

Utjecaj soli na obezbojavanje otopine bojila Everzol Black B procesom adsorpcije

Petra Mihovilović*, Mario Cetina, Branka Vojnović, Ana Pešić, Antonija Ivezic

Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, Hrvatska

*Dopisni autor: petra.mihovilovic@tff.unizg.hr

Prispjelo: 21. prosinca 2024.

Prihvaćeno: 28. siječnja 2025.

UDK 677.027.4:677.014



Ovaj je rad licenciran pod licencom
[Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Izvorni znanstveni rad**

Tekstilna industrija proizvodi znatne količine otpadnih voda, koje često sadrže i veliku količinu bojila zaostalih u procesu bojadisanja. Od mnogih dostupnih metoda za obezbojavanje, adsorpcija se pokazala jednom od najučinkovitijih i ekonomski najisplativijih. Naime, soli prisutne u otpadnoj vodi, koje se koriste i kao pomoćna sredstva u procesu bojadisanja, mogu povećati učinkovitost procesa adsorpcije. Cilj ovog rada bio je istražiti učinkovitost adsorpcije komercijalno dostupnog praškastog aktivnog ugljena za uklanjanje reaktivnog bojila Everzol Black B ($c_0 = 500 \text{ mg dm}^{-3}$) u prisutnosti natrijeva klorida u različitim koncentracijama ($c = 0,1$ i $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$). Istraživanja izotermne šaržne adsorpcije provedena su na $45 (\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ s $0,1 \text{ g}$ aktivnog ugljena u razdobljima od 15 minuta do 16 sati kada je postignuta ravnoteža, a rezultati su uspoređeni s postupkom adsorpcije u odsutnosti soli. Na temelju dobivenih rezultata utvrdili smo da proces adsorpcije u prisutnosti natrijeva klorida dovodi do povećanja učinkovitosti obezbojavanja. Neovisno o koncentraciji soli, adsorpcija slijedi kinetički model pseudo-drugog reda. Naposlijetku, određeni termodinamički parametri potvrdili su da prisutnost natrijeva klorida dovodi do energijski povoljnijeg procesa adsorpcije u odnosu na onaj u odsutnosti soli, te da veća koncentracija natrijeva klorida dovodi do spontanije adsorpcije.

Cljučne riječi: otpadne vode tekstilne industrije; Everzol Black B; izotermna adsorpcija; aktivni ugljen; ionska jakost; kinetika adsorpcije

Original scientific paper**

Influence of salt on the decolourisation of Everzol Black B dye solution by adsorption process

The textile industry produces considerable amounts of wastewater, which often contain high content of remained dyes from dyeing processes. Of the many decolourisation methods available, the adsorption has proven to be one of the most efficient and cost-effective. Namely, salts present in the wastewater due to its usage as auxiliaries in the dyeing process can increase the efficiency of the adsorption process. The aim of this paper was to investigate the adsorption efficiency of commercially available powdered activated carbon for the removal of the reactive dye Everzol Black B ($c_0 = 500 \text{ mg dm}^{-3}$) in the presence of sodium chloride at the different concentrations ($c = 0.1$ and 1.0 mol dm^{-3}). Isothermal batch adsorption studies were carried out at $45 (\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ with 0.1 g of activated carbon in the periods of 15 minutes to 16 hours when equilibrium was reached, and the results were compared with the adsorption process in a salt absence. Based on the results obtained, we determined that the adsorption process in a presence of sodium chloride results in increase in the decolourisation efficiency. Regardless of salt concentration adsorption follows the pseudo-second-order kinetic model. Finally, determined thermodynamic parameters confirmed that the presence of sodium chloride leads to more energetically favourable process compared to the one in salt absence, and that higher sodium chloride concentration leads to the more spontaneous adsorption.

Keywords: textile wastewater; Everzol Black B; isothermal adsorption; activated carbon; ionic strength; adsorption kinetics

**Izlaganje na 17. znanstveno-stručnom savjetovanju „Tekstilna znanost i gospodarstvo”, 28. siječnja 2025., Zagreb, Hrvatska

1. Uvod

Tekstilna industrija, kao jedna od industrija s najvećom potrošnjom voda, generira velike količine otpadnih voda doprinoseći s udjelom većim od 20% ukupnom globalnom zagađenju voda [1]. Otpadne vode tekstilne industrije mogu nastati u različitim fazama proizvodnje tekstilnih materijala (čišćenje sirovina, škrobljenje, iskuhavanje, bijeljenje, mercerizacija, bojadisanje, tiskanje, pranje i mokro čišćenje). Karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije razlikuju se od jedne proizvodne jedinice do druge ovisno o vrsti sirovina (vlakna biljnog i životinjskog podrijetla, ili sintetska vlakna) i primijenjenim tehnologijama [2]. U pogledu ekološkog utjecaja, gotovo sve otpadne vode tekstilne industrije jako su zagađene. Neobrađene otpadne vode često imaju povišenu temperaturu, visoku vrijednost mutnoće, pH i vodljivosti te kemijske potrošnje kisika (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK), a popraćene su i visokim sadržajem suspendiranih tvari [2,3]. Takve vode potrebno je obraditi ne samo za potrebe tehnoloških procesa kako bi se postigli zadovoljavajući učinci obrada, već i prije ispuštanja u prirodne recipijente, jer mogu izazvati štetne posljedice za okoliš.

Bojadisanje je jedan od najvažnijih procesa dorade tekstilnih materijala. Svake godine proizvede se više od 700.000 tona tekstilnih bojila, pri čemu se 15% suvišnog bojila uslijed nepotpunog iscrpljenja bojila iz kupelji ispušta kao otpadna voda u vodene tokove [4]. Čak i male količine bojila prisutne u vodi primjetno mijenjaju njihovo obojenje. Takve vode nisu estetski privlačne i predstavljaju ozbiljan ekološki problem. Prisutna bojila ometaju proces fotosinteze sprječavajući prodor svjetlosti, a time i proizvodnju hranjivih tvari i kisika. Bojila mogu ući u hranidbeni lanac te se bioakumulirati u ljudskom organizmu potencijalno imajući mutagene i kancerogene učinke [5]. Osim toga, procesi bojadisanja uključuju i uporabu različitih pomoćnih tvari poput kerijera i anorganskih soli [6]. Reaktivna bojila pokazuju brojne prednosti, poput vibrantnosti obojenja, visoke postojanosti i jednostavnosti primjene, zbog čega su i jedna od najčešće korištenih bojila u procesu bojadisanja tekstilnih vlakana. Uklanjanje ili mineralizacija vodo-topivih reaktivnih bojila izuzetno je izazovan proces. Reaktivna bojila kao elektron-deficijentni spojevi manje su podložni razgradnji u prisutnosti svjetlosti, topline, oksidacijskih sredstava i mikroorganizama. Posljedično, ova bojila često prolaze neometano kroz konvencionalne sustave obrade otpadnih voda. Osim toga, cijepanje azo veze može dovesti do stvaranja toksičnih amina u efluentima [7,8]. Imajući to na umu, takve otpadne vode, ukoliko nisu prethodno

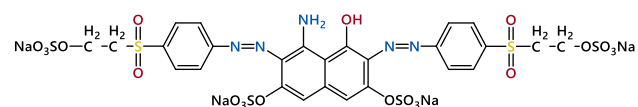
obrađene, predstavljaju ozbiljnu opasnost za okoliš. Za obezbojavanje otpadnih voda tekstilne industrije koriste se različite metode i tehnologije uz promjenjive učinkovitosti. Adsorpcija se izdvaja kao najbolja metoda prvenstveno zbog svoje velike učinkovitosti obezbojavanja. Također je ekonomski isplativa, ekološki prihvatljiva, najjednostavnije je izvedbe i moguća je uporaba recikliranog adsorbensa. Aktivni ugljen je još uvijek jedan od najpopularnijih adsorbensa za obradu otpadnih voda zbog niske cijene, dostupnosti, velike učinkovitosti adsorpcije i široke primjenjivosti [9].

Adsorpcija, kao vremenski ovisan proces, pod utjecajem je mnogih čimbenika, poput temperature, optimalne količine adsorbensa, početne koncentracije bojila, vrijednosti pH i ionske jakosti otopine. Otpadne vode tekstilne industrije nerijetko sadržavaju i veliki udio otopljenih anorganskih soli. Stoga je cilj ovog rada bio istražiti utjecaj prisutnosti natrijeva klorida na adsorpciju reaktivnog bojila Everzol Black B (EBB) na komercijalni praškasti aktivni ugljen i usporediti rezultate s procesom adsorpcije u odsutnosti soli [10]. Na temelju dobivenih rezultata određeni su kinetički parametri procesa adsorpcije Everzol Black B bojila i predložen je odgovarajući mehanizam adsorpcije.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Kemikalije

Za ispitivanje adsorpcije korišteno je bojilo Everzol Black B (EBB) tvrtke Evershine Enterprise Text-Tech Corporation (C.I. 20505, kemijska formula: $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$, $M_r = 991,82$). Strukturna formula bojila prikazana je na sl.1. Praškasti aktivni ugljen kupljen je od tvrtke Kemika, Hrvatska (veličina čestica: $<40 \mu m$ 85%, $>80 \mu m$ 5%). Adsorbens je osušen u sušioniku pri $105 \text{ }^\circ C$ tijekom 24 sata i spremljen u eksikator do uporabe.



Sl.1 Strukturna formula reaktivnog bojila Everzol Black B

2.2. Izotermna šaržna adsorpcijska istraživanja

Ispitivanje je provedeno obradom 50 cm^3 otopine bojila EBB koncentracije $c_0 = 500 \text{ mol dm}^{-3}$ u prisutnosti natrijeva klorida različitih koncentracija ($c = 0,1$ i $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) s $0,1 \text{ g}$ praškastog aktivnog ugljena u staklenim reagens bocama. Suspenzije su

mućkane pri različitim vremenima (15, 30, 45, 60, 120 minuta i 16 sati) pri brzini 250 rpm pri $45(\pm 1)^\circ\text{C}$ (mućkalica Heidolph Unimax 1010 i Incubator 1000). U prijašnjim istraživanjima vrijeme adsorpcije od 16 sati utvrđeno je kao odgovarajuće vrijeme za postizanje adsorpcijske ravnoteže [11]. Svi eksperimenti napravljeni su u triplicatima kako bi se potvrdila ponovljivost eksperimenta. Eksperimentalni podaci prikazani u tablicama i točke na grafičkim prikazima predstavljaju prosječne vrijednosti triju ponavljanja. Nakon mućkanja, suspenzije su filtrirane preko filterpapira plava vrpca, a koncentracija bojila u tekućoj fazi nakon procesa adsorpcije određena je spektrofotometrijskim praćenjem apsorpcije na UV-Vis spektrofotometru (Lambda 20, Perkin Elmer) pri valnoj duljini maksimalne apsorpcije ($\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ nm}$). Svim filtratima izmjerene su vrijednosti pH nakon provedene adsorpcije.

Količina adsorbiranog bojila u vremenu (t), q_t (mg g^{-1}) i u stanju ravnoteže q_e (mg g^{-1}), izračunata je prema:

$$q = \frac{V(c_0 - c_t)}{m} \quad (1)$$

pri čemu je:

c_0 početna koncentracija bojila ($c_0 = 500 \text{ mol dm}^{-3}$), c_t njegova koncentracija u tekućoj fazi u vremenu (t) i u ravnoteži ($t = 16$ sati), V volumen tekuće faze (dm^3), i m masa adsorbensa (g).

Učinkovitost adsorpcije, odnosno učinkovitost obezbojavanja (U_o) izračunata je prema:

$$U_o = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} * 100 \quad (2)$$

3. Rezultati s raspravom

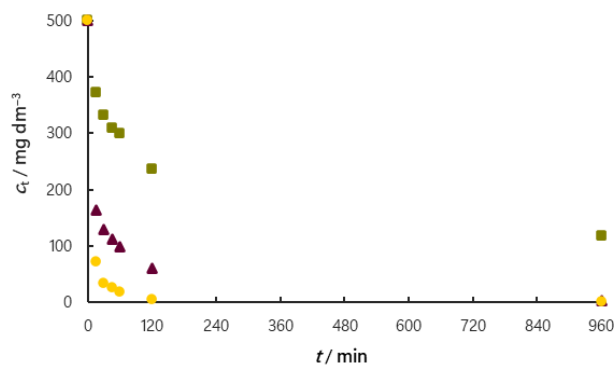
3.1. Utjecaj dodatka soli na proces adsorpcije

Cilj ovoga istraživanja bio je procijeniti utjecaj prisutnosti soli na obradu otpadnih voda s velikom količinom bojila procesom adsorpcije. Kao početna koncentracija bojila EBB odabrana je $c_0 = 500 \text{ mg dm}^{-3}$ s obzirom da je to očekivana vrijednost koncentracija bojila prisutnih u otpadnim vodama nakon procesa bojadisanja. Koncentracija bojila u tekućoj fazi (c_t) i količina adsorbiranog bojila (q_t) nakon odgovarajućeg vremena adsorpcije (t) za dvije koncentracije natrijeva klorida dane su u Tab.1., dok je koncentracija bojila u tekućoj fazi (c_t) tijekom procesa adsorpcije prikazana na sl.2. Izračunate vrijednosti uspoređene su s rezultatima dobivenim ispitivanjem procesa adsorpcije bez prisustva soli uz iste eksperimentalne uvjete (koncentracija bojila, masa adsorbensa i tem-

peratura) [10]. Sl.2 pokazuje da koncentracija adsorbata u tekućoj fazi (c_t) čak i u odsutnosti soli opada eksponencijalno s vremenom (t). Grafički prikaz se približno može podijeliti u nekoliko područja: vrlo brza početna adsorpcija, a zatim blaži i postupni pad u promjeni koncentracije bojila. Naposljetku, koncentracija bojila postiže stanje ravnoteže.

Tab.1 Koncentracija adsorbata u tekućoj fazi (c_t) i količina adsorbata (q_t) nakon odgovarajućeg vremena adsorpcije (t) za dvije koncentracije natrijeva klorida ($c = 0,1$ i $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) te bez natrijeva klorida [10].

t/min	$c(\text{NaCl}) = 0 \text{ mol dm}^{-3}$ [10]		$c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$		$c(\text{NaCl}) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$	
	$c_t/\text{mg dm}^{-3}$	$q_t/\text{mg g}^{-1}$	$c_t/\text{mg dm}^{-3}$	$q_t/\text{mg g}^{-1}$	$c_t/\text{mg dm}^{-3}$	$q_t/\text{mg g}^{-1}$
15	373,1	63,4	164,1	167,9	71,5	214,3
30	332,9	83,6	129,6	185,2	33,2	233,4
45	308,7	95,7	112,2	193,9	25,3	237,4
60	298,7	100,7	98,6	200,7	19,2	240,4
120	235,9	132,1	61,2	219,4	5,1	247,5
960	118,3	190,9	4,0	248,0	0,3	249,9



Sl.2 Utjecaj prisutnosti natrijeva klorida ($c = 0,1$ i $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) u usporedbi s adsorpcijom u njegovoj odsutnosti [10] na koncentraciju adsorbata u tekućoj fazi (c_t) nakon odgovarajućeg vremena adsorpcije (t) (■ bez NaCl; ▲ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl; ● $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl)

Eksperimentalni podaci (tab.1 i sl.2) pokazuju da prisutnost natrijeva klorida značajno utječe na proces adsorpcije bojila. Odnosno, koncentracija adsorbata u tekućoj fazi (c_t) značajno se smanjuje u prisutnosti natrijeva klorida tijekom cijelog procesa adsorpcije u usporedbi s adsorpcijom bez dodatka soli. Očito je da su postignuti znatno veći kapaciteti adsorpcije (q_e) za obje koncentracije natrijeva klorida ($q_e = 248,0$ i $248,9 \text{ mg g}^{-1}$).

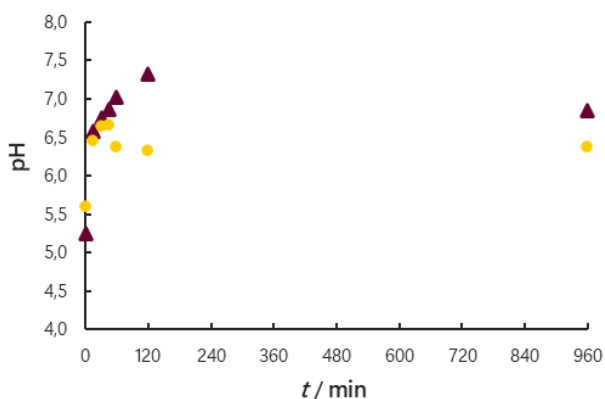
Kao što je već navedeno za adsorpcijske kapacitete, i U_o vrijednosti pokazuju da je adsorpcija mnogo veća u prisutnosti soli (tab.2). Uz višu koncentraciju soli ($c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) više od 90% bojila je uklonjeno čak u vrlo kratko vrijeme ($t = 30 \text{ min}$). Također je vidljivo da su otopine gotovo potpuno obezbojene u stanju ravnoteže neovisno o koncentraciji soli

($U_o = 99,2$ i $99,9\%$). Suprotno tome, u odsutnosti soli gotovo 25% bojila EBB zaostaje u otopini [10].

Tab.2 Učinkovitost obezbojavanja (U_o) nakon odgovarajućeg vremena adsorpcije (t) za proces adsorpcije u prisutnosti natrijeva klorida ($c = 0,1$ i $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) u usporedbi s adsorpcijom u odsutnosti natrijeva klorida [10]

t / min	$U_o / \%$		
	$c (\text{NaCl}) = 0 \text{ mol dm}^{-3}$ [10]	$c (\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	$c (\text{NaCl}) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$
15	25,4	67,2	85,7
30	33,4	74,1	93,4
45	38,3	77,6	94,9
60	40,3	80,3	96,2
120	52,8	87,8	99,0
960	76,3	99,2	99,9

Budući da proces adsorpcije ovisi o vrijednosti pH [12] te kako bi se utvrdilo mijenja li se vrijednost pH značajno tijekom procesa adsorpcije, izmjerena je vrijednost pH svih filtrata. Također je izmjerena i vrijednost pH otopine bojila EBB ($c_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Sl.3 prikazuje izmjerene vrijednosti pH otopina prije i nakon procesa adsorpcije.



Sl.3 Profili vrijednosti pH bojila EBB nakon adsorpcije u prisutnosti natrijeva klorida nakon odgovarajućeg vremena adsorpcije (t). (▲ 0,1 mol dm⁻³ NaCl i ● 1,0 mol dm⁻³ NaCl)

Primjetno je da su vrijednosti pH otopina nakon adsorpcije povišene u odnosu na početnu pH vrijednost za otprilike 1,0 pH jedinicu. Reaktivno bojilo Everzol Black B disocira u vodi na anion i natrijeve katione. Blago povećane vrijednosti pH nakon adsorpcije mogu se objasniti činjenicom da postoje privlačne interakcije između negativno nabijenog iona bojila i aktivnog ugljena. Određena količina vodikovih iona također će biti adsorbirana na površinu aktivnog ugljena. Kao rezultat te činjenice vrijednost pH filtra se povećala [13]. Međutim, treba uzeti u obzir da to nije značajna promjena u vrijednosti pH. Naime, puno veće razlike u kapacitetu adsorpcije opažene su pri mnogo nižim ili višim pH vrijednostima [12], što nije slučaj u ovom istraživanju.

3.2. Kinetika adsorpcije

Kako bi se odredio mehanizam adsorpcije, na temelju eksperimentalnih podataka provedena su kinetička istraživanja. Poznavajući kinetičke parametre, moguće je izračunati i brzine adsorpcije adsorbata u bilo kojem trenutku i preostalo vrijeme procesa adsorpcije. Kinetički modeli mogu se podijeliti u dvije grupe:

- pseudo kinetički modeli adsorpcije
- modeli prijenosa mase.

U ovom radu dobiveni eksperimentalni podaci analizirani su pomoću tri kinetička modela: pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i modelom unutarčestične difuzije. Modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda najčešće su korišteni modeli za određivanje kinetičkih parametara.

3.2.1. Kinetički model pseudo-prvog reda

Kinetički model pseudo-prvog reda prvi je razvio Lagergren [14]. Ovaj model opisuje brzinu adsorpcije otopljenih tvari iz tekuće faze temeljem kapaciteta čvrste faze. Može se reći da je brzina adsorpcije izravno proporcionalna broju slobodnih mjesta za vezanje molekula adsorbata na površini adsorbensa. Kinetički model izražen je sljedećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

gdje je k_1 konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min^{-1}).

Integriranjem ove jednačine uz granične uvjete $t = 0$ do $t = t$ i $q_t = q_t$ dobije se linearizirani matematički izraz:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

Kinetička konstanta pseudo-prvog reda (k_1) može se odrediti iz grafičkog prikaza logaritamskog odnosa razlike između masa adsorbirane tvari po masi adsorbensa u stanju ravnoteže i u vremenu (t) $\ln(q_e - q_t)$ i vremena (t). Ukoliko je jednačina pseudo-prvog reda primjenjiva, grafički prikaz bi trebao dati linearni odnos s visokim vrijednostima koeficijenta korelacije (R^2). Konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (k_1) može se izračunati iz nagiba pravca, dok se količina adsorbiranog bojila u stanju ravnoteže ($q_{e, \text{calc}}$) može izračunati iz odsjeka na ordinati. Vrijednosti konstante adsorpcije pseudo-prvog reda (k_1) i količina adsorbiranog bojila u stanju ravnoteže ($q_{e, \text{calc}}$) za proces adsorpcije bojila EBB na aktivnom ugljenu u prisutnosti natrijeva klorida koncentracije 0,1 i 1,0 mol dm⁻³ prikazane su u tab.3.

Tab.3 Kinetički parametri za adsorpciju bojila EBB na aktivnom ugljenu u prisutnosti natrijeva klorida ($c = 0,1$ i $1,0$ mol dm^{-3})

c (NaCl) / mol dm^{-3}	$q_{e,\text{exp.}}$ / mg g^{-1}	model pseudo-prvog reda			model pseudo-drugog reda			
		$q_{e,\text{calc.}}$ / mg g^{-1}	R^2 / %	k_1 / min $^{-1}$	$q_{e,\text{calc.}}$ / mg g^{-1}	R^2 / %	k_2 / g $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	h / mg $\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$
0,1	248,0	85,8	98,4	0,0094	250,0	99,9	$3,18 \cdot 10^{-4}$	19,88
1,0	249,9	40,6	97,5	0,024	250,0	100%	$1,78 \cdot 10^{-3}$	111,1

Prema izračunatim podacima (tab.3) koeficijenti korelacije (R^2) za kinetički model pseudo-prvog reda relativno su visoki (97,5 i 98,4 %). Međutim, postoji značajno neslaganje u eksperimentalnim ($q_{e,\text{exp}}$) i izračunatim ($q_{e,\text{calc}}$) vrijednostima količine adsorbiranog bojila EBB u stanju ravnoteže. To ukazuje na činjenicu da se ovaj adsorpcijski sustav ne može opisati kinetičkim modelom pseudo-prvog reda. Stoga su eksperimentalni podaci analizirani modelom pseudo-drugog reda.

3.2.2. Kinetički model pseudo-drugog reda

Ho i McKay [15,16] razvili su kinetički model pseudo-drugog reda temeljen na kapacitetu adsorpcije koji je definiran sljedećom jednačbom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (5)$$

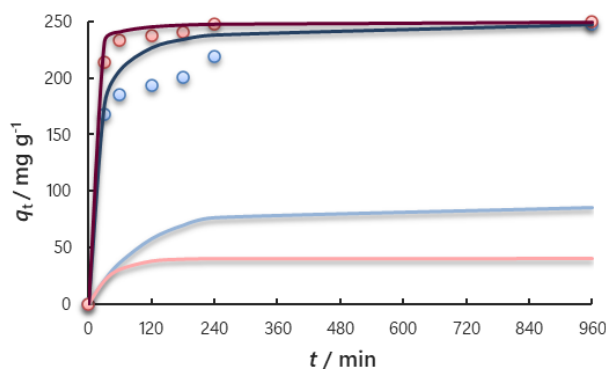
gdje je k_2 konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (g $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integriranjem ove jednačbe uz iste granične uvjete kao i za pseudo-prvi red dobije se linearizirani matematički izraz:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Ukoliko je ovaj kinetički model primjenjiv za neki adsorpcijski sustav grafički prikaz ovisnosti kvocijenta vremena adsorpcije i mase adsorbirane tvari po masi adsorbensa (t/q_t) o vremenu (t) trebao bi dati linearan odnos. Količina adsorbata adsorbiranog u stanju ravnoteže ($q_{e,\text{calc}}$) izračunava se iz nagiba pravca, a konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (k_2) iz odsječka na ordinati. Na temelju ovog modela, izračunate q_e vrijednosti ($q_{e,\text{calc}}$) pokazuju puno bolje slaganje s eksperimentalnim vrijednostima ($q_{e,\text{exp}}$), dok su vrijednosti koeficijenta korelacije približno 100 % (tab.3). Izračunate vrijednosti za količinu adsorbata adsorbiranog u stanju ravnoteže ($q_{e,\text{calc}}$) su gotovo identične za obje koncentracije soli. Sukladno očekivanome, maksimalna vrijednost k_2 dobivena je za otopinu natrijeva klorida koncentracije $1,0$ mol dm^{-3} . Sl.4 pokazuje puno bolje slaganje eksperimentalnih podataka s jednačbom pseudo-drugog reda u usporedbi s jednačbom pseudo-prvog reda. Eksperimentalne vrijednosti prikazane su točkama zajedno s teorijski izračunatim za oba kinetička

modela, i one se dobro slažu s modelom pseudo-drugog reda. Stoga se može zaključiti da je adsorpcija bojila EBB na komercijalnom aktivnom ugljenu kinetički kontrolirana modelom pseudo-drugog reda. Model pseudo-drugog reda uzima u obzir kemijsku adsorpciju (kemisorpciju) kao proces koji ograničava brzinu adsorpcije [17].



Sl.4 Slaganje eksperimentalnih podataka za adsorpciju bojila Everzol Black B ($c_0 = 500$ mg dm^{-3}) za dvije koncentracije natrijeva klorida na aktivnom ugljenu (\circ 0,1 i \circ 1,0 mol dm^{-3} NaCl) u kinetičke modele pseudo-prvog (— 0,1 i — 1,0 mol dm^{-3} NaCl) i pseudo-drugog (— 0,1 i — 1,0 mol dm^{-3} NaCl) reda

Prema modelu pseudo-drugog reda, kako se vrijeme približava nuli, početna brzina adsorpcije h (mg $\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$) može se izračunati pomoću sljedeće jednačbe [16,18]:

$$h = k_2 * q_{e,\text{calc}}^2 \quad (7)$$

a izračunate h vrijednosti prikazane su u tab.3. Početna brzina adsorpcije za koncentraciju natrijeva klorida od $1,0$ mol dm^{-3} približno je 5,6 puta veća nego za koncentraciju od $0,1$ mol dm^{-3} .

3.2.3. Model unutarčestične difuzije

Za procjenu mehanizma difuzije koristili smo i model unutarčestične difuzije. Većina procesa adsorpcije uključuje sljedeća tri koraka:

- I. prijenos mase adsorbata do površine adsorbensa,
- II. adsorpciju adsorbata na određeno mjesto na površini adsorbensa
- III. unutarčestičnu difuziju adsorbata unutar pora adsorbensa i adsorpcija na određeno mjesto.

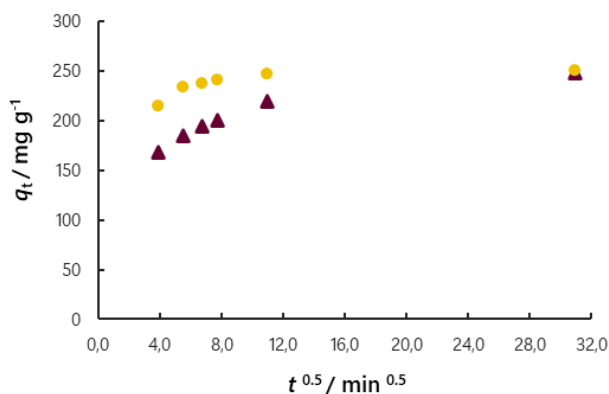
Često se pretpostavlja da je korak (II) izuzetno brz, pa stoga ne može biti ograničavajući korak u procesu adsorpcije. Nasuprot tome, za adsorpciju velikih molekula, koja zahtijeva duže kontaktno vrijeme za postizanje ravnoteže, gotovo uvijek se smatra da je kontrolirana difuzijom pomoću vanjskog otpora filma i/ili unutarnjim prijenosom mase ili unutarčestičnom difuzijom [13].

Teorijska razmatranja unutarčestične difuzije daju složene matematičke izraze, koji se razlikuju u ovisnosti o geometriji čestica adsorbensa. Model unutarčestične difuzije može se prikazati pomoću sljedeće jednadžbe [13,18]:

$$q_t = k_i * t^{0.5} \quad (8)$$

pri čemu je k_i konstanta brzine unutarčestične difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$).

Ukoliko je unutarčestična difuzija ograničavajući korak u adsorpciji, odnosno unutarčestična difuzija određuje ukupnu brzinu adsorpcije, tada će grafički prikaz q_t vs. $t^{0.5}$ biti linearan i prolaziti kroz ishodište. Nasuprot tome, ako je grafički prikaz više-linear, tada unutarčestična difuzija ne određuje ukupnu brzinu adsorpcije i adsorpcijski proces se odvija u dva ili više koraka [13,19]. Sl.5 prikazuje grafički prikaz ovisnosti mase adsorbiranog bojila po masi adsorbensa (q_t) o drugom korijenu vremena ($t^{0.5}$) za adsorpciju bojila EBB na komercijalnom aktivnom ugljenu za obje koncentracije natrijeva klorida.



Sl.5 Ovisnost mase adsorbiranog bojila po masi adsorbensa (q_t) o drugom korijenu vremena adsorpcije ($t^{0.5}$) za adsorpciju bojila EBB na komercijalnom aktivnom ugljenu u prisutnosti natrijeva klorida (\blacktriangle 0,1 mol dm^{-3} NaCl i \bullet 1,0 mol dm^{-3} NaCl)

Svi grafički prikazi na slici su nelinearni, odnosno pokazuju više-linearost. Na temelju slike može se zaključiti da unutarčestična difuzija nije odlučujući korak koji utječe na brzinu adsorpcije. To znači da se proces adsorpcije bojila Everzol Black B na aktivnom ugljenu sastoji od više koraka s različitim brzinama.

3.3. Termodinamika adsorpcije

Termodinamički parametri adsorpcije izračunati su za proces adsorpcije bojila EBB na aktivnom ugljenu u prisutnosti natrijeva klorida koncentracije 0,1 i 1,0 mol dm^{-3} . Promjene vrijednosti standardne slobodne Gibbsove energije adsorpcijskog procesa (ΔG° kJ mol^{-1}) izračunava se prema jednadžbi:

$$\Delta G^\circ = R * T * \ln(K_c) \quad (9)$$

pri čemu je R opća plinska konstanta, T temperatura ($T = 318.15$ K) i K_c konstanta ravnoteže adsorpcije. Konstanta ravnoteže K_c može se izračunati prema izrazu [20]:

$$K_c = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \quad (10)$$

gdje je c_0 početna koncentracija bojila ($c_0 = 500$ mol dm^{-3}) i c_e (mg dm^{-3}) koncentracija bojila u otopini u stanju ravnoteže.

Tab.4 prikazuje izračunate konstante ravnoteže K_c i promjene standardne slobodne Gibbsove energije (ΔG°) za adsorpciju bojila EBB na aktivnom ugljenu u prisutnosti 0,1 i 1,0 mol dm^{-3} natrijeva klorida.

Tab.4 Promjene standardne slobodne Gibbsove energije (ΔG°) za adsorpciju bojila EBB na aktivnom ugljenu u prisutnosti 0,1 i 1,0 mol dm^{-3} natrijeva klorida

c (NaCl) / mol dm^{-3}	c_e / mg dm^{-3}	$c_0 - c_e$ / mg dm^{-3}	K_c	ΔG° / kJ mol^{-1}
0,1	4,0	496,0	124,0	-12,8
1,0	0,3	499,7	1665,7	-19,6

Negativna vrijednost ΔG° ukazuje da je proces adsorpcije spontan, što znači da za proces adsorpcije nije bilo potrebno dovodenje energije izvan sustava. Za usporedbu, vrijednost ΔG° u odsutnosti natrijeva klorida iznosi $-3,1$ kJ mol^{-1} [10]. Čak i dodatak natrijeva klorida koncentracije 0,1 mol dm^{-3} značajno smanjuje promjenu standardne slobodne Gibbsove energije adsorpcije (više od 4 puta). Budući da veća negativna vrijednost ukazuje na energijski povoljniju adsorpciju, može se zaključiti da veća koncentracija natrijeva klorida rezultira povoljnijim procesom.

4. Zaključak

Tekstilna industrija je jedan od najvećih zagađivača okoliša, jer između ostalog proizvodi i velike količine otpadnih voda. Bojadanje je jedan od najvažnijih

procesa dorade u tekstilnoj industriji. Čak i mala količina bojila u vodi rezultira primjetnom promjenom obojenja, što je estetski neprivlačno i ekološki neprihvatljivo. Takve vode moraju se obraditi prije ispuštanja u prijemnike. Adsorpcija se pokazala kao jedan od najučinkovitijih i ekonomski neisplativijih procesa za uklanjanje bojila. Proces adsorpcije ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima adsorbensa, ali i temperaturi, vrijednosti pH i prisutnosti drugih tvari u otpadnoj vodi, poput soli koje mogu povećati učinkovitost procesa adsorpcije. Stoga je u ovome istraživanju provedena izotermna adsorpcija reaktivnog bojila Everzol Black B ($c_0 = 500 \text{ mg dm}^{-3}$) na aktivnom ugljenu u prisutnosti natrijeva klorida u različitim koncentracijama ($c = 0,1$ i $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$).

Rezultati istraživanja pokazala su da dodatak natrijeva klorida značajno pospješuje adsorpciju bojila na aktivnom ugljenu. Čak i pri koncentraciji od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl postiže se značajno povećanje učinkovitosti obezbojavanja otopine bojila EBB u usporedbi s adsorpcijom u odsutnosti natrijeva klorida. Utvrđeno je i da se vrijednost pH otopine neznatno mijenja nakon adsorpcije, ali ne u tolikoj mjeri da utječe na proces adsorpcije. Povećanje je približno jednako bez obzira na koncentraciju natrijeva klorida. Istraživanja kinetike pokazala su da proces adsorpcije u prisutnosti natrijeva klorida slijedi kinetički model pseudo-drugog reda. Osim toga, unutarčestična difuzija nije jedini proces koji utječe na brzinu adsorpcije. Naposljetku, izračunate promjene standardne slobodne Gibbsove energije adsorpcije bojila Everzol Black B na aktivnom ugljenu potvrđuju da prisutnost natrijeva klorida dovodi do energijski povoljnijeg procesa u odnosu na onaj u odsutnosti soli, te da veća koncentracija natrijeva klorida dovodi do spontanije adsorpcije.

Literatura:

- [1] Niinimäki, K.; Peters, G.; Dahlbo, H.; Perry, P.; Rissanen, T.; Gwilt, A. The environmental price of fast fashion. *Nat. Rev. Earth Environ.* **2020**, *1*, 189–200.
<https://doi.org/10.1038/s43017-020-0039-9>.
- [2] Yaseen, D.A.; Scholz, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2019**, *16*, 1193–1226.
<https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>.
- [3] Holkar, C.R.; Jadhav, A.J.; Pinjari, D.V.; Mahamuni, N.M.; Pandit, A.B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *J. Environ. Manag.* **2016**, *182*, 351–366.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>.
- [4] Panhwar, A.; Jatoi, A.; Mazari, S.; Kandhro, A.; Rashid, U.; Qaisar, S.; Karachi, Kazi, M. Water resources contamination and health hazards by textile industry effluent and glance at treatment techniques: A review. *Waste Manag. Bull.* **2024**, *1*, 158–163.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wmb.2023.09.002>.
- [5] Lellis, B.; Fávaro-Polonio, C.; Pamphile, J.; Polonio, J. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnol. Res. Innov.* **2019**, *3*, 275–290.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.
- [6] Singha, K.; Pandit, P.; Maity, S.; Sharma, S.R. Chapter 11 - Harmful environmental effects for textile chemical dyeing practice. In *Green Chemistry for Sustainable Textiles*; Ibrahim, N., Hussain, C.M. Woodhead, Eds.; Publishing: Cambridge, UK, 2021; pp. 153–164, ISBN 9780323852043.
- [7] Aksu, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* **2005**, *40*, 997–1026.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>
- [8] Lykidou, S.; Gitsouli, E.; Daniilidis, V.; Vouvoudi, E.; F. Nikolaidis, N. F. Study on the Dyeing Properties of a Novel Reactive Dye with One Vinylsulfone Reactive Group, on Cotton Substrates, Before and After Its Ultrafiltration Treatment. *Fibers Polym.* **2023**, *24*, 3995–4004.
<https://doi.org/10.1007/s12221-023-00366-7>.
- [9] Husien, S.; Reem, E.; Alyaa, S.; Lobna, S.; Radwan, A. Review of activated carbon adsorbens material for textile dyes removal: Preparation, and modelling. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **2022**, *5*, 100325.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100325>.
- [10] Gaščić, A.; Sutlović, A.; Vojnović, B.; Cetina, M. Adsorption of reactive dye on activated carbon: kinetic study and influence of initial dye concentration. In *Proceedings of 2nd International Conference The Holistic Approach to Environment*, Sisak, Croatia, 28th May 2021; Štrkalj, A., Glavaš, Z., Eds.; Association for Promotion of Holistic Approach to Environment: Sisak, Croatia, 2021; pp. 131–138, ISSN 2623-677X.
- [11] Bonić, I.; Palac, A.; Sutlović, A.; Cetina, M. Removal of Reactive Black 5 dye from Aqueous Media using Powdered Activated Carbon – Kinetics and Mechanisms. *Tekstilec* **2020**, *63*, 151–161.
<http://dx.doi.org/10.14502/Tekstilec2020.63.151-161>.

- [12] Vojnović, B.; Cetina, M.; Franjković, P.; Sutlović, A. Influence of Initial pH Value on the Adsorption of Reactive Black 5 Dye on Powdered Activated Carbon: Kinetics, Mechanisms, and Thermodynamics. *Molecules* **2022**, *27*, 1349. <https://doi.org/10.3390/molecules27041349>.
- [13] Ip, A.W.M.; Barford, J.P.; McKay, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chem. Eng. J.* **2010**, *157*, 434-442. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.003>.
- [14] Lagergren, S.: Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. **1898**, *24*, 1–39, <https://doi.org/10.1007/BF01501332>.
- [15] Ho, Y. S.; McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [16] Ho, Y. S.; McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* **2000**, *34*, 735–742. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8).
- [17] Brnardić, I.; Čurković, L.; Sofilić, T.; Pavlović, D.M.; Matijašić, G.; Grčić, I.; Rađenović, A. Removal of Heavy Metals and Pharmaceuticals From Contaminated Water Using Waste Sludge – Kinetics and Mechanisms. *Clean – Soil, Air, Water* **2017**, *45*, 1600509. <https://doi.org/10.1002/clen.201600509>.
- [18] Dulman, V.; Cucu-Man, S. M. Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1457–1464. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.046>.
- [19] Baccar, R.; Blánquez, P.; Bouzid, J.; Feki, M.; Sarrà, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. *Chem. Eng. J.* **2010**, *165*, 457–464. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.033>.
- [20] Travlou, N.A.; Kyzas, G. Z.; Lazaridis, N.K.; A. Deliyanni, E.A. Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal. *Chem. Eng. J.* **2013**, *217*, 256-265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.008>.