

Priprava poroznih nosača za uklanjanje industrijskih bojila iz vodene otopine

Perčić, Maja

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:149:501961>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Maja Perčić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja _____ Maja Perčić _____

Predala je izraden diplomski rad dana: _____ 25. rujna 2017. _____

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Marica Ivanković, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Dr. sc. Anamarija Rogina, poslijedoktorand, Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: _____ 28. rujna 2017. _____

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Maja Perčić

Priprava poroznih nosača za uklanjanje industrijskih
bojila iz vodene otopine

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marica Ivanković

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Marica Ivanković

dr. sc. Anamarija Rogina

prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković

Zagreb, rujan 2017.

Zahvale

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Marici Ivanković na savjetima i mogućnosti izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Gloriji Gallergo Ferrer iz Center for Biomaterials and Tissue Engineering u Valenciji na pomoći oko ispitivanja tlačne čvrstoće nosača.

Zahvaljujem se dr. sc. Anamariji Rogina na savjetima, strpljenju i pomoći prilikom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se i svojim roditeljima koji su mi bili velika podrška tijekom studija.

Sažetak rada

Sintetička bojila u velikoj su mjeri prisutna u otpadnim vodama industrije papira, tekstila i plastike. Mnoga bojila u svojoj strukturi sadrže aromatske prstene, što ih čini otrovnim i kancerogenim. S ciljem smanjenja rizika od onečišćenja okoliša, potrebno je tretiranje otpadnih voda prije ispusta u okoliš. Postoji nekoliko metoda koje se primjenjuju za uklanjanje bojila iz obojenih otpadnih voda poput koagulacije, oksidacije, adsorpcije, membranske filtracije i biološke obrade. Između tih tehnika, adsorpcija je okarakterizirana kao jedna od najučinkovitijih metoda zbog svoje jednostavnosti, isplativosti i energetske učinkovitosti. Iako postoje brojni nekonvencionalni jeftini adsorbensi koji se primjenjuju za uklanjanje bojila, velika je pozornost usmjerena prema polisaharidima poput kitozana. Ovaj biokompatibilni polimer posjeduje nekoliko karakteristika koje ga čine učinkovitim adsorbensom za uklanjanje bojila.

U ovom radu pripremljeni su materijali na temelju kitozana kao polimerne biokompatibilne i biorazgradljive matrice i hidroksiapatita kao anorganske faze. Porozna struktura kitozana te kompozita postignuta je metodom toplinski inducirane fazne separacije uz geliranje i ekstrakciju. Sastav pripremljenih nosača utvrđen je rendgenskom difrakcijskom analizom i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama. Morfologija materijala istražena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa. Materijalima je određena poroznost, stupanj bubrenja te Youngov modul elastičnosti.

Kitozan i njegov kompozit te aktivni ugljen kao kontrolni adsorbens korišteni su za uklanjanje bojila *Congo Red* iz vodene otopine. Provela se kinetička analiza adsorpcije i usporedila s kinetičkim modelima koji uobičajno opisuju proces adsorpcije. Regeneracija korištenih nosača se provela s ciljem ponovne upotrebe materijala nakon adsorpcije bojila.

Summary

Synthetic dyes widely exist in the wastewaters of industries such as textiles, paper and plastics. Many dyes contain aromatic rings in their structures, which make them toxic and carcinogenic. In order to reduce risk of environmental pollution, it is necessary to treat the wastewaters before releasing them into the environment. There are several methods for dyes removal from colored wastewaters such as coagulation, oxidation, adsorption, membrane filtration and biological treatment. Among these techniques, adsorption is characterized as one of the most effective methods due to its simplicity, cost and energy efficiency. There are numerous non-conventional low-cost adsorbent materials that are used for dye removal, however, special attention has been given to polysaccharides such as chitosan. This biocompatible polymer possesses several characteristics that make it an effective biosorbent for dye removal.

Materials based on chitosan as biocompatible and biodegradable matrix and hydroxyapatite as inorganic phase were prepared in this study. Porous structures of chitosan and its composite has been obtained by freeze-gelation method. The composition of prepared scaffolds was carried out by X-ray diffraction analysis and Fourier-transform infrared spectroscopy. The morphology of materials was imaged by scanning electron microscopy. Chitosan and its composite and activated carbon as control adsorbent have been used as the adsorbents for removal of *Congo Red* dye from aqueous solution. The analysis of adsorption kinetics was carried out while behaviour of dye removal was evaluated by kinetic models that usually describe adsorption process. In order to reuse the materials after adsorption of *Congo Red*, regeneration of pre-adsorbed scaffolds was done.

Sadržaj

1.Uvod	1
2.Teorijski dio	2
2.1. Bojila	2
2.1.1. Bojila kao onečišćivači okoliša	3
2.2. Uklanjanje bojila iz otpadnih voda	4
2.3. Kitozan	7
2.3.1. Dobivanje kitozana	7
2.3.2. Svojstva kitozana	8
2.3.3. Primjena hitina i kitozana	9
2.3.4. Modifikacije kitozana	11
2.4. Hidroksiapatit	12
2.5. Biosorpcija bojila pomoću kitozana i njegovih kompozita	14
2.5.1. Metode pripreme poroznog materijala	16
2.6. Mehanizam adsorpcije bojila na kitozanskom nosaču	19
2.6.1. Kontrola adsorpcijskog djelovanja kitozana	20
2.7. Kinetika procesa adsorpcije	23
3.Eksperimentalni dio	27
3.1. Materijali	27
3.2. Sinteza materijala	27
3.2.1. <i>In situ</i> sinteza hidroksiapatita u otopini kitozana	27
3.2.2. Priprava poroznog nosača na bazi kitozana	28
3.3. Karakterizacija poroznih materijala	30
3.3.1. Infracrvena spektroskopska analiza s Fourierovim transformacijama	30
3.3.2. Rendgenska difrakcijska analiza	30
3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija	30
3.3.4. Bubrenje materijala	30
3.3.5. Mjerenje tlačne čvrstoće	31
3.3.6. Mjerenje poroznosti	31
3.4. Adsorpcijski kapacitet poroznih nosača	31
3.4.1. Određivanje koncentracije CR bojila nakon adsorpcije	32
3.4.2. Energija aktivacije	33
3.5. Regeneracija nosača	34
3.6. Statistička obrada	35

4. Rezultati i rasprava	36
4.1. FTIR spektroskopija	36
4.2. Rendgenska difrakcijska analiza	37
4.3. Mikrostruktura materijala	39
4.4. Bubrenje, poroznost i mehanička svojstva	40
4.5. Kinetika adsorpcije bojila CR	42
4.5.1. Kinetički model pseudo-drugog reda	44
4.5.2. Određivanje energije aktivacije	46
4.6. Regeneracija materijala	47
5. Zaključak	50
6. Literatura	51
7. Prilog	54
7.1. Model pseudo-prvog reda	54
7.2. Model unutarčestične difuzije	55

1. Uvod

Onečišćenje okoliša zbog industrijskih otpadnih voda izaziva veliku zabrinutost upravo zbog izravne prijetnje na ljudsko zdravlje. Tekstilna industrija jedna je od najznačajnijih i eksponencijalno rastućih industrijskih sektora te jedna od najvećih proizvođača industrijskih otpadnih voda, s velikom potrošnjom vode. Procjenjuje se da 15% proizvedenih bojila se godišnje ispušta u otpadne vode. Zbog sintetskog podrijetla i složene aromatske strukture, bojila iz otpadnih voda nisu biorazgradiva i stabilna su na svjetlost i toplinu što u konačnici predstavlja veliki izazov u obradi takvih voda. Konvencionalne fizikalno-kemijske i biološke metode obrade nisu učinkovite za njihovo uklanjanje. Veliki naponi su uloženi u razvoj postupaka za uklanjanje onečišćivala. Međutim, utvrđeno je da je adsorpcija učinkovita metoda za uklanjanje bojila jer dovodi do visokokvalitetne pročišćene otpadne vode.

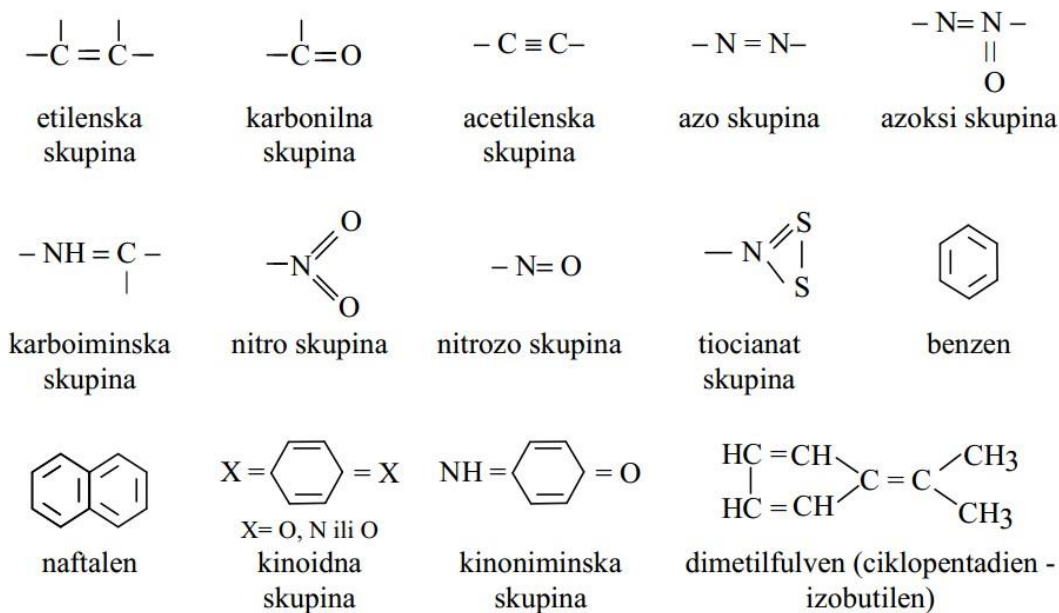
Mnoge studije su provedene kako bi se odabrali prikladni jeftini adsorbensi, koje su uključivale treset, bentonit, leteći pepeo, silika-gel te drvene strugotine kao adsorbense.

Općenito, jeftiniji adsorbensi imaju mali kapacitet, što znači da su potrebne velike količine adsorbensa za potpuno uklanjanje bojila. Iz tog razloga javlja se potreba za novim, ekonomičnim, lako dostupnim i visoko učinkovitim adsorbensom. Nedavno je pozornost usmjerena na prirodne biomaterijale koji se zahvaljujući njihovoj ogromnoj raspoloživosti, biorazgradivosti i niskim troškovima primjenjuju za uklanjanje bojila iz otpadnih voda. Mnogo je pozornosti usmjereno na različite biosorbense kao što su gljivične ili bakterijske biomase te biopolimere koji nisu opasni za ljude i okoliš. Posebna pozornost posvećena je polisaharidima, kao što je kitozan, prirodni aminopolisaharid koji posjeduje nekoliko intrinzičnih karakteristika koje ga čine učinkovitim biosorbensom za uklanjanje bojila.

2. Teorijski dio

2.1. Bojila

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra te imaju sposobnost da boje tekstilna vlakna ili druge materijale ulazeći s materijalom u kemijsku vezu ili vežući se stalnim fizikalnim silama. Tvar je obojena ako selektivno apsorbira vidljivo svjetlo, tj. ako apsorbira elektromagnetsko zračenje valnih duljina između 380 i 760 nm, a propušta ili reflektira elektromagnetsko zračenje ostalih valnih duljina u tom dijelu spektra. Kada to zračenje djeluje na mrežnicu ljudskog oka, ono izaziva osjet (kromatske) boje. Boja koju doživljava promatrač komplementarna je boji apsorbiranog svjetla. Jednu od najranijih teorija o vezi konstitucije bojila i boje iznio je Witt 1878. godine. Prema toj teoriji, koja u modificiranom obliku i danas još vrijedi, apsorpcija svjetla u navedenom području (prema tome i boja organskih spojeva) uvjetovana je prisutnošću određenih skupina, tzv. kromofora. Kromoforne skupine sadržavaju dvostruke i trostruke veze, što znači da su obojane tvari uvijek nezasićeni spojevi.



Slika 2.1. Kromoforne skupine u bojilima.

S obzirom da će u ovom radu biti govora o uklanjanju industrijskih bojila iz vodenih otopina, važno je spomenuti neka od bojila koja su topljiva u vodi:

- Bazična bojila sadrže slobodne ili supstituirane amino skupine (krizoidin), a upotrebljavaju se najčešće u obliku vodotopivih soli. Bazična bojila čine najstariju grupu bojila i odlikuju se jasnim i živahnim tonovima.
- Kisela bojila sadrže jednu ili više sulfonskih skupina koje uzrokuju njihovu topljivost u vodi. Kemijski pripadaju među azo-(monoazo- i diazo-) bojila, antrakinonska, triarilmetanska i ksantenska bojila.
- Direktna bojila boje celulozna vlakna (pamuk i druga prirodna i regenerirana biljna vlakna) direktno, bez prethodnog obrađivanja močilima. Ta su bojila najčešće topljiva u vodi zbog prisutnosti sulfonskih skupina u molekuli.
- Reaktivna bojila imaju posebnu atomsku skupinu, tzv. reaktivnu komponentu, vezanu za molekulu bojila koja je po kemijskoj građi većinom azo-bojilo [1].

2.1.1. Bojila kao onečišćivala okoliša

Voda je jedna od osnovnih potreba neophodnih za održavanje i nastavak života na Zemlji. Stoga je važno da opskrba kvalitetnom vodom bude dostupna za različite aktivnosti. Međutim, to postaje sve teže s obzirom na onečišćenje velikih razmjera uzrokovanih industrijskim, poljoprivrednim i domaćim djelatnostima. Ove aktivnosti stvaraju otpadnu vodu koja sadrži i anorganske i organske onečišćujuće tvari. Neki od uobičajenih onečišćivača su fenoli, bojila, deterdženti, insekticidi, pesticidi i teški metali. Priroda onečišćivača u otpadnim vodama ovisi o izvoru proizvodnje i ovisi od mjesta do mjesta. Vrlo su otrovni i imaju nepovoljni utjecaj na život ljudi i životinja. Kako bi se izbjeglo onečišćenje, potrebno je obraditi otpadnu vodu prije ispuštanja iste u prirodna vodna tijela [2].



Slika 2.2. Izlivanje obojane otpadne vode tekstilne industrije u kineskoj provinciji Zhejiang uzrokovalo je veliku ekološku katastrofu [3].

Ekspanzija stanovništva i gradskih područja povećava negativan utjecaj na vodne resurse. Ponovna upotreba vode glavna je briga koja zahtjeva rješenje. Rast stanovništva dovodi do znatnog povećanja volumena otpadnih voda, stoga je nužan razvoj učinkovitih i jeftinih tehnologija za obradu takvih voda. Izljevi brojnih industrija, a pogotovo tekstilne industrije, sadrže velike količine kemikalija i bojila koje uzrokuju ozbiljno onečišćenje vode i tla. Ispuštanje velikih količina bojila, organskih tvari, izbjeljivača i soli u vodne resurse može uvelike utjecati na fizička i kemijska svojstva svježije vode. Bojila u otpadnim vodama vrlo su vidljiva i mogu sprječavati prodiranje svjetla, stabilne su na svjetlosno zračenje i toplinu te otrovne za mikroorganizme. Uklanjanje bojila je vrlo složen proces zbog njihove strukture i sintetskog podrijetla. U današnje vrijeme javlja se sve veća svijest o utjecaju tih onečišćivača na podzemne vode, rijeke i jezera. Mala količina bojila u vodenoj otopini može proizvesti živopisnu boju zbog visokih molarnih apsorpcijskih koeficijenata, a kvantificiraju se spektrofotometrijom (UV/VIS), kromatografijom (obično HPLC) i izvedbom kapilarne elektroforeze. Zabilježeno je da neka bojila uzrokuju alergije, dermatitis, iritaciju kože, rak i mutacije kod ljudi.

Osim estetskog razmatranja, najvažniji ekološki problemi koji se odnose na bojila su njihova apsorpcija i refleksija sunčeve svjetlosti koja ulazi u vodu te ometa rast bakterija ograničavajući ga na razinu koja je nedovoljna za biološku razgradnju nečistoća. Očigledno je da je dekolorizacija otpadnih voda od ekološke, tehničke i komercijalne važnosti širom svijeta u smislu ispunjavanja uvjeta zaštite okoliša i ponovnog korištenja vode [4].

2.2. Uklanjanje bojila iz otpadnih voda

Mnoge industrije, poput industrije bojila, tekstila, papira i plastike, koriste bojila za bojanje svojih proizvoda i konzumiraju velike količine vode. Kao rezultat toga one stvaraju znatnu količinu obojenih otpadnih voda. Poznato je da na javnu percepciju kakvoće vode u velikoj mjeri utječe boja vode. Bojilo je onečišćivač koji se prvi prepoznaje u otpadnim vodama. Prisutnost vrlo malih količina bojila u vodi (manje od 1 ppm za neka bojila) vrlo je vidljiva i nepoželjna. Postoji više od 100 000 komercijalno dostupnih bojila. Zbog svoje dobre topljivosti, sintetička bojila su uobičajena onečišćivala voda. Radi sve strožih ograničenja vezanih za organski sadržaj industrijskih otpadnih voda, potrebno je ukloniti bojila prije ispuštanja vode u okoliš. Mnoga bojila su otrovna čak i kancerogena što predstavlja ozbiljnu opasnost za organizme koji žive u vodi. Budući da su bojila organske

molekule koje su otporne na aerobnu razgradnju te stabilne na svjetlost, toplinu i sredstva za oksidaciju, vrlo je teško obraditi otpadne industrijske vode koje sadrže takve onečišćivače.

Postoji nekoliko metoda za uklanjanje onečišćivala iz otpadnih voda koje se mogu podijeliti u tri kategorije: biološke, kemijske i fizikalne metode. Svaka metoda ima prednosti i nedostatke kao što je prikazano u tablici 2.1. Zbog visokih troškova i problema s odlaganjem, mnoge od ovih uobičajenih metoda za obradu otpadnih voda se ne primjenjuju u tekstilnoj i papirnoj industriji. U praksi se često primjenjuju kombinacije različitih procesa obrade kako bi se na najekonomičniji način postigla željena kakvoća vode.

1. Biološke metode

Biološka obrada često je najučinkovitija alternativa u usporedbi s drugim fizikalnim i kemijskim procesima. Metode biorazgradnje obično se primjenjuju za obradu industrijskih otpadnih voda jer mnogi mikroorganizmi kao što su bakterije, kvasci, alge i gljive mogu razgraditi različite onečišćivače. Biološkom obradom se ne postiže zadovoljavajuće uklanjanje bojila zbog složene kemijske strukture i sintetskog podrijetla bojila.

2. Kemijske metode

Kemijske metode uključuju koagulaciju ili flokulaciju u kombinaciji s flotacijom i filtracijom, elektroflotaciju, elektrokinetičku koagulaciju, konvencionalne metode oksidacije uz oksidirajuća sredstva (ozon), zračenje ili elektrokemijske procese. Ove kemijske tehnologije često su skupe, te iako se bojila učinkovito uklanjaju, dolazi do nakupljanja koncentriranog taloga koji stvara problem zbrinjavanja. Postoji i mogućnost sekundarnog onečišćenja uslijed prekomjerne upotrebe kemikalija. Ove metode vrlo su skupe i komercijalno neprivačne. Uobičajeni problemi su velika potražnja za električnom energijom i potrošnja kemijskih reagensa.

3. Fizikalne metode

Različite fizikalne metode, poput membranskih filtracijskih procesa (nanofiltracija, reverzna osmoza, elektrodijaliza itd.) i adsorpcijskih tehnika, primjenjuju se u velikoj mjeri u industriji. Glavni nedostatak membranskih procesa je onečišćenje membrana te trošak njihove zamjene. Adsorpcija je jedna od najpopularnijih metoda uklanjanja onečišćivala iz otpadnih voda jer se uz pravilno oblikovanje procesa može dobiti visoko kvalitetno obrađena voda.

Ovaj proces pruža alternativu za obradu onečišćenih voda, naročito ako je adsorbens jeftin i ne zahtijeva dodatni tretman prije njegove primjene. Adsorpcija je dobro poznat ravnotežni separacijski proces i djelotvorna metoda dekontaminacije vode. Prednosti adsorpcije u odnosu na druge tehnike uklanjanja su manji početni troškovi, fleksibilnost i jednostavnost dizajna, jednostavnost rada i neosjetljivost na otrovne onečišćivače.

Tablica 2.1. Metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda.

Tehnologija	Prednosti	Nedostaci
Koagulacija Flokulacija	Jednostavna, ekonomski isplativa	Velika proizvodnja taloga, problem zbrinjavanja otpada
Biorazgradnja	Ekonomski privlačna	Spor proces
Adsorpcija na aktivnom ugljenu	Najučinkovitiji adsorbens, visoka kvalitetnu obrađena otpadna voda	Neučinkovita za dispergirana bojila, regeneracija je skupa i rezultira gubitkom adsorbensa
Membranska separacija	Uklanjanje svih vrsta bojila	Visok tlak i visoka cijena
Ionska izmjena	Učinkovita	Neučinkovita za dispergirana bojila
Oksidacija	Brz i učinkovit proces	Visoki energetske troškovi
Napredni oksidacijski proces	Nema proizvodnje taloga, nema potrošnje kemikalija (ili vrlo malo)	Neekonomično, nastajanje nusprodukata
Selektivni biosorbensi	Visoka selektivnost	Potrebna kemijska modifikacija
Biomasa	Niski troškovi, dobra učinkovitost i selektivnost	Spor proces, ovisan o vanjskim čimbenicima

Među brojnim tehnikama uklanjanja bojila, adsorpcija daje najbolje rezultate te se može koristiti za uklanjanje različitih vrsta bojila. Većina komercijalnih sustava trenutno koristi aktivni ugljen kao adsorbens zbog njegove izvrsne sposobnosti adsorpcije. Komercijalni aktivni ugljen je učinkovit adsorbens uglavnom zbog njegovih strukturnih svojstava i porozne teksture što mu daje veliku specifičnu površinu. Međutim, iako je aktivni ugljen poželjan adsorbens, njegova široka upotreba je ograničena zbog visokih troškova. Da bi se smanjio trošak obrade voda, pozornost se usmjerila k pronalasku jeftinijih alternativnih adsorbensa. Proučavani su brojni pristupi u razvoju jeftinijih i učinkovitijih adsorbensa te su primjenu kao

adsorbensi pronašli brojni prirodni materijali kao i industrijski te poljoprivredni otpadni materijali koji se mogu koristiti za uklanjanje bojila iz otopina. Neki od njih su glineni materijali (bentonit, kaolinit), zeoliti, silikatni materijali, poljoprivredni otpad (otpacii šećerne trske, kukuruzni klip, rižina ljuska, kokosova ljuska), industrijski otpadni produkti (otpadna suspenzija ugljena), biosorbensi (kitozan, treset, biomasa) i drugi (pamuk, škrob).

Kitozan kao biopolimer predstavlja atraktivnu alternativu kao nekonvencionalni materijal zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava, kemijske stabilnosti, visoke reaktivnosti i visoke selektivnosti prema onečišćivačima, uključujući i molekule bojila. Doista, brojne studije pokazale su da su biosorbensi na osnovi kitozana učinkoviti materijali i imaju izrazito veliki afinitet za mnoge razrede bojila. Oni su također svestrani materijali koji se koriste u različitim oblicima, od pahuljica, do gelova, sfera ili vlakana [5].

2.3. Kitozan

Biopolimeri hitin i kitozan nalaze primjenu kao adsorbensi u adsorpciji bojila i iona teških metala iz otpadnih voda tekstilne industrije. Kitozan je vrsta prirodnog poliaminosaharida te je poznat kao idealni prirodni nosač za imobilizaciju enzima zbog svojih karakteristika kao što su adsorpcijska svojstva, hidrofilnost, biokompatibilnost, biorazgradljivost, netoksičnost itd. Dobiva se postupkom deacetilacije hitina, drugog najraširenijeg polimera u prirodi nakon celuloze. Kitozan se primjenjuje kao adsorbens za uklanjanje teških metala i bojila zbog prisutnosti amino i hidroksilnih skupina, koje mogu poslužiti kao aktivna mjesta. Amino skupine kitozana mogu se protonirati u kiselom mediju, nakon čega adsorbiraju anionska bojila pomoću elektrostatskih privlačnih sila [6].

2.3.1. Dobivanje kitozana

Otpad procesa obrade plodova mora, koji se proizvodi u velikoj količini, potencijalno je bogat izvor mnogih korisnih proizvoda kao i hitina. Godišnja svjetska proizvodnja hitina iz člankonožaca (npr. rakova i insekata), mekušaca (npr. lignja i sipa) i gljiva procjenjuje se na oko 1×10^{11} tona. Hitinski otpadni materijal iz industrije prerade morske hrane glavni je izvor komercijalnih proizvoda kao što su hitin i kitozan. Hitin je polisaharidni spoj koji sadrži hidroksilne ($-OH$) i amidne ($R-CO-NH_2$) skupine. Kitozan je nusprodukt alkalne deacetilacije hitina, pri čemu je amidna skupina u hitinu hidrolizirana u primarnu aaminsku

skupinu ($R-NH_2$). Iako velik sadržaj $-NH_2$ skupina daje antimikrobna svojstva, materijal nije otrovan za biljke, životinje i ljude. Manjak toksičnosti zajedno s brзом razgradnjom, čini kitozan pogodnim za nekoliko ekoloških i poljoprivrednih primjena.

Proizvodnja kitozana iz egzoskeleta školjkaša uključuje četiri glavna koraka: deproteinaciju, demineralizaciju, izbjeljivanje i deacetilaciju. Hitin se proizvodi uklanjanjem proteina i kalcijevog karbonata iz ljusaka i kutikula procesom deproteinacije i demineralizacije.

Količina kemikalija i vrijeme reakcije potrebno za proizvodnju kitozana ovise o podrijetlu sirovog hitinskog materijala. Ljuske jastoga mogu hitinu dati crvenkastu boju, stoga se prije procesa deacetilacije boja uklanja postupkom izbjeljivanja. Posljednji korak u proizvodnji kitozana je postupak deacetilacije koji se većinom provodi termo-kemijskom reakcijom koristeći 40%-tnu otopinu NaOH ili KOH pri 100 °C. Stupanj deacetilacije kitozana povećava se porastom koncentracije NaOH, temperature i vremena grijanja [7].

Budući da je u otpadnom oklopu rakova biorazgradnja hitina vrlo spora, nakupljanje velikih količina otpada od prerade rakova postalo je glavna briga u industriji prerade morskih plodova. Dakle, javlja se potreba za recikliranjem tih nusproizvoda. Njihova uporaba za obradu otpadnih voda iz druge industrije mogla bi biti korisna ne samo za okoliš u rješavanju problema odlaganja krutog otpada, nego i za gospodarstvo. Međutim, hitin je izuzetno netopljiv materijal. Njegova netopljivost glavni je problem s kojim se suočava razvoj procesa upotrebe hitina, a do sada je pronađeno vrlo malo velikih industrijskih primjena. Važniji od hitina je njegov derivat, kitozan [8].

2.3.2. Svojstva kitozana

Hitin se pretežno sastoji od *N*-acetilglukozaminskih jedinica s >40% amidnih skupina, dok je kitozan uglavnom glukozamin s $\geq 60\%$ aaminskih skupina. Strukture hitina i kitozana prikazane su na slici 2.3. Fizikalna i kemijska svojstva kitozana ovise o njegovoj molekularnoj masi i stupnju deacetilacije. Opsežan broj $-NH_2$ i $-OH$ skupina uzrokuje intermolekularne interakcije, poput vodikovih veza i drugih nespecifičnih interakcija između molekula kitozana. Vrlo je osjetljiv na pH jer ovisno o pH vrijednostima može oblikovati gel ili se otapati u mediju. U usporedbi s hitinom, kitozan je topljiv u kiseloj otopini. Molekule kitozana se otapaju u kiselinama kao što su mravlja, octena, klorovodična i dušična kiselina. U kiselom mediju kitozan postaje pozitivno nabijen ($-NH_3^+$). Prema tome, te se pozitivno nabijene makromolekule odvajaju odbojnom silom i suspendiraju u vodenoj otopini kiseline.

fotografije. Potencijalna industrijska upotreba kitozana je svuda prepoznata. Ti se svestrani materijali također široko primjenjuju u pročišćavanju voda, kao i za tretiranje otpadnih voda gdje se koriste kao koagulirajuća, flokulirajuća i kompleksirajuća sredstva [10].

Tijekom posljednja tri desetljeća zabilježen je niz medicinskih primjena za hitin i njegove derivate. Kitozan nalazi primjenu u zacjeljivanju rana te za promicanje rasta i diferencijacije tkiva u staničnoj kulturi. Slaba topljivost hitina je glavni faktor koji ograničava njegovu upotrebu. Kitozan se primjenjuje u fotografiji zbog svoje otpornosti na abraziju, optičkih svojstava i sposobnosti oblikovanja filmova. Zbog svojih fungicidnih i fungistatičkih svojstava primjenjuju se u kozmetici. Koristi se u kremama, losionima, a nekoliko njegovih derivata se primjenjuju kao lakovi za nokte. Ovaj biopolimer se primjenjuje i u oftalmologiji zbog posjedovanja svih karakteristika potrebnih za izradu idealnih kontaktnih leće: optička čistoća, mehanička stabilnost, dovoljna optička korekcija, propusnost plina, sposobnost kvašenja i imunološku kompatibilnost [9].

Kitozan se općenito smatra neotrovnim i biokompatibilnim materijalom za ljude i životinje te se upotrebljava za nekoliko primjena u okolišu, uključujući i remedijaciju organskih tvari i anorganskih onečišćivala. Kao biosorbens koristi se i za sorpciju metala koja se može povećati fizikalnom modifikacijom. Na primjer, postupak fazne inverzije može se upotrijebiti za proizvodnju poroznih sfera kitozana, što može dovesti do povećane sposobnosti za sorpciju metala. Sorpcija metalnih iona kitozanom obično je optimalna kod pH vrijednosti veće od pK_a vrijednosti kitozana ($>6,5$). Visoka pH vrijednost sorpcije potiče deprotoniranje $-NH_3^+$ u $-NH_2$ skupine, čime se omogućava koordinacija metalnih kationa i povećava sorpcijski kapacitet. Kitozan je uspješan i za remedijaciju organskih onečišćenja. Budući da kitozan ima pozitivni naboj pri niskim pH vrijednostima, može biti učinkovit koagulant za anionska organska onečišćivala kao što su bojila, tanini i huminske kiseline. Sanacija bojila u tekstilnoj otpadnoj vodi važna je zbog njihovog štetnog djelovanja na ljudski i vodeni život. Prisutnost $-NH_3^+$ skupina u kitozanu čini ga pogodnim za sanaciju otpadnih voda koje sadrže bojila. Sanacija tih bojila pomoću kitozana oslanja se na neutralizaciji površinskog naboja molekula boja. SO_3^- skupine u kiselom bojilu privlače $-NH_3^+$ skupine u kitozanskoj molekuli kroz elektrostatsku interakciju [7].

1.3.4. Modifikacije kitozana

Praktična upotreba kitozana uglavnom je ograničena na nepromijenjene oblike. S ciljem proširenja njegove primjene, kemijska derivatizacija na polimernim lancima predložena je kao tehnologija za proizvodnju novih materijala. Kitozan ima tri tipa reaktivnih funkcionalnih skupina, amino skupinu kao i primarne i sekundarne hidroksilne skupine na položajima C2, C3 i C6. Njegova prednost nad ostalim polisaharidima je kemijska struktura koja omogućava specifične modifikacije bez puno poteškoća, posebno na C2 položaju. Ove funkcionalne skupine omogućuju izravne reakcije supstitucije i kemijske modifikacije, dajući brojne korisne materijale za različite domene primjene. Derivati kitozana mogu se svrstati u četiri glavna razreda: modificirani polimeri, umreženi kitozani, kompoziti te membrane na bazi kitozana. Važan razred derivata kitozana su umreženi materijali različitih oblika, od gelova do sfera ili čestica (uključujući mikročestice, mikrosfere i nanočestice) [8].

Kako bi se prevladao problem nestabilnosti u kiselom mediju, kitozan je potrebno kemijski modificirati. Takva modifikacija ne bi donijela promjenu u osnovnom skeletu polimera, već nova i poboljšana svojstva materijala. Istraživači su ustanovili da povećanje topljivosti kitozana u kiselim otpadnim vodama rezultira niskom poroznošću, hidrauličkom provodnosti i permeabilnosti što može dovesti do začepjenja pora strukture kitozana prilikom obrade kiselih industrijskih voda. Ovakve otpadne vode također mogu uzrokovati otapanje kitozana, što rezultira gubitkom mase koji bio mogao dovesti do strukturnih grešaka. Stoga je potrebno optimizirati strukturu i funkcionalne skupine kitozana kako bi se poboljšala njegova stabilnost i adsorpcijski kapacitet prema metalima. Nestabilnost kitozana u kiselim uvjetima nepovoljno utječe na njegovu praktičnu primjenu, osobito pri korištenju kiselog eluenta za regeneraciju potrošenog adsorbensa. Uvođenjem postupka umreživanja uspješno je poboljšana trajnost kitozana u kiseloj okolini, a postiže se korištenjem različitih sredstava za umreživanje poput glutaraldehida (GA), epiklorhidrina (ECH) i heksametilen-diizocijanata (HMDIC). Povećana trajnost umreženog kitozana pripisana je povećanoj otpornosti prema strukturnim promjenama. Postupak umreživanja koji sprječava gubitak $-NH_2$ skupina je ključan za visoki kapacitet adsorpcije metalnih iona i bojila [7].

Kitozanski kompoziti čine alternativu uobičajenim postupcima umreživanja te se primjenjuju kako bi poboljšali adsorpciju teških metala i bojila iz otpadnih voda. Različiti materijali poput polimera i keramičkih punila se koriste za poboljšanje stabilnosti kitozana. Neki materijali koji se primjenjuju su monmorilonit, poliuretan, aktivirana glina, bentonit,

perlit, poli(vinil-alkohol), poli(vinil-klorid), kaolinit itd. Kitozanski kompoziti u većini slučajeva imaju veći adsorpcijski kapacitet i otpornost prema kiselom okolišu [6].

Među istraživanim kompozitima za poboljšanje stabilnosti su kalcijevi fosfati, posebno hidroksiapatit (HAp). Kitozan/kalcij-fosfat, odnosno kitozan/HAp kompoziti razvili su se radi poboljšanja mehaničkih i kemijskih svojstava kao i većeg adsorpcijskog kapaciteta [11].

2.4. Hidroksiapatit

Pojam „apatit“ odnosi se na grupu spojeva (ne samo na kalcijeve fosfate) čija je osnovna formula u obliku $M_{10}(XO_4)_6Z_2$, 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. Hidroksiapatit ima molekulsku strukuru apatita, gdje je M kalcij (Ca^{2+}), X je fosfor (P^{5+}) i Z je hidroksilni ion (OH^-). Poznat je kao stehiometrijski HAp ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) s Ca/P omjerom od 1,67. HAp kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu, iako se ponekad mogu stvoriti monoklinski oblici kristala. Monoklinska struktura kristala je više uređena i termodinamički stabilnija od heksagonske strukture i stvara se pri visokim temperaturama [13].

HAp se koristi u obliku prašaka, granula, cementa, gustih i poroznih blokova, premaza i kompozita. Neke od pogodnosti hidroksiapatita su biokompatibilnost te bioaktivnost.

Materijal je bioaktivan kada potiče specifičnu biološku reakciju na dodirnim površinama između materijala i tkiva tako da se stvara biokemijska veza između živog tkiva i materijala. Usprkos biokompatibilnosti, inherentna mehanička svojstva hidroksiapatita, posebno krutost, niska vlačna čvrstoća i loša otpornost mu ograničavaju upotrebu.

HAp se može dobiti iz prirodnih izvora koji uključuju ljudsku kost, koralje, riblju kost, ljusku jajeta i brojne druge. Sintetski HAp najčešće ima omjer Ca/P od 1,67 koji opet ovisi o smjeru sinteze i uvjetima pri čemu se mogu dobiti razni drugi kalcijevi fosfati s Ca/P u rasponu od 0,5 do 2,0.

Dobivanje hidroksiapatita

Hidroksiapatit se može sintetizirati i različitih izvora kalcija i fosfora pod brojnim reakcijskim uvjetima kako bi se postigla željena veličina čestica i morfologija za primjenu u različitim područjima. Postoji nekoliko metoda za sintezu hidroksiapatita i one se mogu klasificirati kao mokre metode ili reakcije u čvrstom stanju.

1. Mokre metode

Za sintezu hidroksiapatita primjenjuju se brojni postupci poput precipitacije, sol-gel postupka, hidrotermalne reakcije te reakcije mikroemulzije.

Precipitacija je najčešća metoda pripreve koja se koristi za proizvodnju hidroksiapatita.

Postupak obično uključuje reakciju između ortofosforne kiseline i razrijeđenog kalcijevog hidroksida pri pH 9, kao što je prikazano u jednadžbi 1, uz kontinuirano miješanje:



Taloženje se odvija vrlo sporo, a reakcijske temperature se mogu mijenjati između 25 i 90 °C. Pri višim reakcijskim temperaturama nastaje produkt veće kristalnosti. Primjenjuje se kontinuirano miješanje kako bi se osigurala spora ugradnja kalcija u apatitnu strukturu kako bi se postigao stehiometrijski Ca/P omjer.

2. Reakcije u čvrstom stanju

Iako se rjeđe koristi za sintezu hidroksiapatita, ova metoda je jednostavnija i jeftinija u usporedbi s metodama mokre obrade. Metoda obično uključuje kombiniranje β -kalcijevog fosfata (β -TCP) i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u specifičnim omjerima (od 3:0 do 3:4), miješanje suhih prašaka u vodi, mokro mljevenje, lijevanje smjese, sušenje i sinteriranje (jednadžba 2).



Tijekom sinteriranja primjenjuju se temperature i do 1000 °C tijekom 8 sati za postizanje čistog produkta visoke kristalnosti. Temperatura sinteriranja ključna je za čistoću uzorka, dok aglomeracija čestica HAp-a ovisi o pH vrijednosti [12].

Primjena hidroksiapatita

Hidroksiapatit nalazi veliku primjenu u inženjerstvu tkiva gdje se primjenjuje kao koštano punilo u obliku prašaka, poroznih blokova ili kuglica kako bi se popravili koštani defekti ili rekonstruirao koštani nadomjestak. Koristi se za biomedicinske uređaje i implantate gdje se uobičajeno koristi za premazivanje površine metalnih dijelova implantata (titan/legure

titana i nehrđajući čelik) kako bi oni postali bioaktivniji. Hidroksiapatit se često primjenjuje u katalizi, kao nosač katalizatora u brojnim reakcijama poput dehidracije etanola do biobenzina, selektivne oksidacije i oksidativne dehidracije. S obzirom na njegovu kemijsku i toplinsku stabilnost pod različitim reakcijskim uvjetima, postoji mogućnost recikliranja i ponovne upotrebe te se na taj način smanjuju ekološki problemi. Također, HAp se još primjenjuje u proteinskoj kromatografiji, kao nosač za poljoprivredne i farmaceutske proizvode te u obradi onečišćenih voda [14].

2.5. Biosorpcija bojila pomoću kitozana i njegovih kompozita

Važno je napomenuti da molekule bojila imaju mnogo različitih i kompliciranih struktura, a njihovo adsorpcijsko ponašanje izravno je povezano s kemijskom strukturom, dimenzijama organskih lanaca te brojem i pozicijama funkcionalnih skupina.

Općenito, prikladni adsorbens za proces adsorpcije molekula bojila trebao bi zadovoljiti nekoliko uvjeta: niska cijena, laka dostupnost, veliki kapacitet i velika brzina adsorpcije, visoka selektivnost za različite koncentracije te učinkovitost u uklanjanju širokog spektra ciljnih bojila. Primjenjuju se brojni jeftini adsorbensi za uklanjanje bojila među kojima ne postoji niti jedan adsorbens koji može zadovoljiti sve gore navedene zahtjeve. Stoga postoji potreba za razvojem novih sustava. Osim toga, proces adsorpcije pruža atraktivan alternativni tretman, posebno ako je adsorbent selektivan i djelotvoran za uklanjanje anionskih, kationskih i neionskih bojila. Posebna pozornost posvećena je polisaharidima kao što je kitozan, prirodni aminopolimer. Iz literature je jasno da je biosorpcija bojila uz pomoć kitozana jedna od najčešće korištenih metoda za uklanjanje onečišćujućih tvari iz otpadnih voda [15].

Usporedbom s konvencionalnim komercijalnim adsorbensom kao što je komercijalni aktivni ugljen, proces adsorpcije uz pomoć kitozanskih materijala pruža nekoliko prednosti. Konkretno, tri čimbenika posebno su pridonijela sve većem prepoznavanju kitozana kao prikladnog biomaterijala za uklanjanje bojila:

- Prvi čimbenik odnosi se na činjenicu da su materijali na osnovu kitozana jeftini i njihova upotreba kao biosorbensa je izuzetno isplativa. U mnogim zemljama, morski otpad se koristi kao odličan izvor za proizvodnju kitozana. Kako je takav otpad obilno dostupan, kitozan se može proizvesti uz vrlo nisku cijenu. S obzirom da su učinkovitiji

u uklanjanju onečišćivala, volumen biosorbensa smanjen je u odnosu na volumen konvencionalnih adsorbensa.

- Drugi čimbenik se odnosi na visok adsorpcijski kapacitet materijala. Kitozan posjeduje izvanredni kapacitet, veliku brzinu adsorpcije te visoku selektivnost u detoksikaciji kako razrijeđenih tako i koncentriranih otopina. Također, biosorbensi imaju i visok afinitet prema mnogim vrstama bojila. Međutim, adsorpcijska svojstva ovise o vrsti hitina koji se koristi pri proizvodnji kitozana.
- Treći čimbenik koji je doprinio prepoznavanju kitozana kao biosorbensa je razvoj novih složenih materijala na osnovi kitozana. Kitozan se može proizvoditi u obliku filmova, membrana, vlakana, spužva, gelova, perla, nanočestica ili može biti podržan pomoću inertnog materijala. Iskorištavanje ovih materijala predstavlja mnoge prednosti u smislu primjenjivosti na širok raspon konfiguracija procesa [10].

Iako je kitozan mnogo jednostavniji za obradu od hitina ili drugih jeftinih adsorbensa, stabilnost kitozanskih materijala je općenito niža, zbog njihovog velikog hidrofilnog karaktera i osjetljivosti na pH. U tablici 2.2. dane su prednosti i nedostaci korištenja kitozana i materijala na osnovi kitozana za adsorpciju bojila.

Tablica 2.2. Prednosti i nedostaci primjene kitozana kao biosorbensa za uklanjanje bojila iz vodenih otopina.

Prednosti	Nedostaci
Jeftini hidrofilni biopolimer	Promjenjivost u polimernim karakteristikama
Brza kinetika	Izvedba procesa ovisi o podrijetlu, obradi polimera i stupnju deacetilacije
Visoka selektivnost u dekolorizaciji razrijeđenih i koncentriranih otopina	Slaba učinkovitost u uklanjanju kationskih boja bez modifikacije
Obnovljiv resurs	pH osjetljiv
Izvrсни kapacitet za vezivanje bojila	Primjena u sorpcijskim kolonama ograničena
Kationski polisaharid (kiseli medij)	
Ekološki prihvatljiv i isplativ materijal	

Budući da je biopolimer, kitozan je biorazgradiv što može predstavljati ozbiljan nedostatak za dugotrajne primjene materijala [10].

Niti jedna metoda uklanjanja bojila nije optimalna za sve tokove otpadnih voda. Zbog svoje jedinstvene molekulske strukture, kitozan ima iznimno visok afinitet za mnoga bojila, uključujući raspršena, izravna, reaktivna, kisela i sumporna bojila. Jedino za bazična bojila, kitozan ima niski afinitet. Brzina difuzije bojila u materijal je slična brzini difuzije bojila u celulozu. Proces adsorpcije boje pomoću kitozana je egzoterman te povećanje temperature vodi do povećanja brzine adsorpcije. Također, pH vrijednost otpadne vode je važan čimbenik u adsorpciji određenih boja pomoću kitozana. Pri niskim pH vrijednostima slobodne amino skupine kitozana se protoniraju i tako omogućuju privlačenje anionske boje [9].

U današnje se vrijeme kao adsorbensi koriste različiti kompozitni materijali na bazi kitozana. Nanočestice kitozana primjenjuju se za uklanjanje teških metala te su nedavna istraživanja usmjerena na uklanjanje pomoću kompozita sastavljenog od nanočestica kitozana i gline (npr. bentonit i kaolinit). Također se za uklanjanje teških metala koriste kompoziti kitozana i nanočestica metala (npr. čestice magentita imaju veliku adsorpcijsku sposobnost za teške metale). Kitozan se prevodi u različite oblike i kemijski se modificira kako bi mu se poboljšala adsorpcijska svojstva. Kompozit kitozana i pamučnih vlakana koristi se za uklanjanje Au(III), dok se kompoziti kitozana s nanočesticama hidroksiapatita primjenjuju za uklanjanje Cu(II) [16].

U ovom radu biti će govora o pripravi poroznog kompozitnog nosača na temelju kitozana i hidroksiapatita (Cht-HAp) za uklanjanje bojila iz vodene otopine. Poroznost ima veliku ulogu u procesu adsorpcije. Porozni adsorbensi imaju veliku specifičnu površinu koja im omogućava učinkovitije uklanjanje adsorbata, od dosada korištenih filmova.

2.5.1. Metode pripreme poroznog materijala

Kako bi proces uklanjanja bojila iz vodenih otopina bio učinkovit, polimerni nosači koji se primjenjuju moraju imati određenu poroznost koja rezultira velikom specifičnom površinom materijala te velikim kapacitetom adsorpcije. Provedena su brojna istraživanja koja uključuju različite metode pripreme poroznog kitozana i kompozita na osnovi kitozana. U širokoj je upotrebi metoda toplinski inducirane fazne separacije, pri čemu se temperatura otopine snižava kako bi došlo do razdvajanja faza homogene otopine biorazgradljivog polimera. Faze koje se separiraju mogu biti dvije kapljevine iz čega proizlazi postojanje faze siromašne polimerom i faze bogate polimerom. Daljnji rast i koalescencija siromašne faze

uzrokuje nastajanje pora u materijalu. S druge strane, kada je temperatura otopine dovoljno niska da se omogući smrzavanje otopine, sustav separacije faza je čvrsto-kapljevito kojeg čine smrznuto otapalo i koncentrirana polimerna faza. Nakon uklanjanja smrznutog otapala, praznine koji su preostale čine pore. Podešavanjem koncentracije polimera, korištenjem različitih otapala ili promjenom brzine hlađenja, odvajanje faza moglo bi se odvijati putem različitih mehanizama, što bi u konačnici rezultiralo nosačima različitih morfologija.

Za uklanjanje otapala obično se primjenjuje postupak liofilizacije koji se odnosi na sušenje materijala (osjetljivog na toplinu) smrzavanjem i sublimacijom leda u visokom vakuumu. Bez liofilizacije, porast temperature tijekom faze sušenja i uklanjanja otapala može rezultirati ponovnim miješanjem otopine odvojenih faza ili otapanjem smrznute otopine, što dovodi do uništenja porozne strukture. Iako sam postupak liofilizacije može spriječiti raspad porozne strukture, ono troši i energiju i vrijeme do te mjere da cijeli proces pripreve poroznog nosača postane neučinkovit i ekonomski nekonkurentan. Drugi problem koji se susreće pri primjeni ovog postupka je pojava površinske kože. Ukoliko tijekom liofilizacije temperatura nije kontrolirana dovoljno nisko, polimerni materijal ne bi bio dovoljno čvrst kako bi pružio otpor međufaznoj napetosti uzrokovanoj isparavanjem otapala. Stoga bi porozna struktura propala i izazvala pojavu gustih slojeva na površini materijala. S ciljem poboljšanja učinkovitosti postupka izrade poroznog nosača i spriječavanja nastanka površinskih slojeva, metoda toplinski inducirane fazne separacije uz geliranje i ekstrakciju fiksira poroznu strukturu pod uvjetima smrzavanja tako da nije potreban proces liofilizacije [17].

Toplinski inducirana fazna separacija uz geliranje i ekstrakciju

Metoda toplinski inducirane fazne separacije uz ekstrakciju i geliranje jednostavna je metoda za proizvodnju nosača od polimera ili kompozitnih hidrogelova. Temelji se na toplinski induciranoj separaciji faza kristala leda i polimerne matrice unutar smrznute otopine polimera. Porozna struktura dobiva se istovremenim geliranjem polimera i uklanjanjem ledenih kristala (smrznutog otapala) pod uvjetima smrzavanja, u otopini u kojoj se polimer ne otapa. Metoda omogućuje pripremu nosača s različitim poroznošću i veličinom i oblikom pora, ovisno o radnim uvjetima: temperaturi zamrzavanja, brzini hlađenja (kontrolirano ili nekontrolirano hlađenje), temperaturi gelirajućeg medija, vremenu geliranja i prirodni polimera [18].

Cilj metode je ukloniti otapalo ekstrakcijom pomoću otopine u kojoj sam materijal nije topljiv. Smrznuta polimerna otopina uranja se u ohlađenu otopinu koja treba imati nižu točku smrzavanja nego polimerna otopina kako bi ostala u kapljevitom stanju tijekom postupka ekstrakcije. Nakon uklanjanja otapala, prostor koji je izvorno zauzimalo otapalo zauzeto je otopinom te je polimer okružen istom. U takvim uvjetima, čak i pri sobnoj temperaturi polimer se ne otapa. Stoga se može provesti sušenje na sobnoj temperaturi kako bi se uklonila otopina, ostavljajući iza sebe praznine koje postaju pore materijala. Kada je riječ o pripravi poroznog kitozana, nije lako ukloniti otapalo, primjerice vodenu otopinu octene kiseline, s otopinom u kojoj kitozan nije topljiv. Stoga se umjesto metode ekstrakcije otapala smrzavanjem koristi druga metoda koja obuhvaća geliranje kitozana. Ideja metode nije uklanjanje otapala, već da se svojstva otapala prilagode kako bi se omogućilo geliranje kitozana. Činjenica je da kitozan stvara gel u alkalnom okruženju, na temelju koje je razvijena metoda: uranjanjem zamrznute otopine kitozana u otopinu natrijevog hidroksida (NaOH), koji služi za podešavanje pH vrijednosti otopine i stvara gel. Smrznuta otopina polimera uranja se u okolinu koja je pogodna za geliranje pri temperaturi nižoj od točke smrzavanja polimerne otopine. Budući da se stvorio gel prije faze sušenja, uz ovakav proces smrzavanja porozna struktura može biti očuvana bez potrebe za postupkom liofilizacije. Kapljevina koja zaostaje u gelu uklanja se sušenjem na sobnoj temperaturi [18].

S obzirom da ovim postupkom porozna struktura materijala nastaje zaleđivanjem i stvaranjem gela, temperatura zaleđivanja otopine kitozana predstavlja važnu varijablu procesa pripreme poroznog nosača. Otopina kitozana priprema se koristeći octenu kiselinu kao otapalo, a otopina NaOH korištena je za postupak geliranja. Neutralizacija kiseline i baze je egzotermni proces koji može dovesti do otapanja smrznutih materijala na lokalnoj razini, iako je temperatura okoline ispod točke smrzavanja otopine kitozana. Lokalno taljenje može dovesti do lokalnog uništenja poroznih struktura. Stoga je koncentracija octene kiseline u otopini kitozana, koja utječe na širenje lokalnog taljenja, još jedna važna varijabla procesa. Što je niža temperatura zamrzavanja, veća je brzina smrzavanja otopine kitozana. Kod velike brzine smrzavanja, kristali leda su manji pa je veličina pora manja. U usporedbi sa liofilizacijom, metoda toplinske inducirane fazne separacije u velikoj mjeri je pogodna za pripravu poroznog materijala jer zahtijeva manje energije, vremena i prostora [19].

2.6. Mehanizam adsorpcije bojila na kitozanskom nosaču

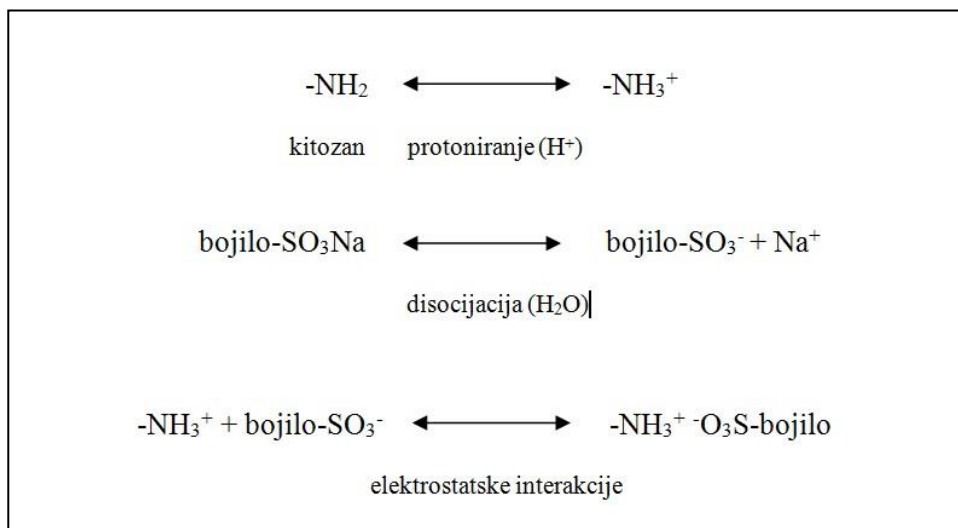
Na sam proces adsorpcije utječu mnogi fizikalno-kemijski čimbenici kao što su omjer bojila/adsorbens, površina adsorbensa, veličina čestica, temperatura, pH vrijednost i vrijeme kontakta. Uklanjanje bojila uglavnom je posljedica dvaju mehanizma: adsorpcije i ionske izmjene [4].

Prvi veliki izazov za područje adsorpcije je odabir najperspektivnijih vrsta adsorbensa, uglavnom u smislu učinkovitosti i niskih troškova. Sljedeći stvarni izazov je jasno identificirati mehanizam adsorpcije, posebno interakcije koje se javljaju na dodirnoj površini adsorbensa i adsorbata. Općenito, može se pretpostaviti da mehanizam uklanjanja bojila adsorpcijom na adsorbenskom materijalu uključuje četiri koraka:

1. difuzija u masi: migracija bojila iz mase otopine na površinu adsorbensa;
2. difuzija kroz film: difuziju bojila preko graničnog sloja na površini adsorbensa;
3. difuzija u pore ili unutar-čestična difuzija: prijenos bojila s površine u unutrašnjost pore čestice;
4. kemijska reakcija: adsorpcija bojila na aktivnom mjestu na površini materijala putem ionske izmjene, kompleksiranja i/ili kelacije.

Osiguravanje dovoljnog miješanja, kako bi se izbjegli gradijenti koncentracije, omogućava zanemarivanje difuzije u masi otopine te se može smatrati trenutnim procesom. Dakle, najvažniji koraci su difuzija u film, difuzija u pore i kemijska reakcija.

Iz literature je vidljivo da su amino skupine glavne reaktivne skupine za bojila, iako i hidroksilne skupine (naročito na položaju C3) mogu pridonijeti adsorpciji. Kemisorpcija (ionska izmjena, elektrostatska privlačenja) je najčešći mehanizam adsorpcije bojila s pH vrijednosti kao glavnim čimbenikom koji utječe na proces. Kemisorpcija, jaki tip adsorpcije pri kojem dolazi do stvaranja kemijskih veza između adsorbensa i adsorbata, obično se navodi kao glavni mehanizam za adsorpciju anionskih boja u kiselim uvjetima.



Slika 2.3. Mehanizam adsorpcije anionskog bojila na kitozanu pri kiselim uvjetima.

Slika 2.3. ukratko opisuje mehanizam: u prisutnosti H^+ iona, amino skupine kitozana postaju protonirane. Također, u vodenoj otopini, anionska bojila se otapaju pri čemu sulfonatne skupine u slučaju kiselih ili reaktivnih bojila disociraju. Proces adsorpcije nastavlja se zbog elektrostatske privlačnosti između dva protuiona bojila i kitozana [10].

2.6.1. Kontrola adsorpcijskog djelovanja kitozana

Podaci iz literature pokazuju da kontrola adsorpcijskog djelovanja kitozanskog materijala pri adsorpciji u tekućoj fazi ovisi o sljedećim čimbenicima:

- podrijetlo i priroda kitozana kao što je njegova fizička struktura, kemijska priroda i funkcionalne skupine;
- uvjeti aktivacije sirovog polimera (fizikalni tretman, kemijske modifikacije);
- utjecaj varijabli procesa kao što su vrijeme kontakta, početna koncentracija bojila, doziranje materijala i brzina miješanja;
- kemija bojila ($\text{p}K_a$, polarnost, veličina molekulske mase i funkcionalne skupine), uvjeti otopine, koji se odnose na pH vrijednost, ionsku jakost, temperaturu i prisutnost nečistoća [10].

Utjecaj karakteristika kitozana

Komercijalni kitozan obično je ponuđen na tržištu u obliku pahuljica ili praška. Proizvodi različitih tvrtki razlikuju se po čistoći, obliku soli, boji, granulaciji, sadržaju vode, stupnju deacetilacije, sadržaju amino skupina, molekulskoj masi, kristalnosti i topljivosti. Ovi parametri su određeni uvjetima koji su odabrani tijekom pripreme materijala te su vrlo važni jer kontroliraju svojstva bubrenja i difuzije kitozana i također utječu na njegove karakteristike. Konkretno, brojne studije pokazale su da molekulska masa i stupanj deacetilacije utječu na svojstva adsorpcije tog polimera. Adsorpcijsko djelovanje kitozana i njegovo ponašanje u otopini ovisi o podrijetlu. Adsorpcijski kapacitet kitozana također ovisi o njegovim fizičkim strukturnim parametrima kao što su kristalnost, površina, poroznost, vrsta čestica, veličina čestica i sadržaj vode. Ovi parametri određeni su uvjetima odabranim tijekom pripreme i kondicioniranja polimera. Općenito, komercijalni kitozani su polukristalinični polimeri i stupanj kristaliničnosti je funkcija stupnja deacetilacije. Kristalnost igra važnu ulogu u učinkovitosti adsorpcije jer kontrolira hidrataciju polimera, što zauzvrat određuje dostupnost unutarnjim mjestima. Ovaj parametar snažno utječe na kinetiku hidratacije i adsorpcije. Otapanjem polimera vodikove veze između polimernih lanaca pucaju. Smanjena kristalnost polimera može se održavati pomoću postupka liofilizacije otopine kitozana, dok se sušenjem zrakom ili sušenjem u peći djelomično ponovno uspostavlja kristaliničnost polimera. Kondicioniranje polimera i fizikalna modifikacija mogu znatno smanjiti utjecaj ovog važnog parametra i poboljšati difuzijska svojstva. Postupak stvaranja gela također dopušta širenje polimerne mreže, smanjenje fenomena steričke barijere i smanjenje kristalnosti sirovina koje poboljšavaju prijenos mase.

Osim u obliku pahuljica i praška kitozan može biti u obliku gela, i čestica. Kitozanske kuglice su poželjne jer pahuljasti i praškasti oblici polimera nisu prikladni za upotrebu kao adsorbensi zbog njihove male površine i nedostatka poroznosti. Izvedba adsorpcije (posebno unutarčestične difuzije) također je kontrolirana polimernom poroznošću (tj. poroznim volumenom i raspodjelom veličina pora). Aktivni ugljen poznat je kao konvencionalan porozan adsorbens i karakterizira ga velika specifična površina i visoka poroznost koja ograničava otpor unutarčestičnoj difuziji. Stoga, učinkovitost u adsorpciji bojila na materijalu kao što je aktivni ugljen je povezana s njegovim površinskim karakteristikama. Međutim, kitozan je poznat kao neporozni polimer. Karakterizira ga mala površina i mali međuprostor između molekulskih lanaca koji kontrolira difuziju do središta čestica, posebice kod velikih

molekula. Ove značajke općenito ograničavaju pristup unutarnjim adsorpcijskim mjestima. Dakle, poroznost polimera može utjecati na sposobnost adsorpcije bojila. Ove ograničavajuće učinke moguće je nadoknaditi fizikalnom modifikacijom polimera. Zanimljivo obilježje kitozana je njegova izvrsna sposobnost da se prerađuje u porozne i nanoporozne strukture koje se mogu proizvesti liofilizacijom ili toplinski induciranom faznom separacijom uz geliranje i ekstrakciju opisanu u poglavlju 2.5. Dodatna prednost kitozana je visoki hidrofilni karakter zbog velikog broja hidroksilnih skupina koje su prisutne u strukturi. Ovisno o njegovoj molekulskoj masi i stupnju deacetilacije, očekuje se da kitozan u vodenoj otopini ima svojstva hidrofilnog i liofilnog polimera. S porastom stupnja deacetilacije, povećava se broj amino skupina u polimeru, a povećanjem molekulske mase, polimerna struktura u otopini poprima oblik lanca ili klupka [10].

Utjecaj uvjeta aktivacije (protoniranje kitozana)

Zbog svoje stabilne, kristalne strukture, poliaminski kitozan je netopljiv u vodi i određenim organskim otapalima. Međutim, u razrijeđenim otopinama kiseline, slobodne amino skupine su protonirane i polimer postaje potpuno topljiv ispod vrijednosti pH ~ 5.

Budući da je pK_a amino skupina glukozaminskih ostataka oko 6,3, kitozan je izuzetno pozitivno nabijen u kiselom mediju. Dakle, tretman kitozana s kiselinom stvara protonirane aminske skupine duž lanca i to olakšava elektrostatsku interakciju između polimernih lanaca i negativno nabijenih anionskih bojila [10].

Utjecaj procesnih parametara

Količina bojila koja se može ukloniti iz otopine pomoću kitozana također ovisi o parametrima procesa kao što su doziranje kitozana, početna koncentracija bojila, vrijeme kontakta, brzina miješanja i suhoća. Od svih navedenih čimbenika, doziranje kitozana je osobito važno jer određuje opseg dekolorizacije i može se također koristiti za predviđanje troškova kitozana po jedinici otopine koju treba tretirati. Ukoliko se količina adsorbensa ne mijenja, količina adsorbiranog bojila na kitozanu povećava se s početnom koncentracijom otopine bojila. To ukazuje na posljedicu porasta pokretačke sile koncentracijskog gradijenta s većom početnom koncentracijom bojila. Vrijeme kontakta je još jedan važan parametar u procesima adsorpcije. Općenito govoreći, adsorpcijski kapacitet i učinkovitost uklanjanja bojila kitozanom postaju sve veći s produljenjem vremena kontakta [10].

Utjecaj bojila

Interakcije između molekula bojila također igraju važnu ulogu, kao i interakcije između bojila i vodene otopine. Posebice, molekule bojila imaju mnogo različitih i kompliciranih struktura što čini jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na adsorpciju i mehanizme. Dodavanjem kitozana u otopinu bojila dolazi do promjene eksperimentalnih uvjeta (pH, koncentracije bojila i otopine) što može značajno utjecati na raspodjelu molekula bojila i time na njihovu sposobnost interakcije s kitozansom. Manje molekule bojila mogu dublje prodrijeti u unutrašnju strukturu pora i međuprostora kitozana. Stoga je veličina molekula bojila jedan od glavnih čimbenika koji utječe na proces adsorpcije [10].

Utjecaj uvjeta otopine

pH vrijednost otopine bojila ima važnu ulogu u cijelom procesu adsorpcije te utječe, ne samo na površinski naboj adsorbensa, stupanj ionizacije materijala prisutnih u otopini i disocijaciju funkcionalnih skupina na aktivnim mjestima adsorbensa, nego i na kemiju otopine bojila [10].

2.7. Kinetika procesa adsorpcije

Brzina i vrijeme adsorpcije vrlo su važni parametri pri dizajniranju postrojenja za uklanjanje onečišćivača iz otpadnih voda. Proces adsorpcije odvija se u nekoliko uzastopnih koraka: 1) prijenos adsorbata iz mase kapljevine do vanjske površine adsorbensa; 2) prijenos adsorbata kroz granični sloj kapljevine na površini adsorbensa; 3) interakcije s površinskim atomima krutine koje dovode do kemisorpcije (jake adsorbat-adsorbens interakcije ekvivalentne kovalentnim vezama) ili fizikalne adsorpcije (slabe adsorbat-adsorbens interakcije slične van der Waalsovima silama). U slučaju poroznih čvrstih adsorbensa, nakon prolaska kroz film kapljevine na vanjskoj površini adsorbensa, adsorbat polako difundira u pore i adsorbira se. Bilo koji od navedenih koraka može biti najsporiji korak koji određuje ukupnu brzinu adsorpcije, a samim time i kinetiku procesa [20].

Istraživanje kinetike obuhvaća određivanje stepnja iskorištenja adsorpcijskog kapaciteta kao funkciju vremena kontakta između kapljevine i krute tvari. Stoga se koriste različiti modeli za prilagođavanje dobivenih kinetičkih krivulja kako bi se definirali parametri brzine i objasnio mehanizam prijenosa mase. Kinetička ispitivanja s aktivnim ugljenom obično primjenjuju modele prvog i drugog reda. Međutim, za porozne adsorbense, kao što su aktivni ugljen i kitozan o kojem je riječ u ovom radu, difuzijski učinci mogu biti vrlo važni i potrebno je utvrditi fizičko značenje procijenjenih konstanti brzine kako bi se dobio uvid u mehanizam prijenosa [21].

Tri su kinetička modela (tablica 2.3.) koja se u literaturi često koriste za adsorpcijske procese: 1) kinetički model pseudo-prvog reda (Lagergrenov model); 2) model pseudo-drugog reda (Ho i McKay model) i 3) model unutarčestične difuzije (model Weber i Morris). Ti se kinetički modeli koriste za ispitivanje mehanizma procesa adsorpcije kao što je adsorpcijska površina, mehanizam kemijske reakcije i difuzije. Parametri kinetičkih modela mogu se dobiti prikladnim postupcima linearizacije, popraćeni linearnom i nelinearnom regresijskom analizom.

Tablica 2.3. Najčešće korišteni kinetički modeli za opisivanje kinetike adsorpcije.

Model	Jednadžba	Linearan oblik
Lagergren	$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_1}{2.303}t$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t$
Ho i McKay	$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$
Weber i Morris		$q_t = k_i t^{1/2} + C$

q_e - ravnotežna masa adsorbiranog bojila po masi adsorbensa, tj. ravnotežni kapacitet adsorpcije (mg/g), q_t - masa adsorbiranog bojila po masi adsorbensa u vremenu t , odnosno kapacitet adsorpcije u vremenu t (mg/g), k_1 - ravnotežna konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min^{-1}), k_2 - ravnotežna konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (g/mgmin), k_i - konstanta brzine unutarčestične difuzije, t - vrijeme.

Idealan adsorbens za kontrolu onečišćenja otpadnih voda mora imati ne samo veliki kapacitet adsorpcije već i veliku brzinu adsorpcije. Stoga je brzina adsorpcije važan čimbenik pri odabiru materijala za uklanjanje bojila iz vodenih tokova. Kinetiku adsorpcije također treba

uzeti u obzir jer objašnjava koliko se brzo odvija kemijska reakcija i pruža informacije o čimbenicima koji utječu na brzinu reakcije. Nekoliko čimbenika može utjecati na kinetiku adsorpcije bojila na kitozanski nosač: kemijska struktura bojila, svojstva adsorbensa (naročito veličina čestica), eksperimentalni uvjeti u otopini itd [10].

Model prvog reda (Lagergren)

Kada procesu adsorpcije prethodi difuzija kroz granicu, kinetika u većini slučajeva slijedi jednadžbu brzine adsorpcije modela pseudo-prvog reda (Lagergren):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

Međutim, Lagergrenov model nije djelotvoran u prikazivanju eksperimentalnih kinetičkih podataka za cijelo vrijeme adsorpcije. Poželjniji je kinetički model pseudo-drugog reda koji se kao i model prvog reda temelji na adsorpcijskom kapacitetu [10].

Model drugog reda (Ho i McKay)

Primjenjivost modela pseudo-drugog reda predlaže da kemisorpcija može biti korak koji određuje brzinu adsorpcije. Ho i McKayova jednadžba (jednadžba 4) vrlo dobro objašnjava kinetiku većine adsorpcijskih sustava za cijeli raspon adsorpcijskih procesa korištenjem različitih koncentracija i masa kitozana.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Uz to, ima sljedeću prednost: kapacitet adsorpcije, konstanta brzine pseudo-drugog reda i početna brzina adsorpcije mogu se odrediti iz jednadžbe bez prethodno poznatih parametara.

Lagergren i Ho-McKay modeli u osnovi uključuju sve korake adsorpcije (tj. vanjsku difuziju kroz film, adsorpciju i unutarčestičnu difuziju) prema tome su pseudo-modeli. Međutim, primjena takozvanih jednadžbi pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za interpretaciju podataka upitna je zbog nedostatka fizičkog značenja. Prihvatljivije je interpretirati kinetičke podatke u pogledu prijenosa mase [10].

Difuzijski model (Weber-Morris)

Tijekom adsorpcije, molekule bojila difundiraju na površinu krutog adsorbensa brže nego što mogu difundirati kroz pore u krutinu. Bojilo se nakuplja na površini pri čemu se uspostavlja (pseudo) ravnoteža, a daljnja adsorpcija bojila može se odvijati samo po istoj brzini kao što je brzina trošenja površinske koncentracije unutarnjom adsorpcijom. U istraživanjima koje se odnose na difuziju moguće je odrediti parametar brzine crtanjem dijagrama adsorpcijskog kapaciteta kao funkcije korijena vremena. Ovisnost korijena vremena može se izraziti jednadžbom koju su predložili Weber i Morris, uz pretpostavku da se matematička ovisnost dobiva uz pretpostavku da na proces utječu jednostavna difuzija u česticama i konvektivna difuzija u otopini. Najrašireniju unutarčestičnu difuzijsku jednadžbu za biosorpcijski sustav dali su Weber i Morris:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (5)$$

Ukoliko je u proces adsorpcije uključena unutarčestična difuzija, tada dijagram kvadratnog korijena vremena u odnosu na unos bojila rezultira linearnim odnosom, a ukoliko funkcija prolazi kroz ishodište, unutarčestična difuzija predstavlja korak koji određuje brzinu. Kada funkcija ne prolazi kroz ishodište, ukazuje se na činjenicu da unutarčestična difuzija nije jedini korak koji određuje brzinu nego i da drugi procesi mogu kontrolirati brzinu adsorpcije. Iako je Weber-Morrisov model empirijski, ima veliku upotrebu u literaturi [10].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

Materijali korišteni u ekperimentalnom radu su:

- Kitozan, Cht, $M = 310 - 375$ kg/mol, stupanj deacetilacije iznad 75% (Sigma, SAD)
- Octena kiselina, CH_3COOH , 99,8% (Sigma Aldrich, SAD)
- Kalcijev karbonat, CaCO_3 , kalcit (T.T.T., Hrvatska)
- Urea fosfat, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_3\text{PO}_4$ (Sigma Aldrich, SAD)
- Natrijev hidroksid, NaOH (Gram-Mol, Hrvatska)
- Etanol, EtOH , 96% (Kefo, Slovenija)
- Congo red, CR, 35%, (Sigma Aldrich, SAD)
- Aktivni ugljen, prah, ACp (Lach-Ner s.r.o. Češka)

3.2. Sinteza materijala

U uvom se radu ispituje primjena kitozana (Cht) i kitozan-hidroksiapatitnog (Cht-HAp) kompozita kao adsorbensa za uklanjanje bojila *Congo red* iz vodenih otopina. Priprava kitozanskog nosača i kompozitnog nosača može se podijeliti u dva dijela:

1. *In situ* sinteza hidroksiapatita u otopini kitozana za pripravu Cht-HAp suspenzije, te priprava kitozanske otopine kao kontrolnog materijala;
2. Priprava poroznih kitozanskih i kompozitnih nosača metodom toplinski inducirane fazne separacije uz ekstrakciju i geliranje.

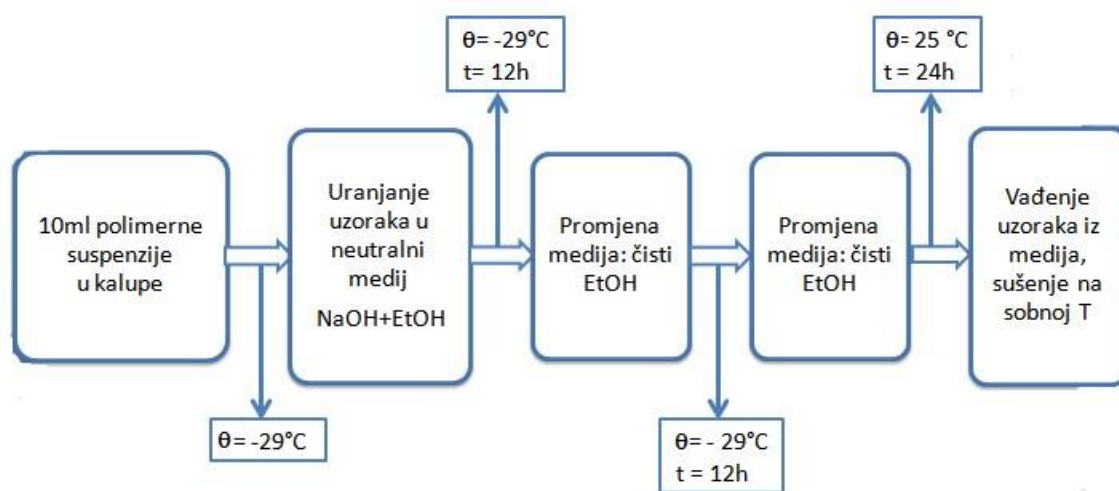
3.2.1. *In situ* sinteza hidroksiapatita u otopini kitozana

Sinteza kompozitne Cht-HAp suspenzije s 30% masenog udjela hidroksiapatita provedena je na sljedeći način: 1%-tna otopina kitozana pripremljena je otapanjem kitozana u 0,4%-tnoj vodenoj otopini octene kiseline pri 40°C. Nakon 24 sata otapanja, netopljivi dio kitozana odvojen je filtriranjem, te je u otopinu dodana određena količina kalcijeva karbonata uz snažno mješanje za njegovo potpuno suspendiranje. Potom je dodana odgovarajuća količina uree fosfata kako bi se postigao omjer kalcija i fosfora (Ca/P) od 1,67. Reakcija se provodila sljedeća 4 dana pri temperaturi od 50°C. Nakon završetka reakcije, dobivena Cht-

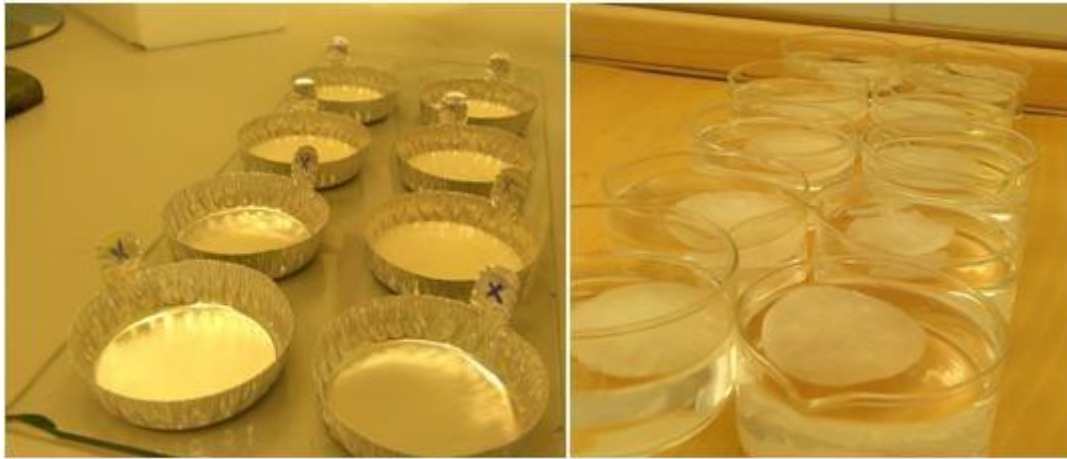
HAp suspenzija ohlađena je na sobnu temperaturu. Čista kitozanska otopina pripremljena je prema jednakim uvjetima.

3.2.2. Priprava poroznih nosača

Porozne strukture kitozana i kitozan-hidroksiapatitnog kompozita pripravljene su metodom toplinski inducirane fazne separacije uz ekstrakciju i geliranje (eng. *freeze-gelation*) prema slici 3.1. Dobivena Cht otopina i Cht-HAp suspenzija izlivenne su u kalupe te smrznute preko noći pri temperaturi od -29°C . Potom, smrznute strukture su uronjene u ohlađeni neutralizacijski medij pripremljen od 1 mol/L NaOH i EtOH, u volumnom omjeru 1:1 pri -29°C (slika 3.2.). Nakon 12 sati, neutralizacijski medij zamjenjuje se čistim EtOH na sljedećih 12 sati, pri -29°C . Konačno, strukture se dehidriraju etanolom pri sobnoj temperaturi na 24 sata te suše pri atmosferskim uvjetima. Nakon sušenja, uzorci su korišteni za daljnja ispitavanja.



Slika 3.1. Shematski prikaz metode toplinski inducirane fazne separacije uz ekstrakciju i geliranje za pripravu poroznih nosača.



a)

b)

Slika 3.2. Priprava poroznih Cht i Cht-HAp struktura a) kalupi za smrzavanje; b) neutralizacija smrznutih Cht i Cht-HAp struktura.

Priprava poroznih struktura temelji se na polikationskoj prirodi kitozana. Smrznuti uzorci Cht i Cht-HAp uranjanjem u neutralizacijski medij stvaraju hidrogel, usljed alkalnog okruženja osiguranog pomoću NaOH. Etanol se dodaje u neutralizacijski medij kako bi omogućilo hlađenje NaOH na temperaturu od -29°C . Na kraju metode, uzorci se ostavljaju na sušenju pri sobnoj temperaturi (slika 3.3.). Etanol tada polako isparava, a kao pore zaostaju praznine koje je on popunjavao unutar materijala.



Slika 3.3. Sušenje dehidriranog poroznog nosača pri atmosferskim uvjetima uz pomoć kalupa.

3.3. Karakterizacija poroznih materijala

3.3.1. Infracrvena spektroskopska analiza s Fourierovim transformacijama

Identifikacija materijala provedena je infracrvenom spektroskopskom analizom s Fourierovim transformacijama (FTIR) pomoću ATR-FTIR Bruker Vertex 70 spektrometra s dijamantnim kristalom pri 20°C. Spektri su snimani 32 puta u rasponu mjernog područja od 4000 do 400 cm⁻¹ s rezolucijom od 2 cm⁻¹.

3.3.2. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) provedena je na Shimadzu XRD-6000 difraktometru CuK α zračenjem pri 40 kV i 30 mA, u mjernom području kuteva 3° < 2 θ < 70° brzinom snimanja od 0,2°/s. Identifikacija kristalnih faza provedena je uz pomoć ICDD baze podataka (eng. *The International Centre for Diffraction Data*).

3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Mikrostruktura poroznih materijala istražena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) na instrumentu TESCAN Vega3SEM Easyprobe pri energiji elektronskog snopa od 10 kV. Prije snimanja, uzorci su neparivani zlatom i paladijem 120 s.

3.3.4. Bubrenje nosača

Bubrenje materijala provedeno je u vodenom mediju pri pH vrijednosti 7,7 - 7,9 i sobnoj temperaturi. Prethodno vagani uzorci mase (m_0) 2,5 mg uronjeni su u medij na 24 sata kako bi se postigla ravnoteža, te nabubreni ponovno vagani (m). Prilikom bubrenja polimera dolazi do povećanja njegovog volumena i mase. Iz porasta mase određuje se kapacitet bubrenja koji se definira stupnjem bubrenja α prema jednadžbi 6:

$$\alpha (\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (6)$$

pH vrijednost vodenog medija podešena je s 0,025 mol/L NaOH.

3.3.5. Mjerenje tlačne čvrstoće

Tlačna čvrstoća mjerena je u vodenom mediju (7,7 – 7,9) pri sobnoj temperaturi. Uzorci promjera 4 mm ($n = 10$) prethodno su nabubreni u vodenom mediju (pH = 7,7) te ispitani na instrumentu Seiko TMA/SS6000 uz maksimalno opterećenje od 1500 mN pri brzini od 100 mN/min. Youngov modul elastičnosti (E) određen je kao nagib lineariziranog dijela krivulje naprezanje (σ)-istezanje (ε) pomoću jednadžbe 7:

$$\sigma \text{ (Nm}^{-2}\text{)} = E \times \varepsilon \quad (7)$$

3.3.6. Mjerenje poroznosti

Poroznost nosača određena je pomoću Arhimedovog zakona u vodi ($\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$) pri sobnoj temperaturi. Poroznost je definirana kao volumni postotak pora u ukupnom nosaču prema jednadžbi 8:

$$\varphi \text{ (\%)} = \frac{V_p}{V_{\text{nosač}} + V_p} \quad (8)$$

Zbog bubrenja kitozana, volumen pora izračunava se koristeći ekperimentalno određene stupnjeve bubrenja neporoznih Cht i Cht-HAp filmova (α_{film}) prema jednadžbi:

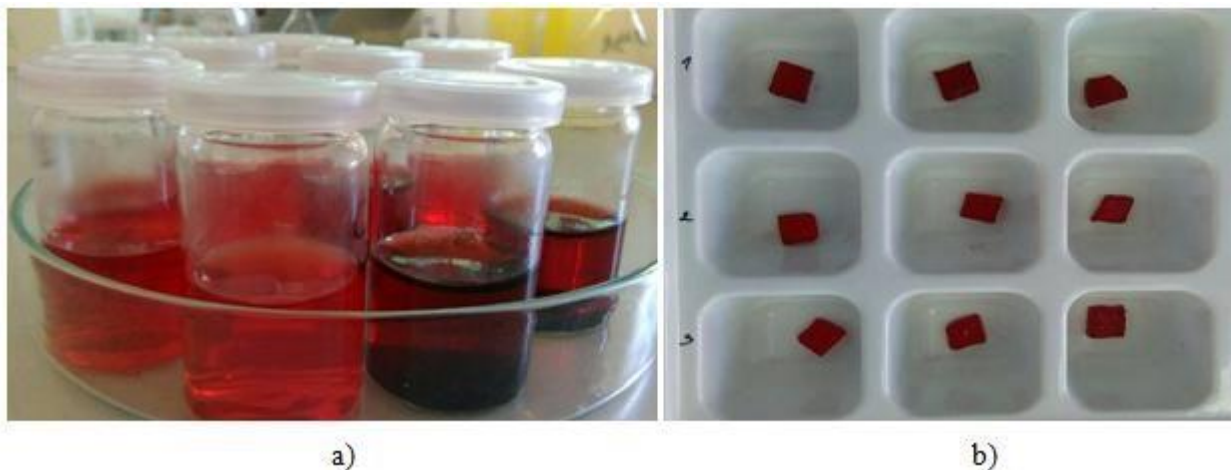
$$V_p = \frac{(m_{\text{mokri}} - m_{\text{suhi}}) \cdot \alpha_{\text{film}}}{\rho_{\text{voda}}} \quad (9)$$

3.4. Adsorpcijski kapacitet poroznih nosača

U uvom se radu ispitivala primjenjivost kitozanskih nosača (Cht i Cht-HAp) za uklanjanje bojila *Congo red* (CR) iz vodene otopine pri čemu su određeni adsorpcijski kapaciteti materijala i kinetika procesa adsorpcije. Ispitivanje se provodilo na uzorcima adsorbensa mase 5 mg te 10 mL volumena otopine CR bojila masene koncentracije (γ) 150 mg/L. Adsorpcija bojila pomoću kitozanskih nosača provodila se u rasponu temperatura od 20 do 50°C, dok se kinetika adsorpcije ispitivala u trajanju od 1440 min. S obzirom na pH

osjetljivost kitozana, pH vrijednost otopine CR bojila (7,7 – 7,9) praćena je na pH metru Schott C6 842.

Učinkovitost uklanjanja bojila Cht i Cht-HAp nosaćima uspoređivana je s konvencionalnim adsorbentom, praškastim aktivnim ugljenom (ACp) (slika 3.4.)

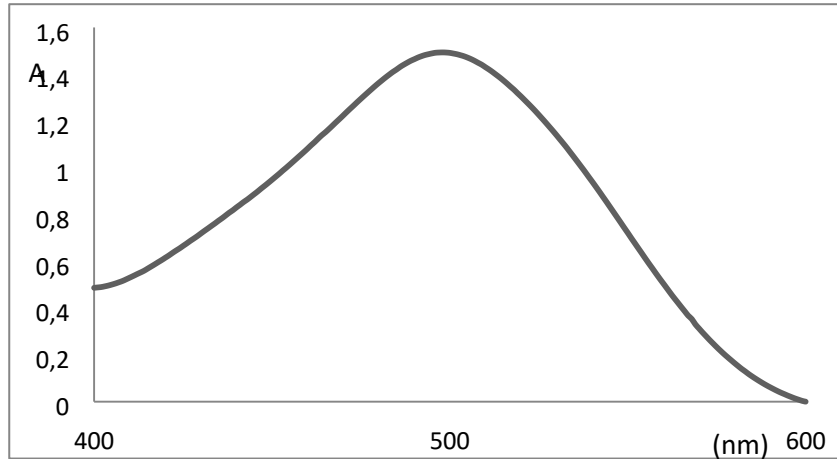


Slika 3.4. Ispitivani materijali a) tijekom i b) nakon adsorpcije CR bojila.

3.4.1. Određivanje koncentracije CR bojila nakon adsorpcije

Koncentracija CR otopina nakon adsorpcije određena je mjerenjem apsorbancije (A) uz pomoć UV/VIS spektrofotometra Varian Cary 1E u rasponu valnih duljina 400 – 600 nm s maksimumom apsorbancije na $\lambda = 500$ nm (slika 3.5). Neposredno prije spektrofotometrijske analize, otopine bojila centrifugirane su uz pomoć centrifuge Hettrich EBA 3S.

Baždarni pravac za određivanje CR koncentracije u vodenim otopinama dobiven je serijom razrijeđenja CR otopina (5 – 80 mg/L) uz dobivanje linearnog područja ovisnosti $A = ky$.



Slika 3.5. Apsorbancijska krivulja CR otopine koncentracije 30 mg/L.

Adsorpcijska svojstva Cht i Cht-HAp nosača definirana su adsorpcijskim kapacitetom (q_t) i učinkovitošću uklanjanja bojila (RE) prema jednadžbama:

$$q_t \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(\gamma_0 - \gamma)V}{m} \quad (10)$$

$$RE (\%) = \frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} \times 100 \quad (11)$$

pri čemu je γ_0 početna koncentracija CR bojila (150 mg/L), γ koncentracija bojila nakon adsorpcije (mg/L), V volumen otopine bojila (L) i m masa adsorbensa (g).

3.4.2. Energija aktivacije

Energija aktivacije (E_a) je minimalna energija koju je potrebno dovesti molekulama da međusobno reagiraju. Kad je riječ o adsorpciji, govori se o prividnoj energiji aktivacije adsorpcije određenoj preko Arrheniusove jednadžbe:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12)$$

Logaritmiranjem gornjeg izraza dobije se linearna ovisnost:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

gdje su: k - konstanta brzine reakcije (s^{-1}), E_a - energija aktivacije (J/mol), T - temperatura (K), R - plinska konstanta (8,314 J mol/ K), A - faktor frekvencije (s^{-1}). Konstanta k je konstanta brzine adsorpcije izračunata iz kinetičkog modela koji dobro opisuje proces adsorpcije CR bojila.

3.5. Regeneracija nosača

Prilikom odabira adsorbensa veliku ulogu ima ekonomičnost materijala. Isplativost kitozana i kompozita kitozana i hidroksiapatita ispitana je provođenjem regeneracije materijala te ponovne adsorpcije bojila. Readsorpcija je provedena na prethodno desorbiranim uzorcima pri CR koncentraciji od 150 mg/L tijekom 1440 min pri ispitnim temperaturama (20 – 50°C).

Desorpcija bojila primarno adsorbiranog CR provedena je uranjanjem materijala u 0,01 mol/L NaOH na 50°C tijekom 24 sata. Eluenti desorpcije analizirani su na UV/VIS spektrofotometru radi određivanja koncentracije desorbiranog bojila. Potom su materijali isprani tri puta destiliranom vodom i osušeni na sobnoj temperaturi. Tako osušeni regenerirani materijali korišteni su za ponovnu adsorpciju (readsorpciju) CR bojila.

Kapacitet regeneriranog nosača izračunat je preko izraza:

$$q_r \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(\gamma_0 - \gamma_2) \cdot V}{m_r} \quad (14)$$

gdje su: γ_0 - početna koncentracija CR bojila (mg/L), γ_2 - koncentracija bojila u eluentu nakon ponovne adsorpcije (mg/L), V - volumen eluenta (L), m_r - masa regeneriranog nosača (g).

Postotak regeneracije izračunava se iz omjera kapaciteta adsorpcije (q_t) i kapaciteta desorpcije (q_d) koji se definira prema jednadžbi [22]:

$$q_d \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{Y_{CR,NaOH} \cdot V_{NaOH}}{m_r} \quad (15)$$

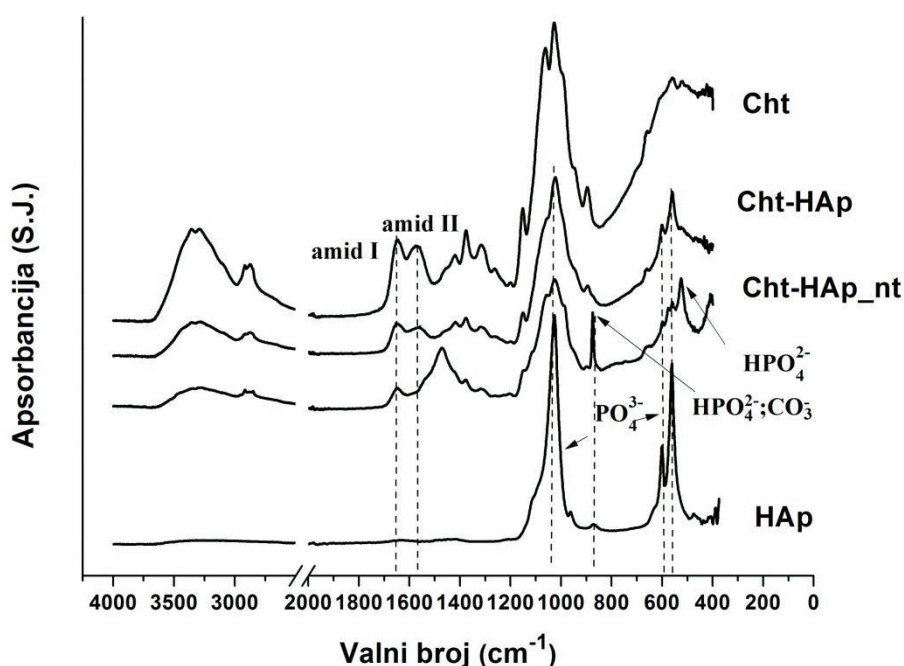
3.6. Statistička obrada

Svi eksperimenti provedeni su u triplikatima ili više. Rezultati mjerenja izraženi su kao srednja vrijednost uz standardno odstupanje. Statistička usporedba dviju grupa provedena je ANOVA analizom uz značajnu razliku $p < 0,05$.

4. Rezultati i rasprava

4.1. FTIR spektroskopija

Na slici 4.1. nalaze se FTIR spektri kitozana (Cht), kitozan-hidroksiapatit kompozita (Cht-HAp), te praškastog hidroksiapatita (HAp) korištenog za identifikaciju anorganske faze. Kompozitni sustav pripremljen je s omjerom Ca/P od 1,67. Međutim, pH vrijednost kompozitne suspenzije bila je manja od 7, što je dovelo do stvaranja ne-stehiometrijskog hidroksiapatita ili dodatnih kalcij-fosfatnih faza identificiranih na prvotnom kompozitnom nosaču Cht-HAp_{nt}. S obzirom da je svrha bila dobiti kompozitni materijal s hidroksiapatitom kao anorganskom fazom, prvotno dobiveni Cht-HAp_{nt} nosač naknadno je tretiran inkubacijom u 0,5 mol/L NaOH te etanolu kako bi se potaknula transformacija primarno nastalih kalcij-fosfatnih faza u konačni hidroksiapatit.



Slika 4.1. FTIR spektri ispitivanih materijala: kitozanskog (Cht) nosača, kompozitnog nosača prije (Cht-HAp_{nt}) i nakon dodatne neutralizacije (Cht-HAp), te hidroksiapatita (HAp).

FTIR spektr kitozana pokazuje karakteristične vrpce: vrpca na 1649 cm⁻¹ i 1570 cm⁻¹ odnose se na amid I (C=O veza amida) i amid II (-NH veza amida) skupine kitozana. Vrpce na 1151, 1062, 1027 i 896 cm⁻¹ karakteristične su za C-O-C vezu (saharidnu strukturu). Široka vrpca u

području od 3650 – 3000 cm^{-1} pripisuje se istezanju –OH grupe, N–H vibraciji te međumolekulskim vodikovim vezama polisaharida.

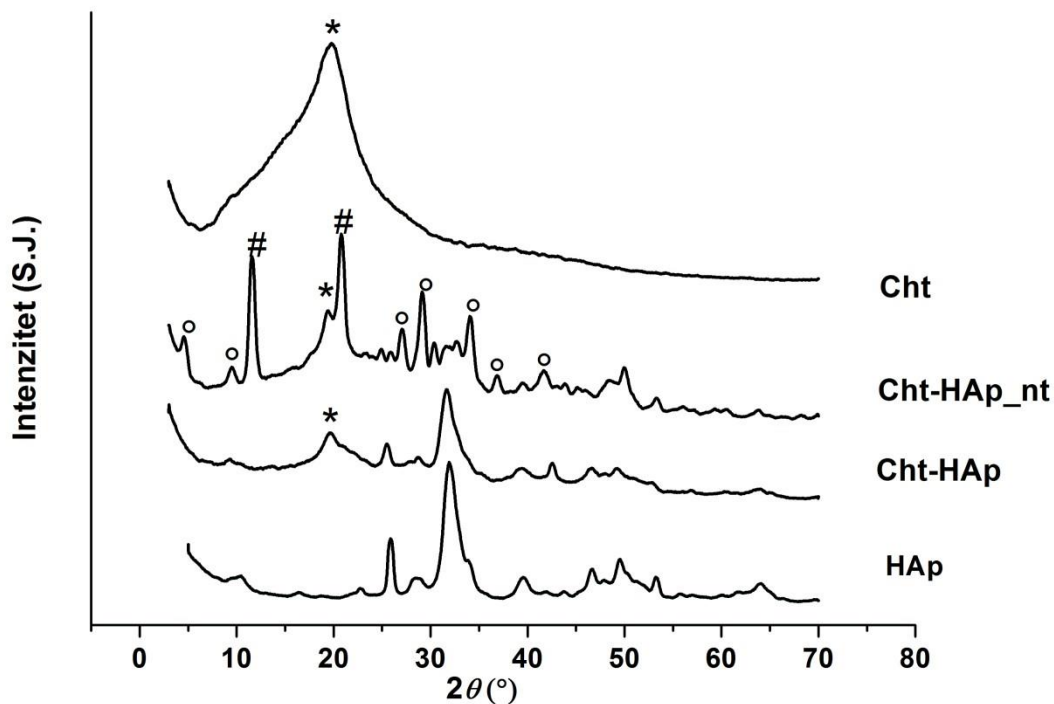
Osim karakterističnih vrpca kitozana, prvotni Cht-HAp_nt kompozitni nosač pokazuje vrpcu na 525 cm^{-1} karakterističnu za hidrogenfosfatnu skupinu (HPO_4^{2-}) dikalcijeva fosfata dihidrata (brušita) [23]. Također, jasno vidljiva vrpca na 875 cm^{-1} može odgovarati CO_3^{2-} ili HPO_4^{2-} ionskoj supstituciji hidroksiapatita što dovodi do stvaranja nestehiometrijskog hidroksiapatita ili stvaranja dodatne kalcij-fosfatne faze, OCP (oktakalcij hidrogenfosfat pentahidrat) [24].

Nasuprot Cht-HAp_nt kompozitnom nosaču, Cht-HAp nosač pokazuje vrpce karakteristične za fosfatne (PO_4^{3-}) skupine hidroksiapatita koje su blago pomaknute prema nižim valnim brojevima (1024, 60 i 559 cm^{-1}) u odnosu na čisti hidroksiapatit (HAp) (1026, 600 i 561 cm^{-1}). Ovaj pomak može biti indikacija vodikovih veza između kitozana i *in situ* stvorenog hidroksiapatita [23].

4.2. Rendgenska difrakcijska analiza

Na slici 4.2. nalaze se difrakcijski spektri istraživanih materijala i referentnog uzorka hidroksiapatita. Rendgenska difrakcijska analiza provedena je pomoću baze ICDD podataka (eng. *The International Centre for Diffraction Data*).

Usporedba difrakcijskih spektara kompozita s referentnim uzorkom potvrdila je *in situ* sintezu hidroksiapatita (ICDD 09-432) te precipitaciju drugih kalcij-fosfatnih faza: dikalcij fosfat dihidrata (brušit) (ICDD 11-0293) i oktakalcij hidrogenfosfat pentahidrata (OCP) (ICDD 79-0423).



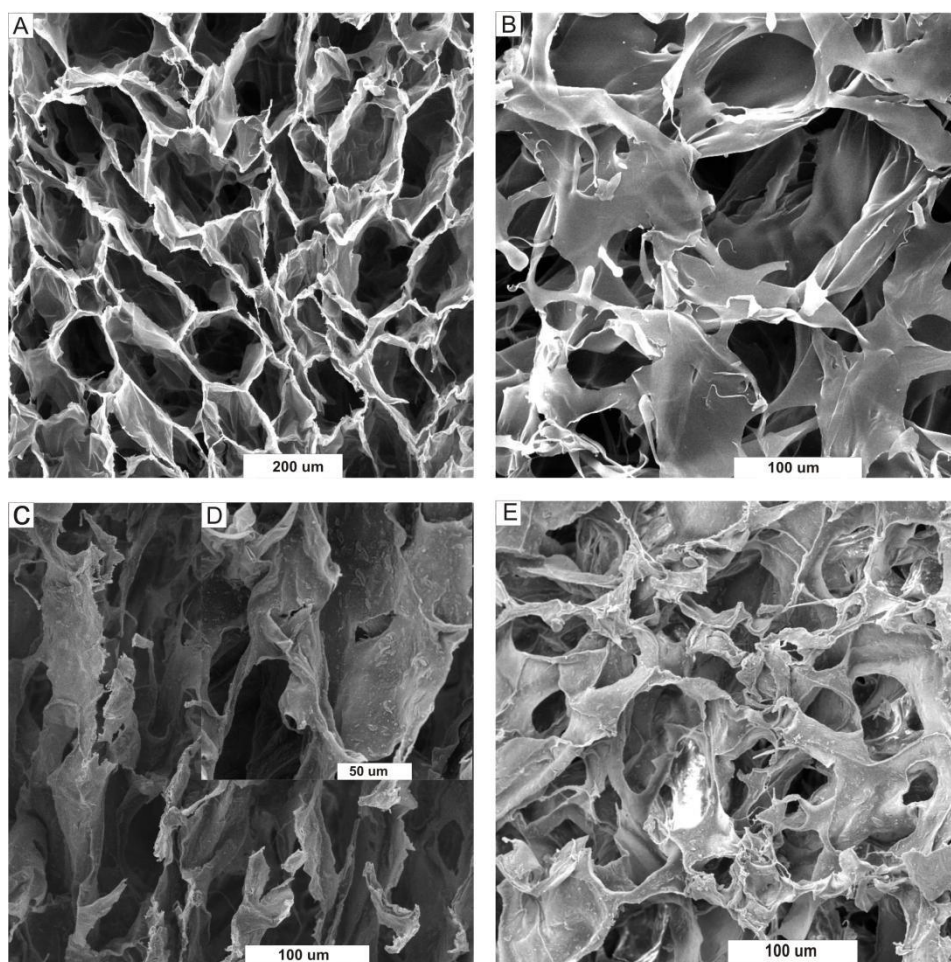
Slika 4.2. XRD spektri ispitivanih materijala. Difrakcijski maksimumi pojedine mineraloške faze označeni su kao: OCP (°), brušit (#) i Cht (*). Ostali maksimumi pripadaju hidroksiapatitu.

Prisutnost kitozana u kompozitima potvrđeno je maksimumom na $2\theta = 20^\circ$. Karakteristični maksimumi za hidroksiapatit vidljivi su na 2θ od $25,90^\circ$, $31,90^\circ$, $39,50^\circ$, $46,60^\circ$, $49,50^\circ$, $53,20^\circ$, $64,10^\circ$ što potvrđuje prisutnost hidroksiapatita u Cht-HAp kompozitu. Kako se *in situ* sinteza hidroksiapatita provodi u otopini kitozana koja je blago kisela, dolazi do stvaranja dodatnih kalcij-fosfatnih faza. Prvotni kompozit Cht-HAp_nt pokazuje difrakcijske maksimume na $2\theta = 11,60^\circ$ i $2\theta = 20,80^\circ$ koji pripadaju dikalcij fosfat dihidratu (brušitu). Brušit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je stabilan u području pH vrijednosti 2 – 6,5, dok se stehiometrijski hidroksiapatit stvara u neutralnom i lužnatom području. Iz tog razloga, Cht-HAp_nt je podvrgnut dodatnoj neutralizaciji kako bi se postigla transformacija do hidroksiapatita. Uz brušit, u Cht-HAp_nt kompozitu prisutna je dodatna kalcij-fosfatna faza tj. oktakalcij hidrogenfosfat pentahidrat (OCP). Oktakalcijev fosfat, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, termodinamički je manje stabilna kalcij-fosfatna faza u odnosu na hidroksiapatit, a može se naći kao prijelazna faza prilikom precipitacije HAp-a [23]. Tijekom precipitacijskih reakcija kalcijevih fosfata moguće je istovremeno taloženje više faza pogotovo zbog nestabilnosti određenih faza. Transformacija OCP-a u njegovo termodinamički stabilnije stanje (HAp) odvija se pri pH

iznad 7 što je potvrđeno u Cht-HAp kompozitu koji pokazuje difrakcijske maksimume hidroksiapatita kao jedine anorganske faze.

4.3. Mikrostruktura nosača

Mikrostruktura Cht i Cht-HAp nosača istražena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). SEM mikrografije poprečnog presjeka i površine nosača prikazane su na slici 4.3.

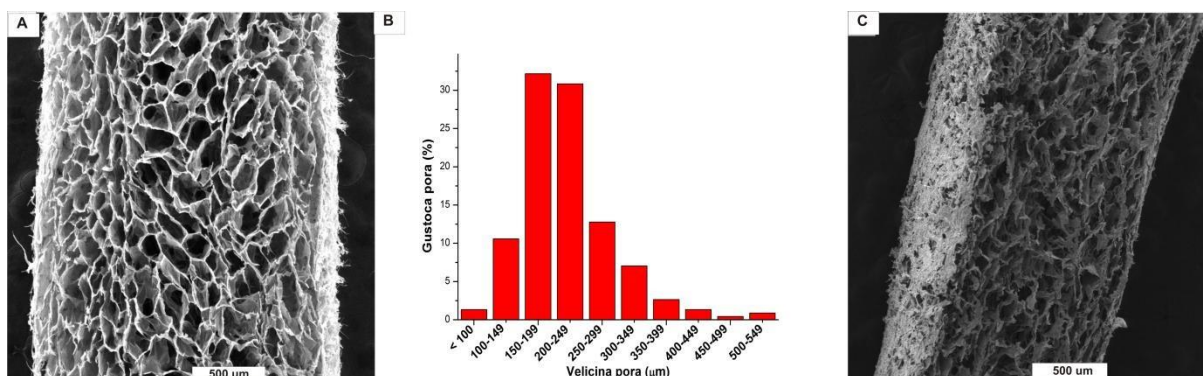


Slika 4.3. Mikrografije poprečnog presjeka i površine Cht (A,B) i Cht-HAp (C,D,E) nosača pri različitim uvećanjima. Poprečni presjeci dani su na slikama A,C i D, dok su prikazi površina dani na slikama B i E.

Uočljiva je razlika između oblika pora Cht i Cht-HAp nosača. Pore kompozita pokazuju nepravilniji oblik u odnosu na pore kitozana koje imaju pretežno sačastu strukturu. Također, može se uočiti homogena visokoporozna struktura kitozana (Cht) s međusobno povezanim

porama kroz cijeli volumen uzorka. Osim unutrašnjosti, porozna je i površina (slika 4.4A) što osigurava bolju adsorpciju bojila. Anorganska faza hidroksiapatita u kompozitnom nosaču donosi vidljive promjene u mikrostrukтури nepravilnih pora i nedefinirane porozne strukture. Može se zaključiti da anorganska faza „uništava“ organiziranu mikrostrukturu kitozana i „lomi“ granice pora.

S obzirom da se pore kitozana mogu lako mjeriti, određena je raspodjela veličina pora kitozanskog nosača na nasumično odabranoj populaciji od 220 pora (slika 4.4B). Vidljivo je da se veći udio pora nalazi u rasponu veličina pora od 150 – 250 μm . Zbog nedefiniranih granica pora kompozitnog Cht-HAp nosača nije bilo moguće mjeriti veličinu pora. Međutim, iz slike 4.4C. može se zaključiti o prilično sličnoj raspodjeli veličina pora.



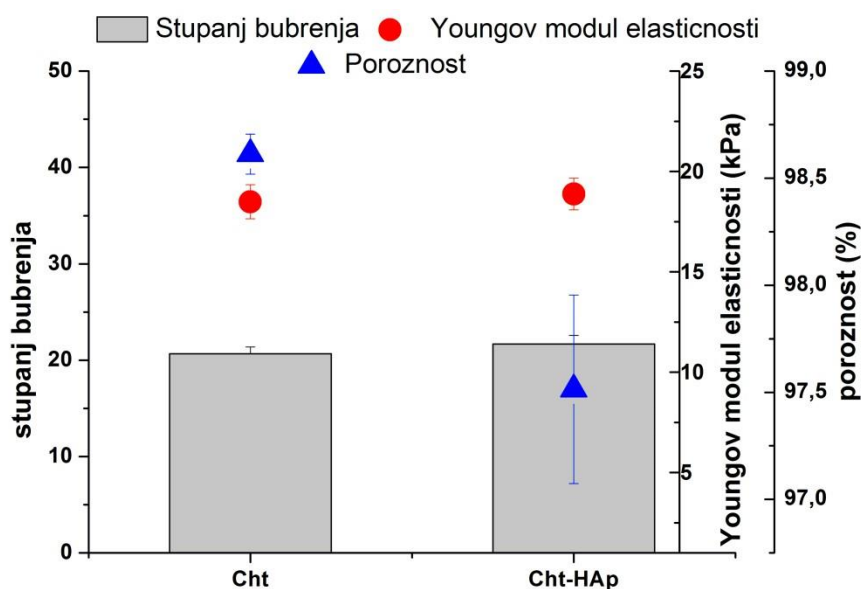
Slika 4.4. Mikrografija A) i raspodjela veličina pora kitozanskog nosača B) te mikrografija kompozitnog nosača C). Uvećanje od 76x.

4.4. Bubrenje, poroznost i mehanička svojstva

Kitozan i njegovi kompoziti posjeduju veliku sposobnost bubrenja u vodenim otopinama što utječe na samu adsorpciju bojila na funkcionalna mjesta kitozana. Cht i Cht-HAp nosači pripremljeni u ovom radu pokazuju visoki kapacitet bubrenja preko 2000% (slika 4.5.). Pored same prirode hidrogela, visoko porozni nosači omogućuju veliki kapacitet apsorpcije vode u svojim porama, što i je razlog tako visokih vrijednosti. Statistička obrada rezultata bubrenja ukazuje da nema značajne razlike u bubrenju Cht i Cht-HAp nosača, odnosno, da prisutnost hidroksiapatita nije utjecala na apsorpcijski kapacitet kitozana. Štoviše, hidroksiapatit posjeduje hidrofilni karakter koji bi mogao biti zaslužan za jednako bubrenje kompozitnog nosača.

Procjena otvorene poroznosti kitozanskog i kompozitnog nosača ukazuje na visokoporoznu strukturu s vrijednostima iznad 97%. Iako je statistička analiza pokazala značajnu razliku u poroznosti između nosača, ta razlika iznosi samo 1% što se ne može smatrati bitnom razlikom. S obzirom da kitozanski i kompozitni nosač posjeduju sličnu poroznost i svojstvo bubrenja, daljnja adsorpcija bojila ovisit će isključivo o kemijskom sastavu.

Na primjenjivost biosorpcijskih materijala utječu i njihova mehanička svojstva. Krutost kitozanskog i kompozitnog nosača određena je Youngovim modulom elastičnosti iz linearnog dijela krivulje naprezanje–istezanje u području do 5% deformacije materijala. Iz slike 4.5. vidljivo je da se vrijednosti Youngovog modula kreću oko 18 kPa što je posljedica svojstva hidrogela i fizikalnog umreženja kitozana procesom neutralizacije.



Slika 4.5. Usporedba stupnja bubrenja, Youngovog modula elastičnosti i otvorene poroznosti Cht i Cht-HAp nosača.

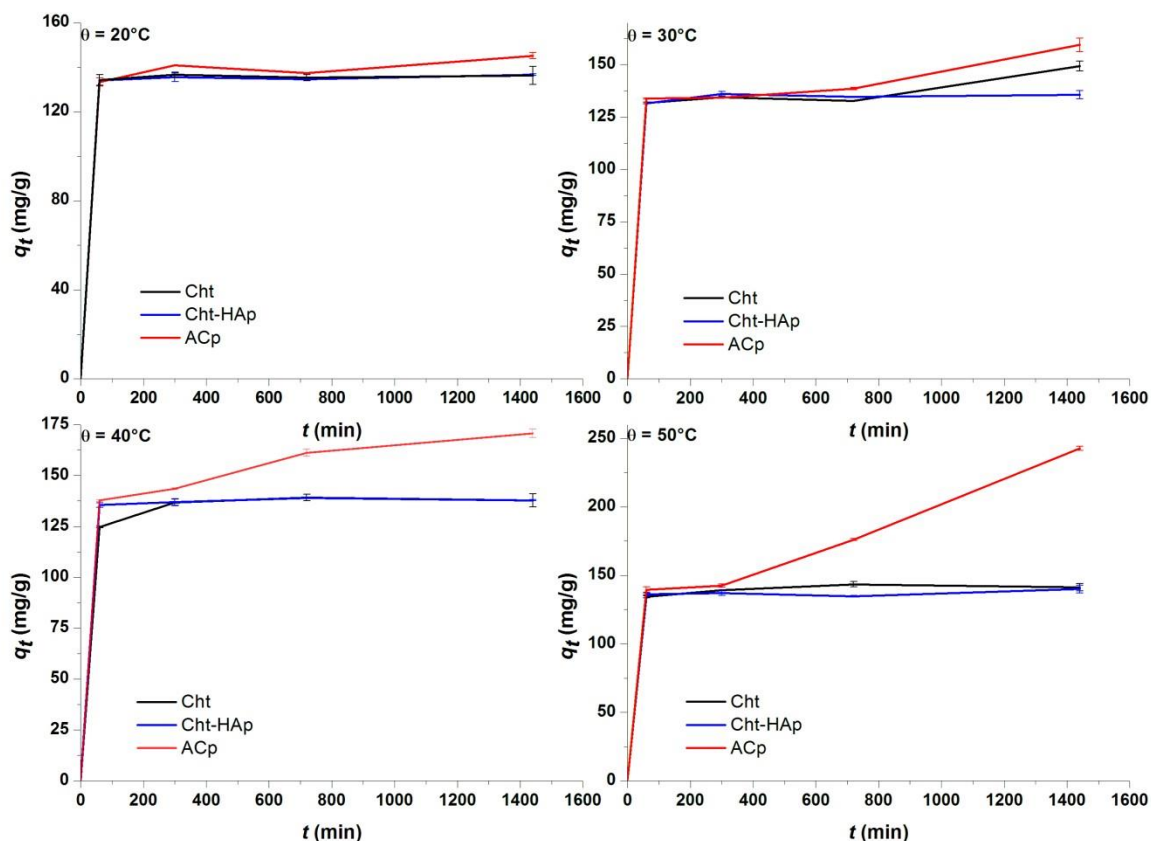
Tlačna čvrstoća je funkcija poroznosti i sastava nosača. Slične vrijednosti otvorene poroznosti eliminiraju njen utjecaj na otpornost, dok bi dodatak nove faze trebao ukazivati na određene promjene pod opterećenjem. Međutim, kitozanski nosači pokazuju elastično ponašanje materijala mjereno u mokrim uvjetima koje je reverzibilno nakon uklanjanja sile. S obzirom da su nosači ispitivani u vodenom mediju, nije zabilježen značajan utjecaj hidroksiapatita na tlačnu čvrstoću.

4.5. Kinetika adsorpcije bojila CR

Kinetika adsorpcije CR bojila provedena je na kitozanskom (Cht) i kompozitnom nosaču (Cht-HAp) te praškastom aktivnom ugljenu (ACp) u periodu od 24 sata pri temperaturama od 20 do 50°C. Adsorpcijskim eksperimentom određene su vrijednosti adsorpcijskog kapaciteta (q_t) i učinkovitosti uklanjanja (RE) pri određenom vremenu i temperaturi.

Adsorpcijski kapacitet nekog adsorbensa odnosi se na adsorbiranu masu bojila po njegovoj masi. Prema slici 4.6. vidljivo je da svi istraživani materijali pokazuju adsorpciju u dvije etape: prva etapa obuhvaća brzu adsorpciju u prvih 60 min unutar kojih se adsorbira oko 90% ukupnog CR bojila, dok se u drugoj etapi, od 60 do 1440 min, adsorbira uz blagi ili nikakav porast. Brzi porast adsorpcijskog kapaciteta može biti rezultat brze površinske adsorpcije, tzv. vanjske površinske adsorpcije koja uključuje difuziju bojila iz otopine na površinu nosača. Spori rast adsorpcije nakon 60 min događa se zbog sporijeg transporta bojila s površine u unutrašnjost adsorbensa [25].

Svi istraživani sustavi postižu adsorpcijsku ravnotežu nakon 60 min inkubacije bojila, uz aktivni ugljen kao adsorbens s najvećim adsorpcijskim kapacitetom. Taj rezultat ne iznenađuje s obzirom na veliku specifičnu površinu čestica ugljena.



Slika 4.6. Ovisnost kapaciteta adsorpcije (q_t) o vremenu adsorpcije pri različitim temperaturama.

Uočljivo je da vrijednost učinkovitosti uklanjanja bojila (RE) raste s porastom vremena adsorpcije, dok kod aktivnog ugljena raste i s porastom temperature na kojoj se provodi adsorpcija. Porast temperature utječe na pokretljivost kitozanskih makromolekula kao i difuzije samog bojila na površinu i unutrašnjost nosača. Time dolazi i do veće dostupnosti amino skupina kitozana koje sudjeluju u elektrostatskim interakcijama s CR bojilom. Kitozanski i kompozitni nosač imaju približno jednake vrijednosti učinkovitosti uklanjanja bojila, dok se kod aktivnog ugljena primjećuje trend rasta RE vrijednosti s temperaturom i vremenom. Kod Cht i Cht-HAp nosača najviše se bojila uklonilo u prvih 60 min, nakon čega vrijednosti RE nemaju značajan rast. Isti slučaj primjećuje se kod naglog rasta adsorpcijskog kapaciteta kitozanskog i kompozitnog nosača, gdje nakon prvih 60 min adsorpcijski kapacitet značajno ne raste s vremenom. Iako je u kompozitu uz kitozan prisutna hidroksiapatitna faza, kitozan pokazuje bolju adsorpciju od kompozita. Pretpostavlja se da je sinteza hidroksiapatita unutar matrice kitozana vođena upravo funkcionalnim skupilama kitozana (amino i hidroksilne skupine) koje djeluju kao potencijalna nukleacijska mjesta hidroksiapatita. Time

dolazi do „zasjenjenja“ amino skupina kitozana i smanjenja njihove dostupnosti sulfonskim skupinama CR bojila.

Tablica 4.2. Vrijednosti učinkovitosti ukljanjanja (*RE*) bojila za kitozanski (Cht) i kompozitni (Cht-HAp) nosač te aktivni ugljen u ovisnosti o vremenu (*t*) i temperaturi.

<i>RE</i> (%)				
<i>t</i> /min	Cht			
	20°C	30°C	40°C	50°C
60	45,03 ± 0,39	44,72 ± 0,19	41,57 ± 0,11	45,38 ± 0,63
300	45,47 ± 0,68	44,81 ± 0,09	45,00 ± 0,31	45,47 ± 0,00
720	45,41 ± 0,61	45,21 ± 0,16	45,94 ± 0,14	46,73 ± 0,00
1440	45,72 ± 0,29	49,31 ± 0,80	46,23 ± 0,00	47,07 ± 0,40
Cht-HAp				
	20°C	30°C	40°C	50°C
	60	44,72 ± 0,00	44,65 ± 0,11	44,65 ± 0,22
300	44,72 ± 0,00	45,03 ± 0,29	45,60 ± 0,71	45,22 ± 0,11
720	44,84 ± 0,11	44,91 ± 0,00	45,22 ± 0,29	45,54 ± 0,11
1440	45,28 ± 0,50	47,92 ± 3,47	45,91 ± 0,85	45,09 ± 0,00
ACp				
	20°C	30°C	40°C	50°C
	60	44,91 ± 0,00	44,28 ± 0,43	44,97 ± 0,11
300	46,35 ± 0,54	45,66 ± 0,00	46,86 ± 0,11	47,99 ± 0,22
720	46,73 ± 0,53	46,38 ± 0,38	52,20 ± 0,67	58,11 ± 0,07
1440	48,87 ± 0,53	51,76 ± 0,93	55,85 ± 0,27	80,91 ± 0,49

4.5.1. Kinetički model pseudo-drugog reda

Ovisnost adsorpcije CR bojila o vremenu na kitozanskom i kompozitnom nosaču, te aktivnom ugljenu opisani su postojećim teorijskim kinetičkim modelima koji se često u literaturi koriste za adsorpciju.

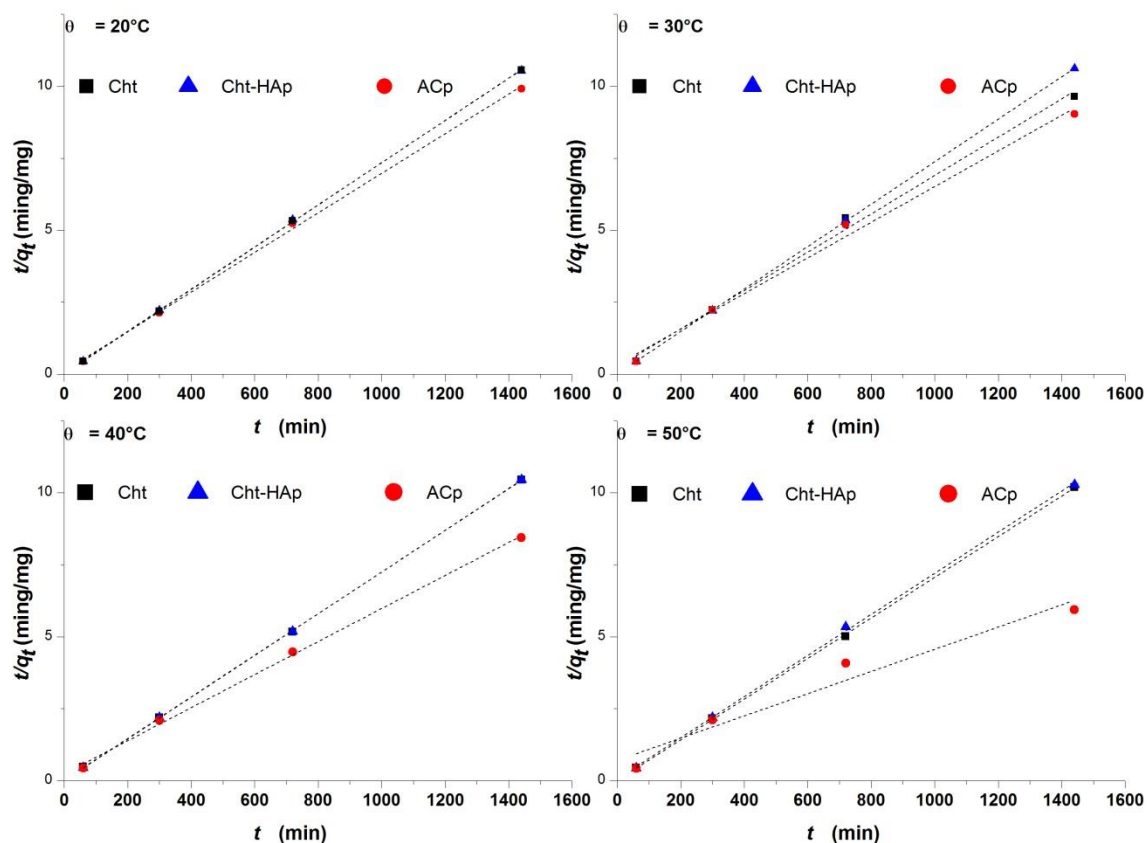
Model pseudo-drugog reda najbolje opisuje proces adsorpcije CR bojila na istraživanim

sustavima. Model pseudo-drugog reda temelji se na adsorpcijskom kapacitetu na krutim nosačima koji se postiže uspostavom kemijske adsorpcije. Lineariziranim izrazom modela (jednadžba 4) dobivene su vrijednosti ravnotežne konstante brzine adsorpcije pseudo-drugog (k_2) reda i koeficijenta R^2 , prikazane u tablici 4.3.

Tablica 4.3. Vrijednosti izračunatog adsorpcijskog kapaciteta (q_e), ravnotežne konstante brzine adsorpcije (k_2) i koeficijenta R^2 za Cht, Cht-HAp i ACp pri određenoj temperaturi.

	20°C			30°C		
	q_e (mg/g)	k_2 (g/mgmin)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mgmin)	R^2
Cht	136,32	$5,98 \cdot 10^{-3}$	1,00	149,28	$1,80 \cdot 10^{-4}$	0,99
Cht-HAp	136,66	$1,71 \cdot 10^{-3}$	0,99	135,69	$4,28 \cdot 10^{-3}$	1,00
ACp	145,21	$4,50 \cdot 10^{-4}$	0,99	159,42	$1,20 \cdot 10^{-4}$	0,99
	40°C			50°C		
	q_e (mg/g)	k_2 (g/mgmin)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mgmin)	R^2
Cht	137,81	$2,29 \cdot 10^{-3}$	0,99	141,26	$4,96 \cdot 10^{-3}$	0,99
Cht-HAp	137,8	$7,26 \cdot 10^{-3}$	1,00	140,07	$7,70 \cdot 10^{-4}$	0,99
ACp	170,66	$1,40 \cdot 10^{-4}$	0,99	242,73	$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,95

Vrijednosti izračunatog ravnotežnog kapaciteta adsorpcije, q_e , ukazuju na blagi porast s temperaturom kod kitozanskog i kompozitnog nosača ukazujući da povećanje temperature pozitivno utječe na brzinu adsorpcije CR bojila. To je također potvrđeno i za aktivni ugljen za koji je adsorpcijski kapacitet na 50°C 1,68 puta veći u odnosu na 20°C. Visoke vrijednosti R^2 koeficijenta ukazuju na slaganje adsorpcijskog karaktera s kinetičkim modelom pseudodrugog reda uz manje odstupanje aktivnog ugljena pri temperaturi 50°C uz $R^2 = 0,95$.



Slika 4.7. Usporedba eksperimentalnih podataka s teorijskim kinetičkim modelom pseudodrugog reda.

Slaganje s modelom pseudo-drugog reda ukazuje da je došlo do kemisorpcije koja se ne odnosi na stvaranje kovalentne veze već na elektrostatska privlačenja između funkcionalnih skupina materijala i bojila. Također, sustavi su ispitivani i usporedbom eksperimentalnih podataka s modelom pseudo-prvog reda i difuzijskim modelom (Prilog 7.1. i 7.2.), međutim vrijednosti koeficijenta R^2 za kitozanski i kompozitni nosač od 0,33 do 0,66 ukazuju na neslaganje s predloženim modelima.

4.5.2. Određivanje energije aktivacije

Prividna energija aktivacije adsorpcije (E_a) definira se preko konstante adsorpcije ili desorpcije. Model pseudo-drugog reda najbolje opisuje proces adsorpcije CR bojila te se izračunate vrijednosti konstanti brzine adsorpcije modela drugog reda (k_2) koriste za izračunavanje energije aktivacije [27]. Iz Arrheniusova izraza izračunate su energije aktivacije za kitozanski i kompozitni nosač, a rezultati su prikazani u tablici 4.4. Budući da vrijednosti

konstanti k_2 sustava Cht određene pri 20°C i sustava Cht-HAp određene pri 50°C znatno odstupaju od očekivanih vrijednosti tj. ne uklapaju se u rastući trend k_2 s temperaturom, one su izostavljene pri izračunavanju energije aktivacije.

Tablica 4.4. Vrijednosti prividne energije aktivacije adsorpcije (E_a) za Cht i Cht-HAp nosač.

	Cht	Cht-HAp
E_a (kJ mol ⁻¹)	135,38	55,22

Iz dobivenih rezultata može se uočiti kako je energija aktivacije kitozana za oko 2,5 puta veća od energije aktivacije kompozita Cht-HAp. Vrijednosti energije aktivacije u rasponu od 5 do 40 kJ/mol odgovaraju fizikalnoj adsorpciji sa slabim adsorbat-adsorbens interakcijama. Vrijednosti energije aktivacije kitozanskog i kompozitnog nosača veće su od 40 kJ/mol što upućuje na uklanjanje CR bojila kemisorpcijom (40 – 800 kJ/mol) pri čemu su jače interakcije ostvarene na čistom kitozanskom nosaču [10].

4.6. Regeneracija materijala

Ciklus regeneracije kitozanskog i kompozitnog nosača obuhvaćao je desorpciju te ponovnu adsorpciju CR bojila regeneriranim nosačima. Vrijednosti kapaciteta desorpcije i adsorpcijskog kapaciteta regeneriranog nosača prikazane su u tablici 4.5.

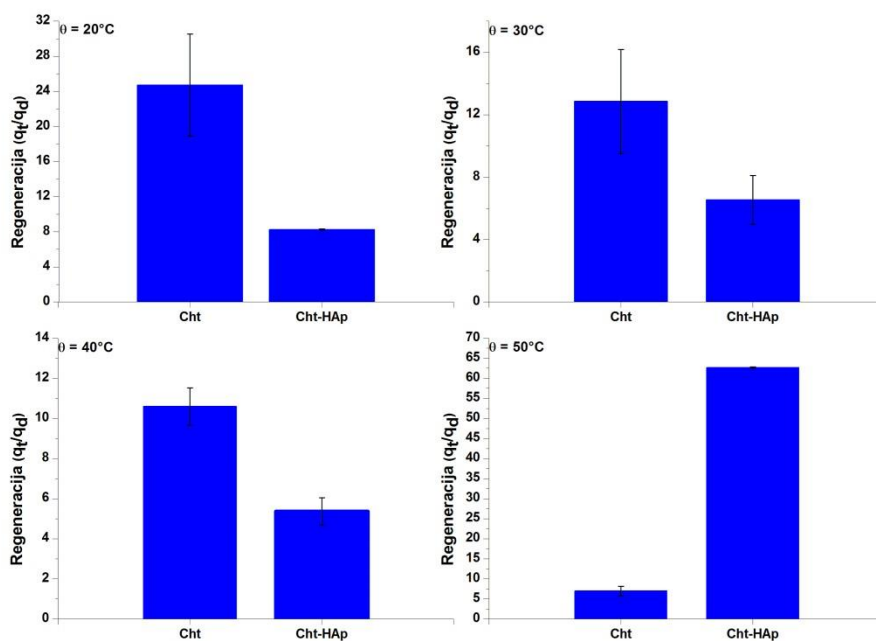
Tablica 4.5. Vrijednosti kapaciteta desorpcije (q_d) i kapaciteta regeneriranog nosača (q_r) za Cht i Cht-HAp pri različitim temperaturama.

(°C)	Cht			Cht-HAp		
	q_t (mg/g)	q_d (mg/g)	q_r (mg/g)	q_t (mg/g)	q_d (mg/g)	q_r (mg/g)
20	136,32 ± 4,01	5,76 ± 1,54	121,79 ± 1,33	136,66 ± 0,33	12,74 ± 6,57	137,54 ± 6,15
30	149,28 ± 2,35	12,26 ± 3,73	128,27 ± 2,11	135,68 ± 1,96	21,65 ± 5,66	135,32 ± 3,30
40	137,81 ± 3,20	9,72 ± 5,85	126,90 ± 3,60	137,84 ± 0,29	25,48 ± 3,49	131,10 ± 2,98
50	141,26 ± 2,78	20,59 ± 3,68	127,30 ± 3,07	140,07 ± 2,86	3,47 ± 2,14	170,78 ± 9,17

Iz rezultata se može zaključiti kako je u većini slučajeva $q_t > q_r$, dok je kod kompozita Cht-HAp pri 20°C i 50°C kapacitet regeneriranog nosača veći od kapaciteta adsorpcije. Uočava se velika razlika između q_t i q_r kompozita Cht-HAp pri 50 °C što se može pripisati gubitku mase materijala prilikom ispitivanja, tj. nestabilnosti uzorka tijekom adsorpcije.

Prilikom provođenja regeneracije kod kompozita pri 20°C i 50°C bili su vidljivi odvojeni dijelovi nosača.

Regeneracija kitozanskog i kompozitnog nosača u ovisnosti o temperaturi dana je na slici 4.8. Vidljivo je da se vrijednosti regeneracije smanjuju s povećanjem temperature uz iznimku za kompozitni nosač na 50°C što bi mogla biti posljedica nestabilnosti nosača. Tijekom regeneracije nosača događa se desorpcija površinski adsorbiranog CR bojila, stoga su i vrijednosti desorpcijskog kapaciteta niske. Također, niski postotak regeneracije kompozitnog nosača u odnosu na kitozanski ukazuje na jače interakcije bojila i funkcionalnih skupina kitozana što može biti posljedica „zasjenjenja“ funkcionalnih skupina česticama hidroksiapatita. Zbog velikog broja funkcionalnih skupina (amino i hidroksilne skupine), kitozan posjeduje sposobnost uklanjanja bojila iz vodenih otopina. Amino skupine se u kiselom mediju protoniraju i tako omogućavaju elektrostatske interakcije između polimernih lanaca kitozana i negativno nabijenih anionskih bojila. S obzirom na smanjenu regeneraciju s temperaturom, vidljivo je da su te interakcije jače tijekom adsorpcije pri višim temperaturama.



Slika 4.8. Vrijednosti postotka regeneracije (q_t/q_d) za kitozanski i kompozitni nosač pri različitim temperaturama.

Iako su vrijednosti regeneracije niske, adsorpcijski kapacitet regeneriranih nosača je i dalje iznad 120 mg/g što ukazuje da se ovi sustavi mogu ponovno koristiti bez većih gubitaka u adsorpcijskom kapacitetu i tako ekonomski isplatiti.

5. Zaključak

Priprava poroznih nosača na temelju kitozana (Cht) i kompozita kitozana i hidroksiapatita (Cht-HAp) s 30% masenog udjela hidroksiapatita provedena je metodom toplinski inducirane fazne separacije uz geliranje i ekstrakciju (eng. *freeze-gelation*).

FTIR i XRD analizom potvrđena je *in situ* sinteza hidroksiapatita (HAp) unutar kitozanskog nosača. Elektronska mikroskopija Cht nosača pokazala je visokoporoznu strukturu s pravilnim porama međusobno povezanim kroz cijeli volumen uzorka, dok su Cht-HAp pore nepravilnijeg oblika.

Nema značajne razlike između stupnja bubrenja kitozanskog i kompozitnog nosača. Velika sposobnost upijanja medija moguća je zbog prirode hidrogela te porozne strukture oba nosača.

Visokoporozna struktura kitozanskog i kompozitnog nosača potvrđena je vrijednostima procijenjene otvorene poroznosti iznad 97%. Ispitivanjem tlačne čvrstoće materijala utvrđeno je da nema značajne razlike između vrijednosti Youngova modula elastičnosti kitozanskog i kompozitnog nosača.

Pripremljeni Cht i Cht-HAp nosači korišteni su kao adsorbensi za uklanjanje CR bojila (*Congo Red*) iz vodene otopine. Kinetičkom analizom adsorpcije CR bojila izračunati su adsorpcijski kapaciteti materijala i učinkovitosti uklanjanja bojila koji ukazuju da se ravnotežni adsorpcijski kapacitet na Cht i Cht-HAp nosačima uspostavlja u prvih 60 minuta. Evaluacija kinetičkim modelima pokazala je da model pseudo-drugog reda opisuje adsorpciju CR bojila i upućuje na kemisorpciju postignutu elektrostatskim privlačenjima funkcionalnih skupina materijala i bojila.

Regeneracija kitozanskog i kompozitnog nosača ukazuje na mogućnost repetitivnog korištenja materijala za adsorpciju CR bojila.

6. Literatura

1. Tehnološki procesi organske industrije, Bojila i bojenje, skripta kolegija Tehnološki procesi organske industrije, Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet sveučilišta u Splitu (https://tkojetko.irb.hr/documents/16691_2078.pdf) (4.5.2017.)
2. Bhatnagar A, Sillanpää M., Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review, *Advances in Colloid and Interface Science* **152** (2009) 26-38.
3. Korištenje internetom
https://www.google.hr/search?q=greenpeace+pollution&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUK Ewjgio3P8PjTAhUKkywKHQ3kDPIQ_AUIBigB&biw=1366&bih=589#tbn=isch&q=pollution+in+c+hina++dye&imgrc=yv5M3twuBbxLM (18.5.2017.)
4. Ejder-Korucu M., Gürses A., Doğar C., Sharma S. K., Açıkyıldız M., Removal of organic dyes from industrial efluents: An overview of physical and biotechnological applications, u: Sharma S. K.(ed.), Green chemistry for dyes removal from wastewater research trends and applications, Scrivener Publishing, Salem, Massachusetts,2015., str. 25-58.
5. Crini G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology* **97** (2006) 1061-1085.
6. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M., Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydrate Polymers* **83** (2011) 1446-1456.
7. Yong S.K., Shrivastava M., Srivastava P., Kunhikrishnan A., Bolan N., Environmental applications of chitosan and its derivatives, u: Whitacre D.M.(ed.), Reviews of environmental contamination and toxicology, Springer International Publishing, Switzerland, 2015., str. 1-43.
8. Rinaudo M., Chitin and chitosan: properties and applications, *Progress in Polymer Science* **31** (2006) 603-632.
9. Ravi Kumar M.N.V., A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers* **46** (2000) 1-27.
10. Crini G., Badot P.-M., Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, 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.
11. Yin Y., Li J., Formation of chitosan-based hydrogels network, u: Yao K., Li J. Yao F., Yin Y.(eds.), Chitosan-based hydrogels: Functions and Applications, Taylor & Francis Group, 2012., str. 180-233.

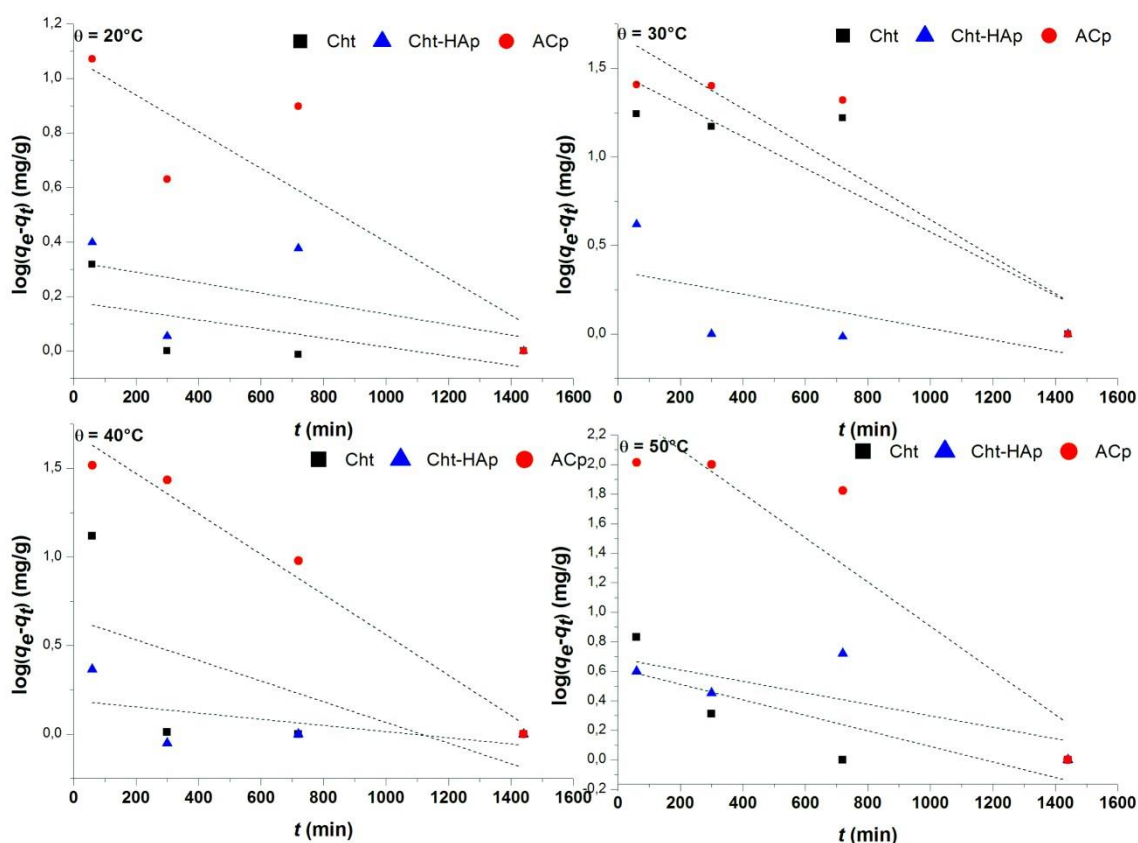
12. Chetty A.S., Wepener I., Mona K., Marei M.K., El Kamary Y., Moussa R.M., Synthesis, Properties, and applications of hydroxyapatite, u: Gshalaev V.S. Demirchan A.C.(eds.), Hydroxyapatite: synthesis, properties and applications, Nova Science Publishers, New York, 2012., str. 92-132.
13. Rivera-Muñoz E. M., Hydroxyapatite-based materials: Synthesis and characterization, u: Fazel-Rezai R.(ed.), Biomedical engineering - frontiers and challenges, InTech, 2011., str. 75-98.
14. Shen S.-C., Kiong Ng W., Chia L., Dong Y.-C., Beng Hee Tan R., Synthesis, properties and applications of hydroxyapatite, u: Gshalaev V.S., Demirchan A.C. (eds.), Hydroxyapatite: synthesis, properties and applications, Nova Science Publishers, New York, 2012., str. 165-213.
15. Crini G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology* **60** (2006) 67-75.
16. Malathi S., Kiruba Daniel S.C.G., Vaishnavi S., Sivakumar M., Balasubramanian S., Chitosanbased polymer nanocomposites for heavy metal removal, u: Mishra A.K. (ed), Nanocomposites in wastewater treatment, Pan Stanford Publishing, 2014., str. 1-14.
17. Ho M.-H., Kuo P.-Y., Hsieh H.-J., Hsien T.-Y., Hou L.-T., Lai J.-Y. , Wang D.-M., Preparation of porous scaffolds by using freeze-extraction and freeze-gelation methods, *Biomaterials* **25** (2004) 129138.
18. 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.
19. Hsieh C.-Y., Tsai S.-P., Ho M.-H., Wang D.-M., Liu C.-E., Hsieh C.H., H.-C. Tseng H.C., Hsieh H.-J. Analysis of freeze-gelation and cross-linking processes for preparing porous chitosan scaffolds, *Carbohydrate Polymers* **67** (2007) 124-132.
20. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G., Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* **162** (2011) 39-58.
21. Tsibranska I. , Hristova E., Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones, *Bulgarian Chemical Communications* **43** (2011) 370-377.
22. Saber-Samandari S., Saber-Samandari S., Nezafati N., Yahya K., Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads, *Journal of Environmental Management* **146** (2014) 1-10.
23. Rogina A., Ivanković M., Ivanković H., Preparation and characterization of nanohydroxyapatite within chitosan matrix, *Materials Science and Engineering C* **33** (2013) 4539-4544.

24. Rogina A., Ressler A., Matic I., Gallego Ferrer G., Marijanović I., Ivanković M., Ivanković H., Cellular hydrogels based on pH-responsive chitosan-hydroxyapatite system, *Carbohydrate Polymers* **166** (2017) 173-182.
25. 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.
26. Kara A., Demirbel E., Kinetic, isotherm and thermodynamic analysis on Adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions by synthesis and characterization of magnetic-poly(divinylbenzenevinylimidazole) microbeads, *Water Air & Soil Pollution* **223** (2012) 2387-2403.

7. Prilog

7.1. Model pseudo-prvog reda

S ciljem analize kinetike adsorpcije CR bojila, ispitivano je slaganje adsorpcije s teorijskim kinetičkim modelima koji se uobičajno primjenjuju za opisivanje procesa adsorpcije. Proveden je kinetički model pseudo-prvog reda (Lagergren). Lineariziranim oblikom njegovog izraza (jednadžba 3) kontruirani su grafovi te izračunate vrijednosti ravnotežne konstante brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (k_1) i vrijednosti R^2 .



Slika 7.1. Grafički prikaz usporedbe modela pseudo-prvog reda i adsorpcije CR bojila na kitozanskom (Cht) i kompozitnom (Cht-HAp) nosaču te aktivnom ugljenu pri različitim temperaturama.

Tablica 7.1. Vrijednosti ravnotežne konstante brzine adsorpcije (k_1) i koeficijenta R^2 .

	Cht		Cht-HAp		Acp	
	k_1 (min^{-1})	R_2	k_1 (min^{-1})	R^2	k_1 (min^{-1})	R_2
20°C	$4,61 \cdot 10^{-4}$	0,39	$4,61 \cdot 10^{-4}$	0,31	$1,61 \cdot 10^{-3}$	0,75
30°C	$2,07 \cdot 10^{-3}$	0,80	$6,91 \cdot 10^{-4}$	0,39	$2,30 \cdot 10^{-3}$	0,84
40°C	$1,38 \cdot 10^{-3}$	0,40	$4,61 \cdot 10^{-3}$	0,30	$2,53 \cdot 10^{-3}$	0,98
50°C	$1,15 \cdot 10^{-4}$	0,66	$9,21 \cdot 10^{-4}$	0,55	$2,45 \cdot 10^{-3}$	0,86

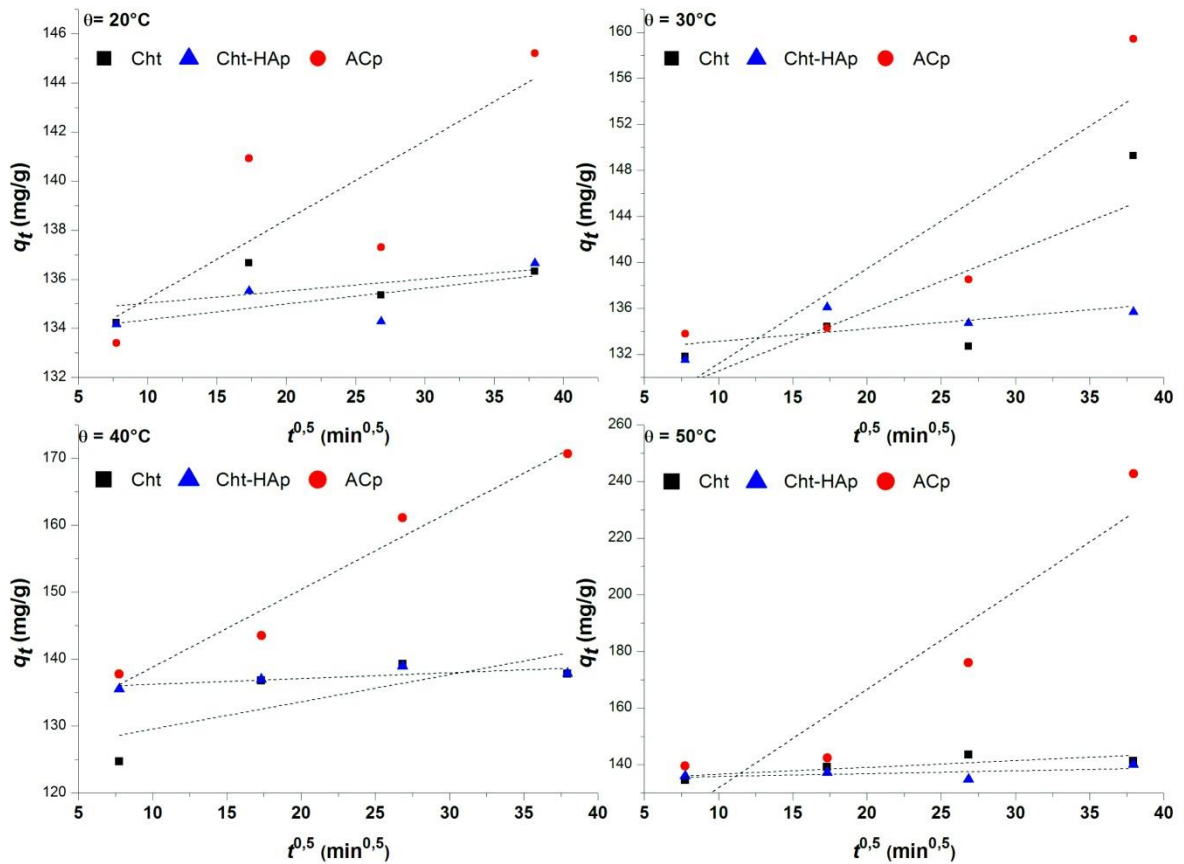
Rezultati usporedbe kinetičkog modela pseudo-prvog reda i adsorpcije CR bojila ukazuje na neslaganje. Vrijednosti R^2 pokazuju kako model ne opisuje dovoljno dobro proces adsorpcije bojila.

7.2. Model unutarčestične difuzije

Evaluacija modela unutarčestične difuzije provedena je linearizacijom njegovog izraza (jednadžba 5) kako bi se odredila konstanta brzine unutarčestične difuzije (k_i). Rezultate usporedbe modela unutarčestične difuzije s adsorpcijom CR bojila ma Cht, Cht-HAp i ACp prikazani su u tablici 7.2. te slici 7.2.

Tablica 7.2. Vrijednosti ravnotežne konstante brzine unutarčestične difuzije (k_i) i koeficijenta R^2 za Cht, Cht-HAp i ACp pri određenoj temperaturi.

	Cht		Cht-HAp		Acp	
	k_i ($\text{m} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$)	R_2	k_i ($\text{m} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$)	R^2	k_i ($\text{m} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$)	R_2
20°C	0,05	0,34	0,0642	0,50	0,321	0,679
30°C	0,52	0,67	0,1095	0,47	0,8264	0,777
40°C	0,41	0,62	0,0865	0,61	1,1597	0,964
50°C	0,24	0,645	0,09999	0,33	3,473	0,876



Slika 7.2. Usporedba modela unutarčestične difuzije i procesa adsorpcije CR bojila na kitozanskom (Cht) i kompozitnom (Cht-HAp) nosaču te aktivnom ugljenu (ACp) pri različitim temperaturama.

Iz dobivenih prikaza i izračunatih vrijednosti može se zaključiti kako model unutarčestične difuzije ne opisuje proces adsorpcije CR bojila. To potvrđuju niske vrijednosti R^2 dobivene za sve istraživane sustave.

Životopis

gdje sam i završila srednju školu u Gimnaziji Pula. Iste godine, 2012., upisujem preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer kemijsko inženjerstvo. Završni rad izradila sam na Zavodu za fizikalnu kemiju na temu „Metode bioloških ispitivanja materijala pogodnih za umjetna tkiva“. 2015. godine upisujem diplomski studij kemijskog inženjerstva, modul kemijsko-procesno inženjerstvo.