

# Potencijal ljuske jaja kao bisorbensa za uklanjanje sintetskog bojila kongo crvenila iz vode

---

Švarc, Helena

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:109:744208>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#) / [Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**

**PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Helena Švarc

**POTENCIJAL LJUSKE JAJA KAO BIOSORBENSA ZA UKLANJANJE**

**SINTETSKOG BOJILA KONGO CRVENILA IZ VODE**

Diplomski rad

Osijek, ožujak 2024.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Zavod za procesno inženjerstvo  
Katedra za bioprocesno inženjerstvo  
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Biotehnologija

**Nastavni predmet:** Bioprocеси u zaštiti okoliša

**Tema rada** je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 17. srpnja 2023. godine.

**Mentor:** *prof. dr. sc. Natalija Velić*

**Pomoć pri izradi:**

**Potencijal ljuske jaja kao biosorbensa za uklanjanje sintetskog bojila kongo crvenila iz vode**

*Helena Švarc, 0113143943*

**Sažetak:** Cilj rada bio je istražiti biosorpcijski potencijal ljuske jaja za uklanjanje kongo crvenila (KC) iz modelnih otopina bojila i sintetske otpadne vode s dodatkom bojila. Provedeni su šaržni adsorpcijski eksperimenti te ispitani različiti čimbenici koji utječu na proces biosorpcije: koncentracija biosorbensa ( $1 - 15 \text{ g L}^{-1}$ ), vrijeme kontakta ( $1 - 360 \text{ min}$ ), početna koncentracija bojila ( $10 - 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) i temperatura ( $15, 25, 35, 45 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Količina bojila adsorbirana po gramu biosorbensa smanjuje s povećanjem koncentracije biosorbensa, uz istovremeno povećanje postotak uklanjanja bojila. Proces biosorpcije KC na ljusku jaja odvija se brzo u prvih 60 min procesa te zatim počinje usporavati do uspostavljanja ravnotežnog stanja nakon 240 min. Proces je ovisan o početnoj koncentraciji bojila, pri čemu povećanje početne koncentracije KC dovodi povećanja količine bojila adsorbiranog po gramu biosorbensa (od  $0,98 \text{ mg g}^{-1}$  do  $4,68 \text{ mg g}^{-1}$ ), uz istovremeno smanjenje postotka uklanjanja bojila (od  $94,10 \%$  do  $44,32 \%$ ). Povećanje temperature pozitivno je utjecalo na proces biosorpcije te je povećanjem temperature došlo do kontinuiranog povećanja postotka uklanjanja bojila. Langmuirov model nešto bolje opisuje proces biosorpcije KC na ljusku jaja, u odnosu na Freundlichov model, dok kinetiku biosorpcije pri primjenjenim eksperimentalnim uvjetima bolje opisuje model pseudo-drugog reda u odnosu na model pseudo-prvog reda. Veća učinkovitost uklanjanja bojila te brže uspostavljanje ravnotežnog stanja postignuti su kada se proces biosorpcije provodio u sintetskoj otpadnoj vodi s dodatkom bojila u usporedbi s procesom u modelnoj otopini bojila.

**Ključne riječi:** biosorpcija, biosorbens, ljuska jaja, sintetska bojila, kongo crvenilo, otpadna voda

**Rad sadrži:** 45 stranica  
14 slika  
3 tablice  
0 priloga  
51 literaturna referenca

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |                                    |               |
|------------------------------------|---------------|
| 1. doc. dr. sc. Marija Stjepanović | predsjednik   |
| 2. prof. dr. sc. Natalija Velić    | član-mentor   |
| 3. doc. dr. sc. Ivana Tomac        | član          |
| 4. dr. sc. Petra Matić             | zamjena člana |

**Datum obrane:** 27. ožujka 2024.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek  
Faculty of Food Technology Osijek  
Department of Process Engineering  
Subdepartment of Bioprocess Engineering  
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Biotechnology

**Course title:** Bioprocesses in environment protection

**Thesis subject:** was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. X. held on July 17 2023.

**Mentor:** *Natalija Velić, PhD, full prof.*

**Technical assistance:**

### Potential of Waste eggshell as a Biosorbent to Remove the Synthetic Dye Congo Red from Water

Helena Švarc, 0113143943

**Summary:** The aim of the work was to investigate the biosorption potential of eggshell for the removal of Congo red (CR) from model dye solutions and synthetic wastewater with the addition of dye. Batch adsorption experiments were performed and various factors influencing the biosorption process were tested: Biosorbent concentration (1-15 g L<sup>-1</sup>), contact time (1-360 min), initial dye concentration (10-100 mg L<sup>-1</sup>) and temperature (15, 25, 35, 45 °C). The amount of adsorbed dye per gram of biosorbent decreases as the concentration of biosorbent increases, while the percentage of dye removal increases. The process of biosorption of CR on the eggshell is rapid in the first 60 minutes of the process and then begins to slow down until equilibrium is reached after 240 minutes. The process is dependent on the initial concentration of the dye, with an increase in the initial concentration of CR leading to an increase in the amount of dye adsorbed per gram of biosorbent (from 0.98 mg g<sup>-1</sup> to 4.68 mg g<sup>-1</sup>), with a simultaneous decrease in the percentage of dye removal (from 94.10% to 44.32%). The increase in temperature had a positive effect on the biosorption process, and the increase in temperature led to a continuous increase in the percentage of dye removal. The Langmuir model describes the process of CR biosorption on the eggshell slightly better than the Freundlich model, while the kinetics of biosorption under the applied experimental conditions is better described by the pseudo-second-order model than by the pseudo-first-order model. Higher dye removal efficiency and faster establishment of the equilibrium state were achieved when the biosorption process was carried out in synthetic wastewater with the addition of dye compared to the process in a model dye solution.

**Key words:** Biosorption, biosorbens, eggshell, synthetic dyes, Congo Red, wastewater

**Thesis contains:** 45 pages  
14 figures  
3 tables  
0 supplements  
51 references

**Original in:** in Croatian

**Defense committee:**

- |                                                    |              |
|----------------------------------------------------|--------------|
| 1. <i>Marija Stjepanović, PhD, assistant prof.</i> | chair person |
| 2. <i>Natalija Velić, PhD, full prof.</i>          | supervisor   |
| 3. <i>Ivana Tomac, PhD, assistant professor</i>    | member       |
| 4. <i>Petra Matić, PhD</i>                         | stand-in     |

**Defense date:** March 27, 2024.

**Thesis is printed and electronic (pdf format) version is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

*Veliko hvala mentorici prof. dr. sc. Nataliji Velić na ukazanoj prilici, povjerenju, savjetima i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Posebne zahvale kolegama i prijateljima za uljepšano iskustvo studiranja.*

*M hvala na podršci i pomoći kroz sve u životu.*

*Najveće hvala mami i bratu, na punoj podršci i motivaciji kroz sve godine studiranja.*

## Sadržaj

1.UVOD .....	1
2.TEORIJSKI DIO .....	3
2.1. Sintetska bojila .....	4
2.1.1. Kongo crvenilo .....	6
2.2. Uklanjanje sintetskih bojila iz otpadnih voda .....	7
2.3. Biosorpcija .....	8
2.3.1. Biosorbensi.....	9
2.3.2. Ljuska jaja kao biosorbens .....	10
2.4. Adsorpcijska kinetika i adsorpcijske izoterme .....	11
3.EKSPERIMENTALNI DIO .....	14
3.1. Zadatak .....	15
3.2. Materijali.....	15
3.2.1. Kemikalije.....	15
3.2.2. Instrumenti .....	15
3.2.3. Priprema biosorbensa.....	16
3.3. Metode .....	16
3.3.1. Određivanje točke nul naboja ( $pH_{pzc}$ ) .....	16
3.3.2. Priprema modelnih otopina bojila .....	16
3.3.3. Priprema sintetske otpadne vode s dodatkom bojila .....	17
3.3.4. Šaržni biosorpcijski eksperimenti.....	17
3.3.5. Adsorpcijski ravnotežni modeli i kinetika adsorpcije .....	19
3.3.6. Obrada rezultata .....	19
4.REZULTATI I RASPRAVA .....	20
4.1. Određivanje točke nul naboja biosorbensa ( $pH_{pzc}$ ).....	21
4.2. Uklanjanje kongo crvenila iz modelnih otopina biosorpcijom na ljusku jajeta.....	22
4.2.1. Utjecaj koncentracije biosorbensa na proces biosorpcije .....	22
4.2.2. Utjecaj vremena na proces biosorpcije.....	24
4.2.3. Utjecaj početne koncentracije bojila na proces biosorpcije .....	26
4.2.4. Utjecaj temperature na proces biosorpcije .....	27
4.2.5. Adsorpcijske izoterme i kinetika adsorpcije.....	28
4.3. Uklanjanje bojila iz sintetske otpadne vode biosorpcijom na ljusku jaja .....	33
4.3.1. Utjecaj početne koncentracije bojila na proces biosorpcije u sintetskoj otpadnoj vodi .....	33
4.3.2. Utjecaj vremena na proces biosorpcije u sintetskoj otpadnoj vodi .....	35
5.ZAKLJUČCI .....	38
6.LITERATURA.....	40



## **1.UVOD**



Sintetska bojila nalaze primjenu u velikom broju različitih industrijskih procesa, od kojih se po količini i učestalosti korištenja posebno ističu tekstilna, kozmetička i papirna industrija te proizvodnja plastike (Cheng i sur., 2015) . Iz industrijskog okruženja bojila dospijevaju u okoliš, najčešće putem otpadnih voda te se kao onečišćivala akumuliraju u vodenim ekosustavima, jer se radi o spojevima koji su često biološki vrlo teško razgradljivi. Mnoga sintetska bojila koja se koriste u industriji svrstavaju se u skupinu mikroonečišćivala, odnosno novih onečišćujućih tvari (eng. contaminants of emerging concern, CECs) (Khan i sur., 2022)., pri čemu su otpadne vode prepoznate kao jedan od glavnih puteva njihova ulaska u okoliš (Miklec i sur., 2021). Njihova prisutnost i u vrlo malim koncentracijama može imati negativan utjecaj na živi svijet vodenih ekosustava, a posljedično može negativno utjecati i na zdravlje ljudi te ih je potrebno ukloniti iz otpadnih voda prije ispuštanja u okoliš. Danas postoje različite fizikalno-kemijske i biološke metode uklanjanja sintetskih bojila iz otpadne vode, pri čemu je česta metoda odabira, koja se već primjenjuje na realnim sustavima, adsorpcija. U novije vrijeme komercijalno dostupni (konvencionalni) adsorbensi, poput aktivnog ugljena, pokušavaju se zamijeniti adsorbensima dobivenim od široko dostupnih, jeftinih materijala, poput nusproizvoda/otpadnih materijala iz prehrambene industrije. Kada se kao adsorbens koristi materijal biološkog podrijetla, govorimo o biosorpciji (Michalak i sur., 2013).

U ovom radu kao biosorbens za uklanjanje sintetskog bojila kongo crvenila iz vode korištena je usitnjena ljuska kokošjeg jaja. Velika količina ljuske jaja nastaje kao otpad iz industrije, kućanstava, restorana, itd. i pokazuje značajan potencijal za primjenu kao biosorbens za uklanjanje različitih onečišćivala iz otpadnih voda.

## **2.TEORIJSKI DIO**

## 2.1. Sintetska bojila

Bojila su tvari koje ulaze u materijal koji boje, pri čemu se s materijalom vežu kemijskim vezama, fizikalnim (privlačnim) silama ili unutar materijala mogu stvarati netopljive spojeve. Upravo se po ovome razlikuju od boja i lakova, koji se nanose samo na površinu materijala u tankom sloju (web 1).

Prvu teoriju obojenosti objasnio je Witt 1876. godine teorijom koja uključuje prisutnost kromofora i aoksokroma u obojenim spojevima. Ta teorija objašnjava kako svaka obojena tvar mora imati barem jednu karakterističnu atomsku skupinu (npr. nitro, azo, nitrozo, karbonilna) koja je nositelj obojenosti u bojilu, odnosno koja dovodi do selektivne apsorpcije svjetlosti samim time i obojenosti. Ove nezasićene atomske skupine (s nizom konjugiranih dvostrukih veza među ugljikovim atomima) koja uzrokuju obojenost organskih spojeva nazvane su kromoforima. Kromogen je spoj koji uvođenjem kromofora može postati obojen, dok primjensku vrijednost kao bojilo i mogućnost vezanja na materijala dobiva tek uvođenjem aoksokromne skupine (web 2). Zajedničko obilježje koje posjeduju sve obojene tvari su konjugirane nezasićene dvostruke veze i obojenost ovisi o njihovom broju i razmještaju (Pervan i sur., 2006).

Sva bojila mogu se podijeliti po podrijetlu na prirodna i sintetska. **Prirodna bojila**, koja su se dobivala izolacijom obojenih spojeva iz biljnih i životinjskih materijala (npr. prirodni indigo, purpur i sl.), insekata ili materijala mineralnog podrijetla, koristila su se sve do pojave prvih sintetskih bojila sredinom 19. stoljeća. Nakon toga, njihova primjena se značajno smanjuje i danas je ograničena uglavnom na prehrambenu industriju i dijelom na industriju farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda (web 1).

**Sintetska bojila.** Nakon sinteze prvog sintetskog bojila mauveina iz anilina te nakon otkrića diazotacije i alizarinske sinteze sredinom 19. stoljeća, počinje industrijska proizvodnja i drugih sintetskih bojila poput kongo-crvenila, indantrena, sintetskog indiga i mnogih drugih (web 1). Sintetska bojila nalaze primjenu u različitim industrijama kao što su papirna, tekstilna, kožna, kozmetička industrija, industrija proizvodnje plastike itd. (Cheng i sur., 2015). Podaci govore kako se tijekom procesa bojenja čak do 10% bojila ne uspije se vezati na materijal tako da velike količine bojila, ponajviše iz tekstilne i kožne industrije, završavaju u otpadnim vodama tih industrija. One su ujedno i najveći industrijskih zagađivači voda (20% od ukupnog zagađenja), jer se količine bojila koje se završe u otpadnim vodama tijekom proizvodnih

procesa procjenjuju se na oko 84 000 tone bojila godišnje. Istovremeno se za proizvodnju sintetskih bojila godišnje utroši oko 90 milijuna tona vode (Routoula i Patwardhan, 2020).

Većina sintetskih bojila je aromatske strukture te je njihova biološka razgradnja teška što dovodi do njihova nakupljanja u okolišu, odnosno do bioakumulacije. Mnoga sintetska bojila koja se koriste u industriji svrstavaju se u skupinu mikroonečišćivala, odnosno novih onečišćujućih tvari (eng. contaminants of emerging concern, CECs), od kojih su tri najvažnije skupine farmaceutici, proizvodi za osobnu higijenu (eng. personal care products, PCPs) i endokrini disruptori (eng. endocrine disrupting compounds, EDCs) (Khan i sur., 2022). Upravo su otpadne vode, odnosno konvencionalni uređaji za pročišćavanje otpadnih voda koji nisu dovoljno učinkoviti u njihovom uklanjanju, glavni put ulaska mikroonečišćivala u okoliš (Miklec i sur., 2021). Njihova prisutnost i u vrlo malim koncentracijama može imati negativan utjecaj na živi svijet vodenih ekosustava, a posljedično može negativno utjecati i na zdravlje ljudi.

Sintetska bojila mogu se podijeliti na različite načine – prema materijalu za koji se koriste, prema primjenskim svojstvima/topljivosti u različitim otapalima, prema kemijskoj strukturi. Prema materijalu, bojila se mogu podijeliti na ona za tekstil, vunu, kožu, plastiku, papir, živežne namirnice, lijekove, ulja, voskove, masti i druge svrhe. Prema primjenskim svojstvima dijelimo ih na bojila topljiva u vodi (bazna, kisela i kiselo-močilska, direktna, reaktivna), alkoholu, netopljiva u vodi i ona koja se grade na vlaknu (web 3).

Prema kemijskoj strukturi, odnosno građi kromoforne skupine, bojila se dijele na nitrozo, nitro, oksazinska i azinska, tiazolna, tiazinska, trifenilmetanska, stilbenska, sumporna, azobojila i druga (Gürses i sur., 2016).

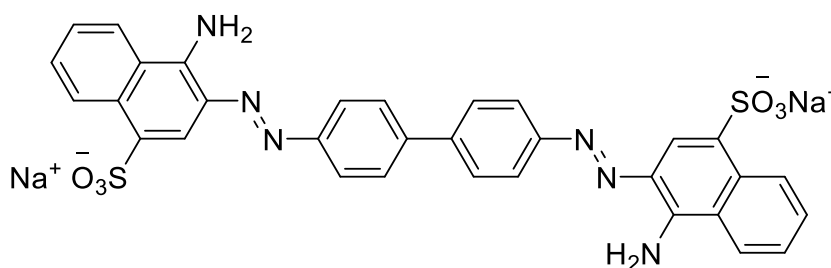
Najveću (70% bojila) i najčešće korištenu skupinu bojila koja imaju industrijsku primjenu čine azo-bojila, koja se koriste za primjerice bojenje pamuka, vune i svile, ali i kemijskih vlakana i živežnih namirnica. Azo-bojila su organska bojila koja sadrže najmanje jednu azo-skupinu, vezanu na aromatsku jezgru, te jednu aoksokromnu skupinu. Njihova boja ovisi o broju azo-skupina, pa se na toj osnovi i dijele (diaz-, poliaz-) (web 4). Azo-bojila podložna su bioakumulaciji te predstavljaju opasnost za žive organizme posebice vodenih ekosustava, ali samim time direktno ili indirektno i zdravlju ljudi (Gudelj i sur., 2011). Mnoga azo bojila imaju dokazan kanцерogeni, alergijski, teratogeni i mutageni učinak (Gürses i sur., 2016).

Zahtjevi koji se postavljaju na sva sintetska bojila (ali i prirodna) prilikom njihove primjene ja da su postojana, otporna na ispiranje i nepromjenjiva pri dužem izlaganju sunčevoj ili umjetnoj

svjetlosti, odnosno da se odlikuju otpornošću na fizikalno-kemijsku i biološku razgradnju (Zucca i sur., 2016). Kao posljedica ispunjavanja tih uvjeta, jednom kada se nađu u okolišu tamo se duga zadržavaju i akumuliraju, zbog čega je važno spriječiti da u okoliš dospiju, odnosno ukloniti ih iz primjerice otpadnih voda prije njihova ispuštanja u okoliš.

### 2.1.1. Kongo crvenilo

Kongo crvenilo prvi put je sintetizirano 1883. godine od strane kemičara Paula Bottingera (Linke, 2006). Kemijske formule  $C_{32}H_{22}O_6N_6S_2Na_2$  i molarne mase 696, 665 g mol<sup>-1</sup>. (Slika 1) (<http://enciklopedija.lzmk.hr>, 18.08.2023.).



**Slika 1.** Strukturna formula kongo crvenila.

Sintetizira se iz benzidina i naftojeve kiseline. To je sintetsko bojilo iz skupine anionskih diazo bojila s -NH<sub>2</sub> i -SO<sub>3</sub> skupinama. Proizvodi se u obliku praha crveno-smeđe boje, bez mirisa (Šokčević, 2015).

Koristi se kao indikator zbog promjene boje, iz plave u crvenu pri pH od 3 do 5, kao bojila te u medicini za bojanje preparata (<http://enciklopedija.lzmk.hr>, 18.08.2023.).

Od industrija, najviše se koristi u tekstilnoj industriji, ali također i u papirnoj industriji, industriji plastike i gume. Krajnji produkt razgradnje kongo crvenila je benzidin koji je kancerogen (Chatterjee i sur., 2009). Direktna izloženost kongo crvenilu može izazvati alergijske reakcije (iritacije kože, očiju, gastrointestinalnog sustava) te probleme s disanjem i zgrušavanjem krvi, a također smatra se toksičnim (Yaneva i Georgieva, 2012).

## 2.2. Uklanjanje sintetskih bojila iz otpadnih voda

Otpadnim vodama smatraju se sve upotrijebljene vode naselja, poljoprivrede ili industrije, kojima su fizikalna, kemijska i biološka svojstva promijenjena u toj mjeri da se više ne mogu ponovo koristiti bez prethodnog pročišćavanja. Otpadne vode različitog podrijetla se razlikuju po sastavu, a ispuštanje nepročišćenih otpadnih voda u prirodni prijemnik negativno utječe na kemijski sastav i svojstva vode prijemnika (web 5). Industrijske otpadne vode nastaju tijekom proizvodnih procesa i njihov sastav ovisi o specifičnosti same proizvodnje, tako da ih je teško uspoređivati. Stoga se industrijske otpadne vode obično dalje dijele s obzirom na biološku razgradljivost na biološki razgradljive i biološki teško razgradljive.

Obojene industrijske otpadne vode često sadrže i druga onečišćivala koja se koriste u procesu bojenja, kao što kiseline, baze, mineralne soli, metale i sl. Prisutnost bojila u otpadnim vodama te posljedično njihova pojava u prirodnim prijemnicima, odnosno vodenim ekosustavima, u koji se otpadne vode ispuštaju dovodi do povećanja BPK<sub>5</sub> vrijednosti vode i smanjenja koncentracije otopljenog kisika, smanjenja prodiranja svjetlosti kroz vodu i ograničavanja procesa fotosinteza, što negativno utječe na žive organizme prijemnika (Bharathi i sur., 2013). Istraživanja učinka bojila na organizme vodenih ekosustava pokazala su kako mnoga bojila imaju teratogeni, mutageni i karcinogeni učinak (Mathur i Bhatnagar, 2007)

Konvencionalni sustavi za biološko pročišćavanje industrijskih otpadnih voda učinkoviti su pri uklanjanju organskih tvari i hranjivih tvari iz složenog matriksa otpadne vode, ali nisu dovoljno učinkoviti za uklanjanje bojila. Zbog toga je potrebno dodatna obrada vode, kako bi se uklonila bojila (Mondal i sur., 2018).

Za uklanjanje bojila iz otpadnih voda koriste se fizikalni, kemijski i biološki postupci, koji su prikazani u tablici 1.

**Tablica 1.** Metode za uklanjanje bojila iz otpadnih voda (prema Kezerle, 2020)

Fizikalne metode	Kemijske metode	Biološke metode
<ul style="list-style-type: none"> <li>• adsorpcija</li> <li>• membranska filtracija</li> <li>• ionska izmjena</li> <li>• koagulacija/flokulacija</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• oksidacija</li> <li>• oksidacija fentonovim reagensom</li> <li>• napredni oksidacijski procesi</li> <li>• ozonizacija</li> <li>• fotokemijska razgradnja</li> <li>• elektrokemijska razgradnja</li> <li>• obrada natrijevim hipokloritom</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• biosorpcija na živu ili inaktivnu mikrobnu biomasu</li> <li>• birazgradnja gljivama</li> <li>• biorazgradnja bakterijama</li> </ul>

### 2.3. Biosorpcija

Jedna od metoda koja se često koristi za uklanjanje sintetskih bojila na realnim sustavima je adsorpcija, odnosno u novije vrijeme i biosorpcija.

Adsorpcija je pojava pri kojoj dolazi do nagomilavanja neke tvari na graničnoj površini između dviju faza, primjerice tekućine i čvrste tvari. Čvrsta tvar na čijoj se površini događa adsorpcija naziva se adsorbent, tvar koja se adsorbira naziva se adsorbat, dok se obrnuti proces od adsorpcije naziva desorpcija (Artioli, 2008). Tijekom adsorpcije dolazi do nakupljanja, odnosno povećanja koncentracije adsorbata na površini adsorbensa do uspostavljanja ravnotežnog stanja sustava. Adsorpcija s obzirom na način vezivanja adsorbata na površinu adsorbensa može biti fizikalna (vezivanje silama sličnim van der Waalsovima) i to je reverzibilan proces te kemijska (nastajanje kemijske veze između adsorbata i adsorbensa), koja je ireverzibilna.

Karakteristike dobrog adsorbensa su velika specifična površina (površina po jedinici mase ili volumena materijala), koja se osim poroznošću materijala postiže i usitnjavanjem te brzo postizanje adsorpcijske ravnoteže. Učinkovitost procesa adsorpcije (i biosorpcije) ovisi o karakteristikama adsorbata, morfološkim i fizikalno-kemijskim karakteristikama površine adsorbensa, veličini čestica adsorbensa, površini i strukturi pora adsorbensa, temperaturi, pH, koncentraciji adsorbata (Cossu i sur., 2018; Adewuyi, 2020). Konvencionalni adsorbensi koji se najčešće koriste u obradi otpadnih voda su aktivni ugljen, oksidi, zeoliti, aktivne gline, silikagel, alumosilikati i dr. U novije vrijeme se navedeni adsorbensi pokušavaju se zamijeniti s

adsorbensima dobivenim od široko dostupnih, jeftinih materijala, poput nusproizvoda/otpadnih materijala iz prehrambene industrije te tada možemo govoriti o biosorbensima, odnosno biosorpciji.

Biosorpcija je vrsta adsorpcije kod koje se kao adsorbens koriste materijali biološkog/organskog podrijetla (Torres, 2020; Michalak i sur., 2013), pri čemu se takvi adsorbensi nazivaju biosorbensima. Biosorpcija se može definirati kao pasivni i metabolički neovisan proces koji se temelji na različitim fizikalno – kemijskim mehanizmima poput adsorpcije, apsorpcije, taloženja, ionske izmjene i površinskog kompleksiranja (Fomina i Gadd, 2014). U procesu sudjeluje kruta faza (živa/inaktivna ili modificirana mikrobna biomasa, biljna biomasa, materijali životinjskog podrijetla i dr. u nativnom ili modificiranom obliku) i tekuća faza koju najčešće čini vodena otopina koja sadrži tvar koja se želi ukloniti (Srivastava i Singh, 2022).

Proces biosorpcije (adsorpcije) može se provoditi kontinuirano ili diskontinuirano (šaržno) i odvija se u tri stupnja:

1. transport adsorbata na površinu biosorbensa,
2. ulaz adsorbata u pore biosorbensa i
3. vezanje adsorbata na površinu pora biosorbensa.

Brzina adsorpcije ovisit će o 1. ili 2. stupnju, dok se 3. stupanj većinom odvija brzo (Worch, 2012). Smatra se da je biosorpcija jednostavan, ekonomičan i ekološki prihvatljiv proces uklanjanja velikog broja različitih onečišćivala (Torres, 2020). Također, prednost biosorpcije je što ne dolazi do stvaranja intermedijera i sam proces je reverzibilan, tako da se biosorbens može regenerirati (Hokkanen i sur., 2016).

### **2.3.1. Biosorbensi**

Kao što je već navedeno, biosorbensi su materijali biološkog podrijetla, kao što su živa i inaktivna biomasa algi, bakterija i gljiva ili industrijski i poljoprivredni otpad (Srivastava i Singh, 2022).

Kada se kao biosorbens koristi inaktivna mikrobna biomasa, adsorbat se veže na biosorbens već spomenutim ionskim, kemijskim ili fizikalnim mehanizmima. No, ako se radi o živoj mikrobnj biomasi proces je kompliciraniji zbog njezine metaboličke aktivnosti. Metabolička aktivnost omogućuje živim stanicama akumulaciju adsorbata unutar stanice mehanizmom



bioakumulacije. Kako kod žive mase postoji enzimska aktivnost postoji mogućnost da i sami enzimi doprinose biodegradaciji ili biotransformaciji tvari koja se želi ukloniti. Usprkos tome u današnje vrijeme većinom se primjenjuje inaktivna mikrobna biomasa, jer onečišćivala koja se uklanjaju tada nemaju toksični učinak na mikrobnu biomasu (kao u slučaju korištenja žive mikrobne biomase), moguće je skladištenje na duže vrijeme bez gubitaka učinkovitosti biomase, jednostavnije je održavanje i dr. (Torres, 2020).

Bez obzira na odabir biosorbensa na početku je teško predvidjeti uspješnost djelovanja biosorbensa i procesa biosorpcije (Silva i sur., 2019).

### **2.3.2. Ljuska jaja kao biosorbens**

Ljuska jaja nastaje kao otpad u prehrambenoj industriji, ali i u restoranima i kućanstvima. Podaci govore kako prosječna godišnja proizvodnja jaja na svjetskoj razini doseže 65 milijuna tona, a očekuje se daljnji porast potrošnje. Oko polovica ove količine koristi se u prehrambenoj industriji, pri čemu nastaje velika količina otpada koji je potrebno zbrinuti na odgovarajući način. S obzirom da ljuska jaja čini oko 11% ukupne mase jaje, godišnje nastaje oko 6,5 miliona tona otpada (Kessi i Arias, 2018). Većinom se ovaj se otpad odlaze na odlagališta bez ikakve prethodne obrade, a samo manji postotak se ponovo koristi i ima primjenu kao gnojivo ili dodatak stočnoj hrani zbog visokog sadržaja hranjivih tvari kao što su kalcij, magnezij i fosfor (Carvalho i sur., 2011) Kako bi se ljuska jaja kao vrijedni bioresurs valorizirala, provedena su istraživanja s ciljem korištenja ljuske jaja kao biosorbensa za uklanjanje teških metala (Cd, Cr, Cu) i različitih organskih spojeva (uključujući i bojila), pri čemu je učinkovitost uklanjanja bila vrlo dobra, što upućuje na zaključak kako ljuska jaja ima potencijala za primjenu kao biosorbens (Carvalho i sur., 2011).

Prosječan kemijski sastav ljuske jaja je kako slijedi: 94% kalcijev karbonat, 1 % magnezijev karbonat, 1 % kalcijev fosfat i 4 % organske tvari (Mignardi i sur., 2020). Ljuska jaja sastoji se od dva strukturno različita dijela: kalcificiranog matriksa (koji se najvećim dijelom sastoji od kalcijevog karbonata) te membrane jaja koja je organskog sastava (najvećim dijelom kolagen) (Athanasiadou i sur., 2018). Ova dva dijela su također konstruirana na način da postoje brojne pore na njihovoj površini (procijenjeno je da svaka ljuska jajeta sadrži između 7.000 i 17.000 pora) što je važna karakteristika prilikom korištenja ljuske jaja kao biosorbensa (Carvalho i sur., 2011).

## 2.4. Adsorpcijska kinetika i adsorpcijske izoterme

Raspodijelu molekula adsorbata između čvrste i tekuće faze u ravnotežnom stanju opisuju adsorpcijske izoterme te također daju informaciju o adsorpcijskom kapacitetu adsorbensa (Đorđević i Dražić, 1987). Prilikom adsorpcije u jednom trenutku dolazi do uspostave ravnotežnog stanja koje se opisuje jednačinom:

$$f(n_a, P, T) = 0$$

$n_a$  = broj molova adsorbata po jedinici mase adsorbensa,

$p$  = tlak → ako se radi o otopinama koristi se koncentracija ( $c$ ),

$T$  = temperatura (Brdička, 1969).

Kada se mjeri ravnoteža jedna varijabla mora biti konstantna, ako je ta varijabla temperatura govori se o izotermi. Iako postoji velik broj različitih adsorpcijskih ravnotežnih modela, najčešće korišteni modeli za obradu eksperimentalnih podataka su Langmuirov i Freundlichov model, odnosno adsorpcijska izoterma.

### Langmuirov ravnotežni adsorpcijski model

Langmuirov model pretpostavlja da se adsorpcija odvija u monosloju na površini adsorbensa. Molekule koje su adsorbirane nemaju utjecaj na daljnju adsorpciju jer nema interakcije s ostalim molekulama adsorbata, a sva mjesta na površini adsorbensa su energetski jednaka (Jorgensen i Fath, 2008). Ovaj model opisan je jednačinom kako slijedi:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e}$$

$q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_m$  – maksimalni adsorpcijski kapacitet ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_L$  – Langmuirova konstanta ( $\text{L}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )

$c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari ( $\text{mg L}^{-1}$ )

**Freundlichov ravnotežni adsorpcijski model**

Freundlichov model opisuje adsorpciju u višemolekularnom sloju, odnosno molekule adsorbata su u međusobnoj interakciji (Jorgensen i Fath, 2008). Freundlichov model opisan je jednadžbom:

$$q_e = K_F c_e^{1/n}$$

$q_e$  - ravnotežni adsorpcijski kapacitet ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_F$  - Freundlichova konstanta ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )<sup>-1/n</sup>

$c_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini ( $\text{mg L}^{-1}$ )

1/n - konstanta intenziteta adsorpcije

**Adsorpcijska kinetika**

Adsorpcijska kinetika prikazuje ovisnost procesa adsorpcije o vremenu sve do uspostave ravnotežnog stanja sustava. Najčešće se koriste kinetičke jednadžbe pseudo-prvog i pseudo-drugog reda.

Model pseudo-prvog reda dan je jednadžbom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_{m_1} - q_t)$$

$q_{m_1}$  - ravnotežni adsorpcijski kapacitet ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  - adsorpcijski kapacitet u vremenu t ( $\text{mg g}^{-1}$ )

t - vrijeme (min)

$k_1$  - koeficijent brzine adsorpcije pseudo-prvog reda ( $\text{min}^{-1}$ )

Model pseudo-drugog reda dan je jednačom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{m_2} - q_t)^2$$

$q_{m_2}$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  – adsorpcijski kapacitet u vremenu  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$t$  – vrijeme (min)

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

### **3.EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. Zadatak

Zadatak ovog rada bio je istražiti potencijal ljuske jaja kao biosorbensa za uklanjanje sintetskog bojila kongo crvenila iz modelnih otopina bojila i sintetske otpadne vode s dodatkom bojila.

### 3.2. Materijali

#### 3.2.1. Kemikalije

- natrijev dodecil sulfat, Acros Organics, Španjolska
- aceton, Gram mol, Hrvatska
- kongo crvenilo, Fisher chemical, Belgija
- NaOH (natrijev hidroksid), Kemika d.d., Hrvatska
- HCl (kloridna kiselina), Kemika d.d., Hrvatska
- NaCl (natrijev klorid), Kemika d.d., Hrvatska
- pepton, Biolife, Italija
- ekstrakt mesa, Merck, Njemačka
- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (urea), Kemika d.d., Hrvatska
- $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (dikalijev hidrogenfosfat), Kemika d.d., Hrvatska
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (kalcijev klorid dihidrat), Merck, Njemačka
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (magnezijev sulfat heptahidrat), Kemika d.d., Hrvatska
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (željezov (II) sulfat heptahidrat), Kemika d.d., Hrvatska
- $\text{HgSO}_4$  (živin(II) sulfat), Kemika d.d., Hrvatska

#### 3.2.2. Instrumenti

- analitička vaga NBL 84i, Nimbus Analytical Balances, Adam Equipment, Belgija
- laboratorijska centrifuga mini G, IKA Labortechnik, Njemačka
- tresilica SBS40, Stuart, Velika Britanija
- tresilica KS 260 basic, IKA Labortechnik, Njemačka
- mlin WERKE M20, IKA Labortechnik, Njemačka
- spektrofotometar M501, Camspec, Velika Britanija
- laboratorijski pH metar FEP20 Basic FiveEasy Plus, Mettler Toledo, Švicarska
- sito, AS 200 basic, Retsch, Njemačka

### 3.2.3. Priprema biosorbensa

Ljuska jaja pripremljena je, uz manje modifikacije, prema protokolu Salleh i suradnika (2016). 1 kg ljuske jaja i 10 L destilirane vode dodano je u uređaj za obradu ljuske te je provedeno ispiranje ljuske u tri navrata u trajanju od 30 min pri 300 o/min. Nakon ispiranja, provedeno je kuhanje ljuske jaja tijekom 15 minuta u 0,1 % (w/V) otopini natrijeva dodecil sulfata (SDS). Po završenom kuhanju, ljuska jaja je ispirana destiliranom vodom u tri navrata u trajanju od 15 na tresilici IKA KS 260 basic (Njemačka) pri 200 o/min kako bi se uklonio zaostali SDS i nakon ispiranja vodom još tijekom 15 min acetonom. Tako obrađena ljuska jaja sušena pri 40 °C tijekom 24 h i potom samljevena na veličinu čestica manju od 0,5 mm korištenjem mlina IKA WERKE M20 (Njemačka).

## 3.3. Metode

### 3.3.1. Određivanje točke nul naboja ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Prema Fiol i Villaescusa (2009) određena je nul točka naboja. Kao inertni elektrolit korištena je otopina NaCl koncentracije 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Dodano je 200 mg biosorbensa i 40 mL otopine NaCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> u Erlenmeyerovu tikvicu od 100 mL. pH vrijednost je podešena u rasponu od 2 do 12 dodatkom kiseline HCl (0,05-1 mol L<sup>-1</sup>) i lužine NaOH (0,05-1 mol L<sup>-1</sup>). Pripremljeni uzorci stavljeni su u termostatiranu tresilicu na 24 sata pri 25 °C (brzina miješanja je iznosila 150 okr/min). Nakon 24 sata uzorci su profiltrirani i izmjerena je konačna pH vrijednost. Za svaku pH vrijednost potrebno je odrediti promjenu pH vrijednosti ( $\Delta\text{pH}$ ) kao razliku početne i konačne pH vrijednosti. Početna pH vrijednost pri kojoj je promjena pH jednaka 0 predstavlja točku nul naboja odnosno  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  i određena je grafički.

### 3.3.2. Priprema modelnih otopina bojila

Prvotno je pripremljena standardna otopina bojila koncentracije 100 mg L<sup>-1</sup>, otapanjem 0,05 g bojila kongo crvenila u 1000 mL ultračiste vode. Iz standardne otopine razrjeđenjem ultračistom vodom pripremljene su modelne otopine koncentracija 10, 20, 30, 40, 50, 75 i 100 mg L<sup>-1</sup>.

### 3.3.3. Priprema sintetske otpadne vode s dodatkom bojila

Sintetska otpadna voda (simulacija komunalne otpadne vode) pripremljena je otapanjem sljedećih sastojaka u demineraliziranoj vodi (prema smjernicama OECD 302B): pepton (160 mg L<sup>-1</sup>), mesni ekstrakt (110 mg L<sup>-1</sup>), urea (30 mg L<sup>-1</sup>), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (28 mg L<sup>-1</sup>), NaCl (7 mg L<sup>-1</sup>), CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (4 mg L<sup>-1</sup>) i MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (2 mg L<sup>-1</sup>) u destiliranoj vodi. Sintetska otpadna voda s dodatkom bojila (10, 20, 30, 40, 50, 75 i 100 mg L<sup>-1</sup>) pripravljena je tako da je u sintetsku otpadnu vodu dodana standardna otopina bojila.

### 3.3.4. Šaržni biosorpcijski eksperimenti

U Erlenmeyerove tikvice od 100 mL dodana je određena količina biosorbensa i 50 mL otopine sintetskog bojila odabrane koncentracije. Eksperimenti su provedeni u tresilici pri odabranim uvjetima (temperaturi, brzini miješanja i vremenu) i vođeni su do uspostavljanja ravnotežnog stanja. Eksperiment koji se nije vodio do uspostave ravnotežnog stanja bio je ispitivanje utjecaja vremena kontakta otopine bojila i biosorbensa. Nakon isteka zadanog vremena sadržaj tikvice je filtriran preko naboranog filter papira i centrifugiran 10 minuta pri 6000 okr/min. Nakon centrifugiranja spektrofotometrijski su određivane koncentracije bojila na kraju procesa biosorpcije pri valnoj duljini od 498 nm. Svi eksperimenti provedeni su u dvije paralele, pri čemu su je srednja vrijednost dva mjerenja korištena prilikom računanja.

Postotak uklanjanja bojila izračunat je prema sljedećoj jednadžbi:

$$\% \text{ uklanjanja bojila} = \frac{(\gamma_0 - \gamma)}{\gamma_0} \cdot 100$$

$\gamma_0$  i  $\gamma$  = početna i konačna masena koncentraciju bojila [mg L<sup>-1</sup>]

Također je izračunata količina bojila koja se adsorbira po jedinici mase biosorbensa u jedinici vremena prema sljedećoj jednadžbi:

$$q_t = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)}{m} \cdot V$$

$q_t$  = količina bojila adsorbirana po jedinici mase biosorbensa u vremenu  $t$  [mg g<sup>-1</sup>]



$\gamma_0$  i  $\gamma_t$  = početna i konačna (koncentracija nakon vremena  $t$ ) masena koncentracija [ $\text{mg L}^{-1}$ ]

$m$  = masa biosorbensa [g]

$V$  = volumen otopine bojila [L]

**Utjecaj koncentracije biosorbensa.** Za utjecaj koncentracije biosorbensa na proces biosorpcije, odnosno postotak uklanjanja bojila korištene su koncentracije: 1; 3; 5; 7,5; 9; 10; 12,5; 15  $\text{g L}^{-1}$ . Ostali uvjeti eksperimenta su bili konstantni:  $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 5 \text{ h}$ ; 24 h,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr/min}$ .

**Utjecaj vremena biosorpcije – vrijeme kontakta između biosorbensa i bojila.** Eksperimenti su vođeni s 3 različite koncentracije bojila; 10, 50, 100  $\text{mg L}^{-1}$  pri vremenskim intervalima: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360 minuta. Ostali uvjeti eksperimenta su bili konstantni:  $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr/min}$ . Ispitivanje utjecaja vremena na proces biosorpcije proveden je u modelnoj otopini bojila i sintetskoj otpadnoj vodi s dodatkom bojila.

**Utjecaj početne koncentracije bojila.** Za ispitivanje utjecaja početne koncentracije bojila na proces biosorpcije koristile su se koncentracije bojila 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100  $\text{mg L}^{-1}$ . Ostali uvjeti eksperimenta su bili konstantni:  $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr/min}$ .

**Utjecaj temperature na proces biosorpcije.** Ispitivan je utjecaj temperatura na proces biosorpcije, pri čemu su ispitivane temperature bile: 15  $^\circ\text{C}$ , 25  $^\circ\text{C}$ , 35  $^\circ\text{C}$  i 45  $^\circ\text{C}$ . Ostali uvjeti eksperimenta su:  $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr/min}$ .

**Uklanjanje bojila biosorpcijom iz sintetske otpadne vode s dodatkom bojila.** Eksperiment je proveden u svrhu usporedbe učinkovitosti uklanjanja bojila biosorpcijom iz modelne otopine bojila i otpadne sintetske vode s dodatkom bojila. Uvjeti provođenja eksperimenta su sljedeći:  $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr/min}$ .

### **3.3.5. Adsorpcijski ravnotežni modeli i kinetika adsorpcije**

Eksperimentalni podaci dobiveni prilikom provođenja šaržnih biosorpcijskih eksperimenata analizirani su primjenom ravnotežnih adsorpcijskih modela (Langmuir i Freundlich) te kinetičkih modela pseudo – prvog i pseudo – drugog reda.

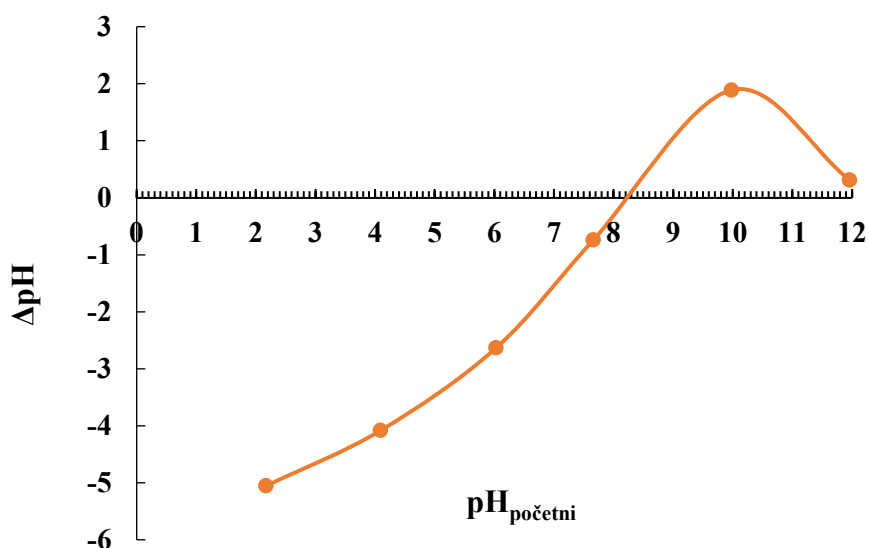
### **3.3.6. Obrada rezultata**

Za obradu eksperimentalno dobivenih rezultata korišten je programski paket Microsoft Excel 2016 (Redmond, Washington, SAD).

## **4.REZULTATI I RASPRAVA**

#### 4.1. Određivanje točke nul naboja biosorbensa ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

pH vrijednost pri kojoj je naboj na površini adsorbensa jednak nuli naziva se točka nul naboja ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ). Kako i sam naziv kaže, točka nul naboja, označava da su u toj točki pozitivan i negativan naboj jednaki, te tako daju nulu. Na slici 2. nalazi se grafički prikaz određivanja točke nul naboja za ljusku jajeta, čija pH vrijednost prema provedenom eksperimentu iznosi 8,2.



Slika 2 Grafički prikaz točke nul naboja ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) u 0,1 mol L<sup>-1</sup> otopini NaCl

Zulfikar i Setiyanto (2013) također su koristili usitnjenu ljusku jaja za uklanjanje kongo crvenila, pri čemu je vrijednost točke nul naboja istraživanog materijala iznosila  $\text{pH}_{\text{pzc}}=8,8$ .

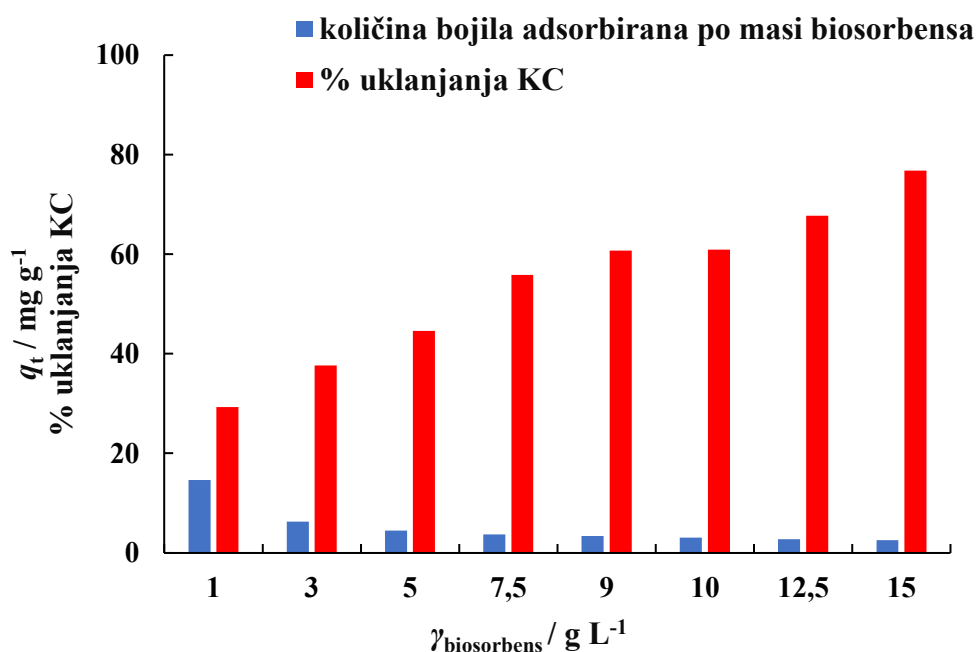
Općenito, ako je  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  površina biosorbensa je negativno nabijena, što su uvjeti koji pogoduju vezanju kationa na površinu adsorbensa. Suprotno tomu, ako je  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  površina adsorbensa je pozitivnog naboja što pogoduje vezanju aniona (Fiol i Villaescusa, 2009).

Kako je kongo crvenilo anionsko bojilo, pretpostavka je kako će njegovo uklanjanje biti učinkovitije pri  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , odnosno biti će učinkovitije pri pH vrijednostima manjima od pH 8,2.

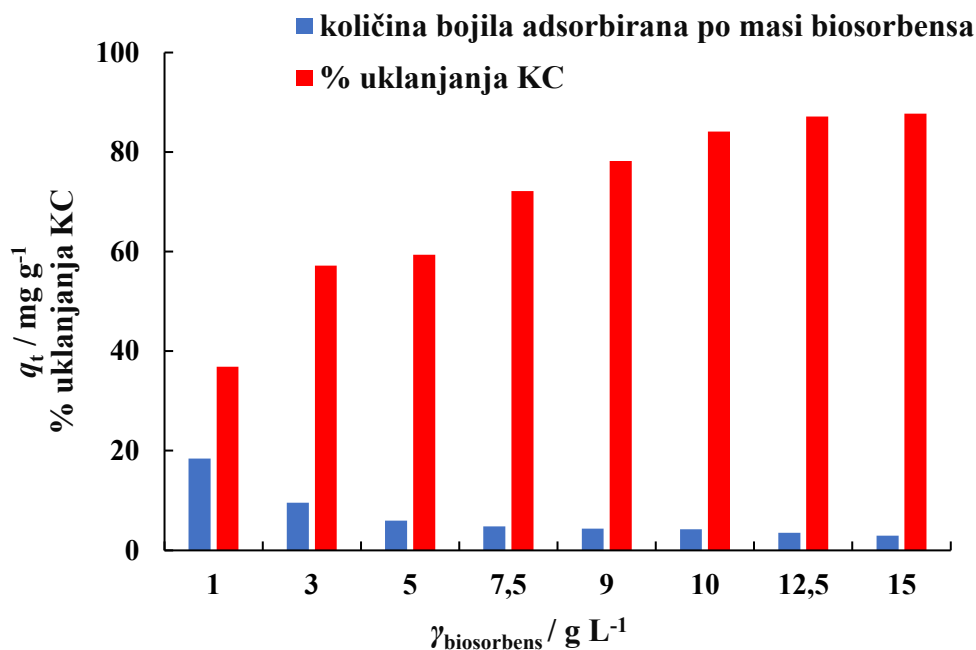
## 4.2. Uklanjanje kongo crvenila iz modelnih otopina biosorpcijom na ljusku jajeta

### 4.2.1. Utjecaj koncentracije biosorbensa na proces biosorpcije

Provedeni su šaržni adsorpcijski eksperimenti s ciljem određivanja optimalne koncentracije biosorbensa koja će se koristiti u daljnjim eksperimentima. Eksperimentalni uvjeti bili su kako slijedi: koncentracija biosorbensa: 1; 3; 5; 7,5; 9; 10; 12,5; 15 mg L<sup>-1</sup>,  $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $t = 5 \text{ h}$ , 24 h. Slike 3. i 4. prikazuju dobivene rezultate.



**Slika 3.** Utjecaj koncentracije biosorbensa na količinu bojila adsorbiranog po gramu biosorbensa i postotak uklanjanja kongo crvenila nakon 5 h ( $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 5 \text{ h}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).



**Slika 4.** Utjecaj koncentracije biosorbensa na količinu bojila adsorbiranog po gramu biosorbensa i postotak uklanjanja kongo crvenila nakon 24 h ( $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).

Kao što je vidljivo na slikama 3. i slici 4. u oba slučaja povećanjem koncentracije biosorbensa dolazi do povećanja postotka uklanjanja bojila. U eksperimentu provedenom u trajanju od 5 h povećanjem koncentracije biosorbensa s  $1 \text{ g L}^{-1}$  na  $15 \text{ g L}^{-1}$  dolazi do povećanja postotka uklanjanja bojila s 29,32 % na 76,78 %. Produljenjem vremena provedbe eksperimenta na 24 h pri istim koncentracijama biosorbensa postotak uklanjanja nešto je veći nego pri 5 h i povećava se s povećanjem koncentracije biosorbensa od 36,86 % pri najmanjoj koncentraciji biosorbensa do 87,72 % pri najvećoj koncentraciji biosorbensa. Ovo je u skladu s istraživanjima koja su proveli Parvin i suradnici (2020) koji također navode kako se povećanjem koncentracije biosorbensa (ljuske jaja) povećava postotak uklanjanja sintetskog bojila kongo crvenila.

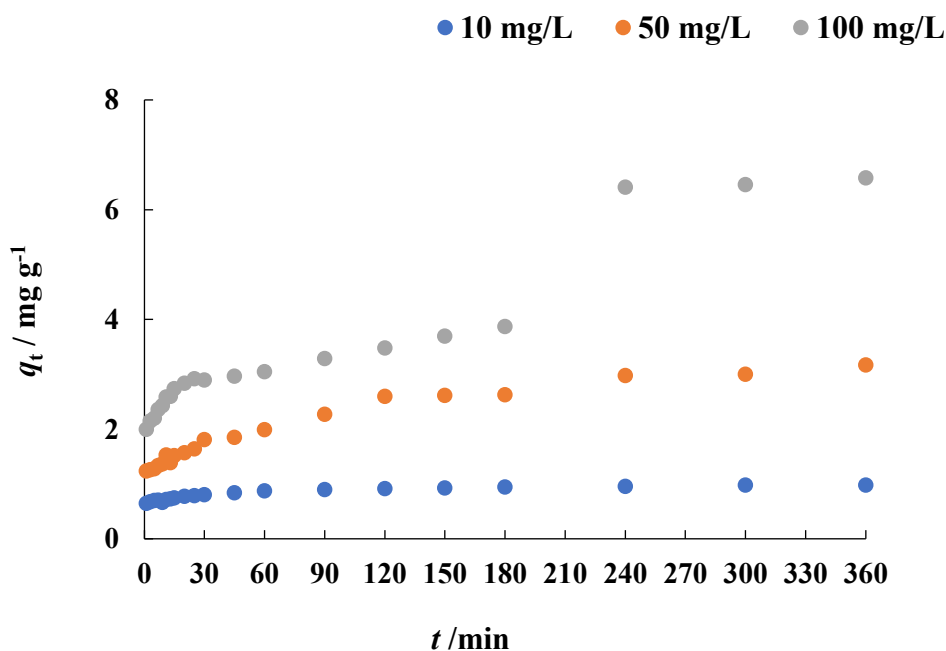
S druge strane, u oba eksperimenta (i pri 5 h i pri 24 h) je povećanje koncentracije biosorbensa rezultiralo smanjenjem količine adsorbiranog bojila po gramu biosorbensa. U eksperimentu provedenom pri 5 h dolazi do smanjenja količine adsorbiranog bojila po gramu biosorbensa od  $14,66 \text{ mg g}^{-1}$  do  $2,56 \text{ mg g}^{-1}$ , dok u eksperimentu provedenom u trajanju od 24 h dolazi do smanjenja od  $18,43 \text{ mg g}^{-1}$  do  $2,92 \text{ mg g}^{-1}$ . Ovakvi rezultati bili su očekivani. Naime, povećanjem koncentracije biosorbensa povećava se broja slobodnih mjesta na koja se mogu

vezati molekule bojila (adsorbata) te se posljedično povećava i postotak uklanjanja. Međutim, dok se koncentracija biosorbensa povećava, početna koncentracija adsorbata se ne mijenja (svi eksperimenti provedeni su pri istoj početnoj koncentraciji bojila), odnosno broj molekula adsorbata dostupnih za vezivanje na slobodna mjesta na površini biosorbensa ostaje isti. Ovo znači da velik broj dostupnih mjesta za vezivanje adsorbata ostaje prazan, što se očituje kao smanjenje količine adsorbata adsorbirane po gramu biosorbensa.

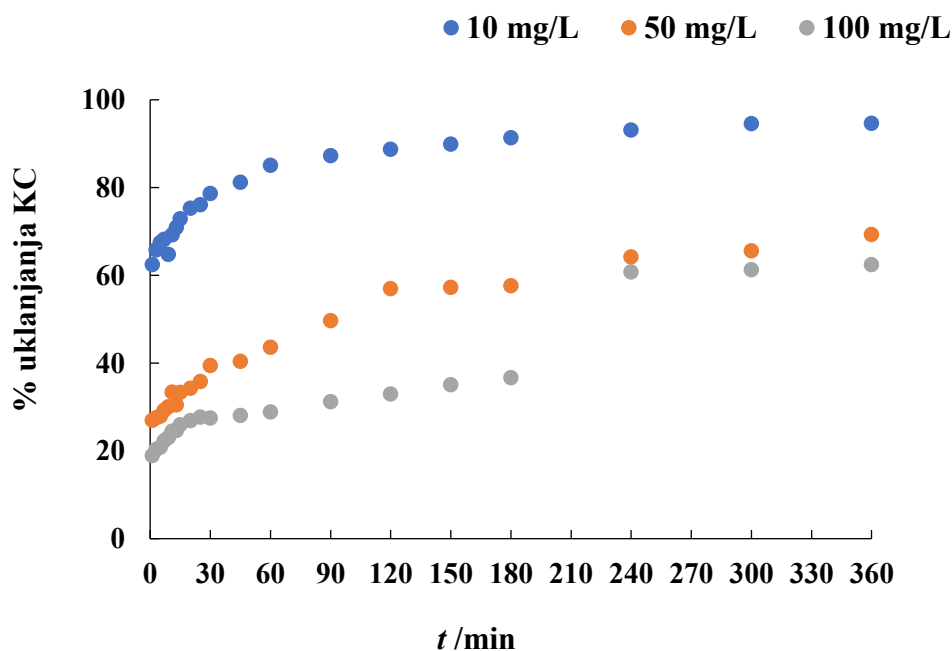
Za daljnja istraživanja odabrana je koncentracija biosorbensa  $10 \text{ g L}^{-1}$ .

#### 4.2.2. Utjecaj vremena na proces biosorpcije

Za određivanje utjecaja vremena u kojem su biosorbens i adsorbat u kontaktu na proces biosorpcije, odnosno vremena potrebnog za uspostavljanje ravnotežnog stanja eksperimenti su vođeni pri uvjetima kako slijedi:  $t = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360$  minuta,  $\gamma_{\text{bojila}} = 10, 50, 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ . Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 5. i 6.



**Slika 5.** Utjecaj vremena kontakta biosorbensa i bojila (adsorbata) na količinu bojila adsorbiranog po jedinici mase biosorbensa ( $V_{\text{otopina bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 10, 50 \text{ i } 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).



**Slika 6.** Utjecaj vremena kontakta biosorbensa i bojila (adsorbata) na postotak uklanjanja bojila ( $V_{\text{otopina}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 10, 50 \text{ i } 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).

Brzo uspostavljanje adsorpcijske ravnoteže, odnosno brza biosorpcija adsorbata iz tekuće na čvrstu fazu odlika je učinkovitog biosorbensa. Primjenjivost biosorbensa u realnim uvjetima manja je ako za uspostavljanje ravnotežnog stanja treba puno vremena.

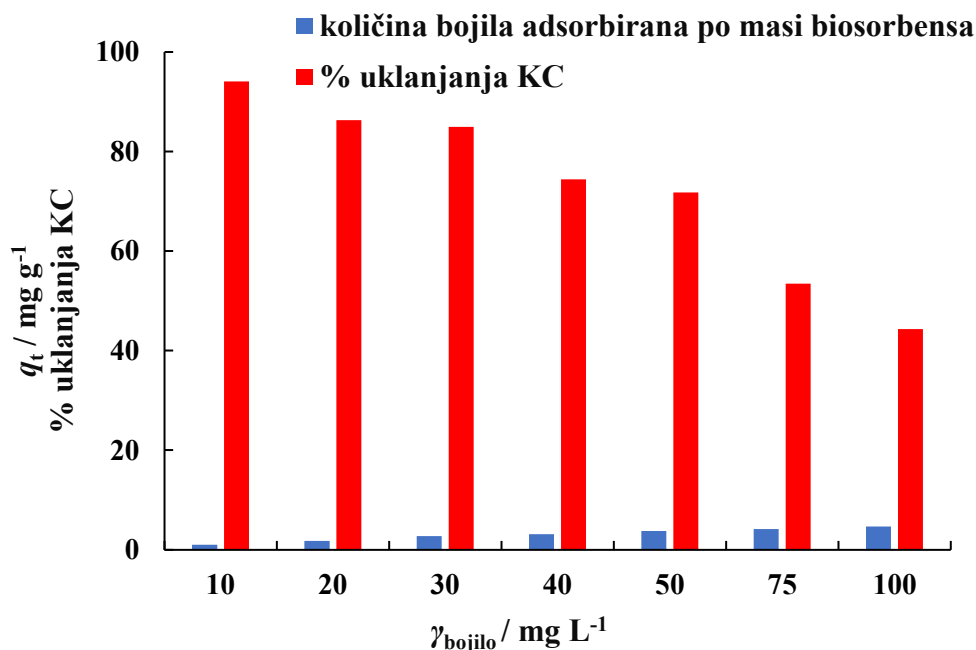
Iz slike 5. vidljivo je kako je ravnotežno stanje uspostavljeno već nakon 30 min u slučaju kada je početna koncentracija adsorbata iznosila  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Pri ispitanim većim koncentracijama adsorbata do uspostavljanja ravnotežnog stanja dolazi nakon 180, odnosno 240 min. Iz slike 6. vidljivo je kako je uklanjanje bojila u prvih 60 min provođenja eksperimenta bilo brzo pri svim početnim koncentracijama adsorbata, dok nakon toga brzina uklanjanja bojila postaje sve sporija do uspostavljanja ravnotežnog stanja. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima Saha i suradnika (2012) koji također navode brzo uklanjanje kongo crvenila biosorpcijom na ljusku jaja u prvih sat vremena te postizanje ravnotežnog stanja nakon 240 min.

Dobiveni podaci upućuju na zaključak kako povećanjem početne koncentracije bojila treba više vremena za uspostavljanje ravnotežnog stanja. Za daljnje eksperimente izabrano je vrijeme provođenja eksperimenta od 360 minuta, kako bi se osiguralo nedvojbeno uspostavljanje ravnotežnog stanja pri provedbi eksperimenata s većim koncentracijama bojila.



### 4.2.3. Utjecaj početne koncentracije bojila na proces biosorpcije

Za ispitivanje utjecaja početne koncentracije bojila na proces biosorpcije pripremljene su sljedeće koncentracije bojila: 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100 mg L<sup>-1</sup>. Ostali uvjeti eksperimenta su bili konstantni:  $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ . Dobiveni rezultati prikazani su na slici 7.



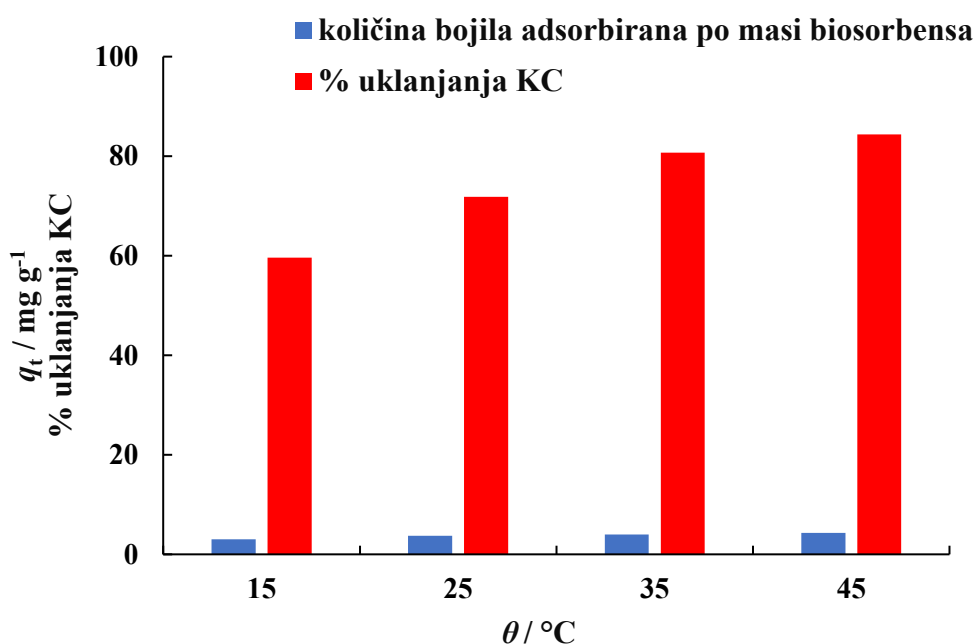
**Slika 7.** Utjecaj početne koncentracije bojila na količinu bojila adsorbiranu po gramu biosorbensa i postotak uklanjanja bojila ( $V_{\text{otopina bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).

Početna koncentracija adsorbata važan je čimbenik koji utječe na proces biosorpcije, jer su adsorpcijske reakcije direktno proporcionalne koncentraciji adsorbata (Saha i sur., 2012). Iz slike 7. može se uočiti kako povećanjem koncentracije bojila od 10 mg L<sup>-1</sup> do 100 mg L<sup>-1</sup> dolazi do smanjenja postotka uklanjanja kongo crvenila s 94,10 % na 44,32 %, odnosno učinkovitost procesa biosorpcije opada povećanjem koncentracije bojila. Ovo se može objasniti činjenicom kako biosorbens ima ograničen broj slobodnih mjesta za vezanje adsorbata te pri većim koncentracijama dolazi do njihova zasićenja (Tsai i Chen, 2010). Istovremeno, količina bojila adsorbiranog po gramu biosorbensa raste s povećanjem koncentracije bojila s 0,98 mg g<sup>-1</sup> na 4,68 mg g<sup>-1</sup>, što je vjerojatno posljedica povećanja koncentracijskog gradijenta (Baek i sur.,

2010). Slične rezultate za uklanjanje bojila biosorpcijom na ljusku jaja dobili su i Hevira i sur. (2020) za metilensko modriilo i indigo karmin, kao i Alalwan i sur. (2021) za metilensko zelenilo.

#### 4.2.4. Utjecaj temperature na proces biosorpcije

Ispitivan je utjecaj temperature na proces biosorpcije, pri čemu su ispitivane temperature bile: 15 °C, 25 °C, 35 °C i 45 °C. Ostali uvjeti eksperimenta su:  $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ . Dobiveni rezultati prikazani su na slici 8.



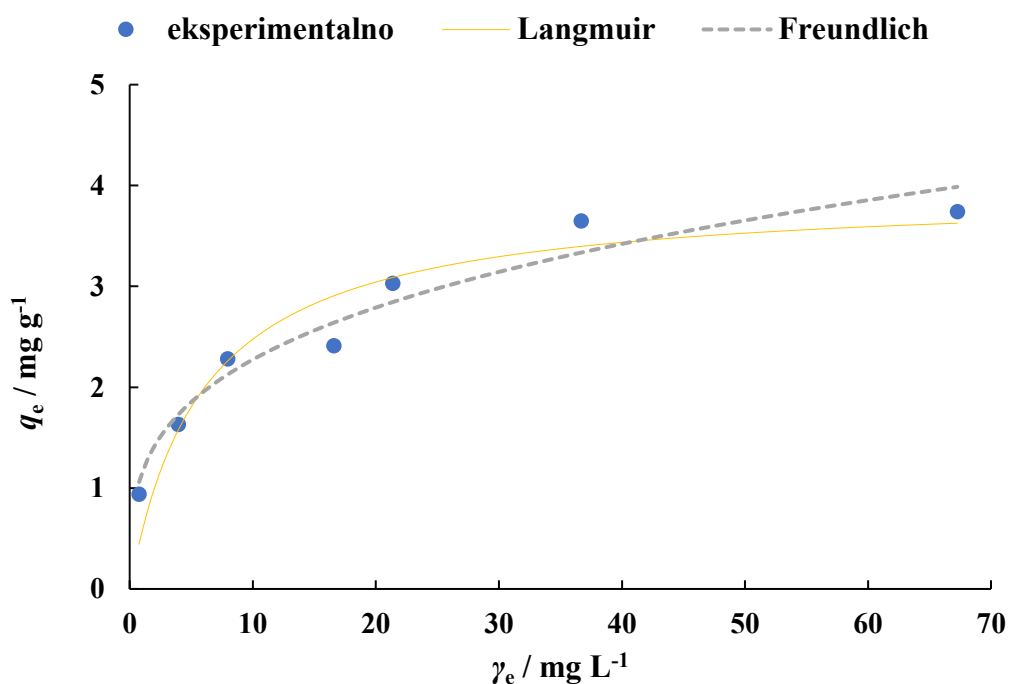
**Slika 8.** Utjecaj temperature na količinu bojila adsorbiranu po gramu biosorbensa i postotak uklanjanja bojila ( $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g/L}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).

Iz rezultata je vidljivo kako povećanjem temperature pri kojoj je proveden proces uklanjanja kongo crvenila biosorpcijom na ljusku jaja dolazi do povećanja količine bojila adsorbirane po gramu biosorbensa, kao i do povećanja postotka uklanjanja bojila. Povećanjem temperature s 15 °C na 45 °C došlo je do povećanja količine adsorbiranog bojila po gramu biosorbensa od 3,03 mg g<sup>-1</sup> do 4,31 mg g<sup>-1</sup> te povećanja postotka uklanjanja bojila od 59,63 % do 84,36 %. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima Saha i suradnika (2012), koji navode kako se ova

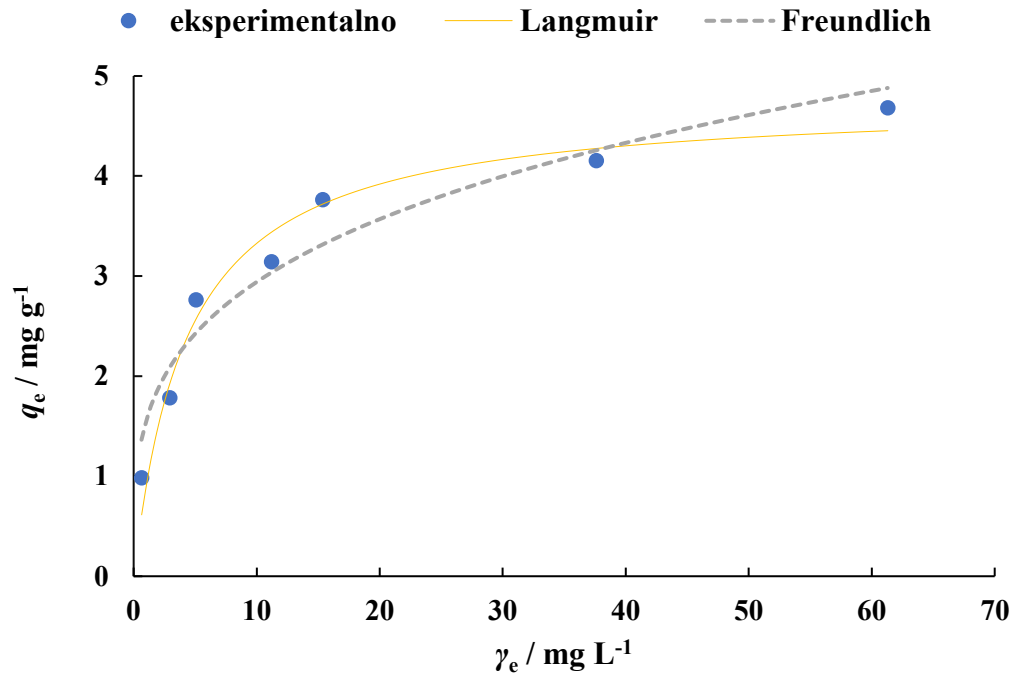
povećanja vjerojatno se mogu objasniti povećanjem afiniteta aktivnih (adsorpcijskih) mjesta za molekule bojila, kao i povećanjem pokretljivosti molekula bojila povećanjem temperature. molekule boje.

#### 4.2.5. Adsorpcijske izoterme i kinetika adsorpcije

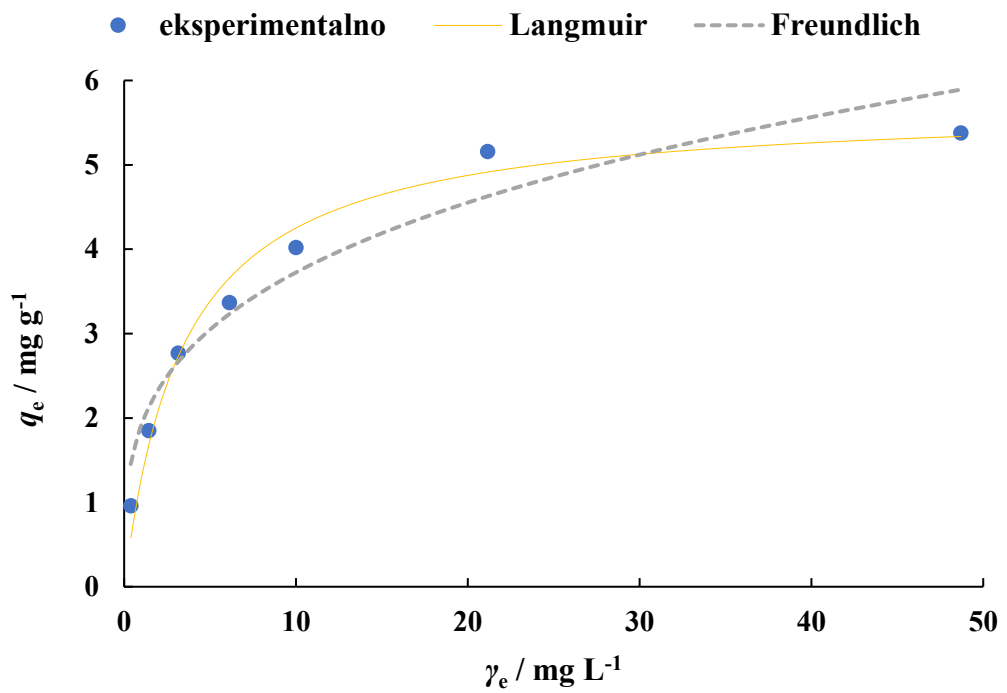
Za analizu podataka dobivenih u šaržnim adsorpcijskim eksperimentima korišteni su Langmuirov i Freundlichov adsorpcijski ravnotežni modeli te su za biosorpciju kongo crvenila na ljusku jaja izračunate vrijednosti parametara adsorpcijskih izoterme. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 9. (A-D) i u tablici 2. i daju usporedbu računski dobivenih krivulja adsorpcijskih izoterme i eksperimentalno dobivenih podataka pri različitim temperaturama.



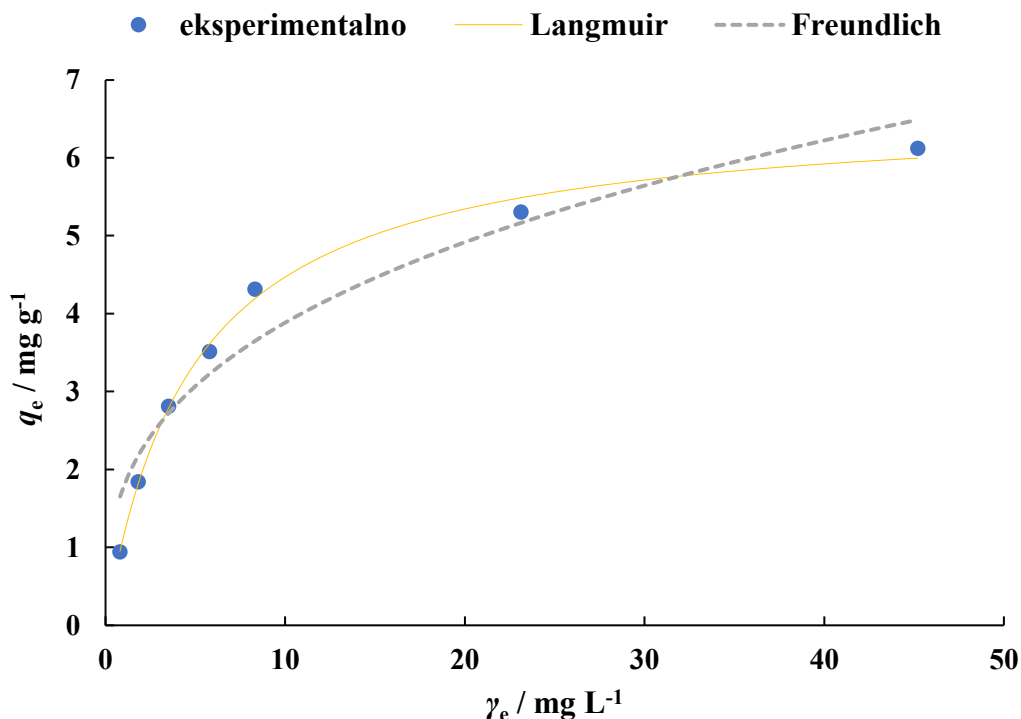
A



B



C



D

**Slika 9.** Langmuirove i Freundlichove adsorpcijske izoterme za biosorpciju bojila kongo crvenila na ljusku jaja pri različitim temperaturama A) 15 °C, B) 25 °C, C) 35 °C, D) 45 °C. ( $V_{\text{otopina bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 10 - 100 \text{ g L}^{-1}$ ,  $V_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ )

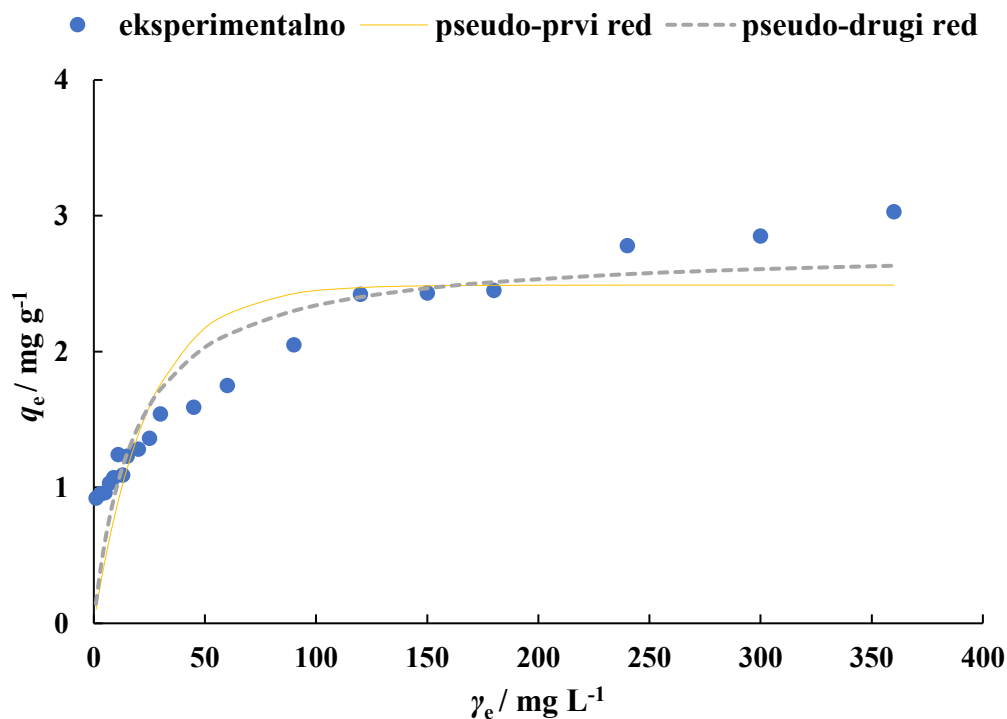
Iz slike 9. i tablice 2. vidljivo je kako oba korištena modela dobro opisuju dobivene eksperimentalne podatke. Ipak, usporedbom korelacijskih koeficijenta prikazanih u tablici 2. može se zaključiti kako je proces biosorpcije kongo crvenila na ljusku jaja nešto bolje opisan Langmuirovim modelom. Za Langmuirovog model koeficijenti korelacije kreću se od 0,910 do 0,996, za temperature od 15 °C do 45 °C, dok su za Freundlichov model korelacijski koeficijenti nešto manji u odnosu na Langmuira, osim pri temperaturi 15 °C (0,954). Proces biosorpcije je povoljan, što je vidljivo iz bezdimenzionalnog separacijskog faktora  $R_L$ , koji je karakterističan za Langmuirov model, jer je za sve provedene eksperimente manji od 1 (0,5-0,690). Također prema vrijednosti parametra  $n$  (Freundlichov model) koji govori o jakosti adsorpcije, vidljivo je da je za sve provedene eksperimente parametar  $n$  veći od 1 (2,942-3,398), što ukazuje da je proces biosorpcije kongo crvenila na ljusku jajeta povoljan proces (Sadaf i sur., 2014).

Parvin i suradnici (2020) također navode kako proces uklanjanja kongo crvenila biosorpcijom na ljusku jaja bolje opisuje Langmuirov model, što se podudara sa zaključkom ovog istraživanja.

**Tablica 2.** Parametri adsorpcijskih izoterma za biosorpciju kongo crvenila na ljusku jajeta. ( $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg}$  $\text{L}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).

<b>Model</b>	<b>15 °C</b>	<b>25 °C</b>	<b>35 °C</b>	<b>45°C</b>
$q_{m \text{ exp.}} / \text{mg g}^{-1}$	3,74	4,68	5,38	6,12
<b>Langmuir</b>				
$q_{m \text{ cal.}} / \text{mg g}^{-1}$	3,947	4,767	5,714	6,639
$K_L / \text{L mg}^{-1}$	0,168	0,231	0,291	0,206
$R_L$	0,5	0,513	0,625	0,690
$R^2$	0,910	0,966	0,977	0,996
<b>Freundlich</b>				
$K_F / (\text{mg g}^{-1} (\text{L/mg})^{1/n})$	1,155	1,545	1,911	1,775
$n$	3,398	3,579	3,451	2,942
$R^2$	0,954	0,941	0,939	0,937

Za analizu kinetike biosorpcije korišteni su kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Kinetika adsorpcije opisuje ovisnost odvijanja adsorpcije o vremenu do uspostave adsorpcijske ravnoteže. Rezultati analize eksperimentalno dobivenih podataka korištenjem navedena dva kinetička modela prikazani su na slici 10. i u tablici 3.



**Slika 10.** Eksperimentalni podatci i modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za biosorpciju kongo crvenila na ljusku jaja ( $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 1 - 360 \text{ min}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).

**Tablica 3.** Parametri kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za biosorpciju kongo crvenila na ljusku jaja ( $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 1 - 360 \text{ min}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).

<b>Model</b>	
$q_{m \text{ exp.}} / \text{mg g}^{-1}$	3,03
<b>Pseudo-prvi red</b>	
$q_{m 1} / \text{mg g}^{-1}$	2,49
$k_1 / \text{min}^{-1}$	0,041
$R^2$	0,939
<b>Pseudo-drugi red</b>	
$q_{m 2} / \text{mg g}^{-1}$	2,76
$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,020
$R^2$	0,978

Iz grafičkog prikaza rezultata na slici 10. vidljivo je kako je bolja podudarnost eksperimentalnih podataka s modelom pseudo-drugog reda. Usporedbom korelacijskog koeficijenta model pseudo-drugog reda (0,978) bolje opisuje kinetiku biosorpcije kongo crvenila na ljusku jajeta od modela pseudo-prvog reda (0,939). Također ako se usporede vrijednosti  $q_{m \text{ exp}}$ ,  $q_{m 1}$  i  $q_{m 2}$ , prikazane u tablici 3.,  $q_{m \text{ exp}}$  (3,03) ima vrijednost koja je bliža  $q_{m 2}$  (2,76) nego  $q_{m 1}$  (2,49), što dodatno potvrđuje kako model pseudo-drugog reda bolje opisuje proces biosorpcije kongo crvenila na ljusku jaja. Parvin i suradnici (2020) su također navode kako je kinetika procesa uklanjanja kongo crvenila biosorpcijom na ljusku jaja bolje opisana modelom pseudo-drugog reda.

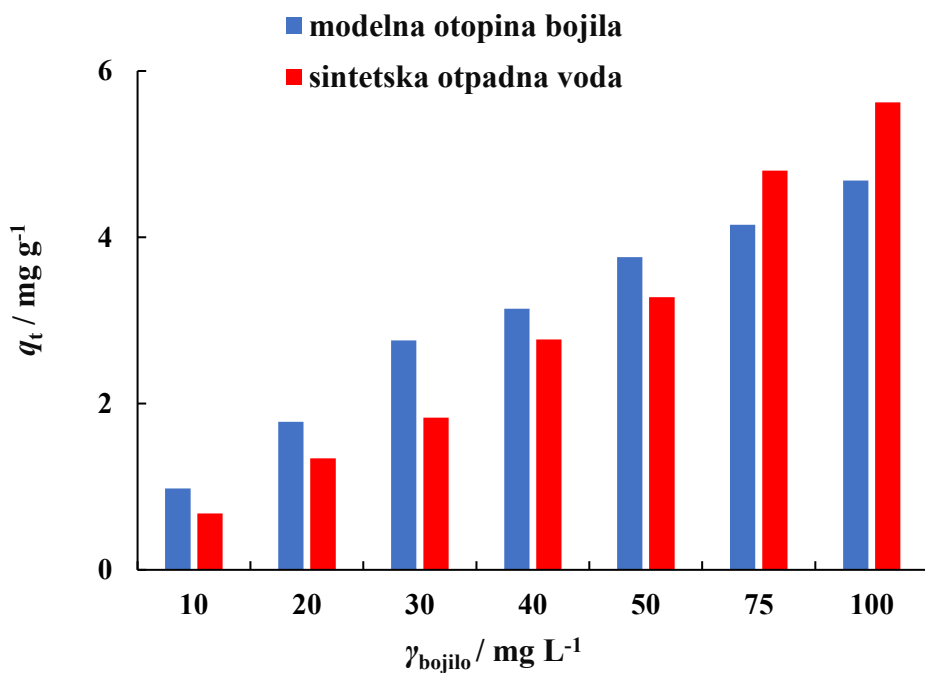
### **4.3. Uklanjanje bojila iz sintetske otpadne vode biosorpcijom na ljusku jaja**

#### **4.3.1. Utjecaj početne koncentracije bojila na proces biosorpcije u sintetskoj otpadnoj vodi**

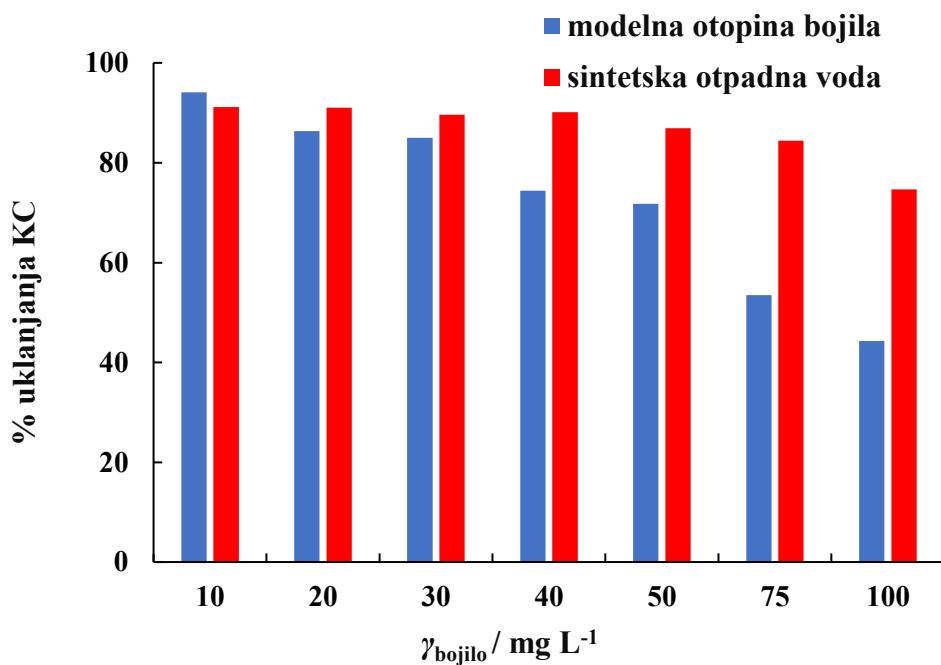
Kako modelne otopine bojila ne simuliraju u dovoljnoj mjeri realne efluente, odnosno obojene otpadne vode, provedena su istraživanja u sintetskoj otpadnoj vodi s dodatkom bojila.

Početna koncentracija bojila u sintetskoj vodi iznosila je od 10 do 100 mg L<sup>-1</sup>, dok su ostali uvjeti provođenja eksperimenta bili kako slijedi:  $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ . Rezultati su prikazani na slikama 11. i 12.





**Slika 11.** Utjecaj početne koncentracije bojila na količinu bojila adsorbiranu po gramu biosorbensa pri uklanjanje iz modelnih otopina i sintetske otpadne vode s dodatkom bojila ( $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).



**Slika 12.** Utjecaj početne koncentracije bojila na postotak uklanjanja bojila iz modelnih otopina i sintetske otpadne vode s dodatkom bojila ( $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).

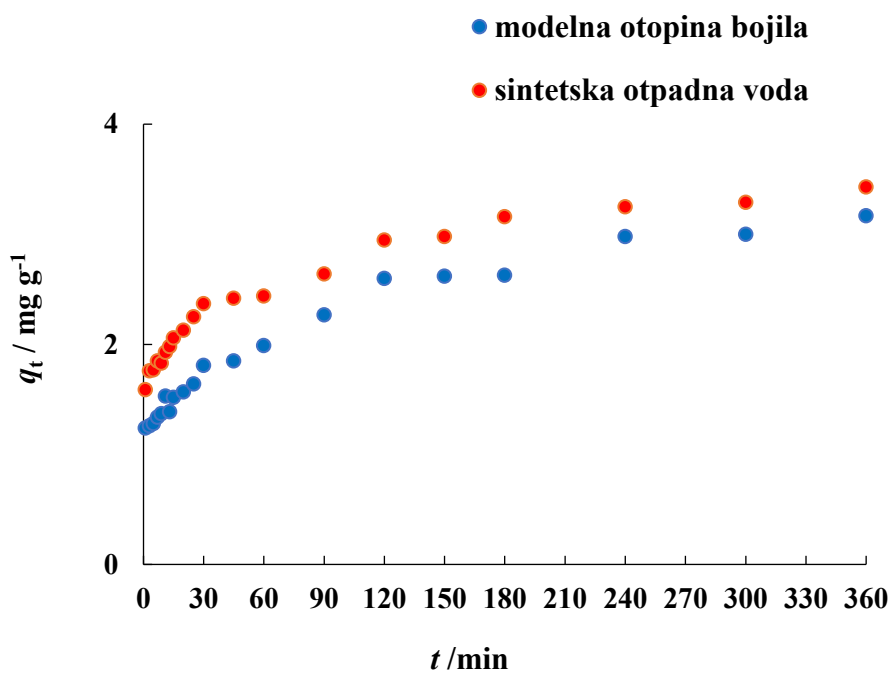
Sintetska voda po sastavu simulira komunalnu otpadnu vodu, pri čemu je u nju još dodano bojilo. Iz rezultata se može uočiti kako je učinkovitost uklanjanja kongo crvenila biosorpcijom na ljusku jaja veća u sintetskoj otpadnoj vodi s dodatkom bojila u odnosu na modelnu otopinu bojila. Povećanjem početne koncentracije bojila u oba slučaja dolazi do smanjenja postotka uklanjanja bojila, dok količina adsorbiranog bojila po gramu biosorbensa raste povećanjem početne koncentracije bojila. Pri koncentraciji bojila  $10 \text{ mg L}^{-1}$  veći postotak uklanjanja bojila postignut je u modelnoj otopini (94,10 %) u odnosu na sintetsku otpadnu vodu (91,20 %). Također je i veća količina bojila po gramu biosorbensa adsorbirana iz modelne otopine ( $0,98 \text{ mg g}^{-1}$ ) u odnosu na sintetsku otpadnu vodu ( $0,68 \text{ mg g}^{-1}$ ). Povećanjem početne koncentracije bojila veći postotak uklanjanja postignut je u sintetskoj otpadnoj vodi. Tako je pri najvećoj primijenjenoj početnoj koncentraciji bojila od  $100 \text{ mg L}^{-1}$  postotak uklanjanja bojila iznosio 44,32 % za modelnu otopinu, dok je za sintetsku otpadnu vodu iznosio 74,70 %, što je značajna razlika. Pri istoj koncentraciji količina adsorbiranog bojila po gramu biosorbensa iznosila je,  $4,68 \text{ mg g}^{-1}$  za modelnu otopinu bojila, odnosno  $5,62 \text{ mg g}^{-1}$  za sintetsku otpadnu vodu s dodatkom bojila.

Kako sintetska otpadna voda s dodatkom bojila sadrži veći broj i veću koncentraciju otopljenih tvari u odnosu na modelnu otopinu bojila, moguće je upravo otopljene tvari utječu na bolje uklanjanje kongo crvenila iz sintetske otpadne vode.

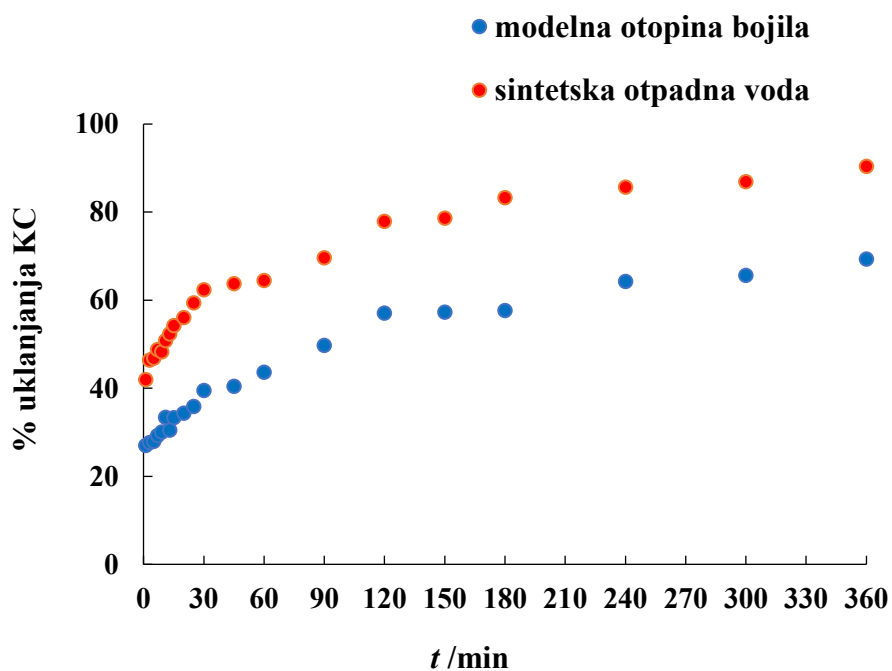
#### 4.3.2. Utjecaj vremena na proces biosorpcije u sintetskoj otpadnoj vodi

Provedeno je ispitivanje utjecaja vremena kontakta biosorbensa i adsorbata na proces biosorpcije u sintetskoj otpadnoj vodi s dodatkom bojila, pri čemu su eksperimentalni uvjeti bili kako slijedi:  $t = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360 \text{ min}$ ;  $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ mL}$ ;  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ .

Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 13. i 14.



**Slika 13.** Utjecaj vremena kontakta biosorbensa i bojila na količinu adsorbiranog bojila po jedinici mase biosorbensa u modelnoj otopini i sintetskoj otpadnoj vodi s dodatkom bojila ( $V_{\text{otopina bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr min}^{-1}$ ).



**Slika 14.** Utjecaj vremena kontakta biosorbensa i bojila na postotak uklanjanja bojila u modelnoj otopini i sintetskoj otpadnoj vodi s dodatkom bojila ( $V_{\text{otopina bojila}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ okr/min}$ ).

Iz rezultata je vidljivo kako je učinkovitost uklanjanja kongo crvenila bolja iz sintetske otpadne vode s dodatkom bojila u odnosu na modelnu otopinu bojila značajno veća, što je već potvrđeno prethodnim ispitivanjem. No, ako se promatra vrijeme potrebno za uspostavljanje ravnotežnog stanja te profil krivulje za oba slučaja, može se zaključiti kako nema velike razlike između modelne otopine bojila i sintetske otpadne vode s dodatkom bojila. Do uspostavljanja ravnotežnog stanja u oba slučaja dolazi nakon 240 min.

## **5.ZAKLJUČCI**

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

- Ispitivanjem utjecaja koncentracije biosorbensa na uklanjanje kongo crvenila biosorpcijom na ljusku jaja pokazano je kako se količina bojila adsorbirana po gramu biosorbensa smanjuje s povećanjem koncentracije biosorbensa, uz istovremeno povećanje postotak uklanjanja bojila.
- Proces biosorpcije kongo crvenila na ljusku jaja odvija se brzo u prvih 60 min procesa te zatim počinje usporavati do uspostavljanja ravnotežnog stanja. Ravnotežno stanje postignuto je brže pri manjoj početnoj koncentraciji bojila – nakon 60 min pri koncentraciji bojila od  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , dok je pri većim koncentracijama ravnotežno stanje postignuto nakon 240 min.
- Proces biosorpcije kongo crvenila na ljusku jaja ovisan je o početnoj koncentraciji bojila, pri čemu povećanje početne koncentracije bojila dovodi povećanja količine bojila adsorbiranog po gramu biosorbensa (od  $0,98 \text{ mg g}^{-1}$  do  $4,68 \text{ mg g}^{-1}$ ), uz istovremeno smanjenje postotka uklanjanja bojila (od 94,10 % do 44,32 %).
- Povećanje temperature ima pozitivan utjecaj na proces biosorpcije kongo crvenila na ljusku jaja. Povećanjem temperature od  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dolazi do kontinuiranog povećanja postotka uklanjanja bojila.
- Od dva ravnotežna adsorpcijska modela primijenjena za analizu eksperimentalno dobivenih podataka, Langmuirov model nešto bolje opisuje proces biosorpcije kongo crvenila na ljusku jaja, u odnosu na Freundlichov model.
- Kinetički model pseudo-drugog reda bolje opisuje kinetiku biosorpcije kongo crvenila na ljusku jaja pri primjenjenim eksperimentalnim uvjetima u odnosu na kinetički model pseudo-prvog reda.
- Veća učinkovitost uklanjanja bojila te brže uspostavljanje ravnotežnog stanja postignuti su kada se proces biosorpcije provodio u sintetskoj otpadnoj vodi s dodatkom bojila u usporedbi s procesom u modelnoj otopini bojila.

## **6.LITERATURA**

- 
- Adewuyi A: Chemically Modified Biosorbents and Their Role in the Removal of Emerging Pharmaceutical Waste in the Water System. *Water* 12:6, 2020.
- Alalwan HA, Mohammed MM, Sultan AJ, Abbas MN, Ibrahim TA, Aljaafari H.A.S, Alminshid AA: Adsorption of methyl green stain from aqueous solutions using non-conventional adsorbent media: Isothermal kinetic and thermodynamic studies. *Bioresource Technology Reports* 14:100680, 2021.
- Artoli Y: Adsorption. U *Encyclopedia of Ecology*, str. 60–65. Academic Press, Oxford, 2008.
- Athanasiadou D, Jiang W, Goldbaum D, Saleem A, Basu K, Pacella M.S, Böhm C.F, Chromik R.R, Hincke M.T, Rodríguez-Navarro A.B: Nanostructure, osteopontin, and mechanical properties of calcitic avian eggshell. *Science Advances* 4:3, 2018.
- Baek M.H, Ijagbemi C.O, O S.J, Ki, D.S: Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of Hazardous Materials* 176: 820–828,2010.
- Bharathi KS, Ramesh ST: Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science* 3:773, 2013.
- Brdička R: *Osnove fizikalne kemije*. Školska knjiga, Zagreb, 1969.
- Carvalho J, Araujo J, Castro F: Alternative Low-cost Adsorbent for Water and Wastewater Decontamination Derived from Eggshell Waste: An Overview. *Waste Biomass Valor* 2:157–167, 2011.
- Chatterjee S, Lee DS, Lee MW, Woo SH: Enhanced adsorption of congo red from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads impregnated with cetyl trimethyl ammonium bromide. *Bioresource Technology* 100:2803–2809,2009.
- Cheng Z, Zhang L, Guo X, Jiang X, Li T: Adsorption behavior of direct red 80 and congo red onto activated carbon/surfactant: Process optimization, kinetics and equilibrium. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137:1126–1143, 2015.



- 
- Cossu R, Ehrig H-J, Muntoni A: Chapter 10.4 - Physical–Chemical Leachate Treatment. U *Solid Waste Landfilling*, str. 575–632. Elsevier, Amsterdam, 2018.
- Dražić V, Đorđević S: *Fizička hemija*. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1987.
- Fiol N, Villaescusa I: Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters* 7:79, 2009.
- Fomina M, Gadd GM: Biosorption: Current Perspectives on Concept, Definition and Application. *Bioresource Technology* 160:3–14, 2014.
- Gudelj I, Hrenović J, Landeka Dragičević T, Delaš F, Šoljan V, Gudelj H: Azo-boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 62:91–100, 2011.
- Gürses A, Açıkıldız M, Güneş K, Gürses MS: Dyes and pigments: Their Structure and Properties. U *Dyes and Pigments*, str. 13-29. Springer International Publishing, Švicarska, 2016.
- Habuda-Stanić M: Uklanjanje aniona arsena iz podzemne vode na funkcionaliziranim adsorbensima. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2011.
- Hevira L, Azimatur, Zein R, Zilfa Z, Yeni R: The fast and of low-cost-adsorbent to the removal of cationic and anionic dye using chicken eggshell with its membrane. *Mediterranean Journal of Chemistry* 10:294–301, 2020.
- Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpää M: A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research* 91:156–173, 2016.
- Jorgensen S.E, Fath BD: *Encyclopedia of Ecology*. Elsevier B.V., Amsterdam, 2008.
- Kessi E, Arias J.L: Using Natural Waste Material as a Matrix for the Immobilization of Enzymes: Chicken Eggshell Membrane Powder for-Galactosidase Immobilization. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 187:101–115, 2018.

- 
- Kezerle A: Uklanjanje sintetskih bojila metilenskog modrila i kongo crvenila iz vodenih otopina adsorpcijom na pivski trop. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2020.
- Khan S, Naushad M, Govarathanan M, Iqbal J, Alfadul SM: Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. *Environmental Research*. 207:112609, 2022.
- Linke B: Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing. *Biomass and Bioenergy* 30:892–896, 2006.
- Mathur N, Bhatnagar P: Mutagenicity assessment of textile dyes from Sanganer (Rajasthan). *Journal of Environmental Biology* 28:123, 2007.
- Michalak I, Chojnacka K, Witek-Krowiak A: State of the art for the biosorption process—A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 170: 1389–1416, 2013.
- Mignardi S, Archilletti L, Medeghini L, De Vito C: Valorization of Eggshell Biowaste for Sustainable Environmental Remediation. *Scientific Reports* 10: 2436, 2020.
- Miklec K, Toth S, Loborec J, Grčić I: Mikroonečišćivala u površinskim i podzemnim vodama Europe, *Hrvatske vode* 30: 95-106, 2022.
- Mondal NK, Kar S: Potentiality of banana peel for removal of Congo red dye from aqueous solution: isotherm, kinetics and thermodynamics studies. *Applied Water Science* 8:157, 2018.
- OECD 302 B Guideline for testing of chemicals. 1992.
- Parvin S, Mamun A, Rubbi Md, Ruman Md, Rahman Md, Biswas B: Utilization of Egg-shell, a Locally Available Biowaste Material, for Adsorptive Removal of Congo Red from Aqueous Solution. *Aceh International Journal of Science and Technology* 9:63–74, 2020.
- Pervan S, Antonovi A, Humar M, Straže A, Gorišek Ž: Kemizam promjene boje parene i kuhane orahovine. *Drvna industrija* 57:127-133, 2006.

- Routoula E, Patwardhan SV: Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with Industrial Potential. *Environmental Science & Technology* 54:647–664, 2020.
- Sadaf S, Bhatti HN, Nausheen S, Amin M: Application of a novel lignocellulosic biomaterial for the removal of Direct Yellow 50 dye from aqueous solution: Batch and column study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 47:160, 2014.
- Saha PD, Chowdhury S, Mondal M, Sinha K: Biosorption of Direct Red 28 (Congo Red) from Aqueous Solutions by Eggshells: Batch and Column Studies. *Separation Science and Technology* 47:112–123,2012.
- Salleh S, See YS, Serri NA, Hena S, Tajarudin HA: Synthesis of butyl butyrate in 93 % yield by *Thermomyces lanuginosus* lipase on waste eggshells. *Environmental Chemistry Letters* 14: 189–194, 2016.
- Silva A, Delerue-Matos C, Figueiredo SA, Freitas OM: The Use of Algae and Fungi for Removal of Pharmaceuticals by Bioremediation and Biosorption Processes: A Review. *Water* 11-8, 2019.
- Srivastava S, Singh P: A Review on Biosorbents. *International Journal of Research and Analytic Reviews* 9:370-382, 2022.
- Šokčević Z: Sorpcija diazo bojila na lebdećem pepelu. *Diplomski rad*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- Torres E: Biosorption: A Review of the Latest Advances. *Processes* 8:1584,2020.
- Tsai W.T, Chen H.R: Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost chlorella-based biomass. *Journal of Hazardous Materials* 175: 844–849, 2010.
- Yaneva ZL, Georgieva NV: Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials - Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review. *International Review of Chemical Engineering* 4:127-146, 2012.

- Web 1: Bojila. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013 – 2024. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/bojila> 18.08.2023.
- Web 2: Kromofor. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013–2024. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/kromofor> 18.08.2023.
- Web 3: Bojila, Tehnička enciklopedija, <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/bojila.pdf> 18.08.2023.
- Web 4: Azo-bojila. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013 – 2024. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/azo-bojila> 18.08.2023.
- Web 5: [https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/otpadne\\_vode.pdf](https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/otpadne_vode.pdf) 18.08.2023.
- Web 6: <http://enciklopedija.lzmk.hr/clanak.aspx?id=19913> 18.08.2023.
- Worch E: *Adsorption Technology in Water Treatment*. De Gruyter, 2012. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>
- Zucca P, Cocco G, Sollai F, Sanjust E: Fungal Laccases as Tools for Biodegradation of Industrial Dyes. *Biocatalysis* 1:82–108, 2016.
- Zulfikar MA, Setiyanto H: Study of the adsorption kinetics and thermodynamic for the removal of Congo Red from aqueous solution using powdered eggshell. *International Journal of ChemTech Research* 5:1671–1678, 2013.