

Utjecaj procesnih uvjeta na sorpciju metala na ljuski kikirikija

Rudan, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:682664>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-05**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ PROCESNIH UVJETA NA SORPCIJU METALA
NA LJUSKI KIKIRIKIJA

ZAVRŠNI RAD

KARLA RUDAN

Matični broj: 1364

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ PROCESNIH UVJETA NA SORPCIJU METALA
NA LJUSKI KIKIRIKIJA

ZAVRŠNI RAD

KARLA RUDAN

Matični broj: 1364

Split, rujan 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

**INFLUENCE OF PROCESS CONDITIONS ON METAL SORPTION
ON PEANUT SHELL**

BACHELOR THESIS

KARLA RUDAN

Parent number: 1364

Split, September 2023

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet
Prijediplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Mentor: prof. dr. sc. Sandra Svilović
Komentor: dr. sc. Anita Bašić

UTJECAJ PROCESNIH UVJETA NA SORPCIJU METALA NA LJUSKI KIKIRIKIJA
KARLA RUDAN, 1364

Sažetak: Ravnoteža procesa sorpcije bakrovih(II) iona na usitnjenoj ljusci kikirikija veličinske klase čestica promjera od 200 do 250 μm ispitivana je u ovom radu. Eksperimenti su provedeni u šaržnim reaktorima korištenjem suspenzije pripremljene od 1 grama usitnjene ljuske kikirikija i otopina bakrovog(II) klorida različitih početnih koncentracija. Suspenzije su miješane u vodenoj kupelji pri stalnoj temperaturi od 30 °C i brzini od 150 okr./min. Tijekom 72 sata, svaka 24 sata, suspenzije su uzorkovane kako bi se ispitalo je li uspostavljena ravnoteža. Uzorci su filtrirani i analizirani UV/VIS spektrofotometrom. Dobiveni eksperimentalni podaci analizirani su Jovanovićevom, Freundlichovom, Hillovom i Redlich-Personovom adsorpcijskom izotermom. Usporedbom eksperimentalnih podataka i odabranih adsorpcijskih izoterma te izračunatih RMSE vrijednosti zaključeno je kako se Hillova izoterma najbolje poklapa s dobivenim eksperimentalnim podacima. Zaključeno je i da se učinkovitost sorpcije smanjuje kako raste početna koncentracija otopine bakrovih(II) iona. Ravnotežno stanje, u svim ispitivanim sustavima, postignuto je nakon 72 sata. Dobiveno je kako za otopine početnih koncentracija većih od 6,496 mmol/dm³ ravnotežna količina bakrovih(II) iona sorbiranih na usitnjenoj ljusci kikirikija iznosi oko 0,21 mmol/g i da ista ne ovisi o početnoj koncentraciji otopine.

Ključne riječi: sorpcija, bakrovi ioni, ljuska kikirikija, ravnoteža, izoterme

Rad sadrži: 28 stranica, 11 slika, 3 tablice, 47 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|--|-------------|
| 1. Izv. prof. dr. sc. Mario Nikola Mužek | predsjednik |
| 2. Doc. dr. sc. Jelena Jakić | član |
| 3. Prof. dr. sc. Sandra Svilović | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Undergraduate study of chemical technology, Orientation: Chemical engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Mentor: Ph.D. Sandra Svilović, full professor

Co-supervisor: Ph.D. Anita Bašić

INFLUENCE OF PROCESS CONDITIONS ON METAL SORPTION ON PEANUT SHELL

KARLA RUDAN, 1364

Abstract: In this work, the equilibrium of the sorption process of copper(II) ions on crushed peanut shell of the size class of particles with a diameter of 200 to 250 μm was investigated. The experiments were carried out in batch reactors, using a suspension prepared from 1 g of crushed peanut shell and copper(II)chloride solutions of different initial concentrations. The suspensions were mixed in a water bath at a constant temperature of 30 $^{\circ}\text{C}$ and a speed of 150 rpm. Samples were taken from the suspensions every 24 hours for 72 hours to determine if equilibrium had been reached. The samples were filtered and analysed with a UV/VIS spectrophotometer. The experimental data obtained were analysed using the Jovanović, Freundlich, Hill and Redlich-Peterson adsorption isotherms. By comparing the experimental data with the selected adsorption isotherms and the calculated RMSE values, it was found that the Hill isotherm best fits the obtained experimental data. It was also found that the sorption efficiency decreases with increasing initial concentration of the copper(II) ion solution. The equilibrium state was reached after 72 hours in all systems tested. It was found that for solutions with initial concentrations greater than 6.496 mmol/dm^3 , the equilibrium amount of copper(II) ions sorbed onto the crushed peanut shell was about 0.21 mmol/g and did not depend on the initial concentration of the solution.

Keywords: sorption, copper ions, peanut shell, equilibrium, isotherms

Thesis contains: 28 pages, 11 figures, 3 tables, 47 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | | |
|----|---------------------------------------|--------------|
| 1. | Ph.D. Mario Nikola Mužek, Assoc. Prof | chair person |
| 2. | Ph.D. Jelena Jakić, Assis. Prof. | member |
| 3. | Ph.D. Sandra Svilović, Full Prof | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta pod mentorstvom prof. dr. sc. Sandre Svilović i komentorstvom dr. sc. Anite Bašić u razdoblju od studenog 2022. do rujna 2023. godine.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Sandri Svilović na nesebičnoj pomoći, brojnim savjetima i konstruktivnim kritikama.

Također se zahvaljujem dr. sc. Aniti Bašić što mi je svojim znanjem i stručnim savjetima uvelike olakšala izradu ovog završnog rada.

Svojim roditeljima, braći, sestri, prijateljima i dečku želim zahvaliti na iskazanoj podršci u najtežim trenucima sumnje u sebe.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripraviti otopine $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zadanih početnih koncentracija
- Provesti sorpciju bakrovih(II) iona na ljuskama kikirikija veličinske klase čestica od 200 do 250 μm
- Ispitati utjecaj različitih početnih koncentracija otopine $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na ravnotežu sorpcije bakrovih(II) iona na ljuskama kikirikija veličinske klase čestica od 200 do 250 μm
- Ispitati koja sorpcijska izoterma najbolje opisuje ravnotežu sorpcije bakrovih(II) iona na ljuskama kikirikija veličinske klase čestica od 200 do 250 μm .

SAŽETAK

Ravnoteža procesa sorpcije bakrovih(II) iona na usitnjenoj ljustici kikirikija veličinske klase čestica promjera od 200 do 250 μm ispitivana je u ovom radu. Eksperimenti su provedeni u šaržnim reaktorima korištenjem suspenzije pripremljene od 1 grama usitnjene ljustice kikirikija i otopina bakrovog(II) klorida različitih početnih koncentracija. Suspenzije su miješane u vodenoj kupelji pri stalnoj temperaturi od 30 °C i brzini od 150 okr./min. Tijekom 72 sata, svaka 24 sata, suspenzije su uzorkovane kako bi se ispitalo je li uspostavljena ravnoteža. Uzorci su filtrirani i analizirani UV/VIS spektrofotometrom. Dobiveni eksperimentalni podatci analizirani su Jovanovićevom, Freundlichovom, Hillovom i Redlich-Petersonovom adsorpcijskom izotermom. Usporedbom eksperimentalnih podataka i odabranih adsorpcijskih izoterma te izračunatih RMSE vrijednosti zaključeno je kako se Hillova izoterma najbolje poklapa s dobivenim eksperimentalnim podacima. Zaključeno je i da se učinkovitost sorpcije smanjuje kako raste početna koncentracija otopine bakrovih(II) iona. Ravnotežno stanje, u svim ispitivanim sustavima, postignuto je nakon 72 sata. Dobiveno je kako za otopine početnih koncentracija većih od 6,496 mmol/dm^3 ravnotežna količina bakrovih(II) iona sorbiranih na usitnjenoj ljustici kikirikija iznosi oko 0,21 mmol/g i da ista ne ovisi o početnoj koncentraciji otopine.

Ključne riječi: sorpcija, bakrovi ioni, ljustica kikirikija, ravnoteža, izoterme

SUMMARY

In this work, the equilibrium of the sorption process of copper(II) ions on crushed peanut shell of the size class of particles with a diameter of 200 to 250 μm was investigated. The experiments were carried out in batch reactors, using a suspension prepared from 1 g of crushed peanut shell and copper(II)chloride solutions of different initial concentrations. The suspensions were mixed in a water bath at a constant temperature of 30 $^{\circ}\text{C}$ and a speed of 150 rpm. Samples were taken from the suspensions every 24 hours for 72 hours to determine if equilibrium had been reached. The samples were filtered and analysed with a UV/VIS spectrophotometer. The experimental data obtained were analysed using the Jovanović, Freundlich, Hill and Redlich-Peterson adsorption isotherms. By comparing the experimental data with the selected adsorption isotherms and the calculated RMSE values, it was found that the Hill isotherm best fits the obtained experimental data. It was also found that the sorption efficiency decreases with increasing initial concentration of the copper(II) ion solution. The equilibrium state was reached after 72 hours in all systems tested. It was found that for solutions with initial concentrations greater than 6.496 mmol/dm^3 , the equilibrium amount of copper(II) ions sorbed onto the crushed peanut shell was about 0.21 mmol/g and did not depend on the initial concentration of the solution.

Keywords: sorption, copper ions, peanut shell, equilibrium, isotherms

Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. OTPADNE VODE I OBRADA OTPADNIH VODA.....	3
1.2. TEŠKI METALI	5
1.2.1. BAKAR	6
1.3. SORPCIJA	8
1.3.1. Kikiriki kao sorbens	9
1.4. ADSORPCIJSKE IZOTERME	10
1.4.1. Jovanovićev model adsorpcijske izoterme	11
1.4.2. Freundlichov model adsorpcijske izoterme	11
1.4.3. Hillov model adsorpcijske izoterme.....	12
1.4.4. Redlich-Petersonov model adsorpcijske izoterme	12
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
2.1. MATERIJALI.....	14
2.2. INSTRUMENTI.....	15
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	16
3. REZULTATI I RASPRAVA	17
3.1. KOLIČINA BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA LJUSCI KIKIRIKIJA VELIČINSKE KLASE OD 200 DO 250 μm	18
3.2. ADSORPCIJSKE IZOTERME	20
4. ZAKLJUČAK	23
5. LITERATURA.....	25

UVOD

Pretjerano ispuštanje teških metala u okoliš zbog ubrzane industrijalizacije ostavlja teške posljedice kao što su zabrinutost za ljudske živote i onečišćenje okoliša. Iz tog razloga postupci uklanjanja teških metala koji su često prisutni u industrijskim otpadnim vodama, postrojenjima za obradu nafte, zatim proizvodnju boja, pesticida, gnojiva, rudarskih aktivnosti i izrade papira vrlo su važni za očuvanje ljudskog zdravlja i zaštite okoliša. Među najprisutnijim teškim metalima u industrijskim otpadnim vodama su bakar, olovo, nikal, živa i krom.¹ Najveća opasnost teških metala je u tome što nisu biorazgradivi i potencijalno su otrovni za ekosustav i ljude. Iz otpadnih voda mogu se ukloniti postupcima kemijskog taloženja, filtracije, reverzne osmoze, elektrodijalize, koagulacije/flokulacije, flotacije i sorpcije. Jedan od češće korištenih postupaka je postupak sorpcije u kojem biosorbens nije potrebno značajno obraditi prije postupka. Osim toga dodatna prednost im je i jeftina cijena.²

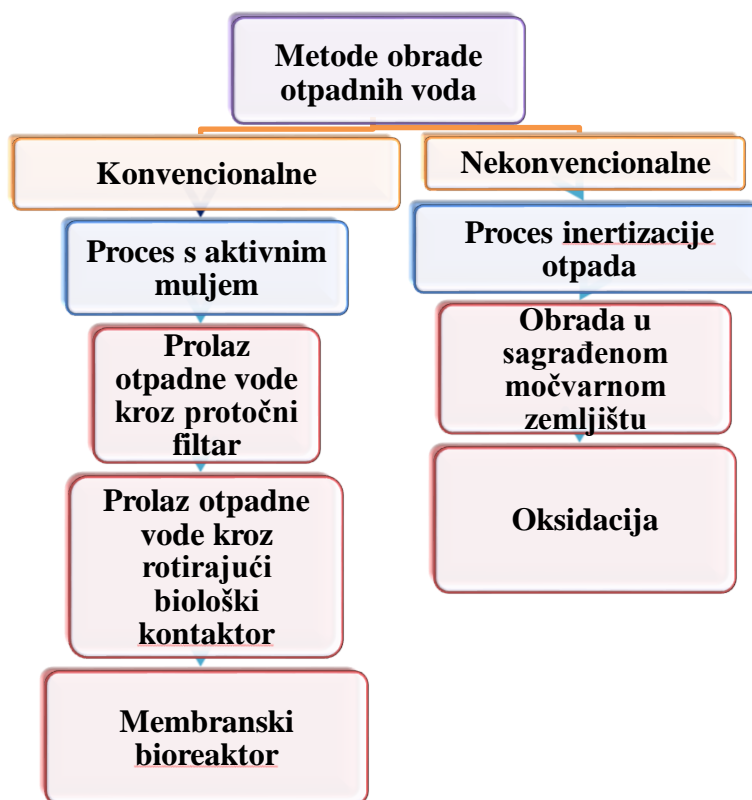
1. OPĆI DIO

1.1. OTPADNE VODE I OBRADA OTPADNIH VODA

Otpadne vode su vode koje sadrže kruti ili tekući otpad³ i koje se ne mogu koristiti niti u poljoprivredi niti u bilo koje druge svrhe budući da štetne tvari koje se nalaze u njima narušavaju kemijske, fizikalne, biološke i bakteriološke karakteristike vode.⁴ Ovisno o porijeklu mogu biti industrijske, kućanske ili poljoprivredne.⁵

Industrijskim otpadnim vodama nazivaju se vode ispuštene iz industrijskih postrojenja i prostora različitih uslužnih djelatnosti,⁶ a vode nastale korištenjem sanitarnih trošila vode u objektima u kojima ljudi borave stalno ili povremeno **kućanskim otpadnim vodama**.⁷ Vode nastale poljoprivrednim aktivnostima, a koje se ili ne obrađuju ili se obrađuju vrlo malo nazivaju se **poljoprivredne otpadne vode**.⁸

Postupak smanjivanja koncentracije onečišćivača do vrijednosti koje nisu opasne za ljudsko zdravlje i koje dopuštaju njihovo ispuštanje u okoliš, a da pri tom ne dođe do neželjenih promjena u okolišu je **obrada otpadnih voda**. Jednostavnost i učinkovitost metode, način rada, stupanj onečišćenosti vode te ekonomičnost samog postupka su vrlo bitne stavke koje se promatraju prije samog početka obrade otpadnih voda.⁹ Podjela metoda obrade otpadnih voda dana je slikom 1.

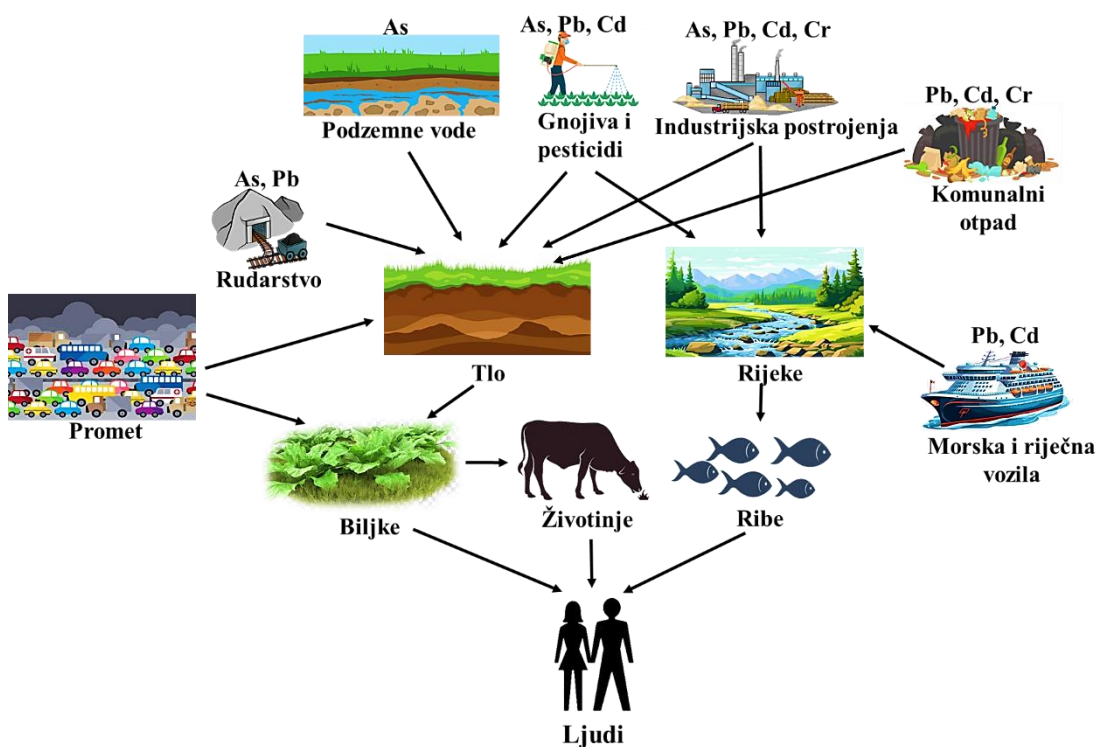


Slika 1. Prikaz metoda obrade otpadnih voda¹⁰

Na slici 1 je prikazan primjer obrade otpadnih voda konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom. Konvencionalne metode služe za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, tu spadaju procesi kemijskog taloženja, ionska izmjena, membranski postupci i procesi isparavanja. Nekonvencionalne metode sadrže uređaje koje koriste jednostavnu tehnologiju, nije potrebna velika količina električne energije i mogu efikasno ukloniti onečišćivače iz otpadnih voda.¹⁰

1.2. TEŠKI METALI

Teškim metalima se smatraju elementi koji imaju atomski broj veći od 20 i atomsku gustoću veću od 5 g/cm^3 . Mogu se podijeliti na esencijalne i neesencijalne. Cu, Fe, Mn, Co, Zn i Ni (koji je dobiven iz biljaka prilikom procesa kod kojeg one formiraju kofaktore koji su izuzetno bitni za enzime i druge proteine) smatraju se esencijalnim metalima, tj. metalima koji su potrebni živim organizmima u tragovima na razini od 10 – 15 ppm za provođenje osnovnih procesa kao što su rast, metabolizam i razvoj različitih organa.¹¹ Većina teških metala uzrokuje onečišćenje okoliša i može biti smrtonosna za žive organizme budući da dospijevanjem iz različitih aktivnosti koje čovjek poduzima dopijuju u vodu, tlo, zrak, biljke i životinje.¹² Primjer izvora teških metala u okolišu i njihov mogući put do ljudskog organizma prikazan je na slici 2.



Slika 2. Primjer izvora teških metala u okolišu i njihov mogući put do ljudskog organizma

Na slici 2 je prikazano kako izgaranje fosilnih goriva iz industrijskih postrojenja, neodgovorno odlaganje otpada, ispuštanje plinova iz automobila, rudarenje, upotreba pesticida i gnojiva može dovesti do dospijeca teških metala u tlo, vodu, zrak, biljke i

životinje te kako čovjek konzumira te iste biljne i životinjske namirnice pune teških metala što mu može ugroziti zdravlje.¹³

1.2.1. BAKAR

Bakar (slika 3) je metal crvenkastosmeđe boje, gustoće $8,96 \text{ g/cm}^3$ i atomskoga broja 29. U prirodi se najčešće nalazi raspršen u stijenama u elementarnom stanju ili s malo primjesa Ag ili Bi. Danas se bakar najčešće dobiva iz bogatih ruda koje sadrže 3,0 % do 10,0 % bakra, ali i iz ruda koje sadrže 0,5 do 2,0 % bakra. Zbog visoke vodljivosti koristi se kao vodič. Sastavni je dio generatora i transformatora, cijevi i izmjenjivača topline. Koristi se i kao legirajući metal u metalurgiji. U slitine se dodaje bakar radi poboljšanja mehaničkih svojstava.^{14,15}



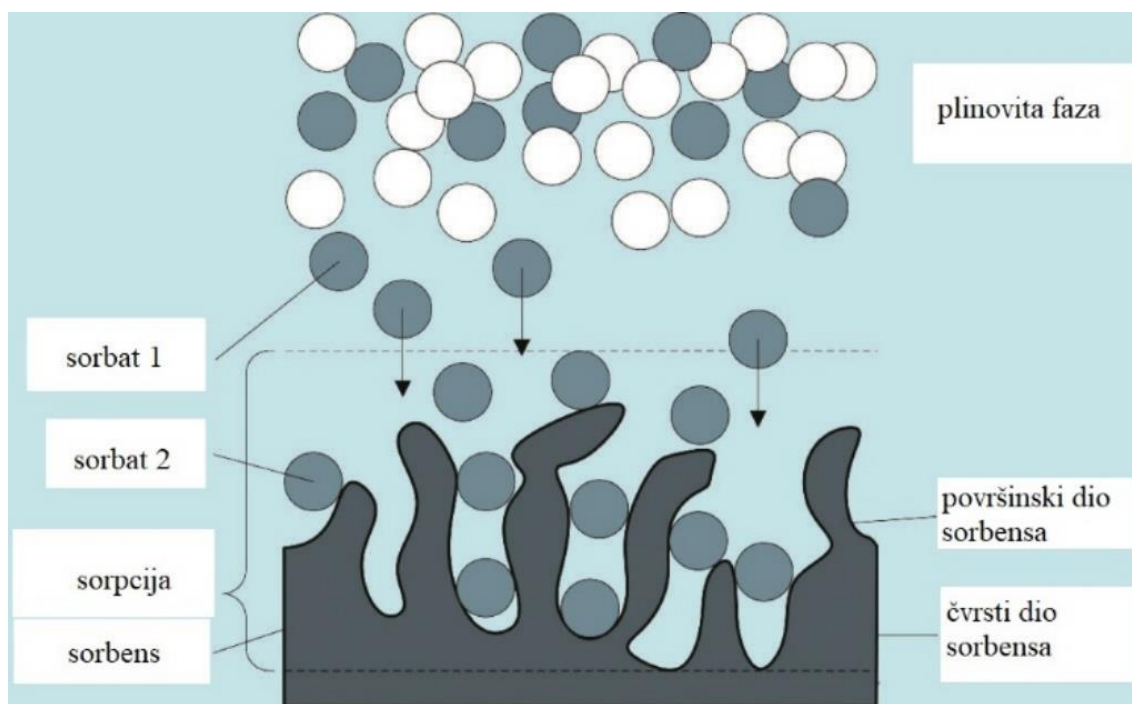
Slika 3. Bakar¹⁶

Bakar je element bitan i za homeostazu ljudskog tijela. Sudjeluje u proizvodnji energije, metabolizmu željeza, aktivaciji neuropeptida i sintezi vezivnog tkiva i neurotransmitera. Igra ključnu ulogu u formiranju crvenih krvnih stanica, funkciji imunološkog sustava, razvoju mozga, ekspresiji gena i drugim fiziološkim procesima. Za odrasle osobe, zdrave razine bakra kreću se između 50 i 80 mg; razine koje prelaze ovaj raspon smatraju se toksičnima i mogu dovesti do nakupljanja bakra u bubrezima, mozgu i očima.¹⁷ Izvori trovanja bakrom mogu biti voda koja prolazi kroz bakrene cijevi, sredstava za kontrolu rasta algi u vodi te zaštitna sredstva na bazi bakra koja se koriste za suzbijanje nametnika u voćarstvu i vinogradarstvu.^{17,18} Svjetska zdravstvena organizacija (SZO), Europska komisija i mnoge druge organizacije postavile su granične vrijednosti dozvoljenih

koncentracija teških metala u pitkoj vodi. Za bakar najviša dozvoljena koncentracija prema pravilniku Europske unije je od 0,1 do 3,0 $\mu\text{g/L}$, a prema SZO je 2,0 $\mu\text{g/L}$.¹⁹

1.3. SORPCIJA

Sorpcija je proces vezivanja tvari na čvrstu fazu koji podrazumijeva procese adsorpcije, adsorpcije i ionske izmjene. Proces sorpcije je posljedica privlačnih sila između površine čvrstog sorbensa i molekula u plinu ili otopini koje se sorbiraju. Uslijed vezivanja tvari na površinu sorbensa oslobađa se energija. Tvar koja se veže na sorbens naziva se sorbat. Ukoliko se molekule na površini vežu kovalentim kemijskim vezama radi se o kemisorpciji, sorpcijskom procesu koji se odvija pri visokim temperaturama i kod kojeg se troši više energije u usporedbi s fizikalnom sorpcijom koja je rezultat slabih van der Waalsovih sila. Ionska izmjena se koristi za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, ionski izmjenjivač i ioni otopljeni u vodi izmjenjuju ione. Na slici 4 je prikazan proces sorpcije.^{20,21}



Slika 4. Proces sorpcije²²

Proces sorpcije je reverzibilan. Ovisi o površini i prirodi sorbensa, zatim veličini, strukturi i obliku molekula tvari koja se adsorbira te pH vrijednosti i temperaturi otopine.²³ Desorpcija je proces suprotan procesu sorpcije.²⁴ Najčešće korišteni sorbens je aktivni ugljen, iako njegova visoka cijena u procesima/metodama regeneracije sve više ograničavaju njegovu primjenu u pročišćavanju vode.^{20,21}

Danas se mnogi znanstvenici okreću alternativnim, jeftinijim i ekološki prihvatljivim sorbensima kao što su materijali s metalno-organskim strukturama (MOF) te različiti

biosorbensi kao kikiriki, alge, bakterije, gljivice, kvasci, poljoprivredni i industrijski otpad.²⁵⁻²⁸. Biosorbensi imaju niske početne investicijske troškove, neosjetljivi su na otrovne tvari, jednostavne su građe te imaju iznimnu učinkovitost čak i pri niskim koncentracijama otopina.²⁵⁻²⁸

1.3.1. Kikiriki kao sorbens

Kikiriki (lat. *Arachis hypogaea*), poznat i kao kaguat, mandubi ili manduvi (slika 5), je zeljasta biljka koja pripada porodici Fabaceae porijeklom iz Južne Amerike. Istovremeno je uljarica i prehrambena mahunarka.



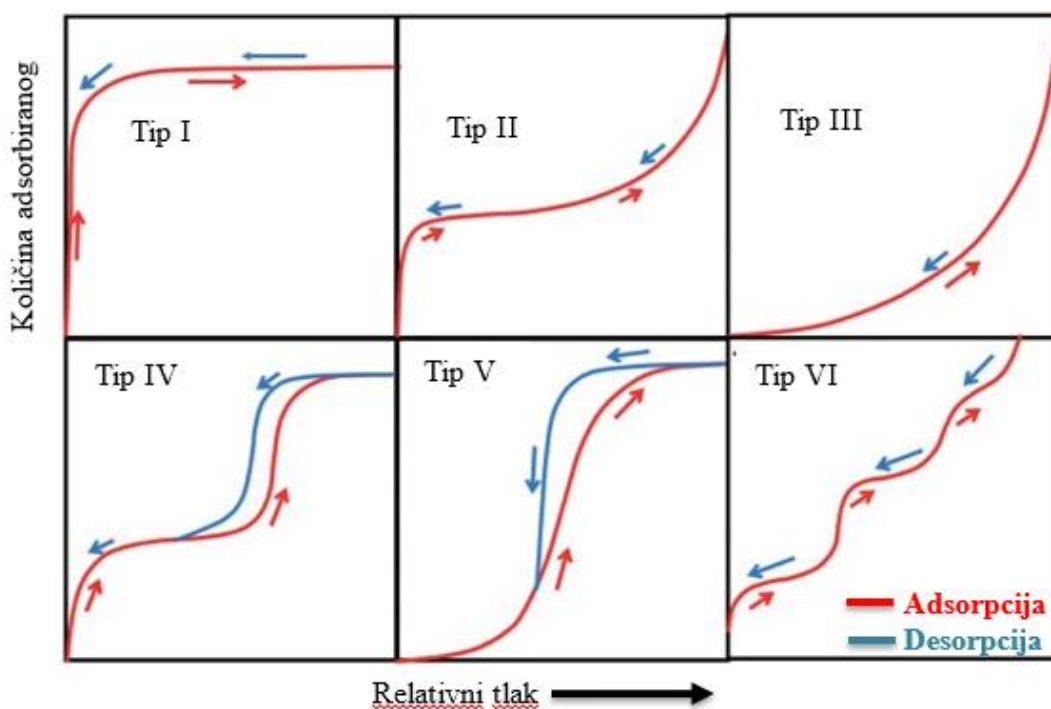
Slika 5. Kikiriki^{29,30}

Sjeme kikirikija sadrži proteine (25-35%), esencijalna ulja (45-55%), oleinske (35-70%) i linolne kiseline (15-45%). Biljka kikirikija može narasti do 80 cm. Plodovi kikirikija razvijaju se ispod zemlje unutar okrugle mahune drvenastog izgleda koja može sadržavati jednu do pet sjemenki.³¹ Ljuske kikirikija nusproizvod su prerade kikirikija, velike su poroznosti i specifične površine. Dostupne su u velikim količinama, ekološki prihvatljive i jeftine. Osim u prehrani stoke i kao gorivo, sve više se koristi kao sorbens za uklanjanje različitih onečišćivača te kao sirovina za proizvodnju biougljena.¹¹ Nekoliko je studija pokazalo kako su ljuske kikirikija, odnosno biougljen dobiven od ljuski kikirikija, učinkovit sorbens za uklanjanje arsena, Pb(II) iz otopina koje sadrže aminokiselinu i natrijev klorid, anionske boje eriokrom crno T (EBT) iz vodenih otopina te uklanjanje niskih koncentracija antibiotika iz kontaminirane vode.³²⁻³⁵

1.4.ADSORPCIJSKE IZOTERME

Grafički ili matematički prikaz odnosa količine, odnosno mase ili volumena adsorbirane tvari na površini adsorbensa i ravnotežnog tlaka, mase ili koncentracije pri konstantnoj temperaturi naziva se adsorpcijska izoterma.³⁶ Koncentracija adsorbata na površini adsorbensa raste, zatim postaje konstanta jer se adsorbens zasiti adsorbatima. Istovremeno s procesom adsorpcije odvija se i proces desorpcije adsorbata u plin ili otopinu. Kad se brzine desorpcije i brzine adsorpcije izjednače postiglo se stanje ravnoteže.³⁷

Adsorpcijske izoterme dijele se ovisno o broju analiziranih parametara te s obzirom na prirodu parova adsorbat – adsorbens. Ovisno o adsorpcijskoj izotermi, broj parametara analiziranih u pojedinom modelu može biti između dva, pet i u nekim slučajevima više od 5 (one multiparametarske).² S obzirom na prirodu parova adsorbat – adsorbens razlikuje se nekoliko tipova adsorpcijskih izotermi, a koje su prikazane na slici 6.



Slika 6. Osnovni tipovi adsorpcijskih izotermi³⁸

Tip I adsorpcijske izoterme opisuje najjednostavniji oblik izoterme, tj. monoslojnu adsorpciju koja je karakteristična po tome što količina adsorbiranog kontinuirano raste s tlakom do tlaka zasićenja, odnosno tlaka kod kojeg započinje ravnotežni plato. Tip II

adsorpcijske izoterme opisuje višeslojnu adsorpciju karakterističnu za plinove na temperaturi većoj od kritične i tlakovima nižim od tlaka zasićenja. Tip III adsorpcijske izoterme nepravilnog je konveksnog oblika. Ovaj tip izoterme opisuje nisku adsorpciju pri niskim i visoku pri visokim tlakovima. Adsorpciju s poroznim adsorbensima opisuje tip IV adsorpcijske izoterme. Adsorpcijske izoterme tipa V i VI nazivaju se i adsorpcijskim izotermama S oblika kod kojih se istovremeno odvija kapilarna kondenzacija i višeslojna adsorpcija.³⁸

1.4.1. Jovanovićev model adsorpcijske izoterme

Jovanovićev model adsorpcijske izoterme pretpostavlja površinsku adsorpciju, odnosno monoslojnu adsorpciju kako je izraženo u Langmuirovom modelu, ali dodatno razmatra i utjecaj površinskih veznih vibracija adsorbirane tvari na adsorpciju i utjecaj mehaničkog kontakta adsorbiranih i desorbiranih molekula. Ovaj model je izražen sljedećim izrazom:^{39,40}

$$q_e = q_{max}(1 - e^{K_J c_e}) \quad (1)$$

gdje q_e predstavlja ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mmol/g), q_{max} maksimalni adsorpcijski kapacitet (mmol/g), K_J Jovanovićevu konstanta (dm^3/mmol) i c_e ravnotežnu koncentraciju adsorbata u otopini (mmol/dm^3)

1.4.2. Freundlichov model adsorpcijske izoterme

Freundlichov model adsorpcijske izoterme se primjenjuje za neidealne procese adsorpcije na heterogenim površinama te za višeslojne adsorpcije u slučaju niskih koncentracija adsorbata. Predstavljen je sljedećim izrazom:^{41,42}

$$q_e = K_F c_e^\beta \quad (2)$$

gdje q_e predstavlja ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mmol/g), a c_e ravnotežnu koncentraciju adsorbata u otopini (mmol/dm^3), odnosno koncentraciju neadsorbiranog adsorbata. K_F u izrazu (2) predstavlja konstantu Freundlichove izoterme, odnosno grubi pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta čija jedinica ovisi o faktoru heterogenosti i označava vrijednost ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta za koncentraciju od $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$. β je

empirijski koeficijent, odnosno mjera intenziteta adsorpcije i pokazatelj heterogenosti površine adsorbensa. Vrijednost koeficijenta β jednaka 1 problem svodi na jednostavnu linearnu izotermu, tj ukazuje da je ovisnost $q_e - c_e$ linearna. β vrijednosti veće od 1 ukazuju na to da se radi o fizikalnoj adsorpciji, a vrijednosti manje od 1 da se radi o kemisorpciji.³⁹

1.4.3. Hillov model adsorpcijske izoterme

Hillov model adsorpcijske izoterme opisuje vezanje različitih vrsta na homogene supstrate. Pretpostavlja da je proces adsorpcije kooperativni fenomen, u kojem molekule vezanjem na jednoj strani makromolekule utječu i na druga mjesta na istoj makromolekuli. Hillov model adsorpcijske izoterme predstavljen je sljedećim izrazom:⁴³

$$q_e = \frac{q_{max} c_e^{b_H}}{a_H + c_e^{b_H}} \quad (3)$$

gdje je q_e količina uklonjenog metala u ravnoteži (mmol/g), c_e ravnotežna koncentracija metala u otopini (mmol/g), q_{max} maksimalni kapacitet adsorpcije (mmol/g) te b_H i a_H Hillove konstante⁴³

1.4.4. Redlich-Petersonov model adsorpcijske izoterme

Ovaj model adsorpcijske izoterme je kombinacija Langmuirove i Freundlichove izoterme te sadrži tri parametra K_{RP} , a_{RP} i β . Kada β teži nuli približava se Freundlichovoj izotermi pri visokim koncentracijama, a kada β teži jedinici približava se Langmuirovoj pri niskim koncentracijama.⁴⁴ Redlich-Petersonov model predstavljen je sljedećim izrazom:⁴⁴

$$q_e = \frac{K_{RP} c_e}{1 + a_{RP} c_e^\beta} \quad (4)$$

gdje q_e predstavlja ravnotežnu količinu uklonjenog metala (mmol/g), K_{RP} konstantu Redlich-Petersonove adsorpcijske izoterme (dm³/mmol), β Redlich-Petersonovu konstantu, c_e ravnotežnu koncentraciju metala u otopini (mmol/dm³) i K_{RP}/a_{RP} predstavlja adsorpcijski kapacitet.⁴⁴

2. EKSPERIMENTALNI DIO

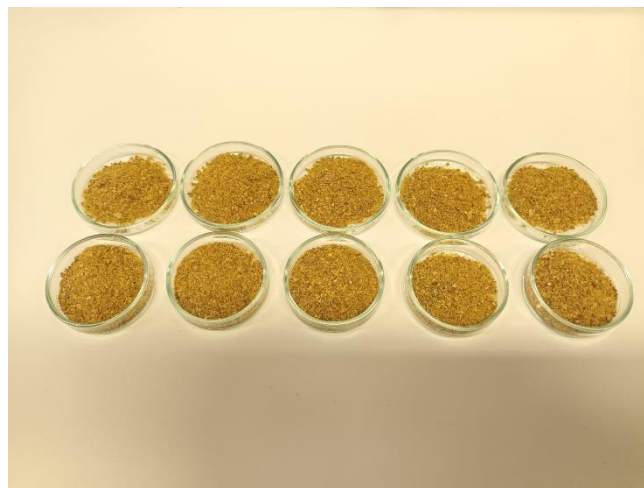
2.1. MATERIJALI

Tijekom provedbe eksperimenta su korišteni

- bakrov(II) klorid dihidrat (slika 7)
- usitnjena ljuska kikirikija veličinske klase čestica promjera 200 – 250 μm (slika 8).



Slika 7. Bakrov(II) klorid dihidrat



Slika 8. Odvage usitnjene ljuske kikirikija

2.2. INSTRUMENTI

U eksperimentima su korišteni:

- uređaj za trešnju s vodenom kupelji *JULABO SW22* (slika 9)
- UV/VIS spektrofotometar *PERKIN ELMER LAMBDA 25* (slika 10).



Slika 9. Uređaj za trešnju s vodenom kupelji JULABO SW22



Slika 10. uV/Vis spektrofotometar PERKIN ELMER LAMBDA 25

UV-Vis spektrofotometri koriste izvor svjetlosti za ispitivanje uzorka preko UV do vidljive valne duljine čiji je raspon obično od 190 do 900 nm. Ključne komponente spektrofotometra su: izvor svjetlosti, disperzijski uređaj, jedan ili više detektora za mjerenje intenziteta reflektiranog ili propuštenog zračenja, ostale optičke komponente kao što su leće, zrcala ili optička vlakna.⁴⁵

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Otapanjem potrebnih masa $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u definiranom volumenu destilirane vode pripremljene su otopine bakrovog(II) klorida dihidrata početnih koncentracija 2,854 mmol/dm³, 4,212 mmol/dm³, 6,496 mmol/dm³, 8,151 mmol/dm³ i 9,646 mmol/dm³. Dodatkom po 1 grama usitnjene ljuske kikirikija veličinske klase između 200 i 250 μm i po 0,2 dm³ otopine bakrovih(II) iona u šaržne reaktore pripremljene su suspenzije koje su 72 sata miješane u vodenoj kupelji s trešnjom pri brzini od 150 okr./min i temperaturi od 30 °C. Kako bi se utvrdilo je li u ispitivanom sustavu uspostavljeno ravnotežno stanje tijekom 72 sata uzeti su uzorci suspenzija svaka 24 sata. Uzorci su filtrirani i analizirani UV/VIS spektrofotometrom.

Za izračun ravnotežne količine bakrovih iona, q_e (mmol/g), korišten je izraz:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (5)$$

gdje c_0 predstavlja početnu koncentraciju bakrovih(II) iona u otopini (mmol/dm³), c_e ravnotežnu koncentraciju bakrovih(II) iona (mmol/dm³), V volumen otopine bakrovih(II) iona (dm³) i m masu usitnjene ljuske kikirikija (g).

Za izračun učinkovitosti sorpcije bakrovih(II) iona na usitnjennoj ljusci kikirikija, R (%), korišten je izraz:⁴⁶

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \cdot 100\% \quad (6)$$

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1.KOLIČINA BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA LJUSCI KIKIRIKIJA VELIČINSKE KLASE OD 200 DO 250 μm

Ravnotežno stanje procesa sorpcije bakrovih(II) iona na usitnjenoj ljusci kikirikija veličinske klase čestica promjera između 200 i 250 μm uspostavljeno je nakon 72 sata. Vrijednosti koncentracija bakrovih iona u početnim otopinama i otopinama u ravnotežnom stanju određene su UV/Vis spektrofotometrom i prikazane u tablici 1.

Tablica 1. Početne koncentracije otopine bakrovih(II) iona te ravnotežne koncentracije otopine bakrovih(II) iona i ravnotežne količine sorbiranih bakrovih(II) iona na usitnjenoj ljusci kikirikija veličinske klase čestica promjera između 200 i 250 μm

Reaktor	c_0 mmol/dm ³	c_e mmol/dm ³	q_e mmol/g
1	2,854	2,234	0,124
2	4,212	3,340	0,174
3	6,496	5,422	0,214
4	8,151	7,088	0,213
5	9,646	8,557	0,218

Iz podataka danih u tablici 1 može se uočiti kako količina bakrovih(II) iona sorbiranih na usitnjenoj ljusci kikirikija gotovo linearno raste povećanjem početne koncentracije otopine bakrovih(II) iona s 2,854 mmol/dm³ na 6,496 mmol/dm³, zatim više linearno ne raste jer svi bakrovi(II) ioni zauzmu dostupna aktivna mjesta na ljusci kikirikija. Također se uočava kako se količina bakrovih(II) iona sorbiranih na usitnjenoj ljusci kikirikija ne mijenja s povećanjem početne koncentracije otopine bakrovih(II) iona s 6,496 mmol/dm³ na 9,646 mmol/dm³ i da ista iznosi oko 0,21 mmol/g.

Učinkovitost procesa sorpcije bakrovih(II) iona na usitnjenoj ljusci kikirikija veličinske klase čestica promjera između 200 i 250 μm izračunata je iz izraza (6) i prikazana u tablici 2.

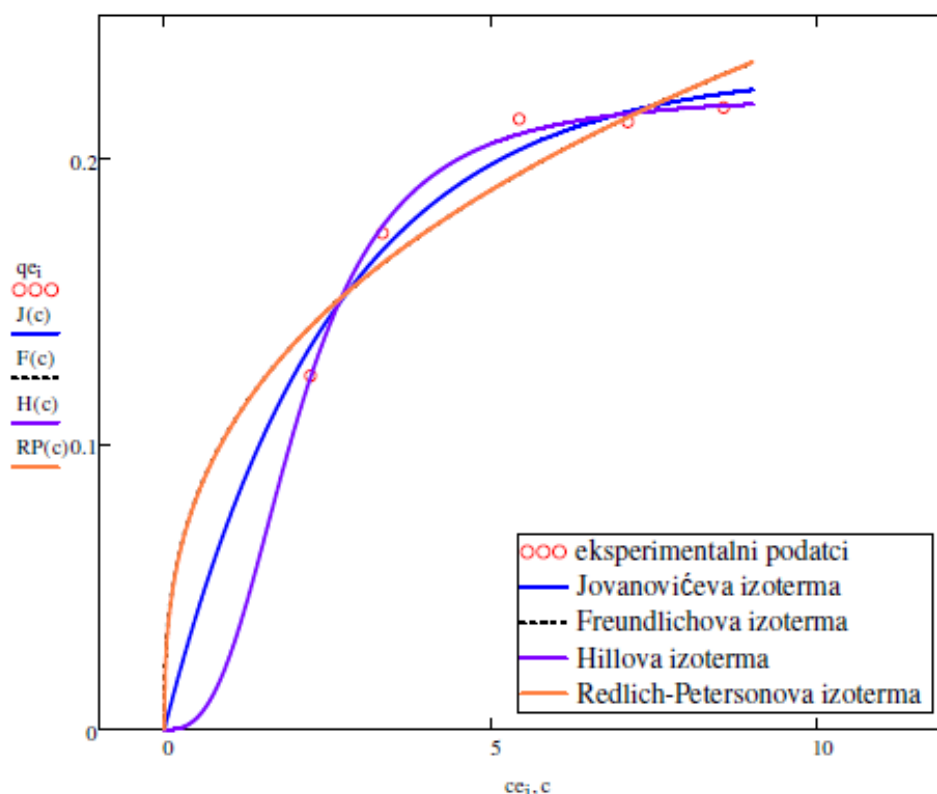
Tablica 2. Učinkovitost sorpcije bakrovih(II) iona na usitnjenoj ljusci kikirikija veličinske klase čestica promjera između 200 i 250 μm

Reaktor	c_0 mmol/dm³	R %
1	2,854	21,72
2	4,212	20,70
3	6,496	16,53
4	8,151	13,04
5	9,646	11,29

Iz dobivenih podataka o učinkovitosti procesa sorpcije bakrovih(II) iona na usitnjenoj ljusci kikirikija veličinske klase čestica promjera između 200 i 250 μm može se uočiti kako učinkovitost procesa opada s porastom početne koncentracije otopine bakrovih(II) iona zato što bakrovi ioni zasite aktivna mjesta na ljusci kikirikija.

3.2.ADSORPCIJSKE IZOTERME

Adsorpcijske izoterme služe za opisivanje sorpcijske ravnoteže. Slaganje odabranih adsorpcijskih izoterma s dobivenim eksperimentalnim podacima sorpcije bakrovih(II) iona na usitnenoj ljusci kikirikija veličinske klase čestica promjera između 200 i 250 μm prikazano je na slici 11.



Slika 11. Slaganje izoterma s dobivenim eksperimentalnim rezultatima

Iz slike 11 se vidi najbolje slaganje eksperimentalnih podataka s Hillovom adsorpcijskom izotermom. Nešto lošije slaganje eksperimentalnih podataka dobiveno je za Jovanovićevu adsorpcijsku izotermu. Najlošije slaganje eksperimentalnih podataka uočava se kod Freundlichove i Redlich-Petersonove adsorpcijske izoterme, ove dvije izoterme se preklapaju kao što je vidljivo na slici 11. Redlich-Petersonova izoterma kombinacija je Langmurirove i Freundlichove izoterme. Redlich-Petersonova izoterma se približava Freundlichovoj kad β teži nuli, a iz eksperimentalnih podataka se vidi da iznosi 0,640. Izračunati ravnotežni kapaciteti sorpcije, maksimalni eksperimentalni kapacitet sorpcije te različiti statistički parametri su vrlo bitni za točnije procjene podudaranja između

izotermi i eksperimentalnih podataka. U ovom radu kao statistički parametar slaganja korišten je RMSE (engl. *Root mean square error*)⁴⁷ tj. korijen iz srednjeg kvadrata greške između eksperimentalnih podataka i podataka dobivenih korištenjem prije navedenih modela koji se izražava prema formuli:⁴⁷

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_e - y_t)^2} \quad (7)$$

gdje n predstavlja broj eksperimentalnih točaka, y_e eksperimentalni podatak, a y_t vrijednost dobivenu modelom.

Vrijednost konstanti izotermi korištenih u eksperimentu te izračunati pripadajući statistički pokazatelji slaganja korištenih izotermi i eksperimentalnih podataka prikazani su tablici u 3.

Tablica 3. Vrijednosti konstanti izotermi i izračunati pripadajući statistički pokazatelji slaganja izotermi i eksperimentalnih podataka

Adsorpcijska izoterma	parametar	vrijednosti
Jovanovićeva	K_J (dm ³ /mmol)	0,388
	q_{max} (mmol/g)	0,231
	RMSE	0,008
Freundlichova	K_F (dm ³ /mmol)	0,105
	β	0,362
	RMSE	0,014
Hilova	a_H	7,637
	b_H	2,795
	q_{max} (mmol/g)	0,223
	RMSE	0,003
Redlich-Petersonova	K_{RP} (dm ³ /mmol)	11,173
	β	0,640
	a_{RP}	105,054
	RMSE	0,014

Iz rezultata danih u tablici 3 može se uočiti kako se najveća eksperimentalno dobivena vrijednost maksimalnog kapaciteta sorpcije, q_{\max} , 0,218 mmol/g najbolje slaže s maksimalnim kapacitetom sorpcije Hillove izoterme koja iznosi 0,223 mmol/g, ali i maksimalni kapacitet sorpcije Jovanovićeve izoterme je blizu eksperimentalno dobivenog te iznosi 0,231 mmol/g. Rezultati su pokazali isto što je i prikazano na slici 11 kako se eksperimentalni podaci sorpcije bakrovih iona na usitnjenoj ljusci kikirikija veličinske klase čestica promjera 200-250 μm najbolje slažu s Hillovom izotermom.

4. ZAKLJUČAK

Pri izoternim uvjetima ($T = 30^{\circ}\text{C}$) i brzini miješanja od 150 okr./min proveden je proces sorpcije bakrovih iona na ljusci kikirikija veličinske klase čestica od 200 do 250 μm . Proces sorpcije se odvijao 72 sata u suspenzijama 1 gram ljuske kikirikija i 0,2 dm^3 otopine bakrovog klorida dihidrata različitih početnih koncentracija. Nakon obrađenih rezultata može se zaključiti:

- Nakon 72 sata, u svim ispitivanim sustavima, postignuti su ravnotežni uvjeti procesa sorpcije bakrovih(II) iona na usitnjenoj ljusci kikirikija
- S povećanjem početne koncentracije otopine bakrovih(II) iona s 6,496 mmol/dm^3 na 9,646 mmol/dm^3 količina bakrovih(II) iona sorbiranih na usitnjenoj ljusci kikirikija ne mijenja se i ista iznosi oko 0,21 mmol/g
- Između početnih koncentracija otopine bakrovih(II) iona s 2,854 mmol/dm^3 na 6,496 mmol/dm^3 raste linearno količina bakrovih(II) iona sorbiranih na usitnjenoj ljusci kikirikija
- Porastom početne koncentracije ispitivanih otopina bakrovih iona pada učinkovitost procesa sorpcije bakrovih(II) iona na usitnjenoj ljusci kikirikija
- Hillova adsorpcijska izoterma najbolje opisuje ispitivani proces sorpcije u usporedbi s Freundlichovom, Jovanovićevom te Redlich-Petersonovom adsorpcijskom izotermom.

5. LITERATURA

1. A. A. Adekunle, A. O. Familusi, B. A. Amoo, A. S. Akinsanya, F. Nkeshita, Removal of Heavy Metals from Tie and Dye (Adire) Wastewater Using Low-Cost Adsorbents, Teh. Glas. **15** (2021) 443–447.
2. S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural, J. Environ. Chem. Eng. **2** (2014) 398–414.
3. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=45899> (10.5.2023.)
4. A. Tomas, Otpadne vode-karakteristike, zaštita, zakonska regulative. Završni rad. Veleučilište u Karlovcu, Odjel sigurnosti i zaštite. Karlovac, 2016.
5. URL: https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/otpadne_vode.pdf (15.5.2023.)
6. URL: <https://www.zakon.hr/z/124/Zakon-o-vodama> (20.5.2023.)
7. H. Gusak, Kemijska kakvoća otpadnih voda Brodsko-posavske županije. Završni rad. Veleučilište u Požegi, Poljoprivredni odjel. Požega, 2016.
8. D. Damijanjević, Otpadne vode i utjecaj na čovjeka i okoliš. Završni rad. Veleučilište u Karlovcu, Odjel sigurnosti i zaštite. Karlovac, 2019.
9. U. Apalović, Primjena adsorpcije u pročišćavanju otpadnih voda. Završni rad. Metalurški fakultet u Sisku, Metalurški odjel. Sisak, 2020.
10. https://www.researchgate.net/profile/Alaa-Fahad/publication/335218787/figure/fig2/AS:792709325393921@1566008039724/Conventional-and-non-conventional-wastewater-treatment-techniques_W640.jpg (1.9.2023.)
11. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/heavy-metal> (25.5.2023.)
12. S. Mitra, A. J. Chakraborty, A. M. Tareq, T. B. Emran, F. Nainu, A. Khusro, A. M. Idris, M. U. Khandaker, H. Osman, F. A. Alhumaydhi, J. Simal-Gandara, Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. J. King Saud Univ. Sci. **34** (2022) 101865.
13. D. Glavašević Arbutina, Teški metali u organizmu. Završni rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju. Osijek, 2020.
14. URL: <https://tehnika.lzmk.hr/bakar/> (28.5.2023.)
15. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=5344> (28.5.2023.)
16. URL: [Copper-Crystals-Minerals.jpg](https://www.wp.com/Copper-Crystals-Minerals.jpg) (1024×804) (wp.com) (28.5.2023.)
17. URL: <https://encyclopedia.pub/entry/6738> (28.5.2023.)
18. URL: <https://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm> (29.5.2023.)

19. *A. B. Đukić*, Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan(IV)oksid. Doktorski rad. Beograd, Fakultet za fizičku hemiju, 2015.
20. *R. C. Bansal, M. Goyal*, Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005., str. 472
21. *M. Tadić*, Adsorpcija albendazole na aktivni ugljen. Završni rad. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb, 2016.
22. URL:https://www.energieschau.ch/wp-content/uploads/2021/11/01_Schema_D_bearb_02-1024x626.jpg (30.8.2023.)
23. *I. Ivošević*, Utjecaj Vrste aktivnog ugljena pri kondicioniranju vode za piće. Diplomski rad, Građevinski fakultet u Osijeku. Osijek, 2015.
24. *P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler*, Atkin's Physical Chemistry. 11. izdanje, Oxford; Oxford University Press, 2018
25. *C. Wang, J. Kim, V. Malgras, J. Na, J. Lin, J. You*, Water purification: metal–organic frameworks and their derived materials: emerging catalysts for a sulfate radicals-based advanced oxidation process in water purification, Nano Micro Small **15** (2019) 1900744.
26. *L. Joseph, B.M. Jun, M. Jang, C. M. Park, J. C. Muñoz-Senmache, A. J. Hernández-Maldonado*, Removal of contaminants of emerging concern by metal-organic framework nano-adsorbents: a review, Chem. Eng. J. **369** (2019) 928–946.
27. *S. G. Mohammad*, Biosorption of pesticide onto a low cost carbon produced from apricot stone (*Prunus armeniaca*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, J. Appl. Sci. Res. **9** (2013) 6459–6469.
28. *A. Ata, O. O. Nalcaci, B. Ovez*, Macro algae *Gracilaria verrucosa* as a biosorbent: a study of sorption mechanisms, Algal Res. **1** (2012) 194–204.
29. URL: https://vocarna.hr/wp-content/uploads/2018/09/kikiriki_large.jpg (30.8.2023.)
30. URL: <https://agrosavjet.com/wp-content/uploads/2021/03/KIKIRIKI.jpg> (30.8.2023.)
31. URL: <https://bs.warbletoncouncil.org/cacahuete-12967> (10.6.2023.)
32. *R. Kushwaha, R. S. Singh, D. Mohan*, Comparative study for sorption of arsenic on peanut shell biochar and modified peanut shell biochar, Biores. Tech. **375** (2023) 128831.
33. *X. K. OuYang, L. P. Yang, Z. S. Wen*, Adsorption of Pb (II) from solution using peanut shell as biosorbent in the presence of amino acid and sodium chloride, Biores. **9** (2014) 2446–2458.

34. *S. Boumchita, A. Lahrichi, Y. Benjelloun, S. Lairini, V. Nenov, F. Zerrouq*, Application of Peanut shell as a low-cost adsorbent for the removal of anionic dye from aqueous solutions, *J. Mat. Environ. Sci.* **8** (2017) 2353–2364.
35. *R. Li, Y. Zhang, W. Chu, Z. Chen and J. Wang*, Adsorptive removal of antibiotics from water using peanut shells from agricultural waste, *RSC Adv.* **8** (2018) 13546–13555.
36. *D. G. Kinniburgh*, General purpose adsorption isotherms, *Environ. Sci. Technol.* **20** (1986) 895–904.
37. *V. J. Inglezakis, S. G Pouloupoulos*, Adsorption, Ion exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, Amsterdam, 2006
38. https://www.researchgate.net/profile/Kiran-Ramisetty/publication/331250869/figure/fig6/AS:756251076067330@1557315715379/Different-types-of-adsorption-isotherms-as-classified-by-IUPAC-25_W640.jpg (30.8.2023.)
39. *C. Moreno-Castilla*, Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials, *Carbon* **42** (2004) 83–94.
40. *N. Ayawei, A. N. Ebelegi, D. Wankasi*, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *J. Chem.* **2017** (2017) 1-11.
41. *R. Farouq, N. S. Yousef*, Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) ions on natural biosorbent, *Inter. J. Chem. Eng. Appl.* **6** (2015) 319–324.
42. *Z. J. Bajić*, Primena materijala na bazi kalcita i apatita zauklanjanje teških metala iz površinskih voda salokacija na kojima se vrši aktiviranje ubojnih sredstava, doktorska disertacija, Univerzitet odbrane u Beogradu. Beograd, 2016.
43. *K. Y. Foo, B. H. Hameed*, Insights into modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 2–10.
44. *M. Belhachemi, F. Addoun*, Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons, *Appl. Water Sci.* **1** (2011) 111–117.
45. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/primers/public/primer-uv-vis-basics-5980-1397en-agilent.pdf> (20.7.2023.)
46. *C. Tang, Y. Shu, R. Zhang, X. Li, J. Song, B. Li, Z. Yuting, D. Ou*, Comparison of the removal and adsorption mechanisms of cadmium and lead from aqueous solution by activated carbons prepared from *Typha angustifolia* and *Salix matsudana*, *RSC Adv.* **7** (2017) 16092–16103.
47. *S. Svilović*, Vježbe iz kemijskih reaktora (nerecenzirana skripta), Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2017) 9–16