

ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NA ADSORBENSU PRIPREMLJENOM OD LJUSKE LJEŠNJAKA

Velcl, Mihaela

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Polytechnic in Pozega / Veleučilište u Požegi**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:112:382146>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



VELEUČILIŠTE U POŽEGI
STUDIA SUPERIORA POSEGANA

Repository / Repozitorij:

[Repository of Polytechnic in Pozega - Polytechnic in Pozega Graduate Thesis Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U POŽEGI



MIHAELA VELCL, 1087/11

**ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NA
ADSORBENSU PRIPREMLJENOM OD LJUSKE
LJEŠNJAKA**

ZAVRŠNI RAD

Požega, 2018. godine

VELEUČILIŠTE U POŽEGI
POLJOPRIVREDNI ODJEL
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

**ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NA
ADSORBENSU PRIPREMLJENOM OD LJUSKE
LJEŠNJAKA**

ZAVRŠNI RAD

IZ KOLEGIJA TEHNOLOŠKE OPERACIJE

MENTOR: dr.sc. Maja Ergović Ravančić

STUDENT: Mihaela Velcl

Matični broj studenta: 1087/11

Požega, 2018. godine

SAŽETAK

Fluor je štetan element za ljudski organizam, odnosno unos fluora mora biti kontroliran iz razloga što prekomjerna količina uzrokuje brojne zdravstvene probleme. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO), maksimalna preporučena koncentracija fluorida u vodi za piće iznosi 1,5 mg/L.

Metodom adsorpcije moguće je vrlo uspješno vršiti pročišćavanje otpadnih voda, a samim time i povišenih koncentracija fluorida.

Cilj ovoga rada je ispitivanje mehanizma adsorpcije fluorida iz modelnih otopina različitih koncentracija na adsorbens koji je pripremljen od ljuske lješnjaka pri čemu je utvrđeno kako je navedeni adsorbens pogodan za uklanjanje manjih udjela fluorida iz otopine.

Ključne riječi: adsorpcija, ljuska lješnjaka, fluoridi, aktivni ugljen

SUMMARY

Fluoride is a hazardous element for the human body, fluoride intake has to be controlled because excessive amounts cause many health problems. According to the World Health Organization (WHO), the maximum recommended fluoride concentration in drinking water is 1,5 mg / L.

Adsorption is a very successful method for wastewater treatment and high fluoride concentrations.

The aim of this research is to investigate the fluoride adsorption mechanism from water solution of different concentrations on adsorbents prepared from hazelnut shells, where it has been found that adsorbent is suitable for removing a lower fluoride content from the solution.

Key words: adsorption, hazelnut shell, fluoride, activate carbon

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PREGLED LITERATURE	2
2.1. Adsorpcija	2
2.2. Vrste adsorpcije.....	3
2.2.1. Fizikalna adsorpcija.....	3
2.2.2. Kemijska adsorpcija (kemisorpcija).....	3
2.3. Čimbenici koji utječu na adsorpciju.....	4
2.3.1. Karakteristike adsorbata	4
2.3.2. Kemija površine adsorbensa.....	4
2.3.3. Veličina čestica adsorbensa.....	5
2.3.4. Površina i struktura pora adsorbensa.....	5
2.3.5. Utjecaj temperature	5
2.3.6. pH otopine	5
2.4. Kinetika adsorpcije.....	6
2.4.1. Kinetički model pseudo-prvog reda	6
2.4.2. Kinetički model pseudo-drugog reda	7
2.5. Adsorpcijske izoterme.....	7
2.5.1. Freundlich-ova adsorpcijska izoterma.....	7
2.5.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma	8
2.6. Adsorbensi.....	9
2.6.1. Aktivni ugljen.....	9
2.6.2. Dobivanje aktivnog ugljena	9
2.6.4. Faza aktivacije.....	10
2.6.5. Sirovine za dobivanje aktivnog ugljena	11
2.7. Fluor	11
2.7.1. Svojstva fluorida	11
2.7.3. Rasprostranjenost fluorida i njegovo djelovanje na ljudsko zdravlje	12
3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA.....	14
3.1. Zadatak.....	14
3.2. Priprema aktivnog ugljena	14
3.3. Provedba adsorpcije	16

3.4. Mjerenje koncentracije fluorida	17
4. REZULTATI.....	19
5. RASPRAVA.....	26
6. ZAKLJUČAK	28
7. LITERATURA.....	29
Popis slika i tablica.....	30

1. UVOD

Fluor je klasificiran kao jedan od onečišćivača vode za ljudsku potrošnju koji uzrokuje velike zdravstvene probleme. Prisutnost velike količine fluorida uzrokuje urođene mane, stomatološke i koštane fluoroze, smanjenje učinaka reprodukcije te imunoloških učinaka (Fawell, 2006).

Kontaminacija fluorom nastaje zbog industrijskih otpadnih voda tijekom proizvodnje aluminija, čelika, stakla, poluvodiča ili pak upotrebe sredstava za zaštitu bilja (Shen, 2003).

Adsorpcija je pojava da se na graničnoj površini između dviju faza (površine čvrstog tijela okruženog tekućinom ili plinom) nakuplja neka tvar u koncentraciji većoj nego što vlada u unutrašnjosti susjednih faza. Adsorpcija je moguća na svakoj površini uz uvjet da je temperatura dovoljno niska ili tlak dovoljno velik. Osobito je izražena u sustavima koji imaju velik omjer površine i volumena (porozna tijela, koloidni sustavi, prašci i dr.). Koristi se za počišćivanje i razdvajanje plinova i tekućina (uklanjanje boja, mirisa, otrova) (Shaobin, 2010).

Cilj ovog rada je istražiti utjecaj različitih temperatura na adsorpciju fluorida iz modelnih otopina pomoću aktivnog ugljena dobivenog karbonizacijom ljuske lješnjaka.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Adsorpcija

Primjena procesa adsorpcije ima dugu povijest koja seže do 450 g. pr Kr., kada su se prema zapisima Hindua, filtri ispunjeni ugljenom i pijeskom koristili u svrhu pročišćavanja vode. U 15. stoljeću moreplovci su pitku vodu pohranjivali u pougljene drvene bačve kako bi ostala svježija. Godine 1773. švedski kemičar Karl Wilhelm Scheele prvi je promatrao adsorpciju plinova pomoću ugljena. Nekoliko godina kasnije aktivni ugljen počeo se koristiti za obezbojavanje kapljevina te u industriji šećera za obezbojenje sirupa.

Industrijska primjena adsorbensa postala je uobičajena nakon primjene aktivnog ugljena u plinskim maskama tijekom Drugog svjetskog rata za zaštitu vojnog osoblja od otrovnih plinova. Osim aktivnog ugljena za eliminaciju mirisa te pročišćavanje zraka i industrijskih plinova korišteni su adsorbensi poput glinice, boksita, dok su se za adsorpciju onečišćenja prisutnih u naftnim frakcijama i uljima, mastima te voskovima koristili fullerova zemlja i periklas (Lanček, 2012).

Adsorpcija je nagomilavanje (akumuliranje) čestica iz susjedne (plinovite ili kapljevite) faze na površini krute faze, a uzrok je djelovanje privlačnih sila između čestica na krutoj površini i onih iz susjedne faze. Adsorpcija na graničnoj površini između dviju kapljevina ili između kapljevine i plina je važna pri nastanku pjene, raspršivanju kapi u plinu, emulgiranju i sl. Adsorpcija tvari na površinu čvrste tvari, a koje prolaze kroz cijeli volumen naziva se persorpcija. Čvrsta tvar na čijoj se površini odvija adsorpcija naziva se adsorbent, a tvar koja se adsorbira adsorptiv ili adsorbant.

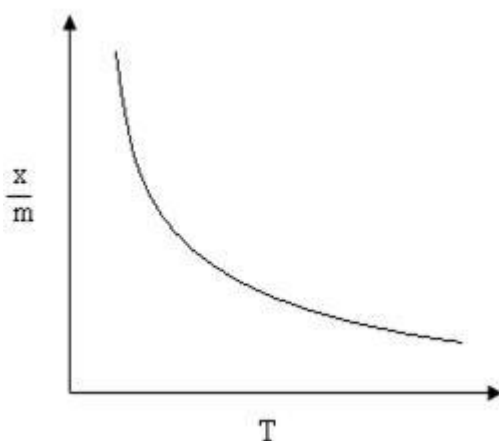
Adsorpcija se primjenjuje za čišćenje i sušenje plinova, čišćenje otopina, razdvajanje smjese plinova ili para, izdvajanje hlapivih para otapala iz plinske smjese, kromatografiju te ionsku izmjenu (Chemistry learning, 19.12.2017., URL).

2.2. Vrste adsorpcije

2.2.1. Fizikalna adsorpcija

Fizikalna adsorpcija podrazumijeva proces u kojem se adsorbirana tvar veže na površinu adsorbensa slabim međumolekulskim silama (Rozgaj, 2007). Bazira se na Van der Waalsovima silama te ima niski stupanj specifičnosti. Fizijsorbirane čestice zadržavaju svoj kemijski identitet odnosno početnu kemijsku strukturu tako da se desorpcijom mogu vratiti u svoje prvotno stanje (Chemistry learning, 19.12.2017., URL).

Fizikalnu adsorpciju karakterizira niska entalpija adsorpcije, od 20 do 40 kJ mol⁻¹. Odvija se na niskim temperaturama, ispod točke vrelišta adsorbensa, a svako povećanje temperature uzrokuje smanjenje intenziteta procesa (Chemistry learning, 19.12.2017., URL).



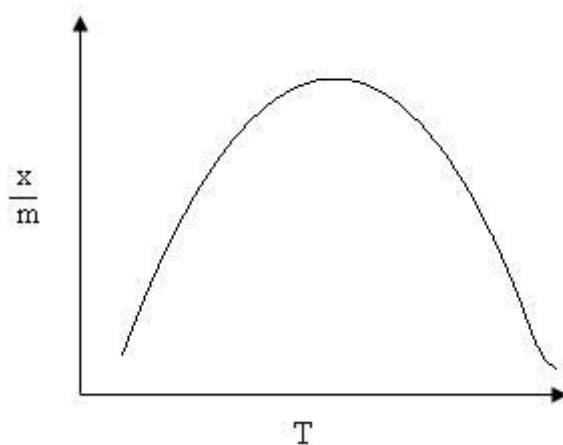
Slika 1. Odnos fizisorpcije i temperature (x/m – odnos udjela adsorbanta i adsorbensa)
(Chemistry learning, 19.12.2017., URL).

2.2.2. Kemijska adsorpcija (kemisorpcija)

Molekule ili atomi adsorbanta stvaraju jaku kemijsku vezu s adsorbensom te nastoje naći mjesta da se maksimalno, s obzirom na koordinacijski broj, povežu s adsorbensom. Energetski efekti su vrlo veliki, a iznose 100 – 400 kJ mol⁻¹ kao kod prave kemijske reakcije, ali dužeg vremenskog trajanja. Kada se jednom formira kovalentna veza, teško ju je raskinuti,

prema tome desorpcija, ukoliko se radi o kemisorpciji, ide vrlo teško te se stoga može reći da je kemijska adsorpcija nepovratan proces (Košutić, 2007).

Kemijska adsorpcija se može odvijati pri svim temperaturama. S porastom temperature najprije dolazi do povećanja, a potom do smanjenja intenziteta vezanja (Slika 2.).



Slika 2. Odnos kemisorpcije i temperature (x/m – odnos udjela adsorbanta i adsorbensa)
(Chemistry learning, 19.12.2017., URL).

2.3. Čimbenici koji utječu na adsorpciju

2.3.1. Karakteristike adsorbanta

Topljivost adsorbanta je možda najznačajnije svojstvo koje utječe na kapacitet adsorpcije. Općenito, veća topljivost upućuje na snažno međudjelovanje sustava otopljena tvar - otapalo te se očekuje niža učinkovitost adsorpcije zbog neminovnog prestanka interakcije sustava otopljena tvar - otapalo i to prije nastupanja samog procesa adsorpcije (Lanček, 2012).

2.3.2. Kemijska struktura površine adsorbensa

Prisutnost specifičnih funkcionalnih skupina na površini adsorbensa daje stanovite karakteristike koje utječu na sam proces adsorpcije (Lanček, 2012). Adsorpcijski kapacitet adsorbensa, a time i njegova kvaliteta i mogućnost upotrebe, određen je u prvom redu poroznošću strukture, brojem pora kao i brojem i vrstom površinski aktivnih skupina (Ergović Ravančić, 2014).

2.3.3. Veličina čestica adsorbensa

Površina neporoznih adsorbensa povećava se proporcionalno sa smanjenjem veličine njihovih čestica. Posljedica je povećanje adsorpcijskog kapaciteta uz smanjenje promjera čestica (Lanček, 2012).

2.3.4. Površina i struktura pora adsorbensa

Budući da proces adsorpcije rezultira koncentriranjem tvari iz otopine na površini adsorbensa, površina je jedan od glavnih čimbenika koji utječu na adsorpcijski kapacitet adsorbensa. Općenito je adsorpcijski kapacitet krutih adsorbensa proporcionalan njihovoj specifičnoj površini pa adsorpcija određenih molekula (tvari) raste s povećanjem površine (Lanček, 2012).

2.3.5. Utjecaj temperature

Kako se proces adsorpcije odvija spontano, prati ga smanjenje slobodne energije sustava. Isto tako prisutno je smanjenje entropije zbog gubitka stupnjeva slobode otopljene tvari pri prolasku od otopljenog stanja do adsorbiranog stanja. Temperatura, iako najčešće ubrzava adsorpciju, nema specifičan utjecaj na učinak adsorpcije budući da su istraživanja pokazala kako porast temperature može adsorpcijski kapacitet pojedinog adsorbensa povećati, smanjiti ili ga ne promijeniti.

Povećanje temperature će rezultirati smanjenjem ravnoteže kapaciteta adsorpcije pri čemu niža temperatura pogoduje povećanju kapaciteta (Ergović Ravančić, 2014).

2.3.6. pH otopine

Uklanjanje fluorida iz vode uključuje nekoliko čimbenika kao što su pH, prisutnost drugih iona, temperatura, veličina čestica adsorbensa, sastav površine adsorbensa i dr.

pH se općenito smatra vrlo važnim čimbenikom. Adsorpcija fluorida je niska i na vrlo niskim i na visokim pH vrijednostima. pH na kojem je moguće ukloniti maksimalnu količinu fluorida ovisi o karakteristikama adsorbensa, pri čemu su istraživanja pokazala kako se optimalna pH vrijednost kreće od 4 do 8.

Glavni razlog za smanjenje udjela uklonjenih fluorida adsorpcijom ukoliko je pH vrijednost ispod pH 4 je taj što se fluor nalazi u obliku fluorovodične kiseline koja pri niskim pH vrijednostima slabo disocira.

Pri pH vrijednostima iznad 7-8 mogućnost uklanjanje fluorida također se smanjuje zbog toga što je površina aktivnog ugljena postala negativno nabijena, ali i zbog prisutnosti veće koncentracije negativno nabijenih iona koji konkuriraju fluoridnim ionima za adsorpcijsko mjesto na adsorbensu.

Neutralni pH koji se obično nalazi u prirodnim vodama, obično je vrlo dobra sredina za proces adsorpcije u kojoj je moguće ukloniti zadovoljavajući udio fluorida (Paripurnanda, 2013).

2.4. Kinetika adsorpcije

2.4.1. Kinetički model pseudo-prvog reda

Općenito prvi model koji opisuje neki adsorpcijski proces je model pseudo-prvog reda kojeg je razvio Lagergren 1898. godine kako bi opisao kinetički proces adsorpcije oksalne i malonske kiseline na drveni ugljen. Navedeni model se primjenjuje i danas s ciljem opisivanja mehanizma adsorpcije, a opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mjesta za vezanje adsorbanta na površini adsorbensa (Ergović Ravančić, 2014).

Jednadžba kinetike modela pseudo – prvog reda ima oblik:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

q_e (mg g⁻¹) – količina adsorbiranih čestica u stanju ravnoteže,

q_t (mg g⁻¹) – količina adsorbiranih čestica na adsorbensu za vrijeme t ,

k_1 (g mg⁻¹ min⁻¹) – konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda.

Linearni oblik jednadžbe kinetike modela pseudo – prvog reda ima oblik:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (2)$$

2.4.2. Kinetički model pseudo-drugog reda

Jednadžba modela pseudo-drugog reda bazira se na ravnotežnom adsorpcijskom kapacitetu, a model je zasnovan na pretpostavci da se adsorpcija temelji na kemisorpciji drugog reda (Ergović Ravančić, 2014).

Jednadžba kinetičkog modela pseudo drugog reda ima oblik:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Linearni oblik jednadžbe kinetike modela pseudo – prvog reda ima oblik:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{(k_2 q_m^2)} \quad (4)$$

Gdje je:

qm_2 (mg g⁻¹) – ravnotežni adsorpcijski kapacitet,

q_t (mg g⁻¹) – adsorpcijski kapacitet u vremenu t ,

t (min) – vrijeme,

k_2 (g mg⁻¹min⁻¹) – konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda.

2.5. Adsorpcijske izoterme

2.5.1. Freundlich-ova adsorpcijska izoterma

Freundlich-ova izoterma opisuje adsorpciju u sustavima s visoko heterogenom površinom. Pretpostavka je da se adsorpcija ne odvija izričito stvaranjem monomolekularnog sloja nego je moguće nastanak i višemolekularnog sloja adsorbiranih čestica kao i da postoji interakcija među adsorbiranim molekulama pri čemu energija adsorpcije ovisi o stupnju pokrivenosti površine adsorbensa (Ergović Ravančić, 2014).

Freundlich-ov model, također, pretpostavlja da su adsorpcijska mjesta na adsorbensu eksponencijalno raspoređena u odnosu na toplinu adsorpcije, a prikazuje se jednadžbom:

$$q_e = K_F \times \gamma_e^{l/n} \quad (5)$$

Linearni oblik Freundlichove jednadžbe ima oblik:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \gamma_e \quad (6)$$

q_e (mg g^{-1}) – adsorpcijski kapacitet (ravnotežna koncentracija adsorbiranih iona na adsorbensu),
 γ_e (mg L^{-1}) – ravnotežna koncentracija fluorida u modelnoj otopini,
 n – funkcija jačine adsorpcije (veći n – jača adsorpcija),
 K_F ($\text{mg g}^{-1}(\text{L/mg})^{1/n}$) – Freundlichova adsorpcijska ravnotežna konstanta, koja se odnosi na energiju adsorpcije.

2.5.2. Langmuir-ova adsorpcijska izoterma

Langmuir-ova izoterma je najčešće korištena izoterma s ciljem opisivanja mehanizama različitih adsorpcijskih procesa, a temelji se na pretpostavci da se adsorpcija odvija na energetski ujednačenoj površini adsorbensa pri čemu svaki adsorpcijski centar može vezati samo jednu molekulu adsorbanta čija mogućnost vezanja ovisi od stupnja pokrivenosti površine.

Proces adsorpcije završava postizanjem ravnoteže, odnosno kada se dostigne konačan kapacitet za određeni adsorbens koji odgovara monomolekularnom sloju adsorbirane tvari na površini adsorbensa, a koje ne ostvaruju međusobno nikakvu interakciju (Ergović Ravančić, 2014).

Jednadžba Langmuirove izoterme ima oblik:

$$q_e = q_m \frac{K_L \times \gamma_e}{1 + K_L \times \gamma_e} \quad (7)$$

Linearni oblik Langmuir-ove jednadžbe ima oblik:

$$\frac{\gamma_e}{q_e} = \frac{\gamma_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \times q_m} \quad (8)$$

q_e (mg g^{-1}) – adsorpcijski kapacitet (ravnotežna koncentracija adsorbiranih iona na adsorbensu),
 q_m (mg g^{-1}) – maksimalni adsorpcijski kapacitet adsorbensa,
 γ_e (mg L^{-1}) – ravnotežna koncentracija fluorida u modelnoj otopini,
 K_L (L mg^{-1}) – Langmuir-ova adsorpcijska ravnotežna konstanta, koja se odnosi na energiju adsorpcije.

Maksimalni adsorpcijski kapacitet, q_m , daje uvid u zasićenost monomolekularnog sloja na površini adsorbensa, dok se Langmuir-ova konstanta, K_L , odnosi na energiju adsorpcije (Ergović Ravančić, 2014).

2.6. Adsorbensi

2.6.1. Aktivni ugljen

Aktivni ugljen se kao adsorbens jako puno upotrebljava za uklanjanje najrazličitijih nečistoća iz voda i zraka. Njegova je površina mikroporozna, a stupanj poroznosti ovisi o načinu njegove pripreme (o materijalu, temperaturi, smjesi plinova kojima se aktivira itd.) Pore aktivnog ugljena su vrlo male, mikrometarskog reda veličine, pa čak i manje, i u njima nije lako odrediti aktivnu površinu (Košutić, 2007).



Slika 3. Aktivni ugljen (Wikipedia, 19.12.2017., URL)

2.6.2. Dobivanje aktivnog ugljena

Proizvodnja aktivnog ugljena započinje pripremanjem sirovine na način da se ona višekratno ispere vodom ili razrijeđenim otopinama kiseline s ciljem uklanjanja mineralnih nečistoća, osuši, usitni kako bi omogućio što veći pristup sredstvu za aktivaciju te prosije radi dobivanja odgovarajućeg granulometrijskog sastava (Ergović Ravančić, 2014).

2.6.3. Faza karbonizacije

Nakon pripreme sirovine slijedi faza karbonizacije tj. termičke obrade na visokim temperaturama pri čemu se počinje stvarati mikroporozna struktura aktivnog ugljena (Ergović Ravančić, 2014).

Proces karbonizacije odvija se u prisutnosti plemenitih plinova kao što su argon i dušik na temperaturama od 600 – 900 °C. Proces oksidacije odvija se u prisutnost vodene pare, kisika ili ugljikova dioksida na temperaturama većim od 250 °C, najčešće od 600 – 1200 °C. Kemijska aktivacija podrazumijeva proces karbonizacije na temperaturama od 450 – 900 °C prije čega se materijal impregnira određenim reagensima poput fosforne kiseline, kalijeva hidroksida, natrijeva hidroksida., kalcijeva i cinkova klorida. Elementarni sastav aktivnog ugljena čini: 88 % C, 0,5 % H, 0,5 % N, 1,0 % S i 6 do 7 % O, a ostatak predstavlja pepeo anorganskog podrijetla.

Sadržaj kisika varira ovisno o vrsti materijala i uvjetima procesa aktivacije. U fazi karbonizacije, osim plinovitih produkata, nastaje i čvrsti ugljični ostatak (eng. *char*) kod kojega je udio ugljika znatno veći nego u početnoj sirovini, a sastoji se od dezorijentiranih grafitnih kristalnih nakupina dok prostor između njima čini osnovu mikroporoznosti (Ergović Ravančić, 2014).

2.6.4. Faza aktivacije

Nakon faze karbonizacije, materijal još uvijek nema razvijenu poroznu strukturu zbog čega se ne može upotrebljavati kao adsorbens osim ako se poroznost ne poboljša ili aktivira nekim od sredstava za aktivaciju. Fizikalna aktivacija podrazumijeva parcijalnu oksidaciju proizvoda karbonizacije pomoću vodene pare, ugljik dioksida, kisika ili zraka. Proizvod se zatim hladi do sobne temperature u inertnoj atmosferi. Industrijska primjena ovakvog načina dobivanja aktivnog ugljena je prilično skupa te se unatoč izrazito dobrim osobinama proizvoda vrlo rijetko koristi.

Kemijska aktivacija podrazumijeva karbonizaciju sirovine pri temperaturama 450 do 700 °C prethodno tretirane odgovarajućom aktivirajućim sredstvom u inertnoj atmosferi. Najčešća aktivirajuća sredstva koja se koriste su cinkov klorid, fosfatna, nitratna, sumporna i klorovodična kiselina te kalijev i natrijev hidroksid (Ergović Ravančić, 2014).

2.6.5. Sirovine za dobivanje aktivnog ugljena

Bilo koji čvrsti materijal koji ima visok udio ugljika može se koristiti kao sirovina za proizvodnju aktivnog ugljena. Kao mogući izvor se često uzimaju u obzir drvo, lignocelulozna biomasa, treset, kokosova ljuska, lignit i kameni ugalj, koštice šljive, kajsije, breskve, ljuske lješnjaka, badema, oraha i brojni drugi. Piroliza lignoceluloznog materijala je složen proces u kome nastaje veliki broj produkata koji se mogu klasificirati kao katran, isparljive tekućine, plinovi te čvrsti ugljični ostatak. Osobine dobivenog proizvoda ovise o vrsti polazne sirovine, kao i o vrsti, te stupnju aktivacije.

Odabir odgovarajuće sirovine se temelji na sljedećim kriterijima (Momčilović, 2012):

- da se iz upotrijebljene sirovine može dobiti aktivni ugljen velike gustoće, tvrdoće i visokog adsorpcijskog kapaciteta,
- da sirovina ima nizak sadržaj anorganskih tvari,
- da sirovina bude jeftina i lako dostupna,
- da iskoristivost sirovine bude što veća.

Aktivni ugljen primjenjuje se u obliku praška ili granulata. Granulirani aktivni ugljen ima veći kapacitet adsorpcije od aktivnog ugljena u obliku praška, a njegova upotreba unatoč većoj cijeni može biti opravdana postizanjem bolje učinkovitosti adsorpcijskog procesa (Košutić, 2007).

2.7. Fluor

2.7.1. Svojstva fluora

Pojava fluora u vodi moguća je zbog prirodnih pojava i ljudske aktivnosti. Fluor je često prisutan u mineralima te može biti ispran erozijom zbog kišnice koja dovodi do kontaminacije podzemnih i površinskih voda. S druge strane, znatna kontaminacija fluorom nastaje zbog industrijskih otpadnih voda tijekom proizvodnje aluminija, čelika, stakla, poluvodiča ili pak upotrebe sredstava za zaštitu bilja.

Fluor se nalazi u svim prirodnim vodama u određenim koncentracijama. Morska voda obično sadrži oko 1 mg L^{-1} , dok riječna i jezerska uglavnom sadrže koncentracije manje od $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. U podzemnim vodama, koncentracija fluorida ovisi o prirodi stijena i minerala koji ih sadrže, a koncentracija im se može povećati tijekom izmjene kationa. Prema normama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), gornja koncentracija fluorida u pitkoj vodi iznosi $1,5 \text{ mg L}^{-1}$

¹. Za uklanjanje fluorida iz vode koriste se metode prirodnog taloženja, membranski procesi, elektrolitičko uklanjanje, ionska izmjena, te adsorpcija na različitim adsorbensima kao što su boksit, glinica, hematit, granulirana keramika, kamen plavac, hitin i hitozan, narančina kora, granulirani željezo hidroksid, celuloza, kaolinit, zeolit te aktivni ugljen (Fawell, 2006).

2.7.2. Adsorpcija fluorida iz vode

Iako postoje različite metode kojima se vrši defluoridacija pitke vode, adsorpcija je najčešće korištena i primjenjiva metoda zbog brojnih prednosti kao što su učinkovitost, jednostavnost rada i dizajna te ekonomski i ekološki razlozi.

Prilikom odvijanja ovog postupka važan je odabir adsorbensa koji će se koristiti u procesu adsorpcije, to jest bitna su svojstva i karakteristike adsorbensa.

Dokazano je kako se adsorpcija povećava s povećanjem koncentracije adsorbensa i obrnuto, no važna su i strukturna svojstva adsorbensa i njihova povezanost između fluorida i adsorpcije.

Adsorbensi koji se mogu koristiti u uklanjanju fluorida iz vode su metalni oksidi i hidroksidi, aktivne glinice, zeoliti, aktivni karbonati, prirodni materijali i slično. Prilikom različitih istraživanja adsorpcije fluorida došlo se do zaključka da je učinak uklanjanja fluorida adsorpcijom najviši u prvih 5-120 min gdje se praktički 90 % fluorida adsorbira, a nakon toga se taj udio značajno smanjuje i približava nuli što zapravo označava da je postignuta ravnoteža.

Što se tiče temperature nije dokazan njezin konstantan utjecaj na adsorpciju fluorida, no uočeno je kako adsorpcija postaje učinkovitija s porastom temperature.

Adsorpcija je široko primjenjiva metoda koja se koristi za defluoridaciju vode. Najdominantniji čimbenik koji utječe na adsorpciju fluorida je pH vrijednost vode, a zatim svojstva adsorbensa. U budućnosti, važno je provoditi površinske modifikacije adsorbenata kako bi se povećala njihova sposobnost i mogućnost adsorpcije. Važno je utvrditi kako više puta koristiti iste adsorbense tijekom nekoliko operativnih ciklusa, a da se pri tome ne gubi njihov adsorpcijski kapacitet (Paripurnanda, 2013).

2.7.2. Rasprostranjenost fluorida i njegovo djelovanje na ljudsko zdravlje

Kao jedan od elemenata u tragovima, fluorid je neophodan kako bi se spriječio karijes, ali višak unosa je štetan za ljudsko zdravlje te može izazvati stomatološke ili koštane fluoroze.

To ne samo da utječe na zube i kosti, već njegovo nakupljanje tijekom dugog vremenskog razdoblja može dovesti do raka, osteoskleroze te neuroloških problema organizma.

Brojne studije, koristeći razne tehnike, pokušali su procijeniti dnevni unos fluorida i došli do zaključka kako se optimalni unos fluorida u organizam kreće od 0,01 do 0,13 mg kg⁻¹ tjelesne mase. Od ukupne količine fluorida koji se unesu u organizam čak se 75 do 90 % apsorbira.

U kiseloj sredini želuca, fluoridi se prevode u hidrogenfluorid koji se u udjelu od 40 % prenosi dalje u probavni trakt odakle dopijeva u krvotok. Nakon što se apsorbiraju u krvi, fluoridi putuju kroz cijelo tijelo dok se 99 % ne zadrži u kalcijem bogatim područjima kao što su zubi i kosti gdje se inkorporiraju u njihove kristalne rešetke. Mali udio apsorbiranog fluorida koji se nije ugradio u kristalne rešetke zubi i kostiju, izbacuje se iz tijela putem urina.

Endemske fluoroze poprimile su globalne razmjere, događaju se diljem svijeta i pogađaju milijune ljudi. Samo u Kini je zabilježeno 38 milijuna ljudi pogođeno dentalnom, a 1,7 milijuna koštanom fluorozom, dok u Indiji 20 milijuna ljudi ima neki od oblika fluoroze. Smatra se da na svjetskoj razini ima oko 70 milijuna ljudi pogođenih fluorozom uzrokovanom prekomjernom koncentracijom fluorida u vodi (Fawell, 2006).

3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. Zadatak

Cilj ovoga rada je pripremiti aktivni ugljen iz ljuske lješnjaka aktivacijom sa sumpornom kiselinom te istražiti mogućnost adsorpcije fluorida iz modelnih otopina na navedeni aktivni ugljen pri različitim temperaturama.

3.2. Priprema aktivnog ugljena

Za provedbu istraživanja koristio se aktivni ugljen lješnjaka koji je proizveden kemijskom aktivacijom sa sumpornom kiselinom.

Proces proizvodnje i aktivacije aktivnog ugljena prikazan je na slici 4. Priprema započinje usitnjavanjem ljuske lješnjaka u električnom mlinu. Samljeveni uzorak se zatim propusti kroz dva sita čije su veličine očica 2 mm i 0,2 mm. Na taj način se dobije veličina čestica od 0,2 do 2 mm. Dobiveni usitnjeni uzorak ljuske lješnjaka potom se karbonizira na plameniku dok ne iščeznu i posljednji tragovi dima.

Nakon karbonizacije slijedi hlađenje ugljena na sobnu temperaturu, a potom aktivacija sa 96 % - tnom sumpornom kiselinom koncentracije u omjeru 1:1. Smjesa ugljena i kiseline je ostavljena 24 sata na sobnoj temperaturi uz povremeno miješanje, nakon čega je profiltrirana pomoću Büchnerovog lijevka, višekratno isprana destiliranom vodom sve dok pH nije dostigao vrijednost 4.0. Isprani uzorak je sušen u sušioniku na 105 °C kroz 3 sata, ohlađen na sobnu temperaturu te spremljen u staklenu bocu sa čepom radi zaštite od vlage.



Slika 4. Proces proizvodnje aktivnog ugljena (Izvor: autor)

3.3. Provedba adsorpcije

Za provedbu adsorpcije je potrebno odvagati po 1 g uzorka aktivnog ugljena lješnjaka u 9 Winklerovih bočica (Slika 5) u koje se odmjeri 100 ml modelne otopine fluorida koncentracija 2, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 mg/l. Modelne otopine su dobivene razrjeđivanjem otopine koncentracije 100 mg/l koja je dobivena otapanjem 0,221 g bezvodnog NaF u 1 l destilirane vode.



Slika 5. Winklerove bočice (Izvor: autor)

Adsorpcija se provodi u termostatskoj tresilici (Slika 6.) kroz 120 minuta sa 240 potresanja u minuti pri temperaturama od 25, 35 i 45 °C, nakon čega se uzorci profiltriraju pomoću Büchnerovog lijevka.



Slika 6. Termostatska tresilica (Izvor: autor)

3.4. Mjerenje koncentracije fluorida

Nakon provedene adsorpcije i filtracije uzorka, odmjeri se 25 ml filtrata u staklenu čašicu od 50 ml, potom se u svaki uzorak dodaje po 2,5 ml pufera TISAB III concentrate solution (HI 4010–06). TISAB sadržava reagense koji oslobađaju fluoridne ione iz kompleksa s metalnim ionima i održava pH između 5 i 6, što je iznimno važno jer ion-selektivna fluoridna elektroda reagira na promjene koncentracije OH-iona.

Pripremljeni uzorak miješa se na magnetnoj miješalici nekoliko minuta dok ne postane homogen. Koncentracija fluoridnih iona u homogeniziranom uzorku se mjeri pomoću fluorometra sa ion-selektivnom elektrodom IntelliCA ISEF 121 za fluoridne ione (Slika 7.) (Hach.com, URL, 02.11.2017.).



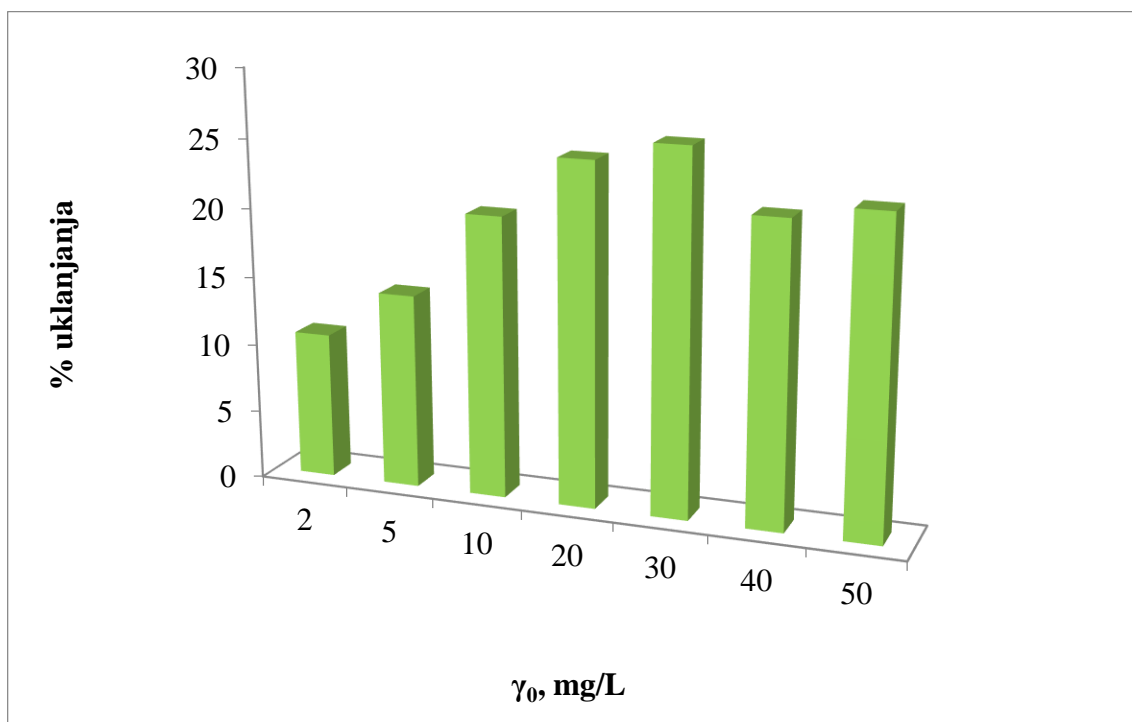
Slika 7. Uređaj za mjerenje fluorida (Hach.com, URL, 02.11.2017.)

IntelliCAL ISE 121 je digitalna, kombinirana Ion-selektivne elektrode za fluoride koju nije potrebno puniti te ima ugrađen senzor za mjerenje temperature (Slika 8.). Namijenjena je za laboratorijsku uporabu te je idealna za mjerenje koncentracije fluorida u vodi za piće, otpadnim vodama budući da daje brze, stabilne i točne rezultate. Dobivena koncentracija fluorida očitava se direktno sa uređaja izraženu u mg/L (Hach.com, URL, 02.11.2017.).

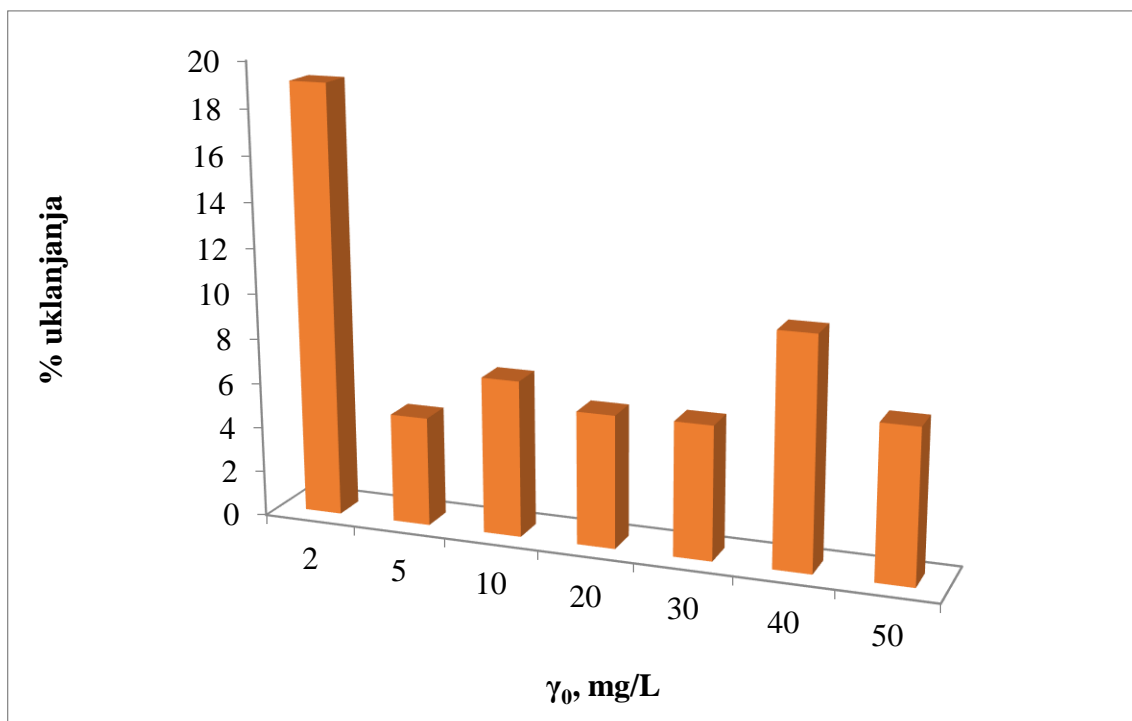


Slika 8. Ion-selektivna elektroda (Hach.com, URL, 02.11.2017.)

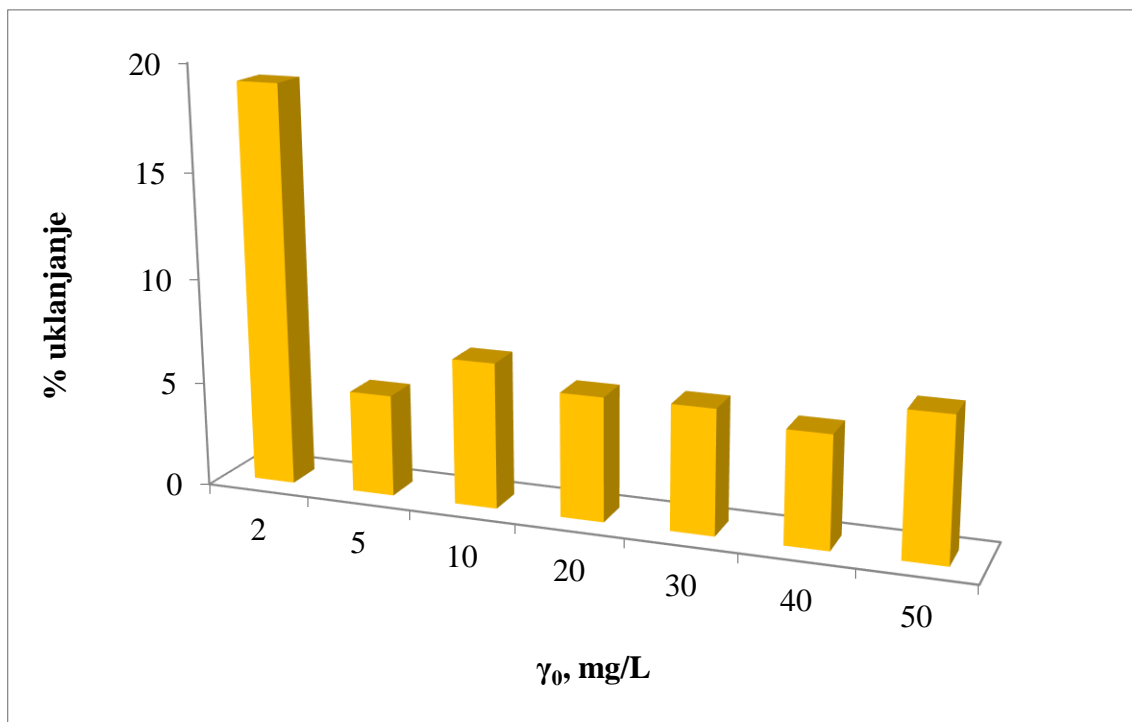
4. REZULTATI



Slika 9. Učinak adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 25 °C



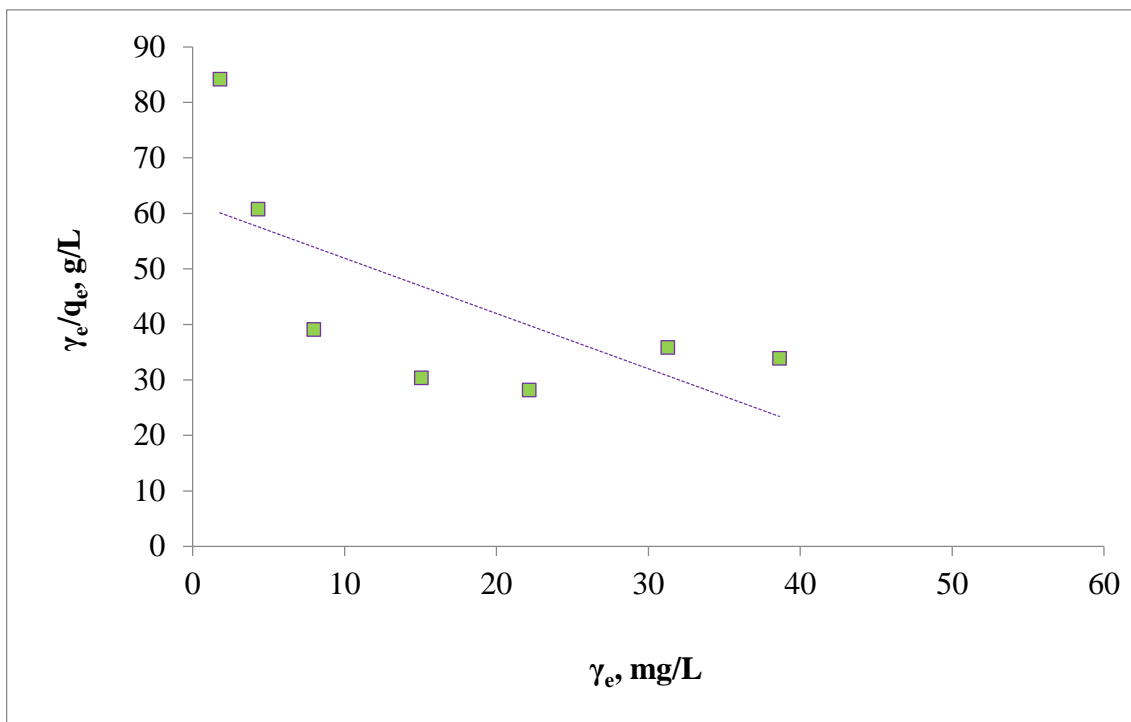
Slika 10. Učinak adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 35 °C



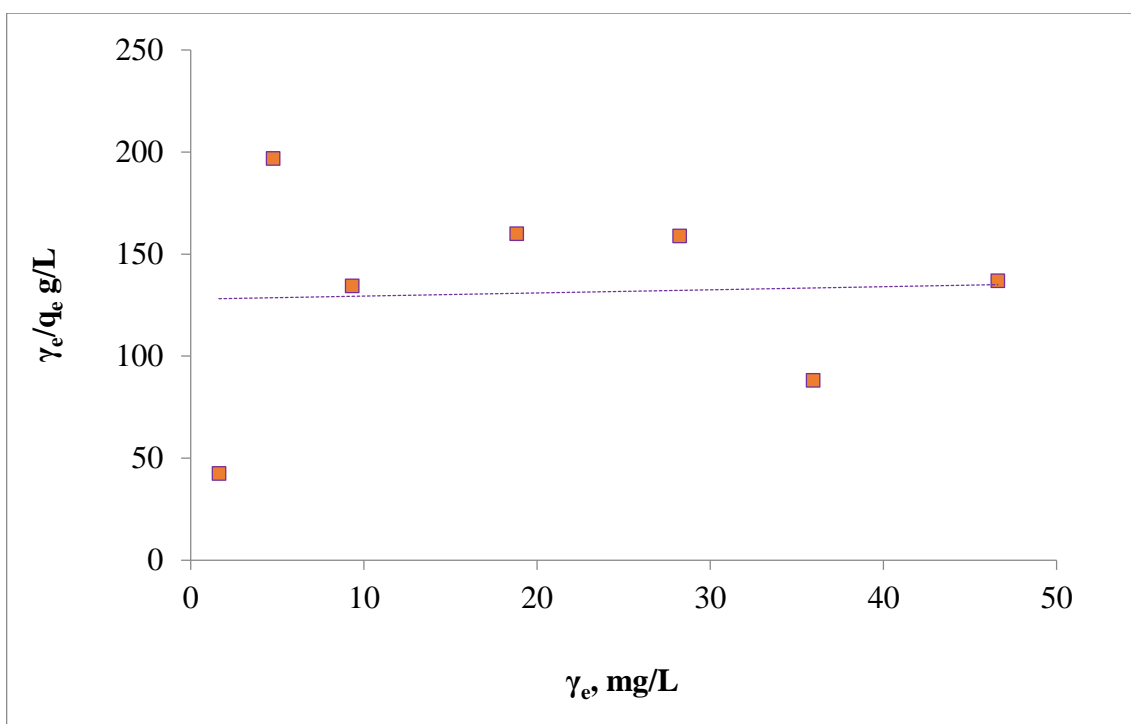
Slika 11. Učinak adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 45 °C

Tablica 1. Parametri adsorpcije fluoridnih iona na aktivni ugljen lješnjaka pri različitim temperaturama

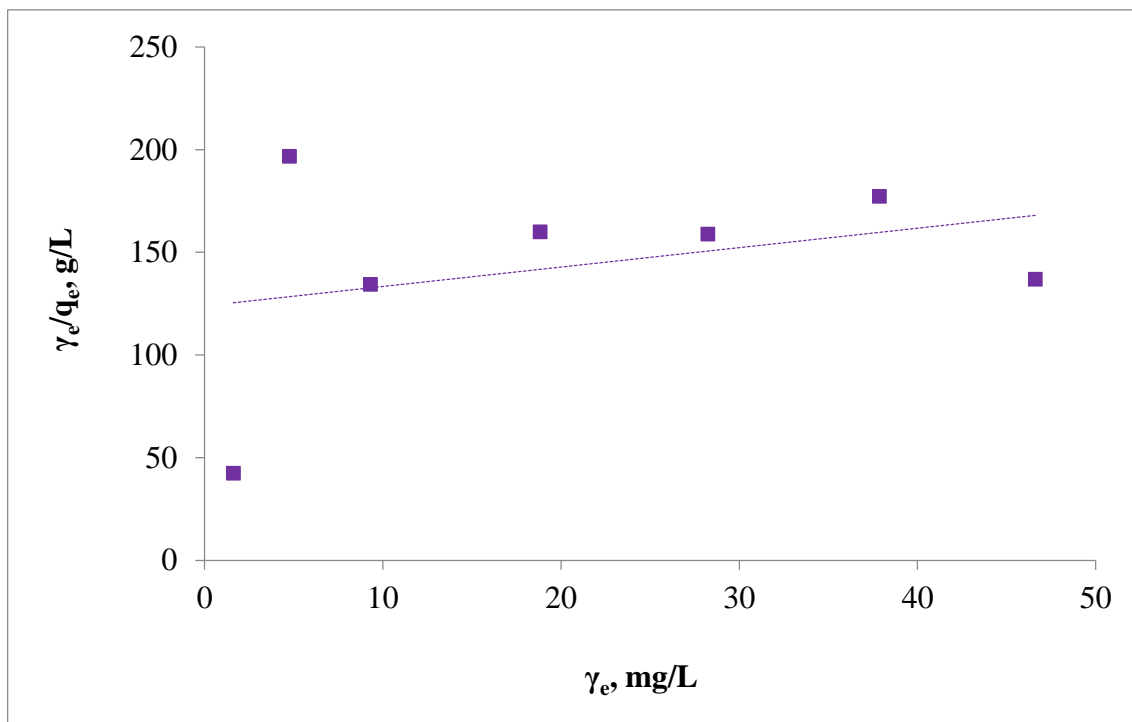
Temperatura, °C	Početna koncentracija fluorida, γ_0 (mg/L)	Koncentracija fluorida nakon adsorpcije, γ_e (mg/L)	γ_e/γ_0	Adsorpcijski kapacitet, q_e (mg/L)
25	2	1,79	0,89	0,021
	5	4,29	0,86	0,071
	10	7,96	0,80	0,204
	20	15,05	0,75	0,495
	30	22,15	0,74	0,785
	40	31,28	0,78	0,872
	50	38,62	0,77	1,138
35	2	1,62	0,81	0,038
	5	4,76	0,95	0,024
	10	9,31	0,93	0,069
	20	18,82	0,94	0,118
	30	28,22	0,94	0,178
	40	35,92	0,90	0,408
	50	46,60	0,93	0,340
45	2	1,62	0,81	0,038
	5	4,76	0,95	0,024
	10	9,31	0,93	0,069
	20	18,82	0,94	0,118
	30	28,22	0,94	0,178
	40	37,86	0,95	0,214
	50	46,60	0,93	0,340



Slika 12. Langmuir-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri 25 °C



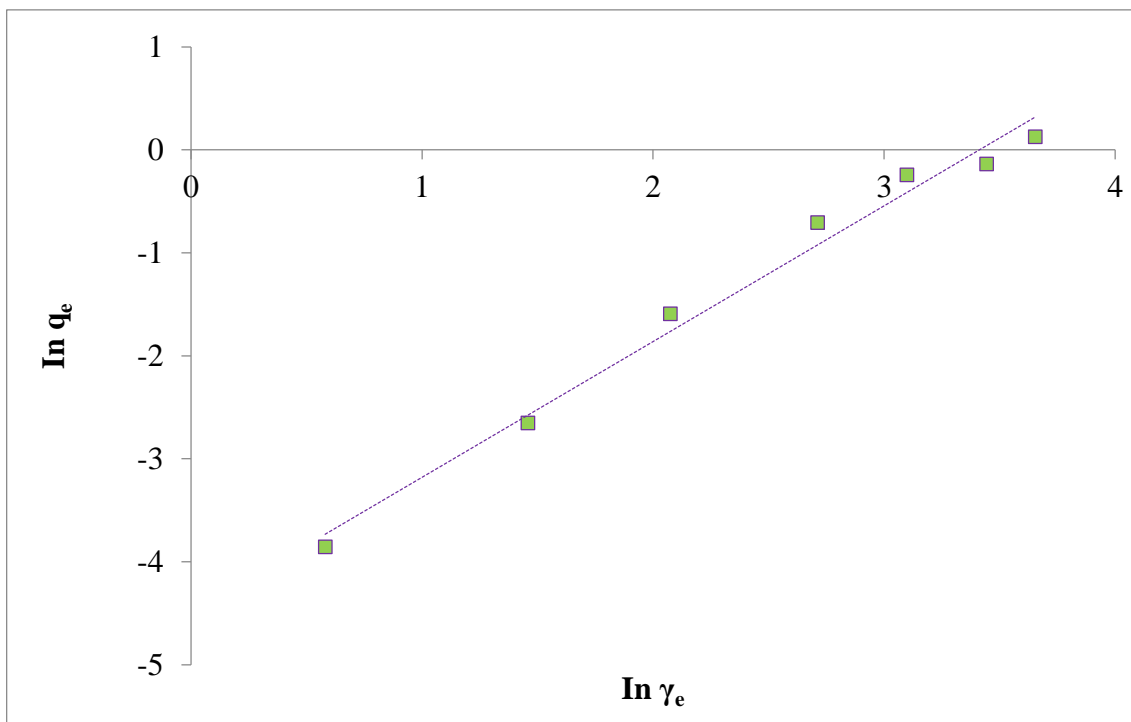
Slika 13. Langmuir-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri 35 °C



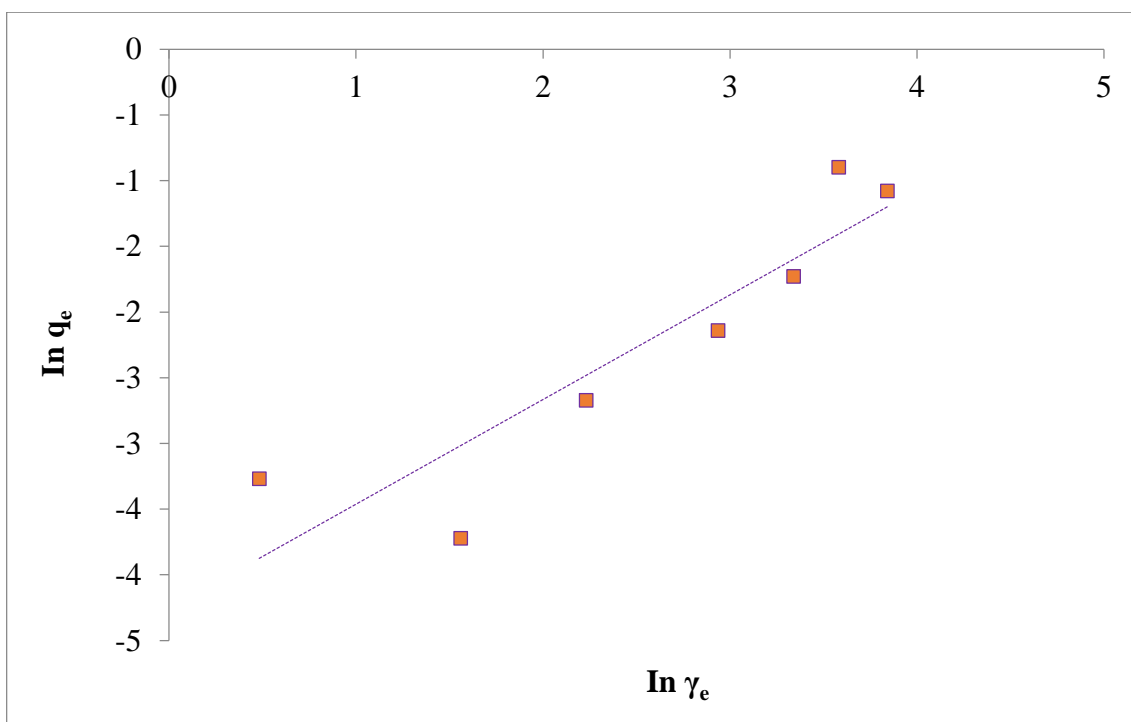
Slika 14. Langmuir-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri 45 °C

Tablica 2. Langmuir-ove konstante za adsorpciju iona fluorida na aktivni ugljen lješnjaka

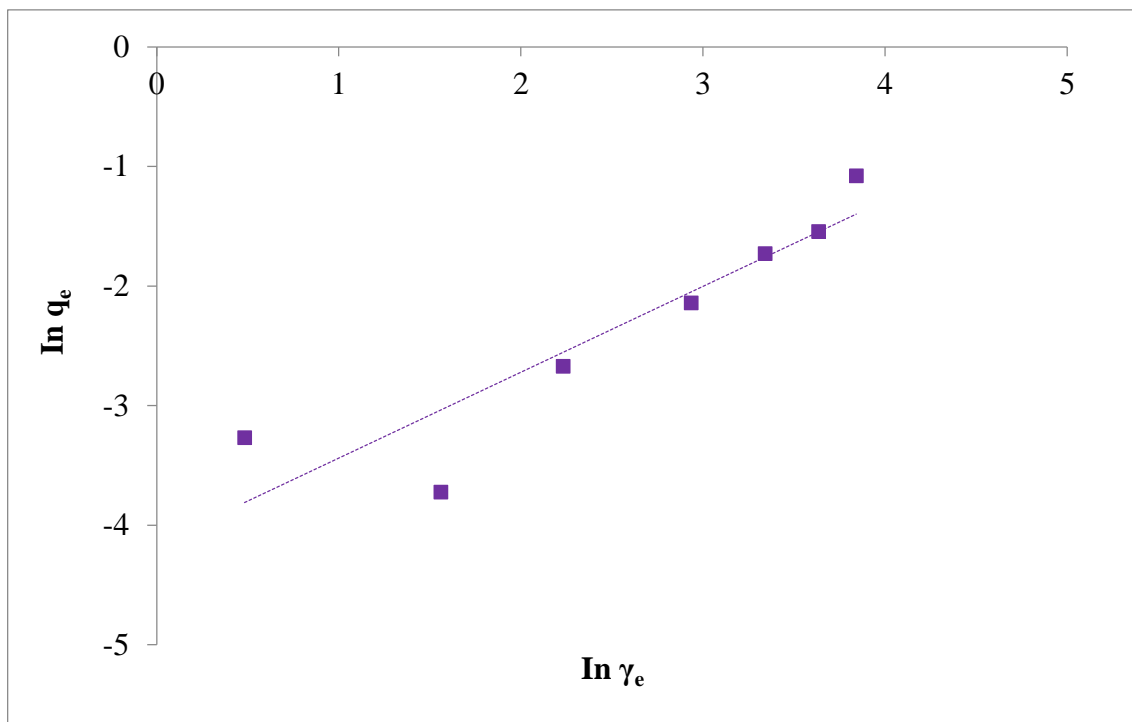
Temperatura, °C	q_m , mg/g	K_L , L/mg	R^2
25	1,01	0,0161	0,46
35	6,65	0,0012	0,02
45	1,06	0,0076	0,11



Slika 15. Freundlich-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 25 °C



Slika 16. Freundlich-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 35 °C



Slika 17. Freundlich-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 45 °C

Tablica 3. Freundlich-ove konstante za adsorpciju iona fluorida na aktivni ugljen lješnjaka

Temperatura, °C	n	K_F , mg/g	R^2
25	0,76	0,0112	0,98
35	1,25	0,0141	0,82
45	1,39	0,0156	0,84

5. RASPRAVA

Rezultati ispitivanja adsorpcije fluorida na adsorbens (aktivni ugljen lješnjaka) pri različitim temperaturama prikazani su na slikama 9 do 17, te tablicama 1 do 3.

Slika 9 prikazuje učinak adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 25 °C. Učinak adsorpcije iskazan je kao postotak uklanjanja fluoridnih iona iz otopina različitih koncentracija. Pri temperaturi 25 °C maksimalno se uklanja 26,16 % fluoridnih iona iz modelne otopine koncentracije 30 mg/l. Učinak uklanjanja fluoridnih iona povećava se povećanjem koncentracije modelne otopine, i to do koncentracije 30 mg/l, nakon čega dolazi do ujednačenog učinka uklanjanja. Povećanjem koncentracije fluorida u modelnim otopinama iznad 30 mg/l dolazi do opadanja učinka adsorpcije.

Adsorpcijom pri temperaturi 35 °C, učinak uklanjanja fluoridnih iona iz modelnih otopina je nešto manji nego pri temperaturi 25 °C, te je maksimalno uklonjeno 19,05 % fluoridnih iona (slika 10) . Povećanjem koncentracije modelnih otopina dolazi do smanjenja učinka uklanjanja u odnosu na početnu koncentraciju otopine (2 mg/l) te je učinak uklanjanja ujednačen, a vrijednosti se kreću od 4,84 do 10,19 %.

Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na aktivni ugljen lješnjaka pri temperaturi 45 °C ima najveći učinak pri najmanjoj koncentraciji otopine kada je uklonjeno maksimalnih 19,05 % fluoridnih iona. Daljnjim povećanjem koncentracije modelne otopine (5 do 50 mg/l) dolazi do smanjenja učinka uklanjanja kada se vrijednosti kreću od 4,84 do 6,80 % (slika 11).

U tablici 1 prikazani su parametri adsorpcije fluoridnih iona na aktivni ugljen lješnjaka pri različitim temperaturama. Iz navedene tablice vidljivo je kako se odnos ravnotežne i početne koncentracije otopine fluorida povećava povećanjem koncentracije početne otopine pri višim temperaturama adsorpcije (35 i 45 °C), dok je adsorpcijom pri 25 °C došlo do njegova smanjenja. Povećanjem koncentracije početne otopine povećava se adsorpcijski kapacitet (q_e) pri svim temperaturama adsorpcije. Najveće vrijednosti adsorpcijskog kapaciteta pokazuju uzorci kod kojih se adsorpcija odvijala pri 25 °C.

Na slikama od 12 do 14 prikazane su Langmuir – ove izoterme na različitim temperaturama, a na slikama od 15 do 17 Freundlich – ove izoterme. Konstante pojedinih izoterma prikazane su u tablicama 2 i 3.

Usporedbom dobivenih vrijednosti koeficijenta korelacije (R^2), na sve tri temperature adsorpcije (25, 35 i 45°C), vidljivo je da dobivene vrijednosti za sve ispitane uzorke više odgovaraju Freundlich – ovom modelu adsorpcijske izoterme, s obzirom da su vrijednosti

koeficijenta korelacije veće u odnosu na koeficijent korelacije dobivene kod primjene Langmuir – ovog modela. Naime, koeficijent korelacije R^2 ukazuje na izraženiju linearnu povezanost podatka ukoliko je njegova vrijednost bliža broju 1, odnosno slabija što se vrijednost bliži nuli. R^2 se za Freundlich – ove konstante kreće u rasponu od 0,82 do 0,98, dok se vrijednosti istog parametra za Langmuir – ove konstante kreće od 0,02 do 0,46. Najmanje raspršenje podataka je kod izoterme koja prikazuje adsorpciju pri 25°C, kada R^2 za Freundlich – ovu izotermu iznosi 0,98, a za Langmuir – ovu 0,46.

Najveći adsorpcijski kapacitet izračunat pomoću Langmuir – ove izoterme je pri 35°C, a iznosi 6,65 mg/g (tablica 2.), dok je najveći adsorpcijski kapacitet dobiven eksperimentalnim putem 0,408 mg/g što je karakteristika neodgovaranja primijenjenog modela kako je već spomenuto. Langmuir – ova ravnotežna konstanta najveća je pri temperaturi adsorpcije 25°C (0,0161 l/g).

Nagib pravca u dijagramu ovisnost $\ln \gamma_e$ i $\ln q_e$ (slike 15. do 17.) u rasponu od 0 do 1 podrazumijeva relativnu distribuciju energije na površini adsorbensa, odnosno upućuje na heterogenost površine adsorbensa. Veće vrijednosti $1/n$ znače slabiju adsorpcijsku vezu, dok manja vrijednost $1/n$ znači da je adsorpcijska veza jaka. Preračunato na koeficijent n (tablica 3), najveća vrijednost, a time i najjača adsorpcijska veza ostvarena je pri temperaturi adsorpcije 25°C kada n iznosi 0,76. Freundlich – ove adsorpcijske konstante, ovisno o temperaturi adsorpcije, kreću se u rasponu od 0,0112 do 0,0156 mg/g.

6. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata provedbe adsorpcije fluoridnih iona iz modelnih otopina na aktivni ugljen lješnjaka mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Učinak adsorpcije fluorida iz modelne otopine na aktivni ugljen dobiven iz ljuske lješnjaka povećava se povećanjem početne koncentracije otopine pri 25 °C, a smanjuje pri 35 i 45 °C.
- Odnos ravnotežne i početne koncentracije otopine fluorida smanjuje se povećanjem koncentracije početne otopine pri 25 °C, a povećava pri 35 i 45 °C.
- Povećanjem koncentracije početne otopine povećava se adsorpcijski kapacitet (q_e) pri svim temperaturama adsorpcije.
- Dobivene vrijednosti za konstante adsorpcijskih izoterma pokazuju kako adsorpcija fluorida na aktivni ugljen lješnjaka prati Freundlich – ov model.
- Najjača adsorpcijska veza ostvarena je pri temperaturi od 25°C prema Freundlich - ovom adsorpcijskom modelu.

7. LITERATURA

1. Ergović Ravančić, M. (2014) *Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela*. Doktorska disertacija. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek.
2. Fawell, J. et al. (2006) *Fluoride in drinking water*. Ženeva: World Health Organisation.
3. Košutić, K. (2007) *Fizikalna kemija, 2 dio.*, Zagreb: Studij ekoinženjerstvo.
4. Lanček, S. (2012) *Primjena adsorpcijskih materijala u obradi industrijske vode*. Završni rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu.
5. Meenakshi S, Maheshwari R. C. (2006) Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, 137:456-463.
6. Momčilović M. Z. (2012) *Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljivima dobijenih hemijsko – termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora*. Doktorska disertacija. Niš: Univerzitet u Nišu, Prirodno – matematički fakultet, Departman za hemiju.
7. Paripurnanda L. et al. (2013) Defluoridation od drinking water using adsorption processes, *Journal of Hazardous Materials*, 248-249:1-19.
8. Paripurnanda L. et al. (2013) Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *Journal of Hazardous Materials*. 248-249: 4-8.
9. Rozgaj S., Glasnović A. (2007) *Tehnološke operacije*, Zagreb: Profil.
10. Shaobin W., Yuelian P. (2010) Natural zeolites as effective adsorbens in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156:11-24.
11. Shen F. et al. (2003) Eletrochemical removal of fluoride ions from inustrial wastewater. *Chemical Engineering Science*, 58: 987- 993
12. Chemistry learning (2017). www.chemistrylearning.com/adsorption/ (19.12.2017.)
13. Hach (2017). www.hach.com/hadguide-meters (02.11.2017.)
14. Wikipedia (2017). https://hr.wikipedia.org/wiki/Aktivni_ugljen (19.12.2017.)

POPIS SLIKA

- Slika 1. Odnos fizisorpcije i temperature (x/m – odnos udjela adsorbanta i adsorbensa)
- Slika 2. Odnos kemisorpcije i temperature (x/m – odnos udjela adsorbanta i adsorbensa)
- Slika 3. Aktivni ugljen
- Slika 4. Proces proizvodnje aktivnog ugljena
- Slika 5. Winklerove bočice
- Slika 6. Termostatska tresilica
- Slika 7. Uređaj za mjerenje fluorida
- Slika 8. Ion-selektivna elektroda
- Slika 9. Učinak adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 25 °C
- Slika 10. Učinak adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 35 °C
- Slika 11. Učinak adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 45 °C
- Slika 12. Langmuir-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri 25 °C
- Slika 13. Langmuir-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri 35 °C
- Slika 14. Langmuir-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri 45 °C
- Slika 15. Freundlich-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 25 °C
- Slika 16. Freundlich-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 35 °C
- Slika 17. Freundlich-ova izoterma adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens pri temperaturi 45 °C

POPIS TABLICA

- Tablica 1. Parametri adsorpcije fluoridnih iona na aktivni ugljen lješnjaka pri različitim temperaturama
- Tablica 2. Langmuir-ove konstante za adsorpciju iona fluorida na aktivni ugljen lješnjaka
- Tablica 3. Freundlich-ove konstante za adsorpciju iona fluorida na aktivni ugljen lješnjaka

IZJAVA O AUTORSTVU RADA

Ja, **Mihaela Velcl**, pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor završnog/diplomskog rada pod naslovom **Određivanje mehanizama adsorpcije na adsorbensu pripremljenom od ljuske lješnjaka** te da u navedenom radu nisu na nedozvoljen način korišteni dijelovi tuđih radova.

U Požegi, _____2018.

Mihaela Velcl,
