

# Ravnoteža adsorpcije Cu- i Ni- iona iz binarnih otopina na zeolitima 5A i 13X

---

**Kozina, Tomislav**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:167:714752>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**RAVNOTEŽA ADSORPCIJE Cu- i Ni - IONA**  
**IZ BINARNIH OTOPINA NA ZEOLITIMA 5Å I 13X**

**DIPLOMSKI RAD**

**TOMISLAV KOZINA**

**Matični broj: 231**

**Split, veljača 2020.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**ZAŠTITA OKOLIŠA**

**RAVNOTEŽA ADSORPCIJE Cu- i Ni - IONA**  
**IZ BINARNIH OTOPINA NA ZEOLITIMA 5Å I 13X**

**DIPLOMSKI RAD**

**TOMISLAV KOZINA**

**Matični broj: 231**

**Split, veljača 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**ADSORPTION EQUILIBRIUM OF Cu- AND Ni - IONS  
FROM BINARY SOLUTIONS ON ZEOLITES 5Å AND 13X**

**DIPLOMA THESIS**

**TOMISLAV KOZINA**

**Parent number: 231**

**Split, February 2020.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Zaštita okoliša

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Kemijско inženjerstvo  
**Tema rada** je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta

**Mentor:** doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek  
**Pomoć pri izradi:** doc. dr. sc. Lea Kukoč-Modun

### RAVNOTEŽA ADSORPCIJE Cu- i Ni - IONA IZ BINARNIH OTOPINA NA ZEOLITIMA 5Å I 13X

Tomislav Kozina, 231

**Sažetak:** U ovom diplomskom radu ispitivana je ravnotežna adsorpcija bakrovih i niklovih iona kao teških metala iz odgovarajućih binarnih otopina na zeolitima 5Å i 13X. Adsorpcija je provedena u šaržnom reaktoru, pri različitim početnim koncentracijama binarnih otopina, stalnoj temperaturi od 298 K, brzini miješanja od 200 okr min<sup>-1</sup>, u trajanju eksperimenta od 96 h. Ispitan je utjecaj ravnotežnih koncentracija iona teških metala na ravnotežne količine adsorbiranih iona teških metala te je uočeno da one rastu s povećanjem ravnotežnih koncentracija binarnih otopina, osim za adsorpciju niklovih iona na zeolitu 13X. Učinkovitost adsorpcije iona teških metala na zeolitima 5Å i 13X opada s porastom početne koncentracije binarne otopine. Dobiveni eksperimentalni podatci testirani su Langmuirovom, Freundlichovom, Tothovom, Redlich-Petersonovom i Sipsovom izotermom. Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara za RMSE i r<sup>2</sup>, može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuju Freundlichov i Sipsov model za adsorpciju bakrovih iona na oba zeolita, dok kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 5Å najbolje slaganje pokazuju Freundlichov i Redlich-Petersonov model. Kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 13X niti jedan model ne pokazuje zadovoljavajuće slaganje.

**Ključne riječi:** zeolit 5Å, zeolit 13X, adsorpcija, bakar, nikal, binarne otopine, izoterme

**Rad sadrži:** 56 stranica, 32 slike, 11 tablica, 29 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednica
2. Doc. dr. sc. Franko Burčul	član
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

**Datum obrane:** 20. veljače 2020.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate study of Chemical Technology, Orientation: Environmental Protection

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28.

**Mentor:** Mario Nikola Mužek, PhD, Assistant Professor

**Technical assistance:** Lea Kukoč-Modun, PhD, Assistant Professor

### ADSORPTION EQUILIBRIUM OF Cu- AND Ni - IONS FROM BINARY SOLUTIONS ON ZEOLITES 5Å AND 13X

Tomislav Kozina, 231

**Abstract:** In this diploma thesis, the adsorption equilibrium of copper and nickel ions as heavy metal ions from the corresponding binary solutions on zeolites 5Å and 13X was investigated. Adsorption was carried out in a batch reactor at different initial concentrations of binary solutions, at a constant temperature of 298 K, a stirring speed of 200 rpm for 96 h. The impact of heavy metals equilibrium concentrations on the equilibrium amount of heavy metals adsorbed was investigated and it was found to increase as the equilibrium concentrations of heavy metals in the binary solutions rises, except for the adsorption of nickel ions on zeolite 13X. The adsorption efficiency of heavy metal ions on the zeolites 5Å and 13X decreases with the initial concentration of binary solution. The experimental data obtained were tested on Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Peterson and Sips isotherms, respectively. By estimating the agreement quality of adsorption models with experimental data, by comparing calculated maximum adsorption capacity values with experimentally obtained, and comparing statistical parameters for RMSE and  $r^2$ , it can be concluded that the best agreement with the experimental data showed Freundlich and Sips model for the adsorption of copper ions on both zeolites. For the adsorption of nickel ions on the zeolite 5Å, the best agreement showed Freundlich and Redlich-Peterson model while for the adsorption of nickel ions on zeolite 13X, none of the models showed satisfactory agreement.

**Keywords:** zeolite 5Å, zeolite 13X, adsorption, copper, nickel, binary solutions, isotherms

**Thesis contains:** 56 pages, 32 pictures, 11 tables, 29 literary references

**Original in:** Croatian

**Defence Committee:**

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. Sandra Svilović, PhD, Associate Prof.    | chair person |
| 2. Franko Burčul, PhD, Assistant Prof.      | member       |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD, Assistant Prof. | supervisor   |

**Defence date:** February 20., 2020

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju  
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maria Nikole  
Mužeka u razdoblju od rujna 2019. do veljače 2020. godine.*

## ***Zahvala***

*Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku na vodstvu, pomoći i strpljenju pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se doc. dr. sc. Lei Kukoč-Moduni na stručnoj pomoći i savjetima.*



## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Usitniti i prosijati zeolite 5Å i 13X na odgovarajuću veličinu čestica.
- Pripremiti binarne otopine željenih koncentracija otapanjem bakrovog(II) nitrata trihidrata i niklovog(II) nitrata heksahidrata u ultračistoj vodi.
- Pripremiti suspenzije dodatkom zeolita 5Å ili zeolita 13X binarnim otopinama različitih početnih koncentracija te provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru.
- Ispitati utjecaj različitih početnih koncentracija binarnih otopina na ravnotežu adsorpcije iona teških metala na zeolitima 5Å i 13X.
- Procijeniti učinkovitosti adsorpcije odabranih teških metala iz binarnih otopina na zeolitima 5Å i 13X.
- Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka naći adsorpcijsku izotermu koja najbolje opisuje ravnotežu adsorpcije iona odabranih teških metala iz binarnih otopina na zeolitima 5Å i 13X.

## SAŽETAK

U ovom diplomskom radu ispitivana je ravnotežna adsorpcija bakrovih i niklovih iona kao teških metala iz odgovarajućih binarnih otopina na zeolitima 5Å i 13X. Adsorpcija je provedena u šaržnom reaktoru, pri različitim početnim koncentracijama binarnih otopina, stalnoj temperaturi od 298 K, brzini miješanja od 200 okr min<sup>-1</sup>, u trajanju eksperimenta od 96 h. Ispitan je utjecaj ravnotežnih koncentracija iona teških metala na ravnotežne količine adsorbiranih iona teških metala te je uočeno da one rastu s povećanjem ravnotežnih koncentracija binarnih otopina, osim za adsorpciju niklovih iona na zeolitu 13X. Učinkovitost adsorpcije iona teških metala na zeolitima 5Å i 13X opada s porastom početne koncentracije binarne otopine. Dobiveni eksperimentalni podatci testirani su Langmuirovom, Freundlichovom, Tothovom, Redlich-Petersonovom i Sipsovom izotermom. Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara za RMSE i r<sup>2</sup>, može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuju Freundlichov i Sipsov model za adsorpciju bakrovih iona na oba zeolita, dok kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 5Å najbolje slaganje pokazuju Freundlichov i Redlich-Petersonov model. Kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 13X niti jedan model ne pokazuje zadovoljavajuće slaganje.

**Ključne riječi:** zeolit 5Å, zeolit 13X, adsorpcija, bakar, nikal, binarne otopine, izoterme

## SUMMARY

In this diploma thesis, the adsorption equilibrium of copper and nickel ions as heavy metal ions from the corresponding binary solutions on zeolites 5Å and 13X was investigated. Adsorption was carried out in a batch reactor at different initial concentrations of binary solutions, at a constant temperature of 298 K, a stirring speed of 200 rpm for 96 h. The impact of heavy metals equilibrium concentrations on the equilibrium amount of heavy metals adsorbed was investigated and it was found to increase as the equilibrium concentrations of heavy metals in the binary solutions rises, except for the adsorption of nickel ions on zeolite 13X. The adsorption efficiency of heavy metal ions on the zeolites 5Å and 13X decreases with the initial concentration of binary solution. The experimental data obtained were tested on Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Peterson and Sips isotherms, respectively. By estimating the agreement quality of adsorption models with experimental data, by comparing calculated maximum adsorption capacity values with experimentally obtained, and comparing statistical parameters for RMSE and  $r^2$ , it can be concluded that the best agreement with the experimental data showed Freundlich and Sips model for the adsorption of copper ions on both zeolites. For the adsorption of nickel ions on the zeolite 5Å, the best agreement showed Freundlich and Redlich-Peterson model while for the adsorption of nickel ions on zeolite 13X, none of the models showed satisfactory agreement.

**Keywords:** zeolite 5Å, zeolite 13X, adsorption, copper, nickel, binary solutions, isotherms

# SADRŽAJ

<b>UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. ZEOLITI.....</b>	<b>4</b>
1.1.1. STRUKTURA ZEOLITA.....	5
1.1.2. SINTEZA ZEOLITA.....	7
1.1.3. SVOJSTVA ZEOLITA.....	9
1.1.4. PRIMJENA ZEOLITA.....	12
<b>1.2. OTPADNE VODE.....</b>	<b>13</b>
1.2.1. KUĆANSKE OTPADNE VODE.....	13
1.2.2. OBORINSKE OTPADNE VODE.....	14
1.2.3. INDUSTRIJSKE OTPADNE VODE.....	14
<b>1.3. TEŠKI METALI.....</b>	<b>16</b>
1.3.1. TOKSIČNOST TEŠKIH METALA.....	17
1.3.2. BIOLOŠKA ULOGA I ŠTETNOST BAKRA.....	18
1.3.3. BIOLOŠKA ULOGA I ŠTETNOST NIKLA.....	20
<b>1.4. IONSKA IZMJENA.....</b>	<b>22</b>
1.4.1. STRUKTURA IONSKIH IZMJENJIVAČA.....	22
<b>1.5. ADSORPCIJA.....</b>	<b>24</b>
<b>1.6. ADSORPCIJSKA RAVNOTEŽA.....</b>	<b>25</b>
1.6.1. LANGMUIROVA IZOTERMA.....	25
1.6.2. FREUNDLICOVA IZOTERMA.....	26
1.6.3. TOTHOVA IZOTERMA.....	26
1.6.4. REDLICH-PETERSONOVA IZOTERMA.....	27
1.6.5. SIPSOVA IZOTERMA.....	27
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE.....</b>	<b>30</b>
<b>2.2. INSTRUMENTI.....</b>	<b>31</b>
<b>2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....</b>	<b>32</b>
2.3.1. KOLIČINE ADSORBIRANIH IONA TEŠKIH METALA I UČINKOVITOST ADSORPCIJE NA ZEOLITIMA 5Å I 13X.....	33

<b>2.4. MATEMATIČKA OBRADA REZULTATA .....</b>	<b>34</b>
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1. ODREĐIVANJE KOLIČINA IONA TEŠKIH METALA (BAKRA I NIKLA) ADSORBIRANIH NA ZEOLITIMA 5Å I 13X .....</b>	<b>36</b>
<b>3.2. UTJECAJ RAVNOTEŽNIH KONCENTRACIJA OTOPINA TEŠKIH METALA NA KOLIČINU ADSORBIRANIH IONA TEŠKIH METALA NA ZEOLITIMA 5Å I 13X.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI .....</b>	<b>42</b>
<b>4. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>52</b>
<b>5. LITERATURA.....</b>	<b>54</b>

**UVOD**

Onečišćenje okoliša predstavlja jedan od najvećih ekoloških problema današnjice. Pod onečišćenjem se misli na čovjekovo izravno ili neizravno unošenje tvari ili energije u okoliš koje uzrokuje ili može prouzročiti pogubne posljedice na biljni i životinjski svijet te ugroziti ljudsko zdravlje.

Kroz povijest ljudska aktivnost nije značajno utjecala na okoliš sve do razvoja industrije. Razvojem kemijske, vojne, poljoprivredne te drugih industrija krajem 19. i tijekom 20. stoljeća raste količina štetnih tvari (teški metali, radionuklidi, organski onečišćivači) u okolišu te je sve više onečišćenih površina i zagađenih vodotoka.

Svjetske plodne površine i količina pitke vode se iz dana u dan smanjuju, a katastrofa zbog ljudskih nemara poprima još veće razmjere. Danas se sve češće susreću vode koje kvalitetom nisu pogodne za ljudsku upotrebu. Rastom čovječanstva raste i potrošnja čiste vode te se stvaraju sve veće količine otpadne vode zagađene raznim organskim i anorganskim tvarima. Moglo bi se reći da je donedavno vladala višestoljetna iluzija o neiscrpnosti vodnih resursa, a nastao je i koncept minimalnih ulaganja za pročišćavanje korištenih voda i općenito za zaštitu voda. Osiguravanje dovoljne količine pitke vode danas je jedan od važnijih svjetskih problema. Čistu pitku vodu i zadovoljavajuće higijensko-sanitarne uvjete od 2010. Ujedinjeni narodi (UN) priznaju ljudskim pravima. No, do danas oko dvije milijarde i sto milijuna ljudi nema pristupa pitkoj vodi, dok njih oko četiri i pol milijarde ne raspolaže stabilnim i sigurnim sanitarijama. Ciljevima za održivi razvoj do 2030. UN je dodao još jedan, a to je cilj pristupa vodi i zadovoljavajućim sanitarnim uvjetima za cjelokupno svjetsko stanovništvo. Prema procjenama Ujedinjenih naroda 1,4 milijuna ljudi, uglavnom djece, umire svake godine zbog bolesti uzrokovanih nečistom vodom. Nejednak pristup vodi najviše pogađa najsiromašnije zemlje i njihove najsiromašnije stanovnike, ali i najugroženije skupine kao što su žene, djeca, starije osobe i izbjeglice. Više od polovice ljudi koji piju iz zdravstveno nesigurnih izvora žive u subsaharskoj Africi, gdje samo njih 24 % ima pristup čistoj vodi, a 28 % ih ima sanitarno-higijenski čvor koji ne dijeli s drugim obiteljima. Tri četvrtine stanovnika tog dijela Afrike teško dolazi do vode, što je uglavnom zadatak žena, koje u prosjeku na svako putovanje do izvora vode potroše više od 30 minuta. Bez sigurne i pristupačne vode i sanitarija ti će se ljudi vjerojatno suočiti s brojnim izazovima, uključujući loše zdravstvene i životne uvjete, pothranjenost te nedostatak mogućnosti obrazovanja i zapošljavanja.<sup>1</sup>

**1. OPĆI DIO**



## 1.1. ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani mikroporozni alumosilikati s otvorenom trodimenzionalnom kristalnom strukturom. Sačinjeni su od aluminijskih, silicijevih i kisikovih atoma u čijim se porama nalaze molekule vode. To su prirodni vulkanski minerali koji nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija i talože se kao vulkanske nakupine i stijene. U velikim zalihama se nalaze u oceanima. Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt 1756. godine. Budući da je mineral bubrio kada se grijao u plamenu puhaljke, nazvao ga je zeolit, što dolazi od grčkih riječi *zeo* i *lithos* što znače *kipjeti* i *kamen*.

Do sada je sintetizirano više od 150 vrsta zeolita, a 48 ih se pojavljuje u prirodi.<sup>2</sup> Prvi sintetski zeolit (levinit) je dobiven 1862. u laboratoriju St. Claire Deville. Većinu otkrića u području zeolita donio je Richard M. Barrer, otac zeolitne kemije, koji je razvio put za većinu trenutnih primjena zeolita.<sup>3</sup>

Od 1950. godine porastao je interes za anorganske ionske izmjenjivače, zeolite, a povezan je s razvojem nuklearne industrije i potrebe za pronalaskom pogodnih ionskih izmjenjivača za obradu voda onečišćenih radionuklidima.<sup>4</sup>

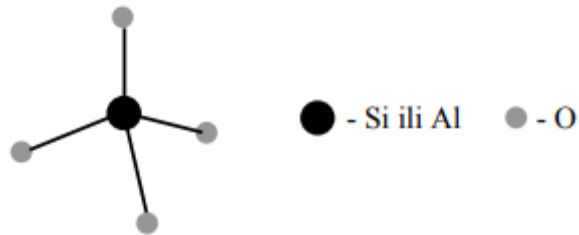
Prirodni zeolitni mineral, klinoptilolit (slika 1.1.) najrasprostranjeniji je od svih zeolita. U Hrvatskoj se nalazišta zeolita nalaze u poroznim stijenama u Donjem Jesenju blizu Krapine i Murskom Središću u Međimurju, a udio klinoptilolita je 30 - 60 %.<sup>5</sup>



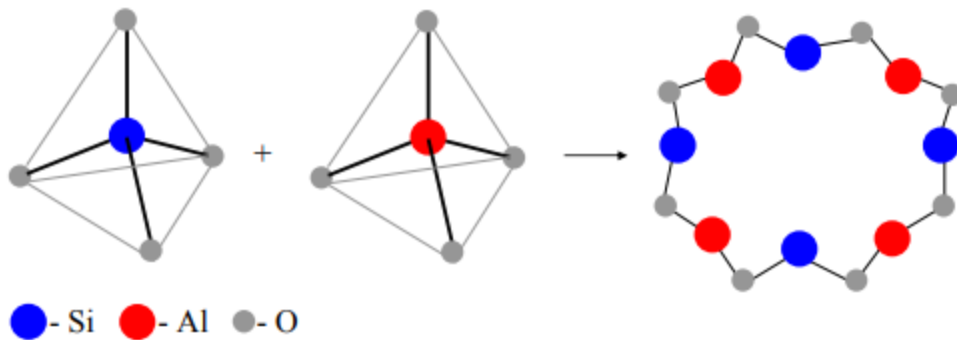
*Slika 1.1. Mineral klinoptilolit<sup>6</sup>*

### 1.1.1. STRUKTURA ZEOLITA

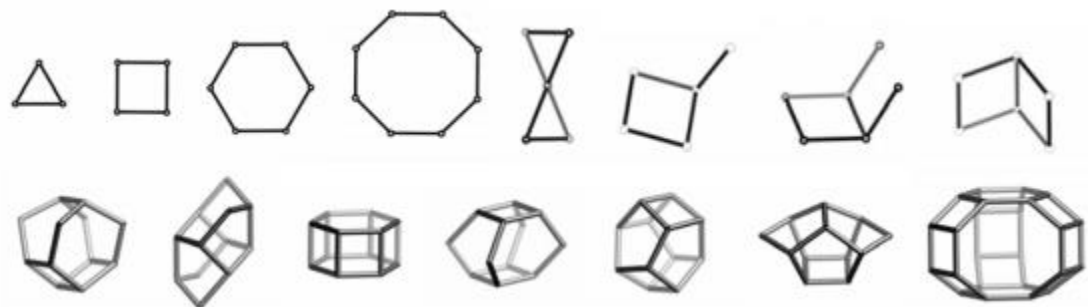
Struktura zeolita sastoji se od trodimenzionalne mreže  $[\text{SiO}_4]$  i  $[\text{AlO}_4]^-$  tetraedara, spojenih kisikovim atomima pa je odnos  $\text{O}/(\text{Al} + \text{Si}) = 2$ . Primarne strukturne jedinice,  $[\text{SiO}_4]$  i  $[\text{AlO}_4]^-$  tetraedri, međusobnim povezivanjem stvaraju sekundarne i tercijarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju prostorno umrežene strukture (slike 1.2. - 1.5.).<sup>7-9</sup>



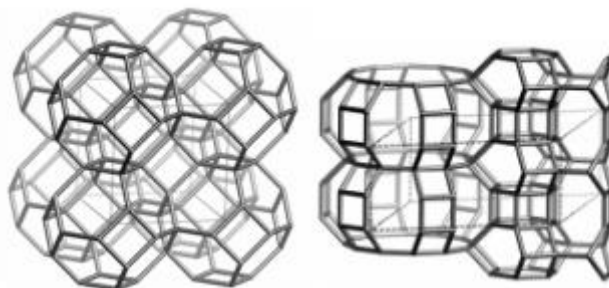
*Slika 1.2. Primarna strukturna jedinica zeolita<sup>7</sup>*



*Slika 1.3. Shematski prikaz međusobnog povezivanja primarnih strukturnih jedinica<sup>7</sup>*



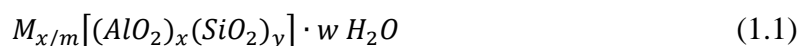
*Slika 1.4. Sekundarne i tercijarne strukturne jedinice zeolita<sup>9</sup>*



*Slika 1.5. Prostorno umrežene strukture zeolita<sup>9</sup>*

Radi neutralizacije negativnog naboja u  $[AlO_4]^-$  tetraedru hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ ) se ugrađuju u strukturnu rešetku ulazeći u šupljine i kanale gdje pokazuju dosta veliku pokretljivost te omogućuju primjenu zeolita kao ionskih izmjenjivača.<sup>4</sup>

Formula jedinične ćelije zeolita može se prikazati kao:<sup>4</sup>



gdje je:

M – izmjenjivi kationi naboja m

m – nabojni broj kationa

(x+y) – broj tetraedara po kristalografskoj jediničnoj ćeliji

x/y – omjer Si/Al, od 1 do 5

w – broj molekula vode.

Struktura zeolita se razlikuje od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine. Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu, koja čini 10 - 25 % njihove mase. Zeolitna voda može se ukloniti grijanjem zeolita na temperaturi od nekoliko stotina stupnjeva celzijusa.<sup>4</sup>

Moguće je načiniti zeolitni materijal u širokom rasponu veličina i oblika pora.<sup>4</sup>

Mogu se regenerirati, termički su stabilni i podesive kiselosti. Zeoliti se mogu načiniti u raznim omjerima silikata i aluminijskih. Prema odnosu Si/Al zeoliti se mogu podijeliti na:<sup>4</sup>

- ☼ nisko silikatne, kod kojih je omjeri Si/Al  $\approx 1$  (Zeolit A, Zeolit X)
- ☼ srednje silikatne, kod kojih omjer Si/Al iznosi 2 - 5 (Zeolit L, Zeolit Y)
- ☼ visoko silikatne, kod kojih je omjer Si/Al veći od 10 (Zeolit  $\beta$ , ZSM-5).

Zeoliti s visokim udjelom silikata su hidrofobni, odnosno ne vlaže se i vežu ugljikovodike iz smjese. Zeoliti s niskim udjelom silikata su hidrofilni. Imaju mnogo slobodnih kationa i veliki afinitet prema polarnim molekulama, vežu molekule u svoj sustav kako bi povećali koordinacijski broj.<sup>4</sup>

Pore zeolita su malih promjera, 1 - 20 Å (1 Angstrom = 0,1 nm), tj. reda su veličine molekula pa zbog toga i imaju naziv "molekulska sita". Zbog toga se sintetski zeoliti mogu koristiti kao visoko selektivni adsorbensi za molekule kojima promjer nije veći od promjera pora zeolita. S obzirom na veličinu pora zeoliti mogu biti:<sup>10</sup>

- uskih
- srednjih
- širokih pora.

U unutrašnjosti pora se nalaze molekule vode koje se mogu reverzibilno uklanjati bez uništavanja strukture zeolita.<sup>10</sup>

### 1.1.2. SINTEZA ZEOLITA

Sinteza zeolita je jednostavan postupak koji se provodi taloženjem alumosilikatnog prekursora (gela) miješanjem lužnatih otopina i zagrijavanjem tako pripremljenog hidrogela do potpune transformacije amornog alumosilikata u zeolit. Usprkos jednostavnosti samog postupka, fizikalno-kemijski procesi koji se u sustavu odvijaju tijekom kristalizacije su vrlo složeni, a brzina kristalizacije zeolita nastalih tijekom sinteze ovisi o koncentraciji i strukturi početnih aluminatnih i silikatnih otopina, prisustvu aditiva te uvjetima kristalizacije (temperaturi, tlaku, vrsti i načinu miješanja, vremenu kristalizacije, pH). Tip zeolita koji nastaje najčešće je određen kemijskim sastavom reakcijske smjese, međutim kemijski sastav i struktura gela, raspodjela reaktivnih, silikatnih, aluminatnih i alumosilikatnih aniona u tekućoj fazi i uvjeti pripreme gela i kristalizacije mogu znatno utjecati na kinetiku kristalizacije, morfološke i čestične karakteristike te fazni sastav konačnog produkta kristalizacije.<sup>11</sup>

Sinteza se odvija miješanjem lužnatih otopina aluminata i silikata pri čemu nastaje reakcijska smjesa koja se zagrijava u zatvorenoj posudi od 0 do 250 °C. Zeolit se iz gela kristalizira u dva stupnja:<sup>11</sup>

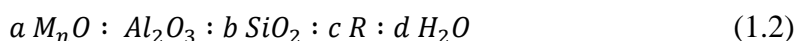
- priprema i obrada alumosilikatnog gela

- ☸ grijanje alumosilikatnog gela.

Reakcijom aluminatnih aniona sa silikatnim vrstama dolazi do taloženja amornog alumosilikatnog gela koji grijanjem prelazi u kristalni alumosilikat. Transformacija amornog u kristalni alumosilikatni gel se može odvijati preko dva modela:<sup>11</sup>

- ☸ transformacija u čvrstoj fazi - ova transformacija se odvija direktnim preraspoređivanjem atoma i veza konstituenata bez tekućine kao medija
- ☸ transformacija uz sudjelovanje tekuće faze - odvija se tako da se amorfni alumosilikatni gel otopi u vrućoj tekućoj fazi koja je prezasićena aluminatnim, silikatnim i/ili alumosilikatnim anionima koji su potrebni za nukleaciju i rast kristala.

Neadekvatnim miješanjem mogu nastati nehomogeni dijelovi u gelu što može uzrokovati stvaranje nejednoličnih kristala tijekom sinteze. Sastav reakcijske smjese se izražava kao omjer oksida:<sup>11</sup>

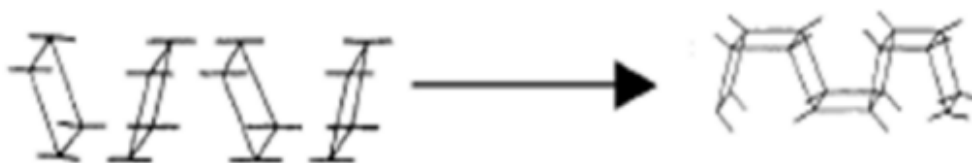


gdje je:

M – kation s nabojem n

R – organska molekula koja služi kao skelet.

Glavni izvor silicija su otopine natrijevog silikata i amorfni silicijev dioksid, ali mogu se koristiti i drugi izvori kao što su koloidni silicijev dioksid, tetraetoksisilan. Najveći izvor aluminijske je natrijev aluminat, a kao izvor hidroksidnih iona primjenjuje se natrijev hidroksid. Ako natrijev ion ometa nastajanje željene strukture, tada se koriste fluoridni ioni. Veliki broj teorija opisuje mehanizam nastajanja zeolita, a prvu teoriju je iznio Barrer (slika 1.6.) koja kaže da zeoliti nastaju reakcijama polimerizacije i depolimerizacije u kojima su uključene i tekuća i čvrsta faza.<sup>11</sup>

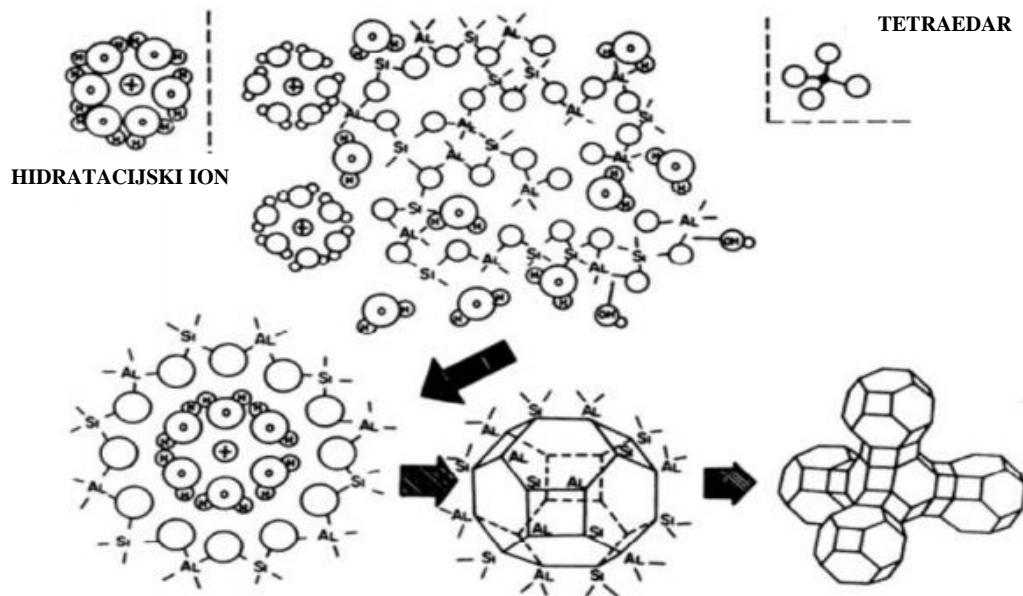


**Slika 1.6. Mehanizam prema Barreru<sup>11</sup>**

Mehanizam nastajanja zeolita prema Brecku i Flanigenu (slika 1.7.) sastoji se od sljedećih koraka:<sup>11</sup>

- ☸ formiranjem superzasićenog gela dolazi do intenzivne heterogene nukleacije

- nukleus ne mora predstavljati jediničnu ćeliju, a može se sastojati od više preliminiranih jedinica poliedra
- tijekom indukcijskog vremena nukleus postiže kritičnu veličinu, a zatim naglo naraste do malih kristala
- kristali rastu reakcijama polimerizacije i depolimerizacije koje su katalizirane viškom hidroksidnih iona. Ovaj korak uključuje i tekuću i čvrstu fazu.



*Slika 1.7. Mehanizam prema Brecku i Flanigenu<sup>11</sup>*

### 1.1.3. SVOJSTVA ZEOLITA

Zeoliti posjeduju tri osnovna fizikalno-kemijska svojstva na kojima se temelji njihova primjena:<sup>12</sup>

1. Strukturne šupljine koje formiraju pore i kanale velike unutrašnje specifične površine. Veličina i oblik strukturnih šupljina i kanala te njihov međusobni položaj ovise o tipu zeolita, a efektivni otvor kanala često ovisi i o vrsti prisutnih kationa. Ova svojstva služe za sušenje prirodnih i tehničkih plinova, uklanjanje vlage kod izoliranih prozora, uklanjanje tragova vlage iz organskih tekućina, adsorpciju freona u hladnjacima, uklanjanje CO<sub>2</sub> iz prirodnog plina, kriogeno odvajanje dušika i kisika iz zraka, uklanjanje sumporovih spojeva, odvajanje ksilena, odvajanje fruktoze iz smjese fruktoza-dekstroza-polisaharidi kod proizvodnje šećera i dr. Strukturna svojstva zeolita omogućuju i nove

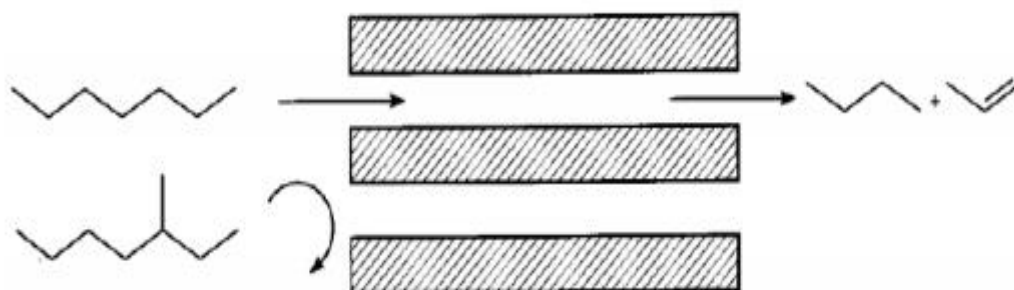
primjene kao što su skladištenje plinova i kemikalija, priprava optičkih prekidača, priprava materijala za čuvanje optičkih podataka te priprava različitih pigmenata. Svojstva ovakvih kompleksnih sustava se intenzivno istražuju i pružaju mogućnost velikog broja novih primjena od kojih se neka tek naslućuju.

2. Hidratizirani kationi koji kompenziraju negativan naboj u strukturi kao posljedicu izomorfne zamjene silicija aluminijem. Takvi kationi smješteni su točno na određenim šupljinama i zbog svoje pokretljivosti mogu se zamijeniti s drugim kationima. Ovo svojstvo omogućava korištenje zeolita za mekšanje vode, zatim kao katalizatora u kemijskoj i petrokemijskoj industriji, za uklanjanje iona teških metala iz prirodnih i industrijskih voda, uklanjanje amonijaka iz gradskih i industrijskih voda.<sup>12</sup>

3. Postojanje jakih kiselinskih mjesta u strukturi. Zeoliti se se prvotno koristili kao industrijski katalizatori. Od 1962. godine koriste se u procesima krekiranja i hidrokrekiranja zbog visoke aktivnosti i selektivnosti. Spoznajom o svojstvu selektivnosti zeolita prema obliku molekule, 60.-tih godina prošlog stoljeća raste njihova uloga kao katalizatora u petrokemijskoj industriji. Danas se upotreba zeolita kao katalizatora proširila u proizvodnji organskih intermedijera i visokovrijednih finih kemikalija. Različiti tipovi zeolita kao katalizatora koriste se u konverziji ugljikohidrata, hidrogenaciji, dehidrogenaciji, metanizaciji te prevođenju metanola u benzin.<sup>10</sup>

Najvažnija katalitička svojstva zeolita, koja im daju prednost pred konvencionalnim katalizatorima, su selektivnost prema obliku molekule i kiselost. Selektivnost prema obliku molekule se temelji na činjenici da u kanale zeolita mogu ući samo molekule određene geometrije. Postoje tri različita tipa selektivnosti prema obliku molekule:<sup>12</sup>

1. Selektivnost prema obliku molekule reaktanta (slika 1.8.)

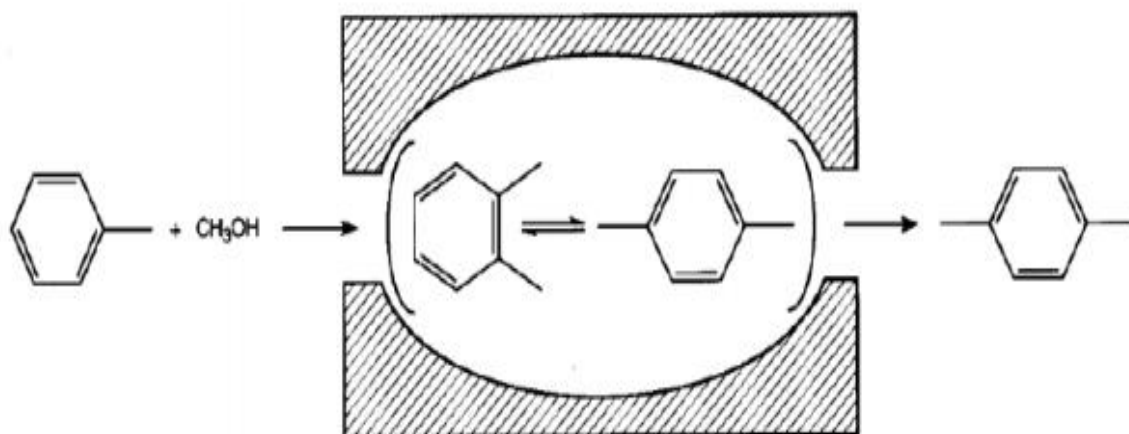


*Slika 1.8. Primjer selektivnosti zeolita prema obliku molekule reaktanta na reakciji<sup>13</sup>*

Samo reaktanti određene veličine i oblika mogu ući u kanale zeolita i reagirati na katalitički aktivnim centrima. Stoga, u određenoj katalitičkoj reakciji procijenjeni kinetički promjer molekule reaktanta određuje odabir zeolita s odgovarajućim promjerom pora.

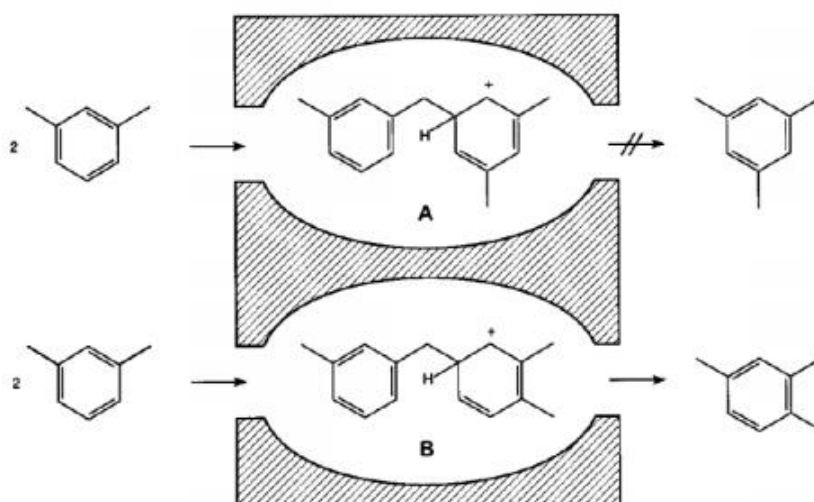
### 2. Selektivnost prema obliku molekule produkta

Iz pora zeolita izlazi molekula produkta, veličinom i oblikom sukladna promjeru pora zeolita. Molekule nusprodukta koje su veće od pora zeolita ne mogu izaći iz kanala. Neželjeni spoj može izaći iz pora zeolita tako da promijeni oblik sukladno obliku pora ili može zaostati u porama zeolita te samim time i deaktivirati aktivni centar zeolita (slika 1.9.).



**Slika 1.9.** Primjer selektivnosti zeolita prema obliku molekule produkta na reakciji<sup>13</sup>

### 3. Selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju (slika 1.10.)



**Slika 1.10.** Primjer selektivnosti s obzirom na oblik molekule u prijelaznom stanju na reakciji disproporcioniranja *m*-ksilena<sup>13</sup>



Ovaj oblik selektivnosti primjenjuje se za kemijske reakcije kod kojih produkt nastaje preko više različitih međuspojeva. Ovisno o promjeru pora zeolita, nastat će samo oni međuspojevi koji geometrijski odgovaraju dimenzijama njegovih pora. U ovom slučaju selektivnost ne ovisi o veličini kristala.

#### 1.1.4. PRIMJENA ZEOLITA

Zeoliti se upotrebljavaju kao kationski izmjenjivači za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, kao katalizatori u selektivnim reakcijama u organskoj kemiji te u svrhu odmašćivanja dizelskog goriva. Također djeluju kao adsorbensi vlage te kao molekulska sita.

Često se primjenjuju i u poljoprivredi, građevinarstvu, organskoj, prehrambenoj, tekstilnoj te raznim drugim industrijama. Koriste se i u veterini, kao filtri u akvarijima, punila u filtrima za pročišćavanje vode za piće, uklanjanje neugodnih mirisa itd. Zeoliti imaju vrlo važno mjesto u znanstvenim istraživanjima te se i dalje pronalaze nove mogućnosti njihove primjene.<sup>12</sup>

## 1.2. OTPADNE VODE

Otpadne vode su sve onečišćene tehnološke, kućanske, oborinske i druge vode. Nastaju uporabom vode iz brojnih vodoopskrbnih sustava za određene namjene, pri čemu dolazi do promjena njenih fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških značajki. One također sudjeluju u hidrološkom ciklusu, odnosno, voda uzeta za opskrbu stanovništva, izgradnjom vodoopskrbnog sustava, nakon uporabe kanalizacijskim sustavom odvodi se na pročišćavanje i vraća u prirodni okoliš.<sup>14,15</sup>

U otpadne vode svrstavaju se:<sup>14,15</sup>

- gradske, komunalne ili kućanske otpadne vode
- oborinske i procijedne otpadne vode
- industrijske otpadne vode.

### 1.2.1. KUĆANSKE OTPADNE VODE

Podrazumijevaju sve otpadne vode koje nastaju zbog kućanskih aktivnosti, za zadovoljavanje životnih funkcija, sanitarnih potreba te čišćenja prometnica. Nazivaju se još i komunalne, gradske te fekalne otpadne vode. Kućanske otpadne vode sadrže znatne količine krupnih otpadnih tvari (papir, krpe, plastične vrećice, ostatke hrane, itd.) raspršenih, koloidnih i otopljenih otpadnih tvari, koje su pretežito organskog porijekla (bjelančevine, ugljikohidrati, itd.) te bakterije i moguće patogene organizme.<sup>14,15</sup>

Najčešći pokazatelji sastava kućanskih otpadnih voda su:<sup>14,15</sup>

- količina raspršene tvari
- BPK<sub>5</sub>
- sadržaj mikroorganizama fekalnog porijekla.

Temperatura kućanskih otpadnih voda povišena je u usporedbi s vodom iz vodoopskrbnog sustava zbog uporabe tople vode u kuhinjama i kupaonicama te u kanalizacijskom sustavu zbog procesa biorazgradnje. Gradske vode neugodna su izgleda, boje i mirisa, što uzrokuje dodatno onečišćenje prijemnika u estetskom smislu.<sup>14,15</sup>

### 1.2.2. OBORINSKE OTPADNE VODE

Nastaju ispiranjem zraka s oborinama, poljodjelskih površina, odlagališta otpada, okućnica, krovova i fasada zgrada, prometnica i dr. Primjer za to su kisele kiše, koje ugrožavaju šume, građevine i sl. te crvene ili žute kiše koje nastaju kao posljedica ispiranja pustinjske prašine koja dopire iz Afrike. U skupinu oborinskih otpadnih voda mogu se svrstati i vode koje nastaju otapanjem snijega. Posebno su onečišćeni oni dotoci koji se javljaju pri naglom zatopljenju, i to u fazama završnog otapanja snijega, kad sva nečistoća prikupljena tijekom razdoblja niskih temperatura dospijeva u kanalizaciju.<sup>14,15</sup>

### 1.2.3. INDUSTRIJSKE OTPADNE VODE

Nastaju uporabom vode u tehnološkim procesima i energetske pogonima. Njihov sastav i koncentracija ovise o tehnološkom postupku, rashladnim sustavima i često se miješaju sa sanitarnim otpadnim vodama i vodama od čišćenja opreme i postrojenja. Zbog složenog sastava ne mogu se uspoređivati pomoću zajedničkih pokazatelja.<sup>14,15</sup>

Različiti tehnološki procesi u industrijama uvjetuju i različite sastave otpadnih voda i prema tome se razlikuju dvije osnovne grupe:<sup>14,15</sup>

- biološki razgradive - one koje se mogu miješati s gradskim otpadnim vodama
- biološki nerazgradive - one koje se moraju podvrći prethodnom postupku pročišćavanja prije miješanja s gradskom otpadnom vodom (npr. iz kemijske ili metalne industrije).

Većina industrija upotrebljava znatne količine vode u rashladne svrhe, pri čemu temperatura vode raste, velik dio vode ispari, a posljedica je povećanje koncentracija soli u otpadnoj vodi i toplinsko onečišćenje vode. Svaka industrija čini specifičan problem po temeljnim sastojcima u otpadnoj vodi, a pojedine industrijske otpadne vode mogu sadržavati sastojke koji su otrovni ili teško razgradivi te interferiraju sa živim svijetom okoliša. To su teški metali, kiseline, lužine, nafta i naftni derivati, masti i mineralna ulja, radioaktivni izotopi, sintetski kemijski spojevi, dakle sastojci koje prirodne vode ne sadrže.<sup>14,15</sup>

Prije nego što se takve vode priključe na gradsku kanalizacijsku mrežu potrebno ih je prethodno pročistiti iz nekoliko razloga:<sup>14,15</sup>

- ❁ kako bi se uklonile toksične i postojeane tvari koje se gomilaju u živom organizmu i sprečavaju biološku razgradnju
- ❁ kako bi se iz otpadnih voda izdvojile eksplozivne, korozivne i zapaljive tvari koje oštećuju kanalizacijske objekte i cijevi
- ❁ kako bi se uklonili inhibitori koji onemogućavaju rad uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda.

Kada je u otpadnoj vodi veća količina dušika, pretpostavlja se da je to zbog utjecaja industrije. pH-vrijednost gradskih otpadnih voda kreće se oko 7 - 7,5 dok je pH-vrijednost industrijskih otpadnih voda uglavnom veća ili manja od toga.<sup>14,15</sup>

### 1.3. TEŠKI METALI

Od velikog broja onečišćujućih tvari koje ljudskom djelatnošću dopijevaju u okoliš, svakako jednu od najvažnijih uloga imaju metali i to prije svega, teški metali. Pojam teški metali obuhvaća metale čija je gustoća veća od  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . Razlikuju se:<sup>16,17</sup>

- ❁ esencijalni teški metali
- ❁ neesencijalni teški metali.

Esencijalni teški metali su oni metali koji su neophodni za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, a njihov manjak dovodi do pojave ozbiljnih simptoma. Neki od esencijalnih teških metala su bakar, cink, željezo i mangan. Teški metali kao što su arsen, kadmij, olovo ili živa su neesencijalni jer ne obavljaju nikakvu poznatu fiziološku funkciju, a dokazano je da u većim količinama pokazuju toksično djelovanje.<sup>16,17</sup>

Najčešće je pitanje toksičnosti zapravo samo pitanje količine, a ovaj raspon veoma varira kod svakog pojedinog elementa. Tako se dnevna neophodna količina kobalta, središnjeg atoma vitamina B<sub>12</sub> koji je nužan u stvaranju eritrocita kreće oko 0,1  $\mu\text{g}$ . U količinama od 25 - 30  $\text{mg dan}^{-1}$  nastupaju simptomi trovanja koji obuhvaćaju poteškoće od strane gastrointestinalnog trakta te srčana i bubrežna oštećenja. Ostali elementi kao primjerice talij, otrovni su u bilo kojoj količini.<sup>17</sup>

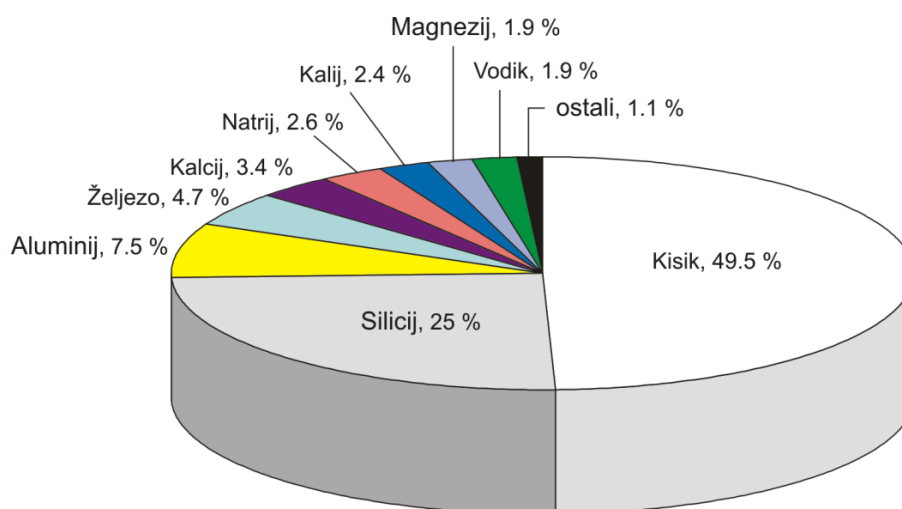
Teški metali su sve prisutniji u okolišu posebno u područjima gdje je razvijena industrija. Najčešći izvori kontaminacije teškim metalima su metaloprerađivačka, metalurška, elektronička industrija, postrojenja za tretman otpadnih voda, rudarenje, područja zahvaćena ratnim djelovanjima, odlagališta otpada i poljoprivredna gnojiva (tablica 1.1.).<sup>17</sup>

*Tablica 1.1. Prikaz grana industrija koje emitiraju teške metale<sup>17</sup>*

Industrijska grana	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papirna industrija	-	+	+	+	+	+	-	-
Proizvodnja klora	+	+	-	+	+	-	+	+
Industrija gnojiva	+	+	+	+	+	+	-	+
Petrokemija	+	+	-	+	+	-	+	+
Željezare i čeličane	+	+	+	+	+	+	+	+

Teški metali kao fine čestice prašine dospijevaju u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. U vodama se brzo razrjeđuju i talože kao karbonati, sulfati ili sulfidi na dnu vodenih površina. Kruženje teških metala se naročito pojačava kroz postupak koji se naziva biometilacija.<sup>18</sup>

S obzirom da proizvodnja, prerada i primjena metala svakodnevno rastu, raste i njihova koncentracija u zraku, tlu i vodi, što povećava rizik od njihovog štetnog djelovanja na žive organizme. Iako se metali obično javljaju kao onečišćujuće tvari u emisijama antropogenih izvora, važno je spomenuti da su oni i tvari koje se mogu naći u prirodi. Naime, izuzev radioizotopa načinjenih ljudskom rukom u nuklearnim reaktorima, metali su prisutni u okolišu još od trenutka nastanka planeta Zemlje. Većina danas poznatih kemijskih elemenata su metali, no njihova zastupljenost u zemljinoj kori je oko 25 % od čega su najzastupljeniji Al, Fe, Ca, Na, K i Mg (slika 1.11.).<sup>18</sup>



*Slika 1.11. Zastupljenost metala u zemljinoj kori<sup>19</sup>*

U moru, od 35 - 40 g dm<sup>-3</sup> otopljenih soli, na metale otpada oko 13 g dm<sup>-3</sup>, a najzastupljeniji su Na, Mg, K i Ca koji spadaju u makrokonstituente jer ih ima više od 1 mg dm<sup>-3</sup>. Ostali, a to su gotovo svi elementi periodnog sustava, se prema koncentraciji dijele na mikrokonstituente (između 1 mg dm<sup>-3</sup> i 1 µg dm<sup>-3</sup>) i elemente koji se javljaju u tragovima (< 1 µg dm<sup>-3</sup>).<sup>18</sup>

### 1.3.1. TOKSIČNOST TEŠKIH METALA

Iako živi organizmi u svojoj građi sadrže tzv. esencijalne metale koji sudjeluju u njihovoj građi i reakcijama potrebnim za prirodan rast i zdrav život, izloženost živih

organizama povišenim koncentracijama tih istih metala može dovesti do poremećaja i toksičnih učinaka s lakšim ili težim posljedicama. Uneseni u okoliš, metali putuju vodom, zrakom ili se transportiraju u dublje slojeve tla i podzemne vode i to tako dugo sve dok jednim dijelom ne prijeđu u netopljivi oblik i završe u sedimentu, kao posljednjoj postaji na kojoj mnogi metali ostaju dugo vremena.<sup>18</sup>

Povišena koncentracija teških metala može biti uzrok nastanka autoimunih oboljenja, pri čemu se stvaraju protutijela usmjerena protiv vlastitih organa. Najčešći primjeri su različite vrste alergija, a u žena smetnje u funkciji žutog tijela jajnika (*corpus luteum*) koje priprema sluznicu maternice za implantaciju oplodjenog jajašca. Pretpostavlja se da teški metali također utječu na metabolizam cinka, pri čemu izazivaju njegov manjak. Manjak cinka može izazvati smetnje u funkciji hipofize, štitnjače, nadbubrežne žlijezde, jajnika i testisa, što se može štetno odraziti na plodnost.<sup>16,20</sup>

Na temelju rezultata istraživanja krajem 80-ih godina prošlog stoljeća, utvrđeno je da je u ukupnim atmosferskim depozicijama na globalnoj razini antropogeni udio čak 96 % za Pb, 85 % za Cd, 75 % za V, 66 % za Zn, 65 % za Ni, 61 % za As, 59 % za Hg, 56 % za Cu, 52 % za Mo i 41 % za Cr. U isto vrijeme u Hrvatskoj najveći udio u emisiji Pb (42,7 %) imali su proizvodni procesi, u emisiji As (59,4 %) i Cr (48,4 %) najviše su doprinijeli procesi izgaranja u termoenergetskim postrojenjima te u emisiji Ni (59,3 %), Hg (43,2 %) i Cd (39,4 %) procesi izgaranja u industriji i cestovni promet koji u emisiji Cd ima udio od 28,5 %. Najveći su izvor teških metala kao nečistoća među mineralnim gnojivima fosfatna gnojiva, tj. sirovi fosfati kao pojedinačna gnojiva ili kao sirovina za proizvodnju pojedinačnih i složenih mineralnih gnojiva. Oni u pravilu sadrže povišenu koncentraciju Cd u fosfatnim mineralima, ali mogu sadržavati i klor i fluor kao onečišćenja.<sup>18</sup>

### 1.3.2. BIOLOŠKA ULOGA I ŠTETNOST BAKRA

Bakar je nužan za život ljudi, životinja i većinu biljaka. Prosječan ljudski organizam sadrži oko 75 do 150 mg bakra. Otprilike pola od toga se nalazi u kostima i u mišićima, a najveće se koncentracije nalaze u mozgu i jetri. Neophodan je za stvaranje pigmenta melanina pa životinje koje imaju manjak bakra gube boju dlake i razvijaju bijele mrlje.<sup>21</sup>

Bakar je također nužan za ugradnju hemoglobina u crvene krvne stanice te manjak može uzrokovati anemiju. Prijeko je potreban i za stvaranje kolagena i elastina, proteina koji poput ljepila drže sve stanice i tkiva u tijelu povezanimi pa je tako važan za zdravlje kostiju, hrskavica, noktiju, krvnih žila i drugih dijelova tijela. Enzim lizil-oksidaza koji u sebi sadrži bakar potreban je za povezivanje kolagena i elastina te je stoga važan za zdravlje srčanog mišića i krvnih žila, a potreban je i u formaciji kostiju. Nedostatak bakra može uzrokovati krhke kosti, nokte i krvne žile.<sup>21</sup>

Bakar je prisutan i u enzimima potrebnim u brojnim funkcijama mozga i središnjeg živčanog sustava. Citokrom-c-oksidaza je pak važan enzim ovisan o bakru prijeko potreban za proizvodnju energije za život i rad tijela. Ovaj je enzim nužan i za proizvodnju fosfolipida od kojih se sastoji mijelin. Mijelin je omotač oko živca koji služi kao zaštita i izolator. Tako je bakar neophodan za izgradnju mijelina pa manjak može izazvati poremećaje u njegovoj proizvodnji, a tako i poremećaje u živcima. Manje je poznato da je bakar jedan od minerala antioksidansa. Sastojak je važnog antioksidacijskog enzima superoksid-dismutaze potrebnog za razgradnju slobodnih radikala superoksida u vodikov peroksid kojega tada drugi antioksidacijski enzimi razgrađuju u vodu. Međustanični enzimi superoksid-dismutaze prisutni su u svim stanicama tijela dok su izvanstanični enzimi superoksid-dismutaze naročito koncentrirani u plućima gdje ih štite od oksidacijskih oštećenja. Tako su ti enzimi naročito potrebni za očuvanje zdravlja pluća.<sup>21</sup>

Nedostatak bakra u tijelu može proizvesti mnoge poremećaje, a naročito se povezuje s abnormalnostima među kojima prvo mjesto imaju poremećaji u radu mozga i središnjeg živčanog sustava, defekti u kostima, anemija, demijelinizacija živaca, srčana i krvožilna oboljenja, defekti u pigmentaciji i defekti u reproduktivnim funkcijama. Zapravo, anemija je najčešći znak nedostatka bakra. To je anemija u kojoj je pokretljivost željeza smanjena zbog smanjene aktivnosti ceruloplazmina, tvari koja za svoje pravilno djelovanje treba bakar.<sup>21</sup>

Trovanje bakrom nije česta pojava, a većinom nastaje zbog lučenja bakra u vodu iz bakrenih kontejnera za vodu, bakrenih cijevi ili posuđa. Prekomjerno konzumiranje bakra nije često no može izazvati akutno i kronično trovanje. Simptomi trovanja su povraćanje, bol u želucu i proljev. Jako trovanje može izazvati i teške poremećaje kao što su hemoliza, konvulzije, insuficijencija bubrega i jetre, koma i smrt. Istraživanja su potvrdila da unos bakra od 10 mg ne izaziva nikakve toksične nuspojave čak niti kada se uzima dulje



vrijeme kao što je nekoliko mjeseci pa se to preporučuje kao gornja granica dnevnog konzumiranja. No, takve količine bakra većinom nisu potrebne. To su već veće terapijske doze za one osobe koje su razvile klinički manjak. Preporučena dnevna doza je oko 2 mg, a terapijska je do tri puta toliko. Ljudi koji boluju od Wilsonove bolesti, genetske bolesti u kojoj postoji prevelika količina bakra u tijelu, mogu razviti trovanje bakrom i kod uzimanja manjih doza.<sup>21</sup>

Daleko najbogatiji izvor bakra od hrane su banane, a zatim slijede školjke, rakovi, iznutrice i kvasac.<sup>21</sup>

### 1.3.3. BIOLOŠKA ULOGA I ŠTETNOST NIKLA

Nikal je esencijalni element prisutan u mnogim enzimima. Dnevno bi ga trebalo minimalno unositi u količini 0,3 mg. Esencijalna uloga nikla u metaboličkim procesima viših biljaka otkrivena je relativno kasno u odnosu na druge do sada potvrđene esencijalne elemente. Premda se nikal, uz molibden, smatra mikrohranivom, njegova se esencijalnost potvrđuje time što je funkcionalni element za djelovanje enzima ureaze i u tim procesima ne može biti zamijenjen drugim elementom, kao što ni metabolizam uree ne može poprimiti drugi smjer. Njegova uloga u životinjskom i ljudskom organizmu još nije potpuno razjašnjena. Čini se da nedovoljna opskrba niklom može uzrokovati narušavanje strukture i uloge stanične membrane i prekinuti metabolizam željeza. Sigurno je da je nikal toksičan za biljke i životinje ako su izloženi koncentracijama višim od prosječnih, a koje za ljude mogu biti i kancerogene. Nikal se nakuplja u lišću i sjemenju, a koncentracije ovog elementa u krmu i žitaricama su slične. Biljke se razlikuju u pogledu osjetljivosti na nikal, a neke ga i pretjerano usvajaju (krstašice i leguminoze). Suvišak nikla uvjetuje nedostatak željeza u izbojima, jer priječi njegovu translokaciju. Nikal ima određenu ulogu u metabolizmu dušika, posebice u leguminozama. Fitotoksične koncentracije nikla kreću se od 10 do 100 mg g<sup>-1</sup> za pojedine biljne vrste. Simptomi fitotoksičnosti su: međuvenska kloroza mladih listova, sivo zeleno lišće i oštećenje korijena.<sup>22</sup>

Podatci ukazuju da se godišnje u čovjekovu okolinu ubaci oko 150 000 tona nikla iz prirodnih izvora i 180 000 porijeklom od ljudske aktivnosti, prije svega tokom emisije

sagorijevanja fosilnih goriva, industrijske proizvodnje i industrijskog otpada bogatog niklom.<sup>23</sup>

Ljudska izloženost niklu je najčešće preko inhalacije i ingestije i naročito je visoka kod radnika u metalurgiji koji se bave preradom nikla. Duhanski dim povećava unos nikla inhalacijskim putem, tako da postoji i značajno povećanje koncentracije nikla u krvi i u urinu kod pušača u odnosu na nepušače.<sup>23</sup>

Nije poznat ni jedan enzim, ni jedan čimbenik koji sadrži nikel i koji se nalazi u višim organizmima. Sve ovo ide u prilog tome da nikel nije previše bitan za ljude. Usprkos tome, ranih dvadesetih godina prošlog stoljeća smatralo se je da nikel možda ima fiziološku ulogu u višim organizmima. Ovo je bio rezultat eksperimenata na životinjama koje su bile na dijeti bez unosa nikla. Objavljeno je da je nedostatak nikla kod štakora rezultirao povećanim perinatalnim mortalitetom, kao i poremećajem u ponašanju, smanjenom rastu i razvoju jetre. Utjecaj nikla na rast bio je značajniji u drugoj generaciji. Druga generacija štakora je pokazivala anemiju koja se manifestirala u smanjenju hemoglobina i hematokrita. Veoma mali broj slučajeva akutnog trovanja niklom izazvanog neorganskim niklom je opisano u literaturi. Kronično trovanje niklom utječe na nekoliko organa uključujući kardiovaskularni i respiratorni sustav, kožu i bubrege. Eksperimenti s visokim unosom nikla pokazali su da je nikel teratogen i da ima karcinogeni potencijal. Istraživanja su pokazala da nikel ima efekte i na reproduktivni sustav žena, javlja se povećan broj spontanih pobačaja kod žena koje rade u postrojenjima gdje se prerađuje nikel.<sup>23</sup>

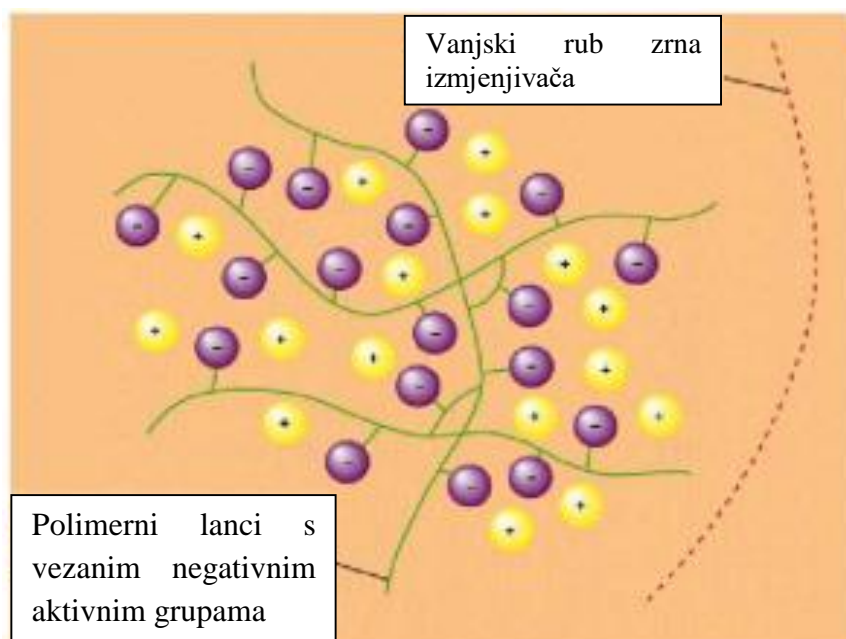
## 1.4. IONSKA IZMJENA

Pod pojmom ionske izmjene podrazumijeva se reverzna izmjena iona između neke čvrste tvari i otopine. Proces ionske izmjene iona iz otopine provodi se tako da se ioni vežu na kruti ionski izmjenjivač koji otpušta stehiometrijski ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja.<sup>24</sup>

Prvi ionski izmjenjivači poznati su još od 1850. godine. Tada su to bili anorganski spojevi na bazi natrijevog silikata. Neki od njih su dobiveni umjetno, a neki preradom pijeska. Znanstvenici J. Thomas i H. Thompson otkrili su da prirodni zeoliti imaju svojstvo ionske izmjene. Oni su istraživali može li se amonijak koji je apsorbiran u zemlji isprati kišom. Istraživanja su provodili na zemlji koja je prethodno bila natopljena amonijevim sulfatom. Filtrat koji su dobili sadržavao je kalcijev sulfat. Dobiveni rezultat je upućivao da je došlo do izmjene kalcijevih i amonijevih iona. Daljnja istraživanja pokazala su da je osim izmjene kalcijevih i amonijevih iona moguća i izmjena drugih iona. Ova teorija je ujedno bila i osnova za proizvodnju prvog ionskog izmjenjivača 1906. godine. Daljnjim intenzivnim istraživanjima pronađeno je da se kao ionski izmjenjivači mogu koristiti i organske tvari. Prvi organski izmjenjivači su bili na bazi ugljena. Međutim, ugljen nema veliki kapacitet ionske izmjene pa je bilo potrebno poboljšati svojstva obrade ugljena sulfatnom kiselinom kako bi se postigla stabilizacija karboksilnih i hidroksidnih skupina. Revolucionaran napredak u istraživanjima tvari koje bi bile potencijalni ionski izmjenjivači postignut je 1935. godine kada su istraživači Adams i Holms otkrili da gramofonske ploče samljevene u fini prah imaju veliki kapacitet ionske izmjene. Od tada pa do danas ionski izmjenjivači su nezamjenjivi posebno u postupcima pripreme vode za industriju, ali i za ljudsku potrošnju.<sup>24</sup>

### 1.4.1. STRUKTURA IONSKIH IZMJENJIVAČA

Ionski izmjenjivači su čvrsti u vodi netopljivi makromolekularni polielektroliti koji pokazuju sposobnost izmjene iona, tj. iz otopine mogu primiti pozitivne ili negativne ione i zamijeniti ih ekvivalentnom količinom vlastitih iona. Na slici 1.12. prikazana je osnovna struktura ionskog izmjenjivača koja se sastoji od trodimenzijskog kostura (rešetke) na kojem su kemijskom vezom čvrsto vezane aktivne grupe koje disociraju. Ion vezan za aktivnu grupu ionskom vezom zove se protuion.<sup>25</sup>

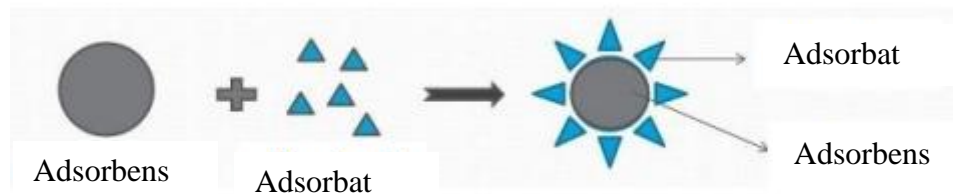


*Slika 1.12. Shematski prikaz strukture ionskog izmjenjivača<sup>25</sup>*

Protuioni su pokretljivi unutar rešetke (kostura), tako da mogu biti lako otpušteni ili zamijenjeni drugim protuionima istog predznaka iz otopine. Pri tome se osnovna struktura rešetke ne mijenja. Na rešetku su kovalentnom vezom vezane aktivne grupe koje u vodi disociraju i postaju nabijene. Izmjena iona događa se upravo na tim nabijenim funkcijskim grupama. Ovisno o vrsti aktivnih grupa, rešetka, odnosno ionski izmjenjivač može biti s pozitivnim ili negativnim nabojem. Ukoliko se radi o kiselim aktivnim grupama rešetka je negativno nabijena, odnosno ako je riječ o bazičnim grupama rešetka je nabijena pozitivnim nabojem. Pokretni ioni su za rešetku vezani slabim elektrostatskim silama što im omogućava lako otpuštanje sa same rešetke na čemu se i osniva princip ionske izmjene. Prilikom kontakta ionskih izmjenjivača s otopinom iona koja je različitog naboja u odnosu na ione ionskog izmjenjivača, ioni će prodirati u zrno ionskog izmjenjivača do uspostave ravnotežnog stanja. Ovakav oblik ravnoteže naziva se Donannova ravnoteža. Izmjena iona između izmjenjivača i otopine elektrolita može nastupiti samo između iona istih naboja i vrši se reverzibilno.<sup>24</sup>

## 1.5. ADSORPCIJA

Adsorpcija (slika 1.13.) je spontana akumulacija tvari na međupovršini. Tvar na koju se adsorbira naziva se adsorbens, a tvar koja se adsorbira adsorbat. Adsorbens može biti tvar u čvrstom ili tekućem stanju, a adsorbat u tekućem ili plinovitom agregatnom stanju. U procesu obrade voda proces adsorpcije nalazi primjenu pri uklanjanju organskih onečišćenja, posebice onih koji se ne mogu biološki razgraditi te tvari nepoželjnog mirisa, okusa i boje.<sup>26</sup>



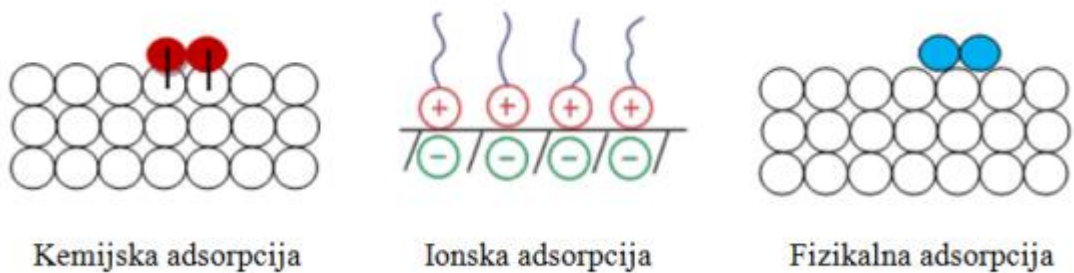
*Slika 1.13. Mehanizam adsorpcije<sup>26</sup>*

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o:<sup>26</sup>

- ☼ specifičnim svojstvima površine adsorbensa
- ☼ svojstvima molekula koje se adsorbiraju
- ☼ koncentraciji otopine tj. tlaku plina
- ☼ temperaturi.

Ovisno o privlačnim silama kojima se adsorbat veže na adsorbens postoje (slika 1.14.):<sup>26</sup>

- ☼ kemijska adsorpcija (kemisorpcija)
- ☼ ionska ili elektrostatska adsorpcija
- ☼ fizikalna adsorpcija (fizisorpcija).



*Slika 1.14. Shematski prikaz različitih adsorpcijskih procesa<sup>26</sup>*

## 1.6. ADSORPCIJSKA RAVNOTEŽA

Pri kontaktu otopine s adsorbensom, molekule otopljene tvari prelaze iz tekućine na površinu adsorbensa sve dok se u sustavu ne uspostavi ravnotežno stanje. Ovisnost ravnotežne količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa o koncentraciji pri stalnoj temperaturi prikazuje se u obliku jednadžbe ili grafički te se naziva adsorpcijska izoterma.<sup>27</sup>

Predloženo je mnogo empirijskih i teorijskih izraza za adsorpcijske izoterme, od kojih niti jedna ne definira na zadovoljavajući način sve slučajeve adsorpcije.

### 1.6.1. LANGMUIROVA IZOTERMA

Langmuirova izoterma je jednostavna i najčešće korištena izoterma. Koristi se za opisivanje fizikalnih i kemijskih adsorpcijskih mehanizama.<sup>28,29</sup>

Temelji se na sljedećim pretpostavkama:<sup>28,29</sup>

- sva adsorpcijska mjesta su ekvivalentna i sposobnost adsorbata da se veže neovisna je o tome jesu li susjedna mjesta zauzeta ili ne
- adsorbirane molekule ne stupaju u interakciju
- svaki proces adsorpcije odvija se kroz isti mehanizam
- kod maksimalne adsorpcije formira se samo jedan sloj (monomolekularni sloj).

Matematički izraz za Langmuirov izotermni model je:<sup>28,29</sup>

$$q_e = \frac{K_L \cdot c_e \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (1.3)$$

gdje je:

$q_e$  – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>

$K_L$  – konstanta Langmuirove izoterme

$c_e$  – ravnotežna koncentracija, mmol dm<sup>-3</sup>

$q_{max}$  – maksimalni kapacitet jednoslojne pokrivenosti, maksimum adsorpcije, mmol g<sup>-1</sup>.

### 1.6.2. FREUNDLICOVA IZOTERMA

Freundlichova izoterma je najranije razvijen model koji opisuje neidealnu i reverzibilnu adsorpciju (adsorbirane molekule asociraju i disociraju na površini). Ona je empirijska i za razliku od Langmuirove primjenjuje se pri višeslojnim procesima kada je površina adsorbensa heterogena te kada vjerojatnost adsorpcije nije jednaka za sva mjesta na površini adsorbensa.<sup>28,29</sup>

Freundlichova adsorpcijska izoterma je definirana sljedećom jednačbom:<sup>28,29</sup>

$$q_e = K_F \cdot (c_e)^\beta \quad (1.4)$$

gdje je:

$q_e$  – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>

$c_e$  – ravnotežna koncentracija, mmol dm<sup>-3</sup>

$K_F$  – Freundlichova konstanta (pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta)

$\beta$  – konstanta (pokazatelj adsorpcijske "povoljnosti").

### 1.6.3. TOTHOVA IZOTERMA

Tothova izoterma je korisna za opisivanje heterogenih adsorpcijskih sustava i predstavlja stalnu distribuciju prema afinitetima. Parametar  $\beta$  može poprimiti vrijednost jedinice i tada se izoterma reducira u Langmuirov oblik.<sup>28,29</sup>

Tothova izoterma definirana je sljedećom jednačbom:<sup>28,29</sup>

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot c_e}{(K_T^\beta + c_e^\beta)^{\frac{1}{\beta}}} \quad (1.5)$$

gdje je:

$q_e$  – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>

$q_{max}$  – maksimum adsorpcije, mmol g<sup>-1</sup>

$c_e$  – ravnotežna koncentracija, mmol dm<sup>-3</sup>

$K_T$  – Tothova konstanta

$\beta$  – konstanta.

#### 1.6.4. REDLICH-PETERSONOVA IZOTERMA

Redlich-Petersonova izoterma je troparametarska izoterma nastala kombinacijom Langmuirove i Freundlichove izoterme koja sadrži tri parametra, a to su  $K$ ,  $q_{max}$  i  $\beta$ . Pri visokim koncentracijama približava se postavkama Freundlichove izoterme, odnosno kad eksponent  $\beta$  teži nuli. Pri niskim koncentracijama, kad eksponent  $\beta$  teži jedinci, Redlich-Petersonova izoterma se približava postavkama Langmuirove izoterme.<sup>28,29</sup>

Redlich-Petersonova adsorpcijska izoterma je definirana sljedećom jednačom:<sup>28,29</sup>

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot c_e \cdot q_{max}}{1 + (K_{RP} \cdot c_e)^\beta} \quad (1.6)$$

gdje je:

$q_e$  – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>

$q_{max}$  – maksimum adsorpcije, mmol g<sup>-1</sup>

$c_e$  – ravnotežna koncentracija, mmol dm<sup>-3</sup>

$K_{RP}$  – Redlich-Petersonova konstanta

$\beta$  – konstanta, faktor heterogenosti.

#### 1.6.5. SIPSOVA IZOTERMA

Sipsova izoterma predstavlja kombinaciju Langmuirove i Freundlichove izoterme. Pri niskim koncentracijama adsorbata reducira se na Freundlichovu izotermu, dok pri visokim koncentracijama predviđa jednodimenzionalni adsorpcijski kapacitet kao i Langmuirova izoterma.<sup>28,29</sup>

Sipsova izoterma definirana je sljedećom jednačom:<sup>28,29</sup>

$$q_e = \frac{(K_S \cdot c_e)^\beta \cdot q_{max}}{1 + (K_S \cdot c_e)^\beta} \quad (1.7)$$

gdje je:

$q_e$  – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>

$K_S$  – Sipsova konstanta



$c_e$  – ravnotežna koncentracija,  $\text{mmol dm}^{-3}$

$\beta$  – konstanta (kreće se od 0 do 1)

$q_{\max}$  – maksimum adsorpcije,  $\text{mmol g}^{-1}$ .

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

U radu su korišteni sljedeći materijali i kemikalije:

- Zeolit 5Å,  $Ca_nNa_{12-2n}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$ , proizvođač Sigma-Aldrich, veličina čestica 40 - 50 μm, slika 2.1.



*Slika 2.1. Zeolit 5Å*

- Zeolit 13X,  $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$ , proizvođač Alfa Aesar, veličina čestica 40 - 50 μm, slika 2.2.



*Slika 2.2. Zeolit 13X*

- Binarna vodena otopina pripremljena miješanjem bakrovog(II) nitrata trihidrata (Kemika),  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  i niklovog(II) nitrata heksahidrata (Kemika),  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  koja je predstavljala izvor teškog metala.

## 2.2. INSTRUMENTI

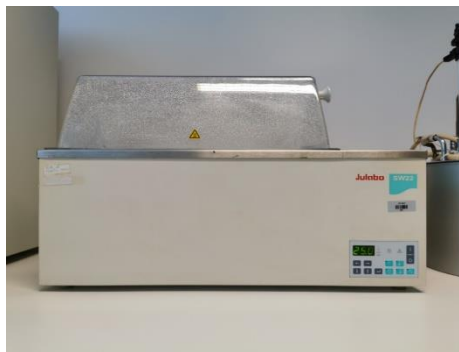
U radu su korišteni sljedeći instrumenti:

- ❁ Tresilica Retsch AS 200 (slika 2.3.)



*Slika 2.3. Tresilica*

- ❁ Vodena kupelj s trešnjom Julabo SW22 (slika 2.4.)



*Slika 2.4. Vodena kupelj s trešnjom*

- ❁ Atomski apsorpcijski spektrometar (AAS) PerkinElmer AAnalyst 600 (slika 2.5.)



*Slika 2.5. AAS*

### 2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Binarna vodena otopina je pripravljena otapanjem  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u ultračistoj vodi i ona predstavlja izvor bakra i nikla kao teških metala. Pripremljeno je pet binarnih otopina različitih početnih koncentracija s obzirom na koncentraciju bakrovih i niklovih iona:  $4,653 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,034 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,546 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $18,160 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $27,780 \text{ mmol dm}^{-3}$  s obzirom na koncentraciju bakrovih iona te  $5,485 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $9,936 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $16,382 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $22,013 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $32,968 \text{ mmol dm}^{-3}$  s obzirom na koncentraciju niklovih iona.

Kao adsorbensi su korišteni zeoliti  $5\text{\AA}$  i  $13\text{X}$  veličina čestica  $40 - 50 \mu\text{m}$ .

U šaržne reaktore je dodan po  $1 \text{ g}$  zeolita  $5\text{\AA}$  ili  $13\text{X}$  te  $0,200 \text{ dm}^3$  binarne otopine odgovarajuće koncentracije teških metala kao što je prikazano na slici 2.6. Miješanje je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od  $298 \text{ K}$  i brzini okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od  $96 \text{ h}$ . Iz šaržnog reaktora uzorci su se uzimali svaka  $24$  sata, centrifugirali i filtrirali kako bi se vidjelo je li uspostavljena ravnoteža.

Koncentracije teških metala (bakar i nikal) u otopinama suspenzije su određene pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije. Ustanovljeno je da je ravnoteža uspostavljena već nakon  $48$  sati pa su svi proračuni rađeni s tim vrijednostima.



**Slika 2.6.** Pripremljene suspenzije u reaktorima:

a) suspenzije zeolita  $5\text{\AA}$  u binarnim otopinama

b) suspenzije zeolita  $13\text{X}$  u binarnim otopinama

### 2.3.1. KOLIČINE ADSORBIRANIH IONA TEŠKIH METALA I UČINKOVITOST ADSORPCIJE NA ZEOLITIMA 5Å I 13X

Količine adsorbiranih iona teških metala, u ovom slučaju bakra i nikla, na zeolitima 5Å i 13X se izračunaju iz razlika početne koncentracije iona teških metala u otopini i koncentracije iona teških metala nakon uspostave ravnoteže jednadžbom:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

gdje je:

$c_0$  – početna koncentracija iona teškog metala u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$c_e$  – ravnotežna koncentracija iona teškog metala u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$V$  – volumen otopine, 0,2 dm<sup>3</sup>

$m$  – masa adsorbensa, 1 g.

Učinkovitost adsorpcije iona teških metala na zeolitima 5Å i 13X izračuna se prema jednadžbi:

$$\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

## 2.4. MATEMATIČKA OBRADA REZULTATA

Uz pomoć početnih koncentracija iona teškog metala ( $c_0$ ) kao i ravnotežnih koncentracija iona teškog metala u otopini ( $c_e$ ) (dobivenih iz eksperimentalnih podataka) izračunaju se količine bakra i nikla adsorbiranih na zeolitima 5Å i 13X ( $q_e$ ) primjenom jednadžbe (2.1) te učinkovitosti adsorpcija na zeolitima 5Å i 13X primjenom jednadžbe (2.2). Preko podataka za  $q_e$  i  $c_e$  izvršeno je testiranje na različitim modelima adsorpcijskih izoterma, jednadžbe (1.3) - (1.7), uz pomoć računala i odgovarajuće programske podrške. Vrijednosti za  $c_e$ ,  $q_e$  i učinkovitost adsorpcije su obrađene programskim paketom Microsoft Excel 2015., dok je pri razvoju i testiranju modela korišten matematički programski paket MathCad.

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**



### 3.1. ODREĐIVANJE KOLIČINA IONA TEŠKIH METALA (BAKRA I NIKLA) ADSORBIRANIH NA ZEOLITIMA 5Å I 13X

Količine iona teških metala adsorbiranih na zeolitima 5Å i 13X računaju se prema jednadžbi (2.1). U tablicama 3.1. - 3.4. prikazani su eksperimentalni podatci za svaku otopinu teškog metala: početne koncentracije iona teškog metala ( $c_0$ ), ravnotežne koncentracije iona teškog metala ( $c_e$ ) i adsorbirane količine iona teških metala na zeolitima 5Å i 13X ( $q_e$ ). Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 298 K, brzini okretaja od 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i trajanju eksperimenta 48 h.

**Tablica 3.1.** Eksperimentalni podatci dobiveni pri 298 K, 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i  $t=48$  h za adsorpciju bakra na zeolitu 5Å

$c_0$ (mmol $\text{dm}^{-3}$ )	4,653	8,034	11,546	18,160	27,780
$c_e$ (mmol $\text{dm}^{-3}$ )	0,502	3,494	6,749	12,800	22,221
$q_e$ (mmol $\text{g}^{-1}$ )	0,830	0,908	0,959	1,072	1,112

**Tablica 3.2.** Eksperimentalni podatci dobiveni pri 298 K, 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i  $t=48$  h za adsorpciju bakra na zeolitu 13X

$c_0$ (mmol $\text{dm}^{-3}$ )	4,653	8,034	11,546	18,160	27,780
$c_e$ (mmol $\text{dm}^{-3}$ )	0,094	1,473	4,661	10,312	19,262
$q_e$ (mmol $\text{g}^{-1}$ )	0,912	1,312	1,377	1,570	1,704

**Tablica 3.3.** Eksperimentalni podatci dobiveni pri 298 K, 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i  $t=48$  h za adsorpciju nikla na zeolitu 5Å

$c_0$ (mmol $\text{dm}^{-3}$ )	5,485	9,936	16,382	22,013	32,968
$c_e$ (mmol $\text{dm}^{-3}$ )	4,939	9,233	15,450	20,991	31,384
$q_e$ (mmol $\text{g}^{-1}$ )	0,109	0,141	0,186	0,204	0,317

**Tablica 3.4.** Eksperimentalni podatci dobiveni pri  
298 K, 200 okr min<sup>-1</sup> i t=48 h za adsorpciju nikla na zeolitu 13X

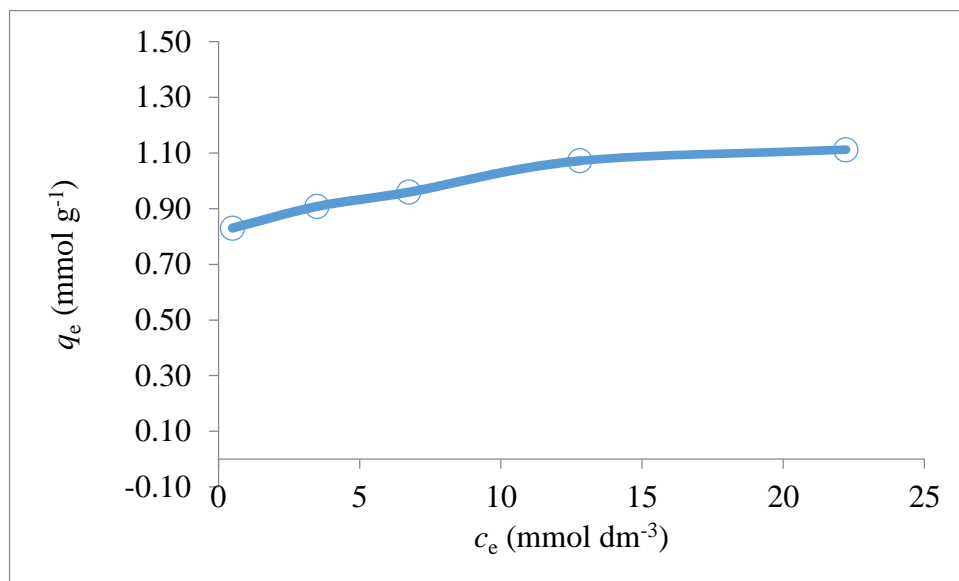
$c_0$ (mmol dm <sup>-3</sup> )	5,485	9,936	16,382	22,013	32,968
$c_e$ (mmol dm <sup>-3</sup> )	1,260	7,882	14,119	19,202	29,833
$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,845	0,411	0,453	0,562	0,627

Usporedbom adsorbiranih količina iona bakra i nikla na zeolitu 5Å, prikazanih u tablicama 3.1. i 3.3., uočava se kako se znatno više bakrovih iona adsorbiralo na zeolitu 5Å nego niklovih, i to čak od 4 (kod najviše odabrane koncentracije) do gotovo 8 puta više (za najnižu odabranu koncentraciju).

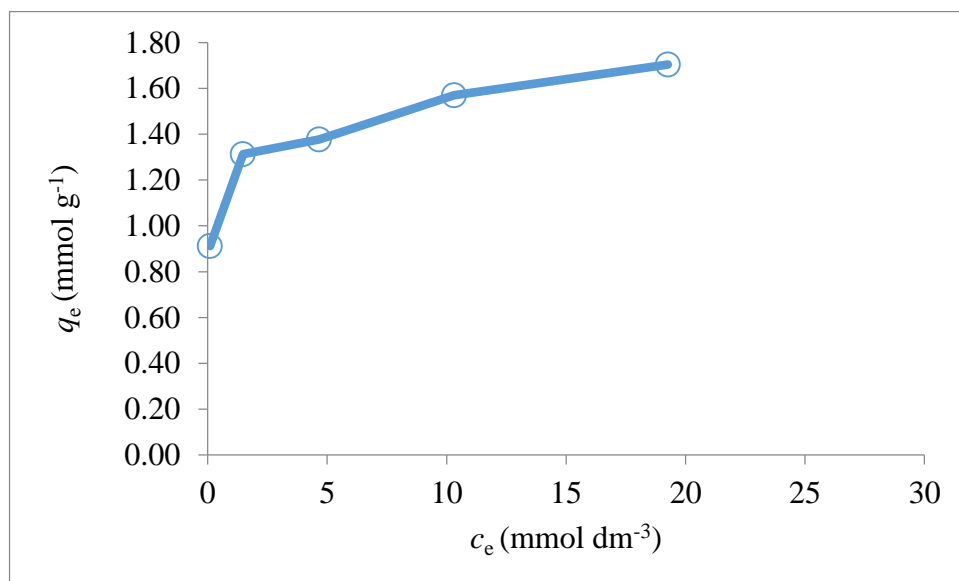
Kod adsorpcije odabranih iona teških metala iz binarnih otopina na zeolitu 13X, najniža razlika u adsorbiranim količinama ( $q_e$ ) je upravo kod najniže odabrane početne koncentracije binarne smjese. Naime, pretpostavka leži u činjenici što se gotovo sav bakar uklonio iz otopine pa je ostalo dovoljno slobodnih ionsko-izmjenjivačkih mjesta i za izmjenu nikla (tablice 3.5. - 3.6.).

### 3.2. UTJECAJ RAVNOTEŽNIH KONCENTRACIJA OTOPINA TEŠKIH METALA NA KOLIČINU ADSORBIRANIH IONA TEŠKIH METALA NA ZEOLITIMA 5Å I 13X

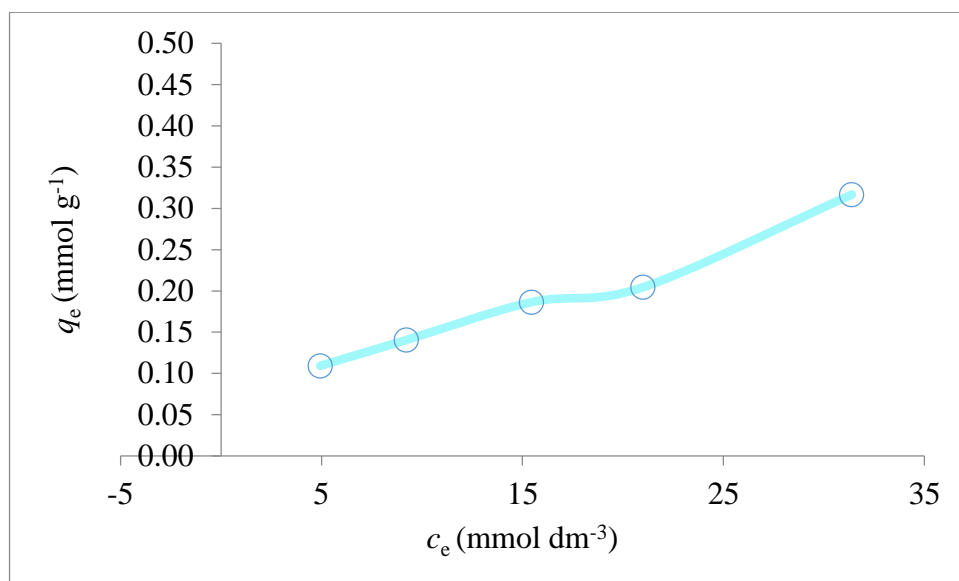
Na slikama 3.1. - 3.4. prikazana je ovisnost količine adsorbiranih iona teških metala ( $q_e$ ) na zeolitima 5Å i 13X o ravnotežnim koncentracijama iona teških metala u otopini ( $c_e$ ).



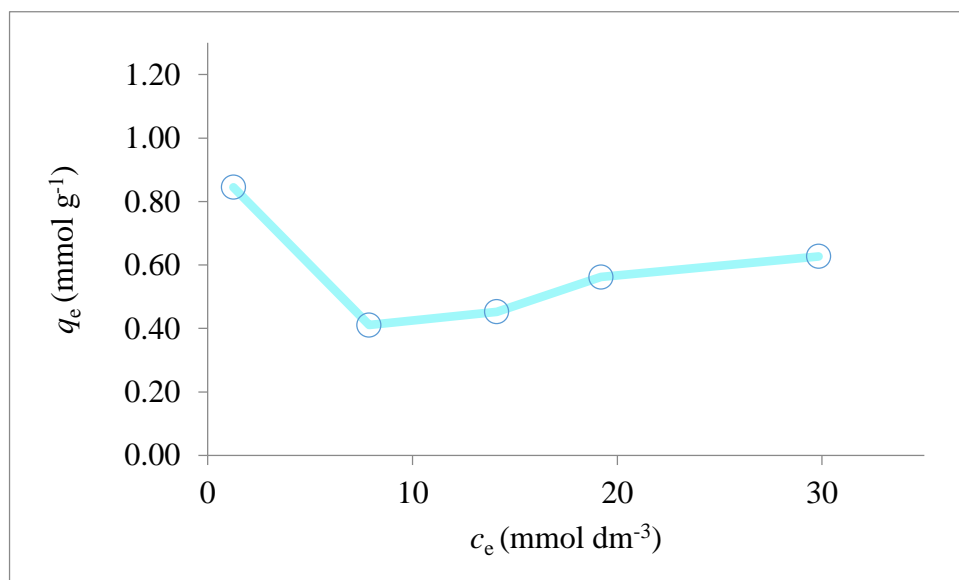
*Slika 3.1. Količina bakrovih iona adsorbiranih na zeolitu 5Å u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini*



*Slika 3.2. Količina bakrovih iona adsorbiranih na zeolitu 13X u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini*



**Slika 3.3.** Količina niklovih iona adsorbiranih na zeolitu 5Å u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji niklovih iona u otopini



**Slika 3.4.** Količina niklovih iona adsorbiranih na zeolitu 13X u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji niklovih iona u otopini

U tablicama 3.5. i 3.6. prikazana je učinkovitost adsorpcije iona teških metala na zeolitima 5Å i 13X, a koja je izračunata prema jednadžbi (2.2).

**Tablica 3.5.** Uspješnost uklanjanja bakrovih iona adsorpcijom na zeolitima 5Å i 13X

početna koncentracija otopine (mmol dm <sup>-3</sup> )	% adsorpcije bakrovih iona	
	Zeolit 5Å	Zeolit 13X
4,653	89,211	97,980
8,034	56,510	81,665
11,546	41,547	59,631
18,160	29,515	43,216
27,780	20,011	30,662

**Tablica 3.6.** Uspješnost uklanjanja niklovih iona adsorpcijom na zeolitima A i 13X

početna koncentracija otopine (mmol dm <sup>-3</sup> )	% adsorpcije niklovih iona	
	Zeolit 5Å	Zeolit 13X
5,485	9,954	77,036
9,936	7,075	20,672
16,382	5,689	13,814
22,013	4,643	12,770
32,968	4,805	9,509

Iz slika 3.1. i 3.2. uočava se kako ravnotežna količina adsorbiranih bakrovih iona na oba zeolita raste s povećanjem ravnotežne koncentracije iona teškog metala u otopini ( $c_e$ ). Isto tako je očigledno da je taj porast nešto nagliji kod zeolita 13X kao adsorbensa, dok je kod zeolita 5Å nešto blaži porast ravnotežne količine adsorbiranih iona.

Kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 5Å također se uočava nagli porast ravnotežne količine adsorbiranih niklovih iona s povećanjem ravnotežne koncentracije iona teškog metala u otopini ( $c_e$ ). Međutim, kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 13X, maksimalna količina je postignuta kod najniže početne koncentracije teškog metala, a nakon toga dolazi do naglog pada te ponovnog rasta ravnotežne količine adsorbiranih niklovih iona s povećanjem ravnotežne koncentracije iona teškog metala u otopini ( $c_e$ ).

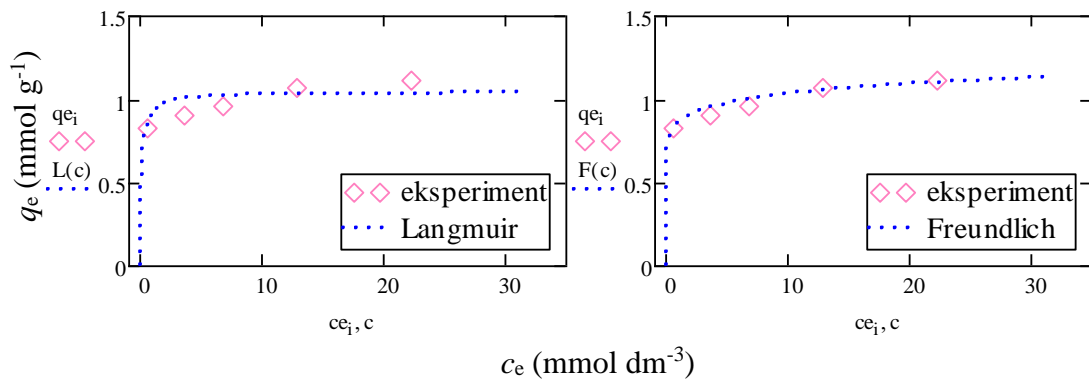
Analizom tablica 3.5. i 3.6. uočava se da učinkovitost adsorpcije oba iona teških metala (bakra i nikla) na odabranim adsorbensima (zeoliti 5Å i 13X) opada s porastom početne koncentracije iona teškog metala u otopini. Isto tako se uočava da je učinkovitost adsorpcije bakrovih iona viša od učinkovitosti adsorpcije niklovih iona na oba odabrana zeolita.

Isto tako je evidentno da je bolja učinkovitost uklanjanja teških metala postignuta primjenom zeolita 13X u odnosu na zeolit 5Å.

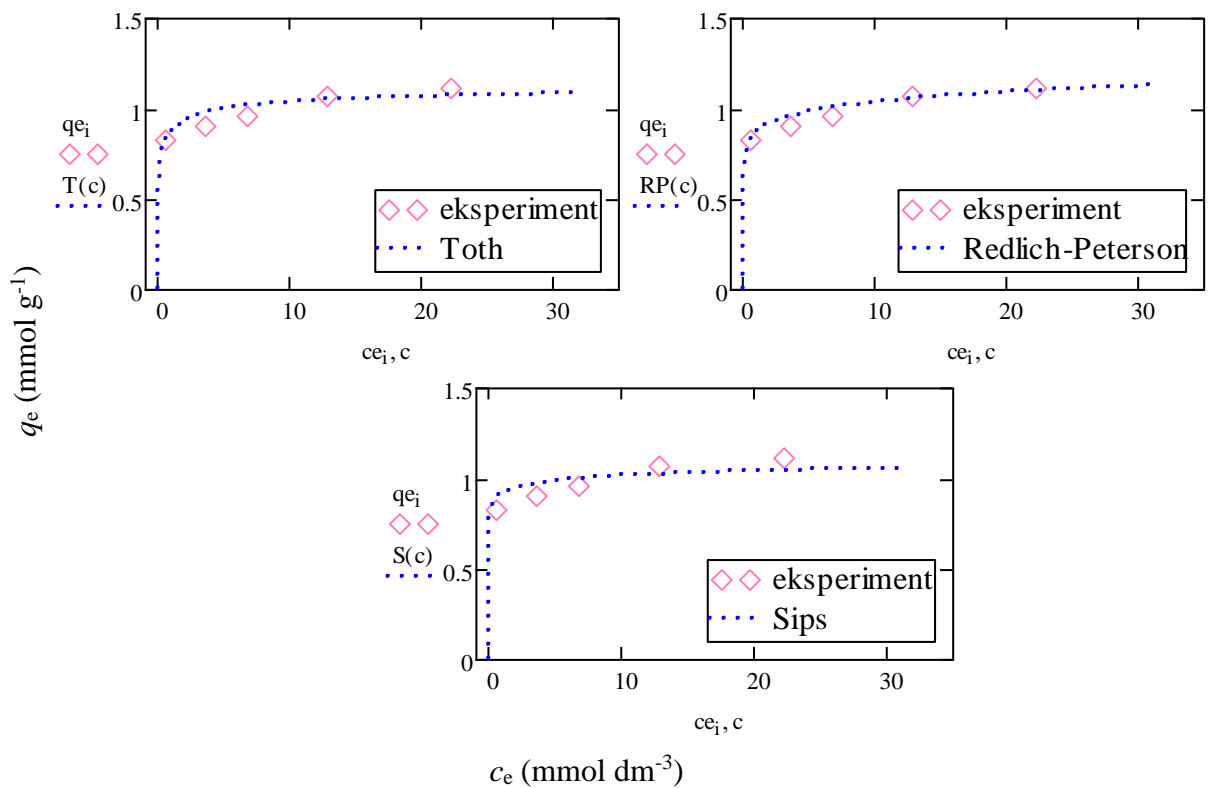
Ono što je posebno potrebno istaknuti je učinkovitost uklanjanja niklovih iona na zeolitu 13X koja pri najnižoj odabranoj početnoj koncentraciji iznosi  $\approx 70\%$ . Pretpostavlja se da razlog tome leži u činjenici da su se gotovo svi bakrovi ioni u potpunosti uklonili ( $\approx 98\%$ ) pri toj niskoj početnoj koncentraciji ( $4,653 \text{ mmol dm}^{-3}$  za bakar;  $5,485 \text{ mmol dm}^{-3}$  za nikal) pa je ostalo dovoljno iona koji su se mogli izmijeniti s niklovim ionima.

### 3.3. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

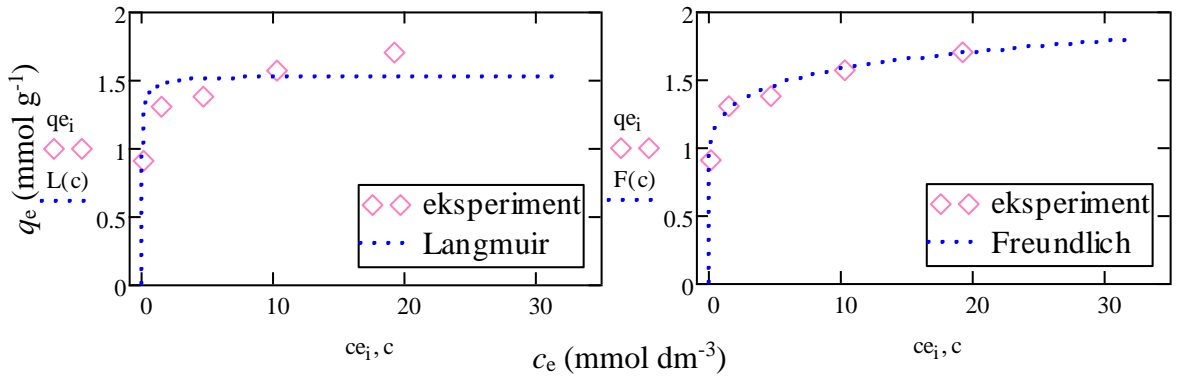
Na slikama 3.5. - 3.12. prikazano je slaganje dvoparametarskih (Langmuirova i Freundlichova izoterma) i troparametarskih (Tothova, Redlich-Petersonova i Sipsova izoterma) izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima adsorpcije bakrovih i niklovih iona na zeolitima 5Å i 13X.



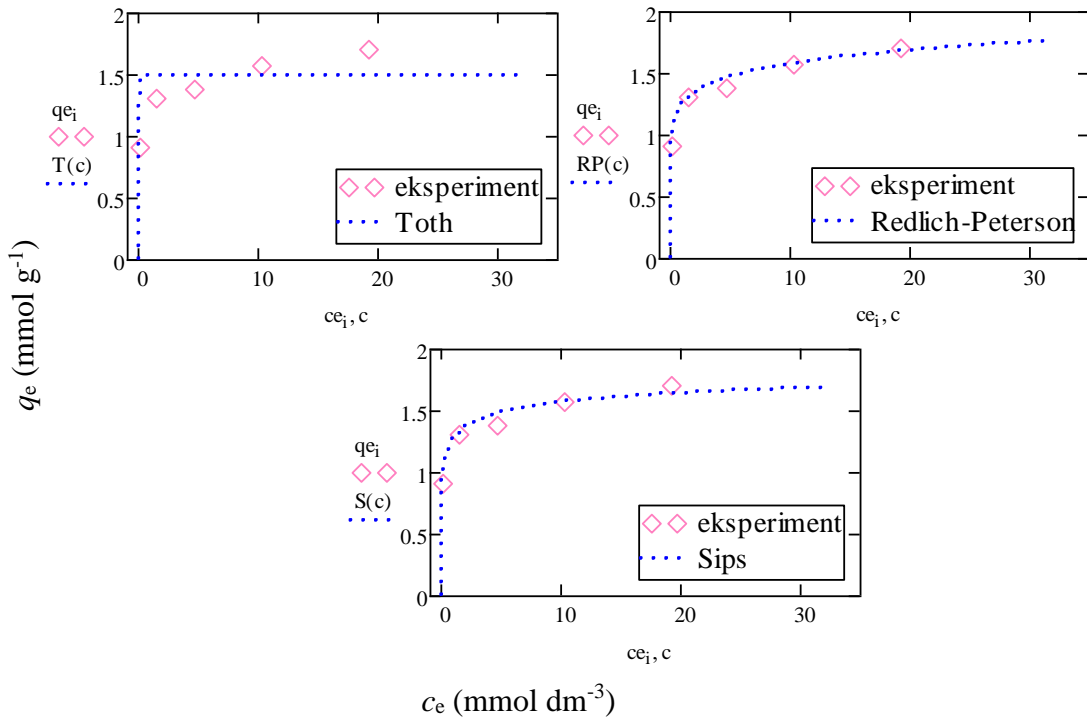
*Slika 3.5. Slaganje odabranih dvoparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za adsorpciju bakrovih iona na zeolitu 5Å*



*Slika 3.6. Slaganje odabranih troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za adsorpciju bakrovih iona na zeolitu 5Å*

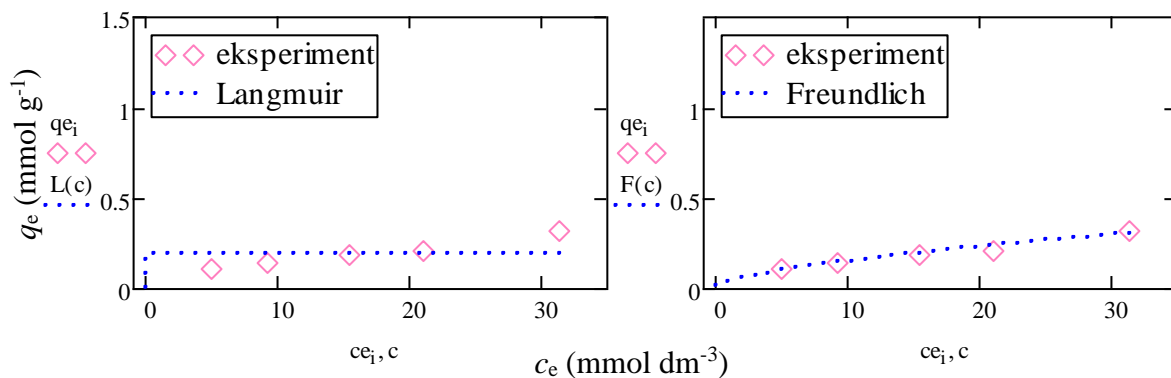


**Slika 3.7.** Slaganje odabranih dvoparametarskih izoterma s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju bakrovih iona na zeolitu 13X

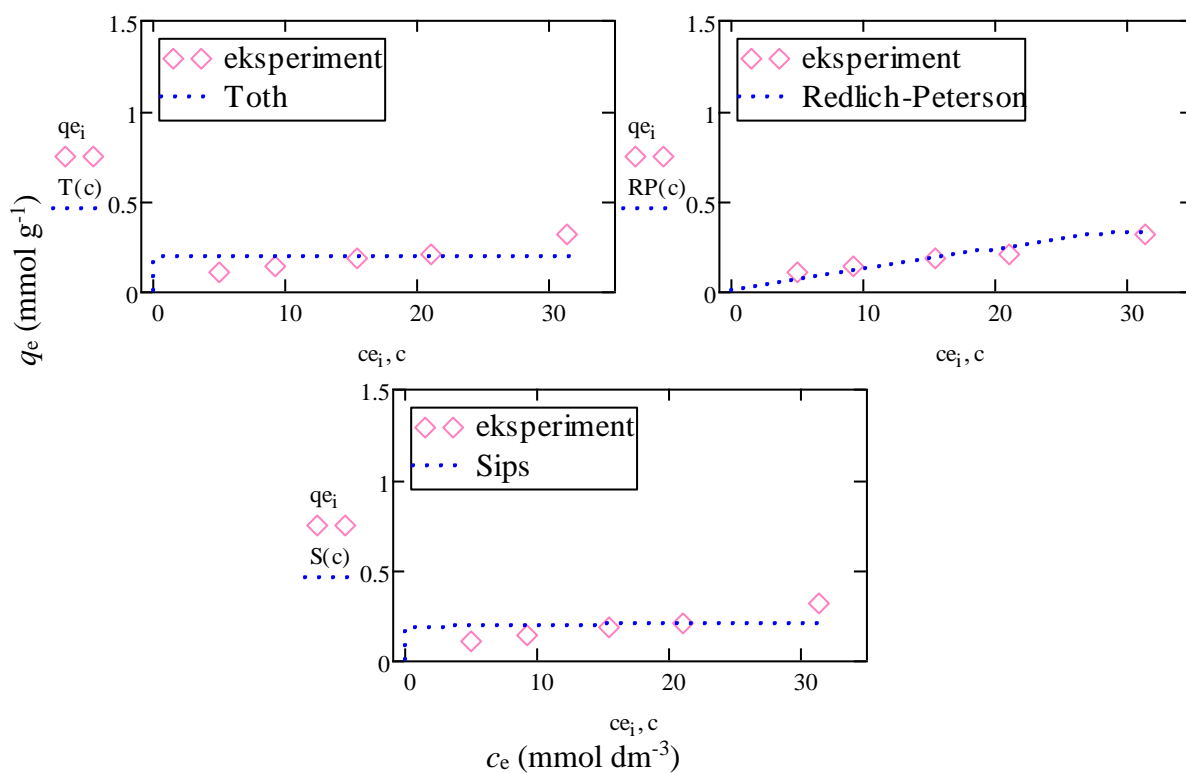


**Slika 3.8.** Slaganje odabranih troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju bakrovih iona na zeolitu 13X

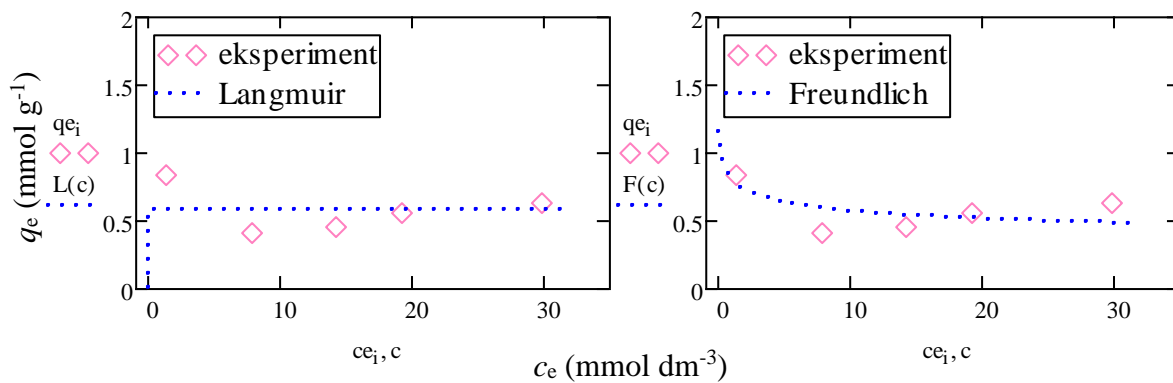




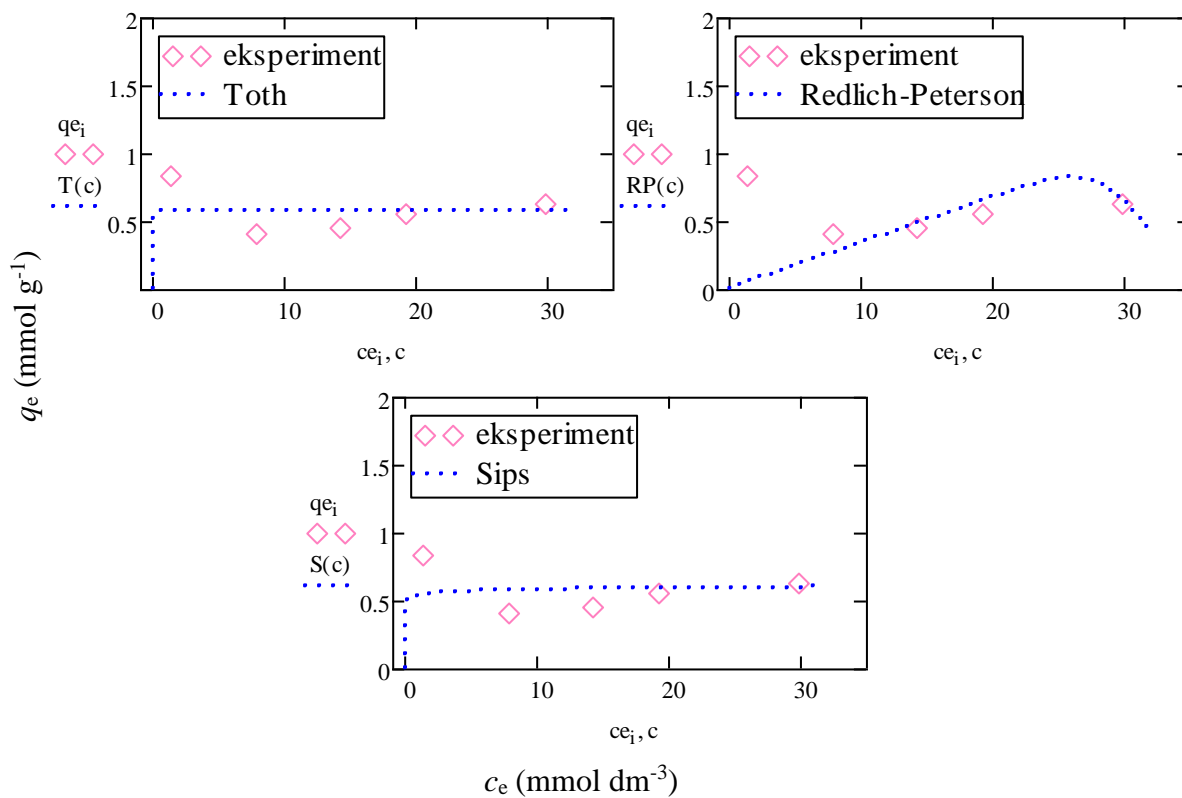
**Slika 3.9.** Slaganje odabranih dvoparametarskih izoterma s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju niklovih iona na zeolitu 5Å



**Slika 3.10.** Slaganje odabranih troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju niklovih iona na zeolitu 5Å



**Slika 3.11.** Slaganje odabranih dvoparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za adsorpciju niklovih iona na zeolitu 13X



**Slika 3.12.** Slaganje odabranih troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za adsorpciju niklovih iona na zeolitu 13X

Na slikama 3.5. i 3.6. se uočava dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa svim odabranim modelima izoterma kod adsorpcije bakrovih iona na zeolitu 5Å. Međutim, kod adsorpcije bakrovih iona na zeolitu 13X je slaganje eksperimentalnih podataka s Langmuirovim i Tothovim modelom izoterma nešto lošije (slike 3.7. i 3.8.).

Slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim modelima kod adsorpcije niklovih iona na zeolitima 5Å i 13X su prikazani na slikama 3.9. - 3.12. Iz navedenih prikaza je očigledno da kod većine odabranih modela odabrani modeli lošije naliježu na eksperimentalne podatke. Prihvatljivo slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim modelima je postignuto kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 5Å i to kod slaganja eksperimentalnih podataka s Freundlichovom izotermom i Redlich-Petersonovom izotermom.

Kod procjene kvalitete slaganja modela izoterma s eksperimentalnim podacima potrebno je uzeti u obzir i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta adsorpcije s maksimalnim eksperimentalnim kapacitetom adsorpcije, kao i statističkih parametara izračunatih za RMSE i  $r^2$  kako bi procjena bila što potpunija i kvalitetnija. U tablicama 3.7. - 3.10. prikazane su vrijednosti konstanti testiranih izoterma i statističkih parametara slaganja eksperimentalnih podataka s modelima, odnosno jednadžbama (1.3) - (1.7).

**Tablica 3.7.** Parametri ispitivanih izoterma i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za adsorpciju bakrovih iona na zeolitu 5Å

izoterma	parametar	$T=298\text{ K}; N=200\text{ okr min}^{-1}; t=48\text{ h}$
<b>Eksperimentalni podatak</b>	$q_{\max}$	<b>1,112</b>
<b>Dvoparametarske izoterme</b>		
Langmuirova	$K_L$	7,091
	$q_{\max}$	1,037
	RMSE	0,082
	$r^2$	0,624
Freundlichova	$K_F$	0,849
	$\beta$	0,082
	RMSE	0,036
	$r^2$	0,927
<b>Troparametarske izoterme</b>		
Tothova	$K_T$	126,906
	$q_{\max}$	1,160
	$\beta$	0,418
	RMSE	0,061
	$r^2$	0,798
Redlich-Petersonova	$K_{RP}$	73,531
	$q_{\max}$	0,633
	$\beta$	0,926
	RMSE	0,041
	$r^2$	0,906
Sipsova	$K_S$	132,83
	$q_{\max}$	1,249
	$\beta$	0,200
	RMSE	0,070
	$r^2$	0,869

gdje su:

$K_L, K_T, K_{RP}, K_S, \beta$  – konstante

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

$r^2$  – koeficijent korelacije

$q_{\max}$  – maksimum adsorpcije,  $\text{mmol g}^{-1}$

**Tablica 3.8.** Parametri ispitivanih izoterma i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za adsorpciju bakrovih iona na zeolitu 13X

izoterma	parametar	$T=298\text{ K}; N=200\text{ okr min}^{-1}; t=48\text{ h}$
<b>Eksperimentalni podatak</b>	$q_{\max}$	<b>1,704</b>
<b>Dvoparametarske izoterme</b>		
Langmuirova	$K_L$	14,732
	$q_{\max}$	1,522
	RMSE	0,158
	$r^2$	0,796
Freundlichova	$K_F$	1,206
	$\beta$	0,113
	RMSE	0,047
	$r^2$	0,982
<b>Troparametarske izoterme</b>		
Tothova	$K_T$	6,533
	$q_{\max}$	1,491
	$\beta$	7,291
	RMSE	0,179
	$r^2$	0,736
Redlich-Petersonova	$K_{RP}$	111,525
	$q_{\max}$	0,801
	$\beta$	0,904
	RMSE	0,051
	$r^2$	0,979
Sipsova	$K_S$	3,974
	$q_{\max}$	2,102
	$\beta$	0,287
	RMSE	0,067
	$r^2$	0,964

gdje su:

$K_L, K_T, K_{RP}, K_S, \beta$  – konstante

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

$r^2$  – koeficijent korelacije

$q_{\max}$  – maksimum adsorpcije,  $\text{mmol g}^{-1}$

**Tablica 3.9.** Parametri ispitivanih izoterma i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za adsorpciju niklovih iona na zeolitu 5Å

izoterma	parametar	$T=298\text{ K}; N=200\text{ okr min}^{-1}; t=48\text{ h}$
Eksperimentalni podatak	$q_{\max}$	<b>0,317</b>
<b>Dvoparametarske izoterme</b>		
Langmuirova	$K_L$	$1,656 \cdot 10^3$
	$q_{\max}$	0,191
	RMSE	0,092
	$r^2$	0,674
Freundlichova	$K_F$	0,034
	$\beta$	0,630
	RMSE	0,021
	$r^2$	0,947
<b>Troparametarske izoterme</b>		
Tothova	$K_T$	8,118
	$q_{\max}$	0,191
	$\beta$	4,943
	RMSE	0,092
	$r^2$	0,362
Redlich-Petersonova	$K_{RP}$	0,028
	$q_{\max}$	0,409
	$\beta$	15,396
	RMSE	0,042
	$r^2$	0,932
Sipsova	$K_S$	347,635
	$q_{\max}$	0,246
	$\beta$	0,151
	RMSE	0,087
	$r^2$	0,847

gdje su:

$K_L, K_T, K_{RP}, K_S, \beta$  – konstante

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

$r^2$  – koeficijent korelacije

$q_{\max}$  – maksimum adsorpcije,  $\text{mmol g}^{-1}$

**Tablica 3.10.** Parametri ispitivanih izotermi i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za adsorpciju niklovih iona na zeolitu 13X

izoterma	parametar	$T=298\text{ K}; N=200\text{ okr min}^{-1}; t=48\text{ h}$
Eksperimentalni podatak	$q_{\max}$	<b>0,845</b>
<b>Dvoparametarske izoterme</b>		
Langmuirova	$K_L$	$3,648 \cdot 10^6$
	$q_{\max}$	0,580
	RMSE	0,198
	$r^2$	0,659
Freundlichova	$K_F$	0,809
	$\beta$	-0,156
	RMSE	0,150
	$r^2$	0,431
<b>Troparametarske izoterme</b>		
Tothova	$K_T$	7,191
	$q_{\max}$	0,580
	$\beta$	8,513
	RMSE	0,198
	$r^2$	0,750
Redlich-Petersonova	$K_{RP}$	0,032
	$q_{\max}$	1,049
	$\beta$	14,571
	RMSE	0,474
	$r^2$	0,164
Sipsova	$K_S$	$1,074 \cdot 10^3$
	$q_{\max}$	0,713
	$\beta$	0,156
	RMSE	0,216
	$r^2$	0,407

gdje su:

$K_L, K_T, K_{RP}, K_S, \beta$  – konstante

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

$r^2$  – koeficijent korelacije

$q_{\max}$  – maksimum adsorpcije,  $\text{mmol g}^{-1}$

U tablicama 3.7. - 3.10. prikazane su vrijednosti testiranih konstanti i statističkih parametara slaganja eksperimentalnih podataka s modelima, odnosno jednadžbama (1.3) - (1.7) za adsorpciju bakrovih i niklovih iona iz binarnih otopina na zeolitima 5Å i 13X. Dobivene su različite vrijednosti za ravnotežnu količinu iona teškog metala ( $q_e$ ) koja se može adsorbirati na zeolitima 5Å i 13X (za bakrove ione na zeolitu 5Å -  $q_e = 1,112 \text{ mmol g}^{-1}$ ; za bakrove ione na zeolitu 13X -  $q_e = 1,704 \text{ mmol g}^{-1}$ , za niklove ione na zeolitu 5Å -  $q_e = 0,317 \text{ mmol g}^{-1}$ ), a koje ujedno odgovaraju i maksimalnim vrijednostima kapaciteta adsorpcije ( $q_{\max}$ ) za sve uvjete provedbe eksperimenta, osim za adsorpciju niklovih iona na zeolitu 13X. Kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 13X ravnotežna količina iznosi  $0,627 \text{ mmol g}^{-1}$ , dok maksimalni kapacitet iznosi  $0,845 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije i eksperimentalno dobivenih te statističkih parametara za RMSE i  $r^2$ , može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuju Freundlichov i Sipsov model za adsorpciju bakrovih iona na oba zeolita. Kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 5Å najbolje slaganje pokazuju Freundlichov i Redlich-Petersonov model, dok kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 13X niti jedan model ne pokazuje zadovoljavajuće slaganje.



## **4. ZAKLJUČAK**

Uspješno je provedena adsorpcija bakrovih i niklovih iona iz binarnih otopina različitih početnih koncentracija na zeolitima 5Å i 13X u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 298 K, brzina okretaja od 200 okr min<sup>-1</sup> i trajanju eksperimenta od 48 h.

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- ❁ Ravnotežne količine adsorbiranih teških metala (bakra i nikla) na zeolitima 5Å i 13X ( $q_e$ ) rastu s povećanjem ravnotežne koncentracije iona teških metala u binarnoj otopini ( $c_e$ ), osim kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 13X gdje najprije dosegne svoj maksimum, a zatim dolazi do naglog pada te ponovnog rasta za sve preostale koncentracije.
  
- ❁ Učinkovitost adsorpcije iona teških metala na zeolitima 5Å i 13X opada s porastom početnih koncentracija iona teških metala u binarnim otopinama. Posebno treba istaknuti da je najveća učinkovitost adsorpcije postignuta pri najnižoj odabranoj početnoj koncentraciji binarne otopine za oba teška metala (i bakra i nikla) na zeolitu 13X i to 97,980 % za uklanjanje bakra te 77,036 % za uklanjanje nikla.
  
- ❁ Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara za RMSE i  $r^2$ , može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuju Freundlichov i Sipsov model za adsorpciju bakrovih iona na oba zeolita, dok kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 5Å najbolje slaganje pokazuju Freundlichov i Redlich-Petersonov model. Kod adsorpcije niklovih iona na zeolitu 13X niti jedan model ne pokazuje zadovoljavajuće slaganje.

## **5. LITERATURA**

1. URL: <https://www.nedjelja.ba/hr/vijesti/svijet/vise-od-dvije-milijarde-ljudi-nema-pristup-pitkoj-vodi/9387> (4.12.2019.)
2. URL: <https://docplayer.net/91484717-Zeoliti-cudo-koje-dolazi-iz-prirode-iva-anic-5289-bt.html> (4.12.2019.)
3. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Zeoliti> (5.12.2019.)
4. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Kem. Ind.* **53** (2004) 449-458.
5. *D. Tibljaš, S. Šćavničar*, Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša, Institut za međunarodne odnose, Zagreb, 2007.
6. URL: <http://www.mineralscollector.com/prodane-kameny/klinoptiolit.html> (6.12.2019.)
7. *J. Weitkamp*, Zeolites and catalysis, *Solid State Ion.* **131** (2000) 175-188.
8. *R. F. Lobo*, Introduction to the Structural Chemistry of zeolites, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (2003) 80-112.
9. *E. Passaglia, R. Sheppard*, The Crystal Chemistry of Zeolites, *Reviews in mineralogy and geochemistry*, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg 45 (2001) 69-116.
10. *T. Kovačević, B. Andričić*, Kataliza, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2010.
11. *D. Barbir*, Sinteza zeolita „A“ hidrotermalnim postupkom, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
12. *B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović*, Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje, *Kem. Ind.* **43** (12) (1994) 475-487.
13. *J. Hagen*, *Industrial catalysis: a practical approach*, Wiley, New York, 1999.
14. Europska agencija za okoliš (1998.), "Urban wastewater projects-a layperson's guide", Vodoprivredno-projekttni biro, d.d. Zagreb (1998.), Vodoprivredno-projekttni biro d.d. Zagreb, 1999, str. 12.
15. *J. Margeta*, Oborinske i otpadne vode: teret onečišćenja i mjere zaštite, Građevinsko-arhitektonski fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, 2007.
16. URL: <http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx> (20.12.2019.)
17. *T. Radić Lakoš, M. Radačić*, Upotreba hiperakumulatora teških metala u remedijaciji onečišćenog tla, Transport i savremeni uslovi poslovanja, Travnik, 2010.

18. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2014.
19. URL: <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=rasprostranjenost+elemenata> (25.12.2019.)
20. URL: <http://www.ttf.unizg.hr/tedi/pdf/TEDI-4-4-51.pdf> (26.12.2019.)
21. *M. Lovrić*, Minerali, aminokiseline i ostali sastojci prehrane, Zagreb, 2004.
22. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nikal> (5.1.2020.)
23. URL: [https://publisher.medfak.ni.ac.rs/AMM\\_1/amm-stari/2007-html/2-broj/EPIDEMIOLOSKI%20PATOGENETSKI.pdf](https://publisher.medfak.ni.ac.rs/AMM_1/amm-stari/2007-html/2-broj/EPIDEMIOLOSKI%20PATOGENETSKI.pdf) (6.1.2020.)
24. *I. Mijatović, M. Matošić*, Tehnologija vode, Interna skripta, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2009.
25. *J. Zelić*, Praktikum iz procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.
26. *A. P. Sincero, G. A. Sincero*, Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater, CRC Press, New York, 2002.
27. URL: [http://biologija.unios.hr/webbio/wpcontent/uploads/2012/materijali/skripta\\_za\\_fizikalnu.pdf](http://biologija.unios.hr/webbio/wpcontent/uploads/2012/materijali/skripta_za_fizikalnu.pdf) (10.1.2020.)
28. *K. Y. Foo, B. H. Hameed*, Insights into modeling of adsorption isotherm systems, Chem. Eng. J. **156** (2010) 2-10.
29. *R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard*, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for aqueous media, Korean J. Chem. Eng. **32** (2015) 787-799.