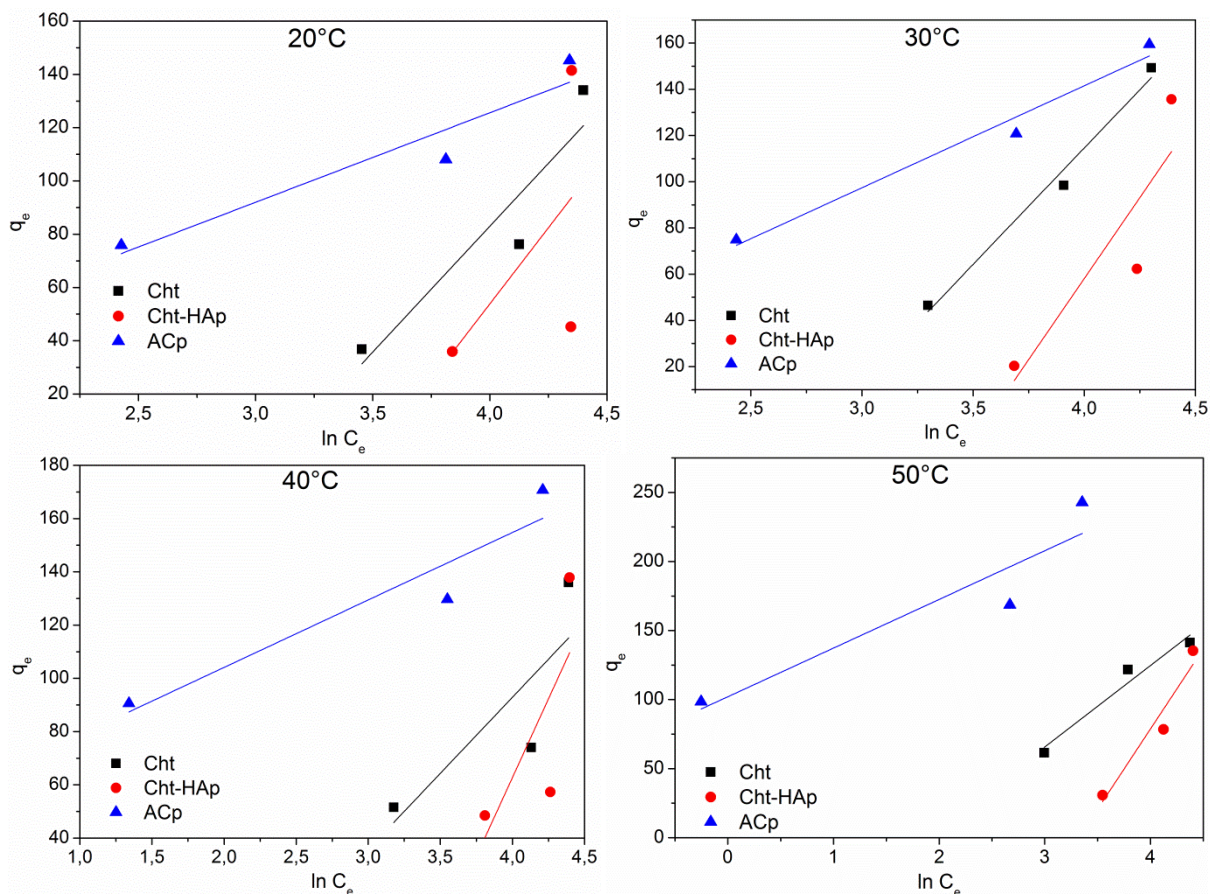
Tablica 5. Vrijednosti Freundlichovih parametara (ravnotežne konstante K_F i n) za kitozanski (Cht) i kompozitni (Cht-HAp) nosač te aktivni ugljen (ACp) pri različitim temperaturama.

| T (°C) | Sustav | K_F (L/g) | n | R^2 |
|----------|---------|-------------|--------|--------|
| 20 | Cht | 0,3779 | 0,7604 | 0,9731 |
| | Cht-HAp | 0,0791 | 0,6281 | 0,4031 |
| | ACp | 34,0017 | 3,1025 | 0,9595 |
| 30 | Cht | 1,0033 | 0,8572 | 0,9984 |
| | Cht-HAp | 0,0018 | 0,3975 | 0,9568 |
| | ACp | 27,8400 | 2,4811 | 0,9974 |
| 40 | Cht | 5,5243 | 1,4568 | 0,7990 |
| | Cht-HAp | 0,1989 | 0,7044 | 0,9499 |
| | ACp | 67,4668 | 4,8523 | 0,6050 |
| 50 | Cht | 10,1932 | 1,6160 | 0,9293 |
| | Cht-HAp | 0,0706 | 0,5845 | 0,9978 |
| | ACp | 102,0940 | 4,3388 | 0,9460 |

Jedan od parametara koji je značajan za opisivanje adsorpcijskog procesa u stanju ravnoteže, a definiran je Freundlichovom izotermom, je konstanta n koja predstavlja intenzitet tj. jačinu adsorpcije. Njena vrijednost trebala bi biti iznad jedan, obično u rasponu od 1 do 10 kako bi proces bio zadovoljavajuć. Taj raspon vrijednost postignut je pri svim temperaturama za aktivni ugljen te pri temperaturama 40 i 50 °C za kitozanski nosač. Najveća jačina adsorpcije postignuta je na aktivnom ugljenu pri 40°C. Manje vrijednosti konstante n , koje imaju kompozitni nosači, sugeriraju manju jačinu adsorpcije tj. stvaranje slabijih veza između adsorbensa i adsorbata.⁶⁹

Freundlichov model pretpostavlja da se adsorpcija odvija fizikalnim silama te da nije ograničena na stvaranje monomolekularnog sloja na površini adsorbensa, već se bojilo može dalje vezati na prethodno stvoreni sloj. To se očituje kroz veličinu Freundlichove konstante, K_F , koja ukazuje na relativni adsorpcijski kapacitet adsorbensa. Najveću vrijednost K_F pokazuje aktivni ugljen pri najvišoj temperaturi.

Slika 4.11. pokazuje Temkinove izoterme istraživanih sustava pri različitim temperaturama. Vrijednosti ravnotežnih konstanti i linearnog koeficijenta determinacije (R^2) dani su u tablici 6.



Slika 4.11. Temkinove izoterme istraživanih sustava (Cht, Cht-HAp te ACp) pri različitim temperaturama.

Relativno dobro slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Temkinov model izoterme. Najmanja raspršenost dobivenih eksperimentalnih podataka ($R^2 > 0,98$) korištenjem Temkinove izoterme dobivena je za kitozanski nosač pri 30 °C.

Tablica 6. Vrijednosti Temkinovih parametara (ravnotežne konstante B_T , A_T i b) za kitozanski (Cht) i kompozitni (Cht-HAp) nosač te aktivni ugljen (ACp) pri različitim temperaturama.

| T (°C) | Sustav | B_T | A_T (L/g) | b (J/mol) | R^2 |
|----------|---------|----------|-------------|-------------|--------|
| 20 | Cht | 94,5630 | 0,0440 | 25,7738 | 0,8846 |
| | Cht-HAp | 114,3100 | 0,0293 | 21,3214 | 0,3278 |
| | ACp | 33,6040 | 0,7693 | 72,5285 | 0,9152 |
| 30 | Cht | 100,7700 | 0,0571 | 25,0113 | 0,9861 |
| | Cht-HAp | 140,2500 | 0,0277 | 17,9707 | 0,7956 |
| | ACp | 44,1400 | 0,4522 | 57,0999 | 0,9766 |
| 40 | Cht | 57,1620 | 0,0930 | 45,5465 | 0,6967 |
| | Cht-HAp | 118,3200 | 0,0311 | 22,0041 | 0,5458 |
| | ACp | 25,3340 | 8,2434 | 102,7682 | 0,9035 |
| 50 | Cht | 58,9410 | 0,1518 | 45,5823 | 0,9604 |
| | Cht-HAp | 116,1500 | 0,0361 | 23,1310 | 0,9396 |
| | ACp | 35,2380 | 18,1174 | 76,2435 | 0,8752 |

Toplina adsorpcije, b , najveća je za aktivni ugljen, a najmanja za kompozitni nosač. Najveću vrijednost A_T ima aktivni ugljen pri temperaturama 40 i 50 °C. Temkinovog modela pretpostavlja jednoliku raspodjelu energije vezanja sve do neke maksimalne vrijednosti.

Prema vrijednostima korelacijskih koeficijenata (R^2) iz tablica 5 i 6 može se zaključiti kako su Freundlichov i Temkinov model prikladni za opisivanje adsorpcije na kitozanskom i kompozitnom nosaču. Langmuirov model, prikazan u prilogu 1 i 2, dobro opisuje adsorpciju na aktivnom ugljenu, dok za kitozanski i kompozitni nosač nije primjenjiv.

4.5.2. Termodinamika adsorpcije

Adsorpcija je proces koji ovisi o temperaturi te se ispitivanjem temperaturne ovisnosti mogu dobiti informacije o tipu i mehanizmu adsorpcije. Određivanjem termodinamičkih parametara može se utvrditi priroda adsorpcijskog procesa kao i vrijednosti promjene entalpije, entropije i Gibbsove slobodne energije.⁷¹

Adsorpcija je uglavnom spontani proces, promjena u Gibbsovoj energiji mora biti negativna, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Sam proces smanjuje translacijsku slobodu adsorbiranih molekula (ograničeno im je kretanje na dva stupnja slobode) što znači da je promjena entropije takvog procesa negativna, $\Delta S < 0$. Da bi ΔG bila negativna promjena entalpije mora biti negativna, odnosno proces egzoterman, $\Delta H < 0$.⁷²

U tablicama 7 i 8 prikazani su termodinamički parametri adsorpcije Congo Red-a na kitozanski i kompozitni nosač korištenjem Freundlichove konstante, K_F , kao ravnotežne. Promjena Gibbsove energije za kitozanski nosač poprima negativnije vrijednosti s povećanjem temperature što ukazuje da se adsorpcija odvija spontano pri višim temperaturama. S druge strane, kompozitni nosač pokazuje pozitivnu promijenu Gibbsove energije pri svim temperaturama, što je suprotno od eksperimenta budući da je eksperiment proveden statički, bez ikakvog miješanja ili treskanja. Promjena entalpije je kod oba sustava pozitivna što ukazuje na to da je proces endoterman tj. da povećanjem temperature dolazi do povećanja kapaciteta adsorpcije. Također, endoterman proces ($\Delta H > 0$) koji adsorbira energiju u obliku topline iz okoline, može se pripisati samo kemisorpciji. Veličina i predznak ΔS označava je li raspored adsorbata na međupovršini kruto/tekuće tijekom adsorpcije manje ili više slučajan ($\Delta S > 0$). Entropija je negativna kod oba istraživana sustava što ukazuje na interakcije bojila s nosačima⁷³, pri čemu su interakcije na čistom kitozanu učestalije.

Tablica 7. Termodinamički parametri adsorpcije Congo Red-a na kitozan (Cht).

| $T(K)$ | $\Delta G^\circ (J mol^{-1})$ | $\Delta H^\circ (J mol^{-1})$ | $\Delta S^\circ (J mol^{-1} K^{-1})$ |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 293,15 | 2371,75 | | |
| 303,15 | -8,30 | | |
| 313,15 | -4454,81 | 91079,00 | -302,24 |
| 323,15 | -6237,70 | | |

Tablica 8. Termodinamički parametri adsorpcije Congo Red-a na kompozit (Cht-HAp).

| $T(K)$ | $\Delta G^\circ (J mol^{-1})$ | $\Delta H^\circ (J mol^{-1})$ | $\Delta S^\circ (J mol^{-1} K^{-1})$ |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 293,15 | 6183,40 | | |
| 303,15 | 15928,78 | | |
| 313,15 | 4209,28 | 36502,00 | -91,30 |
| 323,15 | 7121,62 | | |

U tablicama 9 i 10 prikazani su termodinamički parametri adsorpcije Congo Red na kitozanskom i kompozitnom nosaču korištenjem konstante ravnotežnog vezanja, A_T , kao ravnotežne. Promjena Gibbsove energije je pozitivna za kitozanski i kompozitni nosač pri svim temperaturama. Međutim, vrijednost ΔG za kitozanski nosač opada s porastom temperature, dok utjecaj temperature na promjenu Gibbsove energije za kompozitni nosač izostaje. Promjena entalpije je kod oba sustava pozitivna što znači da je proces endoterman te da se radi o kemisorpciji. Adsorpcija na kitozanskom nosaču je bolja u odnosu na kompozitni što ukazuje negativna vrijednost entropije.

Tablica 9. Termodinamički parametri adsorpcije Congo Red-a na kitozan (Cht).

| $T(K)$ | $\Delta G^\circ (J mol^{-1})$ | $\Delta H^\circ (J mol^{-1})$ | $\Delta S^\circ (J mol^{-1} K^{-1})$ |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 293,15 | 7612,91 | | |
| 303,15 | 7215,75 | | |
| 313,15 | 6190,70 | 33123,00 | -86,30 |
| 323,15 | 5064,87 | | |

Tablica 10. Termodinamički parametri adsorpcije Congo Red-a na kompozit (Cht-HAp).

| $T(K)$ | $\Delta G^\circ (J mol^{-1})$ | $\Delta H^\circ (J mol^{-1})$ | $\Delta S^\circ (J mol^{-1} K^{-1})$ |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 293,15 | 8603,90 | | |
| 303,15 | 9038,93 | 5915,70 | 9,69 |
| 313,15 | 9045,77 | | |
| 323,15 | 8923,67 | | |

Termodinamički parametri računati iz Frenlichovih i Temkinovih konstanti, ovisno o temperaturi, nemaju isti predznak te im se vrijednosti značajno razlikuju. Termodinamički parametri za aktivni ugljen prikazani su u prilogu 3 i 4.

5. Zaključak

Priprava visokoporoznog kompozitnog materijala Cht-HAp s 30% udjela hidroksiapatita provedena je metodom toplinski inducirane fazne separacije uz geliranje i ekstrakciju.

FTIR i XRD analizom potvrđena je *in situ* sinteza HAp unutar kitozanske matrice. Također su uočene interakcije karakterističnih skupina bojila. SEM analiza potvrdila je pripravu visokoporoznih struktura, velikih međusobno povezanih pora.

Izračunate su prosječne vrijednosti otvorene poroznosti kitozanskog i kompozitnog nosača koje su potvrdile visoko porozne strukture te se dodatkom hidroksiapatita nije značajno utjecalo na poroznost. Izračunate su i prosječne vrijednosti bubrenja kitozanskog i kompozitnog nosača koje su vrlo sličnih vrijednosti. Dodavanjem hidroksiapatita došlo je do neznatnog povećanja vrijednosti Youngovog modula.

Adsorpcija CR bojila na kitozanski i kompozitni nosač te aktivni ugljen kao usporedni adsorbens istražena je u ovisnosti o početnoj koncentraciji bojila pri različitim temperaturama. Valja istaknuti kako učinkovitost uklanjanja CR bojila na kitozanskom i kompozitnom nosaču raste s porastom početne koncentracije bojila, dok se kod aktivnog ugljena učinkovitost smanjuje.

Vrijednosti linearnih koeficijenata korelacija dobivenih podataka za tri primjenjena modela sugerira da Freundlichova izoterma najbolje opisuje eksperimentalne podatke za kitozanski i kompozitni nosač te predstavlja odgovarajući model za opisivanje ravnotežnog stanja adsorpcijskog procesa. Vrlo blisko slaganje s eksperimentalnim vrijednostima pokazuje i Temkinov model izoterme, dok je Langmuirov model prikladan za opisivanje ravnotežnog stanja adsorpcijskog procesa aktivnog ugljena.

6. Literatura

1. Saratale, R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S., Govindwar, S. P., Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42** (2011) 138-157.
2. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=566> (pristup 8. svibnja 2017.)
3. Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnefeld, F., Plank, J., Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, **347** (2010) 15-24.
4. <http://documentslide.com/documents/adsorpcija-56b8deb686879.html> (pristup 14. svibnja 2017.)
5. Lončarić Božić, A., Obrada industrijskih voda 2.dio, predavanje, ZPIOKT, FKIT.
6. Foo, K. Y., Hameed, B. H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, **156** (2010) 2-10.
7. Crini, G., Badot, P. M., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in Polymer Science*, **33** (2008) 399-447.
8. <http://www.chemistrylearning.com/freundlich-adsorption-isotherm/> (pristup 15. svibnja 2017.)
9. Czepirski, L., Balys, M. R., Komorowska-Czepirska, E., Some generalization of Langmuir adsorption isotherm, *Internet Journal of Chemistry*, **3** (2000) 14.
10. Santhi, T., Manonmani, S., Smitha, T., Kinetics and isotherm studies on cationic dyes adsorption onto annonasquamosa seed activated carbon, *International Journal of Engineering Science*, **2** (2010) 287-295.
11. Ayooob, S., Gupta, A. K., Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water, *Journal of Hazardous Materials*, **152** (2008) 976-958.

12. Subramani, S. E., Thinakaran, N., Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of textile dyes onto chitosan., *Process Safety and Environment Protection*, **106** (2017) 1-10.
13. Babaeivelni, K., Khodadoust, A. P., Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength and co-existing ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **394** (2013) 419-427.
14. Karger, J., Ruthven, D. M., *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley, 1992., New York.
15. Dabrowski, A., Adsorption-from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, **93** (2001) 135-224
16. Riu, J., Schonsee, I., Barcelo, D., Determination of sulfonated azo dyes in groundwater and industrial effluents by automated solid-phase extraction followed by capillary electrophoresis/ mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry*, **33** (1998) 653-663.
17. Gupta, V. K., Pathania, D., Agarwal, S., Singh, P., Adsorptional photocatalytic degradation of methylene blue onto pectin–CuSnanocomposite under solar light, *Journal of Hazardous Materials*, **243** (2012) 179-86.
18. Hessel, C., Allegre, C., Maisseu, M., Charbit, F., Moulin, P., Guidelines and legislation for dye house effluents, *Journal of Environmental Management*, **83** (2007) 171-180.
19. https://www.researchgate.net/figure/260950061_fig1_Figure-1-Chemical-structure-of-Congo-Red-azo-dye (pristup 14. svibnja 2017.)
20. Aksu, M. S. U., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A Review, *Process Biochemistry*, **40** (2005) 997-1026.
21. Barrer, R. M., *Zeolites and Clay Minerals*, Academic Press, 1978., London.
22. <https://www.slideshare.net/VivekKumar36/adsorption-regenerationvivek-kumarneeri> (pristup 14. svibnja 2017.)
23. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A.: Adsorption of methylene blue on lowcostadsorbents: a review, *Journal of Hazardous Materials*, **177** (1-3) (2010) 70-80.

24. Generalić, Eni. "Kitozan." Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar. 23 Feb. 2017. KTF-Split. 2 May. 2017. <<http://glossary.periodni.com>>. 2.5.2017.
25. Pillai, C. K. S., Paul, W., Chandra, P. S., Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, *Progress in Polymer Science*, **34** (2009) 641-678.
26. Generalić, Eni. "Hitin." Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar. 23 Feb. 2017. KTF-Split. 2 May. 2017. <<http://glossary.periodni.com>>. 2.5.2017.
27. Campbell, N. A., Biology (4th edition) Benjamin Cummings, 1996., New Work.
28. <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=hitin> (pristup 2. svibnja 2017.)
29. Kurita, K., Tomita, K., Ishi, S., Nishimura, S. I., Shimoda, K., β -chitin as a convenient starting material for acetolysis for efficient preparation of N-acetylchitooligosaccharides, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, **31** (1993) 2393-2395.
30. Rege, P. R., Block, L. H. Chitosan processing: influence of process parameters during acidic alkaline hydrolysis and effect of the processing sequence on the resultant chitosan's properties, *Carbohydrate Research*, **321** (1999) 235-245.
31. https://www.researchgate.net/figure/234158762_fig1_Figure-1-Chitin-and-chitosan-from-source-to-consequence-Chitin-and-chitosan-are (pristup 3. svibnja 2017.)
32. Elieh Ali Komi, D., Sharma, L., Dela Cruz, C. S., Chitin and Its Effects on Inflammatory and Immune Responses, *Clinical Reviews in Allergy & Immunology*, 2017 (in press).
33. <http://nationchemistry.com/chitin-chitosan/> (pristup 5. svibnja 2017.)
34. Muzzarelli, R. A. A., Natural chelating polymers: alginic acid, chitin and chitosan, Pergamon Press, 1973., New York.
35. Ravi Kumar, M. N. V., A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers*, **46** (2000) 1-27.
36. Harry, S., The theory of coloration of textiles, Thermodynamics of Dye Sorption, 2nd Edition, Society of Dyers and Colorists, 1989., West Yorkshire, UK.
37. Cahu, T., Santos, S., Mendes, A., Cordula, C., Chavante S., Carvalho, L., Nader, H. B., Bezerra, R. S., Recovery of protein, chitin, carotenoids and glycosaminoglycans from Pacific

white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste, *Process Biochemistry*, **47** (2012) 570-577.

38. Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Ibrahim, M. H., Tan, K. B., Amouzgar, P., Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review, *Carbohydrate polymers*, **113** (2014) 115-130.

39. Ngah, W. S. W., Teong, L. C., Hanafiah, M., Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review, *Carbohydrate Polymers*, **83** (2011) 1446-1456.

40. Wang, L., Wang, A. Q., Adsorption behaviors of Congo red on the N, O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite, *Chemical Engineering Journal*, **143** (2008) 43-50.

41. Oshita, K., Oshima, M., Gao, Y. H., Lee, K. H., Motomizu, S., Adsorption behavior of mercury and precious metals on cross-linked chitosan and the removal of ultratrace amounts of mercury in concentrated hydrochloric acid by a column treatment with cross-linked chitosan, *Analytical Sciences*, **18** (2002) 1121-1125.

42. Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., Peppas, N. A., Gurny, R., Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **57** (2004) 19-34.

43. Won, S. L., Lee, H. C., Jeong, Y. G., Min, B. G., Lee, S. C., Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams, *Fibers and Polymers*, **10** (2009) 636-642.

44. Chang, M. Y., Juang, R. S., Adsorption of tannic acid, humic acid and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, **278** (2004) 18-25.

45. Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., Hanafiah, M. A. K. M., Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions, *Water, Air and Soil Pollution*, **206** (2010) 225-236.

46. Rivera-Muñoz, E. M., Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization, Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges, Prof. Reza Fazel (Ed.), InTech, 2011.

47. <http://struna.ihjj.hr/naziv/hidroksiapatit/16561/> (pristup 14. svibnja 2017.)

48. <http://www.chemtube3d.com/solidstate/SShydroxyapatite.htm> (pristup 18. srpnja 2017.)

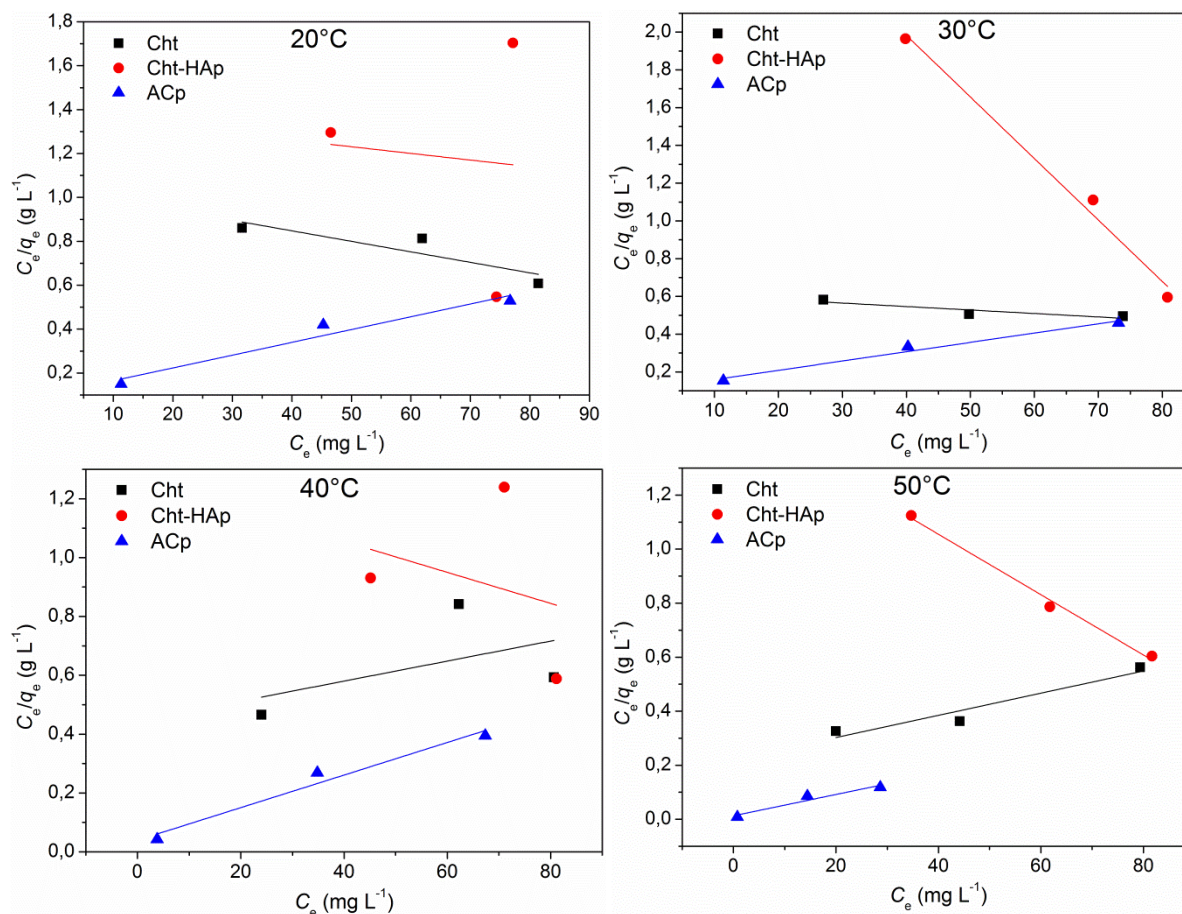
49. Kalita, S. J., Bhardwaj, A., Bhatt, H. A., Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering, *Materials Science and Engineering C*, **27** (2007) 441-449.
50. Kantharia, N., Naik, S., Apte, S., Kheur, M., Kheur, S., Kale, B., Nano-hydroxyapatite and its contemporary applications, *Journal of Dental Research and Scientific Development*, **1** (2014) 15.
51. Fihri, A., Len, C., Varma, R. S., Solhy, A., Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, (2017) 48-76.
52. Sadat-Shojai, M., Hydroxyapatite: Inorganic Nanoparticles of Bone (Properties, Applications, and Preparation Methodologies), *Iranian Students Book Agency (ISBA)*, 2010.
53. Starikov, V. V., Kostuchenko, A. V., Starikova, S. L., Mamalis, A. G., Lavrynenko, S. N., Properties of magnetron hydroxyapatite coatings deposited on oxidized substrates, *Journal of Biological Physics and Chemistry*, **16** (2016) 126-130.
54. Brunton, P. A., Davies, R. P. W., Burke, J. L., Smith, A., Aggeli, A., Brookes, S. J., Kirkham, J., Treatment of early caries lesions using biomimetic self-assembling peptides – a clinical safety trial, *British Dental Journal*, **215** (2013) 6.
55. Nasr-Esfahani, M., Fekri, S., Alumina/TiO₂/hydroxyapatite interface nanostructure composite filters as efficient photocatalysts for the purification of air, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **107** (2012) 89-103.
56. Goto, T., Sasaki, K., Synthesis of morphologically controlled hydroxyapatite from fish bone by urea-assisted hydrothermal treatment and its Sr²⁺ sorption capacity, *Powder Technology*, **292** (2016) 314-322.
57. Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Tanasković, D., Pavićević, V., Janačković, Dj., Petrović, R., Sorption of Pb²⁺, Cd²⁺, and Sr²⁺ ions on calcium hydroxyapatite powder obtained by the hydrothermal method, *Journal of Environmental Engineering*, **134** (2008) 683-688.
58. Stošić, D., Bennici, S., Sirotnin, S., Calais, C., Couturier, J. L., Dubois, J. L., Travert, A., Auroux, A., Glycerol dehydration over calcium phosphate catalysts: Effect of acidic-basic features on catalytic performance, *Applied Catalysis A: General*, **447-448** (2012) 124-134.

59. Rogina, A., Rico, P., Gallego Ferrer, G., Ivanković, M., Ivanković, H., Effect of in situ formed hydroxyapatite on microstructure of freeze-gelled chitosan-based biocomposite scaffolds, *European Polymer Journal*, **68** (2015) 278-287.
60. Horvat, A. J. M., Margeta, K., Instrumentalna analiza, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, 2009., Zagreb.
61. Hou, H., Zhou, R., Wu, P., Wu, L., Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite, *Chemical Engineering Journal*, **211-212** (2012) 336-342.
62. Kukić, D., Bisorpcija jona teških metala iz vode izluženim rezancima šećerne repe, Doktorska disertacija, 2016., Novi Sad.
63. Rogina, A., Ivanković, M., Ivanković, H., Preparation and characterization of nano hydroxyapatite within chitosan matrix, *Materials Science & Engineering C*, **33(8)** (2013) 4539-4544.
64. Pawlak, A., Mucha, M., Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends, *Thermochimica Acta*, **396** (2003) 153-166.
65. Maity, J. P., Lin, T. J., Cheng, H. P. H., Chen, C. Y., Reddy, A. S., Atla, S. B., Synthesis of brushite particles in reverse microemulsions of the biosurfactant surfactin, *International Journal of Molecular Sciences*, **12** (2011) 3821-3830.
66. Choi, S., Jeong, Y., The removal of heavy metals in aqueous solution by hydroxyapatite/cellulose composite, *Fiber Polymers*, **9** (2008) 267-270.
67. Rogina, A., Rico, P., Gallego Ferrer, G., Ivanković, M., Ivanković, H., In situ hydroxyapatite content affects the cell differentiation on porous chitosan/hydroxyapatite scaffolds, *Annals of Biomedical Engineering*, **44** (2016) 1107-1119.
68. Agarry, S. E., Ogunleye, O. O., Aworanti, O. A., Biosorption equilibrium, kinetic and thermodynamic modelling of naphthalene removal from aqueous solution onto modified spent tea leaves, *Environmetnal Technology*, **34** (2013) 825-839.

69. Ravančić, M. E., Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela, Doktorska disertacija, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2014, Osijek.
70. Constantin, M., Asmarandei, I., Harabagiu, V., Ghimici, L., Ascenzi, P., Fundueanu, G., Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchanger based on pullulan microspheres. *Carbohydrate Polymers*, **91** (2013) 74-84.
71. Hokkanen, S., Bhatnagar, A., Repo, E., Lou, S., Sillanpää, M., Calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, **283** (2015) 445-452.
72. Šćiban, M., Biosorpcija teških metala iz vode, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 2013., Novi Sad.
73. Tran, H. N., You, S. J., Chao, H. P., Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4** (2016) 2671-2682.

7. Prilog

Prilog 1 pokazuje Langmuirove izoterme istraživanih sustava pri različitim temperaturama. Vrijednosti ravnotežnih konstanti i linearnog koeficijenta determinacije (R^2) dani su u prilogu 2.



Prilog 1. Grafički prikaz Langmuirovih izotermi za sustave Cht, Cht-HAp i ACp pri različitim temperaturama.

Prilog 2. Vrijednosti Langmuirovih parametara za uzorke kitozan, aktivni ugljen i i kompozit na svim temperaturama.

| T (°C) | Uzorak | q_m (mg g ⁻¹) | K_L (L mg ⁻¹) | R^2 |
|----------|---------|-----------------------------|-----------------------------|--------|
| 20 | Cht | -270,27 | -0,0038 | 0,5432 |
| | Cht-HAp | -172,41 | -0,0086 | 0,0450 |
| | ACp | 166,67 | 0,0609 | 0,9522 |
| 30 | Cht | -303,03 | -0,0044 | 0,9786 |
| | Cht-HAp | -37,31 | -0,0098 | 0,9987 |
| | ACp | 200,00 | 2,6316 | 0,9711 |
| 40 | Cht | 333,33 | 0,0062 | 0,2002 |
| | Cht-HAp | 2000,00 | 0,0006 | 0,0012 |
| | ACp | 185,19 | 0,1098 | 0,9702 |
| 50 | Cht | 250,00 | 0,0183 | 0,9093 |
| | Cht-HAp | -75,76 | 0,0080 | 0,9777 |
| | ACp | 256,41 | 0,2708 | 0,9481 |

U prilogu 3 i 4 prikazani su termodinamički parametri adsorpcije Congo Red-a na aktivni ugljen korištenjem Freundlichove (Prilog 3) i Temkinove konstante (Prilog 4) kao ravnotežne.

Prilog 3. Termodinamički parametri adsorpcije Congo Red-a na aktivni ugljen (ACp) izračunati pomoću Freundlichove konstante.

| T (K) | ΔG° (J mol ⁻¹) | ΔH° (J mol ⁻¹) | ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|---------|---|---|---|
| 293,15 | -8594,74 | | |
| 303,15 | -8384,01 | 33225,00 | -140,55 |
| 313,15 | -10977,40 | | |
| 323,15 | -12428,20 | | |

Prilog 4. Termodinamički parametri adsorpcije Congo Red-a na aktivni ugljen (ACp)
izračunati pomoću Temkinove konstante.

| $T(K)$ | $\Delta G^\circ (J \text{ mol}^{-1})$ | $\Delta H^\circ (J \text{ mol}^{-1})$ | $\Delta S^\circ (J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$ |
|--------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| 293,15 | 639,23 | | |
| 303,15 | 2000,26 | | |
| 313,15 | -5498,06 | 98221,00 | -327,28 |
| 323,15 | -7782,94 | | |

