

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB

ZAVRŠNI RAD

Jelena Potisk

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB

Smjer: Tehničko- tehnološki

ZAVRŠNI RAD

**UTJECAJ ULTRAZVUČNIH PARAMETARA I pH
NA UKLANJANJE ORGANSKOG UGLJIKA IZ
OTPADNIH VODA INK JET BOJILA NA BAZI
VODE**

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Mirela Rožić

Student:

Jelena Potisk

Zagreb, 2014.

SAŽETAK

U radu je provedeno ispitivanje uklanjanja ukupnog organskog ugljika iz sintetske otpadne vode pripremljene otapanjem magenta ink jet bojila na bazi vode (Epson) u destiliranoj vodi ultrazvučnim ozračivanjem (20 kHz) vode. Ispitan je utjecaj vremena ozračivanja, snage ultrazvuka (30 – 150W) i pH vode na učinkovitost uklanjanja ukupnog organskog ugljika. Upotreba ultrazvuka utječe na smanjenje organskog ugljika iz otpadnih voda, posebice povećanjem snage ultrazvuka i duljim trajanjem ultrazvuka, a u kiselim otopinama (pH 2) još je više pospješeno uklanjanje organskog ugljika. S obzirom na dobivene rezultate koncentracija nitrata i sulfata u pročišćenim uzorcima ne može se tvrditi da ultrazvučnim ozračivanjem dolazi do razgradnje bojila.

ključne riječi: *otpadne vode, ultrazvučno ozračivanje, ink jet bojilo, pH*

SUMMARY

In the paper was carried out examination of removal of total organic carbon from synthetic wastewater prepared by dissolving magenta inkjet dyes on water-based (Epson) in distilled water by ultrasonic irradiation (20 kHz) of water. It was examined the influence of irradiation, power ultrasound (30 - 150W) and the pH of the water on the removal efficiency of total organic carbon. The use of ultrasound in a reduction of the organic carbon from the waste water, in particular by increasing the power of the ultrasound, and longer duration of ultrasound, and in the acidic aqueous solution (pH 2) was further facilitated by the removal of organic carbon. Based on the obtained results, the concentration of nitrate and sulfate in purified samples can be argued that ultrasonic irradiation leads to the degradation of dyes.

key words: *wastewater, ultrasonic irradiation, inkjet dye, pH*

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2. 1. Ink jet bojila.....	2
2.1.1. Svojstva ink jet bojila.....	2
2.1.2. Ink jet bojila na bazi vode.....	5
2.2. Ultrazvučno ozračivanje tekućina.....	6
2.2.1. Sonokemija.....	7
2.2.2. Kavitacija u homogenim tekućinama.....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Materijali.....	13
3.2. Instrumenti.....	13
3.2.1. Ultrazvuk Badelin Sonoplus s iglom TT13.....	13
3.2.2. Kolorimetar Hach DR/890.....	14
3.2.3. Magnetska mješalica Tehtnica Rotamix 550MMH.....	15
3.2.4. Uređaj za digestiju Hach DRB200.....	15
3.3. Pripremanje uzoraka za ispitivanje.....	16
3.4. Metode ispitivanja koncentracije nitrata u uzorcima.....	18
3.5. Metode ispitivanja koncentracije sulfata u uzorcima.....	19
3.6. Metode ispitivanja koncentracije ukupnog organskog ugljika u uzorcima.....	19
4. REZULTATI I RASPRAVA	22
5. ZAKLJUČAK	26

1. UVOD

Prisutnost bojila u vodi, neovisno za koju upotrebu, je nepoželjna. Čak i vrlo mala količina bojila u vodi (manje od 1 mg/L za neka bojila) je izrazito vidljiva. U nekim slučajevima bojila mogu biti štetni sastojci ili čak mogu iz njih nastati vrlo opasni nusprodukti uslijed oksidacije, hidrolize, i ostalih kemijskih reakcija u otpadnom prostoru. Bojila se obično klasificiraju prema njihovoj kromofornoj grupi. Većinu spojeva u industrijskoj proizvodnji čine azo (-N-N-) derivati, iako su i dosta zastupljeni derivati antrakinona, tri-fenil-metanola, ksantena, sumpora ili ftalocijanina [1].

Upotreba ultrazvuka kao alternative za uklanjanje bojila iz vode, unazad zadnjih nekoliko godina poprima sve veći interes [2]. Taj postupak se smatra naprednim oksidacijskim procesom (AOP- *Advanced oxidation process*) koji generira $^{\circ}\text{OH}$ radikale kroz akustičnu kavitaciju, odnosno stvaranje, rast, i snažni raspad mikromjehurića u tekućini. Kompresijom mikromjehurića, plin ili para unutar mikromjehurića, adijabatski se zagrijava. Raspadom mikromjehurića nastaju udarni valovi velike energije. Ultrazvuk stvara kratkotrajne, lokalizirane vruće točke (2000-5000°C) u hladnoj tekućini. U tom slučaju zarobljene molekule otopljenih plinova, vodene pare i otopljenih tvari mogu se dovesti u pobuđeno stanje i disocirati. Stoga, $^{\circ}\text{OH}$ i $^{\circ}\text{HO}_2$ radikali mogu biti generirani iz vode i kisika disocijacijom [3].

U ovom završnom radu ispitivano je uklanjanje ukupnog organskog ugljika iz sintetskih otpadnih voda pripremljenih magenta ink jet bojom na bazi vode u destiliranoj vodi, pomoću ultrazvuka i mijenjanjem pH otopine.

2. TEORIJSKI DIO

2. 1. Ink jet bojila

Ink jet bojilo se koristi za ink jet tehniku tiska te mora ispunjavati mnoge zahtjeve kao što su stabilnost, kapljivost, gustoća obojenja, vlaženje i prijanjanje na podlogu. Zbog toga je njegova priprema vrlo kompleksna. Svaka ink jet tehnologija ima odgovarajuću vrstu bojila, tako na primjer, viskoznost bojila za piezoelektrični ink jet iznosi 8–15 cP, dok je za termalni puno manja, ispod 3 cP.

Glavna uloga bojila je prijenos molekula specifičnog obojenja na podlogu. Takve sintetički izrađene molekule pojednostavljeno nazivamo nositelji obojenja. Obično su to: organski pigmenti, izvorno obojane tekućine, polimeri (koristi se za tiskanje na plastiku) i UV monomeri (koristi se za printanje trodimenzionalne strukture). Kada se bojilo pripremi, ono mora imati određena fizikalno-kemijska svojstva. Sve karakteristike bojila moraju ostati nepromijenjene duži vremenski period, a to je obično dvije godine od njene proizvodnje. Zajedničko svim ink jet bojilima je da moraju biti u tekućem stanju kada izađu iz mlaznice, tj. moraju imati viskoznost ispod 25 cP. Vezivo nosi molekule koje daju obojenje i služi za njihov transport. Najčešća veziva mogu biti: voda, organsko otapalo i tekući monomeri. Osim veziva bojila mogu sadržavati i aditive koji imaju točno određenu ulogu. Obično su to: površinski aktivne tvari, konzervansi i fotoinicijatori. Uglavnom, to su polimeri koji omogućuju vezanje molekula za tiskovnu podlogu ne mijenjajući izvorno obojenje.

2.1.1. Svojstva ink jet bojila

Izrada ink jet bojila i praćenje kvalitete njene izrade vrlo je važan proces te se pri tom procesu analiziraju slijedeća svojstva: stabilnost bojila, viskoznost bojila, površinska napetost bojila, pH vrijednost bojila, sastav bojila, električna provodljivost bojila.

a) Stabilnost bojila

Stabilno ink jet bojilo je ono koje se ne mijenja u dužem vremenskom periodu. Kod bojila koje sadrže topive tvari, nestabilnost dolazi uslijed interakcije između sastojaka. Dobar primjer je polimerizacija UV sušćih bojila na niskim temperaturama, ili

interakcija sa unutrašnjosti kartuše u kojoj se bojilo čuva. Za bojila koja sadrže pigmente najčešći je problem sedimentacija čestica te moguća reakcija s drugim česticama.

b) Viskoznost bojila

Viskoznost je najbitnija karakteristika ink jet bojila. Na nju najveći utjecaj ima temperatura. Temperatura i viskoznost se odnose obrnuto proporcionalno; pri višim temperaturama viskoznost je niža i obrnuto. Većina bojila ima konstantnu viskoznost. Ona je vrlo niska te je manja od 20 cP. Viskoznost će ovisiti i o primijenjenom tipu glave pisača (pri tom će za termalne glave pisača imati viskoznost manju od 3 cP).

c) Površinska napetost bojila

Površinska napetost bojila je primarni faktor koji određuje formiranje kapljica i njeno raspršivanje na tiskovnu podlogu. Površinska napetost može se kontrolirati odabirom odgovarajućeg otapala. Na primjer, dodavanjem propan-2-ola u vodu izazvat će veliki pad površinske napetosti vode. Površinski aktivne tvari koje se obično koriste su u vrlo malim koncentracijama (ponekad i manje od 1%). To znači da čak i male promjene u koncentraciji mogu uzrokovati značajne promjene u karakteristikama ink jet bojila.

d) pH vrijednost bojila

pH vrijednost je vrlo bitna u bojilima na bazi vode. Njome se može značajno utjecati na topljivost i stabilnost dispergiranih pigmenata. Dugotrajnim stajanjem uz prisutnost H^+ iona može uzrokovati probleme sa stabilnošću. Zbog toga koncentracija H^+ iona u bojilu mora biti što niža. To je posebno važno kod viševalentnih elektrolita u kojima se nalazi kalcij.

e) Električna vodljivost ink jet bojila

Ovo svojstvo je neophodna za bojila kontinuiranog ink jet-a. Razlog tomu je što se kapljice moraju nabiti određenim nabojem te otkloniti u željenom smjeru. Mogućnost nabijanja čestica ostvaruje se dodavanjem agensa za kontrolu naboja - koji su topljivi u otapalu. Postignuta vodljivosti morati će se vrlo precizno kontrolirati, te i najmanje varijacije u vodljivosti može spriječiti efikasnost daljnjeg korištenja.

f) Sastav koloranta

Glavna uloga bojila je prijenos funkcionalnih (obojenih) molekula na tiskovnu podlogu. Ako su čestice nositelja obojenja dye molekule, njihova koncentracija mora biti niža od granice topljivosti. U suprotnom, tijekom skladištenja može doći do taloženja. Optička svojstva bojila su često pod utjecajem i najmanje varijacije u pH vrijednosti. Također će ovisiti i o koncentraciji vodikovih iona (u bojama na bazi vode), polaritetu i prisutnosti ostalih dodataka. Dakle, optička svojstva tijekom duljeg skladištenja bojila trebaju biti posebno ispitana. Bojila s dye nositeljima obojenja su termodinamički stabilnija od pigmentnih bojila, dok su pigmentna bojila samo kinetički stabilna. Konvencionalna ink jet bojila obično imaju koncentraciju pigmenta ispod 10% kako bi se postigla odgovarajuća optička gustoća.

g) Dodaci protiv pjenjenja bojila

Jedan od problema u ink jet-u je i stvaranje pjene unutar spremnika s bojilom. To će se desiti onda kada se bojilo snažno mehanički mučka. Rješenje za to je dodatak sredstva koje sprječava pjenjenje, iako bi bilo najbolje ih ne koristiti. Kako bi se eliminirala pjena treba stavljati one dodatke koji se ne odvajaju tijekom duljeg stajanja. Njihova koncentracija mora biti što je moguće niža.

Postoje nekoliko osnovnih tipova ink jet bojila:

- a) Bojila na bazi vode
- b) Bojila s promjenom faze/hot-melt bojila
- c) Bojila na bazi otapala
- d) UV sušuća bojila

Od ostalih bojila još postoje i bojila na bazi ulja, ali rijetko se koriste u grafičkoj industriji (uglavnom za elektrostatski ink jet). Bojilo se može smatrati kombinacijom dviju komponenta: molekule specifičnog obojenja i veziva [4].

2.1.2. Ink jet bojila na bazi vode

Bojila na bazi vode sastoje se od: nositelja obojenja (izvorno obojene tekućina ili pigment), aditiva, tvari za zadržavanje vlage (etilen glikol ili dietanolamin) i vode (tablica 1).

Tablica 1. Sastav bojila na bazi vode

SASTOJCI	KOLIČINSKI UDIO	FUNKCIJA
voda	65 %	nosilac izvorno obojenih tekućina i pigmenata
nositelji obojenja-dye ili pigmenti	0,5 - 10 %	daju obojenje i ton
otapala (alkohol)	5 – 50 %	sprječavanju zasušivanje mlaznica i poboljšavaju formiranje sloja bojila
površinski aktivne tvari	0 – 2 %	poboljšavaju „močenje“ bojila na podlogu
polimerna veziva	0 – 10 %	dulje trajanje otiska
ostali dodaci	x	sprječavaju rast mikroorganizama, sprječavaju koroziju, itd.

Izvorno obojene tekućine (dye bojila) su potpuno raspršene i otopljene u vodi, dok su pigmenti (čestice praha) fino disperzirane u vodi (slika 1.). Ovisno o udjelu pigmenata i izvorno obojenih tekućina ovakva bojila još nazivamo: dye bojila (izvorno obojene tekućine) i pigmentirana bojila (nositelji obojenja su pigmenti).



Slika 1. Prikaz nosioca obojenja u ink jet bojilima na bazi vode

(Svanholm, E. (2007.), *Printability and Ink-Coating Interactions in Inkjet Printing*, Faculty of Technology and Science Chemical Engineering, Karlstad)

Dye bojila ne sadrže opasna organska otapala i nisu toksična, te ostvaruju intenzivnije nijanse. Dye bojila su jeftina te daju dobar otisak visoke rezolucije i široki kolorni gamut. Glavni nedostatak im je to što je osnova voda koja se pri većem nanosu razlijeva i daje zamrljan otisak te iako se relativno sporo suše (jer penetriraju u podlogu) nemaju ni dobru otpornost na vanjske atmosferske utjecaje [5].

Pigmentirana bojila su nastala disperzijom sićušnih krutih čestica koje su mnogo veće od izvorno obojenih tekućina. To će pigmentiranom bojilu dati veću stabilnost, veću postojanost na svjetlo i atmosferske utjecaje. Pigmenti samim time daju i bolja svojstva konačnom otisku. Kako bi se pigmenti mogli koristiti u Inkjet bojilu oni moraju biti fino raspršeni. Takva obojena tekućina koloidno je mnogo stabilnija, ali kako se čestice s vremenom sedimentiraju, takvo bojilo je teško održati stabilnim. Na samu sedimentaciju tako mogu utjecati razni faktori, kao što su veličina čestica i masa čestica [5].

2.2. Ultrazvučno ozračivanje tekućina

Za vrijeme pokusnih ispitivanja prvih torpednih čamaca 1894. John I. Thornycroft i Sydney W. Barnaby uočili su brzu eroziju (izjedanje) propelera torpeda. Kao izvor problema naveli su stvaranje i naglo razaranje šupljina u vodi nastalih radom propelera. Povećanjem veličine i smanjenjem brzine rotacije propelera, smanjili su

eroziju propelera. Međutim, kako su se brzine torpeda s vremenom povećavale, erozija propelera postala je ozbiljan problem. U seminarskom radu o kavitaciji Lord Rayleigh potvrdio je da su nastali efekti posljedica enormne turbulencije, topline i tlaka nastalih raspadom šupljina u vodi. Fenomen kavitacije pojavljuje se u tekućinama ne samo za vrijeme turbulentnog toka već također i pod utjecajem ultrazvučnog ozračivanja [6].

2.2.1. Sonokemija

Sonokemija je utjecaj ultrazvučnih valova na kemijsku reaktivnost. Ultrazvučno ozračivanje razlikuje se od tradicionalnih izvora energije u trajanju, tlaku, i energiji. Zbog velikih temperatura i tlakova i neobičnih brzina zagrijavanja i hlađenja prouzročenih raspadom šupljina, ultrazvuk stvara neuobičajene uvjete za odvijanje kemijskih reakcija. Sonokemija ima komponentu visokog tlaka, što upućuje da je na mikroskopskoj osnovi, eventualno moguće proizvesti uvjete slične eksploziji ili udarnim valovima (često se to naziva implozija).



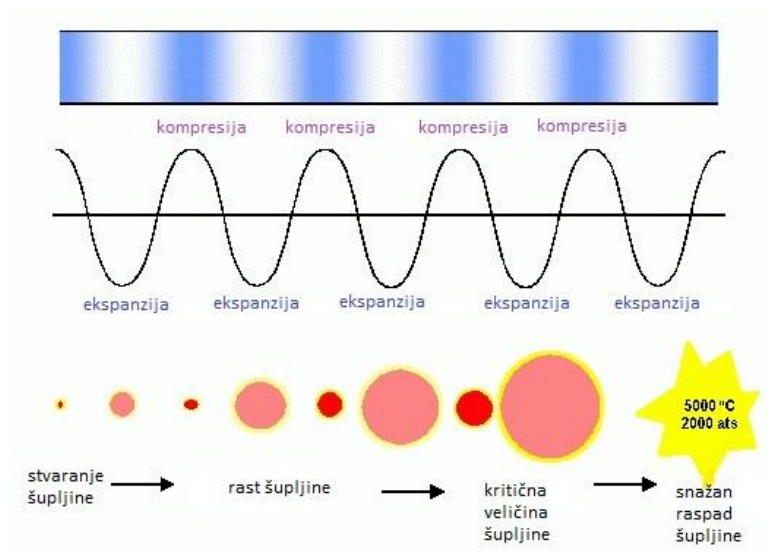
Slika 2. Frekvencije zvuka

Gruba klasifikacija ultrazvuka kao zvuka frekvencija od 20 kHz do 100 MHz može se podijeliti na dva bitno različita područja: ultrazvuk koji se primjenjuje u sonokemiji i dijagnostički ultrazvuk [7]. Ultrazvuk koji se primjenjuje u sonokemiji općenito je manje frekvencije (20-100 kHz). Ultrazvuk frekvencije veće od 5 MHz ne uzrokuje kavitaciju (slika 2.).

Kemijske posljedice ultrazvučnog ozračivanja ne mogu biti posljedica direktne međureakcije ultrazvuka s molekularnim spacijama zbog prevelikih valnih duljina ultrazvuka ($10 - 10^{-3}$ cm). Ultrazvuk uzrokuje kemijske efekte kroz fenomen kavitacije: stvaranje, rast, i snažni raspad šupljina u tekućini.

Prolaskom ultrazvuka kroz tekućinu, u toku ekspanzijskih faza, ultrazvuk vrši negativni tlak na tekućinu. Kada negativni tlak premaši lokalnu površinsku napetost tekućine dolazi do udaljavanja molekula tekućine i stvaranja šupljina koje se pune plinom ili parom.

Šupljine ispunjene plinom apsorbiraju energiju od ultrazvučnih valova i rastu. Pri manjim frekvencijama ultrazvuka, proces rasta šupljina naziva se rektificirana difuzija (slika 3.). Tokom brojnih ekspanzijskih i kompresijskih faza ultrazvuka, veličina šupljine oscilira. Rast šupljine za vrijeme svake ekspanzije ultrazvuka nešto je veći od smanjenja šupljine za vrijeme kompresije. Na taj način tokom brojnih kompresijskih i ekspanzijskih faza ultrazvuka, šupljina raste. Veličina šupljine može dostići kritičnu vrijednost. Ta kritična veličina ovisi o tekućini i o frekvenciji ultrazvuka; pri 20 kHz, npr. iznosi cca 170 μm . Kada šupljina previše naraste, više ne može djelotvorno apsorbirati energiju i šupljina pukne.



Slika 3. Prikaz rasta i raspada mikrošupljina u tekućini podvrgnutoj ultrazvučnom ozračivanju

(Dr. A. J. Cobley and Prof. T. J. Mason(2010.), *Ultrasound is Not Just for Cleaning!*,
The Sonochemistry Centre at Coventry University)

Upravo je razaranje šupljine ono što kreira neuobičajene uvjete za odvijanje kemijskih reakcija. Kompresijom šupljina, plin ili para unutar šupljine, adijabatski se zagrijava. Raspadom šupljina nastaju udarni valovi velike energije, tlakova do nekoliko stotina MPa. Tekućina u okolini razorene šupljine ipak je hladna i brzo hladi zagrijanu tekućinu. Prema tome, ultrazvuk stvara kratko trajne, lokalizirane vruće točke u inače hladnoj tekućini. Takve vruće točke izvor su homogene sonokemije, a imaju temperaturu od cca 2000-5000 °C, tlak od cca 100 MPa, vrijeme trajanja znatno manje od mikrosekunde, i brzine zagrijavanja i hlađenja od cca 10¹⁰ K/s (za frekvencije ultrazvuka od cca 20 kHz) [8].

2.2.2. Kavitacija u homogenim tekućinama

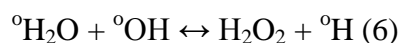
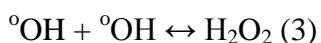
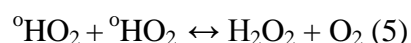
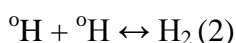
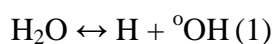
Kemijski učinci ultrazvuka u homogenim tekućinama istražuju se mnogo godina. Ultrazvučnim ozračivanjem tekućina dolazi do stvaranja, oscilirajućeg rasta i snažnog raspada mikrošupljina. Raspadom šupljina oslobađa se znatna količina

energije. Bilo koja specija koja se nađe u blizini ili u samoj šupljini za vrijeme njezinog stvaranja i razaranja biti će podvrgnuta ekstremnim uvjetima temperature i tlaka.

Raspadom šupljine dolazi do termalne disocijacije molekula vode u šupljini i stvaranja visoko reaktivnih slobodnih radikala – primarno vodikovih i hidroksilnih radikala.

Sonoliza vode, kojom nastaju jaki oksidansi i reducensi uzrokuje sekundarne oksidacijske i redukcijske reakcije, pa potencijalne uporabe ultrazvučnog ozračivanja sežu od razgradnje organskih i anorganskih zagađivala u vodama do sinteze lijekova.

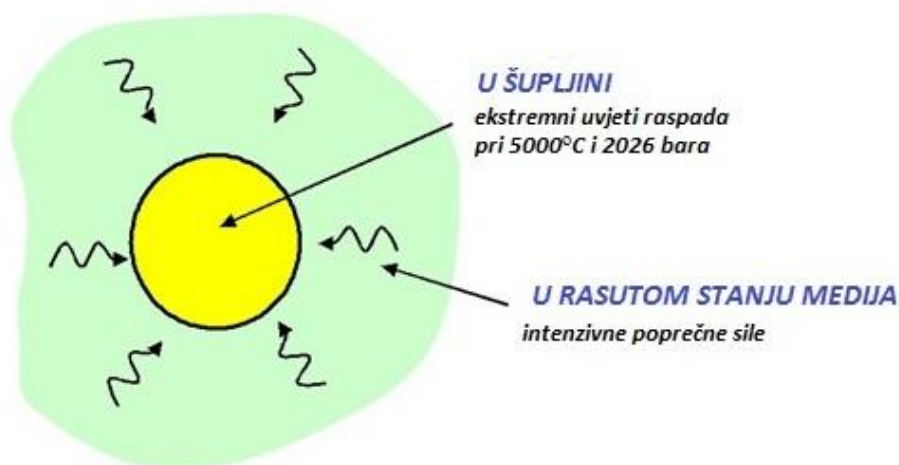
Produkti sonolize vode su H_2 (molekularni vodik), $^{\circ}OH$ (hidroksil radikali), HO_2 (superoksid), $^{\circ}H$ (vodikovi radikali), H_2O_2 (vodikov peroksid) i $e^-_{(aq)}$ (solvatizirani elektroni). Reakcijski mehanizmi su:



Hidroksilni radikali su jaka oksidacijska sredstva sa oksidacijskim potencijalom (2,80 V) većim od ozona (2,07 V) i klora (1,39 V). Ekstremni uvjeti nastali zvučnom kavitacijom iniciraju tri različita načina razgradnje organskih molekula u vodama: oksidaciju hidroksilnim radikalima, oksidaciju u vodi koja je u superkritičnom stanju i pirolizu.

Primarni mehanizam je oksidacija hidroksilnim radikalima. Međutim zbog velike reaktivnosti hidroksilnih radikala onemogućeno je njihovo putovanje u samu otopinu. Radi toga će oksidaciji hidroksilnim radikalima biti podvrgnute samo molekule prisutne vrlo blizu površine šupljine. Oksidacija hidroksilnim radikalima kao mehanizam razgradnje prevladava kod nehlapivih organskih spojeva.

AKUSTIČNA KAVITACIJA u homogenom tekućem mediju



Slika 4. Kavitacija u homogenoj tekućini

(Dr. A. J. Cobley and Prof. T. J. Mason(2010.), *Ultrasound is Not Just for Cleaning!*,
The Sonochemistry Centre at Coventry University)

Raspdom šupljine nastaje lokalizirana vruća točka s ekstremno velikim temperaturnim i tlačnim gradijentima. Voda unutar gradijenta egzistira kao superkritični fluid u kojemu je topljivost organskih molekula znatno povećana. Zbog povećane topljivosti, organske molekule dolaze sasvim blizu površine šupljine gdje se oksidiraju hidroksilnim radikalima.

Treći mehanizam je pirolitička razgradnja organskih molekula u parnoj fazi šupljine. Organski spojevi s većim tlakovima pare imat će veću koncentraciju pare unutar šupljine, pa se očekuje da će piroliza kao mehanizam razgradnje prevladavati kod organskih spojeva s većim tlakovima pare (slika 4.).

Ultrazvučno ozračivanje organskih tekućina vrlo je malo istraženo. Suslick i suradnici ustanovili su da ultrazvučnim ozračivanjem skoro sve organske tekućine tvore slobodne radikale. Sonolizom jednostavnijih ugljikovodika nastaju H_2 , CH_4 i manji 1-alkeni.

Također nastaju relativno velike količine etina (C_2H_2), što se objašnjava stabilnošću toga plina na vrlo visokim temperaturama [9].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovog rada postepeno će se obrazložiti tijek ispitivanja i postupci ispitivanja za izradu ovog rada.

3.1. Materijali

Otopina bojila koncentracije 100 mg/L pripravljena je otapanjem Epson magenta bojila u destiliranoj vodi. Za pripremu uzorka odvagana je određena količina bojila koja je kvantitativno prenešena u odmjernu tikvicu od 1L, a tikvica je zatim dopunjena do oznake destiliranom vodom. Za podešavanje pH uzoraka u kiselom području korištena je 96 % koncentrirana sulfatna kiselina (H_2SO_4), a za podešavanje pH uzoraka u lužnatom području korištena je lužina natrijevog hidroksida koncentracije 2 mol/L (NaOH). Za određivanje koncentracije nitrata u uzorcima vode korišten je praškasti nitratni reagens Hach Nitra Ver 5, za ispitivanje koncentracije sulfata u uzorcima vode korišten je Hach Sulfa Ver 4, praškasti sulfatni reagens, a za određivanje koncentracije ukupnog organskog ugljika Hach TOC puferska otopina (vrijednosti pH 2), Hach TOC persulfatni puder i Hach TOC indikatorske ampule. Nitrati su određivani kolorimetrijski Hach metodom 8039, sulfati također kolorimetrijski Hach metodom 8051. Ukupni organski ugljik određivan je kolorimetrijski Hach metodom 10129.

3.2. Instrumenti

3.2.1. Ultrazvučni homogenizator Bandelin Sonoplus (HD 3100)

Za ultrazvučno ozračivanje otopina bojila korišten je ultrazvučni homogenizator Bandelin Sonoplus (HD 3100) sa sondom TT13 (slika 5.). Uzorci otopina bojila podvrgnuti su djelovanju ultrazvuka kako bi se ispitaio njegov utjecaj na učinkovitost smanjenja organskog opterećenja otpadnih voda onečišćenih bojom [10].



Slika 5. Ultrazvučni homogenizator Bandelin Sonoplus (HD 3100)

3.2.2. Kolorimetar Hach DR/890

Hach DR / 890 kolorimetar (slika 6.) kombinira jednostavnost korištenja s mogućnostima visoke točnosti ispitivanja. U ovom završnom radu korišten je za određivanje koncentracije nitrata, sulfata i ukupnog organskog ugljika u uzorcima.



Slika 6. Kolorimetar Hach DR/890

3.2.3. Magnetska mješalica Tehtnica Rotamix 550MMH

Magnetska mješalica Tehtnica Rotamix 550MMH (slika 7.) je laboratorijski uređaj koji koristi rotirajuće magnetsko polje koje uzrokuje brzo rotiranje magneta uronjenog u tekućinu. Korištena je za homogeniziranje uzoraka.



Slika 7. Magnetska mješalica Tehtnica Rotamix 550MMH

3.2.4. Uređaj za digestiju Hach DRB200

Uređaj Hach DRB200 (slika 8.) služi za digestiju, kemijsku ekstrakciju ili razgradnju čvrstoga materijala u tekućini (otapalu) pri povišenoj temperaturi, ali nižoj od vrelišta. Zagrijavanje se odvija brzo, od temperature 20°C do 150°C potrebno je 10 minuta. Korišten je za digestiju uzoraka kako bi se mogao odrediti ukupni organski ugljik (UOU).



Slika 8. Uređaj za digestiju Hach DRB200

3.3. Pripremanje uzoraka za ispitivanje

Otopina ink jet bojila u vodi početne je koncentracije 100 mg/L. Pripremljeno je 14 različitih uzoraka pročišćenih otopina bojila, s time da je originalni uzorak bojila bez ikakve obrade korišten kao referentni uzorak. Uzorci su tretirani ultrazvukom pri različitoj snazi (P) te različitom vremenom djelovanja ultrazvuka (t). Ultrazvučna sonda bila je uronjena do polovice dubine uzorka. S obzirom da se tokom ultrazvuka uzorak vrlo brzo zagrijava, da temperatura ne bi prelazila iznad 25°C, uzorak je hlađen ledom, koji je stavljan u posudu u kojoj se nalazila čaša s ispitivanim uzorkom. Što je veća snaga P ultrazvuka, to se uzorak brže grije.

Na slici 9. prikazani su uzorci otopina bojila nakon tretiranja ultrazvukom snage P=30 W i vremenima ozračivanja od t=10 ,30 i 60 min.



Slika 9. Usporedba originala i ultrazvučno ozračenih uzoraka snagom ultrazvuka od 30 W pri različitim vremenima trajanja ozračivanja

Na slici 10. prikazani su uzorci otopina bojila nakon tretiranja ultrazvukom snage P=80 W i vremenima ozračivanja od t=10 ,30 i 60 min.



Slika 10. Usporedba originala i ultrazvučno ozračivanih uzoraka snagom ultrazvuka od 80 W pri različitim vremenima trajanja ozračivanja

Na slici 11. prikazani su uzorci otopina bojila nakon tretiranja ultrazvukom snage $P=150$ W i vremenima trajanja od $t=10$ i 60 min.



Slika 11. Usporedba originala i ultrazvučno ozračivanih uzoraka snagom ultrazvuka od 150 W pri različitim vremenima trajanja ozračivanja

pH uzoraka je iznosio 5,6. Na slici 12. prikazani su uzorci otopina bojila pH vrijednosti 5,6; 2; 9,6 i 11 nakon tretiranja ultrazvukom snage P=30 W 10 minuta.



Slika 12. Usporedba originala i uzoraka ultrazvučno ozračenih snagom ultrazvuka od 30 W s vremenom 10 min te različitog pH

3.4. Metoda ispitivanja koncentracije nitrata u uzorcima

Za određivanje koncentracije nitrata ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) u otpadnim vodama korišten je Kolorimetar Hach D/890. U samome uređaju definirana je metoda za određivanje koncentracije nitrata i to metoda redukcije kadmija (*Cadmium Reduction Method*) uz korištenje (reagensnog pudera) Powder Pillows (program 51). U staklenu kivetu potrebno je uliti 10 mL uzorka (otopina magenta ink jet Epson bojila u destiliranoj vodi) te se doda praškasti nitratni reagens Nitra Ver 5 (nalazi se zaštićenoj vrećici, količina potrebna za ispitivanje je određena od strane proizvođača) te se epruveta zatvori s čepom. Vremenski brojač se podesi na 1 minutu tokom koje je potrebno jako protresti epruvetu s uzorkom. Nakon isteka 1-minutne reakcije, ponovno se podesi odbrojanje vremena na 5 minuta, odloži uzorak u epruvetu te reakcija započinje. U međuvremenu se druga epruveta napuni s 10 mL destilirane vode (slijepa proba), koji nam služi za kalibraciju uređaja te stavi u uređaj, u držač za epruvete i zatvori s poklopcem uređaja. Kad brojač odzvoni, na uređaju se pritisne tipka *zero* (0) te se na zaslonu uređaja prikaže vrijednost: 0.0 mg/L $\text{NO}_3^- - \text{N}$. Nakon što se izvadi uzorak s destiliranom

vodom, u uređaj se postavi pripremljeni uzorak te kad se zatvori, pritisne se tipka *Read*. Nekoliko trenutaka poslije na zaslonu uređaja prikaže numerička vrijednosti o količini $\text{NO}_3^- - \text{N}$, s mjernom jedinicom mg/L. Taj postupak je izveden sa svih 14 uzoraka.

3.5. Metoda ispitivanja koncentracije sulfata u uzorcima

Za ispitivanje koncentracije sulfata (od 0 do 70 mg/L) u otpadnim vodama se upotrebljava SulfaVer 4 metoda s reagensnim puderom Sulfa Ver (Powder Pillows). Nakon što se u kolorimetar Hach DR/890 unese broj programa 91, u staklenu kivetu za uzorke je potrebno je uliti 10 mL uzorka (otopina magenta ink jet Epson bojila u destiliranoj vodi) te se doda Sulfa Ver 4, praškasti sulfatni reagens (nalazi se zaštićenoj vrećici, količina potrebna za ispitivanje je određena od strane proizvođača) te se epruveta zatvori sa čepom i okrene nekoliko puta da se reagens izmiješa s uzorkom. Epruvetu s uzorkom se odloži mirno te se podesi vremenski brojač na 5 minuta. Nakon isteka 5-minutne reakcije, u uređaj se stavi drugu epruvetu s 10 mL destilirane vode (slijepa proba), koja služi za kalibraciju uređaja i zatvori s poklopcem uređaja. Na uređaju se pritisne tipka *zero* (0) te se na zaslonu uređaja prikaže vrijednost: 0 mg/L SO_4^{2-} . Nakon što se izvadi uzorak s destiliranom vodom, u uređaj se postavi pripremljen uzorak te kad se zatvori, pritisne se tipka *Read*. Nekoliko trenutaka poslije na zaslonu uređaja prikaže se numerička vrijednosti o količini SO_4^{2-} , s mjernom jedinicom mg/L. Taj postupak je izveden sa svih 14 uzoraka.

3.6. Metoda ispitivanja koncentracije ukupnog organskog ugljika (UOU) u uzorcima

Za ispitivanje koncentracije ukupnog organskog ugljika (TOC-*Total Organic Carbon*, od 20 do 700 mg/L C) u otpadnim i industrijskim vodama se upotrebljava direktna metoda (*Direct Method*) prilikom čega je korišten uređaj za digestiju Hach DRB 200 te kolorimetar Hach DR/890. Uključi se uređaj za digestiju Hach DRB 200 te podesi da se zagrije na temperaturu od 103 do 105 °C. Koncentracija UOU-a određena je u svim uzorcima. Prilikom pripremanja uzoraka za analizu potrebno je u Erlenmeyerovu tikvicu pomoću menzure uliti 10 mL uzorka (otopina magenta ink jet Epson bojila u destiliranoj vodi) te dodati 0,4 mL pufera, vrijednosti pH 2. Tikvica s uzorkom se postavi na magnetsku mješalicu Tehnica Rotamix 550 MMH te se umjerenom brzinom miješa 5 minuta. Ovaj postupak provodi se za pripremu svakog

uzorka. Za određivanje koncentracije UOU-a koriste se komercijalne epruvete s pripremljenim reagensom. U svaku epruvetu potrebno je dodati persulfatni TOC prašak, nakon čega se ulije 0,3 mL uzorka u epruvetu. Nakon što se doda uzorak, u epruvetu se uloži ampula s indikatorom (plave boje) koju je prethodno potrebno isprati s destiliranom vodom i dobro obrisati. Vrh ampule se otkine, epruveta se začepi i stavlja se u uređaj za digestiju na 2 h. Ovaj postupak potrebno je napraviti i s uzorkom vode bez ikakvog organskog opterećenja, tj. čistom vodom kako bi se dobio uzorak slijepe probe. Kivete s uzorkom i ampulom umetnu se u uređaj za digestiju, na 2 sata pri temperaturi od 103 do 105 °C (slika 13.).



Slika 13. Prikaz uzoraka u uređaju za digestiju Hach DRB200

Nakon 2 sata, kad se izvade kivete iz uređaja za digestiju, poželjno je pričekati oko sat vremena da se kivete ohlade (kako bi se dobili što precizniji rezultati). U uređaj za ispitivanje UOU-a (Hach kolorimetar) unese se broj programa 115, stavi se kiveta sa slijepom probom, koja služi za kalibraciju uređaja i zatvori s poklopcem uređaja. Na uređaju se pritisne tipka *zero* (0) te se na zaslonu uređaja prikaže vrijednost: 0 mg/L C). Nakon što se izvadi kiveta sa slijepom probom, u uređaj se postavi pripremljen uzorak te kad se zatvori, pritisne se tipka *Read*. Nekoliko trenutaka poslije na zaslonu uređaja

prikaže se numerička vrijednosti o količini C, s mjernom jedinicom mg/L. Taj postupak je izveden sa svih 14 uzoraka.

4. REZULTATI I RASPRAVA

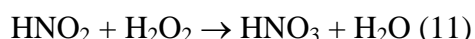
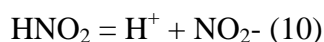
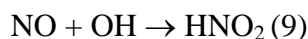
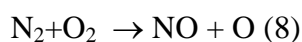
Rezultati mjerenja su prikazani u tablicama, zasebno su napravljene tablice za izmjerene koncentracije nitrata (*tablica 2.*), sulfata (*tablica 3.*) i ukupnog organskog ugljika (*tablica 4.*) u ispitivanim uzorcima.

Tablica 2. Rezultati izmjerene koncentracije nitrata u ispitanim uzorcima

br. uzorka	vrsta uzorka	nitrati (mg/L)
1	original	7,8
2	P=30 W, t=10 min	6,9
3	P=30 W, t=30 min	6,9
4	P=30 W, t=60 min	6,7
5	P=80 W, t=10 min	6,1
6	P=80 W, t=30 min	7
7	P=80 W, t=60 min	7,3
8	P=30 W, t=10 min, pH 9,6	6,6
9	P=150 W, t=10 min	7,8
10	P=150 W, t=30 min	7,9
11	P=30 W, t=10 min, pH 11	7,1
12	P=30 W, t=10 min, pH 2	4,8
13	P=30 W, t=30 min, pH 2	5,8
14	P=80 W, t=10 min, pH 2	5,3

Brzina reakcije i način kemijske pretvorbe znatno ovise o isparljivosti i hidrofobnim svojstvima polutanta koji se ispituje. Obično su isparljive molekule sposobne ući unutar kavitacijskog mjehurića i zato mogu biti termički razgrađene pirolizom. S druge strane, neisparljive organske tvari uglavnom se uklanjaju $^{\circ}\text{OH}$ radikalima izvan kavitacijskog mjehurića; hidrofobni spoj na površini mjehurić-otopina, dok hidrofilne tvari unutar bulk otopine. Ink jet bojila su nehlapiva i stoga nemogu ući unutar mjehurića. Uklanjanje bojila stoga se mora uglavnom javljati putem reakcije s $^{\circ}\text{OH}$ radikalima u

bulk otopini. Ispitivanje i optimizacija ultrazvučne snage je bitna jer su ekonomski troškovi procesa jako povezani s tim parametrom. Zbog toga je ispitan utjecaj upotrijebljene snage ultrazvuka na uklanjanje bojila. U obradi otpadnih voda pH vrijednost je vjerojatno jedan od najvažnijih parametra koji se treba uvijek uzeti u razmatranje. U slučaju polutanata s kiselo-baznim svojstvima, pH otopine može imati bitne utjecaje na kemijsku strukturu supstrata i uslijed toga na učinkovitost ultrazvučnog procesa. Za vrijeme sonokemijske obrade može doći do stvaranja HNO_3 , HNO_2 i alifatskih kiselina. Nedavno je objavljeno da alifatske kiseline nastaju napadom $^{\circ}\text{OH}$ radikala na thifenilmetan bojila; dok HNO_3 i HNO_2 nastaju od N_2 prisutnog u zraku.



Najveća skupina bojila koja se koristi u industriji su azo bojila. Ako bojilo sadrži amino skupinu, može se pretpostaviti da napad $^{\circ}\text{OH}$ radikala dovodi do stvaranja nitrata. Degradacijom bojila koja sadrže SO_3^- skupinu kao konačni razgradni produkti mogu nastati SO_4^{2-} ioni.

U tablici 2. prikazane su koncentracije nitrata u obliku dušika ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) za svaki ispitan uzorak. Vidljivo je kako je u originalnom uzorku koncentracija nitrata 7,8 mg/L, a u tretiranim uzorcima njihove vrijednosti nisu se značajno promijenile osim u kiselo tretiranim uzorcima (uzorci 12-14). Smanjene koncentracije nitrata u tim otopinama mogu se objasniti smanjenom disocijacijom soli nitrata u uzorku boje.

Tablica 3. Rezultati izmjerene koncentracije sulfata u ispitanim uzorcima

br. uzorka	vrsta uzorka	sulfati (mg/L)
1	original	8
2	P=30 W, t=10 min	6
3	P=30 W, t=30 min	6
4	P=30 W, t=60 min	6
5	P=80 W, t=10 min	6
6	P=80 W, t=30 min	6
7	P=80 W, t=60 min	9
8	P=30 W, t=10 min, pH 9,6	limit 80
9	P=150 W, t=10 min	9
10	P=150 W, t=30 min	7
11	P=30 W, t=10 min, pH 11	2 (razrijeđena 10x)
12	P=30 W, t=10 min, pH 2	limit 80
13	P=30 W, t=30 min, pH 2	limit 80(razrijeđena10x)
14	P=80 W, t=10 min, pH 2	78 (razrijeđena 10x)

U tablici 3. prikazane su koncentracije sulfata za svaki ispitani uzorak. Vidljivo je kako je u originalnom uzorku koncentracija sulfata 8 mg/L. Do velikih odstupanja u izmjerenim rezultatima dolazi ukoliko se mijenja pH otopine, posebice ako je otopina jako kisela. U takvom slučaju koncentracija izmjerenih sulfata seže čak preko 80 mg/L (uređaj može izmjeriti maksimalnu koncentraciju od 80 mg/L), jedino je manja pri snazi P=80 W, vremenu t=10 min i pH 2 ali uz razrjeđenje od 10 x, gdje je koncentracija sulfata 78 mg/L. Koncentracija sulfata u uzorcima koji imaju kiseli pH otopine puno je veća jer je korištena koncentrirana 96 % sulfatna kiselina H₂SO₄ za podešavanje kiselosti otopine. Ostali rezultati koncentracije sulfata ne upućuju na razgradnju bojila.

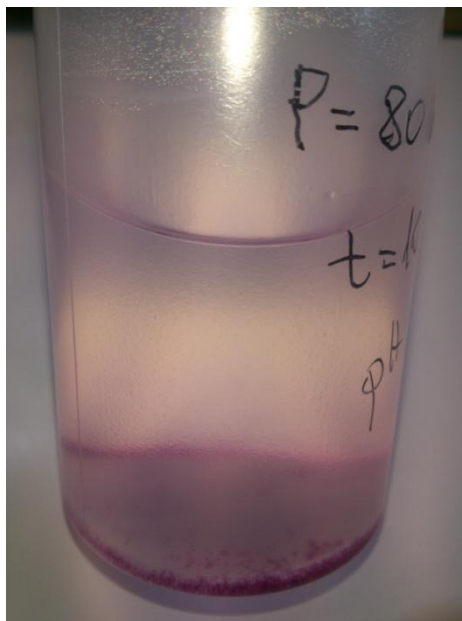
Tablica 4. Rezultati izmjerene koncentracije ukupnog organskog ugljika u ispitanim uzorcima

br. uzorka	vrsta uzorka	TOC (mg/L)
1	slijepa proba(100-700 mg/L)	0
2	original	30
3	P=30 W, t=10 min	30,4
4	P=30 W, t=30 min	30,9
5	P=30 W, t=60 min	30
6	P=80 W, t=10 min	29,5
7	P=80 W, t=30 min	20,1
8	P=80 W, t=60 min	26,8
9	P=30 W, t=10 min, pH 9,6	41,9
10	P=150 W, t=10 min	34,5
11	P=150 W, t=30 min	13,4
12	P=30 W, t=10 min, pH 11	23
13	P=30 W, t=10 min, pH 2	1,9
14	P=30 W, t=30 min, pH 2	4,3
15	P=80 W, t=10 min, pH 2	2,2
16	slijepa proba(0-20 mg/L)	0

U tablici 4. prikazane su koncentracije ukupnog organskog ugljika za svaki ispitani uzorak. Vidljivo je kako je za originalni uzorak koncentracija ukupnog organskog ugljika 30 mg/L. Što je veća snaga ultrazvuka i dulje vrijeme tretiranja to je koncentracija ukupnog organskog ugljika manja, recimo pri snazi P=30 W i vremenu t=10 min je količina 30,4 mg/L, a pri snazi P=150 W i vremenu t=30 min je 13,3 mg/L. Prilikom mijenjanja početnog pH uzorka zabilježen je pad koncentracije ukupnog organskog ugljika, posebice pri pH 2, gdje najniže izmjerena koncentracija ukupnog organskog ugljika pri snazi P=30 W, vremenu t=10 min i pH 2 iznosi 1,9 mg/L.

5. ZAKLJUČAK

S obzirom na dobivene rezultate koncentracija nitrata i sulfata ne može se ustanoviti da ultrazvučnim ozračivanjem dolazi do oksidacije bojila. Najmanje koncentracije ukupnog organskog ugljika dobivene su kod uzoraka s kiselim pH vrijednostima (pH 2).



Slika 14. Istaložene čestice u uzorku snage $P=80\text{ W}$, vremena $t=10\text{ min}$ i $\text{pH } 2$

Vidljivo je da je ultrazvuk najučinkovitiji u kiselim otopinama. Također je i kod kiselih uzoraka primjećeno najviše taloženje čestica bojila na dnu uzoraka (slika 14.). Moguće je da kiselina potiče koagulaciju pa se te čestice zbog toga istalože nakon nekog vremena.

Može se zaključiti da upotreba ultrazvuka utječe na smanjenje organskog ugljika iz otpadnih voda, posebice povećanjem snage ultrazvuka i duljim trajanjem ultrazvuka, a mijenjanje kiselosti otopine još više pospješuje uklanjanje organskog ugljika, no pretjerano korištenje kiseline također nije dobro, jer bi moglo naštetiti okolišu i njegovim sastavnicama.

6. LITERATURA

- [1] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ. Int.* 30 (2004), 953–971.
- [2] A.S. Özen, V. Aviyente, G. Tezcanli-Güyer, N.H. Ince, Experimental and modeling approach to decolorization of azo dyes by ultrasound: Degradation of the hydrazone tautomer, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005.), 3506–3516.
- [3] T.J. Mason, C. Pétrier, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment, in: S. Parson (Ed.), *Ultrasound processes*, IWA Publishing, London, 2004., 185–208.
- [4] Svanholm, E. (2007.), *Printability and Ink-Coating Interactions in Inkjet Printing*, Faculty of Technology and Science Chemical Engineering, Karlstad
- [5] Majnarić, I. (2014.), *Digitalni tisak, predavanje 11. Inkjet II.dio*, Grafički fakultet, Zagreb)
- [6] Ta Yeong Wu, Ningqun Guo, Chee Yang Teh, Jacqueline Xiao Wen Hay, *Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation*, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, 2013., 10-18.
- [7] Peters D. Ultrasound in materials chemistry. *J Mater Chem* 1996;6: 1605–18.
- [8] Zeynep Eren, *Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review*, Ataturk University, Environmental Problem Research Center, Turkey, 2011.
- [9] <http://www.sonochemistry.info/introduction.htm>, 16.08.2014.
- [10] <http://bandelin.com/datenblaetter/sonopuls5732e.pdf>, 17.08.2014.