

# Sorpcija bakrovih iona na usitnjenoj ljuski kikirikija

---

**Brajnović, Ana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:424589>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-22**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**SORPCIJA BAKROVIH IONA NA USITNJENOJ LJUSCI KIKIRIKIJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANA BRAJNOVIĆ**

**Matični broj: 1276**

**Split, rujan 2022.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**SORPCIJA BAKROVIH IONA NA USITNJENOJ LJUSCI KIKIRIKIJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANA BRAJNOVIĆ**

**Matični broj: 1276**

**Split, rujan 2022.**

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

**COPPER IONS SORPTION ON MILLED PEANUT SHELL**

**BACHELOR THESIS**

**ANA BRAJNOVIĆ**

**Parent number: 1276**

**Split, September 2022.**

Sveučilište u Splitu  
Kemijско–tehnološki fakultet u Splitu  
Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

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

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

**SORPCIJA BAKROVIH IONA NA USITNJENOJ LJUSCI KIKIRIKIJA**  
ANA BRAJNOVIĆ, 1276

**Sažetak:**

U ovom radu ispitivala se ravnoteža sorpcije bakrovih iona na osušenoj i usitnjenjnoj ljusci kikirikija na klasu čestica promjera između 100 i 200  $\mu\text{m}$ . Eksperimenti su se provodili u pet šaržnih reaktora, u suspenzijama od po 1 g usitnjene ljuske kikirikija te 0,2 L otopine bakrovog(II) klorida dihidrata različitih početnih koncentracija. Pripremljene suspenzije miješane su u vodenoj kupelji s trešnjom pri izotermnim uvjetima ( $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) i brzini od 200 okr/min. Uzorci suspenzija su uzorkovani i analizirani UV/VIS spektrofotometrom u definiranim vremenskim intervalima tijekom 96 sati kako bi se u ispitivanom sustavu utvrdilo uspostavljanje ravnotežnog stanja. Dobiveni eksperimentalni podaci analizirani su Langmuirovom, Freundlichovom i Sipsovom izotermom. Analiza slaganja eksperimentalnih podataka s adsorpcijskim izotermama te vrijednosti izračunatog RMSE parametra pokazali su kako se Langmuirova izoterma najbolje slaže s eksperimentalnim podacima te da se učinkovitost sorpcije smanjuje porastom početne koncentracije otopine bakrovog(II) klorida dihidrata. U svim ispitivanim sustavima ravnotežno stanje je postignuto nakon 24 sata; količina bakrovih iona vezanih u ravnoteži neovisna je o početnim koncentracijama otopina i iznosi oko 0,20 mmol/g, osim za najnižu korištenu koncentraciju.

**Ključne riječi:** sorpcija, ravnoteža, izoterme, bakar, ljuska kikirikija

**Rad sadrži:** 29 stranica, 17 slika, 4 tablice, 40 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |                                    |                 |
|------------------------------------|-----------------|
| 1. Doc. dr. sc. Franko Burčul      | – predsjednik   |
| 2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek | – član          |
| 3. Prof. dr. sc. Sandra Svilović   | – član – mentor |

**Datum obrane:** 15. rujna 2022.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Tehnology Split

Undergraduate study of chemical technology, Orientation: Chemical engineering

**Scientific area:** Tehnical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

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

**Mentor:** Ph. D. Sandra Svilović, full professor

**Technical assistance:** Anita Bašić, mag. ing. cheming

### COPPER IONS SORPTION ON MILLED PEANUT SHELL

ANA BRAJNOVIĆ, 1276

#### Abstract:

In this thesis, the equilibrium of copper ion sorption on dried and milled peanut shell particles with diameter between 100 and 200  $\mu\text{m}$  was investigated. The experiments were carried out in five batch reactors, in suspensions of 1 g of milled peanut shells and 0.2 L of copper(II) chloride dihydrate solution of different initial concentrations. The prepared suspensions were mixed under isothermal conditions ( $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and at a speed of 200 rpm. Suspension samples were sampled and analyzed with a UV/VIS spectrophotometer at defined time intervals during 96 hours to verify if an equilibrium state had been established in the systems investigated. The obtained experimental data were analyzed by Langmuir, Freundlich and Sips isotherms. The analysis of the agreement of the experimental data with the adsorption isotherms and the values of the calculated RMSE parameter revealed that the Langmuir isotherm shows the best agreement with the experimental data and that the sorption efficiency decreases with the initial concentration of the copper(II) chloride dihydrate increase. In all systems tested, equilibrium state was reached after 24 hours; the amount of copper ions retained on milled peanut shells in equilibrium is independent of the initial concentrations of the solutions and is about 0.20 mmol/g, except for the lowest concentration used.

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

**Thesis contains:** 29 pages, 17 figures, 4 tables, 40 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee:

1. PhD Franko Burčul, assistant professor – chair person
2. PhD Mario Nikola Mužek, assistant professor – member
3. PhD Sandra Svilović, full professor – supervisor

**Defence date:** September 15<sup>th</sup>, 2022.

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

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



*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Sandri Svilović na nesebičnoj pomoći, brojnim savjetima i stečenom znanju prilikom izrade ovog rada.*

*Također zahvaljujem Aniti Bašić, dipl. ing. na pruženoj pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela završnog rada.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripraviti pet otopina bakrovog(II) klorida dihidrata različitih početnih koncentracija
- Usitniti i prosijati ljuske kikirikija na klasu čestica promjera između 100 i 200  $\mu\text{m}$
- Provesti sorpciju bakrovih(II) iona na usitnjenim ljuskama kikirikija definirane klase
- Ispitati utjecaj različitih početnih koncentracija otopine bakrovog(II) klorida dihidrata na ravnotežu sorpcije bakrovih(II) iona na usitnjenim ljuskama kikirikija definirane klase čestica
- Ispitati koja sorpcijska izoterma najbolje opisuje ravnotežu sorpcije bakrovih(II) iona na usitnjenim ljuskama kikirikija definirane klase čestica.

## SAŽETAK

U ovom radu ispitivala se ravnoteža sorpcije bakrovih iona na osušenoj i usitnjenoj ljusci kikirikija na klasu čestica promjera između 100 i 200  $\mu\text{m}$ . Eksperimenti su se provodili u pet šaržnih reaktora, u suspenzijama od po 1 g usitnjene ljuske kikirikija te 0,2 L otopine bakrovog(II) klorida dihidrata različitih početnih koncentracija. Pripremljene suspenzije miješane su u vodenoj kupelji s trešnjom pri izotermnim uvjetima ( $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) i brzini od 200 okr/min. Uzorci suspenzija su uzorkovani i analizirani UV/VIS spektrofotometrom u definiranim vremenskim intervalima tijekom 96 sati kako bi se u ispitivanom sustavu utvrdilo uspostavljanje ravnotežnog stanja. Dobiveni eksperimentalni podaci analizirani su Langmuirovom, Freundlichovom i Sipsovom izotermom. Analiza slaganja eksperimentalnih podataka s adsorpcijskim izotermama te vrijednosti izračunatog RMSE parametra pokazali su kako se Langmuirova izoterma najbolje slaže s eksperimentalnim podacima te da se učinkovitost sorpcije smanjuje porastom početne koncentracije otopine bakrovog(II) klorida dihidrata. U svim ispitivanim sustavima ravnotežno stanje je postignuto nakon 24 sata; količina bakrovih iona vezanih u ravnoteži neovisna je o početnim koncentracijama otopina i iznosi oko 0,20 mmol/g, osim za najnižu korištenu koncentraciju.

**Ključne riječi:** sorpcija, ravnoteža, izoterme, bakar, ljuska kikirikija

## **SUMMARY**

In this thesis, the equilibrium of copper ion sorption on dried and milled peanut shell particles with diameter between 100 and 200  $\mu\text{m}$  was investigated. The experiments were carried out in five batch reactors, in suspensions of 1 g of milled peanut shells and 0.2 L of copper(II) chloride dihydrate solution of different initial concentrations. The prepared suspensions were mixed under isothermal conditions ( $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and at a speed of 200 rpm. Suspension samples were sampled and analyzed with a UV/VIS spectrophotometer at defined time intervals during 96 hours to verify if an equilibrium state had been established in the systems investigated. The obtained experimental data were analyzed by Langmuir, Freundlich and Sips isotherms. The analysis of the agreement of the experimental data with the adsorption isotherms and the values of the calculated RMSE parameter revealed that the Langmuir isotherm shows the best agreement with the experimental data and that the sorption efficiency decreases with the initial concentration of the copper(II) chloride dihydrate increase. In all systems tested, equilibrium state was reached after 24 hours; the amount of copper ions retained on milled peanut shells in equilibrium is independent of the initial concentrations of the solutions and is about 0.20 mmol/g, except for the lowest concentration used.

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

## Sadržaj

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
1.1. TEŠKI METALI .....	3
1.1.1. Bakar kao teški metal.....	4
1.2. OTPADNE VODE .....	5
1.2.1. Pročišćavanje otpadnih voda .....	6
1.3. SORPCIJA .....	7
1.3.1. Kikiriki kao sorbens.....	9
1.4. ADSORPCIJSKE IZOTERME.....	10
1.4.1. Langmuirov model adsorpcijske izoterme.....	12
1.4.2. Freundlichov model adsorpcijske izoterme .....	13
1.4.3. Sipsov model adsorpcijske izoterme.....	14
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	15
2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI.....	16
2.1.1. Materijali.....	16
2.1.2. Instrumenti i aparatura .....	16
2.1.3. Provedba eksperimenta .....	17
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	19
3.1. KOLIČINA BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA USITNJENOJ LJUSCI KIKIRIKIJA .....	20
3.2. ADSORPCIJSKE IZOTERME.....	21
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	24
<b>5. LITERATURA</b> .....	26

## UVOD

U suvremenom svijetu gdje smo svjedoci ubrzanog razvoja proizvodnih industrija vezanih uz industriju rudarenja, postrojenja za proizvodnju i obradu metala, izradu papira te proizvodnju gnojiva i pesticida sve je veće otpuštanje nusproizvoda proizvodnje, npr. teških metala, u okoliš u obliku otpadnih voda. Ovakvo onečišćenje voda jedan je od najvećih problema današnjice. Kako teški metali nisu biorazgradivi i akumuliraju se u okolišu, rješenje problema vidi se u pravilnom gospodarenju i obradi otpadnih voda.<sup>1</sup>

Razne biološke, fizikalne, kemijske i mehaničke metode koriste se kako bi se uklonile štetne tvari iz onečišćenih voda.<sup>1,2</sup> Da bi se postiglo što učinkovitije i financijski najprihvatljivije uklanjanje teških metala iz otpadnih voda intenzivno se radi na poboljšanju postojećih metoda. Jedna od metoda koja je privukla veliku pažnju istraživača jest metoda sorpcije, odnosno biosorpcije, koja se za uklanjanje širokog raspona organskih i anorganskih tvari iz kapljevina koristi različitim sorbensima.<sup>2</sup>

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. TEŠKI METALI

Teški metali se definiraju kao metali visokog atomskog broja i relativno visoke gustoće u odnosu na vodu.<sup>3</sup> Stabilni su i u prirodi bionerazgradivi, karakterizira ih (bio)akumulacija odnosno povećanje koncentracije i taloženje kemijskih tvari u živom organizmu tijekom vremena kao rezultat nemogućnosti živih organizama da izluče ili metaboliziraju tvari jednakom brzinom kojom se one unose u organizam što uzrokuje toksičnost, genotoksičnost i kancerogenost.<sup>4,5</sup> U teške metale se, među ostalima, ubrajaju i metali koji su esencijalni za nesmetano funkcioniranje ljudskog tijela npr kobalt (Co), bakar (Cu), krom (Cr), željezo (Fe), magnezij (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), nikal (Ni), selenij (Se) i cink (Zn). Nedostatak ovih mikronutrijenata, ali i njihov višak može rezultirati raznim bolestima, poput Wilsonove bolesti ukoliko je u pitanju višak bakra, budući da dolazi do narušavanja zdravlja.<sup>3,4</sup> Sastavni su dio kore planeta Zemlje i u prirodi ih se može naći u raznim kemijskim stanjima i oblicima.. Sve veća izloženost živih organizama teškim metalima posljedica je i antropološkog utjecaja. Mogući izvori teških metala u okolišu dani su na slici 1.



Slika 1. Izvori teških metala u okolišu<sup>6</sup>

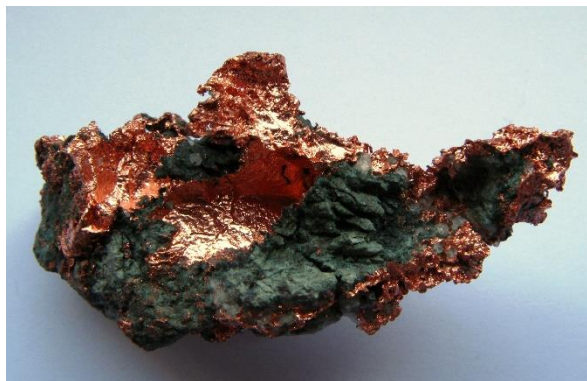
Nepravilno odlaganje otpada koji u svom sastavu sadrži teške metale, nakon iskorištavanja u raznim industrijskim granama uzrok su sve češćeg pronalaska teških metala u okolišu što u današnje vrijeme, u kojem se tehnologija ubrzano razvija, a metali



koriste kao sirovina, stvara veliki svjetski ekološki problem.<sup>3,4</sup> Kod analize toksičnosti teških metala pažnja se mora obratiti na svojstva metala, na dozu koja je unesena i način na koji je unesena te na karakteristike izložene osobe kao što su: dob, spol i zdravstveno stanje.<sup>3,4</sup>

### 1.1.1. Bakar kao teški metal

Bakar, Cu, je kemijski element, metal, koji se nalazi u grupi 11 periodnog sustava elemenata (slika 2).



*Slika 2. Bakar<sup>7</sup>*

Spada u skupinu jako dobrih vodiča električne struje i topline, i koristi se kao sirovina za izradu velikog broja proizvoda u električnoj industriji.<sup>8</sup> Bakar u prirodi postoji kao mješavina dvaju stabilnih izotopa; bakra – 63 ( $w(\text{Cu-63}) = 69,15\%$ ) i bakra – 65 ( $w(\text{Cu-65}) = 30,85\%$ ).<sup>8</sup> Uzak je raspon između koncentracija bakra koje su zdrave i potrebne ljudskom organizmu te one koje su toksične za taj isti organizam.<sup>3</sup>

Kao mikronutrijent, bakar je sastavni dio ljudskog organizma koji sudjeluje u stvaranju kolagena, održavanju živčanog i imunskog sustava zdravim, djeluje kao antioksidans i pospješuje apsorpciju željeza iz hrane.<sup>9</sup> Prevelika količina bakra u tijelu može uzrokovati zdravstvene probleme kao što su mučnina, glavobolje i vrtoglavice, problemi sa srcem, cirozu jetre, pa čak i smrt.<sup>1,3,5,9</sup> Trovanje bakrom najčešće je uzrokovano zbog kontaminacije vode koja prolazi kroz bakrene cijevi i sredstvima za kontrolu rasta algi u vodi.<sup>5</sup> Europska komisija, Svjetska zdravstvena organizacija (SZO) i mnoge druge organizacije donijele su granične vrijednosti dozvoljenih koncentracija teških metala u

pitkoj vodi. Za bakar najviša dozvoljena koncentracija prema direktivi Europske unije je od 0,1 do 3 µg/L, a prema SZO je 2 µg/L.<sup>10</sup> Preporučena dnevna količina (engl. *Recommended Dietary Allowance*, RDA) za odrasle osobe iznosi 0,9 mg, a tolerantna gornja razina unosa (engl. *Tolerable Upper Intake Level*, UL) 10 mg.<sup>11</sup>

Bakar se koristi i u poljoprivredi, često u pesticidima. Prvi pesticid koji sadržava bakar, bakrov sulfat, registriran je 1956. godine. Danas ih je u aktivnoj upotrebi 16 u obliku vodenih otopina, praškova i granula koji se otapaju u vodi i akumuliraju u okolišu.<sup>12</sup> Osim u pesticidima, bakar se koristi i u gnojivu zbog njegove niske cijene, najčešće prije sjetve ili u kombinaciji s drugim vrstama gnojiva.<sup>13</sup>

## 1.2. OTPADNE VODE

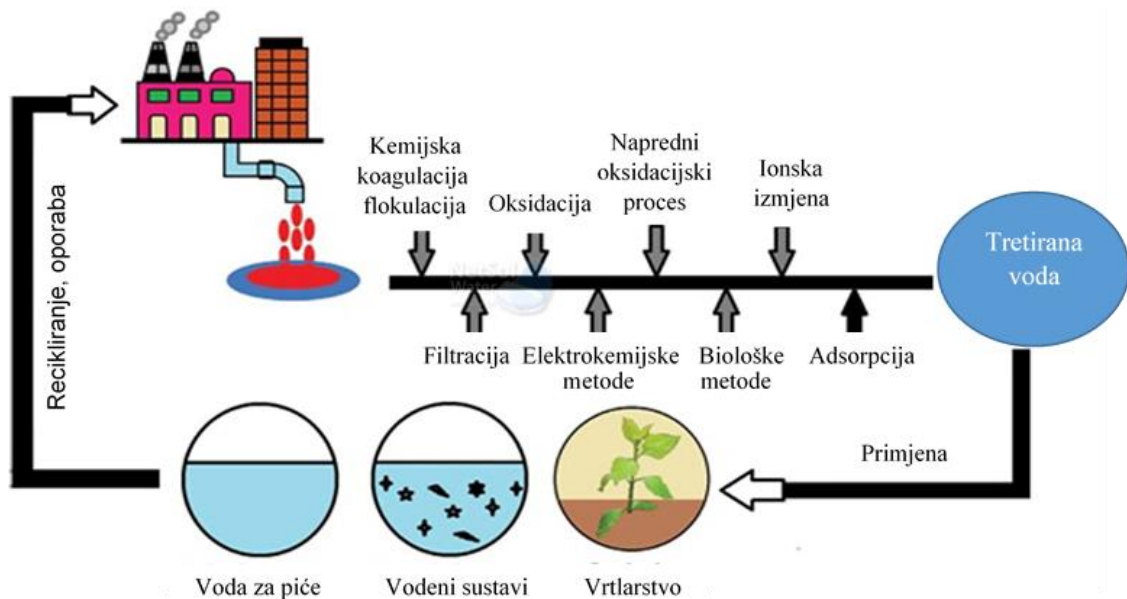
Otpadnim vodama smatraju se sve korištene vode.<sup>14,15</sup> Istodobno onečišćenim se smatraju i vode koje se ne mogu koristiti za određenu potrebu zbog karakteristika tvari koje se u njima nalaze ili je koncentracija štetnih tvari u tim vodama viša od dopuštenih količina čime su promijenile sastav.<sup>16</sup> Onečišćenje voda najčešće uključuje otpad i ostatke hrane, ulja, sapune i kemikalije koje mogu uzrokovati blago smanjenje bioraznolikosti ili potpuno uništenje flore i faune onečišćenog prostora.<sup>1,16</sup> Otpadne vode se dijele u tri kategorije:<sup>14</sup>

kućanske ili komunalne otpadne vode koje podrazumijevaju "otpadne vode sustava javne odvodnje koje čine sanitarne otpadne vode ili otpadne vode koje su mješavina sanitarnih otpadnih voda s industrijskim vodama i/ili oborinskim vodama određene aglomeracije"<sup>14</sup>

- industrijske ili tehnološke otpadne vode koje podrazumijevaju "sve otpadne vode, osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih voda, koje se ispuštaju iz prostora korištenih za obavljanje trgovine ili industrijske djelatnosti"<sup>17</sup>
- oborinske ili atmosferske otpadne vode koje "nastaju ispiranjem oborina s površina prometnica".<sup>14</sup>

### 1.2.1. Pročišćavanje otpadnih voda

Pročišćavanje otpadnih voda su procesi kojima se smanjuje onečišćenje vode dok koncentracija opasnih tvari ispuštenih u vodu ne postane bezopasna za žive organizme te ne uzrokuje kontaminaciju prirode. Uklanjanje onečišćenja iz otpadnih voda vrši se fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima.<sup>17</sup> Shematski primjer obrade otpadnih voda dan je na slici 3.

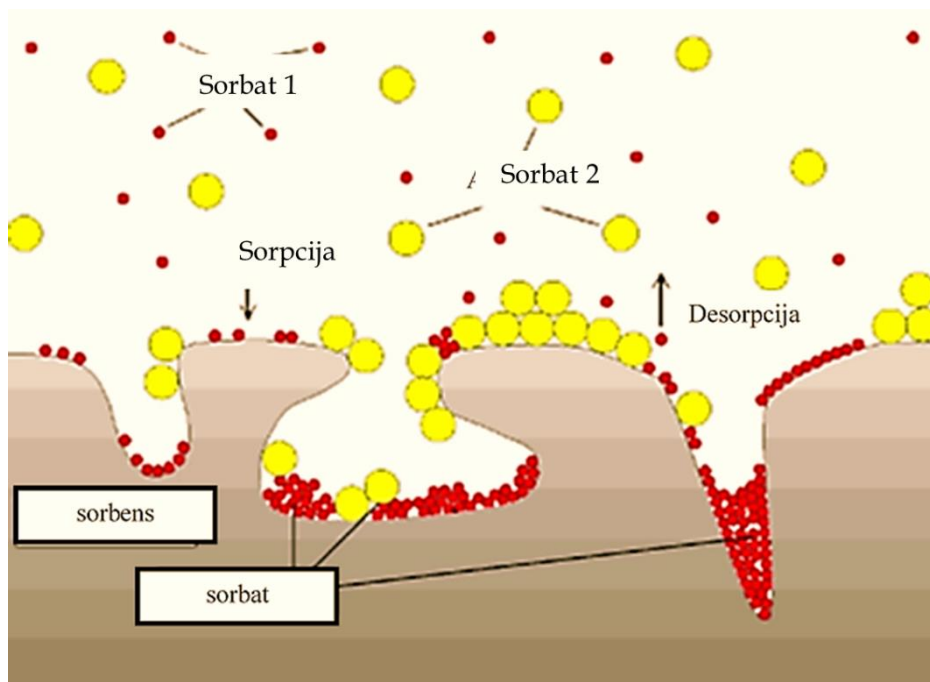


Slika 3. Shematski prikaz obrade otpadne vode<sup>18</sup>

Kako bi se dobili što bolji rezultati pročišćavanja otpadnih voda pažljivo se bira postupak ili kombinacija postupaka ovisno o karakteristikama otpadnih voda kao i količini otpadnih voda.<sup>15,16,19,20</sup> Jedan od postupaka pročišćavanja otpadnih voda je sorpcija, a neki od najčešće korištenih sorbenasa za obradu otpadnih voda su glina, silika gel, aktivni ugljen i prirodni materijali.<sup>20</sup> Postupak sorpcije može se primijeniti na čitav spektar tvari koje se žele ukloniti iz otpadnih voda. Kao jedan od primjera prirodnih materijala poslužila je i ljuska kikirikija iz poljoprivrednog otpada koja se koristila u svrhu uklanjanja antibiotika iz otpadnih voda, dok se za uklanjanje sintetičkih boja, koje mogu doći iz različitih tipova industrija kao što su tekstilna industrija, industrija papira, premaza, plastike, kože, koriste sorbensi na bazi ugljika.<sup>15,19,20</sup>

### 1.3. SORPCIJA

Adsorpcija spada u kemijsko – fizikalne procese, a označava sposobnost neke krute tvari da veže čestice plina ili kapljevine na svoju površinu. Potrebno ju je razlikovati od procesa apsorpcije, procesa kod kojeg molekule prodiru u unutrašnjost krute tvari gdje se vežu na istu.<sup>21-23</sup> 2016. godine dana je podjela mehanizama (bio)sorpcije metala prema kojoj se i adsorpcija i apsorpcija objedinjuju pod pojmom sorpcija. Osim navedenih pojava proces sorpcije uključuje i ionsku izmjenu.<sup>24</sup> Shematski prikaz sorpcije dan je slikom 4.



Slika 4. Proces sorpcije<sup>25</sup>

Proces sorpcije može biti reverzibilan što znači da se tvar sorbirana na sorbens može s njega i ukloniti.<sup>26</sup> Proces suprotan sorpciji naziva se desorpcija. Tvar na čiju se površinu vežu molekule naziva se sorbens, a tvar koja se veže, odnosno sorbira sorbat.<sup>22</sup> Proces sorpcije posljedica je privlačnih sila između sorbata i sorbensa te se ovisno o vrsti privlačnih sila razlikuju fizikalna i kemijska sorpcija.<sup>26</sup> Kemisorpcija je rezultat kemijskih veza između sorbata i sorbensa, specifična je, ireverzibilna te zahtjeva više temperature kako bi se mogla odviti. Fizikalna sorpcija uzrokovana je slabim Van der Waalsovima vezama i ubrzano se odvija pri niskim temperaturama. Formiranje više slojeva sorbata na površini sorbensa moguće je u fizisorpciji, dok je u kemisorpciji moguće stvoriti samo jedan sloj sorbata na sorbensu. Sorpcija ima široku primjenu, neki od primjena su: izrada plinskih maski, jedan od koraka u heterogenoj katalizi, uklanjanje bojila iz

otopina, itd.. Nedostatak joj je relativna neselektivnost što znači da će se osim ciljanih otpadnih tvari ukloniti i drugi onečišćivači.<sup>20</sup>

Među najčešće korištenim sorbensima za pročišćavanje otpadnih voda je aktivni ugljen. Aktivni ugljen odlikuje se iznimnim sorpcijskim sposobnostima, mikroporoznom strukturom te velikom aktivnom površinom. Glavni nedostatak aktivnog ugljena kao sorbensa je u ekonomičnosti, s obzirom da su njegova proizvodnja i regeneracija veliki financijski teret što ograničava njegovu primjenjivost u zaštiti okoliša.<sup>15,19,20,27,28</sup> Stoga se sve više okreće jeftinijim materijalima koji se mogu koristiti kao sorbensi u procesu sorpcije, npr. biomaterijalima koji najčešće nastaju kao nusprodukt u procesima poljoprivredne industrije. Na slici 5 prikazani su najčešće korišteni biosorbensi.



Slika 5. Bioadsorbensi<sup>29</sup>

Karakteristike biosorbensa su njihova visoka učinkovitost, ekološka prihvatljivost i laka dostupnost.<sup>27</sup> Ubrzanom modernizacijom društva dolazi do stvaranja velike količine otpadnog materijala male vrijednosti, materijala koji nije isplativ za reciklažu ni upotrebu kao sekundarna sirovina stoga se pokušava pronaći nove načine primjene ovih materijala.<sup>19,27,28,30</sup>

### 1.3.1. Kikiriki kao sorbens

Kikiriki (lat. *Arachis hypogaea*) je mahunarka, biljna vrsta iz obitelji graška, autohtona na tropskim područjima Južne Amerike (slika 6).



Slika 6. Kikiriki<sup>31-33</sup>

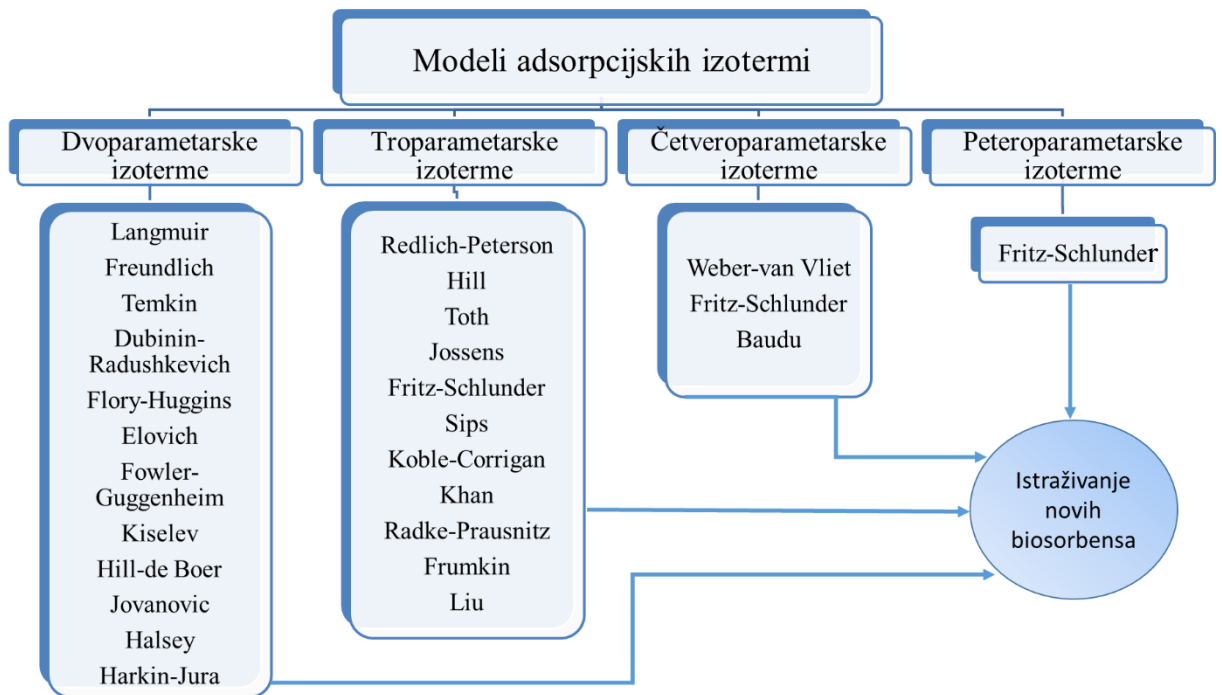
Uzgaja se za prehranu budući da su sjemenke kikirikija nutritivno bogate proteinima i mastima. Ova jednogodišnja biljka u prirodi se pojavljuje kao uspravna grmolika biljka kratkih grana i visine do 60 cm ili kao grmolika biljka visine do 45 cm s dugim granama koje se protežu u blizini tla. Karakteristična osobina sazrijevanja kikirikija je geokarpija, odnosno proces sazrijevanja pod zemljom. Plodovi kikirikija koji sazrijevaju u tlu do određenog stadija djeluju kao korijenje koje apsorbira minerale i hranjive tvari direktno iz tla. Sjemenke kikirikija služe kao hrana ili kao sirovina za dobivanje ulja, brašna, sapuna, itd., a ostatak biljke može služiti kao stočna hrana.<sup>30</sup>

Godišnje se u prehrambenoj industriji stvori preko 26000 metričkih tona otpadnih ljuski kikirikija preradom kikirikija. Iako ga je moguće koristiti kao stočnu hranu ili građevinski materijal, ovaj nusprodukt odlaže se kao otpad na odlagališta.<sup>27</sup> U posljednje vrijeme ljuske kikirikija počele su se koristiti i kao sirovina u proizvodnji aktivnog ugljena.<sup>28</sup> Korištenje ljuski kikirikija je zbog njihovih svojstava i velikog proizvodnog volumena financijski jako isplativo, održivo i ekološki prihvatljivo. Ljuske kikirikija sve se više istražuju i koriste kao biološki sorbensi zbog iznimnog kapaciteta sorpcije, velike specifične površine, visoke poroznosti za pročišćavanje onečišćenih voda<sup>19,27</sup> te se traže učinkovite metode dobivanja aktivnog ugljena iz ljuski kikirikija.<sup>25,26</sup>



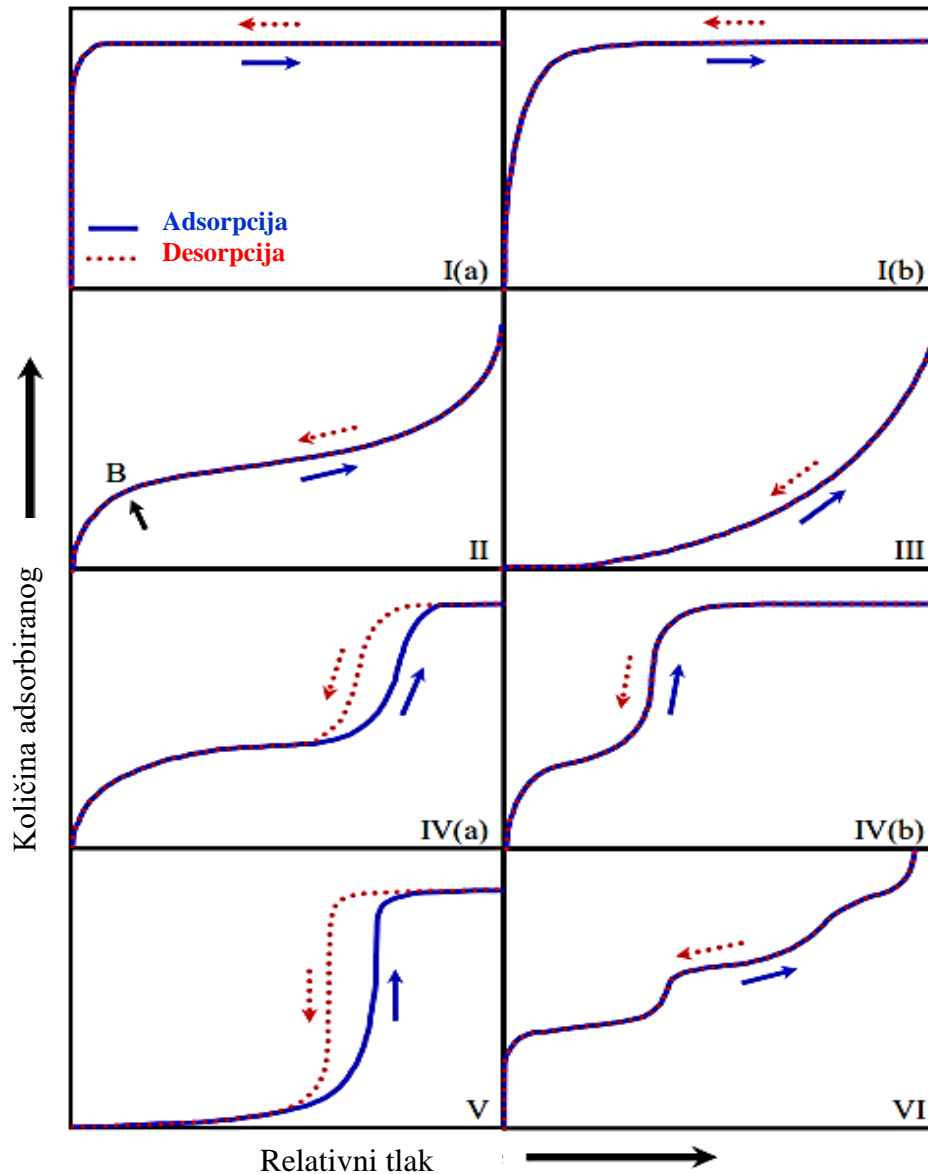
## 1.4. ADSORPCIJSKE IZOTERME

Adsorpcijske izoterme predstavljaju matematički ili grafički prikaz odnosa između količine adsorbirane tvari na površini adsorbensa, mjerene masom ili volumenom adsorbirane tvari.<sup>2,34,35</sup> Određuju se kada je proces u stanju adsorpcijske ravnoteže. Različitim modelima izotermi, i njima pripadajućih konstanti, dobivaju se informacije o interakcijama između adsorbensa i adsorbata. Adsorpcijske izoterme pomažu pri razumijevanju bioadsorpcije prikazujući interakcije zagađivača i bioadsorbensa te su kao takve ključne za pravilnu usporedbu parametara adsorpcije. Modeli adsorpcijskih izotermi dijele se ovisno o broju parametara analiziranih u pojedinom modelu (slika 7), a koji ovisno o adsorpcijskoj izotermi, varira od dva do pet.<sup>34</sup>



Slika 7. Prikaz modela adsorpcijskih izotermi ovisno u ovisnosti o broju parametara (prilagođeno prema literaturi)<sup>34</sup>

Osim prema broju parametara, prema Međunarodnoj uniji čiste i primijenjene kemije (IUPAC), adsorpcijske izoterme dijele se i na 8 različitih tipova ovisno o prirodi parova adsorbat – adsorbens (slika 8).<sup>35</sup>



Slika 8. Tipovi adsorpcijskih izotermi<sup>36</sup>

Adsorpcijska izoterma tipa I(a) karakteristična je za uski mikroporozni adsorbens veličine pora do 1 nm, dok je tip I(b) karakteriziran jednoslojnom adsorpcijom. Kao što se može vidjeti na grafičkom prikazu, kod adsorpcijskih izotermi tipa I(a) i I(b) adsorpcija se kontinuirano povećava s tlakom do tlaka zasićenja gdje započinje ravnotežni plato. Adsorpcijska izoterma tipa III je konveksnog oblika, tj. pri niskom tlaku je adsorpcija niska, a potom porastom tlaka naglo se povećava. Tip IV adsorpcijske izoterme dijeli se na tip IV(a) i tip IV(b), ovisno o širini pora adsorbata. S-oblik adsorpcijske izoterme je karakterističan za tip V, dok se tip VI odvija u koracima.<sup>36</sup>



U tablici 1 dani su matematički izrazi adsorpcijskih modela izoterma koji su korišteni u ovom radu.

Tablica 1. Primjeri modela adsorpcijskih izoterma<sup>37</sup>

Izoterma	nelinearni oblik	linearni oblik	graf
Langmuir	$q_e = \frac{K_L c_e M}{1 + K_L c_e}$	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{MK_L} + \frac{c_e}{M}$	$\frac{c_e}{q_e}$ vs. $c_e$
		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{M} + \frac{1}{MK_L c_e}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{c_e}$
		$q_e = M - \frac{q_e}{K_L c_e}$	$q_e$ vs. $\frac{q_e}{K_L c_e}$
		$\frac{q_e}{c_e} = MK_L - q_e K_L$	$\frac{q_e}{c_e}$ vs. $q_e$
Freundlich	$q_e = K_F c_e^\beta$	$\log q_e = \log K_F + \beta \log c_e$	$\log q_e$ vs. $\log c_e$
Sips	$q_e = \frac{(K_S c_e)^\beta M}{1 + (K_S c_e)^\beta}$	$\ln\left(\frac{q_e}{M - q_e}\right) = \beta \ln c_e + \ln K_S$	$\ln\left(\frac{q_e}{M - q_e}\right)$ vs. $\ln c_e$

#### 1.4.1. Langmuirov model adsorpcijske izoterme

Najjednostavniji model adsorpcijske izoterme koji se najčešće koristi za bioadsorpciju onečišćivača iz otopina predložio je 1916. Irving Langmuir. Langmuirov model je dvoparametarski empirijski model adsorpcijskih izoterma koji se temelji na četiri glavne pretpostavke:

- adsorpcijom se može postići samo jednoslojna prekrivenost adsorbensa adsorbatom
- sva vezna mjesta na površini adsorbensa su jednaka

- slobodna mjesta na adsorbensu su jedina mjesta na koja se mogu vezati molekule adsorbata
- odsutna je interakcija među molekulama adsorbiranih molekula.<sup>22</sup>

Prema Langmuirovom modelu energija adsorpcije je konstanta i neovisna o stupnju zauzetosti aktivnih centara adsorbensa. Porastom udaljenosti među molekulama snaga privlačnih sila se naglo smanjuje. Matematički nelinearni oblik Langmuirove izoterme dan je izrazom:<sup>37</sup>

$$q_e = \frac{K_L c_e M}{1 + K_L c_e} \quad (1)$$

gdje je

- $q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet, odnosno količina uklonjenog metala po masi adsorbensa u ravnoteži (mmol/g)
- $M$  – kapacitet jednoslojne prekrivenosti, odnosno maksimalni adsorpcijski kapacitet za zadane eksperimentalne uvjete, ukupna količina iona metala na adsorbensu izračunata iz modela (mmol/g)
- $K_L$  – Langmuirova konstanta, konstanta ovisna o vrsti adsorbata (mmol/L)
- $c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata (mmol/L).

#### 1.4.2. Freundlichov model adsorpcijske izoterme

Freundlichova dvoparametarska izoterma pretpostavlja višeslojnu adsorpciju adsorbata na površini adsorbensa kao i međusobnu interakciju među adsorbiranim molekulama. Obično se prikazuje sljedećim izrazom:<sup>37</sup>

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

gdje je

- $q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mmol/g)
- $c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini (mmol/L); pokazuje koncentraciju neadsorbiranog adsorbata
- $K_F$  – konstanta Freundlichove izoterme; grubi pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta (jedinica ovisi o faktoru heterogenosti); označava vrijednost ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta za koncentraciju od 1 mol/L
- $\beta = 1/n$  – konstanta Freundlichove izoterme, faktor heterogenosti, koja ukazuje na intenzitet adsorpcije i heterogenost površine; grubi pokazatelj adsorpcijske

"povoljnosti"; ukoliko je  $\beta = 1$  to ukazuje da je ovisnost  $q_e - c_e$  linearna, za  $\beta < 1$  radi se o kemisorpciji, a za  $\beta > 1$  o fizikalnoj adsorpciji.

Freundlichova izoterma primjenjuje se na neidealnu, reverzibilnu adsorpciju na heterogene površine ravnomjernom raspodjelom energije.<sup>26,34</sup>

### 1.4.3. Sipsov model adsorpcijske izoterme

Sipsova troparametarska adsorpcijska izoterma kombinacija je Langmuirove i Freundlichove adsorpcijske izoterme kojom se rješava problem porasta koncentracije adsorbata koji proizlazi iz Freundlichove jednadžbe adsorpcijske izoterme. Pri niskim koncentracijama adsorbata Sipsova adsorpcijska izoterma reducira se do Freundlichove, dok pri visokim koncentracijama adsorbata predviđa ravnotežni adsorpcijski kapacitet karakterističan za Langmuirovu izotermu. Sipsova adsorpcijska izoterma obično se prikazuje sljedećim izrazom:<sup>37</sup>

$$q_e = \frac{(K_S c_e)^\beta M}{1 + (K_S c_e)^\beta} \quad (3)$$

gdje je:

- $q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mmol/g)
- $K_S$  – Sipsova konstanta odnosi se na energiju adsorpcije (L/mmol)
- $c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini (mmol/L)
- $M$  – maksimalni adsorpcijski kapacitet, ukupna količina iona metala na adsorbensu izračunata iz modela (mmol/g)
- $\beta$  - konstanta, faktor heterogenosti.

Parametri Sipsove jednadžbe adsorpcijske izoterme ovise o temperaturi, pH i koncentraciji.<sup>22,34,38</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI

### 2.1.1. Materijali

Materijali koji su se koristili prilikom provedbe eksperimenta su:

- $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  p.a., Kemika (slika 9)
- usitnjena ljuska kikirikija: klasa čestica promjera 100 – 200  $\mu\text{m}$  (slika 10).



Slika 9. Bakrov(II) klorid dihidrat



Slika 10. Usitnjena ljuska kikirikija

### 2.1.2. Instrumenti i aparatura

Za provedu eksperimenta korišteni su:

- blender uređaj (slika 11)
- treskalica Retsch AS 200 i sita različitih promjera očica (slika 12)
- uređaj za trešnju s vodenom kupelji *JULABO SW22* (slika 13)
- UV/VIS spektrofotometar *PERKIN ELMER LAMBDA 25* (slika 14).



Slika 11. Blender uređaj



Slika 12. Treskalica Retsch AS 200 i sita različitih promjera očica



*Slika 13. Uređaj za trešnju s vodenom kupelji JULABO SW22*



*Slika 14. UV/Vis spektrofotometar PERKIN ELMER LAMBDA 25*

UV/VIS spektrofotometar određuje koncentraciju na temelju intenziteta svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak uspoređujući ga s intenzitetom upadnog svjetla. Dijelovi spektrofotometra su izvor zračenja, monokromator, spremnik za uzorke, detektor zračenja i pretvornik, procesor signala i uređaj za njegovo očitavanje. Postoje izvedbe s jednim ili s dva snopa svjetlosti. Kod jednosnopnih se najprije vrši mjeri referentni uzorak, nakon čega se mjere realni uzorci. Kod dvosnopnih se mjerenje vrši istovremeno budući da svjetlo prolazi kroz referentni i uzorak od interesa u isto vrijeme. Svi uzorci se nalaze u kivetama, uglavnom izrađenih od kvarca.<sup>39</sup>

### **2.1.3. Provedba eksperimenta**

Pet otopina bakrovog(II) klorida dihidrata, početnih koncentracija 2,174 mmol/L, 4,074 mmol/L, 5,975 mmol/L, 7,876 mmol/L i 9,884 mmol/L pripremljene su otapanjem  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u destiliranoj vodi. Ljuske kikirikija potopljene su u destiliranoj vodi 24

sata (slika 15), potom preko noći sušene na zraku te slijedno 24 sata u sušioniku pri 60°C (slika 16). Osušene ljuske kikirikija usitnjene su u blenderu, a zatim prosijane kroz seriju sita različitih promjera očica Retsch AS 200 treskalicom.



Slika 15. Ljuske kikirikija u destiliranoj vodi



Slika 16. Ljuske kikirikija u sušioniku

U pet šaržnih reaktora dodano je po 1 g usitnjene ljuske kikirikija klase čestica promjera između 100 i 200  $\mu\text{m}$  i 0,2 L otopine bakrovih iona različitih početnih koncentracija. Suspenzije otopine bakrovih iona i usitjenih ljuski kikirikija miješane su u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 27 °C i brzini od 200 okr/min 96 sati. Uzorci suspenzija uzimani su svaka 24 sata kako bi se vidjelo je li u ispitivanom sustavu uspostavljeno ravnotežno stanje, filtrirani su i analizirani UV/VIS spektrofotometrom. Ravnotežna količina bakrovih iona,  $q_e$  (mmol/g), računa se iz izraza:<sup>40</sup>

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (4)$$

gdje je

- $c_0$  – početna koncentracija bakrovih iona u otopini (mmol/L)
- $c_e$  – koncentracija bakrovih iona u ravnoteži (mmol/L)
- $V$  – volumen otopine bakrovih iona (L)
- $m$  – masa usitnjene ljuske kikirikija (g).

Iz vrijednosti početne koncentracije i koncentracije iona bakra u ravnoteži može se izračunati i učinkovitost sorpcije bakrovih iona na usitnjennoj ljusci kikirikija iz izraza:

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

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



### 3.1. KOLIČINA BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA USITNJENOJ LJUSCI KIKIRIKIJA

Ravnoteža sorpcije bakrovih iona na usitnjenoj ljusci kikirikija, klase čestica promjera između 100 i 200  $\mu\text{m}$  u svim ispitivanim sustavima postignuta je nakon 24 sata. Eksperimentalno određene koncentracije bakrovih iona u otopini u ravnoteži određene UV/VIS spektrofotometrom dane su tablicom 2.

Tablica 2. Koncentracije i količine sorbiranih bakrovih iona na usitnjenoj ljusci kikirikija u ravnoteži

Reaktor	$c_0$ mmol/L	$c_e$ mmol/L	$q_e$ mmol/g
1	2,174	1,512	0,132
2	4,074	3,083	0,198
3	5,975	5,058	0,183
4	7,876	6,802	0,215
5	9,884	8,868	0,203

Iz podataka prikazanih u tablici 2, uočava se da povećanje koncentracije početne otopine bakrovih iona gotovo ne utječe na količinu bakrovih iona vezanih na usitnjenoj ljusci kikirikija u ravnoteži, a koja, osim u slučaju otopine s najnižom početnom koncentracijom otopine bakrovih iona, iznosi oko 0,20 mmol/g. Budući da je u svim eksperimentima korištena jednaka masa usitnjenih ljuski kikirikija, razlog navedenom odstupanju reaktora 1 može biti raspodjela veličina čestica usitnjenih ljuski kikirikija. Korišten je širok raspon klase (čestice promjera između 100 i 200  $\mu\text{m}$ ) koje su u ostala četiri reaktora ravnomjerno raspoređene. Veličina čestice važan je parametar za kapacitet vezanja. Što su čestice sitnije, to imaju veću ukupnu površinu, a razlog tomu je što je vanjska površina sitnih čestica veća od vanjske površine velikih čestica što za rezultat ima veći kapacitet vezanja. Zbog toga se može smatrati kako reaktor 1 sadrži samo velike čestice jer je kapacitet vezanja niži u odnosu na ostale reaktore. Također, kao mogućnost se može i uzeti mala pokretačka sila koja je rezultat male razlike koncentracija u prvom uzorku.

Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na usitnjennoj ljusti kikirikija, klase čestica promjera između 100 i 200  $\mu\text{m}$  izračunata je izrazom (5) i prikazana u tablici 3.

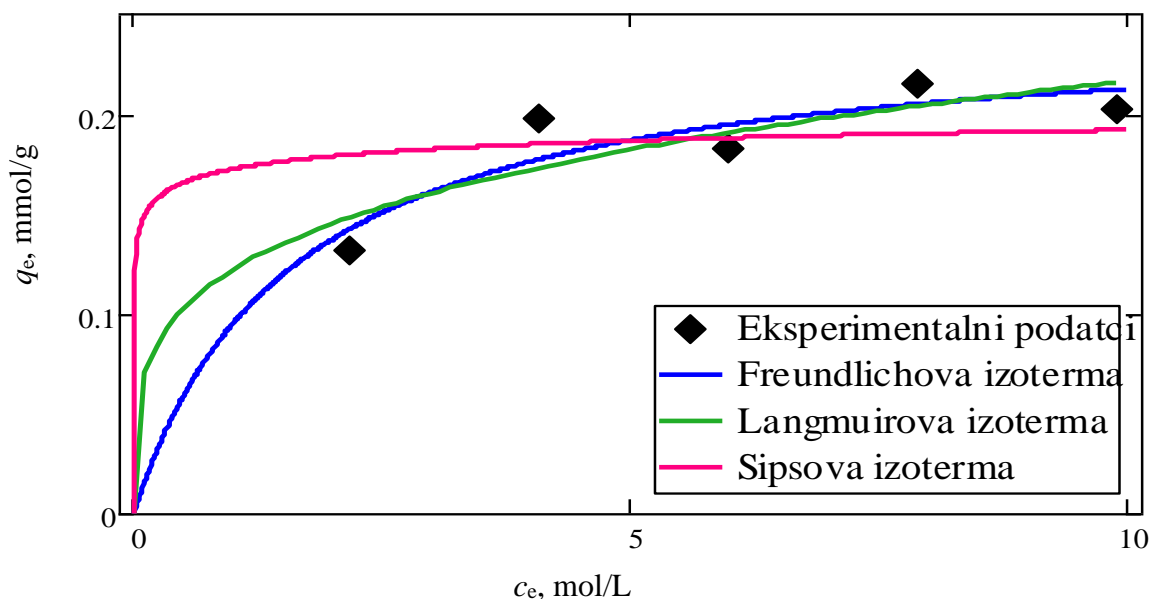
*Tablica 3. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na usitnjennoj ljusti kikirikija*

<b>Reaktor</b>	<b><math>c_0</math> mmol/L</b>	<b>R %</b>
1	2,174	30,45
2	4,074	24,32
3	5,975	15,35
4	7,876	13,64
5	9,884	10,28

Iz rezultata prikazanih u tablici 3 uočava se da učinkovitost sorpcije bakrovih iona na usitnjennoj ljusti kikirikija klase čestica promjera između 100 i 200  $\mu\text{m}$  opada s 30,45% na 10,28% kako raste početna koncentracija otopine bakrovih iona. Dobiveni rezultati su očekivani budući da se u svim reaktorima koristila jednaka masa usitnjenih ljusti kikirikija za koju se pretpostavlja da ima približno jednak broj dostupnih mjesta za sorpciju bakrovih iona na usitnjennoj ljusti kikirikija.

### **3.2. ADSORPCIJSKE IZOTERME**

Sorpcijska ravnoteža može se opisati različitim izotermama. Usporedbom eksperimentalno dobivenih rezultata sorpcije bakrovih iona na usitnjennoj ljusti kikirikija, klase čestica promjera između 100 i 200  $\mu\text{m}$  s postojećim modelima izoterme može se provjeriti njihovo slaganje. Slaganje izoterme danih izrazima (1-3) s dobivenim eksperimentalnim rezultatima dano je slikom 17.



Slika 17. Slaganje eksperimentalnih podataka s adsorpcijskim izotermama

Iz grafičkog prikaza slaganja eksperimentalno dobivenih podataka sorpcije bakrovih iona na usitnjenim ljuskama kikirikija s modelima izoterma prikazanih na slici 17 uočava se prihvatljivo slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s Langmuirovom i Freundlichovom izotermom te veće odstupanje u slaganju eksperimentalno dobivenih podataka sa Sipsovom izotermom.

Za bolju procjenu kvalitete slaganja eksperimentalno dobivenih podataka i modela izoterma u obzir se uzima i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta sorpcije s maksimalnim eksperimentalnim kapacitetom sorpcije te različiti statistički parametri. U ovom radu za procjenu kvalitete slaganja izračunat je korijen iz srednjeg kvadrata greške između eksperimentalnih podataka i podataka ispitivanih modela tzv. RMSE vrijednost (engl. *Root mean square error*)<sup>40</sup> koji se računa iz izraza:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_e - y_t)^2} \quad (6)$$

gdje je

- $n$  – broj eksperimentalnih točaka
- $y_e$  – eksperimentalni podatak
- $y_t$  – vrijednost dobivena modelom.

Vrijednosti konstanti ispitivanih testiranih izoterma i izračunate RMSE vrijednosti dani su u tablici 4.

Tablica 4. Vrijednosti konstanti ispitivanih izoterma i izračunati pripadajući statistički pokazatelji slaganja izoterma i eksperimentalnih podataka

Izoterma	Parametar	Vrijednost
Langmuir	$K$ (L/mmol)	0,630
	$M$ (mmol/g)	0,246
	RMSE	0,013
Freundlich	$K$ (mmol/g)	0,122
	$n$	4,025
	RMSE	0,016
Sips	$K$ (L/mmol) <sup><math>\beta</math></sup>	128,385
	$M$ (mmol/g)	0,236
	$\beta$	0,204
	RMSE	0,054

Usporedbom eksperimentalno dobivene vrijednosti maksimalnog kapaciteta sorpcije ( $q_{\max}$ ) koji iznosi 0,215 mmol/g, s rezultatima prikazanim u tablici 4 može se uočiti je da je bolje slaganje postignuto sa Sipsovom izotermom nego s Langmuirovom izotermom. Izračunati maksimalni kapacitet sorpcije za Sipsovu,  $M$ , iznosi 0,236 mmol/g, a za Langmuirovu 0,246 mmol/g. Freundlichova izoterma ne sadrži  $M$  kao konstantu. Iz izračunatih RMSE vrijednosti prikazanih u tablici 4 vidi se vrlo dobro slaganje eksperimentalno dobivenih rezultata sorpcije bakrovih iona na usitnjenim ljuskama kikirikija s modelima izoterma te da je RMSE vrijednost izračunata za Langmuirovu izotermu najniža. Može se zaključiti kako Langmuirova izoterma, usporedbom s Freundlichovom i Sipsovom izotermom, najbolje opisuje proces sorpcije bakrovih iona na usitnjennoj ljusci kikirikija, klase čestica promjera između 100 i 200  $\mu\text{m}$ .

## **4. ZAKLJUČAK**

Proveden je proces sorpcije bakrovih iona na usitnjenoj ljustici kikirikija klase čestica promjera između 100 i 200  $\mu\text{m}$ . Proces se odvijao pri izoternim uvjetima ( $T = 27^\circ\text{C}$ ) i brzini miješanja od 200 okr./min u suspenzijama s 1 g usitnjene ljustice kikirikija i 0,2 L otopine bakrovih iona različitih početnih koncentracija, u trajanju od 96 sati. Temeljem obrađenih rezultata za opisani sustav može se zaključiti:

- u svim ispitivanim sustavima ravnoteža je postignuta nakon 24 sata
- povećanje početne koncentracije otopine bakrovih iona gotovo ne utječe na količinu bakrovih iona vezanih na usitnjenoj ljustici kikirikija u ravnoteži
- učinkovitost sorpcije bakrovih iona na usitnjenoj ljustici kikirikija opada kako raste početna koncentracija otopine bakrovih iona
- Langmuirova izoterma, usporedbom s Freundlichovom i Sipsom izotermom, najbolje opisuje proces sorpcije bakrovih iona na usitnjenoj ljustici kikirikija.

## **5. LITERATURA**

## LITERATURA

1. *F. Fu, Q. Wang*, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 2011; 92: 407 – 418.
2. *I. Jajčinović, A. Štrkalj, I. Brnardić*, Primjena primjena imobiliziranog TiO<sub>2</sub> za uklanjanje Cu(II) iona. *Kemija u industriji*. 2021. 70: 669 – 673.
3. *P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton*, Heavy metals toxicity and the environment. *Experientia Supplementum*. 2012; 101: 133 – 164. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4\_6
4. *Z. Lončarić, I. Kadar, Z. Jurković, V. Kovačević, B. Popović, K. Karalić*, Teški metali od polja do stola, 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, Zbornik radova. 2012; 14 – 23.
5. URL: <https://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm> (9.6.2022.)
6. URL: <https://www.researchgate.net/profile/Mahipal-Singh-Sankhla/publication/344872496/figure/fig1/AS:950505090064390@1603629481800/Different-Sources-of-Heavy-Metal-Contamination-in-Water-Aquaculture.png> (1.7.2022.)
7. URL: [https://cdn.uanews.arizona.edu/s3fs-public/images/uanow/Native\\_Copper\\_2.jpg](https://cdn.uanews.arizona.edu/s3fs-public/images/uanow/Native_Copper_2.jpg) (1.7.2022.)
8. URL: <https://www.britannica.com/science/copper> (11.6.2022.)
9. URL: <https://www.mountsinai.org/health-library/supplement/copper> (12.6.2022.)
10. *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.
11. *Institute of Medicine (US) Panel on Micronutrients*. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. Washington (DC): National Academies Press (US); 2001. 7, Copper.
12. *V. Husak*, Copper and copper-containing pesticides: Metabolism, Toxicity and Oxidative Stress. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2015; 2. doi: <https://doi.org/10.15330/jpnu.2.1.38-50>
13. URL: <https://extension.umn.edu/micro-and-secondary-macronutrients/copper-crop-production> (11.6.2022.)
14. URL: <https://www.zakon.hr/z/124/Zakon-o-vodama> (11.6.2022.)



15. *P. Poneković*, Upotreba pivskog tropa za uklanjanje bojila iz otpadnih voda. Završni rad. Veleučilište u Karlovcu, Odjel prehrambene tehnologije . Karlovac, 2021.
16. *A. Štrkalj*, Onečišćenje i zaštita voda, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
17. *A. Tomas*, Otpadne vode- karakteristike, zaštita, zakonska regulativa. Završni rad. Veleučilište u Karlovcu, Odjel sigurnosti i zaštite. Karlovac, 2016.
18. URL: [https://www.netsolwater.com/netsol-water/assets/img/product-images/Treatment\\_of\\_waste\\_water\\_by\\_adsorption.jpg](https://www.netsolwater.com/netsol-water/assets/img/product-images/Treatment_of_waste_water_by_adsorption.jpg) (1.7.2022.)
19. *R. Li, Y. Zhang, W. Chu, Z. Chen, J. Wang*, Adsorptive removal of antibiotics from water using peanut shells from agricultural waste RSC Advances, 2018; 8: 13546 – 13555 doi: 10.1039/C7RA11796E
20. *E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros*, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environment International. 2014; 30: 953 – 971 doi: 10.1016/j.envint.2004.02.001.
21. *T. Jurić*, Uklanjanje sintetskog bojila metilenskog modrila iz vodenih otopina upotrebom različitih bioadsorbensa. Diplomski rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek. Osijek, 2014.
22. *P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler*, Atkin's Physical chemistry. 11. izdanje. Oxford; Oxford University Press: 2018.
23. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=566> (13.6.2022.)
24. *A. Robalds, G. M. Naja, M. Klavins*, Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption, Journal of Hazardous Materials. 304 (2016) 553 – 556, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.042.
25. URL: [https://www.rubolab.de/images\\_txp/84.png](https://www.rubolab.de/images_txp/84.png) (1.7.2022.)
26. *A. Bahl, B.S. Bahl, G.D. Tuli*, Essentials of physical chemistry. 8, Adsorption S. Chand 2000, str. 843 – 852
27. *S. Bai, T. Wang, Z. Tian, K. Cao, J. Li*, Facile preparation of porous biomass charcoal from peanut shell as adsorbent. Scientific Reports. 2020; 15845.
28. *Z.A. AlOthman, M. Naushad, R. Ali*, Kinetic, equilibrium isotherm and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption onto low-cost adsorbent developed from peanut shell activated with phosphoric acid. Environ Sci Pollut. 2013; 20:3351 – 3365. doi: 10.1007/s11356-012-1259-4
29. *A.G. Varghese, S.A. Paul, M.S. Latha*, Green Adsorbents for Pollutant Removal; 4, Cellulose based Green Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewater, Springer Nature Switzerland AG 2018; 136 str.

30. *A. V. Buntić*, Priprema agroindustrijskog otpada za izdvajanje kationskih bojila i bioloških molekula iz vodene otopine procesom biosorpcije. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd: 2017.
31. URL: <https://cdn.harvesttotable.com/htt/2017/02/23180515/Peanut-sprout-bigstock--1024x768.jpg> (1.7.2022.)
32. URL: <https://www.ruralsprout.com/wp-content/uploads/2020/11/harvesting-peanuts-1.jpg.webp> (1.7.2022.)
33. URL: <https://media.istockphoto.com/photos/peanuts-isolated-on-white-background-picture-id1128186174?k=20&m=1128186174&s=612x612&w=0&h=K0IYdL4gNmTL3SOyA qu7OQRP9GxX1DWjxHYL8VaSIJ4=> (1.7.2022.)
34. *S. Rangabhashiyam, M. Anu, M.S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju*, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014; 2: 398 – 414.
35. URL: <http://struna.ihjj.hr/naziv/adsorpcijska-izoterma/5749/> (12.6.2022.)
36. *M. Rahman, M. Muttakin, A. Pal, A.Z. Shafiullah, B.B. Saha*, A Statistical Approach to Determine Optimal Models for IUPAC-Classified Adsorption Isotherms. *Energies*. 2019; doi: 10.3390/en12234565
37. *K.Y. Foo, B.H. Hameed*, (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. , 156(1), 2 – 10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013
38. *N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi*, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of chemistry*. 2017. doi:10.1155/2017/3039817
39. *I. Vekić*, Usporedba izrade krivulja umjeravanja na Perkin Elmerovim spektrofotometrima serije lambda. Završni rad. Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet Split. Split, 2019.
40. *S. Svilović*, Vježbe iz kemijskih reaktora (nerecenzirana skripta), Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2017.) 9–16.