

Uklanjanje sintetskog bojila kongo crvenila iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop

Markić, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:666340>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-08**



image not found or type unknown

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



image not found or type unknown

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Valentina Markić

**UKLANJANJE SINTETSKOG BOJILA KONGO CRVENILA IZ VODENIH
OTOPINA ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP**

Diplomski rad

Osijek, studeni 2021.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju
Katedra za kemiju i ekologiju
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Upravljanje kakvoćom vode i procesi obradbe vode
Tema rada je prihvaćena na VII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća
Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2020./2021.
održanoj 29. travnja 2021.
Mentor: doc. dr. sc. *Marija Stjepanović*

Uklanjanje sintetskog bojila kongo crvenila iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop
Valentina Markić, 0113142668

Sažetak:

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost primjene modificiranog pivskog tropa kao jeftinog biosorbensa za uklanjanje kongo crvenila iz vodenih otopina adsorpcijom. Šaržni adsorpcijski eksperimenti provedeni su s ciljem ispitivanja utjecaja koncentracije bojila (10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 mg/L), pH vrijednosti (4-10), masene koncentracije biosorbensa (1 do 10 g/L) te vremena adsorpcije (3 do 360 min). Povećanjem masene koncentracije adsorbensa, raste i postotak uklanjanja kongo crvenila te je najveći postotak uklanjanja kongo crvenila iznosio 92,49%. Pri pH 5, postotak uklanjanja kongo crvenila bio je najveći (93,75%) te rezultati ukazuju na to da je pH značajno utjecao na adsorpciju kongo crvenila. Osim toga, uočeno je kako se bojilo brže uklanja tijekom prvih 60 minuta, nakon čega se adsorpcija usporava i uspostavlja ravnotežno stanje. Pri manjim početnim koncentracijama bojila, adsorpcija je bila učinkovitija.

Ključne riječi: kongo crvenilo, modificirani pivski trop, adsorpcija

Rad sadrži: 42 stranice
13 slika
3 tablice
0 priloga
74 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

1. izv. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i>	predsjednik
2. doc. dr. sc. <i>Marija Stjepanović</i>	član-mentor
3. izv. prof. dr. sc. <i>Natalija Velić</i>	član
4. doc. dr. sc. <i>Ivana Tomac</i>	zamjena člana

Datum obrane: 4. studenog 2021.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Chemistry and Ecology
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food Technology

Course title: Water quality management and water treatment processes

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VII. held on April 29, 2021

Mentor: *Marija Stjepanović*, PhD, assistant prof.

Removal of Congo Red Synthetic Dye from Water Solutions by Adsorption onto Modified Brewers' Spent Grain

Valentina Markić, 0113142668

Summary:

The aim of this paper was to examine the possibility of utilizing modified brewer's spent grain as cheap bioadsorbent for removing Congo red from aqueous solutions by adsorption. Batch experiments were carried out to investigate the effect of dye concentration (10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 mg/L), pH value (4-10), adsorbent mass (1-10 g/L), contact time (3-360 minutes). By increasing the adsorbent mass concentration, removal percentage of Congo red was 92,49%. The maximum Congo red removal was at pH 5 (93,75%), and the results indicate that the pH have a significant effect on the adsorption of Congo red. In addition, it was observed that the dye was removed faster during the first 60 minutes, after which the adsorption slows down. At lower dye concentration the adsorption was more efficient.

Key words: Congo red, modified brewer's spent grain, adsorption

Thesis contains: 42 pages
13 figures
3 tables
0 supplements
74 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD, associate prof. | chair person |
| 2. <i>Marija Stjepanović</i> , PhD, assistant prof. | supervisor |
| 3. <i>Natalija Velić</i> , PhD, associate prof. | member |
| 4. <i>Ivana Tomac</i> , PhD, assistant prof. | stand-in |

Defense date: November 4, 2021

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

Prije svega zahvaljujem svojoj mentorici koja me vodila kroz izradu mog diplomskog rada te svim profesorima i asistentima PTFOS koji su bili dio mog obrazovnog puta.

Zahvaljujem cijeloj obitelji, užoj i široj, koja me svojim odricanjem i ljubavi poticala na više te svim prijateljima, kolegama i poznancima koji su velikim ili malim dijelom utjecali na moje školovanje.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	4
2.1. BOJILA.....	5
2.1.1. Podjela bojila.....	5
2.1.2. Azo bojila.....	7
2.1.3. Utjecaj bojila na okoliš i zdravlje ljudi	9
2.2. POSTUPCI UKLANJANJA SINTETSKIH BOJILA	10
2.2.1. Adsorpcija.....	11
2.3. ADSORPCIJSKE IZOTERME TE KINETIČKI MODELI ADSORPCIJE.....	13
2.3.1. Langmuirov model adsorpcije	13
2.3.2. Freundlichov model adsorpcije.....	14
2.3.3. Temkinov model adsorpcije.....	14
2.3.4. Kinetički reakcijski modeli adsorpcije	15
2.4. ADSORPCIJA NA LIGNOCELULOZNIM MATERIJALIMA	17
2.5. PIVSKI TROP.....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1. ZADATAK RADA	15
3.2. MATERIJALI I METODE	15
3.2.1. Adsorbat i adsorbens	15
3.2.2. Instrumenti.....	15
3.2.3. Priprava modificiranog pivskog tropa.....	16
3.2.4. Priprava modelnih otopina kongo crvenila	16
3.2.5. Šaržni adsorpcijski eksperimenti	16
4. REZULTATI I RASPRAVA	19
4.1. KALIBRACIJSKA KRIVULJA	20
4.2. UTJECAJ MASENE KONCENTRACIJE ADSORBENSA NA UČINKOVITOST PROCESA ADSORPCIJE	21
4.3. UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU KONGO CRVENILA NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP	23
4.4. UTJECAJ POČETNE MASENE KONCENTRACIJE KONGO CRVENILA I TEMPERATURE NA UČINKOVITOST PROCESA ADSORPCIJE	24
4.5. UTJECAJ POČETNE PH VRIJEDNOSTI OTOPINE NA ADSORPCIJU KONGO CRVENILA NA PIVSKI TROP	26
4.6. RAVNOTEŽNI ADSORPCIJSKI MODELI	28
4.7. ODREĐIVANJE MEHANIZMA ADSORPCIJE KONGO CRVENILA KINETIČKIM MODELIMA	30
5. ZAKLJUČCI.....	32
6. LITERATURA.....	34

Popis oznaka, kratica i simbola

EU – Europska unija

CR – Congo Red (eng.), kongo crvenilo

ADMI - American Dye Manufacturers Institute

KPK - kemijska potrošnja kisika

1. UVOD

Tijekom proteklih desetljeća došlo je do velikog rasta i razvoja različitih industrija diljem svijeta te je voda, kao najviše korištena sirovina, nakon procesa i otpuštanja u okoliš postala prijatna živom svijetu s kojim dođe u kontakt zbog njene visoke kontaminacije različitim visoko rezistentnim onečišćujućim tvarima poput otrovnih teških metala, bojila, organskih spojeva poput fenola, pesticida i detergenata (Abdolali i sur., 2014.).

Navedene tvari su visoko otporne na kemijske i biološke načine razgradnje, a dodatni problem je i to što se u vodenom mediju lako i brzo šire te dolaze do poljoprivrednih površina i na taj način završavaju u sirovinama i namirnicama namijenjenim za prehranu ljudi ili ishranu stoke (Jaikumar i sur., 2009.).

Bojila su tvari koje imaju svojstvo obojenja drugih tvari. Bojila koriste razne industrije, no ukupno gledano, najveći onečišćivači koji ispuštaju bojila u okoliš su tekstilna te industrija boja (Ozer i sur., 2005.). U otpadnim vodama navedenih industrija zaostaju značajne količine različitih bojila koja, zbog njihove složene molekularne strukture, pokazuju stabilnost pri izlaganju svjetlosti, toplini, vodi, oksidacijskim procesima što su njihove poželjne karakteristike kada se koriste kao sirovine ili pri upotrebi i postojanosti proizvoda, no iznimno nepoželjna svojstva kada se kao onečišćujuće tvari nađu u okolišu (Jaikumar i sur., 2009.).

U odnosu na prethodno navedene onečišćujuće tvari, bojila već u najmanjim količinama uzrokuju fizički vidljiva obojenja, stoga već pri niskim koncentracijama predstavljaju ozbiljne estetske probleme i uzrokuju onečišćenje okoliša (Silva i Faria, 2003.).

Radeći na rješavanju ovog problema razvili su se različiti načini obrade otpadnih voda kontaminiranih bojilima poput reverzne osmoze, filtracije, adsorpcije, koagulacije, galvanizacije, isparavanja, oksidacije/redukcije, izmjene iona, primjene aktivnog mulja, aerobnih i anaerobnih obrada, elektrolize, magnetsko odvajanje itd. (Bhatnagar i Sillanpää, 2010.; Miretzky i Cirelli, 2010.; Crini, 2006.). Većina ovih metoda ima i nedostataka među kojima je najznačajniji cijena jer u većini slučajeva ekonomična metoda ima smanjenu učinkovitost ili tijekom primjene metode nastaju nepoželjni međuprodukti. U cilju postizanja visokog učinka i niske cijene procesa, istražuju se i kombiniraju različiti procesi kako bi se dobili što učinkovitiji te ekonomičniji načini obrade otpadnih voda u svrhu zaštite okoliša (Forgacs i sur., 2004.). Među metodama se izdvaja fizička metoda adsorpcije koja se pokazala visoko učinkovitom kod primjene aktivnog ugljena, no aktivni ugljen je kao sirovina skup te se intenzivno ispituju slični materijali koji bi se mogli primijeniti kao adsorbensi u procesima

obrade voda (Aksu,2001.). Tako su do danas ispitana adsorpcijska svojstva raznih prirodnih materijala, industrijski anorganski i organski otpad raznih industrija poput šećerne, drvne, farmaceutske, agro, pivarske itd. (Jain i sur., 2003.; Sung i Yun 2008.).

Glavni kruti otpad pivarske industrije je pivski trop koji se uglavnom koristi kao stočna hrana, no promatranjem njegove lignocelulozne strukture ustanovljena je mogućnost vezanja onečišćujućih tvari. Stoga se pivski trop sve češće istražuje kao adsorbens u procesima adsorpcije na različite onečišćujuće tvari poput rezistentnih bojila, teških metala, itd. (Silva i sur., 2004.; Jurić, 2014.; Petrinović, 2014.).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. BOJILA

Bojila su po definiciji tvari koje imaju mogućnost apsorbiranja svjetlosti koja se nalazi u vidljivom dijelu spektra. Vidljivim dijelom spektra smatra se elektromagnetsko zračenje valne dužine između 380 i 760 nm. Bojila imaju sposobnost obojenja drugih materijala, a intenzitet i trajnost obojenja drugih tvari se razlikuje ovisno o vrsti i jačini kemijske veze koja nastaje između bojila i materijala (Tehnička enciklopedija, 2021.).

Obojanost neke tvari je prvi objasnio Witt 1876. godine kada je iznio svoju teoriju da boju čini kromoforna i auksokromna skupina. Ono što je zajedničko svim bojilima je postojanje konjugirane nezasićene dvostruke veze te je upravo intenzitet boje ovisan o broju i razmještaju dvostrukih veza. Prema Witt-ovoj teoriji postoji minimalno jedna atomska skupina koja propušta određeni dio spektra svjetlosti i tu je skupinu nazvao kromofori. Bitnije kromoforske skupine su etenska $-\text{CH}=\text{CH}-$, azometinska $-\text{N}=\text{CH}-$, azo $-\text{N}=\text{N}-$, keto $-\text{C}=\text{O}$, nitrozo $-\text{N}=\text{O}$, nitro $-\text{NO}_2$, tio karbonilna $-\text{C}=\text{S}$, kinoidna. Auksokromne skupine su hidroksilna ($-\text{OH}$), sulfonatna ($-\text{SO}_3\text{H}$), karboksilna ($-\text{COOH}$) ili amino (NH_3) (Pervan i sur., 2006). Kako navodi Christie (2001.), osim kromoforne i auksokromne skupine postoji i treća skupina zadužena za povezivanje kromofora i auksokroma u kromogen.

2.1.1. Podjela bojila

Bojila mogu biti prirodna i sintetska. Prirodna bojila se dijele na bojila biljnog (indigo, alizarin, boja modrog drveta) i bojila životinjskog podrijetla (purpur, košenila, lac-dye). Dok je podjela prirodnih bojila dosta jednostavna, podjela sintetskih bojila je kompleksnija i dijeli se prema:

- materijalu koji se njima boji,
- bojadisarskim značajkama,
- kemijskom sastavu (Tehnička enciklopedija, 2021.)

Nadalje, bojila prema materijalu koji se njima boji se mogu podijeliti na:

- bojila za tekstil (za biljna vlakna, životinjska ili sintetska vlakna, te bojila za miješana vlakna ili tkanine),
- bojila za kožu,
- bojila za papir,
- bojila za plastične mase,

- bojila za živežne namirnice,
- bojila za premazna sredstva, i
- bojila za druge posebne svrhe (za mikroskopiju, fotografiju, kozmetiku, pirotehniku, za farmaceutske svrhe, za kemijske analize – indikatori) (Tehnička enciklopedija, 2021.).

Podjela bojila prema bojadisarskim značajkama je sljedeća:

- bojila topljiva u vodi: bazična bojila, kisela bojila, kiselo-močilska bojila, metal-kompleksna bojila, direktna bojila, reaktivna bojila, te leuko-esteri reduktivnih bojila (indigosoli),
- bojila topljiva u alkoholu, i
- bojila netopljiva u vodi: reduktivna i sumporna bojila, disperzijska bojila, bojila topljiva u mastima i uljima, pigmentna bojila i bojena lakovi, bojila koja se grade na tekstilnom materijalu: naftol-AS-bojila, acetatna bojila za razvijanje, oksidacijska bojila, bojila koja nastaju u diazotipiji, bojila za višeslojnu fotografiju u bojama (Tehnička enciklopedija, 2021.).

Podjela prema kemijskoj strukturi bojila temelji se na vrsti funkcijske skupine bojila, tj. kromoforu u molekuli:

- nitrozo bojila,
- nitro bojila,
- azo bojila,
- stilbenska bojila,
- difenil-metanska bojila,
- di- i triaril metanska bojila,
- ksantenska bojila,
- kinolinska bojila,
- metinska i polimetinska bojila,
- tiazolna bojila,
- azinska bojila,
- oksazinska bojila,
- tiazinska bojila,
- sumporna bojila,

- antrakinonska bojila,
- indigoidna bojila,
- amino-ketonska i hidroksi-ketonska bojila,
- leuko-estri reduktivnih bojila,
- oksidacijska bojila,
- reaktivna bojila,
- ftalocijaninska bojila, i
- metalkompleksna bojila (Tehnička enciklopedija, 2021.).

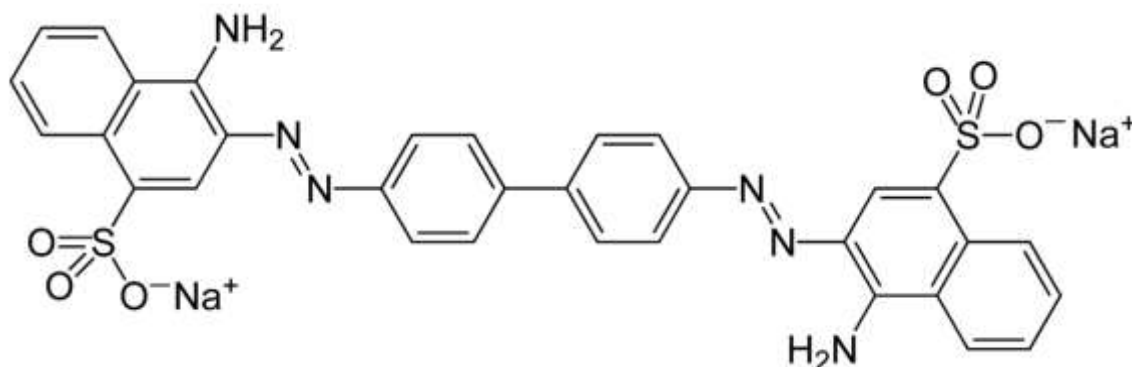
2.1.2. Azo bojila

Azo bojila pripadaju grupi kemijsko sintetiziranih bojila. Sirovine koje se koriste pri sintezi organskih bojila su aromatski spojevi većinom dobiveni iz nafte, poput toluena, krezala, pirana, benzena, ksilena, fenola, antrocena i sl. Navedene sirovine se reakcijama sulfoniranja, halogeniranja, nitriranja, oksidacije i redukcije prevode u međuprodukte koje u navedenim međusobnim reakcijama daju sintetičko bojilo. Azo bojila sadrže najmanje jednu -N=N- skupinu, a dobivaju se iz jednostavnog aromatskog spoja azo-benzena $C_6H_5-N=NC_6H_5$. Azo-benzen sam po sebi nije bojilo, no uvođenjem supstituenta u njegovu molekulu dobiju se spojevi okarakterizirani kao bojila (Tehnička enciklopedija, 2021.). Zbog širokog raspona materijala na koji djeluju, azo bojila su najbrojnija skupina sintetičkih bojila i čine čak 60-70% svih sintetiziranih bojila, a najčešće se koristi kao tekstilna bojila (Ince i Tezcanli, 1999.).

Azo bojila se proizvode tako što vodena otopina aromatskog amina ili njezina suspenzija reagira s otopinom natrijevog nitrata. Ovaj proces se naziva diazotacija. Nastavno procesu diazotacije odvija se proces kopulacije u kojem se prethodno dobiven diazonijev spoj veže na neku aktivnu kopulacijsku komponentu, tj. intermedijer. U sintezi azo bojila može sudjelovati više azo-spojeva s većim brojem amino skupina ili slobodnih mjesta za kopulaciju što uzrokuje da se reakcije diazotizacije i kopulacije mogu ponavljati nekoliko puta. Produkti reakcije su diazo, triazo, tetraazo i poliazo bojila (Kiernan, 2001.).

Kongo crvenilo

Jedno od poznatijih i najčešće korištenih azo bojila jest kongo crvenilo. Po kemijskom sastavu kongo crvenilo je natrijeva sol benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sulfonske kiseline (**Slika 1**). Kemijska formula kongo crvenila glasi $C_{20}H_{12}N_6Na_2O_6S_2$, a molekularna masa mu iznosi 696,66 g/mol (Šokčević, 2015.).



Slika 1 Strukturna formula kongo crvenila (Šokčević, 2015.)

Kongo crvenilo je u vodi topljivi prah crveno-smeđe boje, maksimalne apsorbancije svjetlosti valnih duljina od 497 do 500 nm, koji se dalje razrjeđuje vodom do željenih koncentracija. Ima široku primjenu u tekstilnoj industriji, industriji papira, tiskarskoj industriji, te industriji gume i plastike (Šokčević, 2015.). Velik dio kongo crvenila zaostaje u otpadnoj vodi prethodno navedenih industrija što predstavlja velik ekološki problem. Pored oku vidljive kontaminacije vode, kongo crvenilo ima toksično, kancerogeno te mutageno djelovanje na pojedine žive organizme. Otpadna voda kontaminirana kongo crvenilom zahtjevnija je za obradu zbog njegove kemijske, fizikalne, termičke te optičke stabilnosti (Afkhami i Moosavi, 2010.; Vimonses i sur., 2009.).

2.1.3. Utjecaj bojila na okoliš i zdravlje ljudi

Ubrzana industrijalizacija te masovna proizvodnja dovele su do velikog onečišćenja okoliša i voda, a među najveće onečišćivače voda bojilima ubrajamo tekstilnu te industriju bojila. U tekstilnoj industriji prilikom procesa bojanja, škrobljenja te dimenzioniranja potroši se 40-60 L vode po proizvodnji 1 kg odjeće te je nakon obrade, voda okarakterizirana kao visoko kontaminirana bojilima (3000-4500 ADMI mjera), visokog KPK (800-1600 mg/L) bazičnog pH 9-11 te ukupne krute tvari (6000-7000 mg/L) (Manu i Chaudhari, 2002.; Vandevievre i sur., 1998.). Dostupno je oko 100 000 vrsta komercijalnih sintetskih bojila kompleksne stabilne strukture otporne na svjetlost, oksidaciju i druge utjecaje (Kadam i sur., 2013.). Zbog svoje optičke aktivnosti bojila detektiramo u prirodi već u malim količinama te u takvim već uzrokuju ozbiljna onečišćenja. Bojila predstavljaju 50% svjetske proizvodnje, a prilikom procesa proizvodnje i prerade 15% se gubi te završava u otpadnoj vodi, koja ukoliko se ne obradi prilikom ispuštanja u okoliš, može ozbiljno naštetiti izravno flori i fauni voda te neposredno i čovjeku (Silva i Faria, 2003.). Iznimno zabrinjavajuća su azo-bojila koja čine 60-70% ukupno korištenih bojila otporna na često korištenu aerobnu obradu voda, a kao međuprodukte i krajnje produkte prirodnog raspada daju toksične aromatske amine (Manu i Chaudhari, 2002.). Kongo crvenilo ima iznimno štetan utjecaj na zdravlje ljudi. Izravan dodir s kongo crvenilom dovodi do razvoja alergija, iritacija kože, očiju, gastrointestinalnog sustava, probleme sa zgrušavanjem krvi te disanjem (Chaterjee, 2009.; Khaniabadi i sur., 2017.). Bojilima je za zaštitu zdravlja potrebno pravilno rukovati, u protivnom predstavljaju veliku opasnost, dugotrajno izlaganje dovodi do kronične toksičnosti, genotoksičnosti i mutagenosti kod ljudi (Roy i sur., 2018.). Prilikom prirodnog razlaganja kongo crvenila u prirodi kao konačni produkt dobiva se kancerogeni spoj benzidin te kroz dugoročno izlaganje bojilima te njihovim štetnim produktima razgradnje razvijaju se sarkomi, oštećenja kromosoma u stanicama sisavaca, različiti tumori itd. (Percy i sur., 1989.; Medvedev i sur., 1988.). Radi očuvanja okoliša i vodnih resursa bitno je osigurati učinkovitu obradu otpadnih voda.

2.2. POSTUPCI UKLANJANJA SINTETSKIH BOJILA

Proizvodnja i korištenje bojila sežu u daleku prošlost. U početku su to bila bojila prirodnog podrijetla, no vremenom su različita otkrića i dostignuća usavršila proizvodnju umjetnih bojila koja se danas većinom koriste. Sintetska bojila su rezistentna na različite utjecaje što je poželjna karakteristika u pogledu kvalitete bojanog proizvoda, ali predstavlja velik problem u otpadnim vodama industrija koje koriste različita bojila (Ozcan i sur., 2007.). U proteklim desetljećima razvile su se različite metode uklanjanja sintetskih bojila iz otpadnih voda pojedinih industrija (**Tablica 1**) (Robinson i sur., 2001.; Crini, 2006.; Martinez-Hutle i Brillas, 2009.).

Tablica 1 Prikaz korištenih metoda za uklanjanje bojila iz otpadnih voda (Toor, 2010.)

Metoda uklanjanja bojila	Prednosti	Nedostaci
Biorazgradnja	Ekonomski isplativa	Brzina procesa je sporija, teže je stvoriti odgovarajuće uvjete za rast mikroorganizama
Elektrokemijske metode	Ne nastaju štetni nusprodukti nakon obrade	Proces zahtjeva više energije, skuplji operativni troškovi
Kemijske metode:		
Korištenje Fentonovog reagensa	Brz i učinkovit proces	Nastaje mnogo mulja kao nusproizvod
Korištenje natrijevog hipoklorita	Inicira i ubrzava cijepanje azo veza	Moguće otpuštanje kancerogenih i mutagenih aromatskih spojeva
Ozonacija	Primjenjuje se u plinovitim fazama i ne uzrokuje promjene u volumenu	Kratak poluživot (20-30 dana)
Fotokataliza	Ne stvara se mulj nakon procesa	Nastaju štetni nusproizvodi
Fizičko kemijske reakcije:		
Koagulacija	Brz i ekonomski isplativ proces	Nastaje mnogo mulja (problem za odlaganje)
Filtracija	Pogodna za sve vrste bojila, daje visoku kvalitetu produkta	Zahtjeva visok tlak, instalacija za obradu veće količine vode je skupa, pojavljuje se problem začepljivanja membrani
Ionska izmjena	Učinkovit proces, tijekom regeneracije nema gubitka na adsorbensu	Neisplativa i neučinkovita za suspendirana bojila
Adsorpcija	Veoma učinkovita, daje produkte zadovoljavajuće čistoće, prikladna za sve vrste bojila	Visoka cijena efektivnih adsorbensa (npr. aktivni ugljen), loša aktivna površina lako dostupnih jeftinijih adsorbensa

Visoko učinkovite metode za obradu otpadnih voda koje sadrže umjetna bojila najčešće su neekonomične, dok one koje su ekonomične daju manje zadovoljavajuću čistoću vode nakon

obrade te neželjene nusproizvode. Za sada, najčešća metoda obrade otpadnih voda kontaminiranih bojilima je adsorpcija (Abdolali i sur., 2014.).

2.2.1. Adsorpcija

Adsorpcija je proces u kojem se molekule iz tekuće faze, koji se nazivaju adsorbat, vežu na neku drugu čvrstu fazu, koji se nazivaju adsorbens. Da bi se adsorpcija uspješno odvijala jedna od komponenti (adsorbens ili adsorbat) treba biti zastupljena u većoj koncentraciji. Dvije različite faze moraju biti u međusobnom kontaktu tako da se jedna komponenta akumulira kao višak na međufaznoj površini. Proces prijenosa jedne komponente će se odvijati do uspostave adsorpcijske ravnoteže (Habuda-Stanić, 2011.).

Sustavi plin-tekućina i tekućina-tekućina su mobilni tako da se u međufaznoj površini brzo uspostavi ravnoteža. Zbog toga je termodinamički odnos adsorpcije za takve sustave jednostavan. Obrnuti proces naziva se desorpcija. Privlačne sile među molekulama adsorbata i adsorbensa mogu biti fizikalne i kemijske prirode, a način vezanja može biti jednoslojni i višeslojni (Habuda-Stanić, 2011.; Vimones i sur., 2009.).

Karakteristike graničnog područja između tekuće i krute faze je kompleksno budući da su struktura i oblik površine za ovaj sustav većinom kontrolirani rasporedom molekula, a struktura adsorbensa je takva da je njegova površina najčešće heterogene strukture. Površina krute tvari ima tendenciju zadržati svoj oblik i za postizanje adsorpcijske ravnoteže u ovim slučajevima potrebno je više vremena (Chattoraj i Birdi, 1984.). Matematički model fenomena adsorpcije izračunava se na temelju mjerenja koncentracije adsorbata prije i poslije procesa adsorpcije, a izračunava se sljedećom jednadžbom (1):

$$q = \frac{V}{m}(\gamma_{a0} - \gamma) + q_{a0} \quad (1)$$

gdje je:

q - količina adsorbata vezana na adsorbens (mg/kg),

q_{a0} - količina adsorbata vezana na adsorbens na samom početku reakcije, može se izmjeriti ili pak smatrati zanemarivom (mg/g),

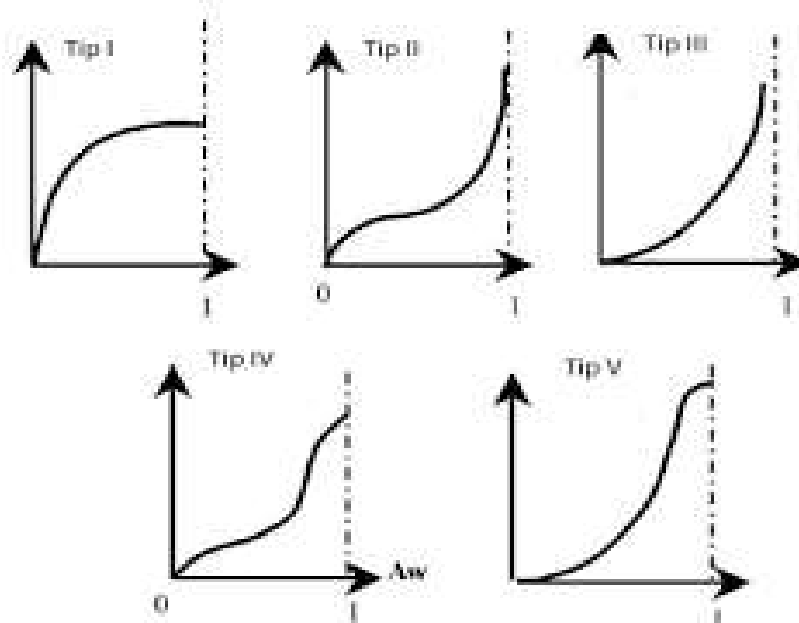
γ - koncentracija adsorbata nakon adsorpcije (mg/L),

γ_{a0} - koncentracija adsorbata prije adsorpcije (mg/L),

V - volumen otopine (L),

m - masa adsorbensa.

Uvjet za korelaciju prikazanu prethodnom jednadžbom su stalni fizikalni i kemijski parametri. Ako se proces odvija pri stalnoj temperaturi, tj. izotermno, krivulja dobivena iz određenog matematičkog modela naziva se izoterma. Na učinkovitost i brzinu adsorpcije utječe koncentracija adsorbensa, koncentracija adsorbata, pH i vrijeme (Limousin i sur., 2007.).



Slika 2 Prikaz krivulja koje daju različiti matematički modeli (Becker i sur., 2016.)

Postoji više matematičkih modela za objašnjavanje adsorpcije koji pri izračunu daju različite oblike krivulje. **Slika 2** prikazuje različite tipove krivulja prema Brunaueru. Krivulja tip I predstavlja Langmuirov tip krivulje koji najbolje opisuje jednoslojnu adsorpciju, dok ostali tipovi opisuju višeslojnu adsorpciju. Drugi najpoznatiji tip je Freundlichova izoterma koja opisuje ne idealne uvjete u kojima se adsorpcija vrši selektivno i višeslojno (Becker i sur., 2016.). Kao adsorbensi mogu se koristiti glina, silika-gel, pojedini prirodni materijali, a najviše korišten adsorbens je aktivni ugljen (Jurić, 2014.).

2.3. ADSORPCIJSKE IZOTERME TE KINETIČKI MODELI ADSORPCIJE

Proces adsorpcije se može opisati izoternim, kinetičkim te termodinamičkim matematičkim modelima. Često korištene za opis reakcije, adsorpcijske izoterme predstavljaju odnos količine adsorbata koji je vezan na adsorbens te koncentracija adsorbata preostalog u otopini u ravnoteži pri konstantnoj temperaturi. Postoje različiti linearni i nelinearni modeli čijom uporabom možemo objasniti i približiti proces adsorpcije poput Langmuira, Freundlicha, Dubinin-Radushkevicha, Temkina ukoliko je riječ o adsorpcijskim izotermama s dva parametra ili pak Redlich-Peterson, Sips, Toth, Koble-Corrigan, Khan, ukoliko se radi o adsorpcijskim izotermama s tri parametra (Soto i sur., 2011., Foo i Hameed, 2010.; Limousin i sur., 2007.).

2.3.1. Langmuirov model adsorpcije

Langmuirov model prema kojem se radi adsorpcijska izoterma opisuje formiranje monosloja na homogenoj površini, pretpostavlja da adsorbat ima jednak afinitet za sva adsorpcijska mjesta te da nakon adsorpcije nema interakcije molekula. U jednadžbi (2) je prikazan nelinearni Langmuirov adsorpcijski model:

$$q_e = \frac{qK_L\gamma_e}{1 + K_L\gamma_e} \quad (2)$$

gdje je:

q_e - ravnotežna količina adsorbata na adsorbensu određena eksperimentom, mg/g

q - ukupna količina adsorbata na adsorbensu izračunata iz modela, mg/g

γ_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini, mg/L

K_L - Langmuir-ova konstanta koja ovisi o vrsti adsorbata, L/mg.

Vrijednost Langmuirove konstante u korelaciji sa faktorom separacije R_L (3):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L\gamma_0} \quad (3)$$

gdje je:

R_L - faktor separacije,

γ_o - početna koncentracija adsorbata u otopini, mg/L.

Prema faktoru separacije možemo vidjeti je li adsorpcija u sustavu nefavorizirana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizirana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$) (Ugrina, 2014.; Foo i Hameed, 2010.).

2.3.2. Freundlichov model adsorpcije

Freundlichov model opisuje ne-idealnu i reverzibilnu višeslojnu adsorpciju na heterogenu površinu adsorbata pretpostavljajući da se lakše dostupna mjesta prva zasićuju, nakon čega vezivanje eksponencijalno opada (Foo i Hameed, 2010.). U jednadžbi (4) prikazan je nelinearni model:

$$q_e = Kf(\gamma_e)^{1/n} \quad (4)$$

gdje su:

K_F i n – konstante Freundlichove izoterme.

Konstantu n znamo kao i faktor heterogenosti. Ona nam ukazuje na intenzitet adsorpcije i/ili na heterogenost površine. Ako je $n = 1$ to ukazuje da je ovisnost q_e prema γ_e linearna, za $n < 1$ radi se o kemisorpciji, a za $n > 1$ o fizikalnoj adsorpciji (Vargas i sur., 2011.; Gimbert i sur., 2008.).

2.3.3. Temkinov model adsorpcije

Temkinov model adsorpcije pretpostavlja da će toplina adsorpcije svih molekula u sloju opadati s povećanjem sloja tijekom interakcija, nelinearni model dan je u izrazom (5):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (A \cdot \gamma_e) \quad (5)$$

Gdje je:

γ_e – ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini (mol/L)

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mol/g)

A – Temkinova ravnotežna konstanta (L/g)

b_T – energija adsorpcije (J/mol)

R – plinska konstanta (8.314 J/mol K)

T – temperatura (K)

b_T i A predstavljaju konstante Temkinovog modela adsorpcijskih izoterma (Marsal i sur., 2012.).

2.3.4. Kinetički reakcijski modeli adsorpcije

Dok difuzijski modeli uzimaju u obzir pojedinačne korake adsorpcije, reakcijski modeli predviđaju samo brzinu reakcije ne uzimajući u obzir pojedine korake.

Lagergren-ov model pseudo prvog reda

Primjenjuje se kada se na aktivno mjesto veže adsorbat određenom brzinom koja je proporcionalna broju slobodnih mjesta, tj. koristi se za opisivanje brzine adsorpcije na temelju kapaciteta.

Matematički model prikazan je u jednadžbom (6):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_t – adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

t – vrijeme (h)

k_1 – konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (1/h)

k_1 i q_e predstavljaju konstantu Lagergrenovog kinetičkog modela (Kumar i Gaur, 2011.; Ho, 2006.; Onyango i sur., 2003.).

Ho-ov model pseudo drugog reda

Ovaj model pretpostavlja da se vezivanje adsorbata na adsorbens odvija na dva aktivna mjesta. Model je opisan jednadžbom (7):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_t – adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

t – vrijeme (h)

k_2 – ravnotežna konstanta brzine reakcije pseudo-drugogreda (g/mg h)

k_2 i q_e predstavljaju konstante Ho-ovog kinetičkog modela. Na konstantu k utječu eksperimentalni uvjeti temperatura, pH, početna koncentracija adsorbata, brzina miješanja (Kumar, 2006.).

Elovichev kinetički model adsorpcije

Ovaj model pretpostavlja da je površina adsorbensa energetski heterogena (Qiu i sur., 2009.). Primjenjuje se za opis procesa adsorpcije prije uspostave ravnoteže, a u kombinaciji s modelom pseudo-drugog reda daje opis adsorpcijskih procesa kod djelomične pokrivenosti adsorbensa (Soto i sur., 2011.). Prikaz Elovichevog modela dan je jednadžbom (8):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha_{exp}(-\beta q_t) \quad (8)$$

Gdje je:

q_t – adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

α – početna brzina adsorpcije (mg/g min)

β – desorpcijska konstanta (g/mg)

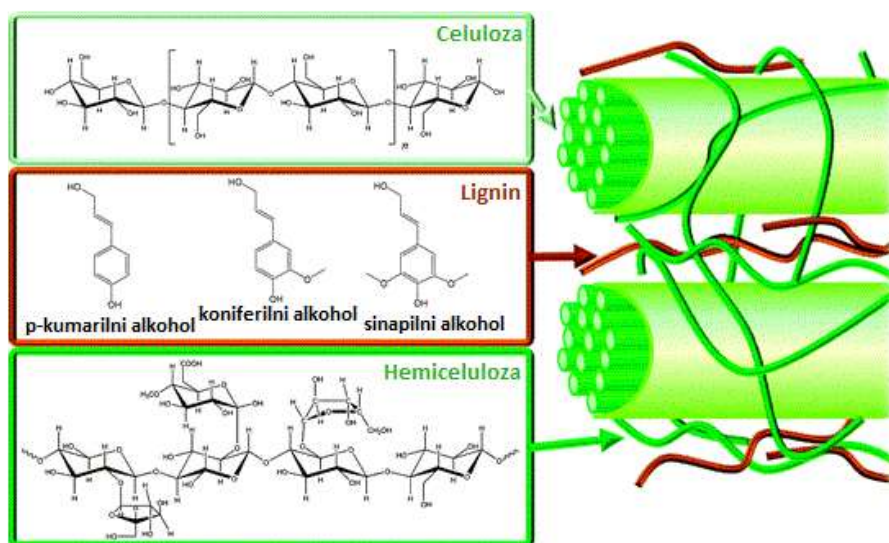
t - vrijeme (min) (Sivasankar i sur., 2012.; Farooq i sur., 2012.).

2.4. ADSORPCIJA NA LIGNOCELULOZNIM MATERIJALIMA

Adsorpcija bojila iz otpadnih voda na aktivni ugljen se pokazala kao učinkovita, ali i relativno skupa metoda. U nastojanju da se dobije ekološki prihvatljiv te ekonomičan proces adsorpcije, posljednjih godina se ispituju razni lignocelulozni materijali. Lignocelulozni materijali sastavljeni su od celuloze, hemiceluloze i lignina, a međusobni omjeri celuloze, hemiceluloze i lignina je različit ovisno o vrsti sirovine (Bulut i Tez, 2003.; Abdolali i sur., 2014.). Shematski prikaz lignoceluloznog materijala prikazan je na Slici 3.

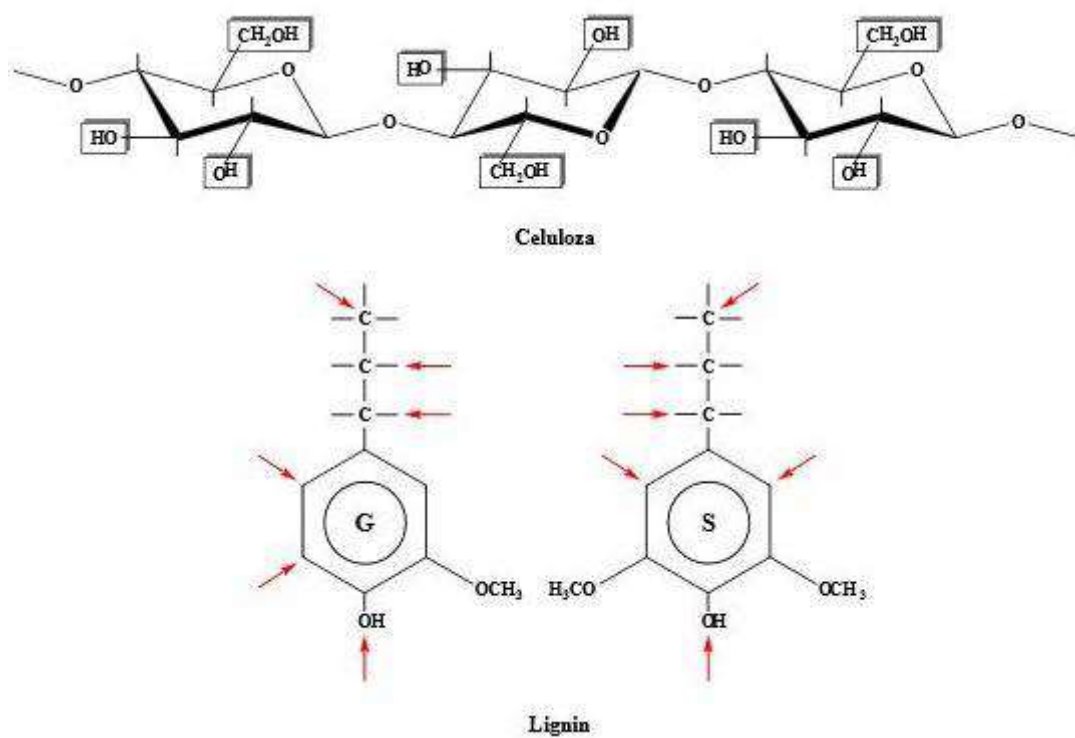
Celuloza je po sastavu linearni polimer šećera β -D-glukopiranoze sa stupnjem polimerizacije 9000 – 10 000 jedinica. Oko 65% strukture celuloze je orijentirana i kristalna te se ne otapa u vodi ni u drugim otapalima. Ostalih 35% strukture celuloze ostvaruje veze s hemicelulozom i ligninom. Prema tome, iako ne u potpunosti, celuloza se djelomično otapa u vodi i drugim otapalima, a njezinu strukturu karakterizira hidrofilnost, kiralnost te razgradljivost (Petrinović, 2014.).

Hemiceluloza se u svojoj polimernoj strukturi sastoji od heksoza i pentoza, a ima niži stupanj polimerizacije od celuloze. Lignin je aromatski polimer koji se, kao i hemiceluloza, svojom dužnom omotava oko celuloze u lignoceluloznim materijalima te im daje čvrstoću, a dobije se sintezom iz kumarilnog, koniferilnog i sinapilnog alkohola (Petrinović, 2014.).



Slika 3 Shematski prikaz lignoceluloznog materijala (Petrinović, 2014.)

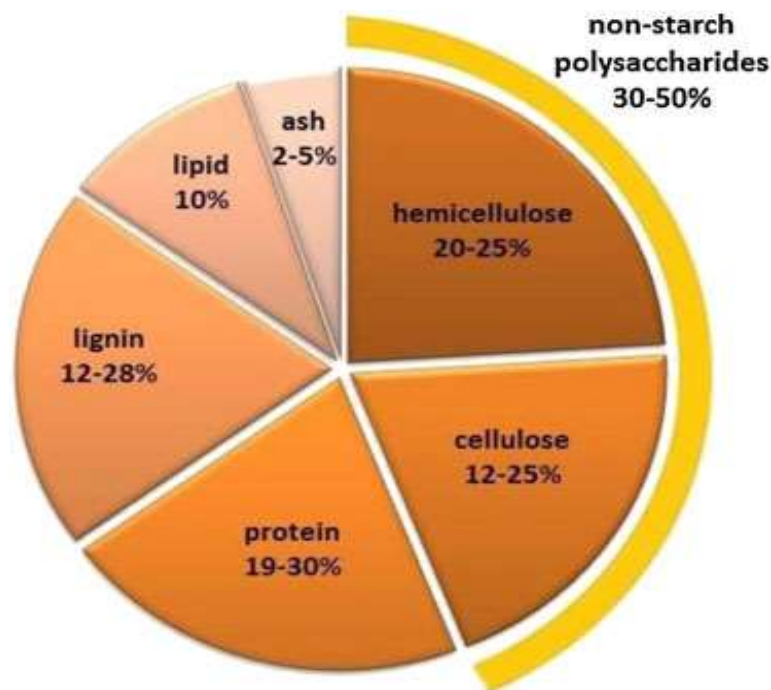
Lignocelulozni materijali koji nastaju kao otpad prehrambene, drvne ili poljoprivredne industrije dostupni su u većim količinama. Promatrajući njihovu strukturu na **Slici 4** vidljive su slobodne funkcijske skupine koje imaju sposobnost vezati adsorbat (Bhatnagar i Sillanpaa, 2010.).



Slika 4 Potencijalna mjesta za kemijske reakcije u celulozi i ligninu (Jurić, 2014.)

2.5. PIVSKI TROP

Pivski trop je, iza vode, najveći nusproizvod pivarske industrije te se često koristi kao krmivo. Pripada lignoceluloznim materijalima, a osim celuloze i lignina u značajnim količinama (do 30%) sadrži još i druge necelulozne saharide (Mussato i sur., 2006.). Na **Slici 5** prikazan je prosječni sastav pivskog tropa.



Slika 5 Prosječni sastav pivskog tropa (Lynch i sur., 2016.)

Porast pivarske industrije u svijetu se bilježi godinama, a godišnje na području Europske unije nastaje približno 3,4 milijuna tona pivskog tropa (Vitanza i sur., 2016.). U skladu s nastojanjem postizanja maksimalne iskoristivosti i zaštite okoliša, povećanje otpada koji nastaje u pivarskoj industriji zahtjeva neprestano traženje novih i učinkovitih metoda koji koriste pivski trop kao sirovinu, kako u prehrambenoj tako i u drugim industrijama (Jay i sur., 2008.). U ovom radu ispitana je mogućnost adsorpcije kongo crvenila na pivskom tropu pri različitim procesnim uvjetima.

3. EKSPERIMENTALNIDIO

3.1. ZADATAK RADA

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost primjene modificiranog pivskog tropa, kao jeftinog biosorbensa za uklanjanje kongo crvenila iz vodenih otopina adsorpcijom.

Učinkovitost uklanjanja kongo crvenila iz vode primjenom navedenog adsorpcijskog materijala ispitana je u ovisnosti o:

- početnoj masenoj koncentraciji biosorbensa
- vremenu adsorpcije
- početnoj masenoj koncentraciji bojila
- temperaturi
- pH vrijednosti modelnih otopina kongo crvenila.

Parametri adsorpcijske ravnoteže određeni su pomoću Langmuirove, Freundlichove i Temkinove adsorpcijske izoterme. Kinetika adsorpcije prikazana je s tri različita kinetička modela, modelom pseudo-prvog reda, modelom pseudo-drugog reda te Elovichevim modelom adsorpcije.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Adsorbat i adsorbens

U ovom radu kao adsorbat korišteno je bojilo, kongo crvenilo (Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska). Kao biosorbens korišten je osušeni pivski trop (**Slika 6**), koji je dobiven iz pivovare „Osječka pivovara d.d.“.

3.2.2. Instrumenti

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišteni su sljedeći uređaji:

- autoklav (TIP 7510945, Sutjeska, Srbija),
- sušionik (Instrumentaria tvornica medicinskih instrumenata, Zagreb, Hrvatska),
- analitička vaga (AW 220M, Shimadzu, Japan),
- laboratorijski pH metar (Seven Easy, Mettler Toledo, Švicarska),
- magnetska termostatska miješalica (SLR, Schott, Njemačka),

- termostatska tresilica (SW22, Julabo, Ujedinjeno Kraljevstvo),
- centrifuga (IKA mini G, Staufen, Njemačka),
- spektrofotometar (Specord 200, Analytic Jena, Njemačka).

3.2.3. Priprava modificiranog pivskog tropa

U Erlenmeyerovu tikvicu dodano je 3 g pivskog tropa i 200 mL destilirane vode, te se tako pripremljen uzorak, stavljao na sterilizaciju u autoklav na 1 h. Uzorci su potom profiltrirani preko Büchnerovog lijevka, a potom osušeni u sušioniku na 60 °C tijekom 24 h.



Slika 6 Uzorci nemodificiranog i modificiranog pivskog tropa

3.2.4. Priprava modelnih otopina kongo crvenila

Modelne otopine kongo crvenila pripremljene su u koncentracijama od 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 i 200 mg/L s ciljem ispitivanja adsorpcijskih svojstava biosorbensa, pri različitim masenim koncentracijama bojila, dok je u drugim eksperimentima, korištena masena koncentracija bojila od 50 mg/L. pH vrijednost praćena je pomoću pH-metra.

3.2.5. Šaržni adsorpcijski eksperimenti

Prije određivanja učinkovitosti ispitivanog biosorbensa, načinjena je baždarna krivulja na način da se pripremlilo 10 različitih koncentracija otopina kongo, u kojima je izmjerena apsorbancija na 498 nm. Iz jednadžbe pravca izračunate su točne vrijednosti koncentracija u uzorcima prije i nakon adsorpcije.

Konvencionalni šaržni adsorpcijski eksperimenti korišteni su kako bi se ispitala mogućnost adsorpcije bojila kongo crvenila na modificiranu piljevinu pivskog tropa. Detaljan opis procesnih parametra dan je ispod, pri čemu je γ_0 početna masena koncentracija bojila, $\gamma_{\text{biosorbensa}}$ je koncentracija biosorbensa, t je vrijeme adsorpcije, T je temperatura, v je brzina termostatske tresilice, a V je volumen otopine bojila.

- a) Utjecaj početne masene koncentracije biosorbensa: $\gamma_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 5 - 30 \text{ g/L}$, $V = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 360 \text{ min}$, $v = 150 \text{ rpm}$.
- b) Utjecaj vremena: $\gamma_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g/L}$, $V = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5 - 360 \text{ min}$, $v = 150 \text{ rpm}$.
- c) Utjecaj početne masene koncentracije bojila: $\gamma_0 = 10 - 200 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g/L}$, $V = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 360 \text{ min}$, $v = 150 \text{ rpm}$.
- d) Utjecaj pH: $\gamma_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g/L}$, $V = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 2, 4, 6, 7, 8, 10$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 360 \text{ min}$, $v = 150 \text{ rpm}$.

Nakon provedene adsorpcije, pipetirano je 1,5 mL uzorka u Eppendorf mikrotube, te su uzorci centrifugirani na 6000 okr/min u trajanju od 5 minuta. Supernatant je korišten za određivanje koncentracije bojila spektrofotometrijski pri valnoj duljini od 498 nm. Eksperiment je rađen u dvije paralele te su prikazane srednje vrijednosti mjerenja.

Postotak uklanjanja bojila izračunat je pomoću sljedeće jednadžbe (9):

$$\% \text{ uklonjenog kongo crvenila} = \frac{(\gamma_0 - \gamma)}{\gamma_0} * 100 \quad (9)$$

gdje je:

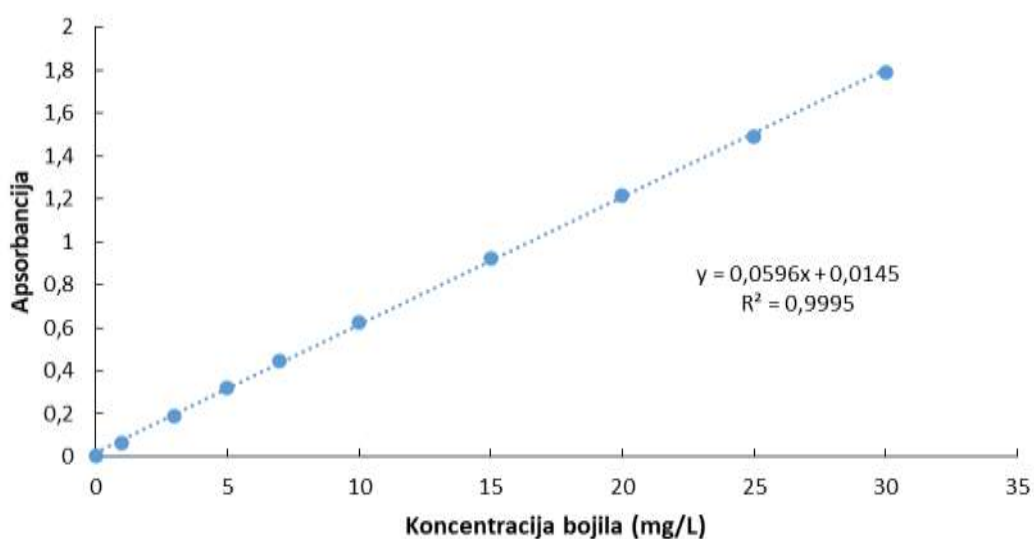
γ_0 – početna masena koncentracija bojila,

γ – masena koncentracija bojila nakon adsorpcije.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Kalibracijska krivulja

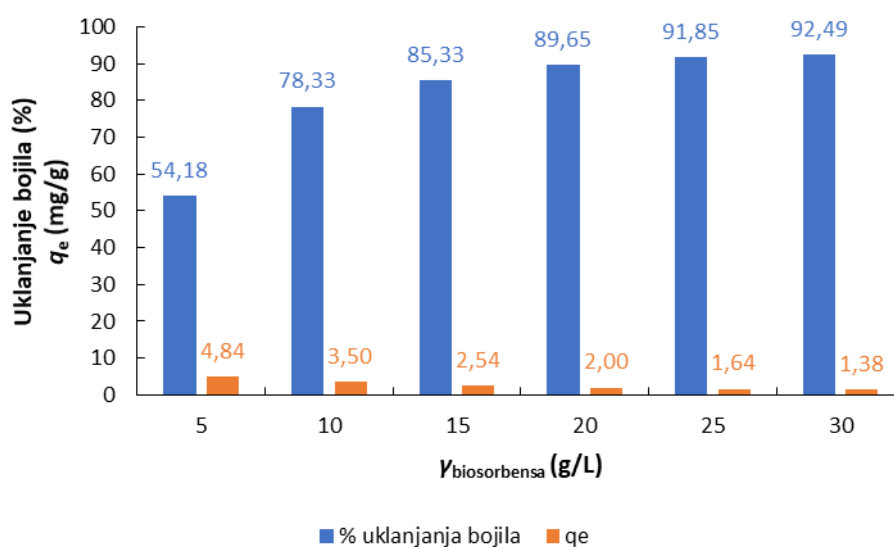
Na **Slici 7** prikazana je baždarna krivulja za bojilo kongo crvenilo, odnosno grafički prikaz odnosa apsorbancija otopina kongo crvenila različitih početnih koncentracija i njihovih apsorbancija. Iz navedenog, vidljivo da je odnos linearan, tj. da se povećanjem početne koncentracije kongo crvenila povećala i apsorbancija. Baždarna krivulja nadalje je korištena za utvrđivanje koncentracije kongo crvenila pomoću jednadžbe pravca.



Slika 7 Grafički prikaz odnosa vrijednosti početne koncentracije kongo crvenila (os x) i njihovih apsorbancija (os y)

4.2. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na učinkovitost procesa adsorpcije

Koncentracija adsorbensa važan je parametar koji utječe na proces adsorpcije i definira adsorpcijski kapacitet adsorbensa pri odabranoj početnoj koncentraciji adsorbata (Bulut i Aydin, 2006.). Budući da se broj sorpcijskih mjesta na površini adsorbensa povećava povećanjem koncentracije adsorbensa, općenito će se povećati i postotak uklanjanja boje (Yagub i sur., 2014.). Kako bi se odredila optimalna koncentracija biosorbensa koji će se koristiti u daljnjim pokusima, ispitane su različite koncentracije biosorbenta (5-30 g/L), a dobiveni rezultati prikazani su na **Slici 8**.



Slika 8 Utjecaj masene koncentracije biosorbensa na biosorpciju kongo crvenila na modificirani pivski trop ($\gamma_0 = 50$ mg/L, $V = 50$ mL, $\text{pH} = 7$, $T = 25$ °C, $t = 360$ min, $v = 150$ rpm)

Povećanje koncentracije biosorbensa dovelo je do povećanja postotka uklanjanja CR, ali i do istovremenog smanjenja kapaciteta biosorpcije. Rezultati pokazuju da se postotak uklanjanja CR povećao s 54,18 na 92,49 % s povećanjem koncentracije biosorbensa sa 5 na 30 g/L. Međutim, povećanjem masene koncentracije biosorbensa s 10 na 30 g/L nije dovelo do značajnijeg povećanja postotka uklanjanja CR. To je u skladu s drugim autorima koji su izvijestili o povećanju postotka uklanjanja bojila s povećanjem koncentracije biosorbensa do koncentracije kada postotak uklanjanja dosegne konstantnu vrijednost (Velić i sur., 2018.; Mane i Vijay Babu, 2013.; Ahmad i sur., 2009.). Kapacitet biosorpcije smanjio se s 4,84 na 1,38

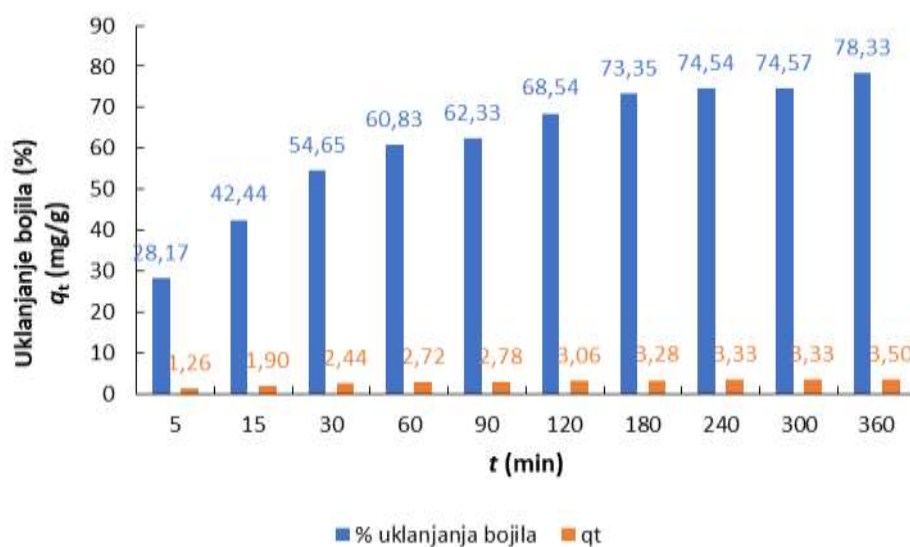
mg/g s povećanjem koncentracije biosorbensa. Smanjenje kapaciteta biosorpcije vjerojatno se može pripisati povećanju površine dostupne za vezanje iste količine adsorbata, pri čemu se adsorbira manja količina adsorbata po jedinici mase biosorbenta (Bhatnagar i Sillanpää, 2010).

Povećanje postotka uklanjanja bojila s povećanjem koncentracije biosorbensa u skladu je s rezultatima drugih studija koje se bave biosorpcijom bojila, kao što je biosorpcija kongo crvenilana biomasu piljevine jele (Burcă i sur., 2017.), piljevine eukaliptusa (Mane i Vijay Babu, 2013.), korijen vodenog zumbula (*Eichhornia crassipes*) (Wanyonyi i sur., 2014.) i korijen repice (Hu i sur., 2010.).

Uzimajući u obzir i postotak uklanjanja kongo crvenila i kapacitet biosorpcije, za daljnje pokuse odabrana je koncentracija biosorbensa od 10 g/L. Iz prikazanog možemo zaključiti da je najveći učinak uklanjanja kongo crvenila postignut pri najvećoj masi korištenog biosorbensa.

4.3. Utjecaj vremena na adsorpciju kongo crvenila na modificirani pivski trop

Adsorpcija ovisi o vremenu kontakta između adsorbensa i adsorbata. Brza adsorpcija adsorbata iz tekuće faze i brzo uspostavljanje ravnoteže neke su od dobrih karakteristika adsorbensa. Određivanje optimalnog vremena kontakta tijekom adsorpcije važno je kako za optimizaciju procesa, tako i za primjenu adsorbensa u stvarnim sustavima za pročišćavanje otpadnih voda. Iz rezultata prikazanih na **Slici 9** može se vidjeti da uklanjanje kongo crvenila modificiranim pivskim tropom na početku biosorpcije karakterizira brzo uklanjanje (prvih 60 minuta). U početnim fazama površina dostupna za biosorpciju bojila velika je i proces se uglavnom događa na površini biosorbensa (Hu i sur., 2010.). Nakon početnog brzog uklanjanja boje, u kasnijim fazama eksperimenta brzina uklanjanja se smanjuje sve dok se ne postigne ravnoteža (unutar 180 minuta). U ovoj fazi, boja se transportira s mjesta na površini biosorbensa na unutarnja mjesta biosorbensa, pa uklanjanje boje postaje sporije (Wanyonyi i sur., 2014.; Hu i sur., 2010., Klemm i sur., 2002.). Kako bi se osiguralo postizanje ravnoteže, u daljnjim pokusima primijenjeno je vrijeme kontakta od 360 min.

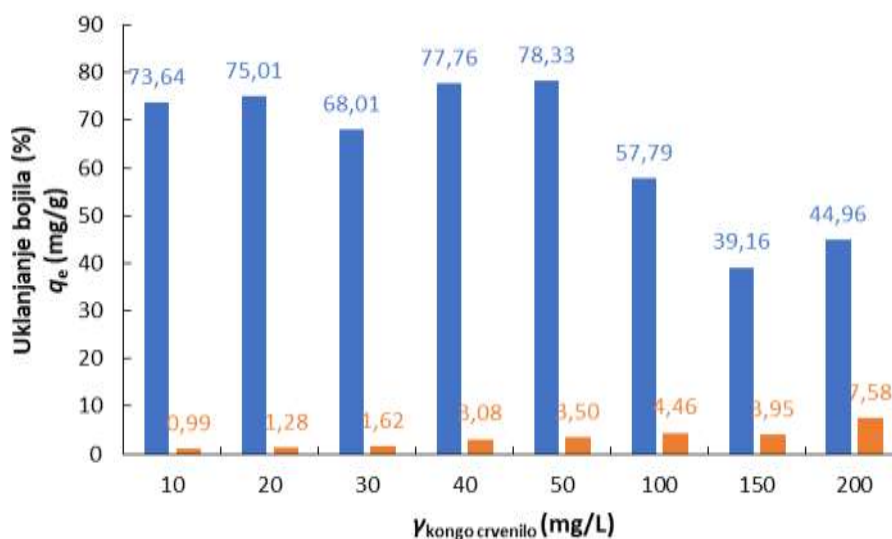


Slika 9 Utjecaj vremena na biosorpciju kongo crvenila na modificiran pivski trop

($\gamma_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g/L}$, $V = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5 - 360 \text{ min}$, $v = 150 \text{ rpm}$)

4.4. Utjecaj početne masene koncentracije kongo crvenila i temperature na učinkovitost procesa adsorpcije

Utjecaj početne masene koncentracije bojila i temperature na postotak uklanjanja CR prikazan je na **Slici 10**. Kod nižih masenih koncentracija bojila (od 10 do 50 mg/L) uočava se povećanje i smanjenje postotka uklanjanja bojila, a isto tako i kapaciteta adsorpcije. Naime, otpor prema prijenosu molekula bojila između tekuće i krute faze lakše se prevladava pri većim početnim koncentracijama bojila, zbog veće pokretačke sile (veći gradijent koncentracije). Slijedom toga, količina adsorbirane boje po jedinici mase biosorbensa, kao i brzina biosorpcije kod ravnotežnog stanja se povećava (Abu-El-Halawa i sur., 2016., Yagub i sur., 2014.; Mane i Vijay Babu, 2013.). Drugim riječima, pri nižim koncentracijama kongo crvenila lako je moguće da istovremeno dolazi do adsorpcije i desorpcije bojila na biosorbens. Iz slike 10 uočljivo je kako je postotak uklanjanja kongo crvenila od 68 do 78% pri nižim početnim masenim koncentracijama (10 do 50 mg/L), dok je kapacitet adsorpcije 0,99 do 3,5 mg/g. Pri većim koncentracijama adsorbata broj zauzetih mjesta biosorpcije je veći, a smanjuje se učinkovitost procesa uklanjanja adsorbata (39,16 – 57,79% i 3,95 do 7,58 mg/g), vjerojatno kao posljedica zasićenja površinskih mjesta biosorpcije (Yagub i sur., 2014.).



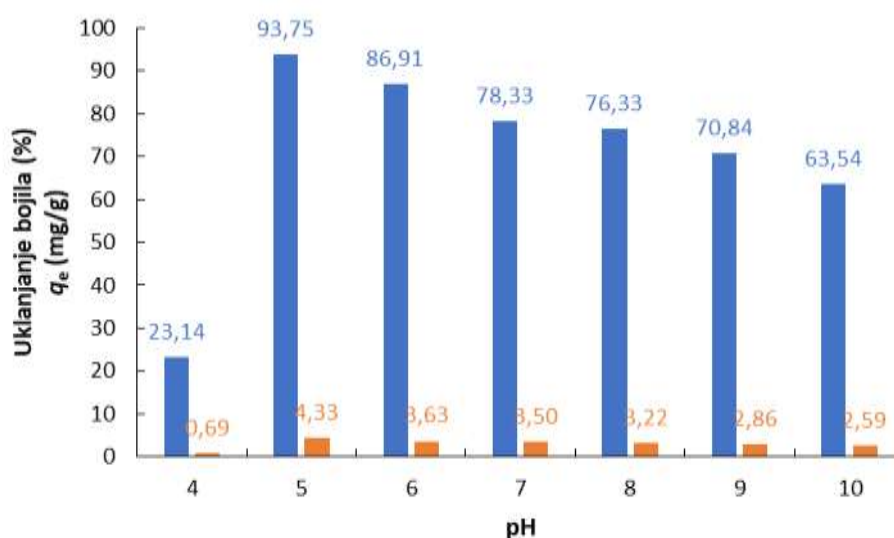
Slika 10 Utjecaj početne masene koncentracije bojila na biosorpciju kongo crvenila na modificirani pivski trop ($\gamma_0 = 10 - 200 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g/L}$, $V = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 360 \text{ min}$, $v = 150 \text{ rpm}$)

Rezultati ukazuju na to da je uklanjanje kongo crvenila biosorpcijom na modificirani pivski trop proces koji ovisi o koncentraciji bojila, što je u skladu s rezultatima drugih autora koji su koristili

druge lignocelulozne biosorbense za uklanjanje kongo crvenila, poput piljevine eukaliptusa (Mane i Vijay Babu, 2013.), piljevinedugolisnog indijskog bora (Khan i sur., 2014.), korijenje vodenog zumbula (Wanyonyi i sur., 2014.) i korijen repice (Hu i sur., 2010.).

4.5. Utjecaj početne pH vrijednosti otopine na adsorpciju kongo crvenila na pivski trop

pH otopine čimbenik je koji značajno utječe na učinkovitost adsorbensa tijekom pročišćavanja otpadnih voda. Promjena pH sustava u kojem se odvija proces adsorpcije može dovesti do promjene aktivnog mjesta biosorbensa, kao i do promjene naboja (stupanj ionizacije) samog bojila (Yagub i sur., 2014.; Crini i sur., 2007.). Učinak pH na kapacitet biosorpcije modificiranog pivskog tropa i postotak uklanjanja kongo crvenila ispitan je u rasponu pH od 4 do 10 i prikazan je na **Slici 11**.



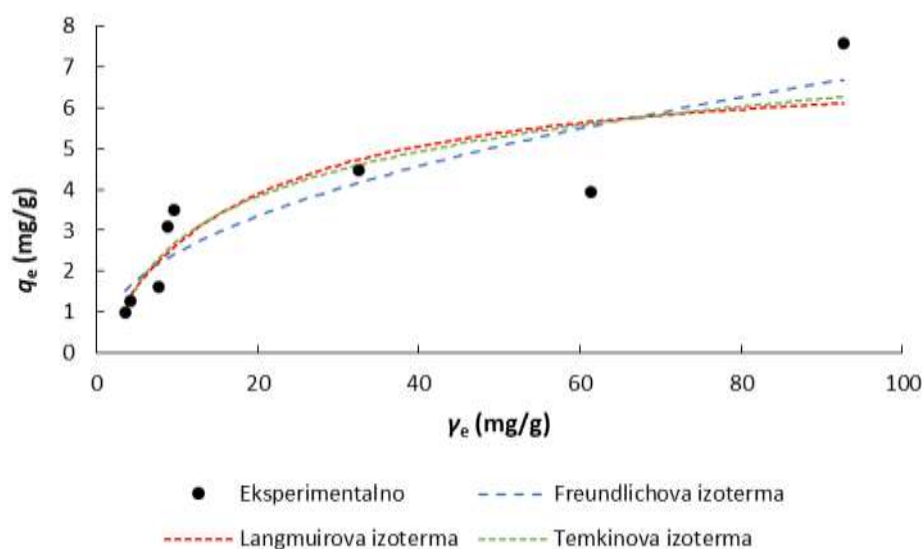
Slika 11 Utjecaj pH vrijednosti na biosorpciju kongo crvenila na modificirani pivski trop ($\gamma_0 = 50$ mg/L, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10$ g/L, $V = 50$ mL, pH = 2, 4, 6, 7, 8, 10, $T = 25$ °C, $t = 360$ min, $v = 150$ rpm)

Najveći postotak uklanjanja kongo crvenila (93,75 %) i najveći kapacitet biosorpcije (4,33 mg/g) postignuti su pri pH = 5. U rasponu pH od 6 do 7 i postotak uklanjanja kongo crvenila i kapacitet biosorpcije konstanto su se smanjivali (86,91 - 63,54 % odnosno 3,63 - 2,51 mg/g). Najniže vrijednosti uočene su kod pH = 4. S druge strane, pri bazičnoj pH vrijednosti (pH = 9-10) uočen je veći pad kapaciteta biosorpcije. Učinkovitiju biosorpciju kongo crvenila pri nižim pH vrijednostima potvrdili su Ribeiro i sur. (2018.) koji su kao biosorbens koristili prah piljevine eukaliptusa *Corymbia citriodora*, Khan i sur. (2014.) koji su koristili piljevinu indijskog bora, kao i Chanzu i sur. (2019.) koji su koristili pivski trop kao biosorbens. Pri nižim pH vrijednostima,

kationske boje natječu se za adsorpcijska mjesta s ionima H⁺, dok se anionske boje natječu s OH⁻ ionima pri višim pH vrijednostima, što u oba slučaja negativno utječe na učinkovitost adsorpcije (Chanzu i sur., 2019.). Rezultati dobiveni u ovom istraživanju neznatno se razlikuju od rezultata Hu et al. (2010.) koji su izvijestili o najvećem postotku uklanjanja kongo crvenila adsorpcijom na korijen repice pri pH = 5, ali konstantnim postotkom uklanjanja u rasponu pH od 5,5 do 10. Li i sur. (2014.) koji su koristili otpad od manioke te Jain i Sikarwar (2014.) koji su koristili aktivirani odmašćen senf kao biosorbens za uklanjanje kongo crvenila naveli su da pH nije značajno utjecao na kapacitet biosorpcije primijenjenih lignoceluloznih materijala.

4.6. Ravnotežni adsorpcijski modeli

Da bi se opisalo kako su molekule adsorbata raspoređene između tekuće i čvrste faze u ravnotežnom stanju i kako bi se dobio uvid u maksimalni adsorpcijski kapacitet adsorbensa, koriste se adsorpcijske izoterme (Hameed i Ahmad, 2009.). Langmuirove i Freundlichove adsorpcijske izoterme najčešće su korišteni matematički modeli u tu svrhu. Langmuirova, Freundlichova i Temkinova izoterma biosorpcije kongo crvenila na modificiran pivski trop prikazane su na **Slici 12**, dok su dobiveni parametri izoterme dani u **Tablici 2**.



Slika 12 Langmuirova, Freundlichova i Temkinova adsorpcijska izoterma adsorpcije kongo crvenila na modificirani pivski trop ($\gamma_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g/L}$, $t = 360 \text{ min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $v = 150 \text{ rpm}$)

Tablica 2 Parametri Freundlichove, Langmuirove i Temkinove izoterme adsorpcije kongo crvenila na modificirani pivski trop ($\gamma_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $v = 150 \text{ rpm}$)

	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	Parametri								
$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2	K_L (L/mg)	$q_{m \text{ cal.}}$ (mg/g)	R^2	A (L/mg)	b_T (J/mg)	R^2
7,576	0,868	2,219	0,816	0,0578	7,252	0,790	0,559	1535,6	0,816

Freundlichova izoterma koristi se za ne-idealne adsorpcije na heterogenim površinama i višeslojne adsorpcije. Konstanta K_F pokazatelj je adsorpcijskog kapaciteta, dok n govori o intenzitetu adsorpcije. Adsorpcija je uspješna ukoliko je vrijednost n od 2 do 10, umjereno uspješna kada je n u rasponu od 1 do 2 i neuspješna, ako je vrijednost parametra n manja od 1 (Treybal, 1981.). Parametar n također upućuje na stupanj nelinearnosti između koncentracije otopine i adsorpcije: ukoliko je $n = 1$, adsorpcija je linearna, ukoliko je $n < 1$, adsorpcija je kemijski proces, a ukoliko je $n > 1$, adsorpcija je fizikalni proces (Dest, 2013.). Iz tablice 2, vidljivo je da vrijednost n iznosi 2,219 ukazuje da je adsorpcija favorizirana/uspješna i da se radi o fizikalnom procesu s kapacitetom adsorpcije od $K_F = 0,868 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$.

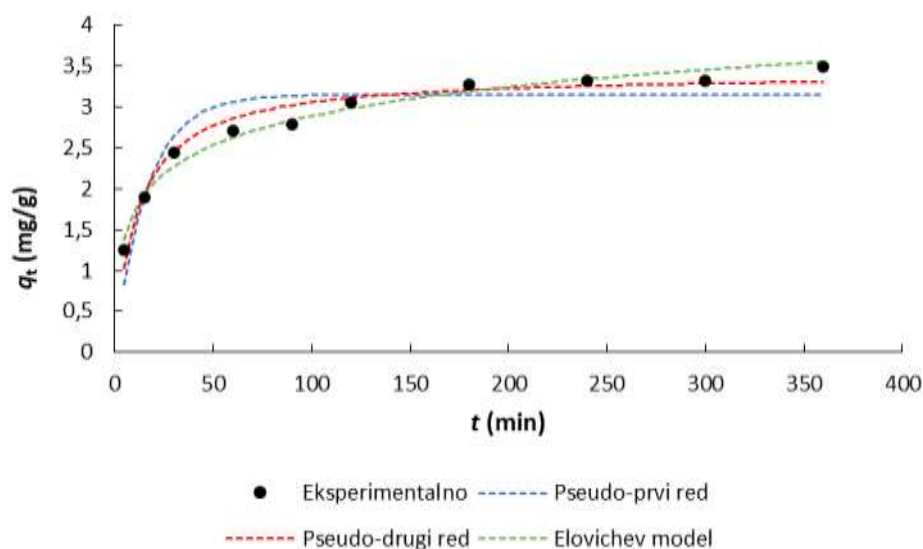
Langmuirova izoterma pretpostavlja da se adsorpcija odvija na specifičnim homogenim stranama na adsorbensu i da se uspješno koristi u mnogim jednoslojnim adsorpcijskim procesima. Konstante q_m označavaju količinu bojila koja je adsorbirana pri ravnotežnim uvjetima, a K_L označava je li adsorpcija favorizirana. Adsorpcija je nefavorizirana kada je $K_L > 1$, linearna $K_L = 1$ ili favorizirana kada je $0 < K_L < 1$ (Wanyonyi i sur., 2014.). Adsorpcijski kapacitet 7,252 mg/g što je znatno približno jednako eksperimentalno dobivenim adsorpcijskim kapacitetom (7,576 mg/g).

Temkinova adsorpcijska izoterma podrazumijeva da se toplina adsorpcije svih molekula linearno smanjuje sa zasićenjem površine adsorbensa te da je adsorpcija karakterizirana ravnomjernom raspodjelom energije vezanja. Temkinova ravnotežna konstanta A iznosi 0,559 L/mg, dok je energija adsorpcije $b_T = 1535,6 \text{ J/mg}$.

Prema koeficijentu korelacije (R^2), Freundlich i Temkinov model ($R^2 = 0,816$) nešto bolje opisuju podatke od Langmuirovog modela ($R^2 = 0,790$).

4.7. ODREĐIVANJE MEHANIZMA ADSORPCIJE KONGO CRVENILA KINETIČKIM MODELIMA

Ispitivanje kinetike adsorpcije vrlo je važna jer daje uvid u moguće mehanizme adsorpcije i teorijsku podlogu za razvoj i aplikaciju adsorbensa u industrijama (Gupta i Bhattacharyya, 2011). Stoga je poznavanje kinetike jedna od najvažnijih parametara u dizajniranju kolona za adsorpciju/biosorpciju (Mane i Babu, 2013.). Rezultati kinetike izračunatih s tri kinetička modela – pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovichevog modela, prikazani su **Slikom 13** i **Tablicom 3**.



Slika 13 Kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda te Elovichev model adsorpcije kongo crvenila na modificirani pivski trop ($\gamma_0 = 50$ mg/L, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10$ g/L, $T = 25$ °C, pH = 7, $\nu = 150$ rpm)

Tablica 3 Kinetički parametri pseudo-prvog i pseudo-drugog reda te Elovicheva modela adsorpcije kongo crvenila na modificirani pivski trop ($\gamma_0 = 50$ mg/L, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10$ g/L, $T = 25$ °C, pH = 7, $\nu = 150$ rpm)

Pseudo-prvi red				Pseudo-drugi red			Elovich		
Parametri									
$q_{e \text{ exp}}$	k_1	$q_{e \text{ cal}}$	R^2	k_2	$q_{e \text{ cal}}$	R^2	α	β	R^2
(mg/g)	(1/min)	(mg/g)		(g/mgmin)	(mg/g)		(mg/g min)	(mg/g)	
3,499	0,061	3,152	0,853	0,025	3,416	0,961	1,414	1,941	0,982

Promatrajući krivulju na **Slici 13** te podatke iz **Tablice 3** vidljivo je da proces model pseudo drugog reda u kombinaciji s Elovichevim modelom pa možemo pretpostaviti energetski heterogenu površinu pivskog tropa na čiju se površinu djelomično vežu molekule CR. Također, eksperimentalno dobiveni adsorpcijski kapaciteti ($q_{\text{exp.}} = 3,499 \text{ mg/g}$) mogu se usporediti onima izračunatim pseudo drugom modelom ($q_{\text{cal.}} = 3,416 \text{ mg/g}$). Ovo upućuje na činjenicu da je proces biosorpcije pospješena kemisorpcijom uključujući izmjenu ili dijeljenje elektrona između adsorbata i biosorbensa (Ahmad i Mirza, 2018.). Visoka vrijednost koeficijenta korelacije Elovicheva modela ($R_2 = 0,982$) mogla bi biti potvrda da je adsorpcija kongo crvenila kemisorpcija. Navedeni podaci u skladu su Wekoye i sur. (2020.).

5. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Povećanjem mase biosorbensa, raste postotak uklanjanja kongo crvenila te je najveći postotak uklanjanja 92,49% (kod 30 mg/L biosorbensa. Međutim, porastom masene koncentracije biosorbensa, i porastom postotka uklanjanja, smanjuje se kapacitet adsorpcije s 4,84 mg/g na 1,38 mg/g.
- Dulje vrijeme adsorpcije povoljno utječe na postotak uklanjanja bojila i na kapacitet adsorpcije te nakon 360 min iznosi 78,33% i 3,50 mg/g.
- Kapacitet adsorpcije raste s povećanjem masene koncentracije bojila, no najniži postotak uklanjanja uočen je kod najvećih ispitanih masenih koncentracija bojila. Osim toga, vrlo mala razlika u postotku uklanjanja bojila uočena je kod masenih koncentracija od 10 do 50 mg/L gdje je postotak uklanjanja iznosio od 68,01 do 78,33%.
- pH vrijednost značajno utječe na učinkovitost procesa adsorpcije. Najmanji postotak uklanjanja bojila ostvaren je kod pH 4, a kod pH 5 uočen je najveći postotak uklanjanja bojila (93,75%) pri čemu je kapacitet adsorpcije 4,33 mg/g. Povećanjem pH vrijednosti s 6 na 10 opada postotak uklanjanja bojila, ali i kapacitet adsorpcije.
- Za opis reakcije adsorpcije kongo crvenila na pivski trop najboljim se pokazala Freundlichova izoterma koja nam dokazuje da je proces fizikalne prirode te Temkinov model koji upućuje a to da je ravnomjerna raspodjela energije vezanja adsorbata na biosorbens.
- Kinetiku procesa najbolje opisuju model pseudo-drugog reda te Elovicheva jednadžba iz koje zaključujemo da se adsorbat heterogeno veže na površinu adsorbensa zbog nejednake energetske aktivnosti površine adsorbensa te da se radi o kemisorpciji.

S obzirom na to da je pivski trop pokazao dobra adsorpcijska svojstva, daljnjim istraživanjima dobile bi se smjernice i uvid u potpuni potencijal pivskog tropa kao biosorbensa za uklanjanje bojila iz industrijskih otpadnih voda.

6. LITERATURA

- Abdolali A, Guo WS, Ngo HH, Chen SS, Nguyen NC, Tung KL: Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology* 160: 57–66, 2014.
- Ahmad A, Rafatullah M, Sulaiman O, Ibrahim MH, Hashim R: Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 170:357–365, 2009.
- Afkhami A, Moosavi R: Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *Journal Hazardous Materials* 174: 398-403, 2010.
- Aksu, Z.: Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic model. *Biochemical engineering Journal* 7: 79-84, 2001.
- Becker G, Schöttler S, Winzen S, Steinbach T, Mohr K, Landfester K, Mailänder V, Wurm FR: Protein adsorption is required for stealth effect of polyethylene glycol and polyphosphoester-coated nanocarriers. *Nature Nanotechnology volume* 11: 372–377, 2016.
- Bhatnagar A, Sillanpää M: Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. *Chemical Engineering Journal* 157, 277–296, 2010.
- Bulut Y, Aydın H: A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194:259–267, 2006.
- Bulut Y, Tez Z: Removal of heavy metal ions by modified sawdust of walnut. *Fresenius Environmental Bulletin* 12: 1499–1504, 2003.
- Burcă S, Indolean C, Măicăneanu A: Isotherms study of congo red biosorption equilibrium using FIR (*Abies Nordmanniana*) sawdust biomass. *Revue Roumaine de Chimie/Romanian Journal of Chemistry* 62:381–389, 2017.

- Chanzu HA, Onyari JM, Shiundu PM: Brewers' spent grain in adsorption of aqueous Congo Red and Malachite Green dyes: Batch and continuous flow systems. *Journal of Hazardous Materials* 380:120897, 2019.
- Chatterjee S, Lee MW, Lee DS, Woo SH: Congo Red Adsorption from Aqueous Solutions by Using Chitosan Hydrogel Beads Impregnated with Nonionic or Anionic Surfactant. *Bioresource Technology* 100:3862, 2009.
- Chattoraj DK, Birdi KS: Adsorption at interfaces and gibbs surface excess. *Plenum*, New York, 1984.
- Christie R, Colour Chemistry. *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK, 2001.
- Crini G: Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresources Technology* 97, 1061–1085, 2006.
- Crini G, Peindy HN, Gimbert F, Robert C: Removal of C.I. Basic Green (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology* 53, 97–110, 2007.
- Desta MB: Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste. *Journal of Thermodynamics* 2013:1-6, 2013.
- Farooq A, Reinert L, Levêque J, Papaiconomou N, Irfan N: Adsorption of ionic liquids onto activated carbons: Effect of pH and temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158:55-63, 2012.
- Foo K Y, Hameed BH, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Review, *Chemical Engineering Journal* 156:2-10, 2010.
- Forgacs E, Cserhati T, Oros G, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International* 30, 953-971, 2004.

- Gimbert F, Morin-Crini N, Renault F, Badot PM, Crini G: Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials* 157 :34–46,2008.
- Gupta SS, Bhattacharyya KG: Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 162:39–58, 2011.
- Habuda-Stanić M.:Uklanjanje aniona arsena iz podzemne vode na funkcionaliziranim adsorbensima. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2011.
- Hu Z, Chen H, Ji F, Yuan S: Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Cattail Root. *Journal of Hazardous Materials*173: 292–297, 2010.
- Ho Y S: Review of second order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials* B1 36 :681-689, 2006.
- Ince NH; Tezcnli G: Treatability of textile dyebatheffluents by advanced oxidation: preparation for reuse. *Water Science Technology* 40: 183-190, 1999.
- Jaikumar V, Sathish Kumar K ,Gnana Prakash D: Biosorption of acid dyes using spent brewery grains: Characterization and modeling. *International Journal of Applied Science and Engineering* 7, 2: 115-125,2009.
- Jain AK, Gupta VK, Bhatnagar A , Suhas : A comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes. *Separation Science and Technology* 38, 2: 463-481, . 2003.
- Jay AJ, Parker ML, Faulks R, Husband F, Wilde P, Smith AC, Faulds CB, Waldron KW: A systematic micro-dissection of brewers' spent grain. *Journal of Cereal Science* 47: 357–364, 2008.
- Jurić T: Uklanjanje sintetskog bojila metilenskog modrila iz vodenih otopina upotrebom različitih bioadsorbensa. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014.

- Kadam AA, Lade HS, Patil SM, Sanjay GP: Low cost CaCl₂ pretreatment of sugarcane bagasse for enhancement of textile dyes adsorption and subsequent biodegradation of adsorbed dyes under solid state fermentation. *Bioresource Technology* 132 :276–284, 2013.
- Khan TA, Sharma S, Khan EA, Mukhlif AA: Removal of congo red and basic violet 1 by chir pine (*Pinus roxburghii*) sawdust, a saw mill waste: Batch and column studies. *Toxicological & Environmental Chemistry* 96:555–568, 2014.
- Khaniabadi YO, Mohammadi MJ, Sheger M, Sadeghi S, Saeedi S, Basiri H: Removal of congo red dye from aqueous solutions by low-cost adsorbent. Activated carbon prepared from aloe vera leaves shell. *Environmental Health Engineering and Management Journal* 4:29, 2017 .
- Kiernan JA: Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes. *Biotechnic and histochemistry*, 76:261–277, 2001.
- Klemm D, Schmauder HP, Heinze T: Cellulose In: De Baets, S., Vandamme, E.J., Steinbuchel, A. (Eds.), Polysaccharides II. Polysaccharides from Eukaryotes, *Wiley-VCH, Weinheim*: vol 6, 275–320, 2002.
- Kumar D, Gaur JP, Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a phormidium sp.-dominated cyanobacterial mat, *Bioresource Technology* 102:633-640, 2011.
- Kumar KV: Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials B* 137:1538-1544, 2006.
- Li HX, Zhang RJ, Tang L, Zhan JH, Mao ZG: Use of cassava residue for the removal of Congo red from aqueous solution by a novel process incorporating adsorption and in vivo decolorization. *BioResources* 9:6682–6698, 2014.

- Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M: Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22: 249-275, 2007.
- Lynch KM, Steffen EJ, Arendt EK: Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. *Wiley Online Library DOI* 10.1002: 363, 2016.
- Manu B, Chaudhari S: Anaerobic decolorization of simulated textile wastewater containing azo dyes, *Bioresource technology*, 82(3):225-231. 2002.
- Mane VS, Vijay Babu PV: Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) sawdust. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44:81–88,2013.
- Marsal A, Maldonado F, Cuadros S, Bautista ME, Manich AM: Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings, *Chemical Engineering Journal* 183:21-29, 2012.
- Martinez-Hutle CA, Brillas E: Decontamination of Wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A General Review. *Applied Catalysis B: Environmental* 87, 105-145, 2009.
- Miretzky P, Cirelli AF: Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 180, 1–19,2010.
- Medvedev ZA, Crowne HM, Medvedeva MN: Age related variations of hepato Carcinogenic effect of azo dye (30- MDAB) as linked to the level of hepatocyte polyploidization. *Mechanisms of Ageing and Development* 46:159, 1988.
- Mussato SI, Dragone G., Roberto IC: Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential application. *Journal of Cereal Science* 43: 1-14, 2006.
- Onyango MS, Matsuda H, Ogada T, Sorption Kinetics of Arsenic onto iron- Conditioned Zeolite, *Journal of Chemical Engineering* 4 :477-485,2003.

- Ozer A, Akkaya G, Turabik M: The biosorption of acid red 337 and acid blue 324 on enteromorpha prolifera: The application of non linear regression analysis to dye biosorption. *Chemical Engineering Journal* 112: 181-190,2005.
- Ozca A, Omeroglu C, Erdogan Y, Ozcan AS: Modification of bentonitewith a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal Hazardous Materials* 140, 173-179, 2007.
- Percy AJ, Moore N, Chipman JK.. Formation of nuclear anomalies in rat intestine by benzidine and its biliary metabolites. *Toxicology* 57:217, 1989
- Petrinović K: Uklanjanje sintetskog bojila malahitnog zelenila iz vodenih otopina upotrebom različitih bioadsorbensa. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014.
- Pervan S, Antonović A, Humar M, Straže A, Gorišek Ž: Kemizam promjene boje parene i kuhane orahovine(Juglans regia L.). *Drvena Industrija*, 57, 3, 127-133, 2006.
- Robinson T, Chandran B, Nigam P: Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-adsorbed agricultural residues using solvents. *Bioresource Technology* 84:299–301, 2002.
- Roy UMS, Senputa S, Bhowal A, Das P, Datta S, Mukopadhyay A: Dye Removal Using Microbial Biosorbents. Green Adsorbents for Pollutant Removal. *Springer*, 253–280, 2018.
- Qiu H, Lv L, Pan B, Zhang Q, Zhang W, Zhang Q: Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10:716-724, 2009
- Silva CG, Faria JL: Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155, 133–143,2003.
- Silva J P, Sousa S, Rodrigues J , Antunes H, Porter JJ., Gonçalves I,Dias SF: Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Separation and Purification Technolgy* 40: 309-315, . 2004.

- Sivasankar V, Rajkumar S, Muruges S, Darchen A: Tamarid (*Tamarindus indica*) fruit shell carbon: A calcium-rich promising adsorbent for fluoride removal from groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 225-226:164-172, 2012.
- Sung WW, Yun YS: Biosorptive removal of reactive yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process. *Dyes and Pigments* 76, 2: 502-507, 2008.
- Soto ML, Moure A, Domínguez H, Parajó JC: Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering*, 105:1-27, 2011.
- Šokčević, Zrinka. Sorpcija bojila na lebdećem pepelu. *Diplomski rad*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- Tehnička enciklopedija. Leksikografski zavod Miroslav Krleža.
<https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/bojila.pdf> [31. rujna 2021.].
- Toor MK: Enhancing adsorption capacity of bentonite for dye removal: Physiochemical modification and characterization. *Diplomski rad*. School of chemical engineering, Universty of Adelaide, 2010.
- Treybal RE: Mass Transfer Operations. *McGraw-Hill*, New York, USA, 1981.
- Ugrina M: Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita-analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina. *Doktorski rad*. Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2014.
- Vandevivere PC, Bianchi R, Verstraere, W: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal Chemical Technolgy Biotechnology*, 72: 289–302, 1998.
- Vargas AMM, Cazetta A L, Kunita MH, Silva T L, Almeida VC, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant ods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Chemical Engineering Journal*. 168: 722–730, 2011.

- Velić N, Stjepanović M, Begović L, Habuda-Stanić M, Velić D, Jakovljević, T: Valorisation of waste wood biomass as biosorbent for the removal of synthetic dye methylene blue from aqueous solutions. *SEEFOR – South-east European forestry* 9:115–122, 2018.
- Vimonses V, Lei S, Chow CWK, Saint C: Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red by clay adsorption materials. *Chemical Engineering Journal* 148: 354-364, 2009.
- Vitanza R, Cortesi A, Gallo V, Colussi I, De Arana-Sarabia ME.: Biovalorization of Brewery Waste by Applying Anaerobic Digestion. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 30: 351-357, 2016.
- Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM: Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 209:172–184, 2014.
- Zhou Q, Gong WQ, Li YB, Chen SH, Yang DJ, Bai CP, Liu XF, Xu N: Biosorption of Methylene Blue onto spent corncob substrate: kinetics, equilibrium and thermodynamic Studies. *Water science and technology* 63.12: 2775-2779, 2011.
- Wanyonyi W, Onyari J, Shiundu P: Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solutions Using Roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic and Equilibrium Studies. *Energy Procedia* 50:862–869, 2014.
- Wekoye JN, Wanyonyi WC, Wangila PT, Tonui, MK: Kinetic and equilibrium studies of Congo red dye adsorption on cabbage waste powder. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 2:24-31, 2020.