

Kitozanski nosači za uklanjanje industrijskih bojila iz vodene otopine

Komljen, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:700172>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Komljen

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Komljen

KITIZANSKI NOSAČI ZA UKLANJANJE INDUSTRIJSKIH BOJILA IZ
VODENE OTOPIKE

ZAVRŠNI 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.

Sažetak

U literaturi je posljednih godina velika pozornost usmjerena na primjenu kitozanskih proizvoda u postupku pročišćavanja otpadnih voda. Istraživanja materijala temeljena na kitozanu vrlo su zastupljena u području adsorpcijske znanosti. Ovaj rad ističe par primjera kitozanskih kompozita koji omogućavaju uklanjanje bojila iz vodenih otopina. Sažima ključne podatke o njihovoj primjeni te su razmotreni učinci parametara kao što su karakteristike kitozana, procesne varijable i uvjeti otopine koja se rabi u ispitivanjima. Rad se bazira na točno određenoj boji, kongo crvenoj, kako bi lakše usporedili dobivene podatke. Rezultat ovog rada je potvrda da kitozan ima veliku mogućnost napretka u polju adsorpcije te kako je njegova upotreba u uklanjanju bojila iz vodenih otopina na zasluženom usponu.

Ključne riječi: kitozan, kompoziti, adsorpcija, bojila, kongo crvena

Summary

In recent years considerable attention has been paid to the use of chitosan products in the waste water treatment process. Specifically, the use and development of chitosan-based materials make an expanding field in the area of adsorption science. This review highlights a couple of examples of chitosan composites that allow dye removal from aqueous solutions. It highlights some of the notable examples in the use of chitosan and analyzes the effects of parameters such as chitosan characteristics, process variables, and solution conditions used in the tests. The work is based on the exact color, Congo Red, to compare the obtained data better. The result of this review is a confirmation that chitosan has a great potential for progress in the field of adsorption and that it has a deserved role in removing dyes from aqueous solutions.

Key words: chitosan, composites, adsorption, dyes, Congo Red

SADRŽAJ

1.UVOD.....	1
2.KITIZAN	3
3.INDUSTRIJSKA BOJILA.....	5
3.1. Podjela bojila	5
3.2. Utjecaj sintetskih bojila na okoliš i zdravlje ljudi.....	7
3.3. Zakonska regulativa	8
3.4. Postupci uklanjanja bojila iz otpadnih voda	9
4.KONGO RED	10
5.ADSORPCIJA.....	12
5.1.Spektrometrija.....	14
5.2. Ravnotežni izotermni modeli	15
5.2.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma	16
5.2.2.Langmuirova adsorpcijska izoterma	17
6. ČIMBENICI ADSORPCIJE	20
6.1. Različiti kitozanski kompoziti i umreživanje	20
6.2. Utjecaj količine adsorbensa.....	23
6.3. Utjecaj pH.....	27
6.4. Utjecaj kontaktnog vremena.....	30
6.5. Utjecaj temperature	31
6.6. Adsorpcijske izoterme kompozita.....	33
5.ZAKLJUČAK.....	36
6.POPIS SIMBOLA.....	37
7.LITERATURA.....	38
8.ŽIVOTOPIS	40

1.UVOD

Mnoge industrije, kao što su industrije tekstila, papira, plastike i bojila, troše znatan volumen vode, a također koriste kemikalije tijekom proizvodnje te bojila za bojanje svojih proizvoda. Kao rezultat toga oni stvaraju znatnu količinu onečišćenih otpadnih voda. Toksični otpad industrije celuloze i papira glavni je izvor vodnog onečišćenja i uzrokovat će znatnu štetu primateljskim vodama ako se ispušta neobrađen. Ovu specifičnu vrstu onečišćenja karakterizira visoka biokemijska potrošnja kisika, kemijska potrošnja kisika, suspendirane krute tvari (uglavnom vlakna), loš miris, toksičnost (visoka koncentracija hranjivih tvari, prisutnost kloriranih fenolnih spojeva, itd.), te posebno boja. Bojilo je prvi kontaminant koji se prepoznaje u otpadnim vodama i prisutnost vrlo malih količina bojila u vodi je vrlo vidljiva i nepoželjna.

Poznato je da se otpadne vode koje sadrže boje vrlo teško pročišćavaju, budući da su boje nestabilne molekule (osobito azo boje), otporne na aerobnu razgradnju i stabilne za oksidirajuće tvari. Još jedna poteškoća je tretiranje otpadnih voda koje sadrže niske koncentracije molekula boja. U tom slučaju, uobičajene metode za uklanjanje boja su ekonomski nepovoljne i / ili tehnički komplicirane. Zbog visokih troškova koji su povezani s njihovim praktičnim primjenama, mnogi postupci za tretiranje boja u otpadnim vodama nisu široko primijenjeni u velikom dijelu industrije papira i tekstilne industrije. U praksi, niti jedan postupak ne osigurava adekvatan tretman, a kombinacija različitih procesa često se koristi za postizanje željene kvalitete vode na najekonomičniji način. Dakle, postoji potreba za razvijanjem novih metoda dekolorizacije koji su učinkoviti i prihvatljivi u industrijskoj uporabi.

Poznato je da je adsorpcija učinkovita i ekonomična metoda za dekontaminaciju vode. Ispitani su i predloženi različiti materijali za uklanjanje bojila. Međutim, još uvijek postoji potreba za razvojem jeftinih adsorbensa s visokim adsorpcijskim kapacitetima kako bi se smanjila doza bojila i smanjili problemi s odlaganjem. Adsorbensi se obično upotrebljavaju u obliku kuglica, šipki, letvica i slično, a moraju imati visoku otpornost na abraziju, visoku toplinsku stabilnost i male

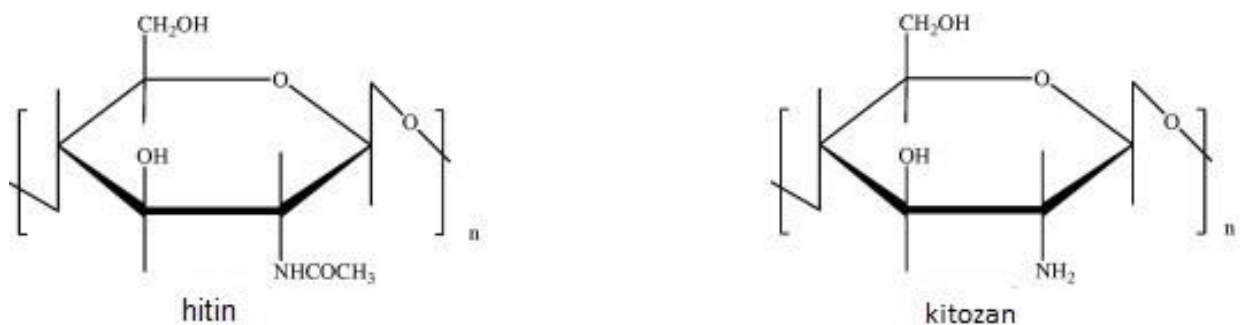
promjene pora što rezultira većom izloženom površinom i stoga višim kapacitetom adsorpcije. Najpoznatiji adsorbensi su silikagel, zeoliti te aktivni ugljen. Aktivni je ugljen nepolaran i jeftin, može se proizvesti od ugljikovog materijala te je najčešće korišten adsorbens jer se većina njegovih kemijskih i fizičkih svojstava mogu prilagoditi prema potrebama. Bojilo koje se najčešće koristi kao model u adsorpcijskim istraživanjima je kongo crvena ponajviše zbog toga što se može koristiti i kao indikator te joj je koncentraciju lako odrediti UV/VID spektrometrijom.

Nedavno je mnogo pozornosti usmjereno na različite biosorbenske materijale kao što su gljivična ili bakterijska biomasa i biopolimeri koji se mogu dobiti u velikim količinama i koji su bezopasni za prirodu. Posebna pozornost posvećena je polisaharidima kao što je kitozan. Iz literature je jasno da se biosorpcija bojila s kitozansom sve češće koristi za uklanjanje onečišćujućih tvari. Ovaj prirodni polimer posjeduje nekoliko intrinzičnih karakteristika koje ga čine učinkovitim biosorbensom za uklanjanje boje. Njegova uporaba kao biosorbensa opravdana je dvjema važnim prednostima: prvo, niskim troškovima, a drugo, njegovom izvanrednom kelatnom ponašanjem. No kitozan ima svoje prednosti i mane. Osim što je poznat po svojim adsorpcijskim svojstvima, može se pohvaliti i svojstvima poput hidrofilnosti, biokompatibilnosti, biorazgradivosti, netoksičnosti, antimikrobne aktivnosti, svojstvom krvnog antikoagulant, bioadhezivnosti, itd.¹ Međutim, nedostaci kao što su loša mehanička čvrstoća, laka aglomeracija ili stvaranje gela uglavnom ograničavaju primjene za uklanjanje onečišćivača okoliša zbog čega se teži modifikaciji kitozana kako bi mu poboljšali željena svojstva.³ Također je vrlo osjetljiv na pH jer može formirati gel ili se otapati ovisno o pH vrijednostima.

U ovom radu razmatrana je upotreba kitozana za uklanjanje bojila iz vodenih otopina, no pozornost je usmjerena na kitozanske kompozite koji pružaju manji trošak i bolju učinkovitost. Pregled literature omogućio je razmatranje ponašanja kitozanskih kompozita s obzirom na koncentraciju adsorbensa, pH vrijednost, temperaturu te kontaktno vrijeme, a također sadrži i podatke o endotermnosti odnosno egzotermnosti reakcije te kinetičkom modelu.

2.KITIZAN

Kitozan je linearni polisaharid sastavljen od pretežno nerazgranatih lanaca β -(1 \rightarrow 4) -2-acetoamido-2-deoksi-D-glukoze, a u prirodi je drugi najčešći polimer nakon celuloze. Kitozan je veoma važan derivat hitina (Slika 1) koji se dobiva iz ljuski životinja kao što su škampi, rakovi, gljive, insekti i slično.¹ Hitin je strukturno sličan celulozi, ali je aminopolimer i ima acetamidne skupine na položajima C-2 umjesto hidroksilnih skupina. Prisutnost ove skupine je izuzetno povoljna, pružajući posebne funkcije adsorpcije i mogućnost provođenja modifikacijskih reakcija. Sirovi polimer se komercijalno dobiva iz morskih rakova, prvenstveno zato što je velika količina otpada prisutna kao nusproizvod prerade hrane. Hitin se ekstrahira iz rakova kiselim tretmanom kako bi se kalcijev karbonat otopio nakon čega slijedi lužnata ekstrakcija za otapanje proteina i korak dekoloracije kako bi osigurali bezbojni produkt. Kitozan je topljiv u kiselim otopinama i kemijski je raznovrsniji od hitina ili celuloze. Glavni razlozi za to su nesumnjivo njegova kationska priroda koja je jedinstvena među obiljem polisaharida i prirodnih polimera.²



Slika 1. Kemijska struktura hitina (N-acetil- β -D-glukozamin) i kitozana (poli(D-glukozamin))¹

Upravo zbog različitih svojstava, uporaba kitozana je sve češća i raširenija pa kitozan koristimo na primjer u poljoprivredne i hortikulture svrhe za obranu biljaka i povećanje prinosa te kao ekološki prihvatljivu biopesticidnu tvar koja pojačava urođenu sposobnost biljaka da se brane od gljivičnih infekcija.⁴ Neka od istraživanja ukazuju na kitozanska hipoalergenska i prirodna antibakterijska svojstva koja podržavaju uporabu kitozana u medicinske svrhe za zaustavljanje krvarenja te hemostatska svojstva koja smanjuju bol blokiranjem živčanih završetaka.⁵ Pošto je

kitozan mukoadhezivan i reaktivan te ima pozitivan naboj pod kiselim uvjetima omogućeno je također korištenje u transdermalnoj dostavi lijeka.⁶ Može biti kombiniran sa drugim materijalima pa se njegova uporaba još više proširuje.¹ Osim navedenog, važno je napomenuti ulogu kitozana i u farmaceutskoj, kozmetičkoj, prehrambenoj i tekstilnoj industriji te kemiji i biotehnologiji.²

Tablica 1. Prednosti i nedostaci kitozana²

PREDNOSTI	NEDOSTATCI
jeftin hidrofilni biopolimer	neporozni sorbens
široko dostupan u mnogim zemljama	različitost u svojstvima
obnovljiv izvor	pH osjetljivost
ekološki prihvatljiv	neučinkovit za kationske boje
izvanredno vezanje širokog spektra boja	loša mehanička svojstva
brza kinetika	niska specifična težina
visoka selektivnost u uklanjanju obojenih i vrlo razrijeđenih ili koncentriranih otopina	performanse ovise o podrijetlu i obradi polimera

Svojstva iz Tablice 1., odnosno prednosti, dovode do prepoznavanja tog poliamina kao obećavajuće sirovine za adsorpcijske svrhe.² Kitozan je prikladan adsorbens za uklanjanje boja i teških metala, a uzrok takve sposobnosti je prisutnost amino i hidroksilnih skupina, koje mogu poslužiti kao aktivna mjesta.¹ Da bi se poboljšale performanse kitozana kao adsorbensa amino se skupine kitozana mogu kationizirati, nakon čega adsorbiraju anionske boje snažno pomoću elektrostatske privlačnosti u kiselom mediju. Osim toga, koriste se i reagensi za umreživanje kao što su npr. glikosal, formaldehid te glutaradehid koji ne samo da stabiliziraju kitozan u kiselim otopinama tako da postane netopljiv, već i pojačavaju mehanička svojstva.¹ Zbog široke uporabe derivati kitozana su opsežno istraženi kao adsorbensi te je dokazano da kitozanski kompoziti imaju bolju sposobnost adsorpcije i otpornosti na kiseli okoliš.⁷

3.INDUSTRIJSKA BOJILA

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra, a imaju sposobnost bojenja različitih materijala poput tekstila, krzna, kože, papira, polimernih materijala, živežnih namirnica, farmaceutskih preparata i sl. Bojila ulaze u materijal, tvore s njim kemijsku vezu, vežu se privlačnim silama ili unutar materijala tvore netopljive spojeve. Neka tvar pokazuje obojenost ako apsorbira dio svjetlosti koja na nju pada, dok njezina boja ovisi o preostalom dijelu svjetlosti koji se propušta ili reflektira. Njihova boja posljedica je apsorpcije svjetlosti iz vidljivog dijela spektra, odnosno svjetlosnih valova valnih duljina od 380 do 760 nm. Zajedničko kemijsko svojstvo svih tvari koje pokazuju obojenost je nezasićenost veza u strukturi njihove molekule.⁸ Obojenost ovisi o broju i razmješčaju dvostrukih veza i kromofora, odnosno o kemijskoj strukturi tvari. Svako bojilo mora u molekuli sadržavati kromofornu skupinu koja je nosilac boje (karbonilna $-C=O$, etilenska $-C=C-$, nitrozo-skupina $-N=O$, azo-skupina $-N=N-$) i auksokromnu skupinu ($-OH$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-COOH$) koja omogućuje vezanje bojila za podlogu. Spoj kromofora i auksokroma zove se kromogen.⁹ Većina organskih sintetskih bojila ima aromatsku strukturu benzenskog i/ili naftalenskog tipa.

3.1. Podjela bojila

Sva bojila mogu se prema podrijetlu podijeliti na prirodna i sintetska. Prirodna bojila, iako su prva otkrivena, iskorištena su u vrlo maloj količini te se danas malo i koriste zbog svoje slabije učinkovitosti i visoke cijene. Uglavnom se dobivaju iz korijenja, kore, bobica ili različitih insekata te lišća raznih biljaka, a jedna od takvih je npr. kana (slika 2.).¹⁰ Sintetska bojila dobivaju se kemijskom sintezom, učinkovitost im je visoka, a cijena relativno niska u usporedbi s prirodnim bojilima.



Slika 2. Slika kane¹⁰

Bojila su klasificirana prema topivosti i kemijskim svojstvima pa razlikujemo kisela, bazična, direktna, močilna, reaktivna, disperzna, azo i sumporna bojila. Kisela bojila su anionska bojila koja su topiva u vodi, a primjenjuju se na vlaknima kao što su svila, vuna, najlon i modificirana akrilna vlakna korištenjem neutralnih do kiselih kupelji. Vežanje na vlakno pripisuje se, stvaranju soli između anionskih skupina u bojama i kationskim skupinama u vlaknima. Većina sintetičkih bojila hrane spada u ovu kategoriju. Bazična bojila su kationska bojila topljiva u vodi koja se uglavnom primjenjuju na akrilnim vlaknima, ali se nalaze i u upotrebi za vunu i svilu. Obično je octena kiselina dodana kupelji za boju kako bi se pomoglo pri vežanju boje za vlakno. Izravno ili materijalno bojenje se obično provodi u neutralnoj ili lagano alkalnoj kupelji, pri ili blizu točke vrenja, uz dodatak natrijevog klorida (NaCl) ili natrij karbonata (Na_2CO_3). Ova se izravna bojila koriste na pamuku, papiru, koži, vuni, svili, i najlonu te kao pH pokazatelj. Močilna bojila zahtijevaju močila, što poboljšava postojanost boje. Izbor močila je vrlo važan korak jer različita močila mogu značajno promijeniti konačnu boju. Važno je napomenuti da mnoga močila, osobito ona u kategoriji teških metala, mogu biti opasna za zdravlje, pa njihova upotreba mora biti

vrlo oprezna. Još je bitno spomenuti azo bojila koja su posebna po tome što se azo boja proizvodi direktno na vlaknu ili unutar vlakna, a konačna se boja kontrolira izborom diazo-spojeva.¹⁰

Otkriće sintetskih bojila preuzima ulogu prirodnih bojila zbog već spomenutog niskog troška proizvodnje, ali i zbog svjetlijih boja, bolje otpornosti na čimbenike okoliša i jednostavne primjene. To je dovelo do veće potrošnje sintetičkih bojila nad prirodnim bojilima za većinu tipova industrijskih primjena.

3.2. Utjecaj sintetskih bojila na okoliš i zdravlje ljudi

Bojila su izrazito složene strukture i izražene postojanosti s obzirom na djelovanje svjetlosti, promjene temperature, djelovanje detergenata. U okolišu se teško razgrađuju i gube obojenost te ih je nužno ukloniti prije ispuštanja u okoliš.⁸ Proces uklanjanja takvih složenih spojeva dugotrajan je i složen. Uklanjanje obojenja ne podrazumijeva uvijek i smanjenje toksičnosti. Nepotpuna razgradnja i nastanak još toksičnijih razgradnih spojeva čine dodatan problem. Spojevi koji nastaju razgradnjom bojila mogu smanjiti prodiranje svjetlosti u vodu što rezultira smanjenom koncentracijom kisika u vodotocima. Sama bojila djeluju toksično i štete flori i fauni vodotoka (slika 3.). Mnoga bojila imaju mutageni i kancerogeni učinak na ljude.¹¹



Slika 3. Zagađenost vode uzrokovana od strane tekstilne industrije u Kini¹²

Opasnost od sintetskih bojila toliko je velika iz razloga što je teško kontrolirati upotrebu raznih novih bojila koja se neprestano sintetiziraju. Za svako novo bojilo, budući da predstavlja potpuno novi spoj, nitko ne zna kako će točno utjecati na okoliš i ljudsko zdravlje. Potreban je niz godina da bi se u potpunosti prikazala i vidjela njegova štetnost. Kao što je već rečeno sintetska bojila imaju aromatsku strukturu benzenskog i/ili naftalenskog tipa, a općenito se može reći da toksičnost spojeva raste zajedno s brojem benzenskih prstenova u strukturi molekule. Čak koncentracija manja od 1 mg/L bojila uzrokuje pojavu vidljive obojenosti i smanjuje bistrinu vode.¹⁰

3.3. Zakonska regulativa

Danas postoji cijeli niz zakonskih propisa kojima se od proizvođača zahtijeva definiranje štetnosti svakog proizvoda, njegove toksičnosti, iritabilnost kože i očiju, fotosenzitivnost, mutagenost i slično. Prema regulativi Europske zajednice REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), sve kemikalije koje se proizvode, stavljaju u promet i upotrebljavaju moraju biti registrirane, neovisno o tome smatraju li se opasnim ili neopasnim.⁸

Proizvođači tekstila, odjeće i ostali koji svoje proizvode žele plasirati na tržište Europske unije suočeni su sa zahtjevima jamstva ekološke prihvatljivosti svojih proizvoda. Ti kriteriji odnose se na vlakna, procese i kemikalije koji mogu dospjeti na tekstil u proizvodnji, preradi i oplemenjivanju te na ekološke zahtjeve vezane uz ponašanje proizvoda pri upotrebi. Na temelju ispunjenih tako definiranih zahtjeva stječe se pravo uporabe EZ-oznake ekološke prihvatljivosti (Zakon o vodama, Uredba o klasifikaciji voda).¹³

Tijekom zadnjih nekoliko godina u brojnim su zemljama postavljeni zakonski uvjeti u vezi zbrinjavanja obojenih otpadnih voda. Oni se neprestano pooštravaju i zahtijevaju pročišćavanje otpadnih voda koje sadrže organska sintetska bojila do stupnja koji je u skladu s ekološkom prihvatljivošću.⁸ U Republici Hrvatskoj Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda u Prilogu 5. (Granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu tekstila) navodi da u površinskim vodama i sustavu javne odvodnje ne smiju biti prisutna

bojila. Osim toga provjeravaju se fizikalno kemijski, ekotoksikološki, organski i anorganski pokazatelji.¹⁴

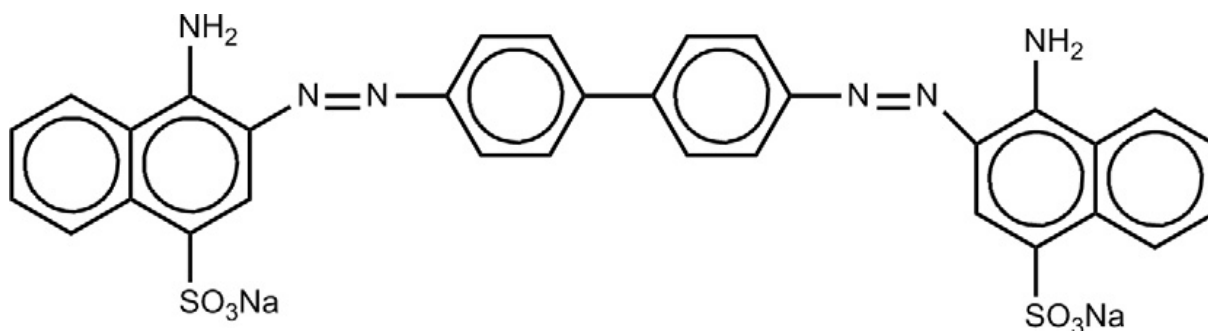
3.4. Postupci uklanjanja bojila iz otpadnih voda

Uklanjanje bojila iz otpadnih voda otežano je kako zbog njihove dobre topljivosti, tako i zbog postojanosti, odnosno foto- i termo-stabilnosti, kao i teške biorazgradljivosti. Postoji velik broj metoda koje se koriste za obradu otpadnih voda opterećenih organskim bojilima i koje se mogu podijeliti na fizikalno-kemijske i biološke metode uklanjanja bojila. Vrlo često su sintetska bojila prisutna u industrijskim otpadnim vodama otporna na razgradnju (uklanjanje) pomoću mikroorganizama, stoga su u realnim sustavima najčešće primjenjivane metode fizikalno-kemijske metode, poput adsorpcije, koagulacije i flokulacije, oksidacije s klorom, ozonom ili vodikovim peroksidom, elektrolize, redukcije, elektrokemijske obrade, ionske izmjene, membranskih procesa, itd. Osnovni nedostaci navedenih metoda uključuju visoku cijenu, nedovoljnu učinkovitost i često nastajanje toksičnih razgradnih produkata ili različitih muljeva.¹⁵ Zbog ovoga se sve više koriste biotehnološki postupci uklanjanja bojila iz otpadnih voda, budući da su ekonomski povoljniji u odnosu na fizikalno-kemijske postupke. Nedostatak bioloških postupaka uključuje težu kontrolu procesa, budući da je potrebno osigurati optimalne uvjete za rast i razmnožavanje mikroorganizama koji provode uklanjanje bojila (temperatura, pH, udjel vode, koncentracija kisika, itd.).

4.KONGO RED

Kongo Red je englesko ime za crvenu boju formule $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$, a nosi naziv dinatrijev 4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonato-naftalen-2-il) diazenilfenil]fenil] diazenil-naftalen-1-sulfonat (slika 4). S obzirom da kongo crvena sadrži dvije kromoforne azo skupine (-N=N-) te kiselu auksokromnu sulfonsku skupinu (-SO₃H) povezanu s benzenskim prstenom, ovo bojilo pripada grupi kiselih diazo bojila. Kongo crvena je prah crveno-smeđe boje, dobro topljiv u vodi. Maksimalna apsorbancija kongo crvene u vodenoj otopini je između 497 i 500 nm.

Ovo bojilo je prvo sintetsko azo bojilo proizvedeno za izravno bojenje pamuka. Otpadne vode koje su zagađene ovim bojilom potječu od brojnih industrija, a ova je boja ujedno i ozbiljna opasnost ne samo za organizme koji žive u vodi već i za ljude zbog svoje kancerogenosti.



Slika 4. Struktura kongo crvene boje (molekulska formula: $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$)¹

Zbog promjene boje od plave do crvene pri pH 3,0-5,2, kongo crvena može se koristiti kao indikator pH. Budući da je promjena boje približno inverzna od lakmusa, kongo crvena se može koristiti sa lakmus papirom tako da se doda kap ili dva kongo crvene i u kiselinu i u bazičnu otopinu. Umakanje crvenog lakmus papira u crvenoj otopini rezultirat će plavim obojenjem, dok će se u plavoj otopini plavi lakmus papir obojati crveno. Kongo crvena također ima sklonost agregiranju u vodenim i organskim otopinama, a predloženi mehanizmi sugeriraju hidrofobne interakcije između aromatskih prstenova molekula boja. Ovaj fenomen agregacije prevladava u otopinama visoke koncentracije kongo crvene, pri visokom salinitetu i/ili niskom pH.

Njena se koncentracija može odrediti, kao što je već spomenuto, pomoću spektrofotometra, što uključujući i dosad navedeno, ovu boju čini lakom za korištenje prilikom istraživanja.

5.ADSORPCIJA

Adsorpcija je jedan od fizikalno – kemijskih procesa pri kojem se tvar iz tekuće faze veže na čvrstu te je jedan od najčešće korištenih postupaka uklanjanja bojila iz otpadnih voda. Odvija se u graničnom području faza, odnosno na granici faza krutina/plin i krutina/tekućina. Sam proces uključuje povećanje koncentracije određene komponente (adsorbata) na površini čvrste faze (adsorbensa). Adsorbens je čvrsta tvar koja ima svojstvo vezanja molekula plina ili molekula iz otopine na svojoj površini. To je naročito izraženo kod poroznih tvari čija je specifična aktivna površina znatno veća od geometrijske površine (aktivni ugljen, silikagel, zeoliti...). Sama pojava adsorpcije posljedica je djelovanja privlačnih sila između površine adsorbensa i molekula u otopini (plinu), a očituje se oslobađanjem topline za vrijeme procesa. Prema prirodi privlačnih sila koje zadržavaju adsorbirane čestice na površini krute faze razlikujemo fizikalne i kemijske adsorpcijske procese. Fizikalna adsorpcija na krutinama pripisuje se silama međudjelovanja između krute površine i molekule adsorbata. Te su sile vrlo slične van der Waalsovima silama. Fizikalna adsorpcija je reverzna, a proces se odvija na čitavoj površini adsorbensa. Razvijena toplina kod fizikalne adsorpcije je uglavnom niska. Drugi tip adsorpcijskog međudjelovanja je kemisorpcija. Odlikuje se velikim potencijalom međudjelovanja pa se oslobađaju visoke vrijednosti topline adsorpcije, približne onima pri nastanku kemijske veze. Kemisorpcija podrazumijeva nastajanje kemijske veze, odnosno kemijske reakcije adsorbensa i adsorbata.

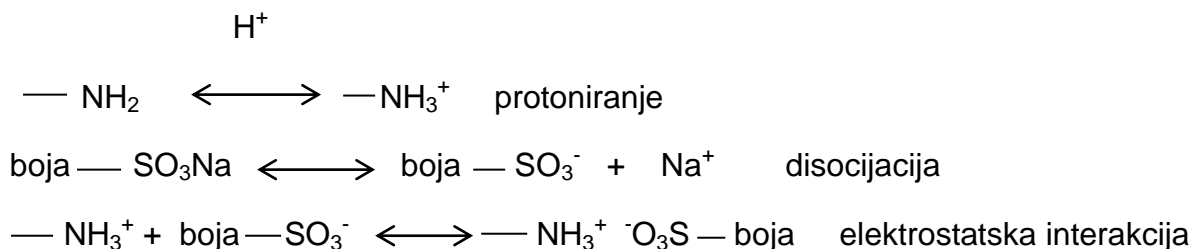
Prvi veliki izazov za područje adsorpcije je upravo odabir vrste adsorbensa (prema učinkovitosti i niskim troškovima) nakon čega slijedi identifikacija mehanizma adsorpcije. Za molekule boja, mehanizmi kojima se adsorpcija na kitozanu pojavljuje bili su predmet brojnih rasprava, a uključuju površinsku adsorpciju, kemisorpciju, difuziju i adsorpciju-kompleksiranje. Među velikim brojem radova posvećenih uklanjanju bojila kitozanskim materijalima, većina se usredotočuje na procjenu adsorpcijskih performansi, dok mehanizmi adsorpcije još uvijek nisu u potpunosti razjašnjeni. Različite su studije donijele različite zaključke. To se možda može objasniti činjenicom da mogu djelovati istodobno različite vrste interakcija kao što su kemijska veza, ionska izmjena, vodikove veze, hidrofobna privlačenja, van der Waalsova sila, fizikalna adsorpcija, mehanizmi agregacije, interakcije boja itd. Važno

je napomenuti da varijacija u pripremi kitozana i stvarnoj metodologiji često pridonosi komplikaciji. Širok raspon kemijskih struktura, pH, koncentracija soli i prisutnost liganada također otežava usporedbu rezultata.

Općenito, može se pretpostaviti da se mehanizam uklanjanja boje adsorpcijom adsorbentskim materijalom sastoji od sljedeća četiri koraka:

- 1) Difuzija u masi: migracija boje iz unutrašnjosti otopine na površinu adsorbenta
- 2) Difuzija kroz film: difuzija boje preko graničnog sloja na površinu adsorbenta
- 3) Difuzija u pore: transport boje s površine u unutrašnjost pore čestice
- 4) Kemijska reakcija: adsorpcija boje na aktivnom mjestu na površini materijala putem ionske izmjene, kompleksiranja i/ili kelacije.

Pojavu interakcije u vodenim otopinama, između hidrofilnog kitozana i anionskih hidrofobnih boja, dokazuju Muzzarelli i suradnici koristeći optičke i termodinamičke tehnike, nakon čega je poznato da je kemisorpcija (ionska izmjena, elektrostatska privlačnost) najčešći mehanizam s pH kao glavnim faktorom koji utječe na adsorpciju.



Shema 1. Mehanizam adsorpcije anionskih boja kitozanom u kiselim uvjetima

Shema 1 ukratko opisuje mehanizam: u prisutnosti H^+ , amino skupine kitozana postaju protonirane, a uz to u vodenoj se otopini anionska boja otopi te sulfonatna skupina disocira i pretvara u ione anionskog bojila. Proces adsorpcije nastavlja se zbog elektostatske privlačnosti između ta dva protuiona. Općenito, kada se početna koncentracija boje povećava, ravnotežni se pH smanjuje, što je i razumljivo budući da se više molekula boja adsorbira na materijal uz oslobađanje sve

više vodikovih iona što rezultira smanjenjem vrijednosti pH. Površinska adsorpcija je još jedan mehanizam kojim molekule boje mogu biti vezane za kitozan. Ovaj mehanizam predstavlja površinsku reakciju gdje molekulu privlači nabijena površina bez razmjene iona ili elektrona.²

5.1. Spektrometrija

Spektrometrije čine dio instrumentalnih metoda i postupaka kojima se mogu dobiti informacije o kemijskom sastavu i strukturi tvari na temelju separacije, detekcije i mjerenja energetske promjene što se događaju u atomskim jezgrama, atomskom elektronskom omotaču ili u molekulama kao posljedica interakcije s energijom. Govoreći u najširim okvirima u pozadini svih spektrometrijskih tehnika, kao i svih instrumentalnih tehnika općenito, je interakcija energije i uzorka. Ta energija može biti toplinska (plamena spektrometrija), električna (emisijaska spektrometrija s pobudom u električnom luku), energija elektromagnetskog zračenja (AAS, molekularna apsorpcijska spektrometrija u UV ili VID), zračenja protona (PIXE), kemijska itd. Interakcija s uzorkom može se odvijati na atomskoj ili molekularnoj razini pa govorimo o atomskim odnosno molekularnim spektrometrijama. Naziv spektrometrija može nositi svaki postupak mjerenja spektra tj. mjerenje intenziteta zračenja ovisno o energiji, valnoj duljini ili frekvenciji zračenja. Najveći broj spektrometrijskih tehnika prati elektromagnetsko zračenje (EMZ) nakon interakcije s uzorkom. Intenzitet elektromagnetskog zračenja I_0 smanjuje se prolazom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari (c) koja apsorbira zračenje, debljini sloja, tj. svjetlosnom putu kroz uzorak (b), molarnom apsorpcijskom koeficijentu (ϵ), specifičnom za svaku tvar, a mijenja se s valnom duljinom. Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak definirali su Lambert, Beer i Bourguier zakonom apsorpcije EMZ:

$$\log I_0/I = A = \epsilon \cdot c \cdot b$$

Spektrometrije pri kojima se mjeri elektromagnetsko zračenje nakon interakcije energije i uzorka, a koje obuhvaćaju ultraljubičasti (UV), vidljivi (VID) i infracrveni (IC) dio spektra u literaturi, pogotovo starijoj, nazivaju se i optičke spektrometrije. Vežu ih u tom nazivu klasični optički dijelovi instrumenata (prizme, leće, optičke mrežice).

Molekulska apsorpcijska spektrometrija u UV i VID dijelu EMZ koristi se za kvantitativna određivanja organskih i anorganskih tvari. Često se primjenjuje za određivanje metala u otopinama (mogu biti u otopini prisutni kao kationske vrste, anionske ili metalni kompleksi). (Slika 4) Nakon dobivenog apsorpcijskog spektra, crta se baždarni dijagram te se pomoću dobivene jednadžbe računa koncentracija željene tvari.¹⁶



Slika 5. Primjer spektrofotometra¹⁶

5.2. Ravnotežni izotermni modeli

Pri kontaktu tekuće faze s adsorbensom, molekule otopljene tvari prelaze na površinu adsorbensa sve dok se u sustavu ne uspostavi ravnoteža između tvari u otopini i iste te tvari u adsorbiranom stanju. Takvo ravnotežno stanje je dinamička ravnoteža koju karakterizira jednaka brzina suprotnih procesa, adsorpcije i desorpcije, a ravnotežno stanje svakog adsorpcijskog procesa može se opisati izoternim krivuljama, odnosno njihovim jednadžbama, koje se nazivaju adsorpcijskim izotermama. Adsorpcijske izoterme opisuju ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o koncentraciji otopljene tvari pri konstantnoj temperaturi.

Postoji niz matematičkih izraza za adsorpcijske izoterme kao što su na primjer:

- Langmuirova adsorpcijska izoterma
- Freundlichova adsorpcijska izoterma
- Redlich-Petersonova adsorpcijska izoterma
- Koble-Corriganova adsorpcijska izoterma
- Temkinova adsorpcijska izoterma
- Brunauer, Emmett, Teller (BET) jednadžba

Niti jedan model u potpunosti ne opisuje sve moguće sustave adsorbens-adsorbant, no među znanstvenicima najčešće se primjenjuju Freundlichova i Langmuirova adsorpcijska izoterma.

5.2.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova je izoterma, dobivena empirijski i prikazuje ovisnost količine adsorbirane tvari o koncentraciji otopine pri konstantnoj temperaturi te ima sljedeći oblik:

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (\text{eksponencijalni oblik})$$

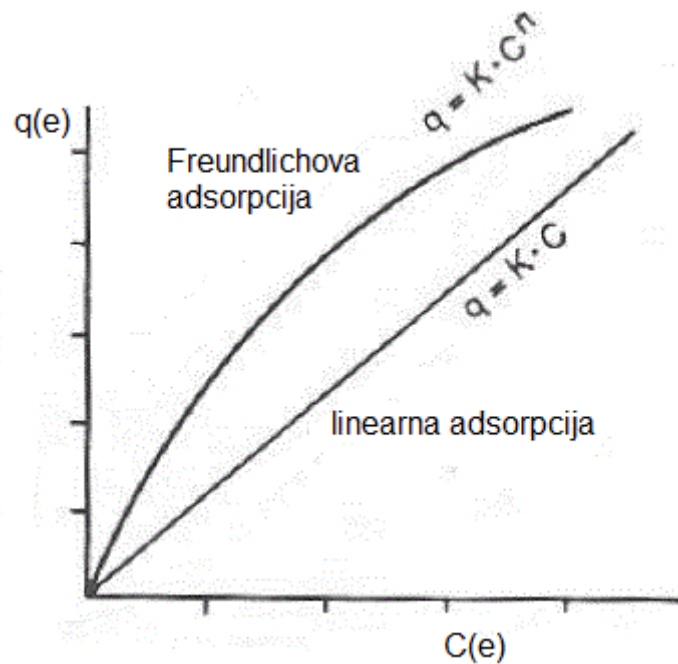
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{linearni oblik})$$

gdje je: q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

K_F – Freundlichova konstanta (mg/g)(mg/L)^{1/n}

n – parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije (-)



Slika 6. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Konstanta K_f svojstvena je svakom sustavu adsorbens-adsorbirana tvar, a primarno se odnosi na kapacitet adsorbensa za adsorpciju neke tvari. Veća vrijednost za K_f znači veći kapacitet adsorpcije. Konstanta $1/n$ je funkcija intenziteta (jačine) adsorpcije i veće vrijednosti $1/n$ znače slabiju adsorpcijsku vezu, dok manja vrijednost $1/n$ znači da je adsorpcijska veza jaka. Ukoliko je vrijednost $1/n$ vrlo mala, izotermna krivulja se približava horizontalnom položaju i naziva se ireverzibilna. Freundlichova se jednadžba obično upotrebljava za razrijeđene otopine i uske koncentracijske intervale.

5.2.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuirova izoterma izvedena je, s druge strane, teorijski na temelju pretpostavki da se adsorpcija odvija tako dugo dok površinu adsorbensa potpuno ne prekrije monomolekularni sloj adsorbirane tvari. Kod ovog tipa adsorpcije, entalpije adsorpcije jednake su za sve molekule, nema favoriziranih adsorpcijskih mjesta te se adsorbirane molekule ne mogu slobodno gibati na površini adsorbensa.

Langmuirova jednađba podrazumijeva sljedeće uvjete:

- adsorpcija je reverzibilna
- na adsorbensu se formira monomolekularni sloj
- ograničena površina adsorpcije
- otopina je u ravnotežnom stanju

Jednađba Langmuirove izoterme dana je u sljedećem obliku:

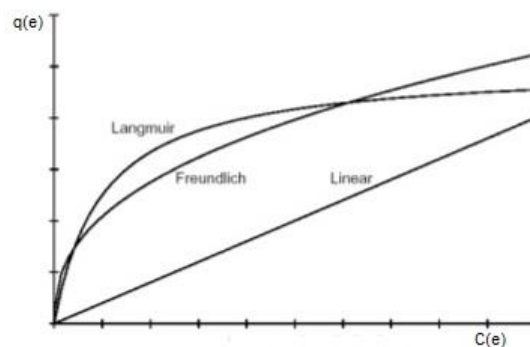
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{eksponencijalni oblik})$$

$$q_e = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m * K_L} \right) * \frac{1}{C_e} \quad (\text{linearni oblik})$$

gdje je: q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)
 q_m – maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)
 C_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)
 K_L – Langmuirova konstanta (L/mg)

Linear: $q = k_{lin} c$ Langmuir: $q = q_{max} \frac{K_L c}{1 + K_L c}$

Freundlich: $q = k_f c^n$



Slika 7. Langmuirova adsorpcijska izoterma u usporedbi s Freundlichovom

Određivanje konstanti u adsorpcijskim izotermama provodi se u cilju definiranja vrste adsorpcije u pojedinom sustavu adsorbat – adsorbens što je važan podatak pri proračunima i projektiranju adsorpcijskih uređaja. Adsorpcijske izoterme daju, dakle, uvid u kapacitet pojedinog adsorpcijskog materijala za adsorpciju pojedine vrste otopljene tvari. U pravilu, strmija adsorpcijska izoterma u grafičkom prikazu ovisnosti dobivenih vrijednosti parametara, znači bolji učinak adsorbensa pri adsorpciji određene otopljene tvari.

6. ČIMBENICI ADSORPCIJE

Adsorpcijski proces započinje pri kontaktu adsorpcijskog materijala i adsorbata. Učinkovitost pojedinog materijala pri uklanjanju bojila iz vode ovisi o sljedećim čimbenicima:

- ukupnoj površini adsorbensa,
- veličini čestica adsorbensa,
- kemiji površine adsorbensa,
- vremenu kontakta (adsorpcije),
- karakteristikama adsorbata,
- pH,
- utjecaju stranih iona te
- utjecaju temperature

6.1. Različiti kitozanski kompoziti i umreživanje

Kompozit ili kompozitni materijal je građen od međusobno čvrsto spojenih različitih materijala radi dobivanja novog, drugačijeg materijala, s fizikalnim ili kemijskim svojstvima koja nadmašuju svojstva pojedinačnih dijelova (komponentata). Pritom se ne radi samo o poboljšanju preradbenih, doradnih i uporabnih svojstava (na primjer povećanje specifične čvrstoće i specifičnoga modula elastičnosti, toplinske postojanosti, otpornosti prema abraziji, itd.), nego i transportnih, skladišnih, otpadnih, uključujući konačno i cijenu. Većina kompozita sadrži jedan materijal kao kontinuiranu fazu (matricu), a u nju su uklopljeni odvojeni dijelovi druge faze, koja najčešće ima funkciju ojačala. Kao što je već spomenuto, postoje različite modifikacije kitozana koje omogućavaju adsorpciju boje iz vodene otopine pa ćemo nabrojati neke od njih, koji su se pokazali korisnima u adsorpciji.

I) Kitozan/montmorilonit kompoziti

Wang i Wang (2007.-e godine) izvještavaju o uporabi montmorilonita (prirodnog filosilikata) u formiranju kitozanskog kompozita za uklanjanje Kongo Reda. Proučavajući različite molarne omjere kitozana i montmorilonita otkrili su kako taj molarni omjer može utjecati na kemijsko okruženje kompozita, a time i na svojstva adsorpcije. Tako se povećanjem molarnog omjera kitozana prema montmorilonitu povećava adsorpcijski kapacitet Kongo Reda sve dok omjer ne premaši 1:1, nakon čega adsorpcija ostaje gotovo konstantna. Razlog tome može biti neutraliziranje početnog negativnog naboja montmorilonita kitozansom ili može biti uzrokovano od strane montmorilonita koji je zasićen količinom interkalirang kitozana.

II) Kitozan/ poliuretan kompozit

Won i sur. (2009) koriste poliuretan u obliku kitozanskog kompozita u adsorpciji Acid Violet 48. Naime, poliuretan ima različite primjene kao izolator krovova, fleksibilna pjena u tapaciranom namještaju, medicinski uređaji i nosač stopala. Utvrđeno je da poliuretanske pjene sadrže veliku površinu i poroznu strukturu koja omogućuje njegovo djeovanje kao matrični materijal za imobiliziranje različitih vrsta adsorbensa kao što su aktivni ugljik, zeoliti i hidroksiapatit u uklanjanju iona teških metala iz vodene otopine.

III) Kitozan/aktivirana glina kompozit

Glina ima široku primjenu zbog svojih kemijskih i fizikalnih svojstava te raznovrsne i također specifične površine. Modificirane gline su korištene kao katalizatori u organskoj sintezi, kao adsorbensi za uklanjanje različitih molekula te za adsorbiranje boja i teških metala. Gline su bogate fosilosilikatnim mineralima koji se sastoje od silicija, aluminijevog oksida i hidroksida, a slojevi od kojih je izgrađena negativno su nabijeni. Taj negativni naboj obično neutraliziraju međuslojni kationi kao što su Na^+ i K^+ . Molekule vode interkalirajući između slojeva dovode do ekspanzije strukture, tako da se otopljeni spoj može raspršivati u prostor između međusloja. Chang i Juang (2004) su proučavali specifičnu težinu kompozitnih zrnaca te su na osnovi

specifičnih gravitacijskih vrijednosti zaključili da dodavanje gline može povećati sposobnost kitozana da aglomerira i poboljšava tvrdoću zrnaca na temelju Stokesovih zakona. Ovo je važno u formiranju zrnaca jer olakšava odvajanje adsorbensa od otopine bez oticanja. U studijama adsorpcije metilenske plave i reaktivne boje (RR22), kitozanski kompoziti imali su usporedivu adsorpciju s kitozanskim zrcima.

IV) Kitozan/ kompozit sa palminim uljem

Hameed i sur. (2008) pripremili su kompozit kitozan / ulje palme kako bi se uklonio Reactive Blue 19. Autori su utvrdili da pH ima značajan utjecaj na adsorpcijski kapacitet kitozanskog kompozita. Pri nižoj pH vrijednosti, prisutno je više protona koje su protonirale amino skupine u kitozanu, zbog čega se povećava elektrostatska privlačnost između negativno nabijenih boja i pozitivno nabijenih aktivnih mjesta. Međutim, pri $pH > 10$, adsorpcijski kapacitet se strahovito smanjio zbog smanjenja ukupnog broja i promjera pora u kitozanskim zrcima. To je rezultiralo poteškoćama pri prijenosu molekula boja kad je nastupilo umreživanje kuglica. Hameed i sur. (2008) proučavali su četiri vrste izoterma Langmuira, Freundlicha, Temkina i Redlich-Petersona.

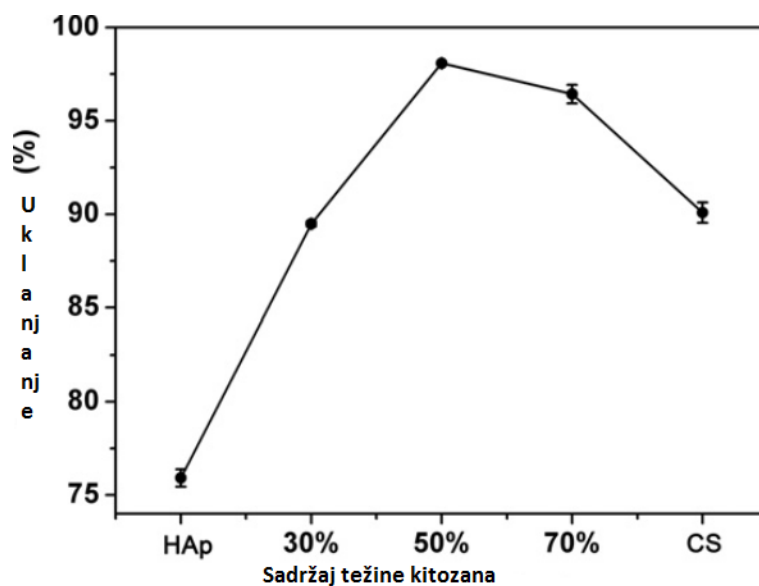
Umreživanje

Umreženje je veza koja povezuje jedan polimerni lanac s drugim, a mogu biti kovalentne veze ili ionske veze. Umreživanjem se modificiraju fizikalna svojstva polimera, a koristi se u sintetskoj polimernoj kemiji i biološkim znanostima.¹⁷ Upravo se ovo povezivanje, uz kemijske modifikacije, koristi za pojačavanje komercijalne primjene adsorbensa na bazi kitozana u procesima odstranjivanja bojila. Jedan od primjera su kitozanske hidrogelne kuglice impregnirane kationskim tenzidom, odnosno cetil trimetilamonij bromidom. Naime, sa samo malom količinom ove impregnacije uspješnost adsorpcije povećala se 1,94 puta više od onih normalnih kitozanskih zrnaca.¹⁸ Također postoji umreživanje hidrogelova kitozana s formaldehidom kako bi se reguliralo bubrenje¹⁹, a povezivanje kitozanskih zrnaca s ugljikovim nanocjevčicama je već prijavljeno kao uspješno zbog svojstva

nanocjevčica koje imaju veliku specifičnu površinu i šuplju i slojevitou strukturu.²⁰ Najčešće se radi o površinski aktivnim tvarima koje smanjuju površinsku napetost te tako poboljšavaju adsorpcijski kapacitet kitozana, odnosno poboljšavaju njegova mehanička svojstva.

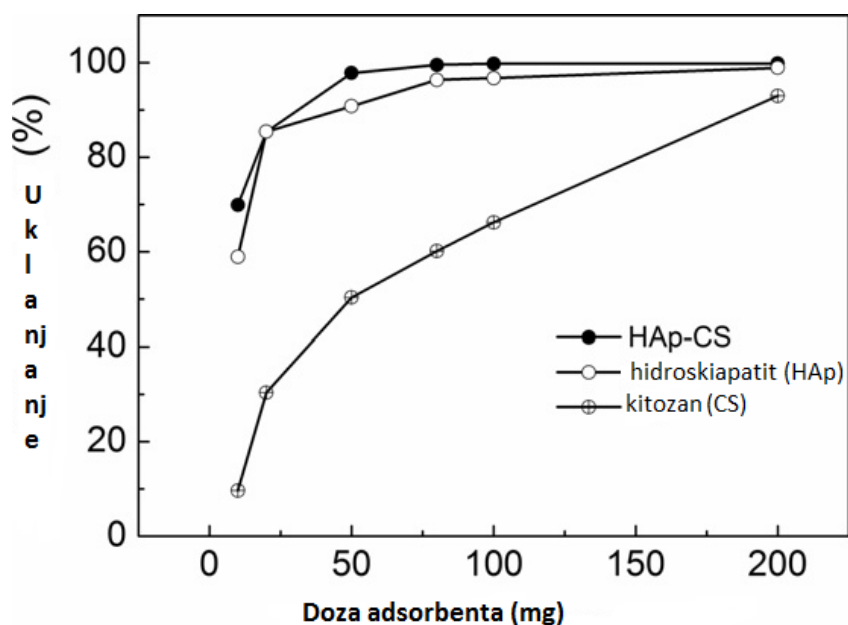
6.2. Utjecaj količine adsorbensa

Količina adsorbensa, odnosno materijala koji veže tvar iz otopine, igra veliku ulogu u uspješnosti adsorpcije. Naime, osim same vrste adsorbensa, vrlo je bitno koliko ćemo kojeg spoja imati više ili manje unutar kitozanskog kompozita. Jedan od radova koji daju uvid u količinu adsorbensa je onaj o uklanjanju kongo crvene pomoću hidroksiapatit-kitozanskog kompozita od strane Hou i njegovih suradnika. Oni su prepoznali potencijal ovog kompozita u adsorpciji boja jer se prethodno pokazao korisnim u biomedicini, a zabilježena su bila i korištenja u uklanjanju onečišćujućih tvari u okolišu.³ Hidroksiapatit je prirodno prisutan kao mineralni oblik kalcijevog apatita s formulom $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.²¹ Kao što je prikazano na slici 8. kitozan i hidroksiapatit pokazali su značajan afinitet prema kongo crvenoj, no kompozit daje znatno veći kapacitet za njenu adsorpciju. Maksimalna adsorpcija za kongo crvenu dobivena je s kompozitom koji sadrži 50% (težinskog udjela) kitozana. Kada je sadržaj kitozana bio manji od 50% , nije bilo moguće od strane kitozana da obuhvati sve hidroksiapatitne kristale, a dok je sadržaj 50%, čestice hidroksiapatita se savršeno ugrade u kompozite što ujedno pojačava adsorpcijsku učinkovitost kitozana za kongo crvenu. Učinkovitost uklanjanja kongo crvene, kao što vidimo na slici, se blago smanjuje s povećanjem daljnjeg udjela kitozana vjerojatno zbog njegovog zasićenja u kompozitima.³



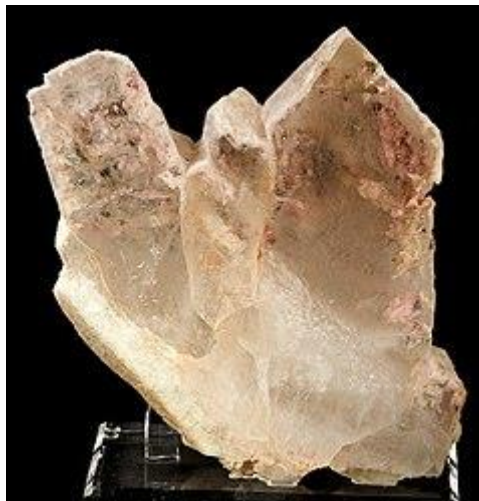
Slika 8. Utjecaj udjela kitozana u kompozitu na odstranjivanje kongo crvene³

Iz slike 9, vidljivo je kako doza adsorbensa djeluje na uklanjanje kongo crvene. Povećanjem količine kompozita povećala se učinkovitost uklanjanja kongo crvene u usporedbi sa samim kitozanom što ukazuje poboljšanje adsorpcije zbog prisutnosti hidroksiapatita.³



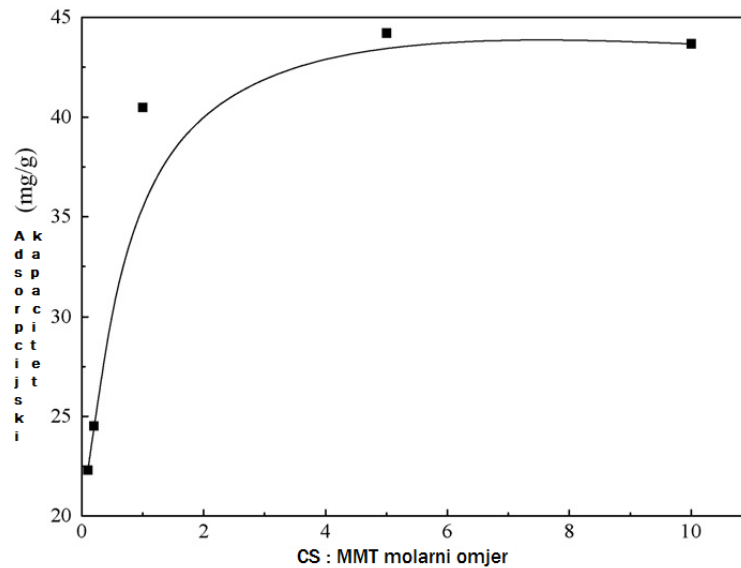
Slika 8. Utjecaj doze adsorbenta na odstranjivanje kongo crvene od strane kitozana, hidroksiapatita i HAp-CS (50/50) kompozita ($c(KC)=400\text{mg/L}$)³

Wang i suradnici sintetizirali su kitozan-montmorilonit nanokompozit u svrhu pronalaženja jefitnijeg adsorbensa. Montmorilonit je mineral, sastavni dio gline, a može se istaložiti iz vodene otopine u obliku mikroskopskih kristala. Pojedinačni kristali montmorilonitne gline nisu čvrsto vezani zbog čega voda može uzorkovati tzv. oticanje. Sadržaj je vode promjenjiv, a sama kemijska formula nosi naziv hidratizirani natrij kalcijev aluminijski magnezijev silikatni hidroksid $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. (slika 10)²²



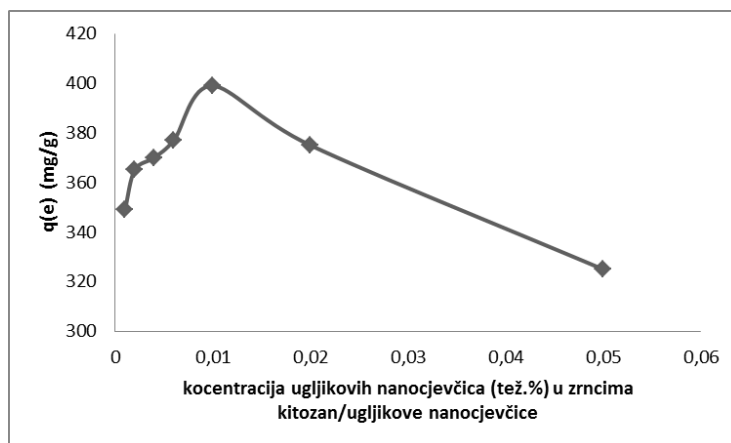
Slika 9. Uzorak montmorilonita²²

Wang i suradnici su utvrdili kako se promjenom molarnog omjera kitozana i montmorilonita u kompozitima može utjecati na sposobnost aglomeriranja što je važno za odvajanje adsorbensa od otopine. Slika 11. prikazuje učinak molarnih omjera kitozana i montmorilonita odnosno nanokompozita na adsorpcijski kapacitet kongo crvene. Vdijljivo je da se povećanjem omjera povećava i adsorpcijski kapacitet, a kada se približava omjeru 1:1 povećanje je malo. To je zbog toga što je povećanje količine kitozana korisno za neutraliziranje početnih negativnih naboja montmorilonita i za povećanje adsorpcijskih kapaciteta anionske kongo crvene boje za nanokompozite. Dakle, adsorpcijski kapaciteti boje rastu brzo s povećanjem molarnog omjera kitozana i montmorilonita od 1:10 do 1:1.²³



Slika 10. Utjecaj molarnog omjera kitozana (CS) i montmorilonita (MMT) na adsorpcijski kapacitet nanokompozita za kongo crvenu²³

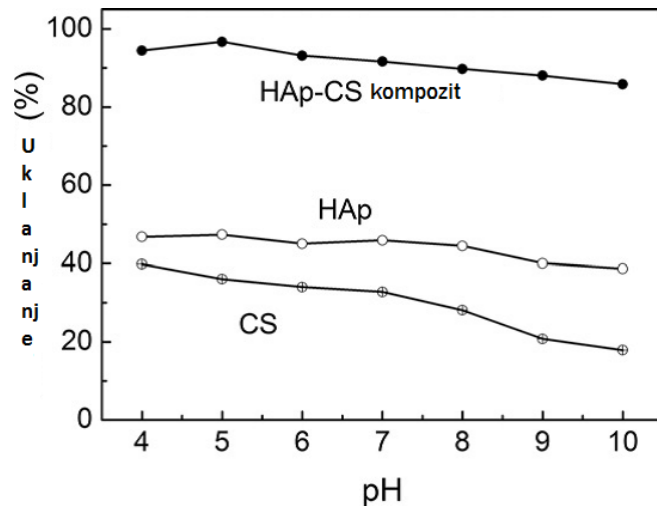
Adsorpcija kongo crvene pomoću kuglica hidrogela ojačanim ugljikovim nanocjevčicama također pokazuje uspješnosti u adsorpciji (slika 12). Maksimalna adsorpcija zabilježena je na 0,01 težinskog udjela ugljikovih nanocjevčica u zrcima kompozita kitozan/ugljikove nanocjevčice i nakon toga je smanjena sposobnost adsorpcije povećanjem te iste koncentracije do 0,05 težinskog udjela.²⁴ Visok adsorpcijski kapacitet kuglica uglavnom je rezultat dodavanja disperzijskog cetil trietil amonij bromida. Njegov učinak na adsorpciju je pojačavajući dijelom zbog hidrofobnih interakcija između njegovog hidrofobnog dijela i hidrofobnih dijelova kongo crvene, a djelomično zbog ionske interakcije između njegovog kationskog naboja i anionskog naboja na kongo crvenoj. Kuglice koje imaju više udjela ugljikovih nanocjevčica trebale bi imati bolju sposobnost adsorpcije zbog svoje velike specifične površine, međutim, adsorpcijski se kapacitet povećao samo do određene razine (0,01 tež.%). Veće koncentracije ugljikovih nanocjevčica u kuglicama kitozan/ugljikove nanocjevčice najvjerojatnije induciraju formiranje većih agregata koji ometaju pristup kongo crvenoj na adsorpcijsko mjesto.²⁴



Slika 11. Ovisnost adsorpcijskog kapaciteta o koncentraciji ugljikovih nanocjevčica (tež.%) u kompozitnim zrcima kitozan/ugljikove nanocjevčice²⁴

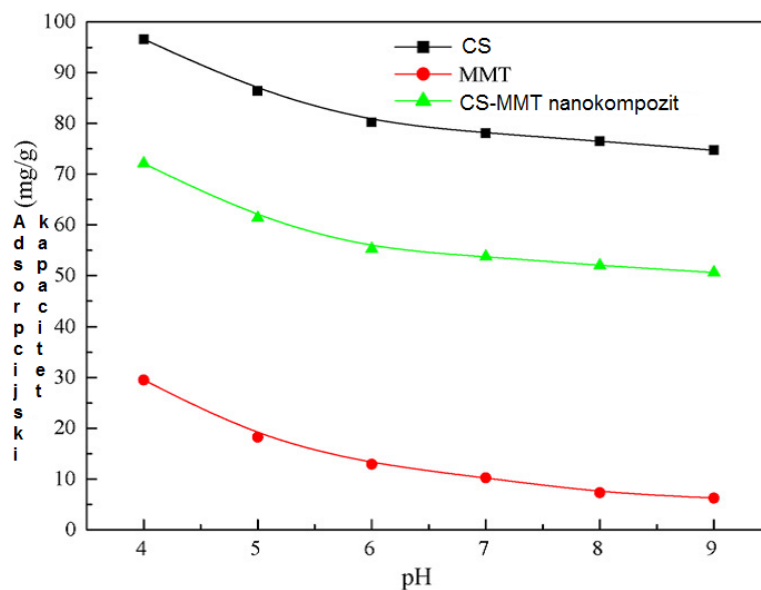
6.3. Utjecaj pH

I pH otopine boja utječe na kemiju molekula boje te adsorbensa. U studiji Houa i sur. ispitana je ovisnost kongo crvene adsorpcije o pH, a rezultati su prikazani na slici 13. Vidljivo je kako se nakon povećanja pH uzorka od 4 do 10, kongo crvena adsorpcijska učinkovitost kompozita, hidroksiapatita i kitozana smanjila oko 10%, 15 %, odnosno 30%. Osim toga, učinkovitost uklanjanja kongo crvene pomoću kompozita održava se iznad 85% u proučavanom pH području. Drugim riječima, kompozit je pokazao veći imunitet na promjenu pH od hidroksiapatita i kitozana na uklanjanju boje.³



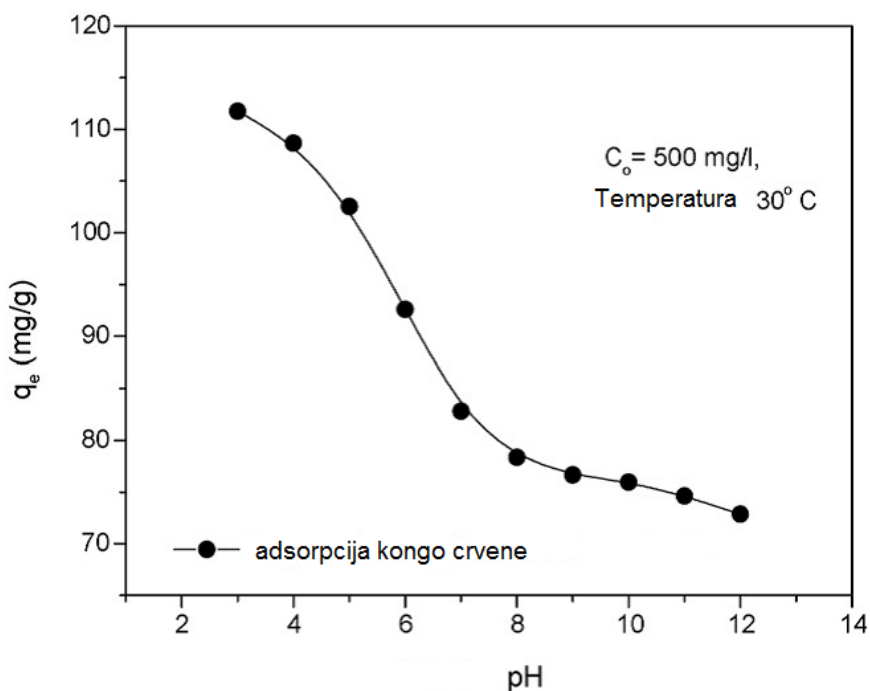
Slika 12. Utjecaj pH na učinkovitost odstranjivanja kongo crvene od strane kitozana, hidroksiapatita i HAp-CS (50/50) kompozita³

Utjecaj pH vrijednosti, kod kitozan-montmorilonita, na adsorpcijski kapacitet boja je prikazan na slici 14. Može se zaključiti kako se podizanjem vrijednosti pH od 4 do 9 smanjuje adsorpcijski kapacitet, slično kao i u prethodno spomenutom radu. U ovom slučaju najučinkovitija adsorpcija zbiva se pri 4 pH, no treba također istaknuti i da je kapacitet adsorpcije nanokompozita veći od srednjih vrijednosti kitozana i montmorilonita pri bilo kojem pH, što pomaže smanjenju tržišnih troškova kitozana. Wang i Wang predložili su dva mehanizma adsorpcije putem elektrostatskih interakcija i kemisorpcije. Elektrostatska interakcija dogodila se zbog protoniranja aminske skupine u kitozanu i anionskim bojama pri niskom pH. Iznad pH 7, prekomjerna količina hidroksilnih iona natječe se s anionskim bojama za aktivno mjesto, čime se smanjuje adsorpcija anionskih boja. Znatna količina adsorpcije pri višem pH vrijednosti ukazuje na to da je također došlo do kemisorpcije.²³



Slika 13. Utjecaj pH na adsorpcijski kapacitet kitozana, montmorilonita i nanokompozita²³

Chatterjee i suradnici istraživali su uklanjanje Kongo Reda pomoću kitozanskih kuglica hidrogela (engl. hydro beads). Pronađeno je, naime, da kitozan u obliku kuglica hidrogela pokazuje bolje adsorpcijske kapacitete od pahuljica. Kao što je i prije pokazano, adsorpcija se kongo crvene povećava sa smanjenjem vrijednosti pH, slično kao i u prethodna dva rada, a što ilustrira slika 15.²⁴

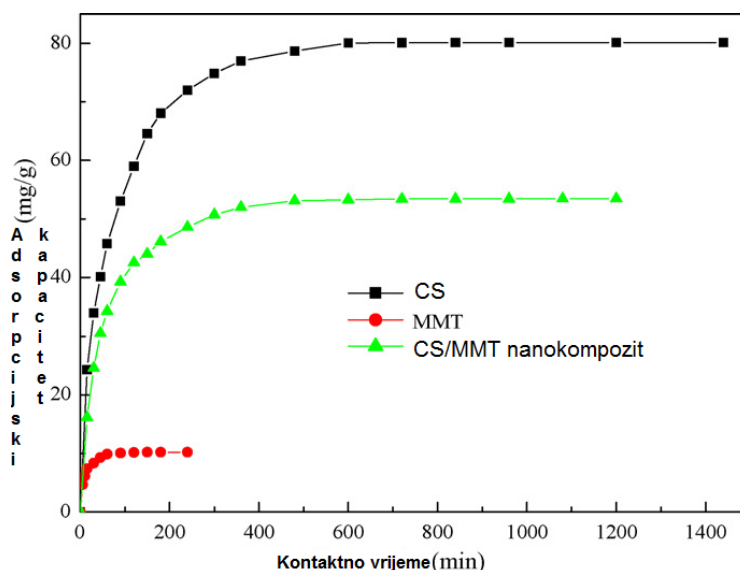


Slika 14. Utjecaj pH na adsorpciju kongo crvene od strane kitozan zrnaca²⁴

Kod ispitivanja kompozitnih zrnaca kitozan/ugljkove nanocjevčice i ponašanja pri promjeni pH, utvrđeno je da se adsorpcija smanjuje s povećanjem pH od 4,0 do 9,0, a adsorpcijski kapaciteti zrnaca su proporcionalno smanjeni sa 423,1 na 253,2 mg/g. U tom punom rasponu pH, pokazalo se da je adsorpcijski kapacitet kompozitnih zrnaca veći od zrnaca samog kitozana.²⁵

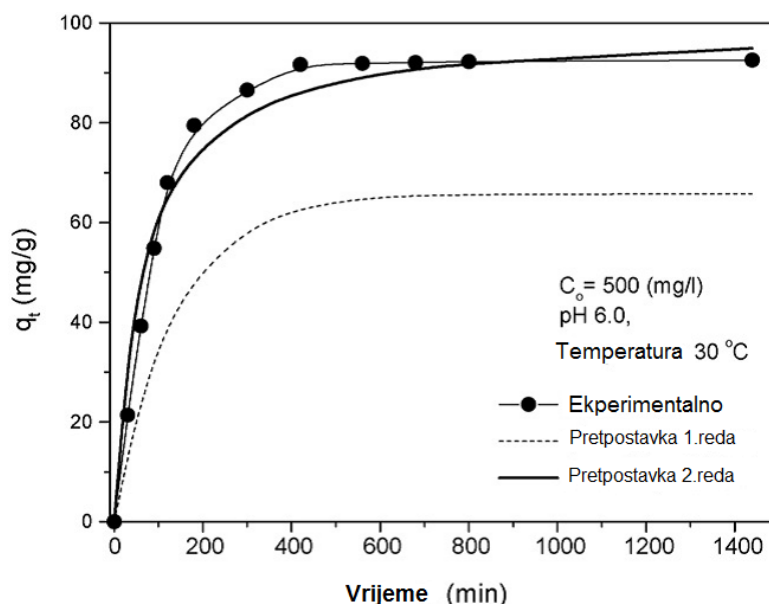
6.4. Utjecaj kontaktnog vremena

Adsorpcija je relativno spor proces i često je opisan sporim prijenosom mase iz kapljevine na čvrstu fazu, a nerijetko vrijedi da dulje kontaktno vrijeme osigurava bolju adsorpciju. Sljedeća slika, slika 16, prikazuje upravo učinak vremena kontakta na adsorpcijske kapacitete. Adsorpcijski se kapacitet kitozana, montmorilonita i nanokompozita brzo povećao u početnim fazama vremena kontakta i postupno povećavao sve do ravnoteže. Može se vidjeti da je adsorpcijska ravnoteža kongo crvene na kitozanu, montmorilonitu i nanokompozitu postignuta za 600, 120 i 480 min, pa se prema tome odabire vrijeme adsorpcije od 720 min da bi se dobile adsorpcijske izoterme koje osiguravaju postizanje ravnoteže adsorpcije.²³



Slika 15. Utjecaj vremena kontakta na adsorpcijski kapacitet kitozana, montmorilonita i nanokompozita za kongo crvenu²³

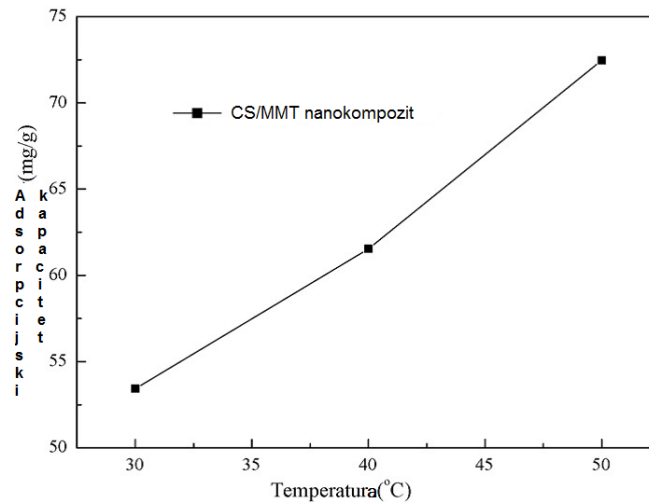
Adsorpcija se kongo crvene na kitozanskim zrcima, kao što je vidljivo na slici 17, u prvih 10 minuta odvija pri relativno velikoj brzini, a zatim se postupno smanjuje kako bi dosegla ravnotežu nakon 7 h. Početnu brzinu možemo pripisati vjerojatno većoj dostupnosti veznih mjesta oko površine kitozanskih zrnaca.²⁵



Slika 16. Utjecaj vremena kontakta na ravnotežu kongo crvene-kitozan pri različitoj početnoj koncentraciji boje²⁵

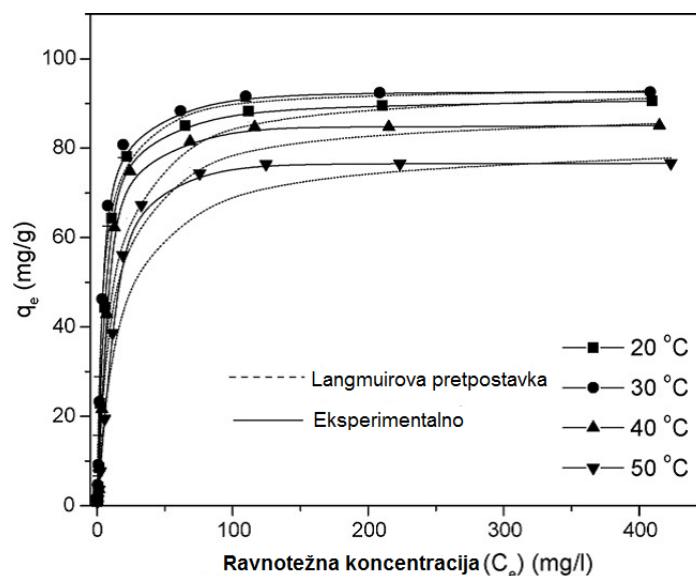
6.5. Utjecaj temperature

Kako povećavamo temperaturu, brzina reakcije se povećava. Kao gruba aproksimacija, za mnoge reakcije koje se događaju pri sobnoj temperaturi, brzina reakcije se udvostruči za svaku temperaturu od 10 ° C. Sljedeća slika (slika 18) prikazuje odnos između temperature i adsorpcijskog kapaciteta kitozan-montmorilonit nanokompozita za uklanjanje kongo crvene. Adsorpcijski je kapacitet nanokompozita povećan s povećanjem temperature od 30 do 50 °C, gdje je 50 °C ujedno i maksimalna temperatura čime je utvrđeno da povećanje temperature u ovom slučaju doprinosi adsorpciji.²³



Slika 17. Utjecaj temperature na adsorpcijski kapacitet nanokompozita pri uklanjanju kongo crvene²³

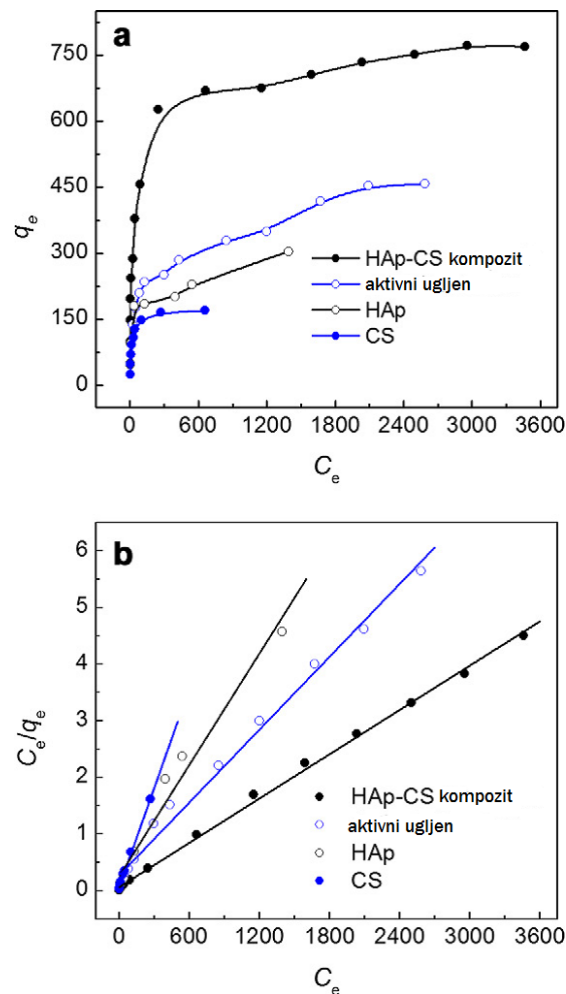
Kod adsorpcije kongo crvene na kitozanskim kuglicama hidrogela adsorpcija boje maksimalna je na 30 °C (slika 19). Vjerojatno s porastom temperature od 20 °C do 30°C dolazi do istiskivanja molekula otapala (vode) iz međufaznog područja što je povećalo mogućnost interakcije između boje i kitozana. Pored toga, pri povišenoj temperaturi došlo je do povećanja slobodnog volumena, što je također pogodovalo adsorpciji. Od 30°C nadalje, adsorpcija je počela naglo padati, što ukazuje na egzotermnu prirodu procesa. Štoviše, pri visokim temperaturama, fizička interakcija između kongo crvene i kitozana je oslabljena zbog slabljenja vodikovih veza i van der Walsovih interakcija.²⁴



Slika 18. Adsorpcija kongo crvene na različitim temperaturama²⁵

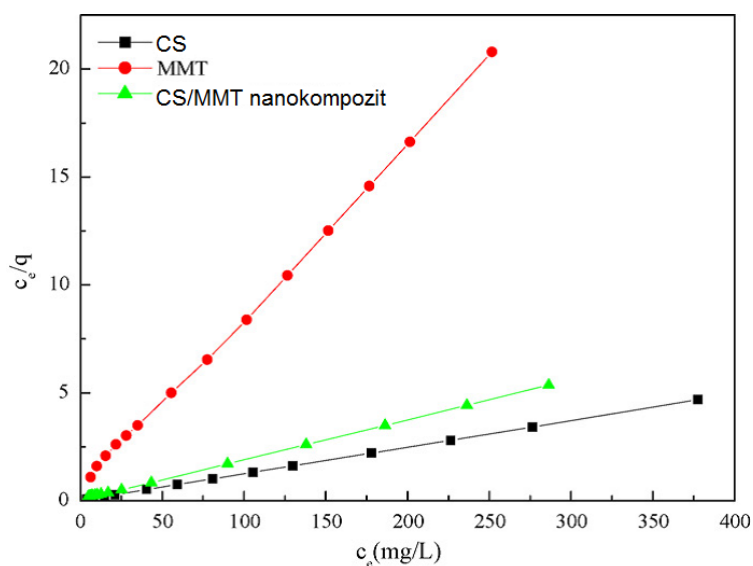
6.6. Adsorpcijske izoterme kompozita

Općenito gledajući, adsorpcija kongo crvene pomoću hidroksiapatit-kitozan kompozita pokazala je dvije faze: brzu fazu adsorpcije u prvih 180 minuta i sporiju fazu od 180-480 minuta što znači da je na početku bila prisutna brza adsorpcija površine, a kasnije unutarnja adsorpcija površine (transport s površine u unutrašnjost adsorbensa). Vremenska ovisnost za adsorpciju Kongo Reda pomoću kompozita je dobro opisana modelom pseudo-drugog reda. Adsorpcijske izoterme kongo crvene na hidroksiapatitu, kitozanu i kompozitu dane su na slici 20 (a). Iz slike je vidljivo da je adsorpcijski kapacitet kompozita mnogo veći od čistog hidroksiapatita i kitozana. Na slici je za usporedbu dodatno proučena adsorpcijska izoterma kongo crvene na aktivnom ugljiku, no i dalje je kompozit pokazao veći kapacitet.



Slika 19. (a) Adsorpcijske izoterme za kongo crvenu od strane kitozana, hidroskiapatita, kompozita, i aktivnog ugljena i (b) Langmuirove izoterme³

Langmuirove izoterme prikazane na slici 20 (b) omogućavaju bolje razumijevanje adsorpcije, a prikazane su linearnim linijama što upućuje na to da je adsorpcija kongo crvene rezultirala stvaranjem monosloja molekula kongo crvene. Izračunate vrijednosti ravnotežnog parametra bile su između 0 i 1 indicirajući da su kitozan, hidroksiapatit i kompozit povoljni adsorbenti za adsorpciju kongo crvene.³

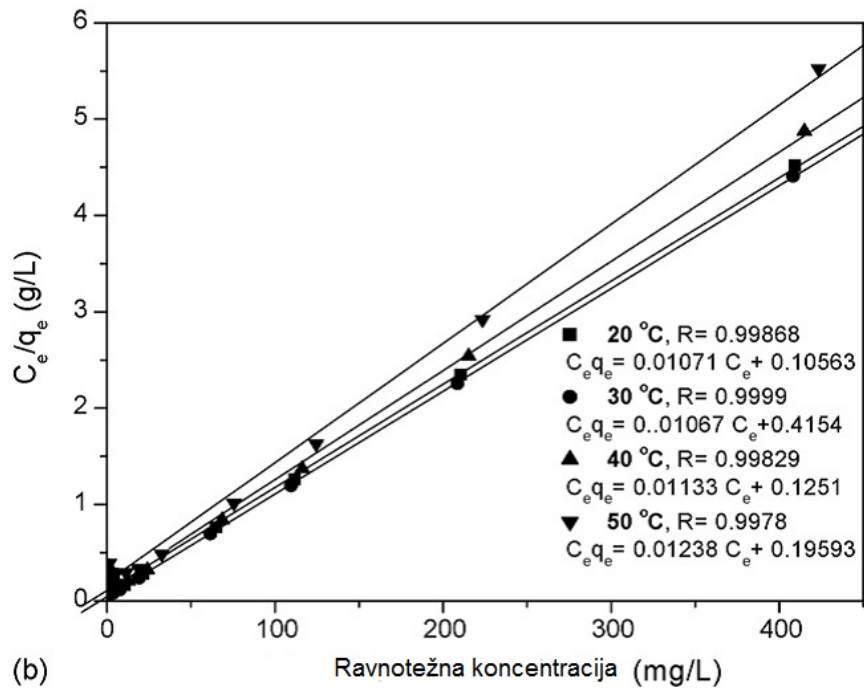


Slika 20. Langmuirove izoterme za adsorpciju kongo crvene od strane kitozana, montmorilonita i nanokompozita²³

Langmuirove izoterme, prikazane linearnim linijama na slici 21, ukazuju na jednostruko pokrivanje boje na površini. Vrijednosti maksimalne adsorpcije bile su vrlo blizu eksperimentalnih podataka, a vrijednost koeficijenta korelacije vrlo blizu 1 (0.999) što upućuje na pseudo-drugi red. U usporedbi s kitozanom, kitozan/montmorilonit nanokompoziti imaju dobru flokulacijsku sposobnost u vodenoj otopini, relativni niski trošak i relativno visoki adsorpcijski kapacitet, a za 400 mg kongo crvene bilo je potrebno oko 100 mg nanokompozita. Sve to upućuje kako se nanokompozit može koristiti kao alternativno sredstvo za adsorpciju u obojanim otpadnim vodama.²³

Langmuirov model iznimno dobro opisuje adsorpciju na kitozanskim kuglama (koeficijent korelacije ~ 1). Opći oblik izotermne krivulje, uključujući oštru zakrivljenost

u blizini točke zasićenja i kratko vrijeme ravnoteže, također su karakteristike Langmuirove ravnoteže s visokim kapacitetom sorpcije.



Slika 21. Langmuirove izoterme kongo crvene²⁴

U usporedbi s prije navedenim rezultatima adsorpcijski kapacitet kugli hidrogela je manji i za otprilike 100 mg kongo crvene, bilo je potrebno 1 g kitozanskih kugli. To ne znači da se i kitozanske kugle hidrogela ne mogu koristiti kao adsorbensi u vodenim otopinama boja.²⁴

5.ZAKLJUČAK

Proučavajući literaturu dobiven je uvid u proces adsorpcije kongo crvene pomoću kitozana, odnosno njegovih kompozita. Eksperimenti opisani u literaturi su provedeni šaržnim postupkom uz promjenu količine adsorbensa, temperature, pH te vremena kontakta te se na osnovi rezultata može zaključiti:

- Vrijeme za uspostavljanje adsorpcijske ravnoteže iznosi od 7-12h
- Kapacitet adsorpcije bojila kongo crvene pomoću kitozanskih kompozita raste s porastom temperature.
- Maksimalna adsorpcija zbiva se pri nižoj vrijednosti pH.
- Povećanjem količine kompozita povećala se učinkovitost uklanjanja, odnosno povećao se adsorpcijski kapacitet.
- Adsorpcijske izoterme obrađene su metodom linearne regresije te su uspoređene prema koeficijentima determinacije (R^2). Ustanovljeno je da Langmuirova izoterma ima najveće vrijednosti R^2 (>0.99) te da najbolje opisuje promatrane procese adsorpcije.
- Ispitivanjem adsorpcijske kinetike utvrđeno je da se promatrani proces odvija prema modelu pseudo-drugog reda.
- Dobiveni rezultati pokazuju da se kitozanski kompoziti mogu koristiti kao jeftini adsorbensi za obradu otpadnih voda koje sadrže bojilo kongo crvenu.

6.POPIS SIMBOLA

q_e = masa adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa

C_e = ravnotežna koncentracija tvari u otopini nakon adsorpcije

K_f , n = Freundlichove konstante

q_m i K_L = Langmuirovi koeficijenti

7.LITERATURA

- (1) W.S. Wan Ngaha, L.C. Teonga, M.A.K.M. Hanafiaha, *Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review*, Chemical Engineering Journal, 2010
- (2) Gregorio Crini, Pierre-Marie Badot, *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*, Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 399–447
- (3) Huijuan Hou, Ronghui Zhou, Peng Wu, Lan Wu, *Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite*, Chemical Engineering Journal, 2012
- (4) Naeem M.El-Sawy, Hassan A.Abd El-Rehim, Ahmed M.Elbarbary, El-Sayed A.Hegazy, *Radiation-induced degradation of chitosan for possible use as a growth promoter in agricultural purposes*, 2010, str. 555-562
- (5) Pusateri AE, McCarthy SJ, Gregory KW, Harris RA, Cardenas L, McManus AT, Goodwin CW Jr, *Effect of a Chitosan-Based Hemostatic Dressing on Blood Loss and Survival in a Model of Severe Venous Hemorrhage and Hepatic Injury in Swine*, 2003
- (6) Sunil A.Agnihotri, Nadagouda N.Mallikarjuna, Tejraj M.Aminabhavi, *Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery*, 2004, Pages 5-28
- (7) Gregorio Crini, *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*, 2006, Pages 1061-1085
- (8) Gudelj I., Hrenović J., Landeka T., Dragičević, Delaš F., Šoljan V. i Gudelj H: *Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju*, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, Volume 62, Str. 91.-100., 2011
- (9) Pervan S., Antonović A., Humar M., Straže A. i Gorišek Ž.: *Kemizam promjene boje parene i kuhane orahovine (Juglans regia L.)*, Drv. Industrija., vol. 57, br. 3, str. 127-133, 2006.
- (10) <https://en.wikipedia.org/wiki/Dye> (pristup 14.5.2017.)
- (11) Saratale R.G., Saratale G.D., Chang J.S., Govindwar S.P.: *Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 42, Pages 138–157, 2011.

- (12) <http://inhabitat.com/7-biggest-threats-to-the-environment-why-we-still-need-earth-day/> (pristup 14.5.2017.)
- (13) Jurac Z., Felić E., Jurac V.: *Otpadne vode u pamučnoj industriji Duga Resa*, UDK 628.316:677, 2008.
- (14) http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1681.html (pristup 22.8.2017)
- (15) Sandhya S., Padmavathy S., Swaminathan K., Subrahmanyam YV, Kaul SN: *Microaerophilic aerobic sequential batch reactor for treatment of azo dyes containing simulated wastewater*, *Process Biochem*, 40:885-90, 2005.
- (16) A. J. M. Horvat, K. Margeta, *Instrumentalna analiza*, Zagreb, 2009., str.18-27
- (17) Jessica D. Schiffman, Caroline L. Schauer: *Cross-Linking Chitosan Nanofibers*, *Biomacromolecules* 2007, 8, 594-601
- (18) Sudipta Chatterjee, Dae S. Lee, Min W. Lee, Seung H. Woo: *Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant*, *Bioresource Technology* 100, 2009, 3862–3868
- (19) A.Singh, S.S.Narvi, P.K.Dutta, N.D.Pandey: *External stimuli response on a novel chitosan hydrogel crosslinked with formaldehyde*, *Bull.Mater.Sci.*, Vol. 29, 2006
- (20) Sudipta Chatterjee, Dae S. Lee, Min W. Lee, Seung H. Woo: *Enhanced adsorption of congo red from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads impregnated with cetyl trimethyl ammonium bromide*, *Bioresource Technology* 100, 2009, 2803–2809
- (21) <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydroxylapatite> (pristup 9.8.2017.)
- (22) <https://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite> (pristup 22.8.2017.)
- (23) Li Wang, Aiqin Wang, *Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite*, *Journal of Hazardous Materials*, 2007
- (24) Sandipan Chatterjee, Sudipta Chatterjee, Bishnu P. Chatterjee, Arun K. Guha, *Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 299 (2007) 146–152
- (25) Sudipta Chatterjee, Min W. Lee, Seung H. Woo: *Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes*, *Bioresource Technology* 101, 2010, 1800–1806

8.ŽIVOTOPIS

Marija Komljen [REDACTED] Od 2002. do 2010. pohađa osnovnu školu Ksavera Šandora Đalskog u Donjoj Zelini, a srednjoškolsko obrazovanje stječe u Srednjoj školi Dragutina Stražimira u Svetom Ivanu Zelini gdje 2014 završava opću gimnaziju. Nakon mature upisuje studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studiranja je odradila studentsku praksu u PLIVI, u laboratoriju za kontrolu kvalitete.