

Primjena aktivnog ugljena dobivenog od heljdinih ljuskica za uklanjanje malahitnog zelenila iz vode adsorpcijom

Ćosić, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:109:069483>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-22**

REPOZITORIJ

PTFS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Marija Ćosić

**PRIMJENA AKTIVNOG UGLJENA DOBIVENOG OD HELJDINIH
LJUSKICA ZA UKLANJANJE MALAHITNOG ZELENILA IZ VODE
ADSORPCIJOM**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za procesno inženjerstvo
Katedra za bioproceno inženjerstvo
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Biotehnologija
Nastavni predmet: Procesi obradbe otpadnih voda
Tema rada je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2021./2022. održanoj 18. srpnja 2022. godine
Mentor: *prof. dr. sc. Natalija Velić*
Pomoć pri izradi:

Primjena aktivnog ugljena dobivenog od heljdinih ljuskica za uklanjanje malahitnog zelenila iz vode adsorpcijom

Marija Ćosić, 0113144550

Sažetak: Cilj rada bio je istražiti mogućnost primjene aktivnog ugljena dobivenog pirolizom od heljdinih ljuskica za uklanjanje kationskog bojila malahitnog zelenila adsorpcijom iz modelnih otopina bojila i sintetske otpadne vode s dodatkom bojila. Primjenjivost biosorbensa ispitana je provedbom šaržnih adsorpcijskih eksperimenata. Istraženi su utjecaj koncentracije biosorbensa ($0,4 - 1,4 \text{ g dm}^{-3}$), veličine čestica, vremena kontakta ($1 - 180 \text{ min}$), početne masene koncentracije bojila ($1 - 100 \text{ mg dm}^{-3}$) i temperature ($15 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$). Povećanjem koncentracije biosorbensa došlo je do smanjenja količine bojila adsorbirane po jedinici mase biosorbensa te do rasta postotka uklanjanja bojila. Biosorbens veličine čestica u rasponu $0,075 - 0,75 \text{ mm}$ pokazao je bolju učinkovitost adsorpcije u usporedbi s onim veličine čestica $0,1 - 0,5 \text{ mm}$. Povećanjem početne koncentracije bojila ($10 - 100 \text{ mg dm}^{-3}$) došlo je do povećanja količine bojila adsorbirane po jedinici mase biosorbensa, te smanjenja postotka uklanjanja bojila. Povećanjem temperature od $15 \text{ }^\circ\text{C}$ do $45 \text{ }^\circ\text{C}$ došlo je do povećanja količine bojila adsorbirane po masi biosorbensa (od $31,9$ do $46,0 \text{ mg g}^{-1}$), kao i do povećanja postotak uklanjanja bojila (od $63,8$ do $92,1 \%$). Proces adsorpcije bojila iz sintetske otpadne vode s dodatkom bojila bio je učinkovitiji u usporedbi s modelnim otopinama bojila. Eksperimentalni podaci analizirani su primjenom Freundlichovog i Langmuirovog modela, pri čemu su oba modela dobro opisivala proces adsorpcije malahitnog zelenila na aktivni ugljen od heljdinih ljuskica. Kinetički model pseudo-drugog reda bolje je opisao eksperimentalne podatke od modela pseudo-prvog reda.

Ključne riječi: heljdine ljuskice, aktivni ugljen, biosorbens, malahitno zelenilo, adsorpcija

Rad sadrži: 41 stranicu
14 slika
4 tablice
2 priloga
35 literaturnih referenci
Jezik izvornika: hrvatski

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

- | | | |
|----|--|---------------|
| 1. | prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> | predsjednik |
| 2. | prof. dr. sc. <i>Natalija Velić</i> | član-mentor |
| 3. | prof. dr. sc. <i>Lidija Jakobek-Barron</i> | član |
| 4. | doc. dr. sc. <i>Ivana Tomac</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 26. rujna 2023.

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

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Process Engineering
Subdepartment of Bioprocess Engineering
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Biotechnology

Course title: Wastewater Treatment Processes

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X held on July 18, 2022

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

Technical assistance:

Application of Activated Carbon Obtained from Buckwheat Hulls for the Removal of Malachite Green from Water by Adsorption

Marija Ćosić, 0113144550

Summary: The aim of this work was to investigate the possibility of using activated carbon obtained by pyrolysis of buckwheat flakes to remove the cationic dye malachite green by adsorption from model solutions of dyes and synthetic wastewater with the addition of dyes. The applicability of the biosorbent was tested by conducting batch adsorption experiments. The influence of the concentration of the biosorbent (0.4 - 1.4 g dm⁻³), particle size, contact time (1 - 120 min), initial dye concentration (1 - 100 mg dm⁻³) and temperature (15 - 45 °C) was investigated. Increasing the concentration of the biosorbent resulted in a decrease in the amount of dye adsorbed per unit mass of the biosorbent and an increase in the percentage of dye removal. Biosorbent with particle size of 0.075 – 0.75 mm showed better performance than biosorbent with particle size of 0.1 – 0.5 mm. Increasing the initial dye concentration (10 – 100 mg dm⁻³) resulted in an increase in the amount of dye adsorbed per unit mass of biosorbent and a decrease in the percentage of dye removal. Increasing the adsorption temperature also increased the amount of dye adsorbed per unit mass of biosorbent (from 31.9 to 46.0 mg g⁻¹) and the percentage of dye removal (from 63.8 to 92.1%). Adsorption of malachite green from synthetic wastewater with the addition of dye had higher efficiency compared to model dye solutions. The obtained data were analysed using Freundlich and Langmuir models and both models described the adsorption process well. The pseudo-second order kinetic model agreed better with the experimental data than the pseudo-first order model.

Key words: Buckwheat hulls, activated carbon, biosorbent, Malachite Green, adsorption

Thesis contains: 41 pages
14 figures
4 tables
2 supplements
35 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: September 26, 2023

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

*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Nataliji Velić na pomoći i vodstvu
prilikom izrade ovog diplomskog rada te na uloženom vremenu i trudu.*

*Veliko hvala svim mojim prijateljima i kolegama koji su uljepšali ovo
razdoblje moga života te ga učinili zaista posebnim.*

*Na kraju, želim zahvaliti svojoj obitelji, roditeljima i braći na
razumijevanju i neizmjernoj podršci tijekom studija.*

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. Sintetska bojila i njihov utjecaj na čovjeka i okoliš | 4 |
| 2.1.1. Malahitno zelenilo..... | 5 |
| 2.2. Metode uklanjanja umjetnih bojila iz otpadnih voda | 6 |
| 2.2.1. Biosorpcija | 8 |
| 2.3. Aktivni ugljen dobiven iz biomase kao biosorbens | 11 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 13 |
| 3.1. Zadatak..... | 14 |
| 3.2. Materijali i metode..... | 14 |
| 3.2.1. Kemikalije | 14 |
| 3.2.2. Instrumenti..... | 14 |
| 3.2.3. Biosorbens..... | 15 |
| 3.2.4. Priprema modelne otopine bojila | 15 |
| 3.2.5. Priprema sintetske otpadne vode s dodatkom bojila | 16 |
| 3.2.6. Šaržni adsorpcijski eksperimenti | 16 |
| 3.2.7. Ravnotežni adsorpcijski modeli..... | 18 |
| 3.2.8. Kinetika adsorpcije | 18 |
| 3.2.9. Obrada rezultata | 19 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 20 |
| 4.1. Utjecaj koncentracije biosorbensa na proces adsorpcije | 21 |
| 4.2. Utjecaj veličine čestica biosorbensa i vremena kontakta biosorbensa i adsorbata na proces adsorpcije | 22 |
| 4.3. Utjecaj početne koncentracije bojila (adsorbata) na proces adsorpcije..... | 24 |
| 4.4. Utjecaj temperature na proces adsorpcije..... | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 4.5. Adsorpcijske izoterme i kinetika adsorpcije | 27 |
| 4.6. Uklanjanje bojila iz sintetske otpadne vode adsorpcijom na aktivni ugljen od heljdinih ljuskica | 30 |
| 5.ZAKLJUČCI | 33 |
| 6. LITERATURA | 35 |
| 7. PRILOZI | 40 |

1. UVOD

Brzi rast stanovništva, urbanizacija i industrijalizacija dovode do povećanja potrošnje vode, koja je osnovni resurs za život svih živih organizama, u svijetu (Roy i sur., 2018.), ali i do njezinog značajnog onečišćenja. Pri tome veliki problem predstavljaju složeni organski spojevi strani životu, odnosno ksenobiotici, čija je biorazgradnja teška i koji se stoga nakupljaju u okolišu, a u njih ubrajamo bojila, pesticide, farmaceutike, industrijske kemikalije itd. (Rapo i Tonk, 2021.)

Otpadne vode tekstilne, papirne industrije i industrije boja u sebi sadrže bojila koja nisu iskorištena tijekom proizvodnih procesa, a koja se zbog kemijske stabilnosti i otpornosti na mikrobiološku razgradnju tek djelomično uklanjaju konvencionalnom biološkom obradom otpadnih voda (Saravanan i sur., 2020.). Prisutnost bojila i njihovih razgradnih produkata u vodi i okolišu utječe na sve organizme u hranidbenom lancu, stoga je važno spriječiti njihovo ispuštanje u okolinu. Za uklanjanje bojila iz otpadnih voda upotrebljavaju se različite fizikalne, kemijske i biološke metode (Choudhary i sur., 2020.), pri čemu svaka metoda ima određene prednosti i nedostatke, a odabir najčešće ovisi o cijeni i učinkovitosti. U praksi se adsorpcija kao metoda uklanjanja bojila iz otpadnih voda zbog jednostavnosti i velike učinkovitosti, pokazala kao dobra opcija za uklanjanje bojila, unatoč visokoj cijeni komercijalnih adsorbensa (Rapo i Tonk, 2021., Malik i sur., 2007.).

Zbog visoke cijene aktivnog ugljena na bazi uglja koji se najčešće upotrebljava kao adsorbens u pročišćavanju otpadnih voda pokušavaju se pronaći alternativni materijali koji bi zamijenili aktivni ugljen. Otpadna biomasa iz poljoprivrede je obnovljiv i jeftin materijal dostupan u izobilju. Upotrebom različitih fizikalnih i kemijskih metoda otpadna biomasa se može koristiti za proizvodnju jeftinog i visokovrijednog adsorbensa (Hadi i sur., 2015.). Adsorpcija tvari na materijale biološkog podrijetla kao što su industrijski otpad, otpad od proizvodnje hrane, poljoprivredni otpad i dr. naziva se biosorpcija, a materijal na koji se adsorbira biosorbens (Derco i Vrana, 2018.).

U ovome radu je istražena mogućnost uklanjanja malahitnog zelenila iz modelnih otopina bojila i sintetske otpadne vode pomoću aktivnog ugljena dobivenog iz ljuskica heljde.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Sintetska bojila i njihov utjecaj na čovjeka i okoliš

Bojila se mogu definirati kao (uglavnom) organske tvari koje ulaze u materijal, tvore s njim kemijsku vezu, vežu se privlačnim silama (fizikalno) ili unutar materijala tvore netopljive spojeve (web 1). Upotrebljavaju se za bojenje tkanina (tekstila), papira, polimernih materijala (plastike), kože, krzna, živežnih namirnica, farmaceutskih preparata i sl. (web 1). Karakteristične nezasićene atomske skupine koje uzrokuju obojenost, odnosno nositelji su obojenosti u bojilu, nazivaju se kromofori. Neke od kromofornih skupina prisutne u strukturi molekula bojila su: azo ($-N=N-$), karbonilna ($=C=O$), ugljik ($=C=C=C=$), ugljik-dušik ($>C=NH$ ili $-CH=N-$), nitrozo- ($-NO$ ili $N-OH$), nitro- ($-NO$ ili $=NO-OH$), i sumporne ($>C=S$, i druge ugljično sumporne skupine). Spoj koji uvođenjem kromofora postaje obojen naziva se kromogen, a tek uvođenjem aukoskromne skupine postaje bojilo u uporabnom smislu, jer ova skupina omogućuje njegovo vezanje na materijal (web 2). Auksokromi pojačavaju boju i čine molekulu topljivom u vodi, a mogu biti aminske ($-NHX_2$), hidroksilne ($-OH$), karboksilne skupine ($-COOH$), aldehidi ($-CHO$), sulfonska kiselina ($-SO_3H$) ili njihovi derivati (Rapo i Tonk, 2021., Roy i sur., 2018.). Međusobna ovisnost kemijske strukture i boje se postiže kombinacijom kromogen-kromofor-auksokroma (Rapo i Tonk, 2021.). Organska bojila sadrže najmanje jedan nezasićeni spoj (kromofor) i jednu funkcionalnu skupinu (auksokrom).

Različita prirodna bojila dobivena iz biljnih i životinjskih izvora su se kroz povijest upotrebljavala za ukrašavanje odjeće i posuđa, a neka bojila su se, zbog složenog procesa proizvodnje, koristila samo za bojanje odjeće aristokrata i plemića (Ejder-Korucu, 2015.). Razvojem organske kemije u 19. stoljeću došlo je do otkrića i razvoja sintetskih bojila. Industrija proizvodnje bojila je značajno narasla i prema podacima iz 2016. godišnje se proizvede više od 50 000 tona različitih sintetskih bojila, dok je 2021. vrijednost globalnog tržišta bojila je procijenjena na 33,2 milijardi američkih dolara (Rapo i Tonk, 2021.).

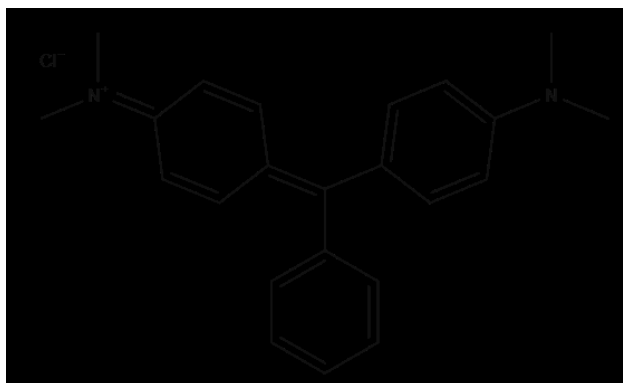
Zbog velikog broja i raznolikosti sintetskih bojila postoje različite podjele, a neke od njih su prema nastanku, kemijskoj strukturi, načinu primjene i topljivosti (Rapo i Tonk, 2021.). Sintetska bojila su najčešće organski spojevi, složene aromatske strukture, koji su uglavnom teško biološki razgradivi (Uma i sur., 2013.) i kemijski vrlo stabilni, što uzrokuje njihovo teško uklanjanje iz vode. Mnoga sintetska bojila svrstana su u skupinu spojeva koji se nazivaju ksenobiotici. Ksenobiotici su spojevi koji su strane živomu organizmu (npr. bojila, lijekovi, pesticidi, bojni otrovi, industrijski otpad i sl.), s kojim dolaze u dodir namjerno ili slučajno,

nakupljaju se u okolišu i imaju negativan utjecaj na čovjeka i okoliš (Rapo i Tonk, 2021.). Industrije koje upotrebljavaju najviše bojila i najviše pridonose onečišćenju okoliša bojilima iz otpadnih voda koje nastaju tijekom različitih proizvodnih procesa su tekstilna industrija, papirna industrija, tiskarska industrija, kozmetička industrija i dr. (Roy i sur., 2018.). U tekstilnoj industriji procesa bojanja tkanina često rezultira nastankom velikih količina obojenih otpadnih voda, koje karakterizira neodgovarajuća pH vrijednosti za biološku obradu i povišene temperature. Ako se ovakve otpadne vode neobrađene ili nedovoljno obrađene ispuštaju u prirodne recipijente, dolazi do narušavanja kvalitete vode i negativnog utjecaja na život u tim vodenim ekosustavima (Rapo i Tonk, 2021.).

Prisutnost već i vrlo malih količina bojila u vodi ($<1 \text{ mg dm}^{-3}$) dovodi do smanjenja topljivosti kisika u vodi, povećanja zamućenost vode i vidljive obojenosti. Ovo dalje sprječava prodiranje svjetlosti u dublje slojeve vodnog tijela, što utječe na aktivnost fotosintetskih organizama. Inhibira se rast algi čime se smanjuje proizvodnja i koncentracija kisika u vodenom okolišu, ali i količina hrane za organizme koji se hrane algama, a posljedično i u ostatku hranidbenog lanca. Mnoga bojila i produkti njihove razgradnje mogu biti kancerogeni, mutageni i otrovni (Rapo i Tonk, 2021., Saravanan i sur., 2020.). Choudhary i sur. (2020.) navode da metali povezani s bojilima, kao što je Cr^{6+} pri velikim koncentracijama mogu biti kancerogeni i mutageni te da reakcije aromatskih spojeva i klora iz vode mogu dovesti do stvaranja toksičnih kloriranih aromata. Bojila imaju negativan utjecaj i na ljudski organizam. Mogu uzrokovati alergijske reakcije, respiratorne probleme, iritacije kože, očiju i sluznice gornjih dišnih puteva, te probleme s bubrezima i jetrom (Rapo i Tonk, 2021., Saravanan i sur., 2020.).

2.1.1. Malahitno zelenilo

Malahitno zelenilo je kationsko bojilo kemijske formule $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClN}_2$ topljivo u vodi koje pripada skupini triarilmetanskih bojila (slika 1.). Dolazi u obliku praha, odnosno duboko zelenih, sjajnih metalnih kristala (slika 2.). Upotrebljava se u različitim industrijama kao što su papirna, tekstilna i prehrambena. Također, zbog svojih antifungalnih, antibakterijskih i antiparazitskih svojstava upotrebljava se u industriji uzgoja ribe za liječenje bakterijskih i gljivičnih infekcija. Iako ima negativan učinak na sva živa bića, uključujući i ljude i dalje je u širokoj upotrebi (Raval i sur., 2017., Swan i Zaini, 2019.).



Slika 1. Struktura malahitnog zelenila.



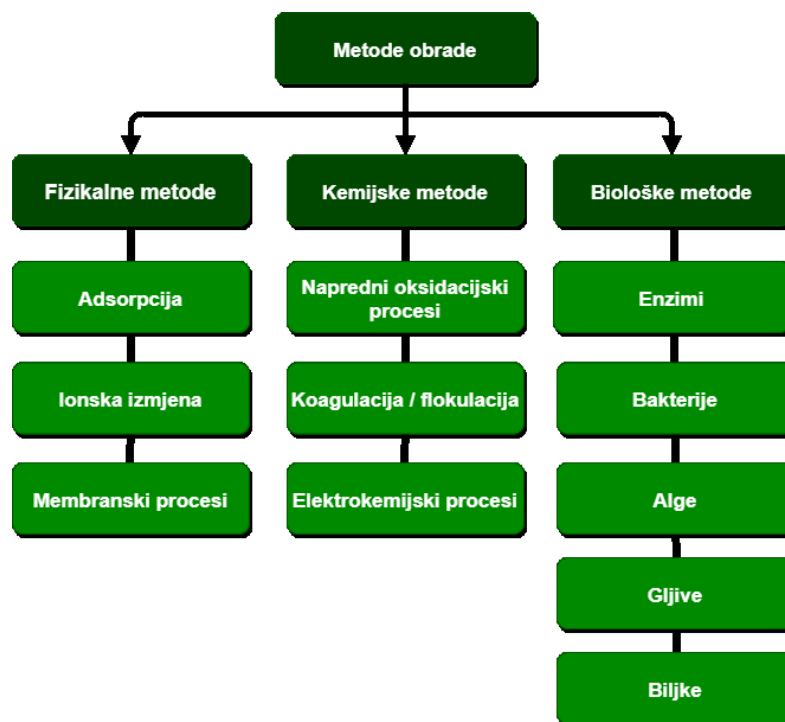
Slika 2. Malahitno zelenilo u prahu (web 3).

2.2. Metode uklanjanja umjetnih bojila iz otpadnih voda

Boja je prva karakteristika koja se primjećuje kod otpadnih voda, a slijedom toga prisutnost bojila je vrsta onečišćenja koja se može jednostavno prepoznati (Malik i sur., 2007.). Otpadne vode s bojilima nastaju kao rezultat proizvodnje bojila ili njihove upotrebe u različitim industrijama (Ejder-Korucu i sur., 2015.). Tako primjerice otpadne vode zaostale nakon bojanja tekstila sadrže neiskorištenih bojila, koje čine 8-20% ukupnog opterećenja i imaju značajnu otpornost na biorazgradnju (Ejder-Korucu i sur., 2015.). Zbog već spomenute kemijske stabilnosti i otpornosti na razgradnju, uključujući i razgradnju pomoću mikroorganizama, konvencionalni biološki uređaji za pročišćavanje otpadnih voda nisu učinkoviti u njihovom uklanjanju (Kiran i sur., 2017., Saravanan i sur., 2020.). Trenutni postupci obrade otpadnih voda mogu ukloniti tek dio od ukupne količine bojila prisutne u otpadnim vodama, dok ostatak

završava u prirodnim recipijentima. Na taj način tone bojila, otopljena ili suspendirana u vodi, na dnevnoj bazi završi u okolišu. (Ejder-Korucu i sur., 2015.).

Za uklanjanje bojila iz otpadnih voda koriste se različite tehnike obrade (slika 3.) od kojih svaka ima određene prednosti i nedostatke, a mogu se podijeliti u 3 skupine: kemijske, fizikalne i biološke metode (Saravanan i sur., 2020.).



Slika 3. Metode uklanjanja bojila is otpadnih voda (prema Rapo i Tonk, 2021.).

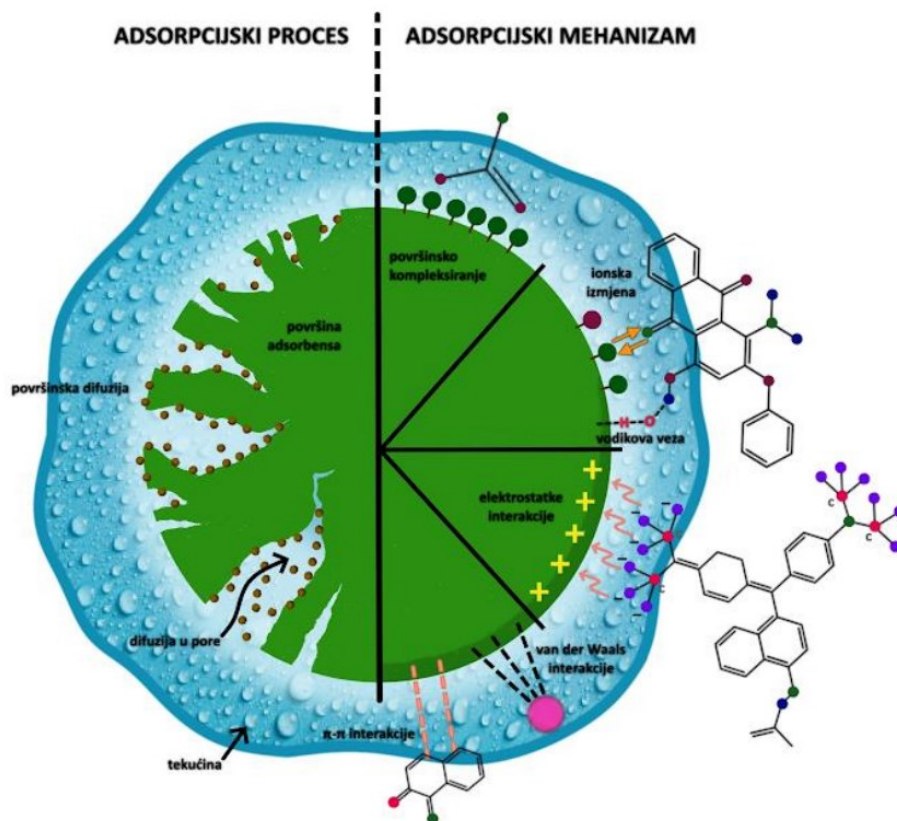
Najraširenije fizikalne metode obrade otpadnih voda za uklanjanje bojila su adsorpcija, ionska izmjena i membranski procesi (mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza) jer imaju niske operativne troškove i visok potencijal uklanjanja bojila. Od navedenih metoda adsorpcija se upotrebljava najčešće jer je jednostavna, učinkovito uklanja velik broj bojila, neki adsorbensi se nakon upotrebe mogu regenerirati, a nedostatak je zbrinjavanje nastalog mulja (Ejder-Korucu i sur., 2015., Rapo i Tonk, 2021.). U kemijske metode obrade otpadnih voda ubrajaju se različite tehnike, a neke od njih su koagulacija ili flokulacija u kombinaciji s flotacijom i filtracijom, ozonizacija, napredni oksidacijski procesi, elektrokemijski procesi i dr. Kemijske metode su učinkovite za uklanjanje složenih organskih spojeva kao što su bojila, ali često zahtijevaju velike količine energije i kemikalija što ih čini skupim i komercijalno

neprivlačnim. Također, upotrebom nekih metoda može doći do nastajanja koncentriranog mulja koji se mora posebno zbrinjavati. Biološke metode podrazumijevaju upotrebu živih organizama (bakterija, algi, gljiva, biljaka) za uklanjanje bojila iz otpadnih voda (Rapo i Tonk, 2021.). One su ekonomski isplative i ekološki prihvatljive, ali promjenjivi parametri otpadnih voda (temperature, pH i dr.) otežavaju osiguravanje optimalnih uvjeta za rast organizama (Choudhary i sur., 2020.).

2.2.1. Biosorpcija

Adsorpcija (slika 4.) je proces prijenosa tvari (adsorbata) koji se odvija na graničnoj površini između dviju faza, plinovite i čvrste ili tekuće i čvrste, pri kojem adsorbat iz plinovite ili tekuće faze prelazi na površinski sloj čvrste faze (adsorbensa) (Rapo i Tonk, 2021., Tehnička enciklopedija). Razlikujemo dvije vrste adsorpcije: fizikalnu i kemijsku. Fizikalnu adsorpciju karakterizira velika brzina, vezanje adsorbata na površinu adsorbensa slabim van der Waalsovima silama, vodikovim vezama ili dipol-dipol interakcijama u slojevima, reverzibilnost procesa i sposobnost odvijanja na gotovo svakoj čvrstoj površini. Kemijska adsorpcija je ireverzibilan proces koji se odvija na površinskom sloju adsorbensa u kojem molekule adsorbata reagiraju s adsorbensom pri čemu se stvara čvrsta kovalentna ili ionska veza i dolazi do promjene strukture molekule. Kemijska adsorpcija je selektivna i nastupa samo kada adsorbat može stvoriti neki spoj ili površinski kompleks s adsorbensom, a fizikalna je neselektivna jer se u povoljnim uvjetima svaki plin ili otopljeni tvar može adsorbirati na neki adsorbens (web 5; Ejder-Korucu i sur., 2015., Rapo i Tonk, 2021.). Poželjna karakteristika tvari koje se upotrebljavaju kao adsorbensi je da imaju veliku površinu po jedinici volumena, što je posljedica velike poroznosti. Neki od adsorbensa koji se koriste su aktivni ugljen, silika gel, različite gline i dr. (web 5).

Na učinkovitost procesa adsorpcije utječe niz čimbenika kao što su veličina i površina čestica adsorbensa, vrijeme kontakta između adsorbensa i adsorbata, pH, temperatura, tlak, svojstva i koncentracija adsorbensa i tvari koja se adsorbira (adsorbata), brzina miješanja, masa adsorbensa, koncentracija i svojstva drugih onečišćujućih tvari u vodi (Rapo i Tonk, 2021.). Organske onečišćujuće tvari se razlikuju u strukturi, naboju, veličini molekula, topljivosti, hidrofobnosti i reaktivnosti i to sve utječe na proces adsorpcije (Derco i Vrana, 2018.).



Slika 4. Shematski prikaz mogućih mehanizama adsorpcije kod uklanjanja sintetskih bojila iz otpadnih voda (prema Dutta i sur., 2021).

Biosorpcija je podvrsta adsorpcije koja uključuje korištenje materijala biološkog podrijetla, kao adsorbensa. Cijeli niz materijala biološkog podrijetla mogu se koristiti kao biosorbensi u svom izvornom (nativnom) obliku ili modificirani različitim fizikalnim ili kemijskim postupcima. Biljna i životinjska biomasa, mikroba biomasa raznih mikroorganizama te njihovi derivati izazivaju veliko zanimanje istraživača kao potencijalni biosorbensi u raznim biosorpcijskim procesima (Volesky, 2003.). Posljednjih godina sve je veća pozornost usmjerena na korištenje otpadnih materijala, posebno otpadne lignocelulozne biomase iz poljoprivredno-prehrambene proizvodnje (Witek-Krowiak i sur., 2013).

2.2.1.1. Biosorbensi

Posljednjih godina znanstvenici su svoja istraživanja usmjerili prema korištenju novih, lako dostupnih, ekonomski isplativih i ekološki prihvatljivih adsorbensa kojima bi se zamijenio najčešće korišteni komercijalno dostupni aktivni ugljen (Rapo i Tonk, 2021.). Otpadna biomasa iz poljoprivredne proizvodnje, prehrambene i šumarske industrije, životinjski otpad, kruti

komunalni otpad i dr. se potencijalno mogu upotrebljavati kao jeftini alternativni adsorbensi (Rapo i Tonk, 2021., Zhou i Wang, 2020.). Direktna upotreba navedenih materijala kao biosorbensa ili njihova upotreba nakon različitih postupaka modifikacije, uključujući i dobivanje aktivnog ugljena postupkom pirolize, jedno je od mogućih rješenja problema zbrinjavanja otpadne biomase koji trenutno predstavlja veliki ekološki i ekonomski problem (Malik i sur., 2007.). Rezultati dostupnih istraživanja pokazuju da neki nekonvencionalni adsorbensi imaju vrlo dobar kapacitet za uklanjanje metala, bojila i drugih organskih onečišćenja iz vode (Uma i sur., 2013.). Zahtjevi koje neki materijal mora ispuniti kako bi se mogao koristiti kao adsorbens/biosorbens prikazani su na slici 5. (Rapo i Tonk, 2021.)



Slika 5. Zahtjevi koji se postavljaju za primjenu nekog materijala kao adsorbensa/biosorbensa (prema Rapo i Tonk, 2021.).

2.3. Aktivni ugljen dobiven iz biomase kao biosorbens

Aktivni ugljen je visoko porozni materijal koji se tradicionalno proizvodi iz ugljena, treseta i lignita, a upotrebljava se za pročišćavanje vode i otpadnih voda, proizvodnju filtera i dr. za uklanjanje organskih i anorganskih onečišćenja iz vodenih otopina i plinova (Kosheleva i sur., 2018.).

Biomasa se smatra glavnom obnovljivom sirovinom na Zemlji, a biomasa dobivena iz biljaka odnosno lignocelulozna biomasa je najzastupljenija. Lignoceluloznu biomasu čine tri vrste polimera: celuloza, hemiceluloza i lignin (Kosheleva i sur., 2018.). Zbrinjavanje lignoceluloznog otpada iz poljoprivrede, prehrambene, šumarske, tekstilne industrije često predstavlja problem. Pretvorbom biomase u aktivni ugljen može se osigurati jeftina zamjena za komercijalni aktivni ugljen na bazi fosilnih izvora i smanjiti količina otpada (Raval i sur., 2017., Reza i sur., 2020.).

Aktivni ugljen iz biomase se proizvodi procesom koji obuhvaća dva koraka. Prvi korak je karbonizacija biomase pri temperaturama između 400 i 500 °C u odsutnosti kisika, u svrhu uklanjanja hlapljivih spojeva. Drugi korak pripreme je aktivacija dobivenog materijala koja se može provesti kemijskim sredstvima (npr. kiselinama) ili toplinskom aktivacijom pri visokim temperaturama pomoću zraka, vodene pare ili CO₂ (Kosheleva i sur., 2018., Ani i sur., 2020.). Kemijska aktivacija ima nekoliko prednosti u odnosu na fizikalnu, a neke od njih su niža temperatura i kraće vrijeme reakcije (Hadi i sur., 2015.). Adsorpcijski kapacitet aktivnog ugljena i učinkovitost uklanjanja onečišćenja ovise o svojstvima kao što je poroznost, specifična površina i funkcionalne skupine na površini adsorbensa (Malik i sur., 2007.). Provedena su mnogobrojna istraživanja uklanjanja bojila iz vodenih otopina upotrebom aktivnog ugljena dobivenog iz biomase, a neki primjeri navedeni su u tablici 1.

Tablica 1. Primjena aktivnog ugljena iz otpadnih materijala za adsorpciju bojila.

| Bojilo | Početni materijal za dobivanje aktivnog ugljena (biosorbens) | Referenca |
|--------------------------------|---|--|
| Malahitno zelenilo | <ul style="list-style-type: none">• kora duriana• ljuska kestena• koštica marelice• stabljika banane, bambus, ljuska kikirikija, kora krastavca, ljuska riže | Bello i sur., 2015. Reza i sur., 2020. Abbas, 2020. Raval i sur., 2017. |
| Metilensko plavilo | <ul style="list-style-type: none">• piljevine, ljuske sjemenke bundeve, ljuske riže, kore naranče• ljuska sjemenke suncokreta, ljuska kokosa, koštica badema• juta | Bello i sur., 2015. Reza i sur., 2020. Ghosh i sur., 2020. |
| Metiloranž | <ul style="list-style-type: none">• koštice datulja | Reza i sur., 2020. |
| Acid red-1 | <ul style="list-style-type: none">• juta | Ghosh i sur., 2020. |
| Reactive orange-16 | <ul style="list-style-type: none">• juta | Ghosh i sur., 2020. |
| Reactive brilliant blue | <ul style="list-style-type: none">• ljuska kikirikija | Wu i sur., 2019. |
| Reactive red 195 | <ul style="list-style-type: none">• ljuska riže | Kheddo i sur., 2020. |

2.3.1. Heljda

Heljda je pseudožitarica koja se tradicionalno uzgaja u Aziji te srednjoj i istočnoj Europi, za upotrebu u ljudskoj prehrani ili kao stočna hrana (slika 6.). Sjemenke heljde se nakon ljuštenja najčešće prerađuju u brašno, a ljuskice iz procesa izlaze kao nusproizvod (Obidzinsk i sur., 2015., Wijngaard i Arendt, 2006.). Ljuskice heljde su većinski građene od lignina (30 %), hemiceluloze (20 %) i celuloze (19 %), a ostatak čine drugi ugljikohidratni spojevi, proteini i voda (Matseychik i sur., 2021.). Ljuskice heljde se upotrebljavaju na razne načine, kao punila za jastuke i madrace, za dobivanje fenolnih spojeva, kao dodatak stočnoj hrani itd. (Obidzinsk i sur., 2015., Wijngaard i Arendt, 2006.).



Slika 6. Heljda (web 4).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak

Zadatak rada bio je istražiti mogućnost primjene aktivnog ugljena dobivenog od heljdinih ljuskica za uklanjanje kationskog bojila malahitnog zelenila adsorpcijom iz modelnih otopina bojila i sintetske otpadne vode.

3.2. Materijali i metode

3.2.1. Kemikalije

U ovome radu korištene su sljedeće kemikalije:

- $C_{46}H_{50}N_4 \cdot 2C_2HO_4 \cdot C_2H_2O_4$ (malahitno zelenilo oksalat), Merck, Njemačka
- 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
- $CO(NH_2)_2$ (urea), Kemika d.d., Hrvatska
- K_2HPO_4 (dikalijev hidrogenfosfat), Kemika d.d., Hrvatska
- $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (kalcijev klorid dihidrat), Merck, Njemačka
- $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (magnezijev sulfat heptahidrat), Kemika d.d., Hrvatska
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (željezov(II) sulfat heptahidrat), Kemika d.d., Hrvatska
- $HgSO_4$ (živin(II) sulfat), Kemika d.d., Hrvatska

3.2.2. Instrumenti

Tijekom izrade rada upotrebljeni su sljedeći instrumenti:

- Spektrofotometar LLG-uniSPEC 2, LLG-Labware, Njemačka
- Vodena kupelj s tresilicom SBS40, Stuart, Ujedinjeno Kraljevstvo
- Tresilica KS 260 basic, IKA Labortechnik, Njemačka
- Laboratorijska centrifuga mini G, IKA Labortechnik, Njemačka
- Analitička vaga NBL 84i, Nimbus Analytical Balances, Adam Equipment, SAD
- Laboratorijski pH metar Seven Easy, MettlerToledo, SAD
- Magnetska termostatska miješalica, MR 3001, Heidolph, Njemačka

3.2.3. Biosorbens

U ovome radu je kao biosorbens korišten aktivni ugljen od heljdinih ljuskica dobiven od Laboratory of Production Technology and Quality Assessment of Biofuels, Department of Mechanical Engineering and Agrophysics, University of Agriculture in Krakow. Aktivni ugljen proizveden je procesom pirolize heljdinih ljuskica, lignoceluloznog otpada poljoprivredno-prehrambene industrije, pri 450–550 °C (slika 7.).



Slika 7. Heljdine ljuskice prije pirolize i aktivni ugljen dobiven pirolizom.

Veličine čestica dobivenog aktivnog ugljena od heljdinih ljuskica prikazane su u tablici 2.:

Tablica 2. Analiza veličine čestica aktivnog ugljena od heljdinih ljuskica.

| Veličina čestica [mm] | Udio u uzorku [%] |
|-----------------------|-------------------|
| < 0,075 | 6,1 |
| 0,075 – 0,1 | 3,1 |
| 0,1 – 0,25 | 18,4 |
| 0,25 – 0,5 | 33 |
| 0,5 – 0,75 | 16,2 |
| > 0,75 | 23,2 |

3.2.4. Priprema modelne otopine bojila

Za potrebe provođenja eksperimenata pripremljena je modelna otopina malahitnog zelenila koncentracije 1 g dm⁻³ otapanjem 1 g bojila u 1 dm³ ultračiste vode. Dodatnim razrjeđivanjem ultračistom vodom pripremljene su modelne otopine bojila slijedećih koncentracija: 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 i 100 mg dm⁻³.

3.2.5. Priprema sintetske otpadne vode s dodatkom bojila

Sintetska otpadna voda, koja simulira sastav komunalne otpadne vode (prema smjernicama OECD 302B), pripravljena je otapanjem sljedećih sastojaka u demineraliziranoj vodi: pepton (160 mg dm^{-3}), mesni ekstrakt (110 mg dm^{-3}), K_2HPO_4 (28 mg dm^{-3}), NaCl (7 mg dm^{-3}), urea (30 mg dm^{-3}), $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4 mg dm^{-3}) i $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 mg dm^{-3}).

Sintetska otpadna voda s dodatkom bojila u koncentracijama od 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 i 100 mg dm^{-3} pripravljena je dodavanjem standardne otopine bojila u sintetsku otpadnu vodu.

3.2.6. Šaržni adsorpcijski eksperimenti

U svrhu istraživanja adsorpcijskih karakteristika aktivnog ugljena dobivenog pirolizom od ljuskica heljde provedni su šaržni adsorpcijski eksperimenti. Prvo su provedeni pokusi u svrhu istraživanja utjecaja vremena i početne koncentracije biosorbensa na proces adsorpcije, nakon čega je određena masena koncentracija biosorbensa korištena u narednim eksperimentima, te vrijeme trajanja adsorpcije. 50 mg pripremljenog uzorka biosorbensa izvagano je i prebačeno u Erlenmeyerove tikvice od 100 cm^3 . Uzorci biosorbensa su potom preliveni s 50 cm^3 vodene otopine malahitnog zelenila poznatih početnih koncentracija. Tikvice su postavljene na laboratorijsku tresilicu pri uvjetima temperature od $25 \text{ }^\circ\text{C}$, brzini miješanja od 120 okretaja u minuti, te vremenu od 120 minuta u svrhu uspostavljanja ravnotežnog stanja. Nakon isteka vremena i završetka biosorpcije, tikvice su uklonjene iz tresilice, a njihov sadržaj je filtriran. Dobiveni filtrat centrifugiran je pri $6000 \text{ okr min}^{-1}$ u trajanju od 5 minuta te je u bistrom supernatantu određena apsorbancija pri valnoj duljini od 623 nm .

Postotak uklanjanja bojila iz otopine izračunat je pomoću sljedećeg izraza:

$$\% \text{ uklanjanja bojila} = \frac{(\gamma_0 - \gamma)}{\gamma_0} \cdot 100 \quad (1)$$

gdje je γ_0 početna, a γ konačna masena koncentracija otopine bojila (mg dm^{-3}).

Masa bojila adsorbirana po jedinici mase biosorbensa tijekom vremena t izračunata je pomoću izraza:

$$q_t = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)}{m} \cdot V \quad (2)$$

u kojem q_t predstavlja količinu bojila po jedinici mase biosorbensa u vremenu t (mg g^{-1}), γ_0 početnu koncentraciju bojila (mg dm^{-3}), γ_t koncentraciju nakon vremena t (mg dm^{-3}), m masu adsorbensa (g), te V volumen otopine bojila (dm^3).

Svi adsorpcijski eksperimenti izvedeni su u dva ponavljanja, a rezultati su iskazani kao aritmetička sredina dobivenih vrijednosti.

Utjecaj masene koncentracije biosorbensa na uklanjanje bojila istražen je pri koncentracijama biosorbensa od 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,2; 1,4 g dm^{-3} , tijekom 180 min uz ostale eksperimentalne uvjete kako slijedi: $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$.

Utjecaj veličine čestica biosorbensa te vremena kontakta biosorbensa i adsorbata proveden je na 2 uzorka biosorbensa sastavljenih od frakcija različitih veličina: A (0,075 – 0,75 mm) i B (0,1 – 0,5 mm) pri koncentraciji bojila 50 mg dm^{-3} te vremenskim intervalima $t = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 30, 60, 90$ i 120 min . Ostali uvjeti bili su: $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$.

Utjecaj početne koncentracije bojila na proces biosorpcije istražen je pri početnim koncentracijama bojila od 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 i 100 mg dm^{-3} , pri čemu su ostali eksperimentalni uvjeti bili: $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 120 \text{ min}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$.

Utjecaj temperature na proces biosorpcije ispitan je pri slijedećim temperaturama 15, 25, 35 i $45 \text{ }^\circ\text{C}$, uz ostale uvjete: $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 120 \text{ min}$, $v_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$.

Biosorpcija bojila iz sintetske otpadne vode s dodatkom bojila ispitana je pri sljedećim koncentracijama bojila $\gamma_{\text{bojila}} = 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90$ i 100 mg dm^{-3} , i ostalim uvjetima: $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$, $v_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$.

3.2.7. Ravnotežni adsorpcijski modeli

Ravnotežne adsorpcijske izoterme su najčešće korištene za modeliranje adsorpcijskih podataka. Izoterme daju informacije o adsorpcijskom kapacitetu adsorbensa te služe za prikazivanje odnosa između ravnotežnih koncentracija adsorbata u tekućoj i na čvrstoj fazi, pri određenoj temperaturi (Wang i Guo, 2020.). Postoje različiti modeli koji se koriste prilikom analiziranja podataka, a u ovome radu dobiveni eksperimentalni podaci analizirani su upotrebom dvaju ravnotežnih adsorpcijskih modela, Langmuir-ovog i Freundlich-ovog.

Langmuirov ravnotežni adsorpcijski model temelji se na pretpostavci da je adsorpcija homogena, te da sva mjesta adsorpcija imaju jednak afinitet prema adsorbatu. Matematički se može prikazati jednadžbom 3:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot \gamma_e}{1 + K_L \cdot \gamma_e} \quad (3)$$

gdje q_e i q_m predstavljaju adsorpcijski kapacitet u stanju ravnoteže i maksimalan adsorpcijski kapacitet (mg g^{-1}), K_L Langmuirovu konstantu ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$), a γ_e masenu koncentraciju adsorbirane tvari u ravnotežnom stanju (mg dm^{-3}) (Wang i Guo, 2020., Al-Ghouti i Da'ana, 2020.).

Freundlichov ravnotežni adsorpcijski model opisuje reverzibilni i neidealni proces adsorpcije primjenjiv za višeslojnu adsorpciju na heterogenim površinama. Matematički se može izraziti jednadžbom 4:

$$q_e = K_F \cdot \gamma_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

gdje je q_e adsorpcijski kapacitet u ravnotežnom stanju (mg g^{-1}), K_F Freundlichova konstanta ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg dm}^{-3})^{-1/n}$), γ_e masena koncentracija adsorbirane tvari u ravnotežnom stanju (mg dm^3), a $1/n$ parametar koji opisuje intenzitet adsorpcije tj. površinske heterogenosti (Wang i Guo, 2020., Al-Ghouti i Da'ana, 2020.).

3.2.8. Kinetika adsorpcije

Proučavanje kinetike adsorpcije daje informaciju o tijeku odvijanja procesa adsorpcije u ovisnosti o vremenu te mogućim mehanizmima adsorpcije. Pri tome se najčešće koriste model pseudo-prvog reda i model pseudo-drugog reda.

Model pseudo-prvog reda prikazan je sljedećom jednadžbom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{m1} - q_t) \quad (5)$$

pri čemu su q_{m1} i q_t (mg g^{-1}) količina bojila adsorbirana po jedinici mase biosorbensa u stanju ravnoteže, te vremenu t (min), a k_1 koeficijent brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min^{-1}).

Model pseudo-drugog reda prikazan je jednadžbom 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{m2} - q_t)^2 \quad (6)$$

pri čemu su q_{m2} i q_t (mg g^{-1}) količina bojila adsorbirana po jedinici mase biosorbensa u stanju ravnoteže, te vremenu t (min), a k_2 je konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.2.9. Obrada rezultata

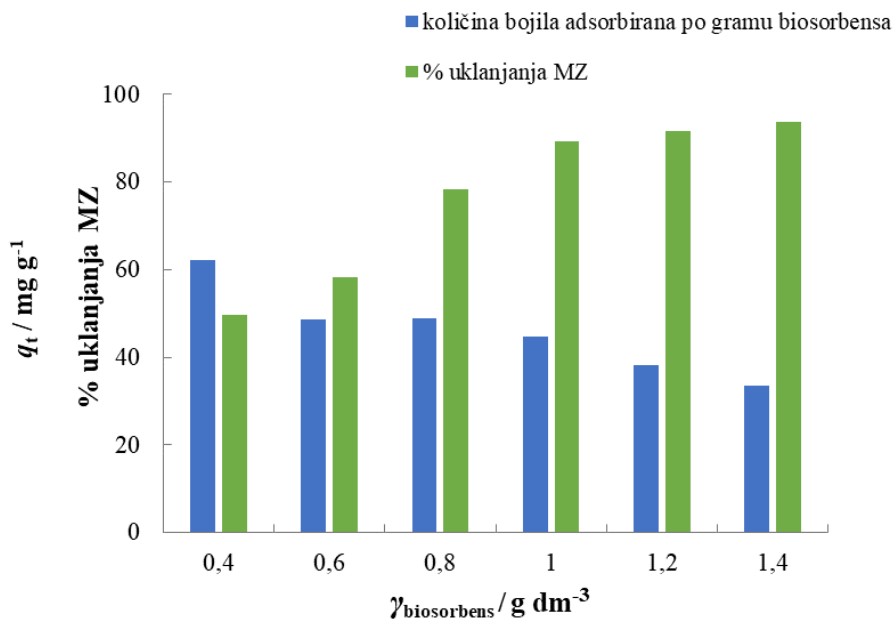
Statistička obrada eksperimentalno dobivenih podataka provedena je u programu Microsoft Excel 2013 (Microsoft Excel 2013, Redmond, Washington, SAD).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Utjecaj koncentracije biosorbensa na proces adsorpcije

Kako bi se ustanovila optimalna koncentracija biosorbensa za korištenje u daljnjim eksperimentima, provedeni su šaržni adsorpcijski eksperimenti pri različitim koncentracijama biosorbensa: 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,2; 1,4 g dm⁻³ i ostalim eksperimentalnim uvjetima: $V_{\text{otopine MZ}} = 50 \text{ cm}^3$, $\gamma_{\text{MZ}} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $t = 180 \text{ min}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$.

Slika 8. prikazuje dobivene rezultate.



Slika 8. Utjecaj koncentracije biosorbensa na količinu bojila adsorbiranu po gramu biosorbensa i postotak uklanjanja bojila ($\gamma_{\text{MZ}} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $V_{\text{otopine bojila}} = 50 \text{ cm}^3$, $t = 180 \text{ min}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$).

Iz slike 8. vidljivo je da se povećanjem koncentracije biosorbensa od 0,4 g dm⁻³ do 1,4 mg dm⁻³ smanjuje količina bojila adsorbirana po gramu mase biosorbensa sa 62 mg g⁻¹ na 33 mg g⁻¹ uz istovremeno povećanje postotka uklanjanja bojila od 50 % do 93%.

Koncentracija biosorbensa ima velik utjecaj na proces adsorpcije. Povećanjem koncentracije biosorbensa povećava se dodirna površina između adsorbata i adsorbensa te samim time i broj dostupnih mjesta na koje se adsorbat može vezati (Malik i sur., 2007.). Iz navedenih razloga povećanjem koncentracije biosorbensa, pri čemu se koncentracija bojila ne mijenja,

dolazi do porasta postotka uklanjanja bojila. S druge strane, porastom koncentracije biosorbensa za istu koncentraciju bojila smanjuje se količina bojila adsorbirana po jedinici mase biosorbensa. Do toga dolazi zbog nezasićenosti adsorpcijskih mjesta biosorbensa, tj. dio dostupnih mjesta za vezanje bojila pri većim koncentracijama biosorbensa ostaje slobodan.

Navedeno je u skladu s istraživanjima drugih autora koji su kao biosorbens koristili aktivni ugljen dobiven od ljuske kikirikija (Malik i sur., 2007.), aktivni ugljen od ljuske kakaovca (Theivarasu i Mylsamy, 2011.), te aktivni ugljen dobiven iz jute (Ghosh i sur, 2020.) za uklanjanje kationskog bojila metilenskog plavila iz vodene otopine.

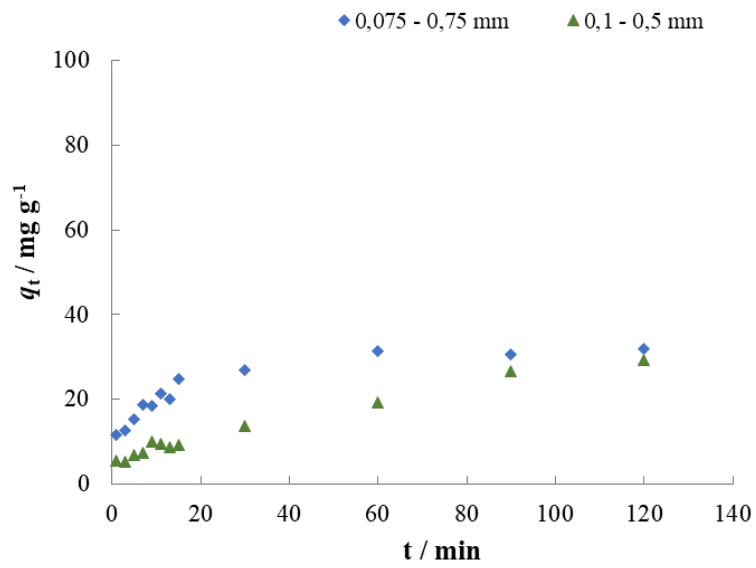
Uzimajući u obzir dobivene rezultate, za daljnje eksperimente odabrana je koncentracija biosorbensa od 1 g dm^{-3} , jer su pri toj koncentraciji i količina adsorbiranog bojila po jedinici mase biosorbensa i postotak uklanjanja bojila zadovoljavajući.

4.2. Utjecaj veličine čestica biosorbensa i vremena kontakta biosorbensa i adsorbata na proces adsorpcije

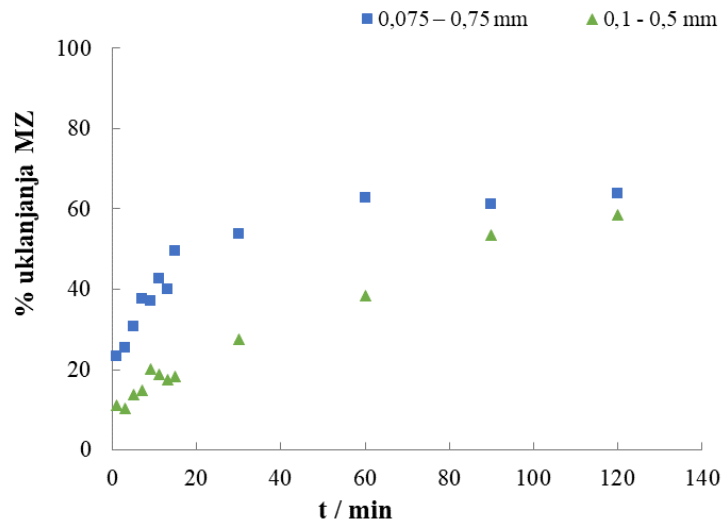
Adsorpcija je proces ovisan o vremenu kontakta između adsorbata i biosorbensa. Stoga je važno utvrditi optimalno vrijeme trajanja adsorpcije, do postizanja ravnotežnog stanja. Za potrebe ovog rada utjecaj vremena kontakta između biosorbensa i bojila na proces adsorpcije istražen je u vremenskom rasponu od 1 do 120 min za uzorke biosorbensa dvije klase čestica: 0,075 – 0,75 mm i 0,1 – 0,5 mm, pri čemu su ostali eksperimentalni uvjeti bili kako slijedi: $\gamma_{MZ} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $V_{\text{otopine MZ}} = 50 \text{ cm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$.

Rezultati istraživanja su prikazani na slici 9.

Na slici 9. može se vidjeti da do uspostavljanja ravnotežnog stanja kod uzorka biosorbensa veličine čestica 0,075 – 0,75 dolazi nakon 60 minuta, dok u slučaju uzorka biosorbensa veličine čestica 0,1 – 0,5 do uspostavljanja ravnotežnog stanja dolazi tek nakon 120 min. Za oba uzorka vidljivo je kako se adsorpcija bojila u prvih 15 minuta odvijala brzo, a kasnije se odvijala sporije do uspostave ravnotežnog stanja. Razlog tomu može biti stvaranje monosloja adsorbata tj. vezanje bojila na vanjsku površinu biosorbensa prilikom početnog kontakta s bojiлом, dok u kasnijim fazama procesa molekule bojila moraju ući unutar pora adsorbensa što dovodi do smanjenja brzine reakcije (Ghosh i sur., 2017., Malik i sur., 2007.).



A



B

Slika 9. Utjecaj veličine čestica biosorbensa i vremena kontakta između biosorbensa i adsorbata na količinu bojila adsorbiranu po jedinici mase biosorbensa (A) te na postotak uklanjanja bojila (B) ($\gamma_{MZ} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $V_{\text{otopine MZ}} = 50 \text{ cm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$).

Biosorbens veličine čestica 0,075 – 0,75 mm pokazao je veći postotak uklanjanja bojila i veća je količina bojila adsorbirana po jedinici mase biosorbensa, u odnosu na biosorbens veličine čestica 0,1 – 0,5, što je bilo očekivano, jer prisutnost manjih čestica aktivnog ugljena koje imaju veću specifičnu površinu te stoga veći broj adsorpcijskih mjesta dostupnih za vezanje bojila, dovodi do učinkovitijeg procesa uklanjanja bojila.

Za daljnje eksperimente odabrana je klasa čestica biosorbensa 0,075 – 0,75 mm te vrijeme kontakta između biosorbensa i adsorbata od 120 min.

4.3. Utjecaj početne koncentracije bojila (adsorbata) na proces adsorpcije

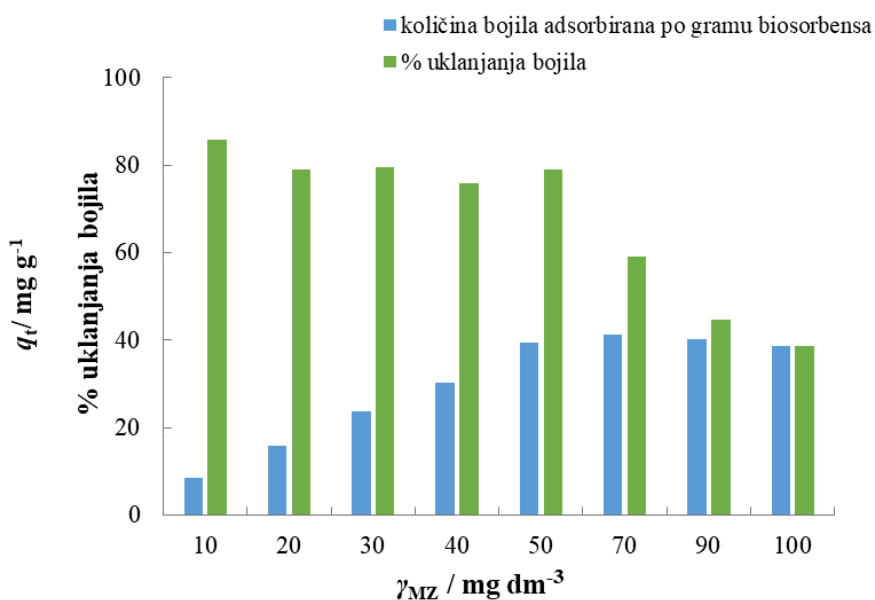
Utjecaj početne koncentracije malahitnog zelenila na adsorpciju istražen je je pri masenim koncentracijama bojila od 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 i 100 mg dm⁻³, pri čemu su ostali eksperimentalni uvjeti bili: $V_{\text{otopine MZ}} = 50 \text{ cm}^3$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 120 \text{ min}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$). Rezultati su prikazani na slici 10.

Iz slike 10. vidljivo je kako se porastom početne koncentracije bojila od 10 mg dm⁻³ do 100 mg dm⁻³ količina adsorbiranog bojila po gramu biosorbensa povećava od koncentracije bojila 10 mg dm⁻³ pri kojoj iznosi 8,6 mg g⁻¹ do koncentracije bojila od 70 mg dm⁻³ pri kojoj iznosi 41,3 mg g⁻¹, nakon čega dolazi do blagog snižavanja pri koncentracijama bojila od 90 i 100 mg dm⁻³. Sličan trend je u rezultatima svojeg istraživanja uklanjanja malahitnog zelenila upotrebom aktivnog ugljena od jute primijetio Ghosh i sur. (2020.), koji porast količine bojila adsorbirane po jedinici mase biosorbensa objašnjava time što je pri većim koncentracijama bojila otpor prijenosu mase molekula iz tekuće u čvrstu fazu manji nego pri manjim koncentracijama. Pri koncentraciji 100 mg dm⁻³ vidljivo je kako je vrijednost količine bojila adsorbirane po jedinici mase biosorbensa izjednačena s postotkom uklanjanja bojila.

U rasponu početnih koncentracija bojila od 10 mg dm⁻³ do 50 mg dm⁻³ postotak uklanjanja bojila je relativno ujednačen i za cijeli navedeni raspon je veći od 75%. S druge strane, za rasponu početnih koncentracija bojila od 50 mg dm⁻³ do 100 mg dm⁻³ vidljiv je trend smanjenja postotka uklanjanja bojila sa 79% pri početnoj koncentraciji 50 mg dm⁻³ na 39 % pri koncentraciji 100 mg dm⁻³. Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti kako je proces adsorpcije malahitnog zelenila na aktivni ugljen od heljdinih ljuskica proces ovisan o koncentraciji bojila.



A



B

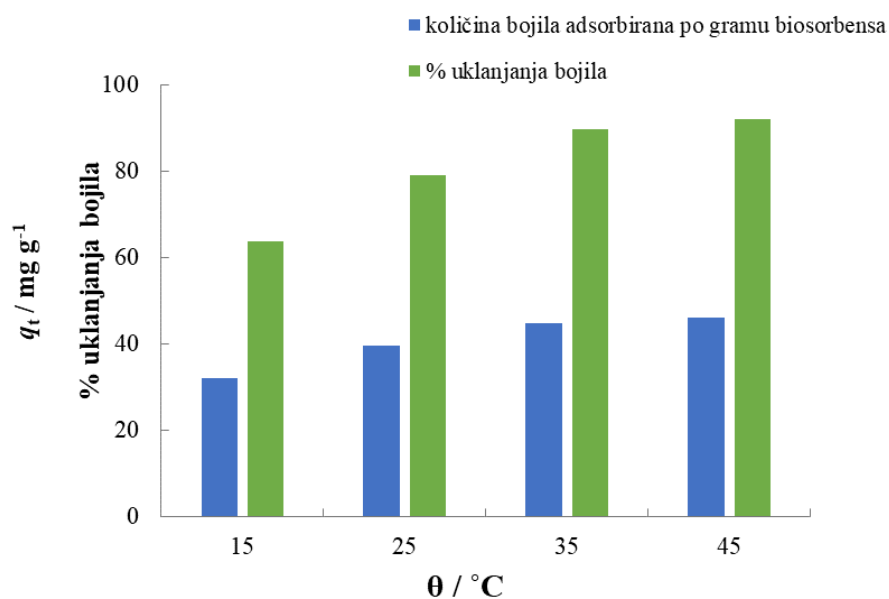
Slika 10. Izgled otopina bojila različitih koncentracija prije i poslije adsorpcije (A) i utjecaj početne koncentracije bojila na količinu bojila adsorbiranog po masi biosorbensa i postotak uklanjanja bojila a (B) ($V_{\text{otopine MZ}} = 50 \text{ cm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 120 \text{ min}$, $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$).

Povećanjem koncentracije malahitnog zelenila povećava se broj molekula bojila koje se vežu na aktivna mjesta biosorbensa. Broj aktivnih mjesta za vezanje molekula je ograničen i to

dovodi do smanjenja postotka uklanjanja bojila pri većim početnim koncentracijama bojila. Trend smanjenja postotka uklanjanja bojila povećanjem početne koncentracije bojila u skladu je s rezultatima drugih autora. Malik i sur. (2007.) koji su kao biosorbens koristili aktivni ugljen od ljuski kikirikija za uklanjanje malahitnog zelenila, Ahmad i sur. (2015.) koji su koristili aktivni ugljen od sjemenki duriana za uklanjanje remazol brilliant plave te Singh i sur. (2019.) koji su koristili aktivni ugljen od kore slatke limete za uklanjanje metilenskog modrila, također navode kako se postotak uklanjanja bojila smanjuje s povećanjem početne koncentracije bojila.

4.4. Utjecaj temperature na proces adsorpcije

Temperatura je još jedan u nizu parametara koji utječu na proces adsorpcije (Singh i sur., 2023). U ovome radu utjecaj temperature na proces biosorpcije istražen je za temperature 15 °C, 25 °C, 35 °C i 45 °C pri čemu su ostali eksperimentalni uvjeti bili slijedeći: $V_{\text{otopine MZ}} = 50 \text{ cm}^{-3}$, $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$ i $t = 120 \text{ min}$. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 11.

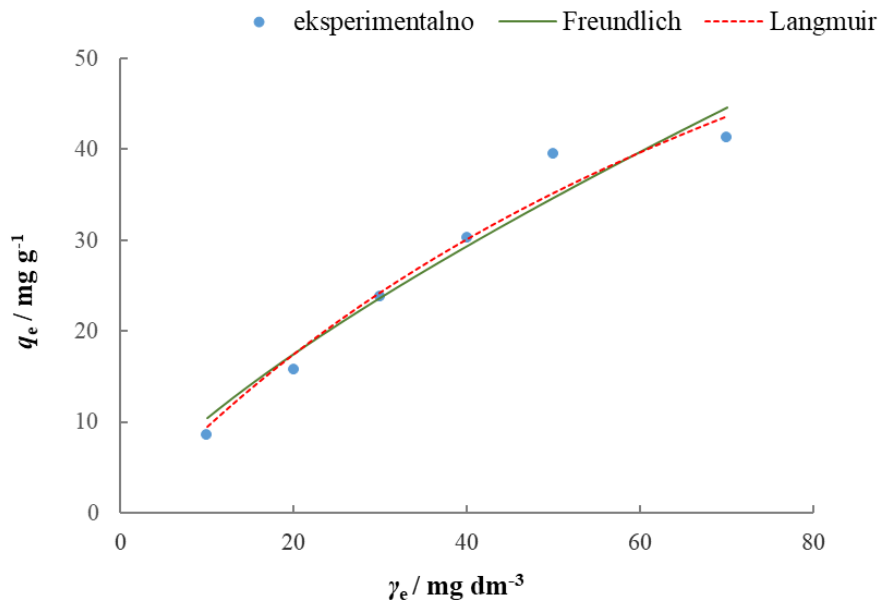


Slika 11. Utjecaj temperature na količinu bojila adsorbiranu po gramu biosorbensa i postotak uklanjanja bojila ($V_{\text{otopine MZ}} = 50 \text{ cm}^{-3}$, $\gamma_{\text{MZ}} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 120 \text{ min}$, $V_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$).

Na slici 11. može se vidjeti da povećanjem temperature dolazi do povećanja količine bojila adsorbiranog po jedinici mase biosorbensa od 31,9 mg g⁻¹ do 46,0 mg g⁻¹ te značajnog povećanja postotka uklanjanja malahitnog zelenila od 63,8 % pri temperaturi 15 °C do 92,1 % pri temperaturi od 45 °C. Temperatura je parametar koji može utjecati na učinkovitost adsorpcije na različite načine, ovisno o vrsti funkcionalnih skupina na površini adsorbensa, te egzotermnoj ili endotermnoj prirodi procesa adsorpcije. U slučaju egzoternog procesa adsorpcijski kapacitet je obrnuto proporcionalan temperaturi (Sivaperumal i sur., 2020.). Iz rezultata sa slike 11. vidljivo je da su i količina bojila adsorbirana po jedinici mase biosorbensa i postotak uklanjanja bojila rasli s povećanjem temperature od 15 °C do 45 °C, što znači da je porast temperature povećao učinkovitost proces adsorpcije. Arora i sur., (2020.) u svojem istraživanju uklanjanja malahitnog zelenila upotrebom aktivnog ugljena od crne kurkume također izvještavaju o porastu adsorpcijskog kapaciteta i postotka uklanjanja bojila povećanjem temperature i navode da povećanjem temperature dolazi do bržeg difundiranja molekula bojila te vezanja molekula na slobodna mjesta na biosorbensu. Porast adsorpcijskog kapaciteta povišenjem temperature u određenim intervalima primijećen je u istraživanjima Akkari i sur. (2023.) prilikom uklanjanja kationskog bojila bazična crvena 46 upotrebom aktivnog ugljena dobivenog od kore ploda kaktusa.

4.5. Adsorpcijske izoterme i kinetika adsorpcije

Rezultati provedenih šaržnih adsorpcijskih eksperimenata obrađeni su pomoću Langmuirovog i Freundlichovog ravnotežnog adsorpcijskog modela. Izračunate su vrijednosti parametara adsorpcijskih izotermi u svrhu utvrđivanja koji od dva primijenjena modela bolje opisuje proces adsorpcije kationskog bojila malahitnog zelenila na aktivni ugljen dobiven od ljuskica heljde. Slika 12. prikazuje eksperimentalno dobivene podatke i krivulje adsorpcijskih izotermi dobivene modeliranjem eksperimentalnih podataka, dok su vrijednosti parametara adsorpcijskih izotermi prikazane u tablici 3.



Slika 12. Langmuirove i Freundlichove adsorpcijske izoterme za adsorpciju malahitnog zelenila na aktivni ugljen od heljdinih ljuskica pri temperaturi 25 °C.

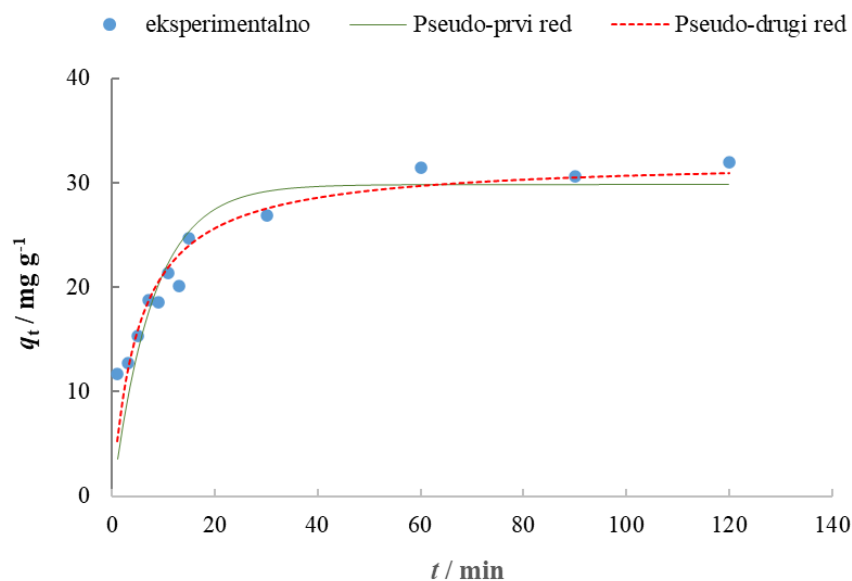
Tablica 3. Parametri adsorpcijskih izoterma za adsorpciju malahitnog zelenila na aktivni ugljen od ljuskica heljde ($\gamma_{\text{MZ}} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 120 \text{ min}$, $v_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$).

| Model | 25 °C |
|--|---------|
| $q_{\text{m exp.}} / \text{mg g}^{-1}$ | 41,28 |
| Langmuir | |
| $q_{\text{m cal.}} / \text{mg g}^{-1}$ | 108,116 |
| $K_L / \text{L mg}^{-1}$ | 0,01 |
| R_L | 0,715 |
| R^2 | 0,967 |
| Freundlich | |
| $K_F / (\text{mg g}^{-1} (\text{L/mg})^{1/n})$ | 1,866 |
| n | 1,339 |
| R^2 | 0,951 |

Usporedbom rezultata prikazanih na slici 12. te vrijednosti koeficijenata korelacije danih u tablici 3., vidljivo je kako proces adsorpcije malahitnog zelenila na aktivni ugljen od heljdinih ljuskica podjednako dobro opisuju oba modela. Bezdimenzionalni separacijski faktor R_L , karakterističan za

Langmuirovu adsorpcijsku izotermu, koristi se za opisivanje prirode adsorpcijskog procesa. Kada je $R_L > 1$ proces je nepovoljan, ako je $R_L = 0$ radi se o ireverzibilnom procesu, a ako je $0 < R_L < 1$ proces je povoljan (Edet i Ifelebuegu, 2020.). Vrijednost R_L u ovom radu iznosio je 0,715, što ukazuje da je adsorpcija malahitnog zelenila na aktivni ugljen od heljdinih ljuskica povoljan proces.

Kinetika adsorpcije opisuje odvijanje procesa u ovisnosti o vremenu dok se ne uspostavi adsorpcijska ravnoteža. Rezultati provedenih eksperimenata analizirani su uz pomoć dva najčešće korištena kinetička modela, a to su model pseudo-prvog i model pseudo-drugog reda. Na slici 13. i u tablici 4. prikazani su rezultati analize eksperimentalno dobivenih podataka upotrebom već spomenutih kinetičkih modela. Ako se usporede eksperimentalno dobivena vrijednost $q_{m \text{ exp}}$ s vrijednostima q_{m1} i q_{m2} dobivenima primjenom modela, može se vidjeti da se vrijednost dobivena modelom pseudo-drugog reda bolje slaže s eksperimentalnom vrijednošću. Usporedbom koeficijenata korelacije oba modela, također je vidljivo kako model pseudo-drugog reda bolje opisuje eksperimentalno dobivene podatke.



Slika 13. Eksperimentalni podatci te modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za adsorpciju malahitnog zelenila na aktivni ugljen od ljuskica heljde ($\gamma_{MZ} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 1\text{-}120 \text{ min}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$).

Tablica 4. Parametri primijenjenih kinetičkih modela za biosorpciju malahitnog zelenila na aktivni ugljen iz ljuskica heljde ($\gamma_{MZ} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 1\text{-}120 \text{ min}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$).

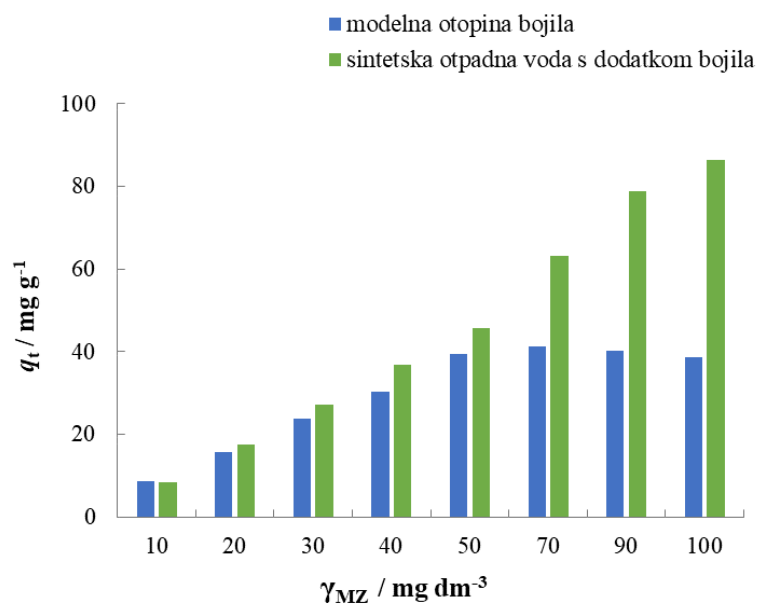
| Model | |
|---|--------|
| $q_{m \text{ exp.}} / \text{mg g}^{-1}$ | 31,946 |
| Pseudo-prvi red | |
| $q_{m 1} / \text{mg g}^{-1}$ | 29,779 |
| k_1 / min^{-1} | 0,127 |
| R^2 | 0,795 |
| Pseudo-drugi red | |
| $q_{m 2} / \text{mg g}^{-1}$ | 32,246 |
| $k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 0,006 |
| R^2 | 0,890 |

4.6. Uklanjanje bojila iz sintetske otpadne vode adsorpcijom na aktivni ugljen od heljdinih ljuskica

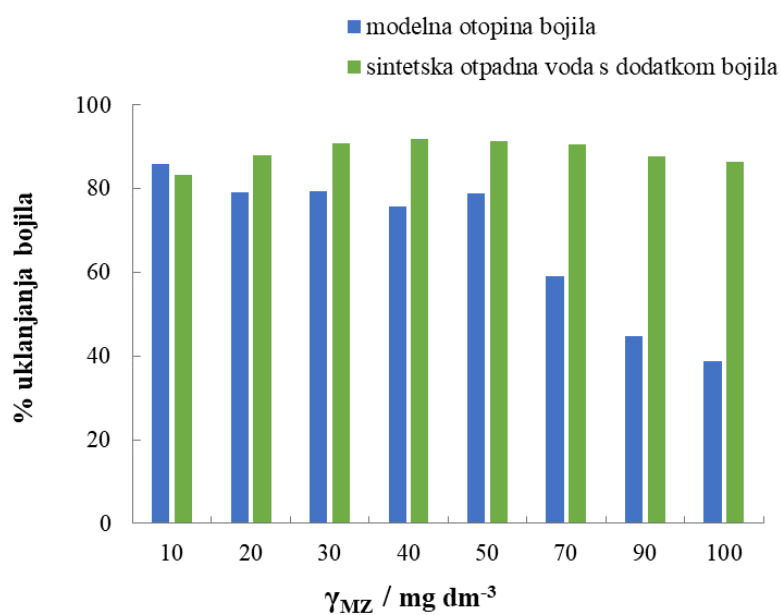
U svrhu simulacije uklanjanja malahitnog zelenila iz realnih otpadnih voda, u ovom slučaju komunalnih otpadnih voda, provedeni su šaržni adsorpcijski eksperimenti u sintetskoj otpadnoj vodi s dodatkom malahitnog zelenila u različitim koncentracijama.

Pokusi su provedeni u otopini sintetske otpadne vode s dodatkom malahitnog zelenila u koncentracijama od 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 i 100 mg dm^{-3} i ostalim uvjetima kako slijedi: $V_{\text{otopine MZ}} = 50 \text{ cm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 120 \text{ min}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$. Dobiveni podaci prikazani su na slici 14.

Slika 14. prikazuje usporedbu količine bojila adsorbirane po gramu biosorbensa (A) i postotka uklanjanja bojila (B) iz modelnih otopina bojila u usporedbi sa sintetskom otpadnom vodom s dodatkom bojila. Količina bojila adsorbirana po gramu biosorbensa u sintetskoj otpadnoj vodi kontinuirano se povećava s povećanjem početne koncentracije bojila i za sve koncentracije je veća u odnosu na modelne otopine bojila. U modelnoj otopini ovaj parametar prvo raste s povećanjem koncentracije bojila od 10 do 70 mg dm^{-3} , a zatim dolazi do blagog smanjenja pri koncentracijama 90 i 100 mg dm^{-3} .



A



B

Slika 14. Usporedba utjecaja početne koncentracije bojila na količinu bojila adsorbiranu po jedinici mase biosorbensa (A) i postotak uklanjanja bojila (B) iz modelnih otopina bojila, te sintetske otpadne vode s dodatkom bojila ($V_{\text{otopine MZ}} = 50 \text{ dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 120 \text{ min}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 120 \text{ okr min}^{-1}$).

Postotak uklanjanja bojila iz sintetske otpadne vode veći je nego onaj u modelnoj otopini bojila pri svim ispitanim početnim koncentracijama bojila. Porastom koncentracije bojila u sintetskoj otpadnoj vodi raste i postotak uklanjanja bojila, za koncentracijski raspon bojila od 10 do 50 mg dm⁻³, a zatim blago pada. Ipak, bez obzira na smanjenje, postotak uklanjanja u sintetskoj otpadnoj vodi je pri svim koncentracijama bio vrlo velik (> 80%), za razliku od postotka uklanjanja iz modelnih otopina bojila.

Trend rasta adsorpcijskog kapaciteta porastom koncentracije bojila je primijećen i u radu Shakoora i Nasara (2018.) koji opisuje adsorpciju kationskog bojila kristal violet u sintetskoj otpadnoj vodi na piljevinu *Terminalia arjuna* kao i kod Singh i sur. (2023.) pri adsorpciji metilenskog plavila na biougljen dobiven od biljke *Acacia nilotica*.

5.ZAKLJUČCI

Temeljem rezultata istraživanja provedenih u ovome radu, mogu se izvući sljedeći zaključci:

- povećanje koncentracije biosorbensa dovelo je do kontinuiranog smanjenja količine bojila adsorbirane po jedinici mase biosorbensa, ali i do kontinuiranog povećanja postotka uklanjanja bojila. U ovom istraživanju, optimalnom se pokazala koncentracija biosorbensa od 1 g dm^{-3} , jer su pri toj koncentraciji i količina adsorbiranog bojila po jedinici mase biosorbensa i postotak uklanjanja bojila zadovoljavajući,
- primjenom biosorbensa veličine čestica $0,075 - 0,75 \text{ mm}$ veća je količina bojila adsorbirana po jedinici mase biosorbensa, uklonjeno je više bojila i brže je postignuto ravnotežno stanje (60 min) u odnosu na biosorbens veličine čestica $0,1 - 0,5 \text{ mm}$,
- uklanjanje malahitnog zelenila adsorpcijom na aktivni ugljen dobiven od heljdinih ljuskica je proces ovisan o početnoj koncentraciji bojila, pri čemu povećanjem početne koncentracije bojila dolazi do povećanja količine bojila adsorbirane po jedinici mase biosorbensa te smanjenja postotka uklanjanja bojila,
- povećanjem temperature od 15 do $45 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do povećanja količine bojila adsorbiranog po jedinici mase biosorbensa (od $31,9 \text{ mg g}^{-1}$ do $46,0 \text{ mg g}^{-1}$) te značajnog povećanja postotka uklanjanja malahitnog zelenila (od $63,8\%$ do $92,1\%$),
- proces adsorpcije malahitnog zelenila na aktivni ugljen od heljdinih ljuskica dobro opisuju i Langmuirov i Freundlichov ravnotežni adsorpcijski model, dok kinetiku adsorpcije bolje opisuje kinetički model pseudo-drugog reda,
- pri svim ispitanim početnim koncentracijama bojila, količina bojila adsorbirana po jedinici mase biosorbensa te postotak uklanjanja bojila iz sintetske otpadne vode s dodatkom bojila su bili veći u usporedbi s modelnom otopinom bojila.

6. LITERATURA

Abbas M: Experimental investigation of activated carbon prepared from apricot stones material (ASM) adsorbent for removal of malachite green (MG) from aqueous solution. *Adsorption Science & Technology* 38(1–2):44–45, 2020.

Ahmad MA, Ahmad N, Bello OS: Adsorption Kinetic Studies for the Removal of Synthetic Dye Using Durian Seed Activated Carbon. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36:5, 670-684, 2015.

Akkari I, Graba Z, Bezzi N, Kaci MM, Merzeg FA, Bait N, Ferhati A, Dotto GL, Benguerba Y: Effective removal of cationic dye on activated carbon made from cactus fruit peels: combined experimental and theoretical study. *Environmental Science and Pollution Research* 30:3027-3044, 2023.

Ani JU, Akpoime KG, Okoro UC, Aneke LE, Onukwuli OD, Ujam OT: Potentials of activated carbon produced from biomass materials for sequestration of dyes, heavy metals, and crude oil components from aqueous environment. *Applied Water Science* 10:69, 2020.

Arora C, Kumar P, Soni S, Mittal J, Mittal A, Singh B: Efficient removal of malachite green dye from aqueous solution using *Curcuma caesia* based activated carbon. *Desalination and Water Treatment* 195:341–352, 2020.

Bello OS, Adegoke KA, Olaniyan AA, Abdulazeez H: Dye adsorption using biomass wastes and natural adsorbents: overview and future prospects. *Desalination and Water Treatment* 53: 1292–1315, 2015.

Choudhary M, Peter CN, Shukla SK, Govender PP, Joshi GM, Wang R: Environmental Issues: A Challenge for Wastewater Treatment. U *Green Materials for Wastewater Treatment*, str. 1-13. Springer Nature Switzerland AG, Basel, Švicarska, 2020.

Derco J, Vrana B: Introductory Chapter: Biosorption. *IntechOpen*, 2018.

Dutta S, Gupta B, Srivastava S, Gupta A: Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*. 10.1039/D1MA00354B, 2021.

Edet UA, Ifelebuegu AO: Wastewater Using Recycled Brick Waste. *Processes*. 8:1–15, 2020.

Ejder-Koucu M, Gürses A, Doğar C, Sharma SK, Açıkyıldız M: Removal of Organic Dyes from Industrial Effluents: An Overview of Physical and Biotechnological Applications. U *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*, str. 1-35. Scrivener Publishing LLC., Beverly, SAD, 2015.

Ghosh RK, Ray DP, Tewari A, Das I: Removal of textile dyes from water by jute stick activated carbon: process optimization and isotherm studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18:2747–2764, 2021.

Hadi P, Sharma SK, McKay G: Removal of Dyes from Effluents Using Biowaste-Derived Adsorbents. U *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*, str. 139-203. Scrivener Publishing LLC., Beverly, SAD, 2015.

Kheddo A, Rhyman L, Elzaghein MI, Jeetah P, Ramasami P: Adsorption of synthetic dyed wastewater using activated carbon from rice husk. *SN Applied Sciences* 2:2170, 2020.

Kiran S, Adeel S, Nosheen S, Hassan A, Usman M, Rafique MA: Recent Trends in Textile Effluent Treatments: A Review. U *Advanced Materials for Wastewater Treatment*, str. 29-49. Scrivener Publishing LLC, Beverly, SAD, 2017.

Kosheleva R, Mitropoulos AC, Kyzas GZ: Activated Carbon from Food Waste. U *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, str. 159-183. Springer Nature Switzerland AG, Basel, Švicarska, 2018.

Malik R, Ramteke DS, Wate SR: Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management* 27:1129-1138, 2007.

Matseychik IV, Korpacheva SM, Lomovsky IO, Serasutdinova KR: Influence of buckwheat by-products on the antioxidant activity of functional desserts. *Earth and Environmental Science* 640:022038, 2021.

Obidzinski S, Piekut J, Dec D: The influence of potato pulp content on the properties of pellets from buckwheat hulls. *Renewable Energy* 87:289-297, 2016.

Rápó E, Tonk S: Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). *Molecules*, 26, 2021.

Raval NP, Shah PU, Shah NK: Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science* 7:3407–3445, 2017.

Reza MS, Yun CS, Afroze S, Radenahmad N, Abu Bakar MS, Saidur R, Taweekun J, Azad AK: Preparation of activated carbon from biomass and its’ applications in water and gas purification, a review. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences* 27: 208–238, 2020.

Roy U, Manna S, Sengupta S, Das P, Datta S, Mukhopadhyay A, Bhowal A: Dye Removal Using Microbial Biosorbents. U *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, str. 253-281. Springer Nature Switzerland AG, Basel, Švicarska, 2018.

Saravanan A, Senthil Kumar P, Yaashikaa PR: Treatment of Dye Containing Wastewater Using Agricultural Biomass Derived Magnetic Adsorbents. U *Green Materials for Wastewater Treatment*, str. 149-171. Springer Nature Switzerland AG, Basel, Švicarska, 2020.

Shakoor S, Nasar A: Adsorptive decontamination of synthetic wastewater containing crystal violet dye by employing *Terminalia arjuna* sawdust waste. *Groundwater for Sustainable Development* 7:30-38, 2018.

Singh S, Prajapati AK, Chakraborty JP, Mondal MK: Adsorption potential of biochar obtained from pyrolysis of raw and torrefed *Acacia nilotica* towards removal of methylene blue dye from synthetic wastewater. *Biomass Conversion and Biorefinery* 13:6083–6104, 2023.

Singh S, Sidhu GK, Singh H: Removal of methylene blue dye using activated carbon prepared from biowaste precursor. *Indian Chemical Engineer* 61:1, 28-39, 2019.

Sivaperumal P, Kamala K, Thilagaraj R, Gopalakrishnan C, Rajaram R: Applicability of Agro Waste for Remediation of Chemical Contaminants in Water. U *Byproducts from Agriculture and Fisheries: Adding Value for Food, Feed, Pharma, and Fuels*, 457-478. John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, SAD, 2020.

Swan NB, Zaini MAA: Adsorption of Malachite Green and Congo Red Dyes from Water: Recent Progress and Future Outlook. *Sciendo* 26(1):119-132, 2019.

Theivarasu C, Mysamy S: Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Activated Carbon Developed from Cocoa (*Theobroma cacao*) Shell - A Kinetic and Equilibrium Studies. *E-Journal of Chemistry* 8(S1):S363-S371, 2011.

Uma, Banerjee S, Sharma YC: Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19:1099-1105, 2013.

Wang J, Guo X: Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* 258: 127279, 2020.

Wijngaard HH, Arendt EK: Buckwheat. *Cereal Chemistry*, 83(4):391-401, 2006.

Wu H, Chen R, Du H, Zhang J, Shi L, Qin Y, Yue L, Wang J: Synthesis of activated carbon from peanut shell as dye adsorbents for wastewater treatment. *Adsorption Science & Technology* 37(1–2):34–48, 2019.

Zhou C, Wang Y: Recent progress in the conversion of biomass wastes into functional materials for value-added applications. *Science and Technology of Advanced Materials* 21:787-804, 2020.

Web 1: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=8466> (pristupljeno 21. 8. 2023.)

Web 2: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=34163> (pristupljeno 21. 8. 2023.)

Web 3: <https://www.mit-ivy.com/basic-malachite-greenleather-dyecas-14426-28-9-product/> (pristupljeno 21. 8. 2023.)

Web 4: <https://prirodaidrustvo.hr/savjeti/zdravlje/heljda-kao-zamjena-zitaricama> (pristupljeno 21. 8. 2023.)

Web 5: <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/adsorpcija.pdf> (pristupljeno 21. 8. 2023.)

Prilog 1. Primjer izgleda omota CD-a za diplomski rad



Prilog 2. Primjer izgleda prednje strane CD-a za diplomski rad

