

Utjecaj temperature na sorpciju bakra na zeolitu NaX

Filipović, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:928350>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ TEMPERATURE NA SORPCIJU BAKRA NA ZEOLITU NaX

ZAVRŠNI RAD

PETRA FILIPOVIĆ

Matični broj: 88

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDPLOMSKI STRUČNI STUDIJ
ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA

UTJECAJ TEMPERATURE NA SORPCIJU BAKRA NA ZEOLITU NaX

ZAVRŠNI RAD

PETRA FILIPOVIĆ

Matični broj: 88

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY
MATERIAL PROTECTION AND RECYCLING

TEMPERATURE IMPACT ON COPPER SORPTION ON NaX ZEOLITE

BACHELOR THESIS

PETRA FILIPOVIĆ

Parent number: 88

Split, September 2022.

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski stručni studij, smjer: Zaštita i uporaba materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: prof. dr. sc. Sandra Svilović
Pomoć pri izradi: Anita Bašić, dipl. ing.

UTJECAJ TEMPERATURE NA SORPCIJU BAKRA NA ZEOLITU NaX
Petra Filipović, 88

Sažetak:

U radu je ispitan utjecaj temperature na kinetiku sorpcije bakra na zeolitu NaX. Eksperimenti su provedeni korištenjem turbinskog miješala s ravnim lopaticama u staklenom šaržnom reaktoru nestandardne konfiguracije ($D/d_T = 0,57$, $C/H = 0,10$) s razbijalima virova standardnih dimenzija ($R_V = d_T/10$). Dobiveni eksperimentalni podatci analizirani su Blanchardovim i Weber–Morrisovim kinetičkim modelima. Rezultati kinetičke analize pokazali su da brzina ispitivane reakcije sorpcije bakra na zeolitu NaX raste s porastom temperature; reakcija je drugog reda, a sam proces sorpcije bakra na zeolitu NaX pri svim ispitivanim temperaturama odvija se u kinetičkom području.

Ključne riječi: kinetika sorpcije, utjecaj temperature, bakar, zeolit NaX

Rad sadrži: 28 stranica, 14 slika, 1 tablicu, 36 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek | – predsjednik |
| 2. Renato Stipišić, dipl. ing.; v. predavač | – član |
| 3. Prof. dr. sc. Sandra Svilović | – član – mentor |

Datum obrane: 16. rujna 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Tehnology Split
Undergraduate study of chemical technology, Orientation: Material protection and recycling

Scientific area: Tehnical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25.

Mentor: Ph. D. Sandra Svilović, full professor

Technical assistance: Anita Bašić, mag. ing. cheming

TEMPERATURE EFFECT ON COPPER SORPTION ON NaX ZEOLITE

Petra Filipović, 88

Abstract:

The temperature effect on the sorption kinetics of copper on NaX zeolite was investigated. The experiments were conducted using a flat blade turbine impeller in a glass batch reactor of nonstandard configuration ($D/d_T = 0.57$, $C/H = 0.10$) with standard size baffles ($R_V = d_T/10$). The obtained experimental data were analyzed by Blanchard and Weber–Morris kinetic models. The results of kinetic analysis showed that the rate of copper sorption reaction on NaX zeolite surface increases with temperature increase, that the reaction is second order, and the process of copper sorption on NaX zeolite at all temperatures takes place in the kinetic domain.

Keywords: sorption kinetic, temperature impact, copper, NaX zeolite

Thesis contains: 28 pages, 14 figures, 1 tables, 36 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|----------------|
| 1. PhD Mario Nikola Mužek, assistant professor | – chair person |
| 2. M. Eng Renato Stipišić., senior lecturer | – member |
| 3. PhD Sandra Svilović, full professor | – supervisor |

Defence date: September 16th 2022.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Sandre Svilović.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Sandri Svilović na savjetima i stručnoj pomoći pri izradi ovog rada.

Veliku zahvalnost dugujem asistentici Aniti Bašić, dipl. ing. na nesebičnoj pomoći i strpljenju prilikom izrade rada, te što je svojim divnim pristupom i potporom izradu ovog rada učinila jako lijepim iskustvom.

Zahvaljujem se roditeljima i bratu koji su uvijek bili uz mene i bez kojih sve što sam do sada postigla ne bi bilo moguće.

Zahvaljujem se mom Paulu na bezuvjetnoj ljubavi i ohrabrivanju u trenucima sumnje u sebe.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti odvage 10,50 g zeolita NaX veličine čestica od 50 do 63 μm i otopinu bakrovog(II) nitrata trihidrata početne koncentracije 6,50 mmol/L
- Provesti sorpciju bakra na zeolitu NaX korištenjem SBT miješala u šaržnom reaktoru nestandardnih dimenzija
- Ispitati utjecaj temperature na sorpciju bakrovih iona na zeolitu NaX
- Analizirati dobivene eksperimentalne kinetičke podatke Blanchardovim i Weber–Morrisovim modelom.

SAŽETAK

U radu je ispitan utjecaj temperature na kinetiku sorpcije bakra na zeolitu NaX. Eksperimenti su provedeni korištenjem turbinskog miješala s ravnim lopaticama u staklenom šaržnom reaktoru nestandardne konfiguracije ($D/d_T = 0,57$, $C/H = 0,10$) s razbijalima virova standardnih dimenzija ($R_V = d_T/10$). Dobiveni eksperimentalni podatci analizirani su Blanchardovim i Weber–Morrisovim kinetičkim modelima. Rezultati kinetičke analize pokazali su da brzina ispitivane reakcije sorpcije bakra na zeolitu NaX raste s porastom temperature; reakcija je drugog reda, a sam proces sorpcije bakra na zeolitu NaX pri svim ispitivanim temperaturama odvija se u kinetičkom području.

Ključne riječi: kinetika sorpcije, utjecaj temperature, bakar, zeolit NaX

SUMMARY

The temperature effect on the sorption kinetics of copper on NaX zeolite was investigated. The experiments were conducted using a flat blade turbine impeller in a glass batch reactor of nonstandard configuration ($D/d_T = 0.57$, $C/H = 0.10$) with standard size baffles ($R_v = d_T/10$). The obtained experimental data were analyzed by Blanchard and Weber–Morris kinetic models. The results of kinetic analysis showed that the rate of copper sorption reaction on NaX zeolite surface increases with temperature increase, that the reaction is second order, and the process of copper sorption on NaX zeolite at all temperatures takes place in the kinetic domain.

Keywords: sorption kinetic, temperature impact, copper, NaX zeolite

Sadržaj

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. ZEOLITI	3
1.1.1. Prirodni zeoliti	3
1.1.2. Sintetski zeoliti	3
1.1.2.1. Zeolit 13X (NaX)	4
1.1.3. Struktura zeolita	4
1.2. SVOJSTVA I PRIMJENA ZEOLITA	6
1.3. SORPCIJA	6
1.3.1. Sorpcijska svojstva zeolita	8
1.4. KINETIČKI MODELI	8
1.4.1. Blanchardov model	8
1.4.2. Weber–Morrisov model	9
1.5. TEŠKI METALI	9
1.5.1. Bakar	10
1.6. MIJEŠANJE	11
2. EKSPERIMENTALNI DIO	14
2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI	15
2.1.1. MATERIJALI	15
2.1.2. INSTRUMENTI I APARATURA	15
2.1.3. Postupak rada	17
3. REZULTATI I RASPRAVA	19
3.1. EKSPERIMENTALNI KINETIČKI PODACI	20
3.2. ANALIZA KINETIKE SORPCIJE	21
4. ZAKLJUČAK	24
5. LITERATURA	26

UVOD

Zeoliti su prirodni ili sintetski mikroporozni alumosilikati koji se obzirom na spektar svojstava koriste u raznim granama kao što su kemijska, prehrambena, tekstilna i građevna industrija, medicina, poljoprivreda i sl. Među najvažnijim svojstvima zeolita je sposobnost sorpcije; svojstvo zeolita koje je veliku primjenu pronašlo u zaštiti okoliša i kod priprave zeolitnih katalizatora.

Teški metali budući su bionerazgradivi predstavljaju opasnost za okoliš. Onečišćuju vodene ekosustave te dovode u pitanje opstanak biljnih i životinjskih vrsta. Uporaba teških metala u velikom broju industrijskih i proizvodnih procesa (primjerice metalna industrija, proizvodnja akumulatora i baterija, galvanizacija i sl.) otežava sprječavanje onečišćenja koje utječe na biljke, životinje i čovjeka. Stoga ne iznenađuje sve veći interes za sorpciju teških metala na zeolitima kako bi se spriječio nastanak novih onečišćenja, odnosno sanirala već postojeća. Izdvajanje skupih teških metala iz otpadnih voda, njihovo koncentriranje i u konačnici ponovo korištenje u novom proizvodnom procesu ima i ekonomske prednosti.

U ovom završnom radu je ispitan utjecaj temperature na proces sorpcije bakra na zeolitu NaX, a kinetičkom analizom dobivenih eksperimentalnih podataka Blanchardovim i Weber–Morrisovim kinetičkim modelom odredilo se odgovarajuće reakcijsko područje za ispitivane procesne uvjete.

1. OPĆI DIO

1.1. ZEOLITI

Zeoliti predstavljaju skupinu mekih, bijelih aluminosilikatnih minerala definirane mikroporozne, trodimenzionalne kristalne strukture.¹ Sastoje se uglavnom od atoma silicija, aluminijskih i kisika u čijim se porama nalaze molekule vode te kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala.² Naziv zeolit, prema grčkim riječima ζέω (zéo), što znači "kuhati" i λίθος (líthos), što znači "kamen", 1756. godine dao je švedski mineralog Axel Fredrik Cronstedt, koji je primijetio da brzo zagrijavanje materijala proizvodi velike količine pare iz vode koju je materijal apsorbirao.²

1.1.1. Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti su nastali kao posljedica reakcija vulkanskih stijena i slojeva pepela s alkalijskim podzemnim vodama pri temperaturama između 27 i 55 °C te pri pH vrijednostima između 9 i 10. Kemijski sastav im ovisi o mjestu nalazišta. Budući da su kontaminirani drugim mineralima kao npr. drugim zeolitima, kvarcom, sulfatima i sl., ne mogu se primjenjivati u procesima kod kojih se zahtijeva visoka čistoća i homogenost zeolita.² U prirodi postoje 63 vrste zeolitnih materijala, ali ih se samo sedam nalazi u većoj količini u sedimentnim naslagama, a to su: analhim, erionit, feroerit, filipsit, habazit, klinoptilolit te mordenit.³ Obzirom na morfološku strukturu prirodni zeoliti dijele se na kristalne, vlaknaste i lisnate.⁴

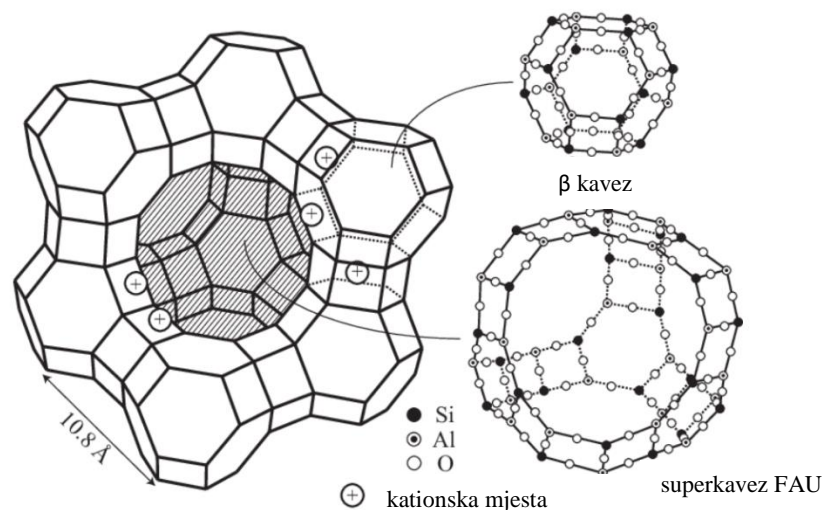
1.1.2. Sintetski zeoliti

Sintetski zeoliti se sintetiziraju kemijskim procesima u laboratorijima što rezultira jednoličnijim i čistijim zeolitima u usporedbi s prirodnim zeolitima. Glavne sirovine korisne za sintezu sintetskih zeolita su kemikalije bogate silicijevim dioksidom i aluminijem. Mogu se sintetizirati i iz letećeg pepela, jeftinog i u velikim količinama dostupnog industrijskog nusproizvoda bogatog mineralima koji sadrže silicij i aluminij.¹ Sintetizirano je oko 200 vrsta zeolita od kojih se 48 može naći u prirodi. Pore sintetskih zeolita su veće od pora prirodnih zeolita što omogućava njihovu primjenu i kod postupaka koji sadrže veće molekule. Zeoliti se sintetiziraju hidrotermalnim postupcima pod određenim tlakom i temperaturom, dodatkom odgovarajućih kemijskih spojeva. Prilikom sinteze postoji mogućnost reguliranja udjela Si/Al ovisno o tome kakve se karakteristike

žele postići. Zeoliti s većim udjelom silicija imaju izraženiju katalitičku aktivnost i hidrotermalnu stabilnost tj. hidrofobni su, dok su zeoliti s većim udjelom aluminijske hidrofilni tj. bolje sorbiraju polarne molekule i imaju veći kapacitet ionske izmjene.⁴ S obzirom na omjer Si/Al sintetski zeoliti se dijele na niskosilikatne, srednje silikatne i visokosilikatne zeolite. Kod niskosilikatnih zeolita omjer silicija i aluminijske je oko 1, kod srednje silikatnih između 2 i 10, dok je kod visokosilikatnih zeolita veći od 10. Sintetski zeoliti se mogu podijeliti i s obzirom na veličinu pora na zeolite s ultra velikim porama, velikim porama, srednjim porama i malim porama. Zeoliti s velikim i srednjim porama se najviše koriste u katalizi, dok se zeoliti s malim porama najviše primjenjuju u procesima sorpcije te kao molekulska sita.³

1.1.2.1. Zeolit 13X (NaX)

Zeolit Linde 13X zvan i molekularno sito 13, sintetski je analog rijetkog prirodnog zeolita faujasita, s prosječnim porama veličine 0,9 nm.⁵ Zeolit 13X koristi se uglavnom kao sorbens i katalizator. Gradi se povezivanjem β – rešetki preko dvostrukih šestoročlanih prstenova. Jedinčna ćelija zeolita 13X sastoji se od osam β – rešetki, osam okruglih šupljina i šesnaest heksagonalnih prizmi.⁶ Shematska struktura FAU zeolita je prikazana na Slici 1.1.



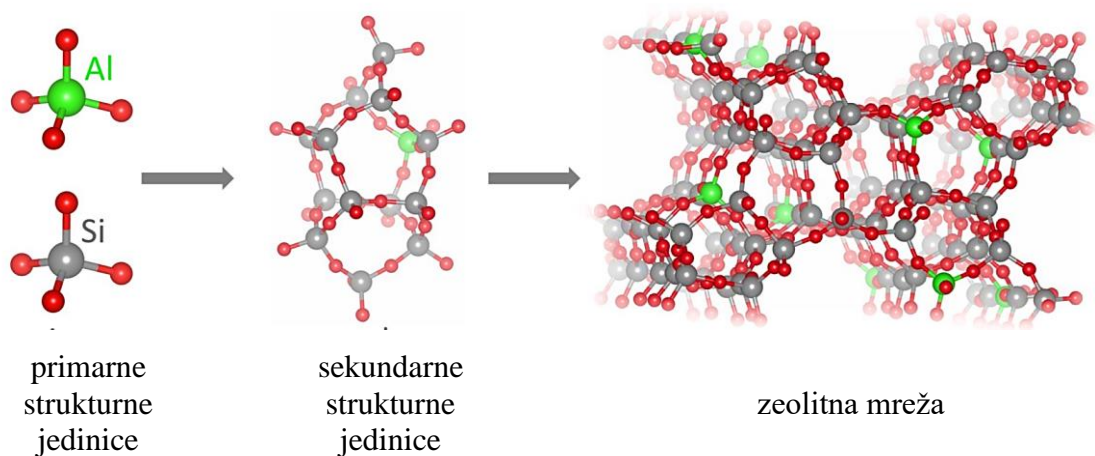
Slika 1.1. Shematska struktura FAU zeolita⁷

1.1.3. Struktura zeolita

Zeoliti su hidratizirani alumosilikati koji imaju jedinstvenu trodimenzionalnu strukturu. Sastavljeni su od primarnih strukturnih jedinica, $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]^-$ tetraedara, međusobno

spojenih kisikovim atomima u veće sekundarne strukturne jedinice. Zeoliti imaju specifičnu umreženu strukturu sa šupljinama koje su međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine koji u prirodnom zeolitu sadržavaju vodu (čak do 25% njihove mase).⁸

Povezivanjem osnovnih strukturnih jedinica u pravilne strukture nastaju poliedri koji čine dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice te tercijarne strukture zeolita čijim kombiniranjem nastaju odgovarajući zeoliti.⁹ Izgradnja zeolitne mreže iz osnovnih građevnih jedinica prikazana je *Slikom 1.2*.



Slika 1.2. Strukturne jedinice zeolita¹⁰

Kanali zeolitnih rešetki imaju dimenzije od 0,2 do 1,0 nm što ih svrstava u mikroporozne materijale. Šupljine zeolitnih kanala ispunjene su hidratiziranim kationima i vodom koja se može ukloniti grijanjem zeolita. Adsorbirana voda, koja se još naziva i higroskopnom, uklanja se sušenjem do 100°C. Voda koja se nalazi u strukturi zeolita, tzv. zeolitna voda, uklanja se pri temperaturama od 100°C do 300°C, dok se kristalna voda, koja se nalazi u kristalima određenih soli u obliku molekula H₂O na određenim mjestima kristalne rešetke,¹¹ uklanja pri temperaturama od 350°C do 400°C.¹²

Zeoliti se mogu prikazati općom formulom:



gdje je M kation alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala, n nabojni broj kationa M , x broj tetraedarski koordiniranih iona aluminija po jediničnoj ćeliji, y broj tetraedarski koordiniranih iona silicija po jediničnoj ćeliji, w količina molekula vode u šupljinama strukture.⁹

1.2. SVOJSTVA I PRIMJENA ZEOLITA

Karakteristična svojstva zeolita na kojima se temelji njihova široka primjena:

- mogućnost ionske izmjene na osnovu hidratiziranih kationa koji kompenziraju negativni naboj u strukturi kao posljedicu izomorfne zamjene silicija aluminijem
- postojanje interkristalnih pora i kanala koji imaju veliku unutrašnju specifičnu površinu i propuštaju molekule različitih dimenzija
- postojanje jakih kiselinskih mjesta
- postojanje mjesta na kojima se mogu odvijati reakcije katalizirane metalima
- sličan kemijski sastav zeolita i kompozitnih materijala.¹³

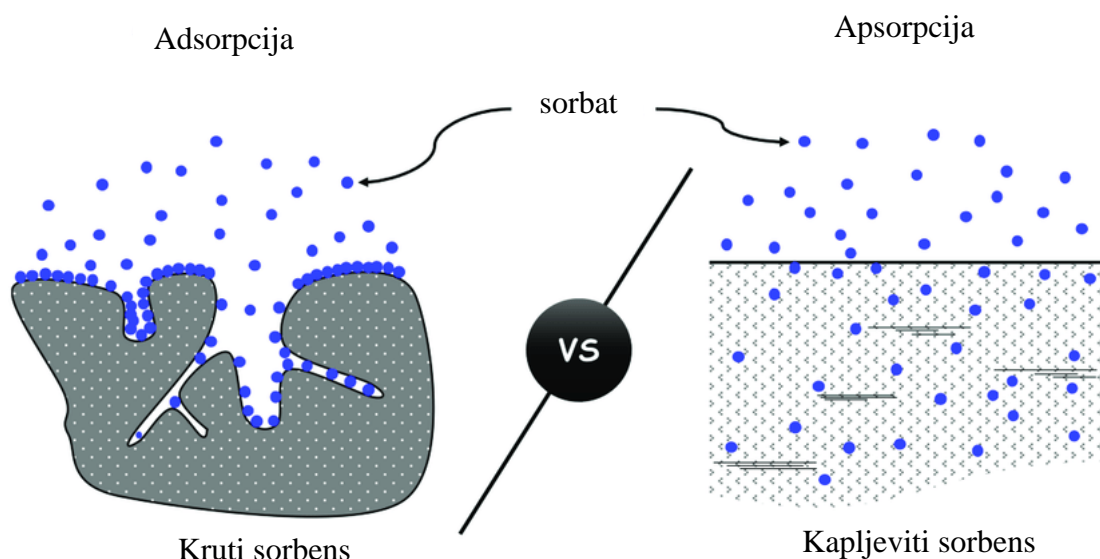
Zbog svojih iznimnih svojstava široko su primjenjivani u industriji, istraživačkom radu i u svakodnevnom životu. Koriste se u proizvodnji sredstava za pranje, u petrokemijskoj industriji, a njihova upotreba u područjima kao što su medicina, organska industrija i poljoprivreda u konstantnom je rastu.¹³

Zbog izrazitih katalitičkih svojstava, preciznije zbog visoke selektivnosti i aktivnosti zeoliti se kao industrijski katalizatori koriste od 1964. u procesima krekiranja i hidrokrekiranja. Kationi ugrađeni u strukturu zeolita čine njegovu geometriju specifičnom i temelj su katalitičkog djelovanja zeolita.¹⁴

Zeolitni katalizatori su netoksični, ekološki prihvatljivi katalizatori velike unutrašnje površine kanala i jednolikih dimenzija pora. Karakterizira ih kristalnost i definiran poredak tetraedara. Selektivni su s obzirom na oblik molekule. Pri temperaturama iznad 300 C kiselošću su usporedivi s mineralnim kiselinama. Toplinski su stabilni do temperatura od 600 C i često se koriste u kemijskim reakcijama iznad 150 C. Prednošću zeolitnih katalizatora smatra se i mogućnost kontrole ugradnje kiselih centara za vrijeme sinteze zeolita ili ionskom izmjenom.⁹

1.3. SORPCIJA

Proces u kojem se tvari vežu jedna s drugom naziva se sorpcija. Razlikuju se apsorpcija kod koje molekule prodiru u unutrašnjost druge tvari i adsorpcija kod koje se tvari vežu na površinu druge tvari.¹⁵



Slika 1.3. Sorpcijski procesi¹⁶

Tvar na kojoj se vrši sorpcija naziva se sorbens, a tvar koja se sorbira naziva se sorbat. Prijenos određene molekule u porozne medije, kao što su tla i sedimenti, ovisi o afinitetu te tvari prema sorpciji na različite komponente medija u kojem sorbiraju. Općenito se prijenos neke otopljene molekule u okolišu razlikuje od kretanja iste vrste vezane za čvrstu česticu.¹⁵

Količina sorbirane tvari na površini sorbensa ovisit će o:

- svojstvima molekula koje se sorbiraju – veća topljivost jednaka je jačoj vezi između otapala i otopljene tvari što kao posljedicu ima slabiju sorpciju
- specifičnim svojstvima površine, odnosno o poroznosti, nabijenosti čestica, polarnosti, glatkoći i hrapavosti
- Traubeovom pravilu – jakost sorpcije raste s porastom broja ugljikovih atoma u lancu organskih molekula
- koncentraciji molekula koje se sorbiraju
- pH otopine
- temperaturi.¹⁵

1.3.1. Sorpcijska svojstva zeolita

Jedan od glavnih razloga široke primjene zeolita su njihova izrazita sorpcijska svojstva. Prilikom procesa sorpcije dolazi do prijenosa tvari iz otopine na površinu sorbensa. Kisikov atom koji spaja Si i Al u $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$ je proton akceptor te posjeduje negativan naboj i predstavlja potencijalno sorpcijsko mjesto za pozitivne ione ili polarne organske molekule.¹² Moć sorpcije (broj sorpcijskih mjesta) ovisi o Si/Al omjeru, zbog kojeg različite vrste zeolita imaju različitu moć sorpcije.¹⁷ Većina kristala zeolita može, bez promjene morfoloških svojstava, reverzibilno dehidratizirati. Prirodni zeoliti mogu sorbirati kapljevine kao alkohol, kloroform, živu, benzen i ugljikov disulfid. Habazit adsorbira H_2 , NH_3 , CS_2 , H_2S , I_2 , i Br_2 .⁴

1.4. KINETIČKI MODELI

Kinetički modeli predstavljaju matematičke izraze koji pokušavaju predvidjeti ponašanje sustava na temelju znanja o svojstvima komponenti sustava. Kinetičko modeliranje je koristan alat koji daje bolje razumijevanje mehanizama reakcija.¹⁸

1.4.1. Blanchardov model

Model prema kojemu je reakcija sorpcije iona na površini reakcija drugog reda i čija je brzina odgovorna za kinetiku uklanjanja teških metala naziva se Blanchardov kinetički model.¹⁹ Jednadžba se općenito prikazuje kao:¹⁹

$$\frac{dn}{dt} = K(n_0 - n)^2 \quad (2)$$

gdje je n količina vezanih ili otpuštenih iona u svakom trenutku, n_0 kapacitet izmjene, a K konstanta brzine.

Izraz (2) integracijom poprima sljedeći oblik:

$$\frac{1}{n_0 - n} - \alpha = Kt \quad (3)$$

Za rubne uvjete $t = 0$ i $n = 0$ slijedi da je: $\alpha = 1/n_0$ i izraz (3) poprima oblik:

$$n_0 = \frac{n^2 + Kt}{1 + Knt} \quad (4)$$

Ukoliko je $n_0 = q_t$, $n = q_e$ i $k_2 = K$, izraz (4) može se pisati kao:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

gdje je q_t količina uklonjenog metala po masi sorbensa u vremenu t (mmol/g), q_e količina uklonjenog metala po masi sorbensa u ravnoteži (mmol/g), k_2 konstanta brzine reakcije drugog reda (g/mmol min), a t vrijeme (min).^{19,20}

1.4.2. Weber–Morrisov model

Grafičku metodu kojom je moguće dokazati jesu li brzina difuzije kroz česticu ili kroz film najsporiji stupanj dali su 1963. Weber i Morris. Metoda se temelji na linearnoj ovisnosti količine uklonjenog metala s drugim korijenom vremena. Prikazuje se izrazom:²¹

$$q_t = k_d \sqrt{t} + I \quad (6)$$

gdje je q_t količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t (mmol/g), k_d konstanta brzine difuzije (mmol/g min^{1/2}), t vrijeme (min), I odsječak na osi y (mmol/g); ako je unutarfazna difuzija najsporiji stupanj $I = 0$.²¹

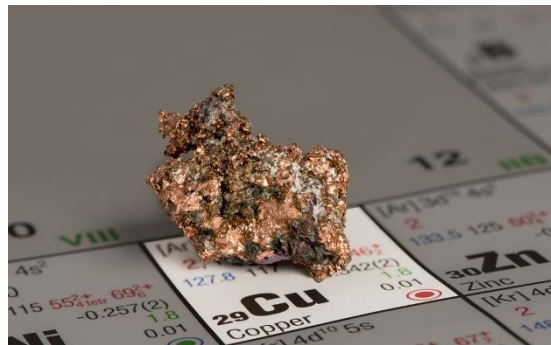
1.5. TEŠKI METALI

Teški metali definirani su kao oni elementi s atomskim brojem većim od 20 i atomskom gustoćom iznad 5 g/cm³. Prirodni izvori teških metala mogu biti stijene, rude i geološki depoziti, a antropogeni poljoprivreda i razne industrije. Stoga se teške metale može naći u zraku, tlu, vodi i hrani. Klasificiraju se u dvije kategorije, esencijalne i neesencijalne teške metale. Esencijalni teški metali su metali potrebni živim organizmima za provođenje temeljnih procesa kao što su rast i razvoj. U skupinu esencijalnih teških metala ubrajaju se npr. bakar, željezo, mangan, kobalt, cink i nikal. Neesencijalni teški

metali poput kadmija, olova, žive, kroma i aluminijsa nisu potrebni živim bićima, čak ni u tragovima, ni za jedan od metaboličkih procesa.²² Štetno djelovanje teških metala na živa bića odražava se kroz narušavanje živčanog i imunološkog sustava, metabolizma, a mogu djelovati i kancerogeno.²³

1.5.1. Bakar

Bakar (kem. oznaka Cu, *Slika 1.4.*) teški je metal crvenkaste boje koji je jako dobar vodič električne energije i topline. Jedan je od najduktilnijih materijala, nije posebno čvrst niti tvrd; topi se u oksidirajućim kiselinama te u dušičnoj i sulfatnoj kiselini uz prisustvo kisika. Bakar je otporan na djelovanje atmosfere i morske vode. Međutim, dugotrajno izlaganje zraku dovodi do stvaranja tanke zelene zaštitne prevlake, poznate kao patina.²⁴



*Slika 1.4. Bakar*²⁵

Bakar je tvar koja se vrlo često pojavljuje u okolišu i širi se okolišem prirodnim pojavama. Ljudska primjena bakra je vrlo široka kroz industriju i poljoprivredu. Proizvodnja bakra je porasla tijekom posljednjih desetljeća, što je rezultiralo i povećanjem količine bakra u okolišu. Svjetska proizvodnja bakra iznosi 12 milijuna tona godišnje, a iskoristive rezerve su oko 300 milijuna tona i očekuje se da će trajati još samo 25 godina. Godišnje se reciklira oko 2 milijuna tona bakra. Glavna nalazišta bakra su u Čileu, Indoneziji, SAD-u, Australiji i Kanadi, koje zajedno čine oko 80% svjetske količine bakra.²⁶

Budući da se bakar može naći u mnogim vrstama hrane, u pitkoj vodi i u zraku svakodnevnim aktivnostima mogu se unijeti određene količine bakra. Bakar je element neophodan za ljudsko zdravlje i iako ljudi mogu podnijeti relativno visoke koncentracije bakra, previše bakra i dalje može uzrokovati velike zdravstvene probleme. Dugotrajno izlaganje bakru može izazvati iritaciju nosa, usta i očiju te uzrokuje glavobolju, želučane

probleme, vrtoglavicu i povraćanje. Jako visok unos bakra može uzrokovati oštećenje jetre i bubrega, pa čak i smrt. Još nije utvrđeno je li bakar kancerogen.²⁶

Višak bakra u tlu stvara otrovno okruženje za većinu bakterija. Povišene količine bakra u tlu inhibiraju mineralizaciju hranjivih tvari kao što su fosfor i dušik jer se metal veže za minerale i organsku tvar. Životinje unose bakar kada se hrane u kontaminiranom tlu, što dovodi do lošeg zdravlja. Višak bakra u vodi rezultira oštećenjima slatkovodnih organizama kao što su ribe. Bakar oštećuje bubrege, živčani sustav i jetru većine vodenih bića.²⁷

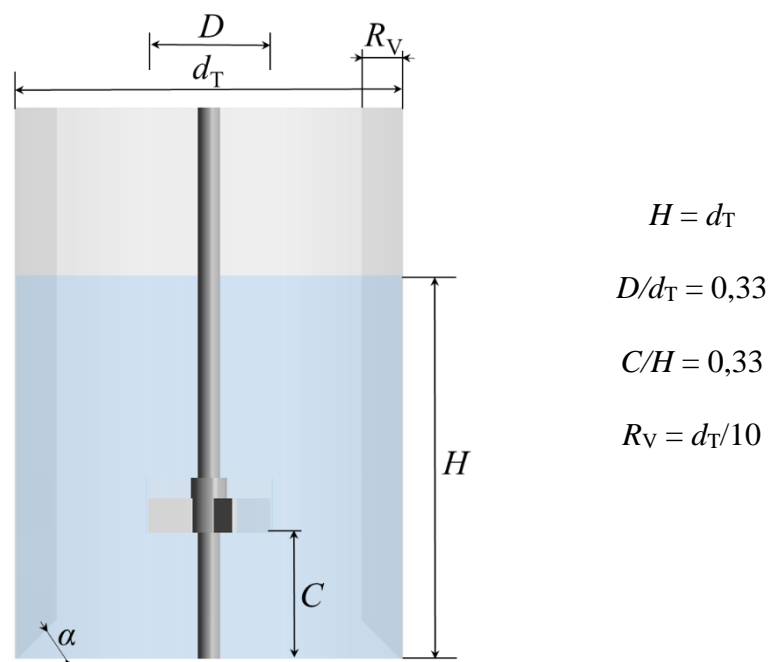
1.6. MIJEŠANJE

Miješanje je operacija kojom se postiže homogenost sastava, temperature i mehaničkih sila sustava. Provodi se mehaničkim gibanjem fluida u posudama. Jednolikost u sustavu osigurava bolje uvjete za prijenos tvari i topline, provedbu kemijskih reakcija, otapanje, ekstrakciju, apsorpciju plina, itd.²⁸ Može se odvijati u homogenim ili heterogenim sustavima između dvije ili više faza. Razlikuje se miješanje u jednofaznim sustavima, miješanje u sustavima s nemješljivim kapljevina, miješanje u sustavima čvrsto–kapljevito, miješanje u sustavima plin–kapljevina, miješanje u trofaznim sustavima i miješanje u sustavima krutina.²⁸

U dvofaznom sustavu čvrsto–kapljevito operacija miješanja naziva se suspendiranje. Suspendiranje čvrstih čestica u sustavu ubrzava kemijsku reakciju i proces dobivanja određenog produkta, pospješuje proces otapanja te osigurava manje ili više ravnomjernu raspodjelu čvrstih čestica u kapljevini (ovisno o tipu miješala, brzini vrtnje miješala i karakteristikama faza u sustavu). Ovisno o stupnju izmiješanosti suspendiranih čestica u kapljevini razlikuje se stanje nepotpune, potpune, intermedijalne i homogene suspenzije. Stanje suspenzije kod kojeg je ostvarena maksimalna kontaktna površina između čvrstih čestica i kapljevine naziva se stanje potpune suspenzije, a brzina pri kojoj se ovo stanje postiže kritična brzina miješanja suspenzije, N_{JS} (engl. *just suspended impeller speed*). Kod stanja potpune suspenzije niti jedna čvrsta čestica ne zaostaje na dnu reaktora dulje od 1 sekunde. Pri brzinama nižim od N_{JS} na dnu reaktorske posude zaostaju nakupine čvrstih čestica, a stanje suspenzije naziva se stanje nepotpune suspenzije. Nasuprot, pri brzinama višim od N_{JS} u sustavu vlada stanje intermedijarne, odnosno homogene

suspencije, stanja suspencije koja podrazumijevaju gotovo jednoliku, odnosno jednoliku koncentraciju čvrstih čestica u suspenciji.^{29,30}

Za provođenje miješanja kapljevine mogu se koristiti miješalice s mehaničkim miješanjem, sustavi s barbotiranjem i statičke miješalice.¹⁴ Dizajn sustava za miješanje ovisi o odabiru posuda za miješanje, odabiru razbijala virova ovisno o vrsti željenog toka, odabiru miješala, željenoj brzini vrtnje miješala i potrebnoj snazi za miješanje. Cilindričan oblik, te ravno ili zaobljeno dno, karakteriziraju standardne posude za miješanje. Kod miješanja fluida mogu se razviti vrtlozi (virovi) i onemogućiti potreban stupanj izmiješanosti. Kako bi spriječili nastajanje virova koriste se razbijala virova ili se miješalo postavlja izvan centra ili pod kutom. Postavljanje razbijala virova se pokazao kao najbolji način sprječavanja nastajanja virova. Razbijala virova su elementi koji se postavljaju okomito uz stijenku posude. Debljine razbijala su najčešće jednake 1/10 ili 1/12 promjera posude. Kod miješanja suspencija smještaju se na udaljenost jednaku polovici svoje debljine od stijenke posude kako bi se spriječila akumulacija čvrstih jedinki uz njihovu površinu.³¹ Karakterističan dizajn standardne miješalice prikazan je na *Slici 1.5*.



Slika 1.5. Standardna konfiguracija miješalice

Uporabom različitih tipova miješala, tijekom operacije miješanja u sustavu se mogu razviti različiti tokovi fluida. Tri su tipa toka fluida u miješalici (*Slika 1.6*):

- aksijalni tok – tok paralelan s osovinom miješala

- radijalni tok – tok okomit na smjer rotacije, u smjeru zida posude
- tangencijalni tok.²⁸



a) aksijalni tok fluida b) radijalni tok fluida c) tangencijalni tok fluida

Slika 1.6. Tokovi fluida u sustavu generirani različitim tipovima miješala³²

Aksijalni tok fluida je tok fluida paralelan s osi rotacije dok je radijalni tok fluida okomit na istu. Miješala koja razvijaju aksijalni tok fluida, propelerska miješala, isti usmjeravaju prema dnu reaktorske posude otkuda fluid uz stijenke struji prema površini, a potom natrag uz osovinu prema miješalu. Disk miješala sa zakrivljenim ili ravnim lopaticama te turbinska miješala sa zakrivljenim lopaticama, odnosno ravnim lopaticama razvijaju radijalni tok fluida. Kod radijalnog toka fluida fluid je usmjeren prema stjenkama reaktora otkuda se razdvaja na dva podtoka fluida, jedan usmjeren prema dnu i drugi prema površini i koji se potom uz osovinu vraćaju prema miješalu.³³

Kod operacije miješanja koriste se i miješala koja razvijaju kombinirane tokove fluida. Radijalno–aksijalni tok kapljevine razvijaju turbinska miješala s ravnim lopaticama nagnutim pod kutom, aksijalan tok fluida s izraženom tangencijalnom komponentom spiralna miješala, radijalan tok fluida s izraženom tangencijalnom komponentom sidrasta miješala.³³

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI

2.1.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su:

- Zeolit NaX (Alfa Aesar): veličina čestica: 50 – 63 μm



Slika 2.1. Zeolit NaX

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p.a., Kemika

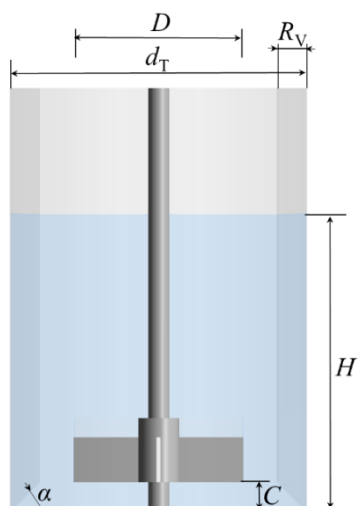


Slika 2.2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.1.2. INSTRUMENTI I APARATURA

U radu su korišteni:

- šaržni reaktor uronjen u termostatiranu vodenu kupelj (*Slika 2.3.*)
- centrifuga (*Slika 2.4.*)
- UV/Vis spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25 (*Slika 2.5.*).



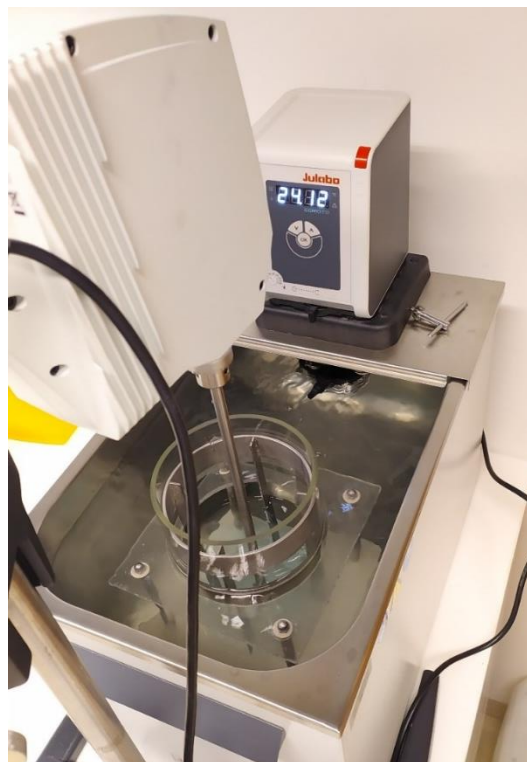
$$H = d_T = 14 \text{ cm}$$

$$D/d_T = 0,57$$

$$C/H = 0,10$$

$$\alpha = 45^\circ$$

$$R_V = d_T/10$$



Slika 2.3. Termostatirani šaržni reaktor

Stakleni šaržni reaktor s ravnim dnom i unutarnjeg promjera $D = 14 \text{ cm}$ uronjen je u termostatiranu vodenu kupelj kako bi se osigurali izotermni uvjeti za provedbu procesa sorpcije bakra na zeolitu NaX. Korišteno je turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice tzv. SBT miješalo (engl. *Straight Blade Turbine*), koje razvija radijalan tok fluida. Konfiguracija miješalice je nestandardna ($D/d_T = 0,57$, $C/H = 0,10$). Kako bi spriječili razvijanje virova u reaktor su postavljena i razbijala virova standardnih dimenzija ($R_V = d_T/10$), čime se spriječilo stvaranje mrtvih zona miješanja i stvaranje virova.



Slika 2.4. Centrifuga Nuve NF 200

Centrifuga je uređaj koji koristi centrifugalnu silu za odvajanje različitih komponenti suspenzije zbog njihovih različitih gustoća što se postiže vrtnjom suspenzije velikom brzinom unutar spremnika pri čemu se gušće komponente i čestice kreću prema van u radijalnom smjeru.³⁴



Slika 2.5. UV/Vis spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25

Rad UV/Vis spektrofotometra (Slika 2.5.) zasniva se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja ultraljubičastog (valne duljine od 190 do 400 nm) i vidljivog dijela spektra (valne duljine od 400 do 1100 nm) drugim riječima spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak i uspoređuje ga s intenzitetom upadnog svjetla. Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku proporcionalan je koncentraciji tvari koja se određuje. Spektrofotometar se sastoji od izvora zračenja, držača uzoraka, monokromatora i detektora.³⁵

2.1.3. Postupak rada

Kinetička ispitivanja su provedena u suspenzijama 2,1 L otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata i 10,50 g zeolita NaX u staklenom šaržnom reaktoru ravnoga dna i unutarnjeg promjera, d_T , 14 cm. Otopina bakra, početne koncentracije $c_0 = 6,686$ mmol/L, pripravljena je otapanjem bakrovog(II) nitrata u destiliranoj vodi. U svim eksperimentima korištene su čestice zeolita NaX klase 50 – 63 μm . Visina suspenzije, H , u svim eksperimentima bila je jednaka unutarnjem promjeru staklenog šaržnog reaktora, d_T .

Kinetička ispitivanja provedena su u sustavu nestandardnih karakteristika pri izotermnim uvjetima za tri temperature suspenzije ($T_1 = 21^\circ\text{C}$, $T_2 = 24^\circ\text{C}$, $T_3 = 27^\circ\text{C}$). Suspenzija otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata i zeolita NaX miješana je pri brzini koja osigurava stanje potpune suspenzije ($N_{JS} = 132$ o/min) turbinskim miješalom s 4 ravne lopatice promjera, $D = 8$ cm ($D/d_T = 0,57$). Miješalo je smješteno na visini 1,4 cm od dna ($C/H = 0,10$). U određenim vremenskim intervalima (0, 0,45, 2, 4, 7, 11, 15 i 30 minuta) uzimani su uzorci suspenzije koji su centrifugirani i filtrirani, a potom analizirani UV/Vis spektrofotometrom pri valnoj duljini od 810 nm.

Količina bakra na zeolitu, q_t (mmol/g), računa se iz izraza:

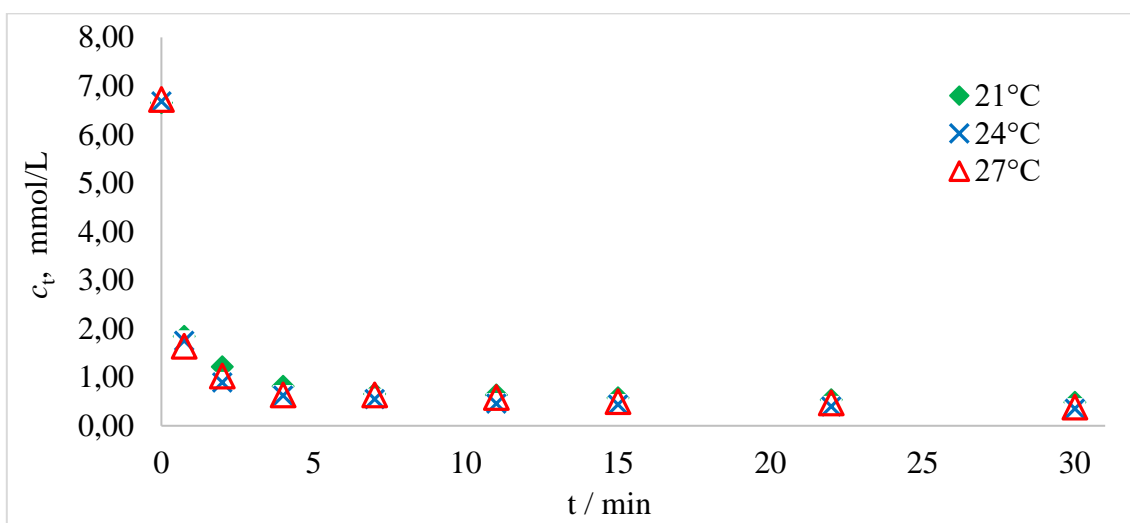
$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad (7)$$

gdje je c_0 početna koncentracija bakrovih iona u otopini (mmol/L), c_t koncentracija otopine metala u trenutku t (mmol/L), V volumen otopine iona metala (L) i m masa zeolita (g).³⁶

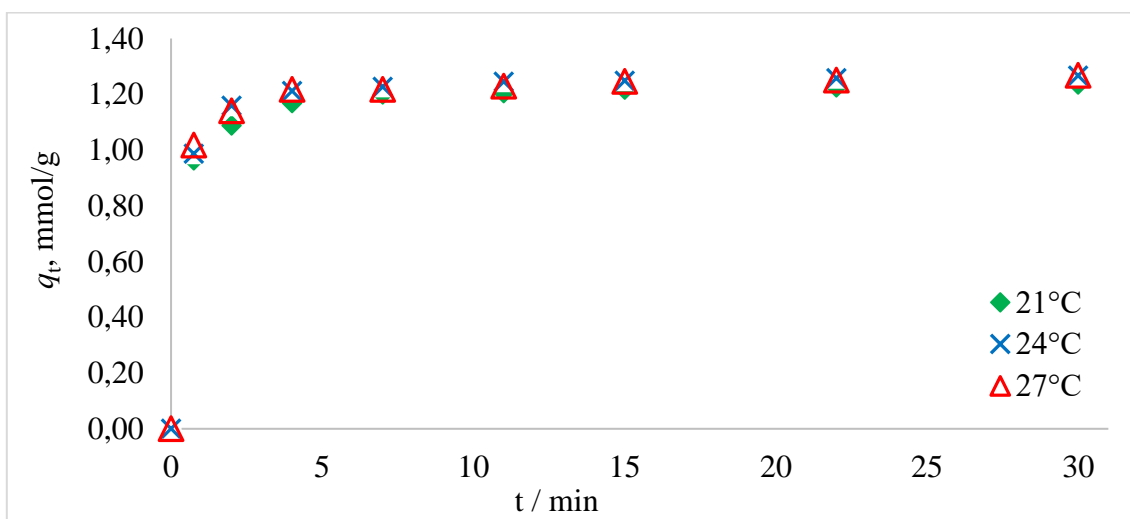
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. EKSPERIMENTALNI KINETIČKI PODACI

Dobiveni eksperimentalni kinetički podaci za tri temperature suspenzije ($T_1 = 21^\circ\text{C}$, $T_2 = 24^\circ\text{C}$, $T_3 = 27^\circ\text{C}$), 10,50 g zeolita NaX klase čestica $50 - 63 \mu\text{m}$ i otopine iona bakra početne množinske koncentracije $6,686 \text{ mmol/L}$ prikazani su na *Slici 3.1.* i *Slici 3.2.* Eksperimenti su provedeni u staklenom šaržnom reaktoru nestandardne konfiguracije ($D/d_T = 0,57$, $C/H = 0,10$) s razbijalima virova standardnih dimenzija ($R_V = d_T/10$) pri kritičnoj brzini vrtnje SBT miješala ($N_{JS} = 132 \text{ o/min}$).



Slika 3.1. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije iona bakra u otopini o vremenu za različite temperature



Slika 3.2. Grafički prikaz ovisnosti vezanih iona bakra o vremenu za različite temperature

Iz dobivenih eksperimentalnih kinetičkih podataka prikazanih na *Slici 3.1* i *Slici 3.2* može se zaključiti da koncentracija bakrovih iona u otopini opada kako raste količina sorbiranih bakrovih iona na zeolitu NaX; u prve četiri minute eksperimenta naglo, a potom sporije do uspostavljanja ravnoteže. Nagli pad koncentracije iona bakra u otopini, odnosno rast količine iona bakra sorbiranih na zeolitu karakterističan je za sve temperature suspenzije pri kojima su provedeni eksperimenti. Vrijednosti dobivenih eksperimentalnih podataka pri različitim temperaturama gotovo su jednake iz čega se može zaključiti kako ispitivani porast temperature nema značajniji utjecaj na najsporiji korak procesa sorpcije iona bakra na zeolitu NaX u ispitivanom sustavu.

3.2. ANALIZA KINETIKE SORPCIJE

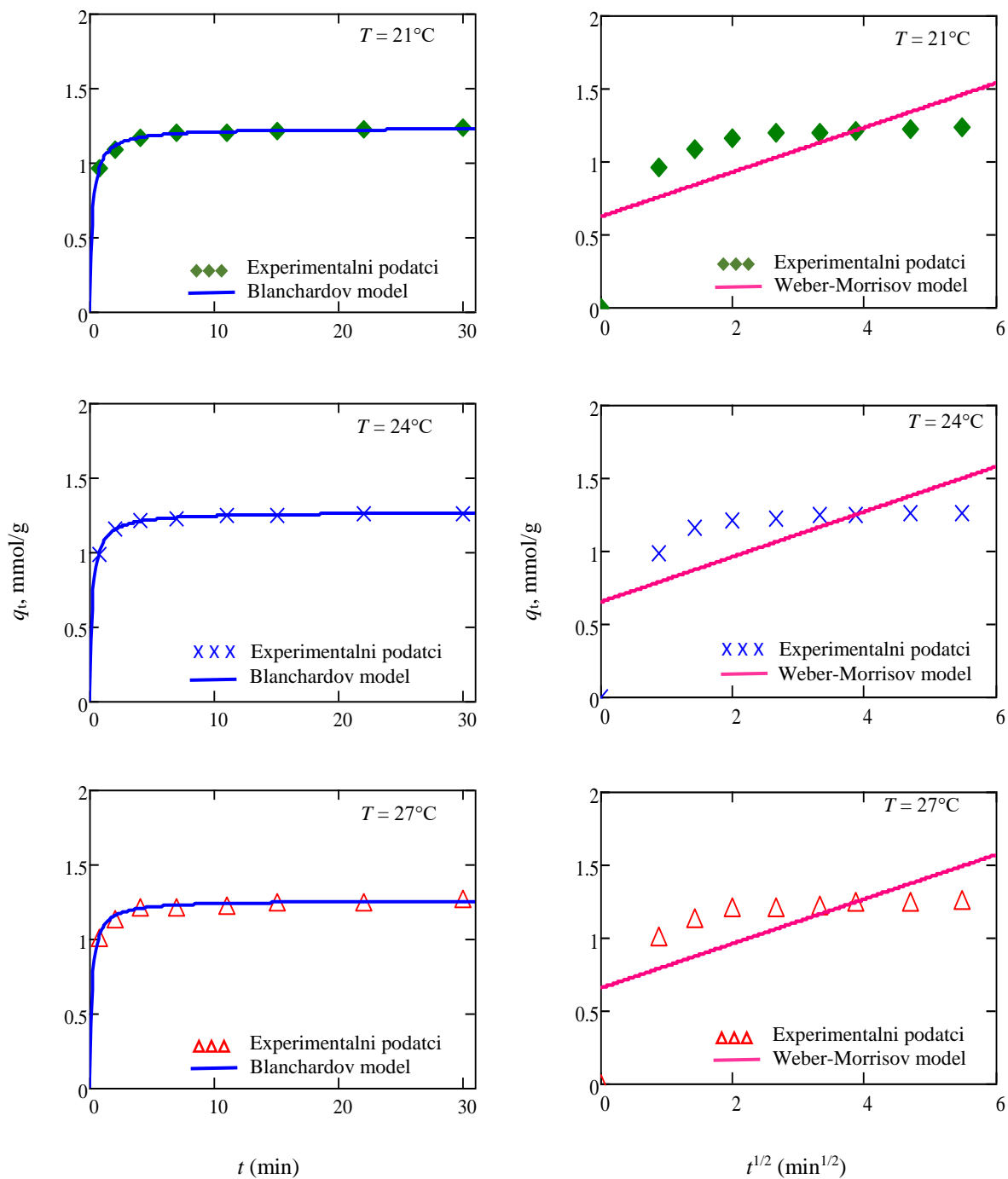
Eksperimentalni podatci dobiveni kinetičkim ispitivanjem obrađeni su matematičkim programskim paketom MATHCAD 15 s ciljem pronalaženja kinetičkog modela koji s najvećom točnošću opsuje dobivene eksperimentalne podatke. Analiza dobivenih kinetičkih podataka provedena je metodom nelinearne regresije za Blanchardov, odnosno metodom linearne regresije za Weber–Morrisov kinetički model.

Slaganje eksperimentalnih podataka s kinetičkim modelima ispitano je korijenom iz srednjeg kvadrata greške između eksperimentalnih podataka i podataka ispitivanih modela tzv. RMSE vrijednošću (engl. *Root mean square error*):³⁶

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_e - y_t)^2} \quad (8)$$

gdje je n broj eksperimentalnih točaka, y_e eksperimentalni podatak, a y_t vrijednost dobivena modelom.

Slaganje eksperimentalno dobivenih kinetičkih podataka s ispitivanim kinetičkim modelima prikazano je na *Slici 3.3*.



Slika 3.3. Grafički prikaz slaganja Blanchardovog i Weber–Morrisovog modela s dobivenim eksperimentalnim kinetičkim podacima

Iz grafičkog prikaza slaganja dobivenih eksperimentalnih kinetičkih podataka s ispitivanim modelima (Slika 3.3) uočava se neslaganje s Weber–Morrisovim, odnosno vrlo dobro slaganje eksperimentalnih kinetičkih podataka s Blanchardovim kinetičkim modelom. Može se pretpostaviti da ukupnu brzinu reakcije sorpcije iona bakra na zeolitu

NaX pri ispitivanim temperaturama suspenzije ne kontroliraju niti brzina unutarfazne niti brzina međufazne difuzije, već sama brzina sorpcije.

Rezultati kinetičke analize eksperimentalnih podataka prikazani su u *Tablici 3.1*.

Tablica 3.1. Prikaz parametara kinetičkih modela.

$C/H = 0,10$	Parametar	$N_{JS} = 132 \text{ o/min}$		
		21°C	24°C	27°C
	$q_{e \text{ exp}}$ (mmol/g)	1,234	1,266	1,268
Blanchardov model	q_e (mmol/g)	1,233	1,270	1,260
	k (mmol/g min)	3,642	3,721	4,300
	RMSE	0,010	0,005	0,010
Weber–Morrisov model	k_d (mmol/g min ^{1/2})	0,153	0,155	0,153
	I (mmol/g)	0,621	0,649	0,654
	RMSE	0,269	0,281	0,282

Iz izračunatih RMSE vrijednosti prikazanih u *Tablici 3.1* vidi se da su RMSE vrijednosti izračunate za Weber–Morrisov model veće od RMSE vrijednosti izračunatih za Blanchardov model. Može se zaključiti kako Weber–Morrisov model lošije opisuje kinetiku sorpcije iona bakra na zeolitu NaX za sve ispitivane temperature suspenzije. Drugim riječima, reakcija sorpcije iona bakra na zeolitu NaX reakcija je drugog reda koju bolje opisuje Blanchardov kinetički model: Tijekom sorpcije iona bakra na zeolitu NaX ion bakra iz otopine zamjenjuje se s dva iona natrija iz zeolita.

Iz *Tablice 3.1* može se uočiti i da vrijednosti Blanchardovih konstanti brzine ovise o temperaturi suspenzije te zaključiti kako je sorpcija bakrovih iona na zeolitu NaX brža što je temperatura veća.

4. ZAKLJUČAK

Proveden je niz eksperimenata u šaržnom reaktoru nestandardnih dimenzija ($D/d_T = 0,57$, $C/H = 0,10$) s razbijalima virova standardnih dimenzija ($R_V = d_T/10$) pri kritičnoj brzini vrtnje SBT miješala ($N_{JS} = 132$ o/min) i različitim temperaturama suspenzije 10,50 g zeolita NaX klase čestica 50 – 63 μm i otopine iona bakra početne množinske koncentracije 6,686 mmol/L ($T_1 = 21^\circ\text{C}$, $T_2 = 24^\circ\text{C}$, $T_3 = 27^\circ\text{C}$). Temeljem provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Sorpcija iona bakra na zeolitu NaX u prve četiri minute eksperimenta je brza, nakon čega porast količine sorbiranog bakra usporava do uspostave ravnoteže za sve ispitivane temperature suspenzije.
- Ravnotežna količina bakrovih iona sorbirana na zeolitu NaX raste s porastom temperature suspenzije, no uočava se da su dobivene vrijednosti gotovo jednake za ispitivane temperature suspenzije.
- Rezultati kinetičke analize za dane eksperimentalne uvjete pokazuju bolje slaganje Blanchardovog modela s eksperimentalnim podacima od Weber–Morrisovog modela te da se reakcija pri danim uvjetima odvija u kinetičkom području.
- Vrijednosti izračunatih konstanti brzine Blanchardovog modela rastu s povećanjem temperature suspenzije iz čega se može zaključiti kako je sorpcija bakrovih iona na zeolitu NaX temperaturno ovisna reakcija čija je brzina veća što je veća temperatura suspenzije.

5. LITERATURA

LITERATURA

1. *B. Jha, D. N. Singh*, Fly Ash Zeolites, *Advanced Structured Materials* **78** (2016) 5–9.
2. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite> (31.5.2022.).
3. *D. Barbir*, Sinteza zeolita A hidrotermalnim postupkom, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki Fakultet, Split, 2016.
4. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Kemija u industriji* **53** (2004) 449–458.
5. URL: <https://www.jalonzeolite.com/product-item/13x-molecular-sieve/> (8.6.2022.).
6. URL: https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-642-40872-4_607-1? (8.6.2022.).
7. URL: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-structure-of-the-FAU-zeolite-framework-The-small-circles-with-a-plus-sign_fig1_234005256 (8.6.2022.).
8. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan-Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, *Sigurnost* **55** (2013) 209–218.
9. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza, Kemijsko–tehnološki fakultet u Splitu (2010) 120–130.
10. *X. Wang*, Partial Oxidation of Methane over Functionalised Zeolites and Zeotypes, Doktorski rad, Chalmers University of Technology, Gothenburg, (2018) 7–8.
11. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Kristalna_voda (17.6.2022.).
12. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptiolita–analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, 2014. 13–15, 18–19.
13. *B. Subotić*, Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje, Institut Ruđer Bošković (1994) 475–487.
14. *L. Knežević*, Utjecaj veličine miješala na kinetiku ionske izmjene bakra na zeolitu NaX, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, 2017.
15. *J. Macan, D. Dolar, I. Brnardić*, Fizikalna kemija, Interni priručnik za laboratorijske vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
16. URL: <https://www.researchgate.net/profile/Mohamed-Zbair/publication/351887550/figure/fig3/AS:1027879672504321@1622077019291/Adsorption-vs-absorption-difference-and-comparison.png> (18.6.2022).
17. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit–vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Doktorski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, 2013.

18. URL: <https://www.wur.nl/en/show/Kinetic-Modeling.htm>.
19. *G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin*, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.* **12** (1984) 1501–1507.
20. *H. N. Tran*, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Res.* **120** (2017) 88–116.
21. *H. Qiu*, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, Nanjing, **10** (2009) 716–724.
22. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/heavy-metal> (8.6.2022.).
23. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270/> (8.6.2022.).
24. URL: <https://www.britannica.com/science/copper> (8.6.2022.).
25. URL: <https://www.gardeningknowhow.com/wp-content/uploads/2010/05/copper.jpg> (8.6.2022.).
26. URL: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm> (9.6.2022.).
27. URL: <https://www.worldatlas.com/articles/what-are-the-sources-and-effects-of-copper-pollution-in-the-environment.html> (9.6.2022.).
28. *K. Žižek*, Procesi prijenosa i separacija, Predlošci za predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
29. *Sardeshpande*, Computational fluid dynamics modelling of solid suspension in stirred tanks, 2012.
30. *A. Kaćunić*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, 2016.
31. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u Ekoinženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
32. URL: <http://www.bennett-scientific.com/stirringmovement.jpg> (19.6.2022).
33. *N. Kuzmanić, M. Čosić, A. Kaćunić*, Operacije farmaceutske tehnologije, Interni priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko–tehnološki Fakultet, Split, 2017.
34. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Centrifuge> (9.7.2022.).
35. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/spectrophotometers> (18.6.2022).
36. *S. Svilović*, Vježbe iz kemijskih reaktora (nerecenzirana skripta), Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, 2017. 2–3.