

# UPOTREBA PIVSKOG TROPA ZA UKLANJANJE BOJILA IZ OTPADNIH VODA

---

**Poneković, Patricija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Karlovac  
University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:189866>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-15**



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
Karlovac University of Applied Sciences

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Karlovac University of Applied  
Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
**ODJEL PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE**  
**PRERADA MLIJEKA**

**PATRICIJA PONEKOVIĆ**

**UPOTREBA PIVSKOG TROPA ZA UKLANJANJE BOJILA IZ**  
**OTPADNIH VODA**

**ZAVRŠNI RAD**

**KARLOVAC, 2021.**



**Veleučilište u Karlovcu**  
Stručni studij prehrambene tehnologije  
Prerada mlijeka

Patricija Poneković

**Upotreba pivskog tropa za uklanjanje bojila iz otpadnih voda**

Završni rad

Mentor: dr.sc. Ines Cindrić, prof.v.š.,

Matični broj studenta: 0314615003

Karlovac, rujan 2021.

## ***Predgovor***

*Od srca se zahvaljujem mentorici dr. sc. Ines Cindrić, prof. v. š. na pomoći i strpljenju koje mi je pružila prilikom izrade završnog rada.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojoj obitelji, posebno roditeljima i sestrama. Hvala za ljubav i podršku i ove godine studiranja koje dugujem vama, nijedan moj uspjeh bez vas ne bi bio moguć niti potpun.*

*Posebna zahvala prijateljima i svima ostalima koji su mi bili oslonac.*

## IZJAVA O AUTENTIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA

Ja, **Patricija Poneković**, ovime izjavljujem da je moj završni rad pod naslovom **Upotreba pivskog tropa za uklanjanje bojila iz otpadnih voda** rezultat vlastitog rada i istraživa te se oslanja se na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio ovoga rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši autorska prava.

Sadržaj ovoga rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Karlovac, 13. rujan 2021.

Patricija Poneković

---

Veleučilište u Karlovcu  
Odjel prehrambene tehnologije  
Stručni studij prehrambena tehnologija

Završni rad

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

**UPOTREBA PIVSKOG TROPA ZA UKLANJANJE BOJILA IZ OTPADNIH VODA**

*Patricija Poneković*

**Rad je izrađen u Veleučilištu u Karlovcu, 2021. godine.**

**Mentor:** Dr.sc. Ines Cindrić, prof. v.š.

**Sažetak**

Jedan od ozbiljnijih ekoloških problema je postojanje opasnih i toksičnih onečišćujućih tvari u industrijskim otpadnim vodama. Bojila su značajna skupina kemijskih onečišćivača vodenog ekosustava. Mnoge industrije s proizvodima kao što su tekstil, koža, kozmetika, papir, tiskanje, plastika, upotrebljavaju sintetske boje za bojanje svojih proizvoda. Adsorpcija se smatra jednim od učinkovitijih tehnika za pročišćavanje otpadnih voda, a posebno alternativna adsorpcija pod čijim se pojmom podrazumijeva iskorištavanje otpadnih materijala koji potječu iz najraznolikijih industrijskih i poljoprivrednih djelatnosti. U ovom radu dan je pregled mogućnosti uklanjanja kationskih bojila metilenskog modrila i malahitnog zelenila i anionskog bojila kongo crvenila upotrebom nusproizvoda pivarske industrije.

**Broj stranica:** 37

**Broj slika:** 6

**Broj tablica:** 3

**Broj literaturnih navoda:** 37

**Broj priloga:** -

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** adsorpcija, bojila, industrijske otpadne vode, nusproizvod pivarske industrije

**Datum obrane:**

**Stručno povjerenstvo za obranu:**

1. dr. sc. Jasna Halambek, v. pred.
2. dr. sc. Goran Šarić, v. pred.
3. dr. sc. Ines Cindrić, prof.v.š
4. dr. sc. Sandra Zavadlav, prof. v. š. (zamjena)

Rad je pohranjen u knjižnici Veleučilišta u Karlovcu, I. Meštrovića 10, 4700 Karlovac, Hrvatska.

## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

---

**Karlovac University of Applied Sciences  
Department of Food Technology  
Professional Study of Food Technology**

**Final paper**

**Scientific Area: Biotechnical Sciences  
Scientific Field: Food Technology**

### **REMOVAL OF DYES FROM WASTEWATER USING BEER SPENT GRAINS**

*Patricija Poneković*

**Final paper performed at Karlovac University of Applied Sciences, 2021.**

**Supervisor:** Ines Cindrić, Ph.D, college prof.

#### **Abstract**

One of the most serious environmental problems is the existence of hazardous and toxic pollutants in industrial waste water. Dyes are the main group of chemical water contaminants. Many industries with products such as textiles, leather, cosmetics, paper, printing, plastics, use synthetic dyes to color their products. Adsorption is considered one of the most demanding wastewater treatment techniques, and especially alternative adsorption, which means the utilization of waste materials originating from the most diverse industrial agricultural activities. In this paper, an overview of the possibilities of removing cationic dyes of methylene blue and malachite green and anionic dye of congo red using the by-products of the brewing industry is given.

**Number of pages:** 37

**Number of figures:** 6

**Number of tables:** 3

**Number of references:** 37

**Original in:** Croatian

**Key words:** by-products of the beer industry, adsorption, dyes, industrial waste water

**Date of the final paper defense:**

#### **Reviewers:**

1. Ph.D. Jasna Halambek, sen. lecturer
2. Ph.D. Goran Šarić, sen. lecturer
3. Ph.D. Ines Cindrić, collage prof.
4. Ph.D. Sandra Zavadlav, collage prof. (substitute)

**Final paper deposited in:** Library of Karlovac University of Applied Sciences, I. Meštrovića 10, Karlovac, Croatia.



## Sadržaj:

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	3
<b>2.1. Otpadne vode</b> .....	3
<b>2.1.1. Industrijske obojene otpadne vode</b> .....	3
<b>2.2. Bojila</b> .....	5
<b>2.2.1. Podjela bojila</b> .....	6
<b>2.2.2. Utjecaj bojila na okoliš</b> .....	8
<b>2.3. Uklanjanje bojila iz otpadne vode</b> .....	10
<b>2.3.1. Adsorpcija</b> .....	12
<b>2.3.1.1. Adsorpcijske izoterme</b> .....	13
<b>2.3.1.2. Adsorpcijska kinetika</b> .....	15
<b>2.4. Alternativni adsorbensi</b> .....	16
<b>2.4.1. Agroindustrijski nusproizvodi</b> .....	18
<b>2.4.2. Dobivanje alternativnog adsorbensa</b> .....	19
<b>2.5. Pivski trop</b> .....	21
<b>3. RASPRAVA</b> .....	23
<b>3.1. Karakterizacija pivskog tropa kao adsorbensa</b> .....	24
<b>3.2. Adsorpcija metilenskog modrila, kongo crvenila i malahitnog zelenila iz vodenih otopina na pivski trop</b> .....	26
<b>3.2.1. Utjecaj koncentracija adsorbensa na proces adsorpcije</b> .....	26
<b>3.2.2. Utjecaj početna koncentracije bojila i vremena na proces adsorpcije</b> .....	28
<b>3.2.3. Utjecaj pH na proces adsorpcije</b> .....	30
<b>3.2.4. Adsorpcijske izoterme i kinetika adsorpcije</b> .....	31
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	33
<b>5. LITERATURA</b> .....	34

## 1. UVOD

Konstantan razvoj industrijskih postrojenja uzrok je sve složenijih sastava industrijskih otpadnih voda, koje nastaju tijekom najrazličitijih tehnoloških procesa. Jedna od složenijih skupina onečišćivača koji dopijevaju u površinske vode preko otpadnih voda industrija su sintetska bojila. Riječ je o kemijskim spojevima složenih struktura u čiji su sastav molekula vrlo često uključene aromatske strukture, metali i druge komponente koje ih čine stabilnim, a time i teško razgradivim. Prisutnost bojila u vodama negativno utječe na ekosustav iz mnogih razloga. Osim što značajno narušavaju estetski izgled vodenog ekosustava, izuzetno štetno utječu na vodenu floru i faunu jer ograničavaju prodiranja svjetla u dublje slojeve uzrokujući time smanjenje količine otopljenog kisika. Također zbog svoje kemijske stabilnosti bojila se dugo zadržavaju u okolišu ugrožavajući i ljudsko zdravlje uslijed akumulacije u prehrambenom lancu (Giuricin B., 2016.).

Zbog štetnih utjecaja bojila na zdravlje i okoliš, zakonska regulativa vezana za otpadne vode i za bojila postaje sve stroža. Načela upravljanja vodom poput načela predostrožnosti, načela poduzimanja preventivnih mjera, načela otklanjanja štete nanijete vodnom okolišu na mjestu njezinog nastanka i sve strože regulative iz područja zaštite okoliša zahtijevaju unapređenje kvalitete postojećih te uvođenje novih postupaka obrade otpadnih voda (Jurić, 2014.).

Za uklanjanje bojila iz otpadnih voda u uporabi su brojne tehnologije koje se temelje na biološkim (enzimi, mikroorganizmi), fizikalnim (adsorpcija, filtracija, koagulacija itd.), kemijskim (oksidacija, elektroliza, ozoniranje) metodama ili na kombinaciji navedenih metoda. Uslijed jednostavnosti provođenja kao i visoke učinkovitosti uklanjanja velikog broja strukturno različitih bojila, u najčešćoj je uporabi proces adsorpcije. S obzirom da su do nedavno prilikom provođenja procesa adsorpcije uglavnom korišteni skupi komercijalni adsorbensi, znanstvena zajednica i danas ulaže velike napore kako bi pokušala ih zamijeniti jeftinijim i ekološki prihvatljivijim alternativnim rješenjima. Primjer potencijalnih alternativnih rješenja koji se intenzivno istražuju ako zamjena za komercijalni aktivni ugljen su i razni prirodni otpadni materijali prehrambenih industrija (Rahman i sur., 2012.).

Ovaj završni rad ima za svoj cilj istražiti literaturu koja u fokus stavlja mogućnosti korištenja nusproizvoda pivarske industrije – pivski trop kao potencijalni adsorbens za uklanjanje različitih vrsta bojila iz otpadnih voda.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Otpadne vode**

Otpadna voda je svaka voda koja je svojom upotrebom promijenila prvobitni sastav, što podrazumijeva da je voda promijenila biološke, fizikalne, kemijske i radioaktivne osobine. Otpadna voda nastaje upotrebom vode za određene životne potrebe, pri čemu dolazi do promjene njenih osnovnih osobina (fizikalnih, kemijskih, mikrobioloških). Voda se nakon upotrebe odvodi na tretman pročišćavanja, a zatim se vraća u prirodni okoliš (Tuškar, 2014.).

Otpadne vode se kategoriziraju na:

- Industrijske otpadne vode – nastaju u procesu proizvodnje i rada u industrijskim i drugim proizvodnim pogonima koji upotrebljavaju vodu.
- Kućanske otpadne vode – nastaju u gradskim i seoskim naseljima te služe za zadovoljavanje osnovnih životnih potreba. To su vode koje se upotrebljavaju u kućanstvu, zdravstvu, školstvu, ugostiteljstvu, uslužnim i drugim neproizvodnim djelatnostima.
- Oborinske otpadne vode – nastaju od oborina koje se više ili manje onečišćuju u doticaju s nižim slojevima atmosfere, prometnicama, površinama običnog i poljoprivrednog tla i slično.

#### **2.1.1. Industrijske obojene otpadne vode**

Industrijske obojene otpadne vode su otpadne vode koje zaostaju poslije raznih tehnoloških procesa u industrijama korisnika bojila. Karakteristika industrijskih obojenih otpadnih voda varira od industrije do industrije, a njihova kvaliteta i kvantiteta ovise o prirodi industrije, tehnološkom procesu, načinu upravljanja tehnološkim procesima i sirovini koja se upotrebljava. Literatura navodi da oko 5 – 10 % od ukupne količine bojila upotrebljavanog u nekom tehnološkom procesu industrija, završi u otpadnim vodama (Giuricin B., 2016.).

Veliki broj različitih industrija u svojim tehnološkim procesima upotrebljavaju sintetska bojila u određenim količinama ovisno o propisima i postupcima samih industrija korisnika bojila. Neke od industrija su: prehrambena industrija, industrija tekstila, plastike, premaza, papira, fotografije u boji, kozmetike, kože, farmaceutska industrija i dr.

Pojava obojenih otpadnih voda nije samo posljedica niza tehnoloških procesa u industrijama korisnika bojila, nego i posljedica proizvodnje samih bojila. Prisutnost čak i jako male količine bojila u vodi ( $< 1$  ppm za pojedina bojila) je nepoželjno, vidljivo je golim okom i nije estetski privlačno. Posljedica nepravilne obrade i lošeg izbora metoda pročišćavanja obojenih voda industrija je da se u okoliš oslobodi 10 - 15 % ukupno godišnje proizvedenog bojila u svijetu (Buntić, 2017.).

Ispuštanje nedovoljno pročišćenih i obojenih otpadnih voda u vodeni ekosustav ne utječe negativno samo na estetski izgled vode, nego negativno utječe i na prodiranje svjetlosti u vodu. Time se sprječava odvijanje fotosinteze i pravilno funkcioniranje prehrambenog lanca, a što za posljedicu ima poremećaj distribucije (ozoniranje) vodenog ekosustava. Kod toga se misli kako sprječavanjem prodiranja svjetlosti smanjuje se fotosinteza, a samim time dolazi do smanjenja prisutnosti kisika i to ograničava prirodno stvaranje ozona. Stvaranje ozona je važno jer je ozon najbolji dezinficijens koji priroda sama stvara kako bi pročistila vodu, a i zrak na Zemlji (Buntić, 2017.).

Prehrambena industrija u svojim tehnološkim procesima također upotrebljava bojila kako bi privukla potrošače. Stoga ih koristi u proizvodnji bezalkoholnih pića, pekarskih proizvoda, slastičarstva, konzerviranih proizvoda, proizvoda od povrća, mliječnih proizvoda te ribljih i mesnih proizvoda. Upotreba aditiva (bojila) mora se izvoditi u zakonski dozvoljenim koncentracijama i ispunjavati određenu funkciju u zakonskom okviru. Ipak posljednjih godina potrošači su sve zabrinutiji upotrebljavanjem sintetskih bojila u prehrambenim industrijama u smislu zdravstvenog rizika kojem se podvrgavaju konzumiranjem obojene hrane. Alergijske reakcije i astme kod ljudi često se povezuju s aditivima u hrani, posebno sa sintetskim bojilima (Grujić i sur., 2009.).

Tekstilna industrija smatra se jednom od najvećih potrošača bojila, posebno u završnim koracima obrade tekstila. U Europi se u tekstilnoj industriji proizvede oko  $108 \times 10^6$  t/god otpadnih voda iz kojih se ukloni oko  $36 \times 10^6$  t kemikalija i pomoćnih supstanci poput kiselina, lužina, soli, deterdženata, sapuna, a povremeno i teških metala. Karakteristika ovih otpadnih voda je promjenjiva pH vrijednost (obično alkalna), moguća prisutnost organskih onečišćenja te niska biorazgradivost (zbog spomenute tvrdoglave prirode mnogih bojila). U literaturi se ističe, da se koncentracija bojila u otpadnim vodama kreće od 10 do 300 mg/l. Na osnovu svega navedenog, tekstilne otpadne vode se teško pročišćavaju i recikliraju (Buntić, 2017.).

## 2.2. Bojila

Pod pojmom bojila podrazumijevamo molekule koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra. Određena tvar pokazuje obojenost ako apsorbira dio svjetlosti koja na nju pada, a preostali dio svjetlosti koji se reflektira ili propušta određuje njezinu boju. Boja je posljedica svjetlosti iz vidljivog dijela spektra, odnosno svjetlosnih valova valnih duljina od 400-700 nm. Bojilo se na materijale može vezati fizičkim silama ili tvoreći s materijalom kemijsku vezu. Posljedica tog vezanja je više ili manje trajno obojenje materijala (Gudelj i sur., 2011.).

Struktura bojila se sastoji od 3 funkcionalne grupe:

1. Kromofora odgovoran je za boju. Najvažnije kromoforne skupine su karbonilna skupina ( $>C=O$ ), nitrozo-skupina ( $-N=O$ ), nitro-skupina ( $-NO_2$ ), azo-skupina ( $-N=N-$ ) i dr.
2. Auksokroma (elektron akceptori ili elektron donori supstituenti) odgovoran je za intenzitet boje, doprinosi većoj topljivosti u vodi. Najvažniji auksokromi su hidroksilna ( $-OH$ ), sulfonska ( $-SO_3H$ ), karboksilna ( $-COOH$ ) i amino ( $-NH_2$ ) skupina.
3. Kromogena koji povezuje gore navedene funkcionalne grupe (Christie, 2001).

Struktura bojila sadrži dva važna dijela: kromofori i auksokromi. Kromofori su nezasićene atomske skupine, obično se povezuju aromatskim prstenom. Odgovorni su za apsorpciju svjetlosti i nosioci su obojenosti sintetskih bojila. Osim kromoforne grupe svako bojilo sadrži i auksokromnu grupu - polarnu skupinu koja može biti baznog ili kiselog karaktera. Auksokromna grupa omogućuje vezanje bojila na tvar koja se boji, nije samo dopuna kromofora, već povećava afinitet bojila za vlakno i čini bojila topljivima u vodi (Jurić, 2014.).

### **2.2.1. Podjela bojila**

Bojila se dijele prema podrijetlu na prirodna i sintetska. Prirodna bojila su stoljećima bila prevladavajuća skupina. No proces proizvodnje prirodnih bojila je dug i skup, a dobivaju se iz raznih dijelova biljaka, životinja i minerala. Pri tome se dobiva mala količina bojila preradom velike količine materijal. Osim toga prirodna bojila nisu čiste supstance, nisu otporne na svjetlost i blijede. Upotrebljavaju se u malim količinama (uz sintetska bojila) za bojanje živežnih namirnica, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda. Danas možemo reći da gotovo u potpunosti prirodna bojila su zamijenjena sintetskim bojilima (Petrinović, 2014.).

Sintetska bojila pojavljuju se i razvijaju sredinom 19. stoljeća, a karakterizira ih znatno niža cijena proizvodnje, veća učinkovitost i veća raznolikost u nijansi u odnosu na prirodna bojila. Dobivaju se kemijskom sintezom. Mogu se klasificirati na više načina, uslijed strukturne različitosti kao što je prikazano u Tablici 1 (Jurić, 2014.).

**Tablica 1.** Podjela bojila (Jurić, 2014.)

<b>Prirodna</b>		
<u>Vegetabilnog porijekla</u>	<u>Animalnog porijekla</u>	
Indigo	Purpur	
Alizarin	Košenila	
Boja modrog drveta	Lac-dye	
<b>Sintetska</b>		
<u>Podjela prema materijalu koji se njima bojadiše</u>	<u>Podjela prema bojadisarskim značajkama</u>	<u>Podjela prema kemijskoj konstituciji</u>
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Bojila za tekstil               <ol style="list-style-type: none"> <li>a) za vegetabilna vlakna</li> <li>b) za animalna vlakna</li> <li>c) za sintetska vlakna</li> <li>d) za miješana vlakna</li> </ol> </li> <li>2. Bojila za kožu</li> <li>3. Bojila za papir</li> <li>4. Bojila za plastične mase</li> <li>5. Bojila za živežne namirnice</li> <li>6. Bojila za premazna sredstva</li> <li>7. Bojila za druge specijalne svrhe               <ol style="list-style-type: none"> <li>a) za mikroskopiju</li> <li>b) za fotografiju</li> <li>c) za kozmetiku</li> <li>d) za pirotehniku</li> <li>e) za farmaceutske svrhe</li> <li>f) za kemijske analize (indikatori)</li> </ol> </li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Bojila topljiva u vodi               <ol style="list-style-type: none"> <li>a) bazna bojila</li> <li>b) kisela bojila</li> <li>c) kiselo-močilska bojila</li> <li>d) metal-kompleksna bojila</li> <li>e) supstantivna (direktna) bojila</li> <li>f) reaktivna bojila</li> <li>g) leuko-esteri reduktivnih bojila (indigosoli)</li> </ol> </li> <li>2. Bojila topljiva u alkoholu</li> <li>3. Bojila netopljiva u vodi               <ol style="list-style-type: none"> <li>a) bojila koja se redukcijom mogu prevesti u leuko-spojeve topljive u vodi (reduktivna i sumporna bojila)</li> <li>b) disperzijska bojila</li> <li>c) bojila topljiva u mastima i uljima</li> <li>d) pigmentna bojila</li> <li>e) bojjeni lakovi</li> </ol> </li> <li>4. Bojila koja se grade na tekstilnom materijalu               <ol style="list-style-type: none"> <li>a) naftol-AS-bojila</li> <li>b) acetatna bojila za razvijanje</li> <li>c) oksidacijska bojila</li> <li>d) bojila koja nastaju u diazotipiji</li> <li>e) bojila za višeslojnu fotografiju u bojama</li> </ol> </li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Nitroz bojila</li> <li>2. Nitro bojila</li> <li>3. Azo-bojila</li> <li>4. Stilbenska bojila</li> <li>5. Difenil-metanska bojila</li> <li>6. Di- i triaril metanska bojila</li> <li>7. Ksantenska bojila</li> <li>8. Akridinska bojila</li> <li>9. Kinolinska bojila</li> <li>10. Metilenska i polimetilenska bojila</li> <li>11. Tiazolna bojila</li> <li>12. Azinska bojila</li> <li>13. Oksazinska bojila</li> <li>14. Tiazinska bojila</li> <li>15. Sumporna bojila</li> <li>16. Antrakinonska bojila</li> <li>17. Indigoidna bojila</li> <li>18. Amino-ketonska i hidroksi-ketonska bojila</li> <li>19. Leuko-esteri reduktivnih bojila</li> <li>20. Oksidacijska bojila</li> <li>21. Reaktivna bojila</li> <li>22. Ftalocijaninska bojila</li> <li>23. Metilkompleksna bojila</li> </ol>



### 2.2.2. Utjecaj sintetskih bojila na okoliš

Postoji više od 10 000 komercijalno dostupnih bojila, a godišnje ih se proizvede oko 800 000 tona, od toga u Europi 40%. Tijekom procesa bojanja 2 - 60% početnog bojila ili njenih derivata se ne veže na proizvod, te se ispušta kao efluent (Jurić, 2014.).

Sintetska bojila karakterizira visoka termička i foto stabilnost, otpornost na mikrobiološku razgradnju, složena kemijska struktura, koja nije uvijek poznata i zbog toga se zadržavaju i nakupljaju u prirodi. Ovi navedeni razlozi znatno otežavaju proces uklanjanja bojila iz obojenih otpadnih voda (Jurić, 2014.).

Prisutnost bojila u vodenom ekosustavu uzrokuje značajne okolišne probleme, ovisno o vrsti bojila, koncentraciji i vremenu izlaganja. Prisutnost bojila u koncentracijama od 1 mg/l u vodi za piće, čini vodu nepoželjnom za ljudsku upotrebu, kako za piće tako i za kupanje, pranje i kuhanje. Smanjenje bistrine i obojanost vode uzrokuju čak i koncentracije bojila manje od 1 mg/l. Osim smanjenja bistrine, bojila smanjuju i prodiranje svjetlosti u dublje slojeve vode što onemogućuje fotosintetsku aktivnost vodenih organizama. Onemogućena fotosinteza dovodi do smanjenja koncentracije kisika u vodenom ekosustavu i to negativno utječe na vodene organizme, a time se događaju i negativne promjene na početku hranidbenog lanca (Kezerle, 2020.).

Uobičajeno prisutne bakterijske vrste u vodenom ekosustavu anaerobnom razgradnjom mogu obezbojiti bojila, ali tada nastaju aromatski amini koji mogu biti toksičniji od samog bojila (Eichlerová i sur., 2006). Kao što je već spomenuto zbog svoje složene strukture neka bojila sadrže metale, a to dovodi do njihovog nakupljanja u vodenim organizmima. Takva bojila prisutna u vodenom ekosustavu mogu imati kancerogeni, mutageni i teratogeni učinak na vodene organizme. Ipak negativan učinak se ne izražava odmah, već dolazi do postepene promjene vodenih organizama (Kezerle, 2020.).

Sintetska bojila mogu izazvati akutnu toksičnost (toksičnost koja se razvija odmah ili u kratkom roku nakon izloženosti bojilu) ili kroničnu toksičnost (toksičnost koja se razvija tjednima, mjesecima ili godinama nakon izlaganja). Toksičnost bojila većinom raste s porastom broja aromatskih prstena u njihovoj strukturi (Bamforth i Singleton, 2005).

Akutna toksičnost bojila uzrokuje različite promjene na koži, iritaciju očiju, ali može izazvati i povraćanje, glavobolju i/ili akutnu dijareju. Poznati su također i neki simptomi akutne toksičnosti koji se javljaju nakon izloženosti pojedinim kationskim bojilima, a to su povraćanje, cijanoza, žutica, ubrzani puls i nekroza tkiva kod ljudi (Nohyneka i sur., 2004).

Kroničnu toksičnost uzrokuju bojila s azo, difenil metanskim, tri-fenilmetanskim, tri-fenilaminskim, ketoniminskim, nitrosaminskim i nitro skupinama. Bojila sa tim skupinama pokazuju karcinogenost, mutagenost i genotoksičnost za ljude (Roy i sur., 2018). Od gore navedenih bojila najopasnija su azo bojila jer uzrokuju karcinogenost i mutagenost kod ljudi i životinja. Azo bojila topljiva u vodi, poput kongo crvenila, posebno su opasna jer njihova dugotrajna prisutnost u vodenim ekosustavima dovodi do akumulacije u prehrambenom lancu, a time dospijevaju i u ljudski organizam (Roy i sur., 2018).

Nije otkriven loš utjecaj sintetskih bojila na zdravlje radnika koji su im izloženi u industrijskom okruženju, ukoliko se s njima upravlja na pravilan način i kada se provode sve propisane zaštitne mjere. Međutim, izloženost velikim koncentracijama sintetskih bojila, bez odgovarajuće zaštite opasna je po zdravlje (Hassaan i Nemr., 2017).

Radi svega gore navedenog danas je aktualan veliki broj zakonskih propisa kojima se od proizvođača zahtijeva definiranje štetnosti i/ili toksičnosti proizvoda te utjecaj na zdravlje ljudi (Gudelj i sur., 2011). Većina europskih zemalja uskladila je svoju zakonsku regulativu s direktivama Europske unije koje navode liste bojila, njihovu specifičnu primjenu u industrijama korisnika bojila. Primjerice, Europska uprava za sigurnost hrane (EFSA) i Uprava za hranu i lijekove (FDA) najvažnija su regulatorna tijela ovlaštena za zaštitu i poboljšanje ljudskog zdravlja, kao i za osiguravanje kvalitete i sigurnosti prehrambenih proizvoda. FDA ima primarnu pravnu odgovornost za utvrđivanje i reguliranje sigurne upotrebe aditiva za hranu. Proizvođači hrane prvo moraju dobiti odobrenje FDA za upotrebu novog bojila u proizvodnji hrane. Da bi se bojila za hranu razlikovala od ostalih bojila, FDA izdaje FD&C broj bojilima dopuštenim prema Zakonu o hrani, lijekovima i kozmetici. Slično tome, Europska unija je također dala E kodni broj bojilima koji se smiju upotrebljavati u proizvodnji. Iz tog razloga u nekim slučajevima u literaturi mogu postojati 3 različita kodna broja za isto bojilo (Kezerle, 2020.).

Kako bi se bolje shvaćala problematike zaštite voda, Europski Parlament i Vijeće donijeli su odluku o Direktivu 2000/60/EC (Okvirna Direktiva o vodama, ODV), kojom se propisuju postupci djelovanja EU na području politike voda. Ta direktiva je najvažniji dio europske legislative o vodi, njezin cilj je podizanje razine načina upravljanja vodenim tijelima diljem Europe (Šikić, 2016).

Stoga i u Republici Hrvatskoj postoji Zakon o vodama (NN 66/19) kao i Pravilnik o граниčnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/20), a usklađeni su sa spomenutom direktivom EU (posebno s ODV i Direktivom o pročišćavanju otpadnih voda). Ovim pravilnicima određene su granične vrijednosti emisija otpadnih voda vezanih uz proizvodnju tekstila, čime je naglašeno da takve otpadne vode u sustavu javne odvodnje ne smiju imati prisutnost bojila. Pravilnikom nisu posebno definirani zahtjevi za uklanjanje bojila iz obojenih otpadnih voda drugih industrija (Kezerle, 2020.).

### 2.3. Uklanjanje sintetskih bojila iz otpadne vode

Zbog sve strožih ograničenja sadržaja industrijskih otpadnih voda, ista je potrebno ukloniti iz otpadnih voda. Uklanjanje bojila iz otpadnih voda je složen proces. Razlikujemo tri skupine metoda za uklanjanje onečišćujućih tvari iz otpadnih voda, fizikalne, kemijske i biološke (vidljivo na Slici 1.). Svaka metoda ima prednosti i nedostatke, zbog toga se metode često kombiniraju radi postizanja boljeg uklanjanja bojila (Guricin, 2016.).



**Slika 1.** Metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda

Izvor (<https://repozitorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos:1116/preview>)

**Biološke metode** za uklanjanje bojila iz otpadnih voda upotrebljavaju se sve češće jer su neki mikroorganizmi sposobni razgraditi bojila. Ove metode uključuju uklanjanje bojila upotrebom raznih gljiva (njihovih enzima), postupak biosorpcije bojila na mikrobnu masu i sl. Upotrebom mikroorganizama poput bakterija, algi, gljiva ili kvasaca u bioremedijaciji bazira se na njihovoj sposobnosti razgradnje i akumulacije raznih onečišćujućih tvari [7]. Prednost biološke metode je u tome što ima visoku učinkovitost uklanjanja bojila ili potpunu biorazgradnju bojila, nastajanje manje toksičnih razgradnih produkata, te niža cijena. S druge strane nedostatak bioloških metoda je dugo trajanje procesa, potrebno je više vremena za uklanjanje bojila iz otpadnih voda zbog uzgoja mikroorganizama i manja je mogućnost kontrole procesa (Giuricin. 2016.).

**Kemijske metode** uključuju oksidacijske procese i elektrolizu. Najčešće se upotrebljavaju kemijski oksidacijski procesi, oni djeluju dezinfekcijski na otpadne vode. Kemijski oksidacijski procesi podrazumijevaju upotrebu jakih oksidacijskih sredstava poput ozona, vodikovog peroksida, klora i dr. Učinkovitost kemijske oksidacije ovisi o raznim faktorima poput vremenu kontakta, koncentraciji suspendiranih tvari, koncentraciji i vrsti upotrijebljenog sredstva, stupnju miješanja i sl. Nedostatak ove metode je komercijalna neprivačnost, zbog velike potrošnje kemikalija i energije (Franjković, 2017.).

**Fizikalne metode** uklanjanje bojila iz otpadnih voda temelje na fizikalnim svojstvima kao što su taloživost, ugušćivanje, filtrabilnost, afinitet vezanja na adsorbens i koncentriranje bojila u talogu ili potpuno razaranje njihove molekulske strukture (Gudelj, 2011.). Fizikalne metode uključuju adsorpciju, filtraciju, taloženje, od navedenih metoda adsorpcija se smatra najučinkovitijom jer uklanja veliki broj različitih onečišćivača. Najvažniji dio adsorpcije je odabir prikladnog adsorbensa, dovoljno velikog adsorpcijskog kapaciteta i pristupačne cijene (Jurić, 2014.).

Često se upotrebljavaju i kombinacije fizikalno-kemijskih metode, a to su koagulacija i flokulacija. Kod tih metoda uklanjanje bojila postiže se dodatkom željeznih, kalcijevih ili aluminijevih soli pri čemu nastaje koncentrirani mulj, a to je glavni nedostatak (Jurić, 2014.).

### 2.3.1. Adsorpcija

Adsorpcija je tehnološka operacija koja podrazumijeva sposobnost neke krute tvari (adsorbensa) da na svojoj površini veže (adsorbira) molekule plina ili otopljene tvari iz otopina (adsorbat). Adsorpcija se događa na granici faza tekuće-kruto i plinovito-kruto. Adsorbensi su krutine koje imaju sposobnost vezanja molekule plina ili otopljene tvari, na svoju površinu. Obično upotrebljavani adsorbensi u obradi otpadnih voda su aktivni ugljen, glina, silika gel, prirodni materijali i drugi. Adsorpcija je uzrokovana privlačnim silama između površine adsorbensa i molekula u plinu ili otopini koje se adsorbiraju. Ovisno o privlačnim silama razlikuju se (Jurić, 2014.):

- Fizikalna adsorpcija (fizisorpcija) – među česticama djeluju slabe privlačne van der Waalsove sile, veza je slaba.
- Kemijska adsorpcija (kemisorpcija) – uzrok adsorpcije su kemijske sile, molekule iz otopine vežu se na površinu kemijskim, kovalentnim vezama. Te su sile znatno jače od van der Waalsovih.
- Ionska (električna) adsorpcija – djeluju elektrostatske sile, a energetske efekti nisu tako jaki kao pri kemisorpciji.

Nedostatak ove metode je to što tijekom procesa adsorpcije osim bojila, na adsorbens se mogu vezati i druge komponente prisutne u obojenoj otpadnoj vodi i time se smanjenje učinkovitost uklanjanja bojila iz otpadne vode (Jurić, 2014.).

Čimbenici koji utječu na adsorpciju:

- Vrsta adsorbensa
- Površina adsorbensa
- Priroda adsorbensa i adsorbansa
- pH otopine
- Temperatura.

Adsorpcija ovisi o aktivnoj površini adsorbensa. Dobri adsorbensi imaju veliku aktivnu površinu, odnosno veliku vanjsku površinu (geometrijsku) i unutarnju površinu (šupljine u strukturnoj rešetci). Ona omogućuje adsorbensu da na svojoj površini adsorbira molekule plina ili molekule iz otopine, zbog toga učinkovitost adsorpcije raste sa povećanjem površine adsorbensa.

Praktički svaka krutina je potencijalni adsorbens, ali bitan je površinski karakter te krutine. Međutim, malo je krutina koje imaju potrebnu selektivnost i kapacitet koji ih čini pogodnim za komercijalni adsorbens. Sposobnost krute tvari za adsorpcijom pospješuje se sa povećanjem molekulske mase, većim brojem funkcionalnih grupa, dvostrukom vezom, prisutnošću halogenih elemenata i spojeva te povećavanjem polarnosti molekula. Površine krute tvari mogu biti polarne i nepolarne, polarna tvar jače se adsorbira na polarnom otapalu, a nepolarne tvari na nepolarnom otapalu (Franjković, 2017.).

Značajan utjecaj na adsorpciju također ima priroda adsorbata, npr. što je topljivost adsorbata slabija adsorpcija je učinkovitija. Ako je topljivost adsorbata veća, postoje snažnije veze između otapala i otopljene tvari, a posljedica toga je manja uspješnost adsorpcije (Franjković, 2017.).

pH je jedan od važnijih čimbenika koji utječu na adsorpciju. Promjenom pH dolazi do promjene naboja samog adsorbata i površinskih svojstva adsorbensa, poput promjene aktivnog mjesta adsorbensa (Franjković, 2017.).

Promjena temperature ne mora imati značajan utjecaj na adsorpciju, ipak ima slučajeva gdje povećanje temperature može utjecati na povećanje ili smanjenje uspješnosti adsorpcije. Ako prilikom adsorpcije, povećanjem temperature dolazi do smanjenja uspješnosti adsorpcije, radi se o egzotermnom procesu, a u suprotnom slučaju radi se o endotermnom procesu (Franjković, 2017.).

### **2.3.1.1. Adsorpcijske izoterme**

Tijekom adsorpcije, pod određenim uvjetima i nakon određenog vremena, dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja, odnosno adsorpcijske ravnoteže. Tijekom ravnoteže mogu se odrediti adsorpcijske izoterme, a time i dobiti informacije o interakcijama između adsorbensa i adsorbata. Adsorpcijskom izotermom definira se volumen plinu koji je adsorbiran, pri ovisnosti o tlaku i konstantnoj temperaturi, odnosno na više različitih temperatura. Ako se radi o otopinama, definira se masa adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbenata u ovisnosti o koncentraciji. Modeliranjem eksperimentalno dobivenih vrijednosti adsorpcijskih izoterma, može se predvidjeti mehanizam adsorpcije i tako poboljšati proces adsorpcije (Chen, 2015).

Tijekom mjerenju uvijek je jedna vrijednost konstantna, pri konstantnoj temperaturi dobiva se adsorpcijska izoterma, pri konstantnom tlaku dobiva se adsorpcijska izobara, a pri konstantom broju molova adsorbata, adsorpcijska izostera. Najviše se upotrebljava adsorpcijske izoterme, iako nijedna od njih ne definira sve slučajeve adsorpcije. Postoje razni modeli adsorpcijske izoterme: Langmuirov, Freundlichov, Dubinin-Radushkevichev, Tempkinov i mnogi drugi, a imena su dobila po autorima. U literaturi se najčešće spominju Langmuirova i Freundlichova izoterma (Franjković, 2017.).

**Langmuirova adsorpcijska izoterma** je često upotrebljavana izoterma, a većinom se upotrebljava za slučajeve kemisorpcije i predstavlja jednoslojnu adsorpciju, odnosno molekule se adsorbiraju u jednom sloju. Zasniva se na teoriji koja smatra da je adsorpcija reverzibilna, nema interakcije između adsorbiranih molekula, entalpija je jednaka za sve molekule adsorbata neovisno o njihovom broju, a afinitet je jednak za sva adsorpcijska mjesta (Buntić, 2017.). Jednadžba Langmuirova modela:

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

gdje je

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

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

$K_L$  – Langmuirova konstanta – konstanta povezana s slobodnom energijom adsorpcije ( $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ )

$c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini ( $\text{mg dm}^{-3}$ )

**Freundlichova adsorpcijska izoterma** većinom vrijedi u slučajevima fizisorpcije. Zasniva se na teoriji koja smatra da dolazi do zasićenje adsorbensa adsorbatom, odnosno predstavlja višeslojnu adsorpciju gdje postoje interakcije među česticama adsorbata, a svako mjesto ima svoju energiju vezanja. Freundlichova izoterma prikazuje ovisnost količine adsorbata o koncentraciji otopine, a prikazana je jednadžbom (Kezerle, 2020.):

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

gdje su,  $K_f$  i  $1/n$  konstante karakteristične za pojedini par adsorbens-adsorbirana tvar.  $K_f$  ukazuje na adsorpcijski kapaciteti, a  $1/n$  faktor je heterogenosti i ukazuje na intenzitet adsorpcije (Kezerle, 2020.).

### 2.3.1.2. Adsorpcijska kinetika

Adsorpcijskom kinetikom se prikazuje odvijanje procesa adsorpcije u ovisnosti o vremenu sve do uspostavljanja ravnotežnog stanja. Proces adsorpcije uključuje prijenos topline i mase. Prijenos topline podrazumijeva prijenos unutar adsorbensa i prijenos kroz granični sloj (Kezerle, 2020.). Prijenos mase dijeli se na:

- prijenos adsorbata iz tekuće faze na graničnu površinu oko adsorbensa
- prijenos kroz graničnu površinu, tzv. difuzija u filmu
- nasumičan prijenos u pore adsorbensa difuzijom (difuzija kroz pore)
- interakcije s aktivnim mjestima adsorbensa.

Kinetičko modeli dijele se na adsorpcijsko difuzijski i adsorpcijsko reakcijski model. Adsorpcijsko difuzijski model obuhvaća model difuzije preko tekućeg filma i model među čestične difuzije, a adsorpcijsko reakcijski model obuhvaća model pseudo-prvog reda i model pseudo-drugog reda (Kezerle, 2020.).

**Model pseudo-prvog reda** opisuje jedno molekularni proces temeljen na reverzibilnoj ravnotežnoj reakciji (Kammerer i sur., 2011) koja se može opisati jednadžbom:

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

gdje je

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

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

$t$  – vrijeme (h)

$k_1$  – konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda ( $\text{h}^{-1}$ )



**Model pseudo-drugog reda** opisuje kemisorpciju drugog reda, a jednadžba odgovara za adsorpciju metala, bojila, herbicida, ulja i organskih tvari iz vodenih otopina (Kezerle, 2020.). Jednadžba modela pseudo-drugog reda:

$$\frac{d q_t}{d t} = k_2(q_e - q_t)^2$$

gdje je:

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

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

$t$  – vrijeme (h)

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

$k_2 q_e^2$  – početna brzina adsorpcije

Na  $k_2$  utječu eksperimentalni parametri poput početne koncentracije adsorbata, pH otopine, brzina miješanja otopine i temperatura.

## 2.4. Alternativni adsorbensi

Komercijalni aktivni ugljen je najviše upotrebljavani adsorbens u obradi industrijskih otpadnih voda, zato što može adsorbirati tvari poput metala, fenola, bojila i drugih organskih spojeva. Iako se aktivni ugljen svrstava među najbolje adsorbense zbog svoje odlične adsorpcijske sposobnosti, velike površine i mikro-porozne strukture, komercijalni aktivni ugljen je s ekonomskog gledišta skup, kao i njegova regeneracija. Kako bi se smanjili troškovi adsorpcije i obrade industrijskih otpadnih voda, sve veći fokus usmjeren je na iznalaženje jeftinijih alternativnih adsorbensa (Kezerle, 2020.).

Pod pojmom alternativni adsorbensi podrazumijevaju se jeftiniji materijali nastali iz poljoprivrednih izvora, nusproizvodi (voće, povrće, hrana), poljoprivredni otpad i slični izvori poput različitih lignoceluloznih materijala koji su prikladni, učinkoviti i lako dostupni i iz kojih će se proizvesti najsloženiji adsorbens (aktivni ugljen nakon pirolize prirodnih izvora).

Odabir najprikladnijeg alternativnog adsorbensa temelji se na svojstvima, kao što su: niži troškovi pročišćavanja, odgovarajuća adsorpcijska svojstva (kapacitet, ponovna uporaba itd.), ekološka prihvatljivost svakog adsorbensa (Šmelcerović, 2016.).

S obzirom da zbog brze modernizacije društva nastaju znatne količine materijala male vrijednosti koje nije isplativo upotrebljavati kao sekundarne sirovine, odnosno reciklirati, oni se uglavnom smatraju otpadom. Stoga bi se pojedini materijali male vrijednosti zbog svog kemijskog sastava mogli upotrebljavati kao alternativni adsorbensi pri obradi otpadnih voda (Buntić, 2017.).

Na osnovu njihove dostupnosti, alternativni adsorbensi se mogu klasificirati u tri grupe: prirodni materijali, industrijski/agroindustrijski/komunalni čvrsti otpad ili nusproizvod (vidljivo na Slici 2). Drugi način klasificiranja na osnovu njihove prirode, alternativni adsorbensi se mogu svrstavati u dvije grupe: neorganski i organski adsorbensi (Buntić, 2017.).



**Slika 2.** Primjer alternativnih adsorbensa

Izvor ([https://media.springernature.com/original/springer-static/image/chp%3A10.1007%2F978-3-319-92162-4\\_4/MediaObjects/467342\\_1\\_En\\_4\\_Fig3\\_HTML.png](https://media.springernature.com/original/springer-static/image/chp%3A10.1007%2F978-3-319-92162-4_4/MediaObjects/467342_1_En_4_Fig3_HTML.png))

### 2.4.1. Agroindustrijski nusproizvodi

Agroindustrija stvara velike količine otpadnih materijala biljnog i životinjskog porijekla (oko  $320 \times 10^9$  t/god). Otpad agroindustrija je okarakteriziran kao visoko specifičan, zato što je upotrebljavanje i odlaganje teško zbog njegove loše biološke stabilnosti, potencijalne patogene kontaminacije, visokog sadržaja vode i visokog nivoa enzimske aktivnosti. Agroindustrijski otpad ili nusproizvod je najčešće upotrebljavana sirovina za razvoj alternativnih adsorbensa koji bi zamijenili skupi komercijalni aktivni ugljen (Buntić, 2017.).

Agroindustrijski nusproizvodi koji se upotrebljava za dobivanje alternativnog adsorbensa, uglavnom se sastoje od celuloze, lignina i hemiceluloze, to su polimeri koji tvore složenu strukturu nusproizvoda tako zvani lignocelulozni materijali (primjeri sastava nekih lignoceluloznih materijala vidljivi su u Tablici 2). Celuloza i hemiceluloza su glavni sastojci stanične stjenke biljnih stanica. Celuloza je polisaharid, ima kristalnu strukturu, građena je od molekula D-glukoze povezanih u dugačke lance  $\beta$ -1,4-glikozidnim vezama. Hemiceluloza se sastoji od različitih šećera, a lignin predstavlja kompleks polimera koji stvaraju zaštitni sloj oko celuloze i hemiceluloze. Sama struktura štiti biljku od mikrobiološke razgradnje bakterijama ili gljivama, a udio svake od pojedinih sastavnica ovisit će o vrsti materijala (vidljivo u Tablici 2). Adsorpcijsku aktivnost agroindustrijskog nusproizvoda osiguravaju funkcionalne skupine koje se nalaze u samom nusproizvodu. Funkcionalne skupine agroindustrijskog nusproizvoda su važne jer tijekom adsorpcije dolazi do interakcije adsorbata s funkcionalnim skupinama (Buntić, 2017.).

Vrsta funkcionalnih skupina većinom je ista za sve lignocelulozne materijale (npr. -OH, -COOH), ali broj funkcionalnih skupina varira ovisno o materijalu. Većim brojem dostupnih funkcijskih skupina za vezanje adsorbata, veća je i uspješnost adsorpcije. Broj ovih skupina ovisit će o vrsti materijala, a može se povećati, odnosno površina se može modificirati i time osigurati više dostupnih funkcionalnih skupina za interakciju s adsorbatom. Ovakav sirov nusproizvod posjeduje niz fizičko-kemijskih karakteristika koje mu daju mogućnost upotrebljavanja kao adsorbensa, čak i bez dodatnih pred tretmana. Samo odabranim i pogodnim pred tretmanima se mogu povećati adsorpcijske karakteristike lignoceluloznih materijala. Modifikacije se mogu provoditi s anorganskim i organskim kiselinama, lužinama i otopinama soli, oksidacijskim sredstvima.

Pored kemijskih pred tretmana, najčešće se vrše i fizikalni pred tretmani, poput sušenja i mehaničkog usitnjavanja do veličine čestica piljevine ili praha. Neki od najčešće upotrebljavanih nusproizvoda agroindustrije u istraživanju razvoja alternativnih adsorbensa su: listovi (zeleni, crni i drugi čajevi), slama (pšenica, riža), ljuske (kikiriki, kokos, badem, lješnjak, orah), prah (ječam, pšenica, riža, kava), sjeme (pšenica, papaja, mango, kava), kore (naranča i drugo citrus voće, banana, grožđe, masline, bundeva, jabuka), vlakna (palma, pamuk), pulpa (urme, soje, šećerna repa), klip (kukuruz), stabljike (šećerne trske, bambusa, suncokreta, grožđe) i drugi (Buntić, 2017.).

**Tablica 2.** Udjeli lignoceluloznih sastavnica na primjerima različitih otpadnih materijala

LIGNOCELULOZNA SASTAVNICA %				
VRSTA OTPADA	CELULOZA	LIGNIN	HEMICELULOZA	IZVOR
Pivski trop	20	28	28 – 30	Mussato i sur., 2006.
Repini rezanci	22 – 30	3 – 4	24 – 32	Spagnuolo i sur., 1997.
Kora banane	12	10	26	Sanchèz Orozco i sur., 2014.
Kora naranče	12	2	15	Sanchèz Orozco i sur., 2014.

#### 2.4.2. Dobivanje alternativnog adsorbensa

Proizvodnja alternativnog adsorbensa iz agroindustrijskog nusproizvoda sastoji se od dva dijela. Proces proizvodnje uključuje karbonizaciju na niskim temperaturama (400 – 500 °C), bez prisutnosti kisika, radi uklanjanja isparljivih materijala i uključuje naknadnu aktivaciju pri višim temperaturama (800 – 1000 °C) kako bi se povećala poroznost i aktivna površina dobivenog adsorbensa.

Postupak aktivacije može se provesti na različite načine (Kosheleva i sur., 2018.):

- Kemijskom aktivacijom s kemijskim agensima (npr. KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>),
- Fizikalom ili toplinskom aktivacijom s CO<sub>2</sub>, zrakom ili vodenom parom,
- Kombiniranjem kemijske, fizikalne ili toplinske aktivacije.

Fizikalna aktivacija je jeftin proces s manjim utjecajem na okoliš, ali je poželjna kemijska aktivacija zbog bolje poroznosti (adsorpcijskog kapaciteta) konačnog dobivenog adsorbensa. Vrijedi spomenuti da je izazov razviti adsorbense koji ne samo da su isplativi i ekološki prihvatljivi, već imaju visoku učinkovitost, selektivnost i sposobnost regeneracije. Kao što je već spomenuto, priprema uključuje dva glavna procesa: karbonizaciju nusproizvoda na temperaturama ispod 800 °C u inertnoj atmosferi i aktiviranje karboniziranog proizvoda. Zbog toga se svi nusproizvodi koji sadrže ugljik mogu pretvoriti u aktivni ugljen, iako će svojstva konačnog proizvoda biti različita, ovisno o prirodi upotrijebljenih sirovina, prirodi aktivacijskog sredstva i uvjetima procesa karbonizacije i aktivacije. Karbonizacija nusproizvoda ima niz prednosti u odnosu na uobičajene biološke tretmane koji se odnose na vrijeme i potrebnu opremu. Također, visoke temperature procesa mogu uništiti patogene i potencijalne organske onečišćivače koji bi mogli biti prisutni. S druge strane, visoka temperatura može izazvati pregrijavanje materijala i to dovodi do potpunog izgaranja ugljika (Kosheleva i sur., 2018.).

Fizikalna aktivacija karboniziranog materijala uključuje primjenu vrućih plinova ili vodene pare. To se općenito provodi korištenjem jedne ili kombinacijom karbonizacije u prisutnosti inertnog plina za pretvaranje nusproizvoda u alternativni adsorbens, te aktiviranjem/oksidacijom gdje je potrebna visoka temperatura u prisutnosti ugljičnog dioksida, pare. Nepoželjno je da se u fazi karbonizacije neki proizvodi razgradnje ili katrani talože u pore. S druge strane, kemijska aktivacija zabranjuje stvaranje katrana. Kemijska aktivacija se odvija prije karbonizacije, pri čemu se nusproizvod natopi određenim kemikalijama, obično kiselinom kao što je H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, jakom bazom poput KOH i NaOH ili soli poput ZnCl<sub>2</sub>. Zatim se nusproizvod karbonizira na nižim temperaturama (450 – 900 °C). Provedena ispitivanja pokazuju da se korak karbonizacije/aktivacije odvija istodobno s kemijskom aktivacijom (Milenković i sur. 2009; Ludwinowicz i Jaroniec 2015). Također se smatra da kemikalija ugrađena u unutrašnjost čestica nusproizvoda reagira s proizvodima koji nastaju termičkim raspadanjem nusproizvoda, smanjujući evoluciju hlapljivih tvari i inhibira smanjivanje čestica. Na taj je način pretvorba nusproizvoda u adsorbense velika, a kad se

kemijska tvar eliminira nakon toplinske obrade, nastaje velika količina poroznosti adsorbensa (Kumar i Jena 2016; Shamsuddin i sur. 2016). Kemijska aktivacija je poželjnija u odnosu na fizičku aktivaciju zbog niže temperature i kraćeg vremena potrebnog za aktiviranje nusproizvoda. Metoda kemijske aktivacije predstavlja brojne prednosti u odnosu na metodu fizičke aktivacije, zbog toga je većinom upotrebljavana u mnogim istraživanjima kada je u pitanju priprema alternativnog adsorbensa iz lignoceluloznog materijala. Alternativni adsorbens dobiven kemijskom aktivacijom pokazuje veću površinu i bolje razvijenu poroznost od alternativnog adsorbensa dobivenog fizičkom aktivacijom (Valix i sur. 2004). S druge strane, s ekonomskog stajališta, kemijska aktivacija zahtijeva uporabu sredstava koja povećavaju ukupne troškove proizvodnog procesa. Prikkladnost alternativnog adsorbensa za različite primjene je pitanje mnogih parametara. Iako uvjeti karbonizacije/aktivacije igraju najvažniju ulogu u učinkovitosti adsorbensa, oni nisu jedini glavni doprinos poroznoj strukturi aktivnog ugljena, značajna je i izvorna priroda i struktura nusproizvoda (Kosheleva i sur., 2018.).

## **2.5. Pivski trop**

Pivski trop je čvrsti ostatak sirovina upotrijebljenih za proizvodnju sladovine, a sadržava pljevicu, neošćerene ostatke škroba, masti i veliki udio bjelančevina. Radi se o nusproizvodu pivarske industrije koji se dobiva cijedenjem komine. Ošćerena komina sastoji se od tekuće faze – sladovine i čvrstog netopljivog slada – tropa. Sladovina se od tropa odvaja u kadi za cijedenje čime trop kao čvrsti ostatak slada se taloži na dno cjednjaka, čineći prirodni filter. Nakon otjecanja sladovine trop se nekoliko puta zalije toplom vodom kako bi se iz njega isprao ostatak ekstrakta. Odvajanje sladovine od tropa danas se u velikim industrijskim pivovarama obavlja pomoću kominskih filtera. Od 100 kg slada upotrebljavanog za proizvodnju sladovine dobije se oko 120 kg tropa, odnosno na 100 L proizvedenog piva dobije se oko 20 kg tropa (Marić i Nadvornik, 1995.).

Kemijski sastav pivskog tropa varira ovisno o vrsti ječma koja se upotrebljavala u industriji tijekom proizvodnje slada, samom vremenu žetve ječma i tehnološkim operacijama tijekom proizvodnje piva. Suha tvar pivskog tropa je dobar izvor celuloze, hemiceluloze, lignina i vlakana (70%), također pivski trop je dobar izvor proteina sa oko 20% i sadrži značajnu količinu vitamina uključujući folnu kiselinu, riboflavin, niacin, tiamin i dr.

Zbog svog sastava pivski trop se smatra nestabilnim materijalom, koji se brzo kvvari, zato se obrađuje kako bi se omogućilo dulje skladištenje. Najčešće se pivski trop suši kako bi se mogao duže sačuvati i radi lakšeg skladištenja. Zahvaljujući svom kemijskom sastavu, pivski trop se upotrebljava u ishrani životinja zbog visokog udjela proteina i vlakana, a počeo se upotrebljavati i kao dodatak u proizvodnji ljudskih namirnica (biskvit, kruh, pahuljice). Upotrebljava se i u biotehnologiji kao sirovina za proizvodnju ugljena, papira, energije, bioplina, bioetanol i sličnih proizvoda. Također zbog svog kemijskog sastava, pivski trop postaje sve zanimljiviji kao potencijalni alternativni adsorbens (Kezerle, 2020.).

### 3. RASPRAVA

Pivski trop je visoko vrijedan obnovljivi nusproizvod, dostupan u znatnim količinama tijekom cijele godine, a njegovi potencijali su nedovoljno iskorišteni. Zbog nedovoljno iskorištenih potencijala pivskog tropa i njegove dostupnosti tijekom cijele godine, a također i dobrog kemijskog sastava, pivski trop postaje sve zanimljivije alternativno rješenje za uklanjanje bojila iz otpadnih voda. Stoga se pivski trop iskorištava kao jeftini alternativni adsorbens, a postoje mnogi primjeri istraživanja koji su ispitali karakteristike i učinkovitost pivskog tropa pri uklanjanju bojila iz otpadnih voda (Chanzu i sur., 2019; Contreras i sur., 2012; da Silva i sur., 2019; de Araújo i sur., 2020; Juchen i sur., 2018; Jaikumar i sur., 2009; Silvai sur., 2004; Velić i sur., 2015.). Pivski trop se uglavnom upotrebljavao u istraživanjima za uklanjanje sintetskih bojila poput kiselih bojila – žute, zelene, plave i narančaste, bazičnih bojila – metilenskog modrila, malahitnog zelenila i nekih reaktivnih bojila (prikazano u Tablici 3).

Prema literaturama u svrhu dobivanja kvalitetnijeg alternativnog adsorbensa, pivski trop se prije uporabe ispire destiliranom vodom do neutralnog pH područja, a zatim suši i usitnjava. Svrha sušenja je spriječiti mikrobiološke kontaminacije tijekom procesa adsorpcije, a svrha usitnjavanja je dobivanje dobrog alternativnog adsorbensa. Usitnjavanjem se smanjuje veličina čestica i na taj način dolazi do povećanja specifične površine adsorbensa, to može utjecati na bolje rezultate uklanjanja bojila tijekom procesa adsorpcije (Kezerle, 2020.).



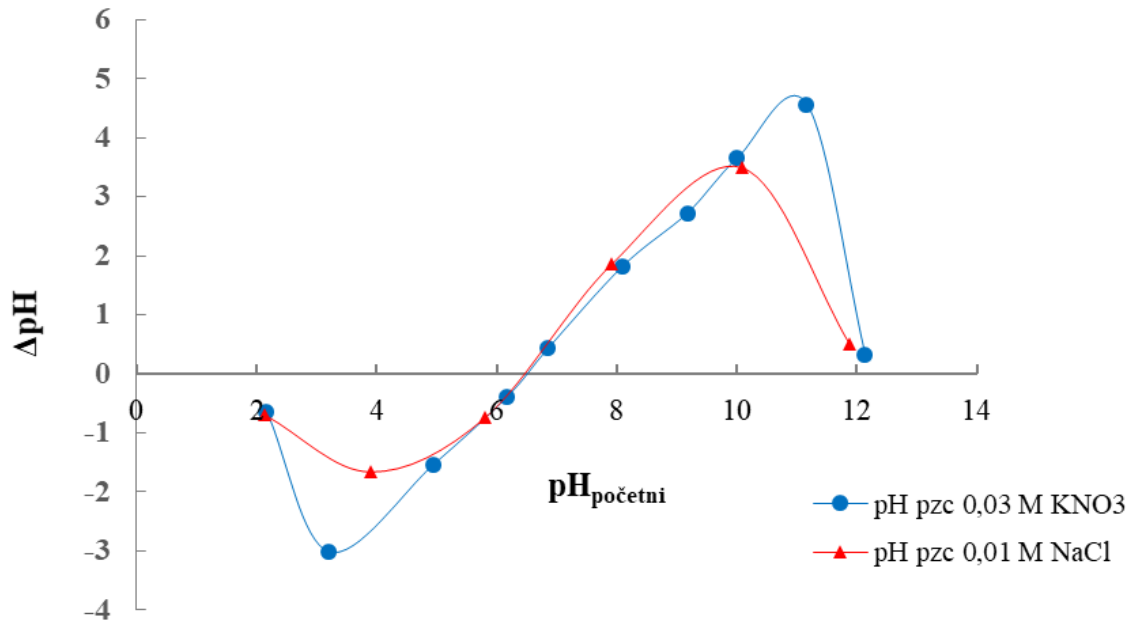
**Tablica 3.** Primjeri istraživanja pivskog tropa kao adsorbensa za uklanjanje bojila iz otpadnih voda

BOJILO	PRIPREMA ADSORBENSA	$Q_{\max}/$ $\text{mg g}^{-1}$	% UKLANJANJA	REFERENCA
Metilensko modriLO	Ispiranje dest. H <sub>2</sub> O, sušenje, mljevenje, prosijavanje	95,2	-	De Araujo i sur., 2020.
Kongo cvrenilo	Ispiranje dest. H <sub>2</sub> O, sušenje, prosijavanje	-	74,2-94,1	Chanzu i sur., 2019.
Malahitno zelenilo	Ispiranje dest. H <sub>2</sub> O, sušenje, prosijavanje	-	55,1-96,2	Chanzu i sur., 2019.
Reaktivna plava BF – 5G	Sušenje, mljevenje, prosijavanje	18-20	-	Juchen i sur., 2018.
Reaktivna crna 5	Sušenje do 10% vlage, mljevenje, prosijavanje	22,3	-	Contreras i sur., 2012.
Osnovna plava 41	Sušenje do 10% vlage, mljevenje, prosijavanje	32,4	-	Contreras i sur., 2012.
Kisela plava 1	Sušenje do 10% vlage, mljevenje, prosijavanje	19,8	-	Contreras i sur., 2012.
Kisela zelena AG25	Obrada s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ispiranje dest. H <sub>2</sub> O, sušenje, mljevenje, prosijavanje	-	86-98	Jaikumar i sur., 2009.
Kisela narančasta 7	Sušenje	-	<90	Silva i sur., 2004.

### 3.1. Karakterizacija pivskog tropa kao adsorbensa

Kako bi se ustvrdilo posjeduje li otpadni materijal karakteristike za iskorištavanje za upotrebu kao alternativnog adsorbensa, ključalno je ispitati njihova fizikalno-kemijska i morfološka svojstva. Karakterizacija otpadnog materijala se provodi različitim tehnikama i analizama poput određivanja suhe tvari, analize elementa, metala, veličine čestica, specifične funkcijske skupine i sl. (Kosheleva i sur., 2018.).

Za bolje razumijevanje međudjelovanja površine adsorbensa i površine adsorbata pri određenoj pH vrijednosti, literatura navodi kako je bitno ispitati nul točke naboja adsorbensa ( $pH_{pzc}$ ). Nul točka naboja adsorbensa ( $pH_{pzc}$ ) podrazumijeva pH pri kojem je površinska gustoća naboja adsorbensa jednaka nuli. Kezerle A. (2020) u svom radu dobiva rezultat gdje nul točka naboja pivskog tropa iznosi  $pH_{pzc} = 6,5$  (prikazano na Slici 3.), De Araújo i sur. (2020) također dobivaju sličan rezultat, njihova nul točka naboja pivskog tropa iznosi  $pH_{pzc} = 6,75$ . Razmatranjem rezultata navedenih radova, može se zaključiti kako na adsorpciju anionskih bojila (npr. kongo crvenilo) povoljno utječe pH manji od  $pH_{pzc}$  pivskog tropa, zato što je površina adsorbensa tada pozitivno nabijena. Kada bi se anionska bojila našla u pH području većem od  $pH_{pzc}$  pivskog tropa, ona bi se natjecala s  $OH^-$  ionima i to bi smanjilo učinkovitost adsorpcije. Za razliku od anionskih bojila, tijekom adsorpcije kationskih bojila (npr. metilensko modriilo, malahitno zelenilo) povoljno utječe negativno nabijena površina adsorbensa, a to se postiže kod pH većeg od  $pH_{pzc}$  pivskog tropa. Ukoliko bi se kationska bojila ipak našla pri pH vrijednostima manjih od  $pH_{pzc}$ , ona bi se natjecala za adsorpcijska mjesta s  $H^+$  ionima, što negativno utječe na učinkovitost adsorpcije.



**Slika 3.** Grafički prikaz  $pH_{pzc}$  pivskog tropa

Izvor (<http://zpio.unios.hr/wp-content/uploads/2020/12/antonija.kezerle.pdf>)

## **3.2. Adsorpcija metilenskog modrila, kongo crvenila i malahitnog zelenila iz vodenih otopina na pivski trop**

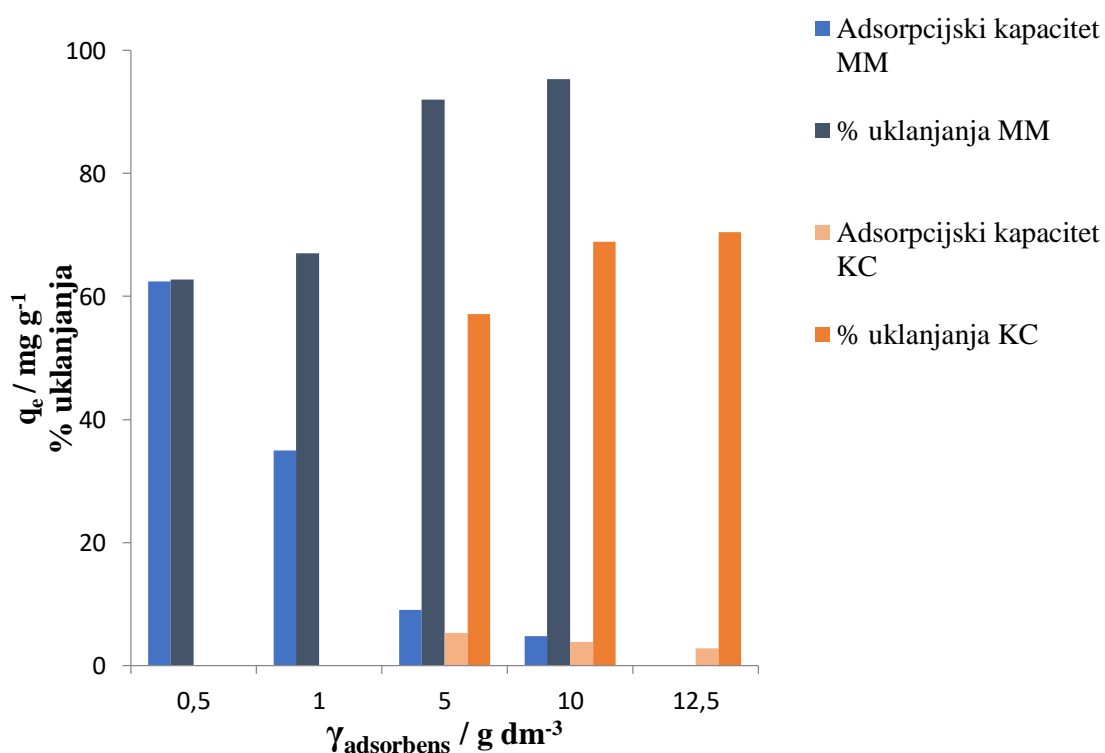
Metilensko modrilo, kongo crvenilo i malahitno zelenilo su sintetska bojila koja imaju široku primjenu u raznim industrijama. Zajedničko ovim bojilima je što se uglavnom koriste za bojanje tekstila i kože i u papirnim industrijama, a primjenjuju se i u biologiji i medicini kao indikatori. Zanimljivo je spomenuti kako je metilensko modrilo prvo sintetsko bojilo koje se upotrebljavalo kao lijek, dok se malahitno zelenilo upotrebljava čak i u prehrambenoj industriji. Osim široke primjene navedenih bojila, zanimljivo je što su i strukturno potpuno različiti, metilensko modrilo i malahitno zelenilo spadaju u kationska bojila, dok kongo crvenilo spada u anionska bojila. Ovim radom se želi prikazati usporedba uklanjanja strukturno različitih bojila, odnosno ponašanje pivskog tropa kod uklanjanja kationskih i anionskih bojila.

### **3.2.1. Utjecaj koncentracija adsorbensa na proces adsorpcije**

Kako bi se utvrdio utjecaj koncentracije adsorbensa potrebne za uspješno uklanjanje bojila iz vodene otopine, Kezerle A. (2020) provodi ispitivanja sa različitim masama adsorbensa. Dobiveni rezultati Kezerle A. (2020) ukazuju kako povećanjem koncentracije pivskog tropa za uklanjanje metilenskog modrila i kongo crvenila dolazi do smanjenja adsorpcijskog kapaciteta, no istovremeno i do povećanja postotka uklanjanja bojila. Isti rezultat je dobiven kod istraživanja Petrinović K. (2014.) gdje se iz vodene otopine pomoću pivskog tropa uklanjalo bojilo, malahitno zelenilo. Povećanjem mase adsorbensa, povećavao se postotak uklanjanja bojila. Iz navedenih podataka može se zaključiti da se povećanjem koncentracije adsorbensa povećava kontaktna površina, odnosno dostupno je više aktivnih mjesta adsorbensa koji će na sebe vezati bojilo, a time povećati i postotak uklanjanja bojila.

Kezerle A.(2020) navodi kako je najveći adsorpcijski kapacitet za uklanjanje kationskog bojila metilenskog modrila na pivski trop iznosio  $62,42 \text{ mg g}^{-1}$  za koncentraciju pivskog tropa od  $0,5 \text{ g dm}^{-3}$ , a najmanji adsorpcijski kapacitet iznosio je  $4,81 \text{ mg g}^{-1}$  za koncentraciju pivskog tropa od  $10 \text{ g dm}^{-3}$ . Usporedno metilenskom modrilu, Kezerle A (2020) navodi kako je najveći adsorpcijski kapacitet za uklanjanje anionskog bojila, kongo crvenilo, na pivski trop iznosio  $5,32 \text{ mg g}^{-1}$  za koncentraciju pivskog tropa od  $5 \text{ g dm}^{-3}$ , a najmanji adsorpcijski

kapacitet iznosio je  $2,78 \text{ mg g}^{-1}$  za koncentraciju pivskog tropa od  $12,5 \text{ g dm}^{-3}$ . Promatrajući navedene rezultate može se zaključiti da je za postizanje postotka uklanjanja anionskog bojila od 60%, potrebno 15 puta veća koncentracija pivskog tropa nego za uklanjanje istog postotka kationskog bojila. Također, uspoređivanjem adsorpcijskog kapaciteta i postotka uklanjanja metilenskog modrila i kongo crvenila pomoću pivskog tropa, može se utvrditi kako su postotci uklanjanja i adsorpcijski kapaciteti za kationsko bojilo veći u odnosu na anionsko bojilo (Slika 4).



**Slika 4.** Utjecaj koncentracije adsorbensa pivskog tropa na adsorpciju metilenskog modrila (MM), kongo crvenila (KC)

Izvor (<http://zpio.unios.hr/wp-content/uploads/2020/12/antonija.kezerle.pdf>)

### 3.2.2. Utjecaj početne koncentracije bojila i vremena na proces adsorpcije

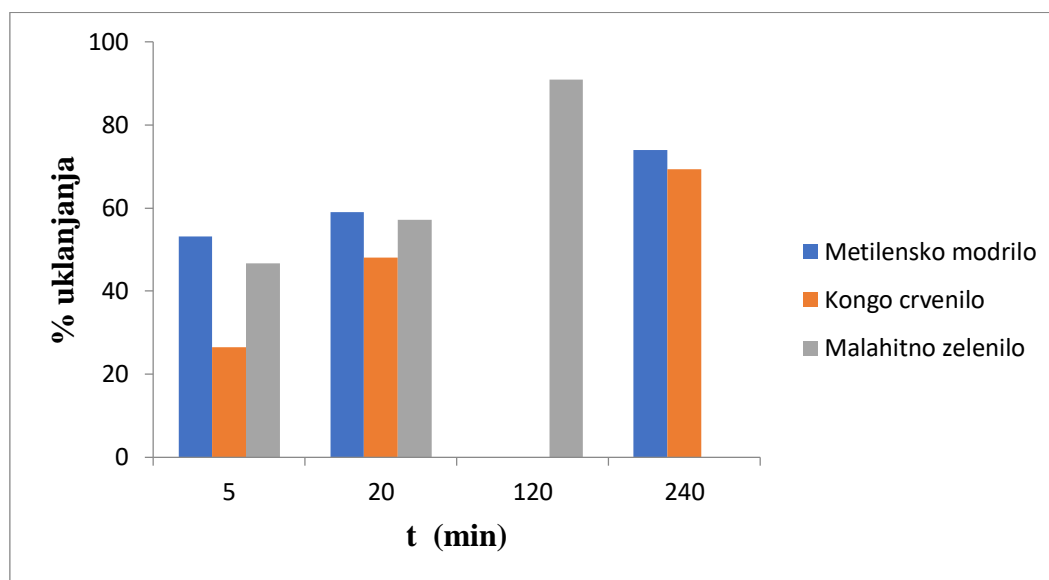
Tijekom procesa adsorpcije, znatan utjecaj imaju i početna koncentracija bojila, te vrijeme adsorpcije. Početna koncentracija bojila i vrijeme adsorpcije utječu na adsorpcijski kapacitet adsorbensa tako što se tijekom adsorpcije prati preko promjene kapaciteta adsorpcije bojila na adsorbensu u zavisnosti od početne koncentracije bojila i vremena trajanja procesa, odnosno vremena kontakta dvije faze (tekuće i čvrste). Također poželjno je naglasiti da je cilj pronaći alternativni adsorbens koji će u što kraćem vremenu ukloniti bojila i uspostaviti ravnotežno stanje (Kezerle, 2020.).

Kezerle A. (2020.) u svom radu navodi kako do ravnotežnog stanja reakcije dolazi nakon 120 minuta, prilikom ispitivanja pivskog tropa za uklanjanje metilenskog modrila iz vodene otopine masene koncentracije od  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ . Navedeno je i kako produljenjem vremena adsorpcije nije došlo do znatnog povećanja uklanjanja bojila, a postotak uklanjanja metilenskog modrila iznosio je 74%.

Što se tiče uklanjanja kongo crvenila iz vodene otopine masene koncentracije  $50 \text{ mg dm}^{-3}$  na pivski trop, Kezerle A. (2020) navodi da je za postizanje ravnotežnog stanja reakcije bilo potrebno 240 minuta. Isto kao i kod metilenskog modrila, produljenjem vremena adsorpcije nije došlo do značajnog povećanja postotka uklanjanja kongo crvenila, a postotak uklanjanja je iznosio 69,33 %. Tijekom ispitivanja, Kezerle A. (2020), zabilježeno je kako je tijekom prvih 20 minuta adsorpcije metilenskog modrila i kongo crvenila na pivski trop došlo do intenzivnog uklanjanja bojila, nakon toga postotak uklanjanja bojila se povećavao znatno sporije (vidljivo na Slici 5).

S druge strane Reis i sur. (2018.) u svom istraživanju navode kako je za uspostavljanje ravnotežnog stanja prilikom uklanjanja malahitnog zelenila iz vodene otopine masene koncentracije  $50 \text{ mg dm}^{-3}$  na pivski trop, potrebno 60 minuta. Dalje zapažaju kako je tijekom prvih 10 minuta adsorpcije došlo do intenzivnog uklanjanja malahitnog zelenila, a zatim se intenzitet uklanjanja smanjio. Također Reis i sur. (2018.) zamjećuju kako nakon 60 minuta adsorpcije postotak uklanjanja malahitnog zelenila pomoću pivskog tropa iznosi više od 90%. Sukladno tome zaključujemo kako do brze adsorpcije dolazi u prvim fazama reakcije, jer u početku procesa adsorpcije postoji veliki broj slobodnih aktivnih mjesta na površini adsorbensa.

Istraživanja koja su proveli Reis i sur. (2018) i Kezerle A., prikazuju da porastom početne koncentracije bojila dolazi do porasta količine adsorbiranog bojila po masi adsorbensa ( $q_t$ ). Odnosno zaključujemo kako porastom početne koncentracije bojila, veći je broj zauzetih adsorpcijskih mjesta adsorbensa, te zbog toga dolazi do porasta adsorpcijskog kapaciteta ( $q_e$ ). Reis i sur. (2018) ispitali su utjecaj početne koncentracije malahitnog zelenila na pivski trop pomoću vodene otopine bojila u rasponu od 50 do 300 mg dm<sup>-3</sup>. Dobiveni rezultati u tom ispitivanju ukazuju da se sposobnost uklanjanja bojila smanjuje s porastom početne koncentracije bojila, ali kapacitet adsorpcije se povećao za 65 mg dm<sup>-3</sup>. Kezerle A. (2020) pak prilikom uklanjanja metilenskog modrila na pivski trop dobiva rezultat gdje ovaj navedeni trend vrijedi samo za početne koncentracije bojila u području od 10 mg dm<sup>-3</sup> do 40 mg dm<sup>-3</sup>. Dalje navodi da u koncentracijskom području od 50 mg dm<sup>-3</sup> do 200 mg dm<sup>-3</sup> dolazi do povećanja postotka uklanjanja bojila. Zanimljivo je prikazati usporedbu s anionskim bojilom, gdje u slučaju uklanjanja kongo crvenila na pivski trop, Kezerle A. (2020) navodi kako je došlo do porasta postotka uklanjanja bojila s povećanjem početne koncentracije bojila u području od 10 mg dm<sup>-3</sup> do 40 mg dm<sup>-3</sup>, a nakon toga do smanjenja postotka uklanjanja u koncentracijskom području od 50 mg dm<sup>-3</sup> do 200 mg dm<sup>-3</sup> (rezultati prikazani na Slici 5).

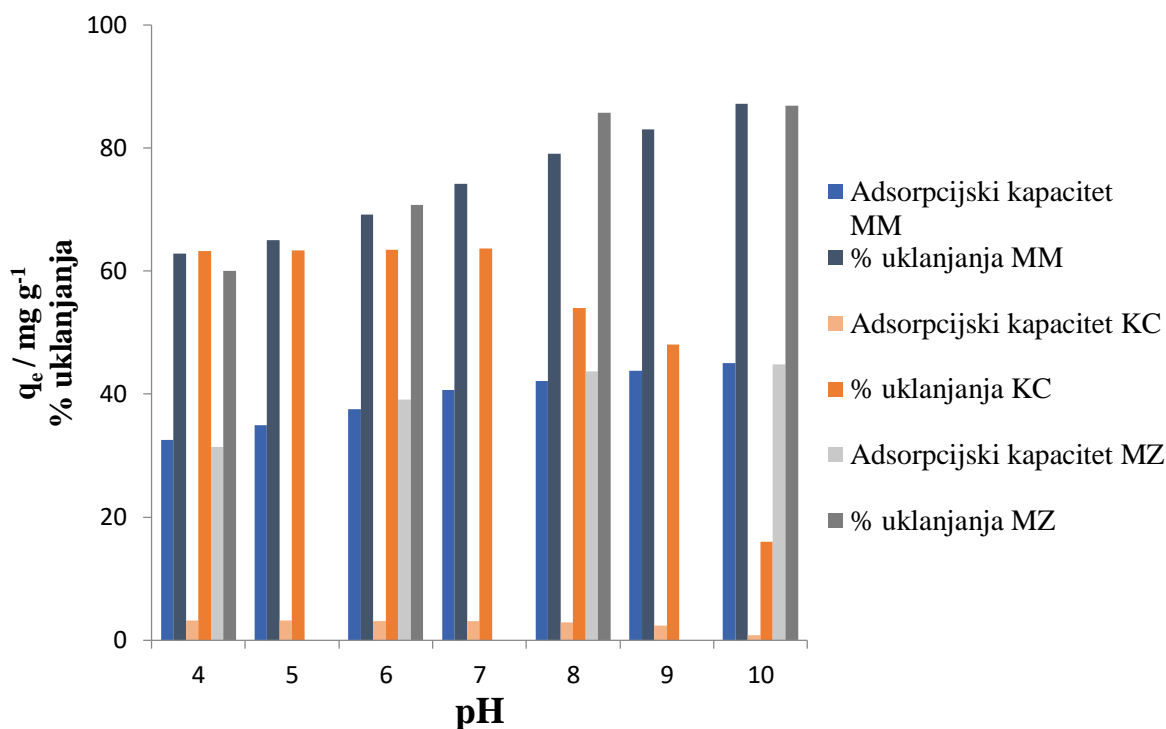


**Slika 5.** Utjecaj vremena adsorpcije na postotak uklanjanja metilenskog modrila, kongo crvenila i malahitnog zelenila pivskim tropom

Izvor (<http://zpio.unios.hr/wp-content/uploads/2020/12/antonija.kezerle.pdf>)

### 3.2.3. Utjecaj pH na proces adsorpcije

pH je jedan od važnijih faktora u procesu adsorpcije, a kao što je već spomenuto, najučinkovitije pH područje za adsorpciju ovisi o vrsti bojila. Kezerle A. (2020) u svom radu navodi kako je najpovoljnije pH područje za uklanjanje metilenskog modrila na pivski trop postignuto pri pH vrijednostima od 7 do 10 (Slika 6). Povećanjem pH vrijednosti došlo je do povećanja postotka uklanjanja metilenskog modrila i povećanja adsorpcijskog kapaciteta. Najveći postignuti postotak uklanjanja Kezerle A. (2020) postiže kod pH 10 i iznosio je 87,2%, a najveći adsorpcijski kapacitet je također postignut kod pH 10 i iznosio je  $45 \text{ mg g}^{-1}$ . Također de Araújo i suradnici (2020) navode da je za uklanjanje metilenskog modrila pomoću pivskog tropa najučinkovitije pri pH 11, kada je postignut najveći adsorpcijski kapacitet koji je iznosio  $95,2 \text{ mg g}^{-1}$ . Isto potvrđuju Reis i sur. (2018) gdje je najveći postotak uklanjanja malahitnog zelenila pomoću pivskog tropa postignut pri pH 10, a iznosio je 86,9% (Slika 6). Pomoću rezultata navedenih istraživanja može se zaključiti kako su metilensko modrilo i malahitno zelenilo kationska bojila i zbog toga je njihova učinkovitost uklanjanja bolja pri višim pH vrijednostima. Što se tiče uklanjanja kongo crvenila pomoću pivskog tropa, Kezerle A. (2020) u svom ispitivanju dobiva najbolji postotak uklanjanja i adsorpcijski kapacitet u pH rasponu od 4 do 7. Prema podacima ispitivanja postotak uklanjanja u tom pH rasponu je iznosio od 63,3% do 63,7%, a adsorpcijski kapacitet se kretao od  $3,2 \text{ mg g}^{-1}$  do  $3,10 \text{ mg g}^{-1}$ . Iz toga se zaključuje da za uklanjanje kongo crvenila povoljnije su niže pH vrijednosti jer ono anionsko bojilo (Slika 6).



**Slika 6.** Utjecaj pH na adsorpciju bojila metilenskog modrila (MM), kongo crvenila(KC) i malahitnog zelenila (MZ)

Izvor(<http://zpio.unios.hr/wp-content/uploads/2020/12/antonija.kezerle.pdf>)

### 3.2.4. Adsorpcijske izoterme i kinetika adsorpcije

Adsorpcijskom izotermom opisuje se rasprostranjenost molekule adsorbata između tekuće i krute faze pri adsorpcijskoj ravnoteži, a time se pruža i uvid u maksimalni adsorpcijski kapacitet adsorbensa. Kezerle A. (2020.) i Reis i sur. (2018.) i u svojim radovima za modeliranje eksperimentalnih rezultata upotrebljavaju Langmuirovu i Freundlichovu adsorpcijsku izotermu.

Obradivanjem eksperimentalnih rezultata dobivenih uklanjanjem metilenskog modrila na pivski trop u području početnih koncentracija bojila od  $10 \text{ mg dm}^{-3}$  do  $200 \text{ mg dm}^{-3}$ , Langmuirovim modelom, Kezerle A.(2020.) dobiva negativne vrijednosti parametara. Linearni koeficijent korelacije, u radu Kezerle A. (2020.) iznosio je od 0,004 do 0,007, prema tome navodi kako je slaganje eksperimentalnih podataka s primijenjenim modelom loše. Obradom istih eksperimentalnih podataka Freundlichovim modelom, Kezere A. (2020.)



dobiva vrijednosti koeficijenta korelacije od 0,720 do 0,925 te vrijednosti konstanti  $K_f$  i  $n$ , koje opisuju kapacitet vezanja adsorbata i afinitet adsorbensa prema adsorbentu. Kada je vrijednost koeficijenta  $n$  veća od 1 to znači da se radi o povoljnom fizikalnom procesu.

Eksperimentalni podatci u radu Kezerle A. (2020.) dobiveni za uklanjanje kongo crvenila adsorpcijom na pivski trop su zbog lošeg slaganja s primijenjenim modelima smanjeni na područje početne koncentracije bojila od  $20 \text{ mg dm}^{-3}$  do  $200 \text{ mg dm}^{-3}$ . Promatranjem i usporedbom vrijednosti koeficijenta korelacije Kezerle A. (2020.) navodi kako su eksperimentalni podatci, za kongo crvenilo, pokazali bolje slaganje sa Freundlichovim modelom (vrijednosti koeficijenta korelacije od 0,910 do 0,965), nego sa Langmuirovim modelom (vrijednosti koeficijenta korelacije od 0,760 do 0,965). Freundlichovim modelom, Kezerle A. (2020.) dobiva vrijednosti parametra  $n$  veće od 1, ali manje od 2 i to ukazuje na umjereno uspješan proces adsorpcije, te na fizikalni proces.

S druge strane Reis i sur. (2018.) u radu gdje se uklanja malahitno zelenilo pivskim tropom, eksperimentalni podatci bolje se slažu Langmuirovim modelom izoterme. Početne koncentracije bojila u radu Reis i sur. (2018.) bile su od  $50 \text{ mg dm}^{-3}$  do  $300 \text{ mg dm}^{-3}$ , a koeficijent linearne korelacije iznosi je 0,997 što znači da je postizanjem ravnoteže reakcije došlo do formiranja jednog sloja čestica adsorbata na površini pivskog tropa.

Važno je istražiti i kinetiku procesa adsorpcije jer se njome dobivaju informacije mehanizma adsorpcije, a samim time osigurava se teorijska podloga za razvoj i primjenu adsorbensa u industrijama. Kezerle A. (2020.) i Reis i sur. (2018) navode da kinetiku procesa uklanjanja metilenskog modrila, malahitnog zelenila i kongo crvenila na pivski trop, najbolje opisuje kinetički model pseudo-drugog reda, odnosno koeficijenti korelacije za model pseudo-drugog reda u oba istraživanja je bio veći. Navode u svojim radovima kako vrijednosti koeficijenta brzine adsorpcije  $k$ , ovise o uvjetima provođenja procesa, kao što su veličina čestica adsorbensa, koncentracija adsorbata, koncentracija adsorbensa, temperatura, pH i drugo. Model pseudo-drugog reda pretpostavlja da na površini adsorbensa se odvija i adsorpcija i ionska izmjena, a čimbenik koji ograničava brzinu adsorpcije je kemijsko vezanje za aktivna mjesta na površini adsorbensa.

## 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu pregleda rezultata objavljenih u relevantnim znanstvenim istraživanjima dobivenih u istraživanjima mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Pivski trop ima dobra svojstva za primjenu kao alternativni adsorbens kod uklanjanja sintetskih bojila iz otpadne vode.
- Utjecaj veličine čestica pivskog tropa na učinkovitost adsorpcije, prikazuje da se postotak uklanjanja svih bojila povećava sa smanjenjem veličina čestica pivskog tropa.
- Za uklanjanje kationskih bojila (metilensko modriilo i malahitno zelenilo) na pivski trop odgovara pH područje u rasponu od 7 do 11, dok prilikom uklanjanja anionskog bojila (kongo crvenilo) odgovara pH područje u rasponu od 4 do 7.
- Povećavanjem koncentracije adsorbensa, dolazi do povećanja postotka uklanjanja metilenskog modrila, malahitnog zelenila i kongo crvenila, ali se smanjuje adsorpcijski kapacitet.
- Povećanjem početne koncentracije bojila dolazi do povećanja adsorpcijskog kapaciteta.
- S obzirom na vrijeme adsorpcije bojila, primjećujemo da je u prvom dijelu reakcije karakteristično brzo uklanjanje, a zatim se brzina uklanjanja smanjuje do postizanja ravnotežnog stanja. Ravnotežno stanje postignuto je nakon 60 minuta za adsorpciju malahitnog zelenila, 120 min za metilensko modriilo i 240 min za adsorpciju kongo crvenila na pivski trop.
- Povećanjem početne koncentracije bojila malahitnog zelenila, metilenskog modrila i kongo crvenila tijekom adsorpcije pivskim tropom, dolazi do povećanja adsorpcijskog kapaciteta.

## 5. LITERATURA

1. Aneta V. Buntić (2017.): Priprema agroindustrijskog otpada za izdvajanje kationskih bojila i bioloških molekula iz vodene otopine procesom biosorpcije, Doktorska disertacija, Beograd: Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, str. 4-9, 22-23, 27-34, 95-116.
2. Bamforth SM, Singleton I.( 2005.): Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72:156
3. Chanzu HA, Onyari JM, Shiundu PM. (2019.): Brewers' spent grain in adsorption of aqueous Congo Red and Malachite Green dyes: Batch and continuous flow systems. *Journal of hazardous materials* 380:120897.
4. Chen X. (2015.): Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Dana, Information, College of Computer and Information, Hohai University, 6:14.
5. Contreras E, Sepúlveda L, Palma C. (2012.): Valorization of agroindustrial wastes as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solutions, *International Journal of Chemical Engineering*. article ID 679352.
6. Džaja Giuricin B. (2016): Biološki postupci obrade obojenih otopina voda, Završni rad, Osijek: Sveučilište Josip Jurja Strossmayera, str. 1-8.
7. De Araújo TP, Tavares FO, Vareschini DT, Barros MASD.( 2020.): Biosorption mechanisms of cationic and anionic dyes in a low-cost residue from brewer's spent grain. *Environmental Technology* 1:16.
8. Eichlerová I, Homolka L, Nerud F. (2007.): Decolorization of high concentrations of synthetic dyes by the white rot fungus *Bjerkandera adusta* strain CCBAS 232. *Dyes and Pigments* 75:38.
9. Franjković P. (2017): Utjecaj mase aktivnog ugljena na adsorpciju bojila reactive black 5, Završni rad, Zagreb: Tekstilno – tehnološki fakultet, str. 11-21.
10. Gusak H. (2016): Kemijska kakvoća otpadnih voda Brodarsko-posavske županije, Završni rad, Požega: Veleučilište u Požegi, str. 2-5
11. Gudelj I., Hrenović J., Landeka Dragičević T., Delaš F., Šoljan V., Gudelj H. (2011): Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnološke strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 62 (1), 91-100.

12. H. C. O. Reis, A. S. Cossolin, B. A. P. Santos, K. C. Castro, G. M. Pereira, V. C. Silva, P. T. Sousa Jr, E. L. Dall'oglio, L. G. Vasconcelos, E. B. Morais (2018.): Malt Bagasse Waste as Biosorbent for Malachite Green: An Ecofriendly Approach for Dye Removal from Aqueous Solution, *Journal of Biotechnology and Bioengineering* Vol:12, No:4
13. Hassaan MA, Nemr AE. (2017.): Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review, *American Journal of Environmental Science and Engineering* 1: 64.
14. Hessel C, Allegre C, Maisseu M. Charbit F, Moulin P (2006.): Guidelines and legislation for dye house effluents, *Journal of Environmental Management*: 83, 171-180, 2007.
15. Jurić T. (2014): Uklanjanje sintetskog bojila metilenskog modrila iz vodenih otopina upotrebom različitih bioadsorbensa, *Diplomski rad*, Osijek: Prehrambeno-tehnološki fakultet, str. 4-8.
16. Jaikumar V, Kumar SK, Prakash G. (2009.): Biosorption of acid dyes using spent brewery grains: Characterization and modeling, *International Journal of Applied Science and Engineering* 2:115.
17. Kezerle A. (2020.): Uklanjanje sintetskih bojila metilenskog modrila i kongo crvenila iz vodenih otopina adsorpcijom na pivski trop, *Doktorska disertacija*, Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, str. 4 -115.
18. Kammerer J, Carle R, Kammerer DR. 2011. Adsorption and Ion Exchange: Basic Principles and Their Application in Food Processing, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:22.
19. Kumar A, Jena HM (2016): Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *Result Phys* 6:651–658.
20. Ludwinowicz J, Jaroniec M (2015): Potassium salt-assisted synthesis of highly microporous carbon spheres for CO<sub>2</sub> adsorption. *Carbon* 82:297–303.
21. Mohammad Arifur Rahman, S. M. Ruhul Amin and A. M. Shafiqul Alam (2012): Removal of Methylene Blue from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Rice Husk, *Dhaka University Journal of Science* , 60 (2), 185–189.
22. Miodrag A. Šmelcerović (2016.): Prerada otpadne vode iz procesa bojenja pamuka i priprema za ponovnu upotrebu, *Doktorska disertacija*, Leskovac: Univerzitet u Nišu, str. 27-30.

23. Marić, V. , I. Nadvornik Z. (1995). Pivo - tekuća hrana. Zagreb: Prehrambeno-tehnološki inženjering, str. 24 – 26.
24. Milenković DD, Dašić PV, Veljković VB (2009) Ultrasound-assisted adsorption of copper(II) ions on hazelnut shell activated carbon. *Ultrason Sonochem* 16:557–563.
25. Mussato SI, Dragone G, Roberto IC. (2006.): Brewers` spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science* 43:1.
26. Petrinović K. (2014.): Uklanjanje sintetskog bojila malahitnog zelenila iz vodenih otopina upotrebom različitih bioadsorbensa, Diplomski rad, Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, str. 30-38.
27. Ramonna Kosheleva, Athanasios C. Mitropoulos, George Z. Kyzas (2018.): Activated Carbon from Food Waste, ur. Springer International Publishing str. 160-173.
28. R. Grujić, B. Odžaković, S. Grujić (2009.): Upotreba prehrambenih boja u izradi prehrambenih proizvoda – koristi i rizici, International Conference, Univerzitet Istočno Sarajevo i Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, str.1-2.
29. Roy U. Manna S, Senputa S, Bhowal A, Das P, Datta S, Mukopadhyay A.( 2018.): Dye Removal Using Microbial Biosorbents. U: Green Adsorbents for Pollutant Removal. Springer, pp 253–280.
30. Shamsuddin MS, Yusoff NRN, Sulaiman MA (2016.): Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, *Procedia Chemistry* 19:558–565.
31. Sánchez Orozco R, Balderas Hernández P, Roa Morales G, Ureña Núñez F, Orozco Villafuerte J, Lugo Lugo V, Flores Ramírez N, Barrera Díaz CD, Cajero Vázquez P. (2014.): Characterization of Lignocellulosic Fruit Waste as an Alternative Feedstock for Bioethanol Production. *BioResources* 9:2.
32. Silva JP, Sousa S, Rodrigues J, Antunes H, Porter JJ, Gonçalves I, Ferreira-Dias S. (2004.): Adsorption of acid orange 7 in aqueous solutions by spent brewery grains, *Separation and Purification Technology* 40:309.
33. Spagnuolo M, Crecchio C, Pizzigallo MDR, Ruggiero P. (1997.): Synergistic effects of cellulolytic and pectinolytic enzymes in degrading sugar beet pulp, *Bioresource Technology* 60:215.
34. Šikić Z,( 2016.): Sustavi gospodarenja vodom, Sveučilište u Zadru, Zadar
35. Tuškar B. (2014): Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, ur. Croatia knjiga, Zagreb, str. 13-27.

36. Velcl M. (2018.): Određivanje mehanizma adsorpcije na adsorbensu pripremljenom od ljuske lješnjaka, Završni rad, Požega: Veleučilište u Požegi, str. 2-5.
37. Valix M, Cheung WH, McKay G (2004.): Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere* 56:493–501.