

Ravnoteža adsorpcije bakrovih iona iz bakrovog (II) klorida na humusu

Grabner, Tina

Master's thesis / Diplomski 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:766811>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

RAVNOTEŽA ADSORPCIJE BAKROVIH IONA IZ
BAKROVOG(II) KLORIDA NA HUMUSU

DIPLOMSKI RAD

TINA GRABER

Matični broj: 290

Split, listopad 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

RAVNOTEŽA ADSORPCIJE BAKROVIH IONA IZ
BAKROVOG(II) KLORIDA NA HUMUSU

DIPLOMSKI RAD

TINA GRABER
Matični broj: 290

Split, listopad 2022.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MATERIALS**

**EQUILIBRIUM ADSORPTION OF COPPER IONS
FROM COPPER (II) CHLORIDE ON HUMUS**

DIPLOMA THESIS

TINA GRABER

Parent number: 290

Split, October 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 25. ožujka 2022.

Mentor: doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek

RAVNOTEŽA ADSORPCIJE BAKROVIH IONA IZ BAKROVOG(II) KLORIDA NA HUMUSU

Tina Graber, 290

Sažetak: Ispitana je adsorpcija bakrovih iona na prosijanom humusu u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ($2,664 \text{ mmol dm}^{-3}$, $4,244 \text{ mmol dm}^{-3}$, $6,203 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,013 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $9,949 \text{ mmol dm}^{-3}$). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 308 K i brzini okretaja od 200 okr min^{-1} , u trajanju od 96 h te veličini čestica $< 500 \text{ }\mu\text{m}$. Početne i ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini bakrovog(II) klorida, c_0 i c_e , izmjerene su mjerenjem na UV/VIS spektrofotometru pri valnoj duljini od 815 nm. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se količina adsorbiranih bakrovih iona (q_e) neznatno mijenja s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_0), a svoju maksimalnu vrijednost dostiže pri početnoj koncentraciji od $8,013 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $q_e = 0,495 \text{ mmol g}^{-1}$ za uvjete pri kojima je eksperiment proveden. Najviši učinak adsorpcije bakrovih iona postignut je pri najnižoj odabranoj početnoj koncentraciji otopine bakrovog(II) klorida ($c_0=2,664 \text{ mmol dm}^{-3}$) i iznosi 57,375% te nakon toga opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Najbolje slaganje eksperimentalnih podataka s modelima izoterme pokazuje Langmuirov adsorpcijski model.

Ključne riječi: humus, adsorpcija, bakar, izoterme

Rad sadrži: 40 stranica, 15 slika, 5 tablica, 18 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Jelena Jakić	predsjednica
2. Doc. dr. sc. Maša Buljac	član
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

Datum obrane: 26. listopada 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-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: Materials

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25.
(March 25th, 2022)

Mentor: Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor

EQUILIBRIUM ADSORPTION OF COPPER IONS FROM COPPER (II) CHLORIDE ON HUMUS

Tina Graber, 290

Abstract: The adsorption of copper ions on sieved humus was studied depending on the different initial concentrations of copper ion solutions ($2.664 \text{ mmol dm}^{-3}$, $4.244 \text{ mmol dm}^{-3}$, $6.203 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8.013 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $9.949 \text{ mmol dm}^{-3}$). The experiment was carried out at a constant temperature of 308 K, stirring speed of 200 rpm, and a particle size of $< 500 \text{ }\mu\text{m}$ for 96 h. The initial and equilibrium concentrations of copper ions in the copper(II) chloride solution, c_0 and c_e , were measured by measuring on a UV/VIS spectrophotometer at a wavelength of 815 nm. Based on the results obtained, it can be concluded that the amount of copper ions adsorbed (q_e) changes slightly with the increase of initial concentration of copper ions in solution (c_0), reaching its maximum value at an initial concentration of $8.013 \text{ mmol dm}^{-3}$ with the value of $q_e = 0.495 \text{ mmol g}^{-1}$ for the conditions under which the experiment was conducted. The copper ions adsorption efficiency reaches its maximum value for the lowest selected initial concentration of $2.664 \text{ mmol dm}^{-3}$ with the value of 57.375% and then decreases with the increase of initial concentration of copper ions in solution. The best agreement of the experimental data with the isotherm models is shown by the Langmuir adsorption model.

Keywords: humus, adsorption, copper, isotherms

Thesis contains: 40 pages, 15 pictures, 5 tables, 18 literary references

Original in: Croatian

Defence Committee:

- | | |
|---------------------------------------------|--------------|
| 1. Jelena Jakić, PhD, assistant prof. | chair person |
| 2. Maša Buljac, PhD, assistant prof. | member |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD, assistant prof. | supervisor |

Defence date: October 26th, 2022

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. Marija Nikole
Mužeka u razdoblju od lipnja do rujna 2022. godine.*

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Mariju Nikoli Mužeku na trudu, razumijevanju, uputama i savjetima prilikom izrade diplomskog rada. Zahvaljujem mu se na njegovom strpljenju i izdvojenom vremenu.

Zahvaljujem se obitelji i prijateljima koji su uvijek bili uz mene.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti otopine bakrovog(II) klorida dihidrata u ultračistoj vodi različitih početnih koncentracija.
- Pripremiti suspenzije dodatkom humusa otopinama bakrovih iona i provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru.
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija otopina bakrovih iona na ravnotežu adsorpcije bakrovih iona na humusu te procijeniti učinkovitost adsorpcije.
- Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka naći adsorpcijsku izotermu koja najbolje opisuje ravnotežu adsorpcije bakrovih iona na humusu.

SAŽETAK

Ispitana je adsorpcija bakrovih iona na prosijanom humusu u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ($2,664 \text{ mmol dm}^{-3}$, $4,244 \text{ mmol dm}^{-3}$, $6,203 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,013 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $9,949 \text{ mmol dm}^{-3}$). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 308 K i brzini okretaja od 200 okr min^{-1} , u trajanju od 96 h te veličini čestica $< 500 \text{ }\mu\text{m}$. Početne i ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini bakrovog(II) klorida, c_0 i c_e , izmjerene su mjerenjem na UV/VIS spektrofotometru pri valnoj duljini od 815 nm . Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se količina adsorbiranih bakrovih iona (q_e) neznatno mijenja s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_0), a svoju maksimalnu vrijednost dostiže pri početnoj koncentraciji od $8,013 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $q_e = 0,495 \text{ mmol g}^{-1}$ za uvjete pri kojima je eksperiment proveden. Najviši učinak adsorpcije bakrovih iona postignut je pri najnižoj odabranoj početnoj koncentraciji otopine bakrovog(II) klorida ($c_0=2,664 \text{ mmol dm}^{-3}$) i iznosi $57,375\%$ te nakon toga opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Najbolje slaganje eksperimentalnih podataka s modelima izoterme pokazuje Langmuirov adsorpcijski model.

Ključne riječi: humus, adsorpcija, bakar, izoterme

SUMMARY

The adsorption of copper ions on sieved humus was studied depending on the different initial concentrations of copper ion solutions (2.664 mmol dm⁻³, 4.244 mmol dm⁻³, 6.203 mmol dm⁻³, 8.013 mmol dm⁻³ i 9.949 mmol dm⁻³). The experiment was carried out at a constant temperature of 308 K, stirring speed of 200 rpm, and a particle size of < 500 μm for 96 h. The initial and equilibrium concentrations of copper ions in the copper(II) chloride solution, c_0 and c_e , were measured by measuring on a UV/VIS spectrophotometer at a wavelength of 815 nm. Based on the results obtained, it can be concluded that the amount of copper ions adsorbed (q_e) changes slightly with the increase of initial concentration of copper ions in solution (c_0), reaching its maximum value at an initial concentration of 8.013 mmol dm⁻³ with the value of $q_e = 0.495$ mmol g⁻¹ for the conditions under which the experiment was conducted. The copper ions adsorption efficiency reaches its maximum value for the lowest selected initial concentration of 2.664 mmol dm⁻³ with the value of 57.375% and then decreases with the increase of initial concentration of copper ions in solution. The best agreement of the experimental data with the isotherm models is shown by the Langmuir adsorption model.

Keywords: humus, adsorption, copper, isotherms

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. TLO	4
1.1.1. Nastanak tla.....	4
1.1.2. Uloge tla.....	6
1.1.3. Sastav tla.....	6
1.1.4. Fizikalne karakteristike tla.....	9
1.1.5. Kemijske karakteristike tla.....	10
1.2. HUMUS	11
1.3. TEŠKI METALI	14
1.3.1. Izvori teških metala i njihov utjecaj na okoliš.....	15
1.3.2. Utjecaj teških metala na zdravlje ljudi.....	17
1.3.3. Bakar.....	18
1.4. ADSORPCIJA	20
1.4.1. Adsorpcijske izoterme.....	21
1.4.1.1. Langmuirova izoterma.....	21
1.4.1.2. Freundlichova izoterma.....	22
1.4.1.3. Tothova izoterma.....	22
1.4.1.4. Redlich-Petersonova izoterma.....	23
1.4.1.5. Sipsova izoterma.....	23
2. EKSPERIMENTALNI DIO	24
2.1. MATERIJAL I KEMIKALIJE	25
2.2. INSTRUMENTI	26
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA	28
2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona i učinkovitost adsorpcije na humusu.....	28
3. REZULTATI I RASPRAVA	29
3.1. UTJECAJ RAVNOTEŽNIH KONCENTRACIJA BAKROVIH IONA IZ BAKROVOG(II) KLORIDA NA KOLIČINU ADSORBIRANIH BAKROVIH IONA NA HUMUSU	30
3.2. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI	32
4. ZAKLJUČAK	37

5.	LITERATURA.....	39
-----------	------------------------	-----------

UVOD

Tlo predstavlja biološki aktivan rastresiti sloj površinskog dijela litosfere. Sastavljen je od krute, kapljevite i plinovite faze te je obilježen specifičnim morfološkim, kemijskim, fizikalnim i biološkim značajkama. U tlu je najviše zastupljena čvrsta faza koja se sastoji od mineralnog i organskog dijela, dok tekuću fazu čine voda i njene otopljene tvari, a plinovitu zrak. Mineralne krute tvari potječu od matične stijene, a organska kruta tvar je uglavnom humus nastao od organske tvari biljnih ostataka ili je dodan gnojdbom.

Humus, kao specifična organska tvar tla koloidnog karaktera, podrazumijeva svu mrtvu organsku tvar u tlu koja je nastala nepotpunom razgradnjom u procesima humifikacije biljnih i životinjskih ostataka te mikroorganizama. Humus ima značajnu ulogu u smanjenju štetnog učinka različitih agrokemijskih sredstava na biljke i cijeli agroekosustav. Od ukupne količine različitih kemijskih sredstava koje se koriste u poljoprivredi i dospiju u tlo, čak 50% zadržava se u humusu, što u značajnoj mjeri smanjuje rizik od ulaska tih tvari u biljku i njihovo ispiranje u površinske i podzemne vode.

Tlu u današnje vrijeme sve više prijete prekomjeren sadržaj teških metala čiji izvor u tlu može biti prirodnog i antropogenog podrijetla.

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost adsorpcije iona bakra iz vodene otopine bakrovog(II) klorida, koji predstavlja izvor teškog metala, pomoću prosijanog humusa.

1. OPĆI DIO

1.1. TLO

Tlo je biološki aktivan rastresiti sloj površinskog dijela litosfere sastavljen od krute, kapljevite i plinovite faze, obilježen specifičnim morfološkim, kemijskim, fizikalnim i biološkim značajkama. Činitelji tvorbe tala, pod djelovanjem kojih ona nastaju i razvijaju se, jesu: matični supstrat (litosfera), živi organizmi, klima, reljef, hidrološki uvjeti, čovjekova djelatnost i vrijeme.¹

U čvrstoj fazi tla ističu se čestice pijeska, sitnoga pijeska, praha, gline i koloidne čestice. Ti su mehanički elementi najčešće međusobno povezani u veće ili manje nakupine: strukturne agregate. Mrvičasta struktura tla (nakupine veličine 2 do 10 mm) ekološki je i biljno-proizvodno najpoželjnija. Tekuća faza tla sastoji se od vode u kojoj su koloidno dispergirane različite anorganske i organske tvari. U tekućoj fazi tla za biljnu je proizvodnju vrlo značajna koncentracija biogenih elemenata (N, P, K, Ca, Mg i dr.), stimulativnih i toksičnih iona te koncentracija vodikovih iona (pH-vrijednost tla). Količine vode i zraka u tlu mijenjaju se ovisno o količini oborina, dotjecanju vode sa strane i evaporaciji/transpiraciji. Odnosi vode i zraka u tlu snažno utječu na fizikalno-kemijske i kemijsko-biološke procese u tlu.¹

Ovisno o prirodnim i kulturološkim uvjetima, tla sadrže od 2 do 10% mrtve organske tvari (humus). To je vrlo dinamična komponenta tla i u stalnim je transformacijama ovisno o hidrotermičkim uvjetima, mikroorganizmima u tlu i čovjekovu utjecaju. Količina i kakvoća humusa vrlo su važni činitelji i pokazatelji proizvodne snage tla. Veći udio huminskih kiselina, u odnosu na fulvinske kiseline, u sastavu humusa odaje bolju kakvoću humusa i ekološki povoljnije stanje tla. Organizme tla čine mnogobrojne i raznolike vrste, a najvažniji su biološki činitelji tvorbe tla: virusi, bakterije, gljive, alge, kišne gliste i kukci. Razvojem tehnologije, i čovjek sve snažnije utječe na stanje tla njegovim globalnim onečišćenjem te snažnom primjenom strojeva i kemijskih sredstava u poljodjelstvu.¹

1.1.1. Nastanak tla

Tlo je prirodna tvorevina, nastala složenim i dugotrajnim procesima djelovanjem atmosfere, hidrosfere i biosfere na matičnu stijenu (litosferu), tj. supstrat. Nastanak tla

je dugotrajan proces koji može potrajati i po nekoliko tisućljeća, a na nekim supstratima kao što je vapnenac, i stotina tisuća odnosno milijun godina.²

Glavni pedogenetski čimbenici nastanka tla su:²

- matični (petrografski) supstrat (litosfera)
- toplina, voda, vjetar i ostali okolišni čimbenici
- kemijski agensi, osim vode još su kiseline, lužine, soli, plinovi, itd.
- biljke i životinje
- čovjek sa svojom aktivnošću.

Stijena se postupno usitnjava djelovanjem pedogenetskih čimbenika te najprije tvori trošinu koja je sposobna držati vodu. Voda dalje uzrokuje procese kemijskog trošenja primarnih minerala te dovodi do stvaranja sekundarnih minerala. Time u prvom redu dolazi do naseljavanja jednostavnih autotrofnih organizama (bakterije i alge). Nakon njih, slijede lišajevi koji oslobađaju biogene elemente i snažno djeluju na matičnu stijenu. Njihovim odumiranjem nastaje humus i stvaraju se uvjeti za rast viših biljaka. U trenutku kada se na trošinu naseli život i počne proces humifikacije može se pričati o tlu.²

Pedogenetski procesi su svi oni procesi koji sudjeluju u nastajanju tla, tj. razvoju pedosfere, i razvrstavaju se u sljedeće temeljne skupine:²

- trošenje litosfere koje podrazumijeva fizikalne i kemijske promjene matične stijene te nastanak trošine (detritata)
- tvorba organske tvari pedosfere je proces obogaćivanja rahle trošine (detritata) organskom tvari ili biotizacija, odnosno naseljavanje živih organizama koji obogaćuju tlo organskim tvarima
- razgradnja organske tvari u pedosferi podrazumijeva truljenje i gnjiljenje organskih tvari u tlu djelovanjem mnogih kemijskih i fiziološki aktivnih spojeva koji ulaze u reakcije s mineralnom trošinom
- migracije, odnosno premještanje sastavnih dijelova pedosfere su procesi pod utjecajem vode koja prolazi kroz tlo i na taj način otapa topljive sastavnice i premješta ih u dublje slojeve tla
- novotvorba, podrazumijeva sintezu produkata trošenja minerala pa tako nastaju najaktivnije koloidne sastavnice tla - sekundarni minerali, ili minerali gline.

1.1.2. Uloge tla

Uloga tla u održavanju društva i okoliša je vrlo složena i istraživanja neprestano doprinose novim uvidima u sve funkcije tla. Funkcije tla mogu se podijeliti u nekoliko kategorija - one više povezane uz ekološke aspekte, dok su ostale povezane kulturalnim, sociološkim, ekonomskim ili tehničkim funkcijama. Na taj način tlo ne služi samo za razvoj poljoprivrede, šumarstva i proizvodnju biomase, nego i za filtriranje, puferiranje i transformaciju raznih tvari unutar tla.²

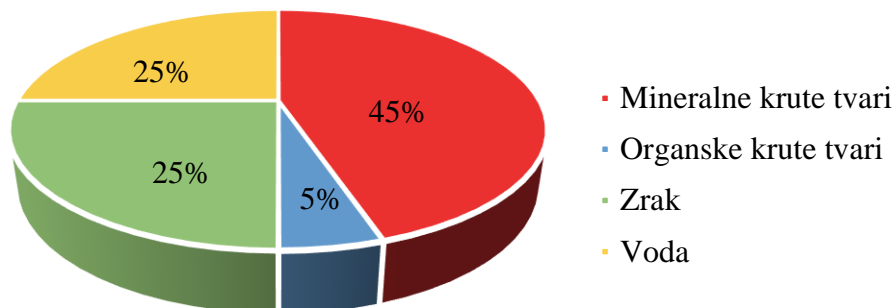
Najvažnije uloge tla su sljedeće:²

- proizvodno-gospodarska uloga - opskrba biljaka hranjivim tvarima, vodom i zrakom, što omogućuje primarnu produkciju organske tvari (fotosinteza)
- ekološko-regulacijska uloga tla - tlo prima, sakuplja, izmjenjuje i filtrira različita onečišćenja
- klimatsko regulacijska uloga tla - tlo je važna karika u lancu biotransformacije organskog ugljika, te snažno utječe na sadržaj CO₂, metana i drugih plinova koji uzrokuju “učinak staklenika”
- tlo kao izvor sirovina - značajan izvor sirovina, posebice u građevinarstvu (kamen, šljunak, glina, pijesak itd.)
- tlo kao izvor genetskog bogatstva i biološke raznolikosti. Na jednom hektaru poljoprivrednog tla, u površinskom sloju od 20 cm, nalazi se više od 20 tona različitih organizama
- tlo kao povijesni medij - arheološka nalazišta i paleontološki materijali
- tlo kao prostor za naselja i infrastrukturu - izgradnja urbanih područja, prometnica, itd.
- tlo kao medij odlaganja otpada
- uloga tla u oblikovanju krajobraza.

1.1.3. Sastav tla

Prema svojim značajkama tlo je trofazni sustav sastavljen od krute, tekuće i plinovite faze (slika 1.1., tablica 1.1.), koje su međusobno tako raspoređene da tlu daju osobine porozne mase. Krutu sastavnicu tla, koja čini 50% od njegove ukupne zapremnine, čine

mineralni dio na koji otpada 90% što je ujedno 45% ukupne zapremnine tla, te organski dio na koji otpada 10% ili 5% ukupne zapremnine tla.³



Slika 1.1. Sastav tla

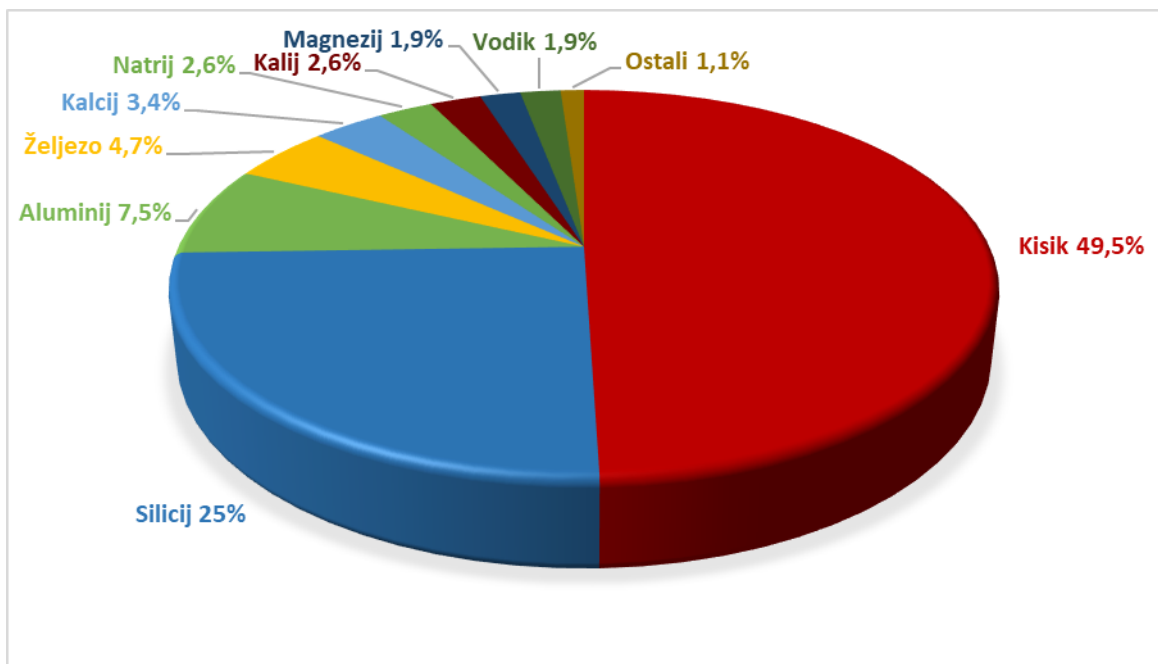
Međusobni odnos sastavnica je dinamička vrijednost, koja se mijenja praktički iz minute u minutu. Naime, čim korijen biljke primi neku količinu vode iz pora tla, na mjesto te vode dolazi zrak. Mineralne krute tvari potječu od matične stijene, a organska kruta tvar je uglavnom humus nastao od organske tvari biljnih ostataka ili je dodan gnojidbom.³

Tablica 1.1. Kemijski sastav tla³

Čvrsta faza		Tekuća faza	Plinovita faza
50%		25%	25%
Anorganski dio 95%	Organski dio 5%	Vodene otopine soli i plinova	O ₂ 20,0%
Primarni minerali 80%	Pretežito koloidi		N ₂ 78,6%
Sekundarni minerali 20%			Ar 0,9%
			CO ₂ 0,5%

Gornji, rastresiti dio Zemljine kore, koji je nastao raspadanjem litosfere pod utjecajem klimatskih čimbenika i djelovanjem živih organizama, transformiran je u prirodno biljno stanište, supstrat iz koga biljke korijenovim sustavom usvajaju sve neophodne mineralne tvari za svoj rast i razvitak.³

Elementarni sastav Zemljine kore (slika 1.2.) čini više od 2 000 različitih minerala izgrađenih od oko 90 kemijskih elemenata od kojih su 81 stabilni nuklidi, pri čemu njih 8 gradi više od 98% litosfere.³



Slika 1.2. Rasprostranjenost elemenata u Zemljinoj kori

Gotovo polovicu udjela litosfere zauzima kisik (49,5%), slijedi ga silicij (25%), zatim aluminij i željezo koji zajedno sudjeluju u udjelu s oko 14% te grupa elemenata: Ca, Na, K, i Mg od kojih svaki pojedinačno u litosferi sudjeluje sa 2-3%. Preostalih elemenata zajedno ima u količini manjoj od 1%. U tu grupu ulaze elementi C, H, N, S, P i Mn. Mikroelementi u sastavu litosfere su sljedeći: Cu, Zn, Co, B, Mo i dr.³

Anorganski dio čvrste faze tla čine mineralne tvari porijeklom iz Zemljine kore: eruptivne, sedimentne i magmatske stijene. Tu se ubrajaju:³

- fragmenti čvrstih stijena (šljunak i kamen)
- međuproizvodi trošenja i neogeneze
- oksidi silicija, mangana, željeza i aluminija
- nesilikatni materijali

- sekundarni aluminosilikati (mineralne gline).

Minerali koji ulaze u sastav tla dijele se u dvije skupine:³

- primarni minerali se u granulometrijskoj analizi tla definiraju kao pijesak i prah čija je površina relativno mala. Najrasprostranjeniji primarni minerali su minerali silikata i aluminosilikati (kvarc, liskuni, itd.).
- sekundarni minerali zajedno s organskom tvari predstavljaju aktivnu frakciju tla. Na taj način čine manji dio krute faze u odnosu na količinu primarnih minerala. Imaju svojstva koloida, negativno su nabijeni i mogu sorbirati katione. Mogu se svrstati u tri skupine: kaoliniti, smektiti (montmorilonit) i iliti (hidratizirani liskuni).

1.1.4. Fizikalne karakteristike tla

Fizikalne karakteristike tla su:⁴

- tekstura tla koja predstavlja udio pojedinih čestica u građi krute faze tla (glina, prah, pijesak, šljunak i skelet), ovisno o njihovoj veličini, odnosno promjeru
- struktura tla - način povezivanja ili nakupljanja mehaničkih elemenata tla i označava međusobni prostorni raspored krutih čestica
- relativna gustoća tla - broj koji pokazuje koliko je puta masa tla veća od mase jednakog volumena vode
- konzistencija tla - promjene stanja tla djelovanjem sila kohezije i adhezije uslijed različitog sadržaja vode. Najviše ovisi o količini i vrsti minerala gline, te sadržaju vlage u tlu.
- poroznost tla - pore ili šupljine u tlu su slobodni prostori između strukturnih agregata, a njihov ukupni sadržaj izražen u volumnim postotcima naziva se poroznost tla. U porama se mogu nalaziti zrak, voda ili dijelovi žive prirode.
- temperatura tla - sunčeva energija je glavni izvor zagrijavanja tla. Energija upijena u tlo zagrijava krute, tekuće i plinovite sastavnice tla i širi se od površine prema dubljim dijelovima. Toplina je važna za aeraciju i kretanje vlage u tlu.

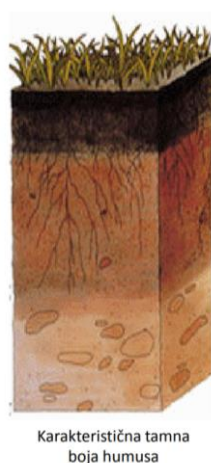
1.1.5. Kemijske karakteristike tla

Kemijske karakteristike tla posljedica su velikog broja raznovrsnih pedogenetskih procesa i izravno utječu na biološke, mehaničke i fizikalne značajke tla i plodnost tla. Kemijskim procesima u tlu iz primarnih minerala nastaju novi spojevi, pri čemu se neki od nastalih spojeva nepovratno gube u procesima ispiranja tla, a neki se uključuju u geokemijske ili biološke cikluse pa se brojnim daljnjim transformacijama vraćaju u tlo.⁵ Najvažnije kemijske karakteristike tla su:⁵

- sorpcijska sposobnost tla - predstavlja sposobnost tla da na sebe veže i zadržava različite tvari; ione i molekule u otopini tla, koloidne čestice suspendirane u vodi, čestice većih dimenzija i mikroorganizme koji žive u tlu. Mehanizmi tog vezanja mogu biti mehanički, fizikalni, kemijski, fizikalno-kemijski i biološki.
- kemijski sastav tekuće faze tla - voda u tlu uvijek sadrži otopljene različite tvari pa se može reći da je voda u tlu zapravo otopina ili suspenzija tla. Kemijski sastav vode mijenja se prolaskom kroz tlo, s obzirom da stupa u niz reakcija s krutom i plinovitom fazom tla, obogaćujući se mineralima i tvarima iz tla.
- reakcija tla - među mnogim procesima koji se odvijaju u otopini tla, jedan od važnijih za vodenu otopinu svakako je disocijacija kiselina i baza, pri čemu se oslobađaju H^+ i OH^- ioni te ovisno o njihovoj koncentraciji otopina tla može biti kisela, neutralna ili lužnata
- humus u tlu - predstavlja najvažniju kemijsku sastavnicu tla.

1.2. HUMUS

Humus, kao specifična organska tvar tla koloidnog karaktera, podrazumijeva svu mrtvu organsku tvar u tlu koja je nastala nepotpunom razgradnjom u procesima humifikacije biljnih i životinjskih ostataka te mikroorganizama. Stabilna je amorfna, smeđe do crna smjesa koloidnih supstanci vrlo složena sastava, koja se ne može izraziti jedinstvenom kemijskom formulom (slika 1.3.). Ne predstavlja određenu kemijsku tvar niti grupu sličnih spojeva koji bi se kemijski mogli lako definirati, stoga je razumljivo da humus različitih tala posjeduje bitno drugačija kemijska i fizikalna svojstva.⁶



Slika 1.3. Prikaz horizonta tla među kojima je humus kao „prvi“ površinski sloj tla⁷

Humusna tvar se dijeli na:⁶

- nespecifične humusne tvari
- specifične humusne tvari.

Nespecifične humusne tvari zauzimaju 10-15% ukupne količine organske tvari. Čine ih: bjelančevine, aminokiseline, ugljikohidrati i njihovi derivati, enzimi, vitamini, antibiotici, polifenoli, smole. Određuju se uglavnom kromatografskim metodama.⁶

Specifične humusne tvari se sastoje od visokomolekulskih produkata humifikacije koji čine 85-90% organske tvari. Nastaju kondenzacijom i polimerizacijom, tamno smeđe su boje i imaju svojstva kiselina. Dijelev se na: huminske kiseline, fulvinske kiseline i humine.⁶

Huminske kiseline su visoko molekulske organske kiseline koje pokazuju svojstva karakteristična za koloidne otopine i sa metalima izgrađuju soli - humate koje su u manjoj ili većoj mjeri topljive u vodi. U odnosu na huminske kiseline, fulvinske kiseline imaju niži stupanj kondenzacije i stoga znatno manji udio aromatskog dijela jezgre, manju količinu ugljika te nešto više fenolnih i metoksilnih skupina. Fulvinske kiseline, kao i sve njihove soli, dobro su topljive u vodi, što dovodi do njihovog ispiranja iz tla. Humin je dio humusa koji se ne može ekstrahirati slabim alkalijским otopinama i najveći dio je stabilno vezan s mineralima gline u međulamelarnom prostoru. Premda je utjecaj svake od komponenata humusa na plodnost tla bitno različit, s praktičnog stajališta vrijedi pravilo da veći sadržaj huminskih kiselina u odnosu na fulvinske kiseline, kao i veći sadržaj huminskih i fulvinskih kiselina u odnosu na huminski ostatak predstavlja povoljnije stanje kakvoće humusa i veću dubinu humifikacije organske tvari u tlu.⁶

Sadržaj organske tvari u tlu može se povećavati, smanjivati ili zadržavati na istoj razini. Promjene su spore jer su komponente humusa, huminske i fulvinske kiseline, vrlo otporne na razlaganje. Organska tvar u tlu sadrži prosječno 50-54% ugljika i 4-6% dušika pa je omjer C/N približno 10:1. Oranjem se zaorava više ili manje žetvenih ostataka širokog C/N omjera, a i primjenom organskih gnojiva u tlo se unosi organska tvar s prilično širokim omjerom C/N. Omjer ugljika i dušika ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tla pa je tako u kiselim tlima uobičajeno širi nego u neutralnim i lužnatim tlima.⁶

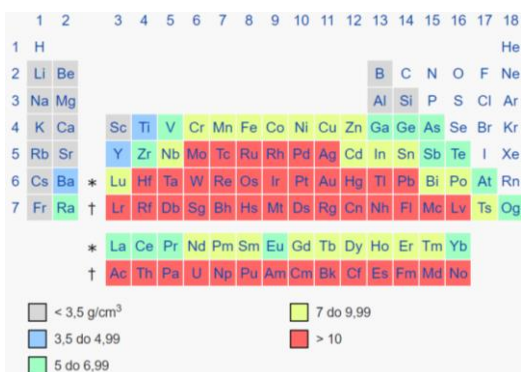
Značaj humusa u tlu može se promatrati s fizikalnog, kemijskog i biološkog aspekta. U fizikalnom pogledu humus poboljšava vodnozračni režim i termička svojstva tla. Tlo s više humusa je tamnije boje te apsorbira veću količinu Sunčeve radijacije uz njegovo brže zagrijavanje. Nezamjenjiva je uloga humusa u nastanku strukturnih agregata tla i nastajanju mrvičaste strukture koja poboljšava aeraciju i drenažu. Strukturna tla vežu više vode, manje su podložna eroziji i ispiranju koloidnih čestica te se znatno lakše obrađuju.⁶

S kemijskog aspekta humus znatno povećava kapacitet tla za sorpciju iona i povećava pufersku sposobnost tla. U procesima mineralizacije mrtve organske tvari oslobađa se niz biogenih elemenata, koje zatim biljke iz otopine tla usvajaju tijekom rasta i razvoja. Predstavlja izvor biljnih hranjiva, posebno dušika (50% od potrebnih količina), a utječe i na mobilnost hranjiva u tlu i na rast biljaka preko usvajanja aminokiselina. Značajna je uloga organske tvari i u sprječavanju kemijskog vezanja fosforne kiseline nakon

gnojidbe fosforom, naročito u kiselj sredini gdje lako nastaju netopljivi i nepristupačni Fe- i Al-fosfati. Stoga je humus naročito važan u opskrbi biljaka fosforom, kalcijem i željezom, kao izvor dijela potrebnog sumpora i kalija kao i drugih biogenih elemenata. Pored navedenog, humus ima značajnu ulogu i u smanjenju štetnog učinka različitih agrokemijskih sredstava na biljke i cijeli agroekosustav. Od ukupne količine pesticida, herbicida i drugih kemijskih sredstava koje se koriste u poljoprivredi i dospiju u tlo, čak 50% zadržava se u humusu, što u značajnoj mjeri smanjuje rizik od ulaska tih tvari u biljku i njihovo ispiranje u površinske i podzemne vode.⁸

1.3. TEŠKI METALI

Pojam teški metali podrazumijeva sve metale čija je gustoća veća od 5 g cm^{-3} te obuhvaća prijelazne metale, neke metaloide, lantanoide i aktinide (slika 1.4.).⁹



Slika 1.4. Gustoća metala i metaloida u tablici periodnog sustava¹⁰

Teški metali se dijele u dvije skupine:⁹

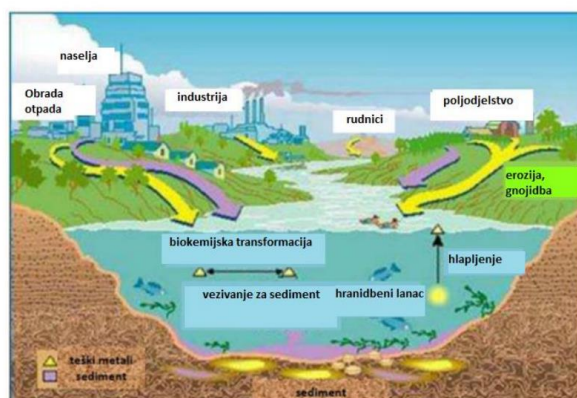
- esencijalne metale koji su u vrlo niskim koncentracijama važni za obavljanje biokemijskih i fizioloških procesa. Ovoj skupini pripadaju Zn, Ni, Mn, Cu, Fe, Mo, Cr i Co. Međutim, i ovi metali mogu postati štetni kada pređu određene granične koncentracije pri čemu se talože u organizmu i izazivaju štetni učinak.
- neesencijalne metale poput Al, As, Cd, Hg, Pb i Sn koji su nepotrebni ljudskom organizmu te su štetni pri svim koncentracijama.

Teški metali svrstavaju se u grupu najopasnijih anorganskih zagađujućih tvari zbog bionerazgradivosti i sklonosti bioakumulaciji i toksičnom efektu čak i pri niskim koncentracijama. Osim toga imaju sposobnost ugradnje u hranidbeni lanac. Teški metali koji su otopljeni u vodi nalaze se u ionskom obliku te se ne mogu biološki razgraditi, ali se mogu bioakumulirati. Ispuštanje velikih količina teških metala u vodu stvara ozbiljne zdravstvene i ekološke probleme. Teški metali koji se najčešće nalaze u otpadnim vodama uključuju arsen (As), olovo (Pb), živu (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni), srebro (Ag) i cink (Zn).⁹

1.3.1. Izvori teških metala i njihov utjecaj na okoliš

Teški metali su prisutni u prirodi i okolišu još od trenutka nastanka svijeta. Oni se nalaze u Zemljinoj atmosferi, biosferi, litosferi i hidrosferi. Teški metali se ne razgrađuju, nego kruže u prirodi u različitim oksidacijskim i kemijskim oblicima. Kakav će biti intenzitet kretanja teških metala u ekosustavu ovisi o nizu čimbenika, prvenstveno o klimatskim uvjetima, blizini izvora zagađenja i aktivnosti bioloških sustava. 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 gdje mogu ostati dugo vremena.⁹

Dva glavna izvora teških metala u otpadnim vodama su prirodni i antropogeni (slika 1.5.). Prirodni izvori uključuju eroziju tla, vulkanske aktivnosti, urbano otjecanje vode i čestice aerosola, a ljudski faktori uključuju postupke galvanizacije i obrade metala, rudarske djelatnosti, tekstilnu industriju, nuklearnu energiju i druge.⁹



Slika 1.5. Izvori teških metala u okolišu⁹

Istraživanja su pokazala da vulkanske aktivnosti štetno utječu na okoliš, klimu i zdravlje izloženih osoba. Osim pogoršanja socijalnih i kemijskih uvjeta te plinova (ugljkov(IV) oksid, sumporov(IV) oksid, ugljikov(II) oksid, sumporovodik) oslobođenih tijekom erupcije, razni organski spojevi i teški metali, kao što su živa, olovo i zlato, također se oslobađaju. Poznato je da prisutnost tih teških metala u vodenim sustavima znatno pogoršava kvalitetu takvih voda. Zabilježeno je da su vulkanske aktivnosti odgovorne za ispuštanje metala, kao što su arsen, živa, aluminij, rubidij, olovo, magnezij, bakar, cink i niz drugih. Erozijska tla je također zabilježena kao izvor onečišćenja teškim metalima u vodi. Dva glavna uzročnika erozije tla su vjetar i voda. Tijekom oborina,

teški metali koji se nalaze u sedimentima distribuiraju se u tlo. Voda koja sadrži agrokemikalije s toksičnim koncentracijama metala prenosi ove metale iz sedimenata u tlo, a uzrokuje i eroziju. Tijekom otjecanja uslijed erozije, voda može pokupiti teške metale i distribuirati ih u okoliš. U nekim slučajevima, za vrijeme kiše, neki otpadni teški metali ispiru se u loše sustave odvodnje, a zatim i u obližnje rijeke.¹¹

Kao što je navedeno, neki od antropogenih izvora teških metala u otpadnim vodama su završne obrade metala i galvanizacija, rudarstvo, tekstilna djelatnost i nuklearna energija. Završna obrada metala i galvanizacija uključuju nanošenje tankih zaštitnih slojeva na pripremljene površine metala primjenom elektrokemijskih procesa. Tijekom tih procesa može doći do ispuštanja toksičnih metala u otpadne vode – bilo kroz ispiranje proizvoda ili izlivanje i odbacivanje kupelji iz procesa. Također čišćenje procesnih spremnika i obrada tih otpadnih voda može stvarati znatne količine vlažnog mulja/taloga koji sadrži visoke koncentracije toksičnih metala. Rudarske aktivnosti također mogu ispuštati toksične metale u okoliš. Djelatnosti rudarenja i topljenja metala smatraju se glavnim izvorima teških metala u okolišu. Pokazalo se da u sredinama gdje se odvijaju te aktivnosti postoje velike količine toksičnih metala u vodama, tlu, usjevu i povrću. Osim toga, tekstilna industrija još je jedan izvor teških metala u vodama – jedan od glavnih procesa u takvim industrijama je proces bojanja, iz kojeg najviše potječu spomenuti metali. Spojevi korišteni za ove procese bojenja uključuju bakar, krom, nikal i olovo. U nekim slučajevima nuklearne elektrane također su opisane kao izvor ispuštanja teških metala poput bakra i cinka u površinske vode. U nuklearnim elektranama koriste se velike količine vode za rad. Nakon rada, ove otpadne vode koje sadrže teške metale ispuštaju se u površinske i podzemne vode i mogu onečistiti vodene sustave. Osim navedenih, antropogeni izvori mogu biti i taloženje iz atmosfere koje je posljedica transporta čestica onečišćujućih tvari od izgaranja fosilnih goriva i sličnih izvora, organske onečišćujuće tvari koje predstavljaju ostatke sredstava za zaštitu bilja, mineralnih goriva i slično. Također, velik dio onečišćenja teškim metalima dolazi i iz otpadnih voda u proizvodnji pesticida, organskih kemikalija, gume, plastike i drugih, koji se zatim transportiraju ispusnim vodama i onečišćuju izvore voda.¹¹

1.3.2. Utjecaj teških metala na zdravlje ljudi

Maksimalno dozvoljene koncentracije nekih teških metala i njihov negativan utjecaj na organizam dani su u tablici 1.2. Zbog visoke topivosti u vodenom okolišu, teški metali se mogu apsorbirati u živim organizmima. Nakon što uđu u hranidbeni lanac, velike koncentracije teških metala mogu se akumulirati u ljudskom tijelu. Uneseni izvan dopuštene koncentracije, mogu uzrokovati ozbiljne zdravstvene poremećaje, a u organizam se unose udisanjem, apsorpcijom kroz crijeva te apsorpcijom kroz kožu, ovisno o njihovom kemijskom obliku. Kada se apsorbiraju, teški metali talože se u različitim organima, žlijezdama, centralnom živčanom sustavu te kostima gdje uobičajeno djeluju cink, mangan, bakar, kalcij ili magnezij.¹²

Tablica 1.2. Pregled dozvoljenih koncentracija teških metala i utjecaj na ljudsko zdravlje¹³

Teški metal	Standardi za vodu za piće mg L ⁻¹			Utjecaj na zdravlje (akutni i kronični)
	EU*	WHO †	US EPA‡	
Bakar (Cu)	0,1-3	2	1	Duža izloženost izaziva nadraženost očiju, nosa i usta, glavobolju, dijareju, oštećenje bubrega i smrt
Cink (Zn)	0,1-5	1	5	trbušni problemi, uznemirenost, oštećenje imunološkog sustava
Kadmij (Cd)	0,005	0,003	0,005	povraćanje, dijareja, utjecaj na dišni sustav, gubitak težine, smrt
Olovo (Pb)	0,05	0,01	0,015	anemija, gubitak apetita, sterilnost, povraćanje, oštećenje bubrega i živčanog sustava
Krom (Cr)	0,05	0,05	0,1	alergijski dermatitis, nadraženost organa za disanje, oštećenje bubrega i jetre, smrt
Živa (Hg)	0,001	0,001	0,002	nadraženost nosa, usta, oštećenje pluća, bubrega, utjecaj na živčani sustav i razvoj ploda, depresija
Nikal (Ni)	0,2	1	0,07	kronični bronhitis, utjecaj na živčani i imunološki sustav i jetru, alergijske reakcije
Arsen (As)	0,01	0,01	0,05	utjecaj na kožu, probavni sustav, živčani sustav, smanjenje proizvodnje krvnih zrnaca

* EU (engl. *European Commission, drinking water directive*) - Direktiva Europske komisije o vodi za piće

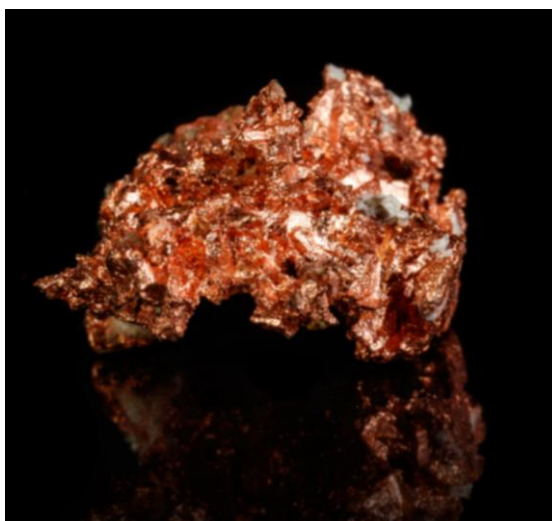
† WHO (engl. *World Health Organization*) - Svjetska zdravstvena organizacija

‡ US EPA (engl. *United States Environmental Protection Agency*) - Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država

Posebno im je olakšan put ako postoji manjak ili je poremećena ravnoteža zaštitnih nutrijenata. Tada organizam pojačano ugrađuje teške metale u stanice, a teže ih otpušta jer nema dovoljno minerala i elemenata u tragovima. Na taj način se godinama teški metali nakupljaju posvuda u organizmu. Zbog njihovog nakupljanja u organizmu mogu se javiti akutna i kronična otrovanja, a povezani su i s nastankom zloćudnih novotvorina. Djeca su posebice osjetljiva na štetne učinke metala.¹²

1.3.3. Bakar

Element bakar je metal koji se nalazi u skupini prijelaznih metala (slika 1.6.). Jedan je od triju poznatih obojenih metala i ima karakterističnu crvenkastosmeđu "bakrenu" boju. Kristalizira u kubično plošno centriranoj kristalnoj rešetki. U čistom stanju je relativno mekan, ali je vrlo žilav, rastezljiv i savitljiv. Lako je kovak i obradiv pa se kuje, valja (na hladno i vruće) te izvlači u vrlo tanke žice. Također, može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. Nakon srebra, najbolji je vodič topline i elektriciteta. Na zraku je stabilan, no duljim stajanjem potamni zbog oksidacije, a pod utjecajem uvjeta okoliša, s vremenom se presvuče zelenkastom patinom. S obzirom na to da ima pozitivan standardni redoks potencijal, otapa se samo u oksidirajućim kiselinama.¹⁴



*Slika 1.6. Bakar*¹⁵

U tablici 1.3. su navedene osnovne fizikalno–kemijske karakteristike bakra.

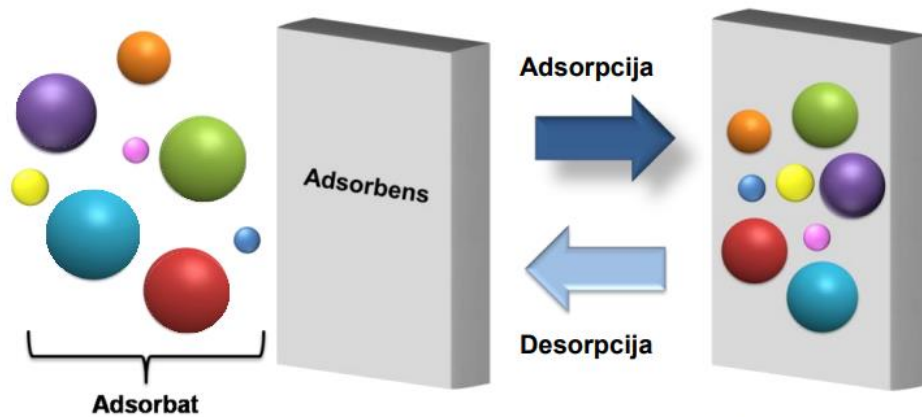
Tablica 1.3. Fizikalno–kemijske karakteristike bakra¹⁵

Simbol	Cu
Atomski broj	29
Atomska masa	63,546 g mol ⁻¹
Gustoća	8,96 g cm ⁻³
Vrelište	2562°C
Talište	1084,62°C

U elementarnom stanju u prirodi se vrlo rijetko nalazi. Može ga se naći raspršenog u stijenama u obliku sitnog zrnja, pločica, grančica ili mahovinasto isprepletenih niti. Nalazi se kao sastojak raznih ruda od kojih je najrasprostranjeniji u sulfidnim poput halkopirita, kovelina, halkozina i bornita. Rasprostranjen je i u oksidnim rudama kao što je kuprit i karbonatnim kao što je malahit. Poznato je približno 240 bakrovih ruda. U rudama je nizak sadržaj bakra, one bogate ga sadrže samo 3-10%. Zahvaljujući učinkovitim metodama obogaćivanja, eksploatiraju se i siromašne rude pa se najveća količina bakra danas dobiva iz ruda koje ga sadrže svega 0,5-2%.¹⁴

1.4. ADSORPCIJA

Adsorpcija (slika 1.7.) je proces površinskog nakupljanja tvari na granici između dvije faze, a odvija se kontaktom tekuće ili plinovite faze s čvrstom fazom. Tvar na čijoj se površini odvija adsorpcija naziva se adsorbens, obično kruta faza, a tvar koja adsorbira na površinu adsorbensa, adsorbat, koji može biti u tekućem ili plinovitom stanju. Najčešće upotrebljavani adsorbensi su: aktivni ugljen, zeoliti, koštani ugljen, aktivne gline, silikagel, aktivirani aluminijski oksid i sl. Usporedno s procesom adsorpcije, odvija se i proces desorpcije koji uključuje vraćanje adsorbata s površine adsorbensa u otopinu.¹⁶



Slika 1.7. Prikaz procesa adsorpcije¹⁷

Adsorpcija je uzrokovana privlačnim silama između površine adsorbensa i molekula u plinu ili otopini koje se adsorbiraju, i stoga je popraćena oslobađanjem topline. Ovisno o privlačnim silama razlikuju se:¹⁶

- kemisorpcija - molekule na površini adsorbensa se vežu kovalentnim kemijskim vezama. Pri tome se oslobađa toplina, a ravnoteža se razmjerno sporo postiže.
- ionska adsorpcija - nastaju ionske veze elektrostatskog naboja pa se ne oslobađa toliko topline.
- fizikalna adsorpcija - između adsorbensa i adsorbirane tvari javljaju se samo Van der Waalove sile. U tom slučaju se ravnoteža postiže brzo i uz malo oslobođene topline.

1.4.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijska mjerenja provode se pri stalnoj temperaturi, a ravnotežno ponašanje opisuje se adsorpcijskim izotermama koje predstavljaju matematičke modele pomoću kojih je moguće odrediti količinu adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o ravnotežnoj (neadsorbiranoj) koncentraciji adsorbata. Na kojem području adsorbensa će doći do kontakta s adsorbatom ovisi o interakcijama između adsorbensa, adsorbata i otopine.¹⁸

1.4.1.1. Langmuirova izoterma

Ovaj model kvantitativno opisuje stvaranje jednoslojnog adsorbata na vanjskoj površini adsorbensa i nakon toga se ne odvija daljnja adsorpcija. Langmuir predstavlja ravnotežnu raspodjelu adsorbata između krutine i tekuće faze. Matematički izraz za adsorpcijsku izotermu izvodi se na temelju sljedećih pretpostavki:¹⁸

- radi se o jednoslojnoj adsorpciji
- adsorpcija se odvija na određenim homogenim mjestima na adsorbensu
- energija adsorpcije je stalna i ne ovisi o stupnju zauzetosti na aktivnom centru adsorbensa
- ne postoji interakcija između susjedno adsorbiranih molekula
- adsorbens ima ograničen kapacitet, a sva mjesta su energetske ekvivalentna.

Na temelju ovih pretpostavki, izraz za Langmuirovu adsorpcijsku izotermu je sljedeći:¹⁸

$$q_e = \frac{K_L \cdot c_e \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (1.1.)$$

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet adsorbensa, mmol g⁻¹

K_L – konstanta Langmuirove izoterme

c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³

q_{max} – maksimalni kapacitet jednoslojne pokrivenosti, maksimum adsorpcije, mmol g⁻¹.

1.4.1.2. Freundlichova izoterma

Model je primjenjiv za adsorpciju gdje je površina adsorbensa heterogena, a energija veze adsorbirane tvari i adsorbensa raspodjeljuje se eksponencijalno. Mjesta koja imaju veću energiju zauzimaju se prva, a nakon toga se energija eksponencijalno smanjuje sve do završetka procesa adsorpcije. Jednadžba Freundlichove ravnotežne izoterme je empirijska jednadžba koja se koristi za opis višeslojne adsorpcije s interakcijom između adsorbiranih molekula:¹⁸

$$q_e = K_F \cdot (c_e)^\beta \quad (1.2.)$$

gdje je:

- q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g⁻¹
- c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³
- K_F – Freundlichova konstanta (pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta)
- β – konstanta (pokazatelj adsorpcijske "povoljnosti").

1.4.1.3. Tothova izoterma

Toth je modificirao Langmuirovu jednadžbu kako bi smanjio pogrešku između eksperimentalnih podataka i predviđenih vrijednosti podataka o ravnotežnoj adsorpciji. Značaj jednadžbe najbolje odgovara višeslojnoj adsorpciji i predstavlja stalnu distribuciju prema afinitetu. Tothova izoterma je općenito predstavljena kao:¹⁸

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot c_e}{(K_T^\beta \cdot c_e^\beta)^{\frac{1}{\beta}}} \quad (1.3.)$$

gdje je:

- q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g⁻¹
- q_{max} – maksimum adsorpcije, mmol g⁻¹
- c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³
- K_T – Tothova konstanta
- β – konstanta.

1.4.1.4. Redlich-Petersonova izoterma

Redlich i Peterson su uključili značajke Langmuirove i Freundlichove izoterme u jednu jednadžbu prikazanu na sljedeći način:¹⁸

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot c_e \cdot q_{max}}{1 + (K_{RP} \cdot c_e)^\beta} \quad (1.4.)$$

gdje je:

q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g⁻¹

q_{max} – maksimum adsorpcije, mmol g⁻¹

c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³

K_{RP} – Redlich-Petersonova konstanta

β – konstanta, faktor heterogenosti.

1.4.1.5. Sipsova izoterma

Identificirajući problem kontinuiranog povećanja adsorbiranih količina s porastom koncentracije u Freundlichovoj jednadžbi, Sips je predložio jednadžbu sličnu Freundlichovoj jednadžbi, ali uz uvjet da ima konačnu granicu kada je koncentracija dovoljno visoka:¹⁸

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

gdje je:

q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g⁻¹

K_S – Sipsova konstanta

c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³

β – konstanta (kreće se od 0 do 1)

q_{max} – maksimum adsorpcije, mmol g⁻¹.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJAL I KEMIKALIJE

U radu je kao adsorbens korišten prosijani humus Potgrond H na veličinu čestica < 500 μm proizvođača Klasmann-Deilmann, Njemačka (slika 2.1.).



Slika 2.1. Humus

Kao izvor bakrovih iona korištene su vodene otopine bakrovog(II) klorida, proizvođača Kemika d. d., Hrvatska (slika 2.2.).



Slika 2.2. Bakrov(II) klorid dihidrat

2.2. INSTRUMENTI

U radu su korišteni sljedeći instrumenti:

- ✓ Tehnička vaga Kern KB 3600-2N, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Njemačka (slika 2.3.).



Slika 2.3. Tehnička vaga

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



Slika 2.4. Vodena kupelj s trešnjom

- ✓ UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25 (slika 2.5.).



Slika 2.5. Spektrofotometar

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Prosijane čestice humusa ($< 500 \mu\text{m}$) je potrebno najprije osušiti na temperaturi od $105 \text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se uklonila vlaga, dok su vodene otopine bakrovih iona različitih koncentracija pripremljene otapanjem $\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u ultračistoj vodi. Pripremljene otopine predstavljaju izvor bakrovih iona kao teškog metala. Pripremljeno je pet otopina bakrovih iona različitih početnih koncentracija: $2,664 \text{ mmol dm}^{-3}$, $4,244 \text{ mmol dm}^{-3}$, $6,203 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,013 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $9,949 \text{ mmol dm}^{-3}$. Pripremljene su suspenzije miješanjem 1 g humusa s $0,200 \text{ dm}^3$ otopine bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida odgovarajuće koncentracije u šaržnom reaktoru. Suspenzije su miješane na način da su reaktori uronjeni u vodenu kupelj s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 308 K i brzini okretaja od 200 okr min^{-1} , u trajanju od 96 h . U određenim vremenskim intervalima uzeli su se uzorci suspenzije iz svakog šaržnog reaktora kako bi se odredio trenutak uspostave ravnoteže. Nakon filtriranja, koncentracija bakrovih iona u otopinama je određena pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od 815 nm .

2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona i učinkovitost adsorpcije na humusu

Količina adsorbiranih bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na humusu se izračuna kao razlika početne koncentracije bakrovih iona u otopini i koncentracije bakrovih iona u otopini nakon uspostave ravnoteže jednadžbom (2.1.) dok se učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na humusu izračuna prema jednadžbi (2.2.).

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

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

gdje su:

c_0 i c_e – početna i ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini bakrovog(II) klorida, mmol dm^{-3}

V – volumen bakrovog(II) klorida, $0,2 \text{ dm}^3$

m – masa humusa kao adsorbensa, 1 g .

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. UTJECAJ RAVNOTEŽNIH KONCENTRACIJA BAKROVIH IONA IZ BAKROVOG(II) KLORIDA NA KOLIČINU ADSORBIRANIH BAKROVIH IONA NA HUMUSU

Početne i ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini bakrovog(II) klorida, c_0 i c_e , izmjerene su mjerenjem na UV/VIS spektrofotometru pri valnoj duljini od 815 nm te su prikazane u tablici 3.1. U tablici 3.1. su prikazane i količine bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida adsorbirane na humusu, a koje se računaju prema jednadžbi (2.1.), kao i učinkovitost adsorpcije bakrovih iona iz odgovarajućih otopina na humusu izračunata prema jednadžbi (2.2.).

Svi podatci su dobiveni pri temperaturi od 308 K, brzini okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanju eksperimenta 96 h.

Vrijednosti za q_e i učinkovitost adsorpcije su obrađene programskim paketom Microsoft Excel 2015.

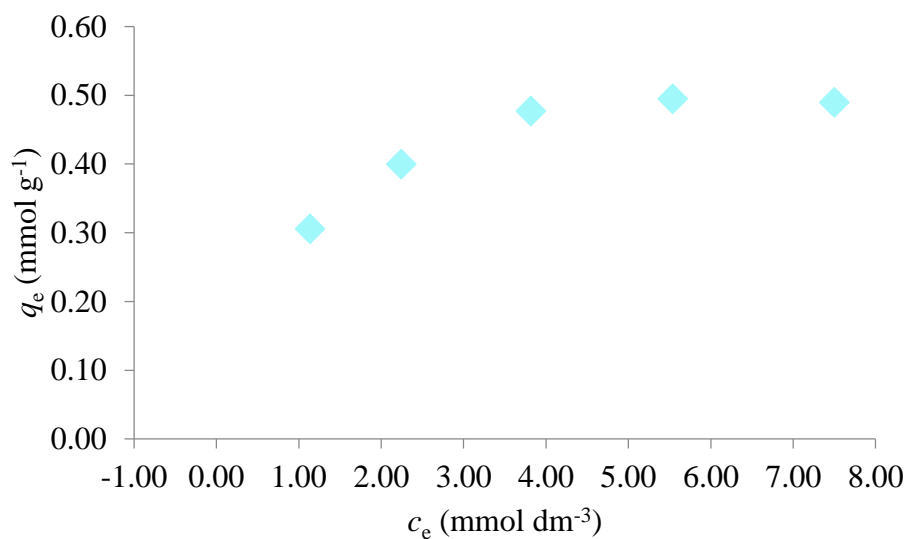
Tablica 3.1. Eksperimentalni podatci dobiveni pri 308 K, 200 okr min^{-1} i $t=96$ h za adsorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na humusu

c_0 (mmol dm^{-3})	2,664	4,244	6,203	8,013	9,949
c_e (mmol dm^{-3})	1,136	2,245	3,819	5,540	7,499
q_e (mmol g^{-1})	0,306	0,400	0,477	0,495	0,490
% adsorpcije bakrovih iona	57,375	47,114	38,434	30,862	24,615

Iz tablice 3.1. uočava se neprestani pad učinka adsorpcije bakrovih iona na humusu s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Najviši učinak adsorpcije bakrovih iona je postignut pri najnižoj odabranoj početnoj koncentraciji otopine bakrovog(II) klorida ($c_0=2,664$ mmol dm^{-3}) te iznosi 57,375%.

Na slici 3.1. prikazana je ovisnost količine adsorbiranih bakrovih iona (q_e) iz otopine bakrovog(II) klorida na humusu o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u odgovarajućim otopinama (c_e). Uočava se kako ravnotežna količina adsorbiranih bakrovih iona na humusu (q_e) raste s povećanjem ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e) do svoje maksimalne vrijednosti od 0,495 mmol g^{-1} , a koja se postiže

pri početnoj koncentraciji od $8,013 \text{ mmol dm}^{-3}$. Nakon toga, adsorbirana količina bakrovih iona neznatno opada iz čega se može pretpostaviti kako je došlo do uspostave ravnoteže adsorbirane količine bakrovih iona na humusu za zadane uvjete provedbe eksperimenta.



Slika 3.1. Količina bakrovih iona adsorbiranih iz bakrovog(II) klorida na humusu u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini

3.2. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

Najbolje slaganje modela izoterme s eksperimentalnim podacima može se dobiti usporedbom eksperimentalnih rezultata s računskim rezultatima dobivenim iz odabranih modela izotermi koje se koriste za opisivanje adsorpcijske ravnoteže, jednadžbe (1.1.) – (1.5.).

Pri razvoju i testiranju modela korišten je matematički programski paket Mathcad 15. Naveden je primjer proračuna Langmuirove izoterme za adsorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na humusu:

$$\begin{array}{l}
 n := 5 \\
 i := 1..n \\
 ce_i := \quad \quad qe_i := \\
 \begin{array}{|c|} \hline 1.1357 \\ \hline 2.2445 \\ \hline 3.8190 \\ \hline 5.5398 \\ \hline 7.4997 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline 0.3057 \\ \hline 0.3999 \\ \hline 0.4768 \\ \hline 0.4946 \\ \hline 0.4898 \\ \hline \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \underline{\underline{K}} := 1 \quad \quad M := 0.5 \\
 \text{Given}
 \end{array}$$

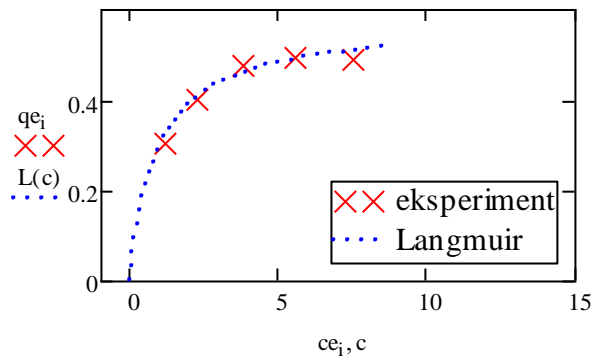
$$\frac{d}{dK} \sum_{i=1}^n \left[qe_i - \left(\frac{K \cdot ce_i \cdot M}{1 + K \cdot ce_i} \right) \right]^2 = 0$$

$$\frac{d}{dM} \sum_{i=1}^n \left[qe_i - \left(\frac{K \cdot ce_i \cdot M}{1 + K \cdot ce_i} \right) \right]^2 = 0$$

$$\begin{pmatrix} \underline{\underline{K}} \\ \underline{\underline{M}} \end{pmatrix} := \text{Minerr}(K, M) = \begin{pmatrix} 1.061 \\ 0.571 \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{c}} := 0, 0.01..9$$

$$\underline{\underline{L}}(c) := \frac{K \cdot c \cdot M}{1 + K \cdot c}$$



$$z_i := \frac{K \cdot ce_i \cdot M}{1 + K \cdot ce_i}$$

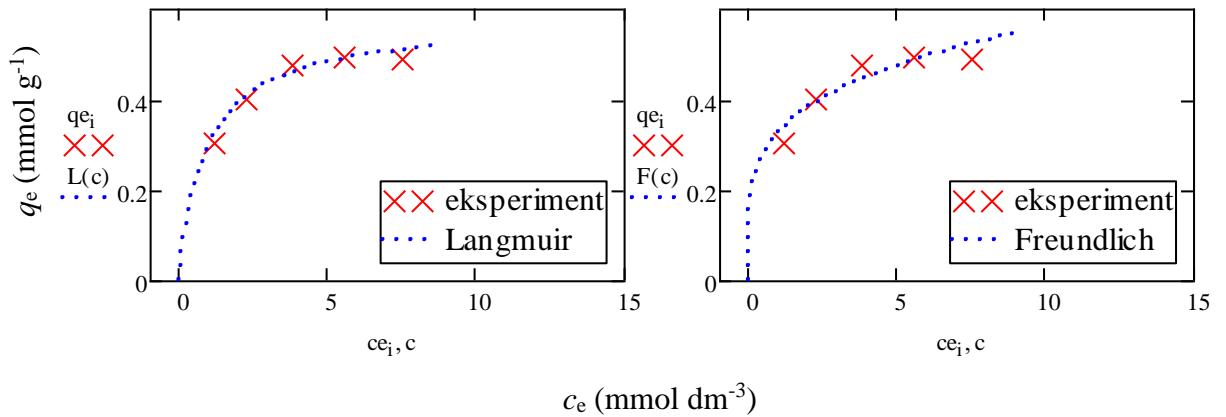
$$RMSE := \sqrt{\frac{1}{n-2} \cdot \sum_{i=1}^n [(qe_i) - z_i]^2}$$

$$RMSE = 0.0158$$

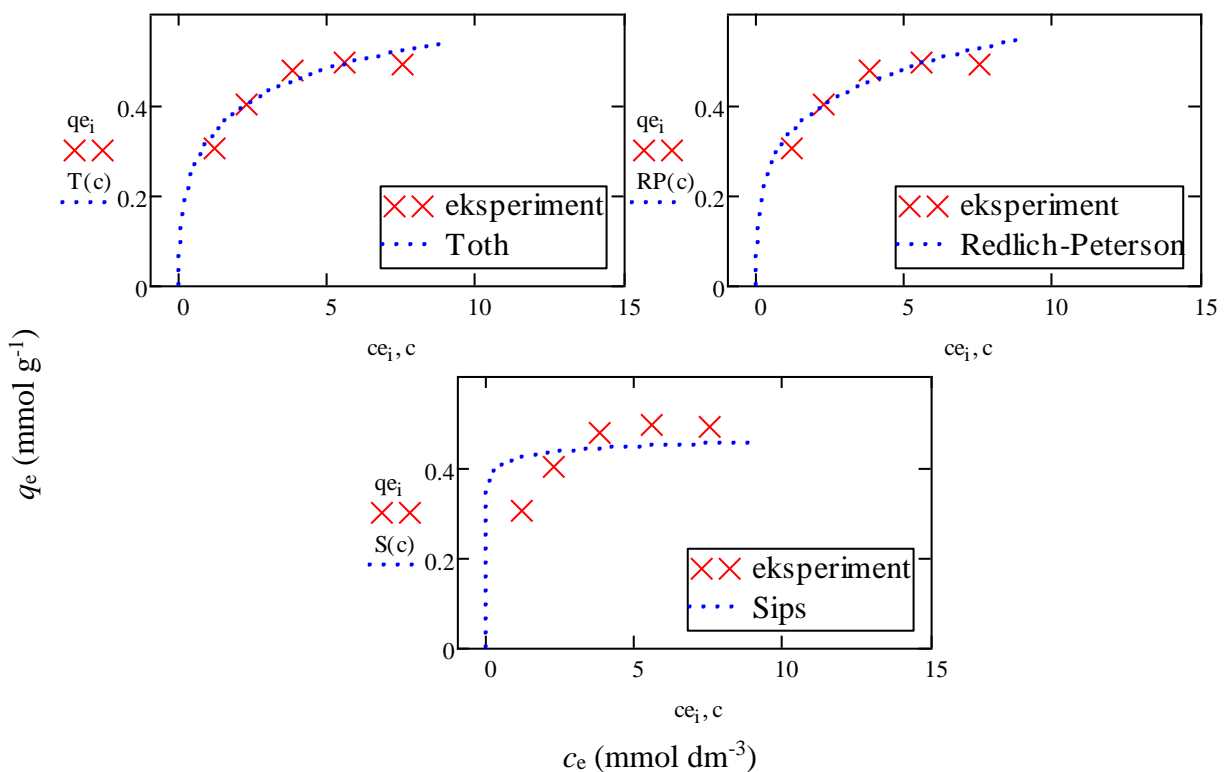
$$\chi := \sum_{i=1}^n \frac{[(qe_i) - z_i]^2}{z_i}$$

$$\chi = 0.0016$$

Na slikama 3.2.-3.3. prikazano je slaganje dviju dvoparametarskih (Langmuirova i Freundlichova) i triju troparametarskih (Tothova, Redlich-Petersonova i Sipsova) izoterme s eksperimentalno dobivenim podacima adsorpcije bakrovih iona na humusu iz otopina bakrovog(II) klorida različitih početnih koncentracija.



Slika 3.2. Slaganje odabranih dvoparametarskih izoterme s eksperimentalnim podacima za adsorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na humusu



Slika 3.3. Slaganje odabranih troparametarskih izoterme s eksperimentalnim podacima za adsorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na humusu

Tablica 3.2. Parametri ispitivanih izoterma i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za adsorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na humusu

izoterma	parametar	$T=308\text{ K}; N=200\text{ okr min}^{-1}; t=96\text{ h}$
Eksperimentalni podatak	q_{\max}	0,495
Langmuirova	K_L	1,061
	q_{\max}	0,571
	RMSE	0,016
	χ^2	0,002
Freundlichova	K_F	0,322
	β	0,238
	RMSE	0,031
	χ^2	0,007
Tothova	K_T	11,072
	q_{\max}	0,949
	β	0,335
	RMSE	0,026
	χ^2	0,005
Redlich-Petersonova	K_{RP}	23,832
	q_{\max}	0,177
	β	0,789
	RMSE	0,030
	χ^2	0,006
Sipsova	K_S	354,904
	q_{\max}	0,551
	β	0,187
	RMSE	0,079
	χ^2	0,044

gdje su:

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

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

χ^2 – hi-kvadrat test

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

Slike 3.2. i 3.3. prikazuju slaganje odabranih dvoparametarskih i troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za adsorpciju bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida na humusu. Iz navedenih slika je vidljivo jako dobro slaganje Langmuirove izoterme s eksperimentalno dobivenim podacima. Iz slika se uočava i dobro slaganje s Freundlichovom, Tothovom i Redlich-Petersonovom izotermom dok Sipsov model pokazuje nešto lošije slaganje. Međutim, kako bi se postigla što je moguće preciznija procjena kvalitete slaganja modela izoterma s eksperimentalnim podacima potrebno je uzeti u obzir i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta adsorpcije bakrovih iona s maksimalnim eksperimentalnim kapacitetom adsorpcije bakrovih iona na humusu, kao i vrijednosti statističkih parametara izračunatih za RMSE i χ^2 . Svi navedeni potrebni podatci za procjenu su prikazani u tablici 3.2.

Uzevši ranije kriterije procjene u obzir evidentno je iz tablice 3.2. da najbolje slaganje eksperimentalnih podataka s modelima izoterma pokazuje Langmuirov adsorpcijski model.

4. ZAKLJUČAK

Uspješno je provedena adsorpcija bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida, različitih početnih koncentracija na humusu u šaržnim reaktorima pri sljedećim ravnotežnim uvjetima: temperatura od 308 K, brzina okretaja od 200 okr min⁻¹ i trajanju eksperimenta od 96 h.

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- ✓ Ravnotežna količina adsorbiranih bakrovih iona na humusu raste s povećanjem ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini bakrovog(II) klorida do svoje maksimalne vrijednosti od 0,495 mmol g⁻¹ postignute pri početnoj koncentraciji od 8,013 mmol dm⁻³. Nakon toga, adsorbirana količina bakrovih iona neznatno opada pa se može pretpostaviti kako je došlo do uspostave ravnoteže adsorbirane količine bakrovih iona na humusu za zadane uvjete provedbe eksperimenta (308 K, 200 okr min⁻¹, 96 h).

- ✓ Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na humusu opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Maksimalan učinak adsorpcije bakrovih iona je postignut pri najnižoj odabranoj početnoj koncentraciji bakrovog(II) klorida te iznosi 57,375%.

- ✓ Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara, RMSE i χ^2 -test, može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Langmuirov adsorpcijski model.

5. LITERATURA

1. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=61548> (24.9.2022.)
2. URL: <http://ishranabilja.com.hr/literatura/tloznanstvo/Funkcije%20tla.pdf> (25.9.2022.)
3. *M. Landeka*, Određivanje kemijskih karakteristika tla u svrhu podizanja trajnih nasada smilja, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
4. *T. Sofilić*, Onečišćenje i zaštita tla, skripta, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
5. URL: http://tlo-i-biljka.eu/Gnojidba/Ishrana_bilja_2011.pdf (25.9.2022.)
6. URL: http://www.fazos.unios.hr/upload/documents/OBsK-_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf (26.9.2022.)
7. *L. Čoga, S. Slunjski*, Dijagnostika tla u ishrani bilja, Priručnik za uzorkovanje i analitiku tla, Agronomski fakultet, Zagreb, 2018.
8. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Metalurški fakultet, Sisak, 2014., str. 15-22.
9. *M. Galić*, Ravnoteža sorpcije bakra na tlu, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
10. *O. B. Akpor, G. O. Ohiobor, T. D. Olaolu*, Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation, *Advances in Bioscience and Bioengineering* **2** (2014) 37-43.
11. *A. Dedo*, Teški metali sa svojstvima endokrinih disruptora, Diplomski rad, Medicinski fakultet, Zagreb, 2014.
12. *K. Andlar*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
13. URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_\(element\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element)) (29.9.2022.)
14. URL: <https://www.oerlive.com/economy/energy-news/how-is-copper-driving-electrification-and-urbanisation-in-2021/> (29.9.2022.)
15. URL: <https://www.periodni.com/hr/cu.html> (29.9.2022.)
16. URL: www.pbf.unizg.hr/content/download/version/file/ADSORPCIJA (5.9.2019.)
17. *I. Gavranović*, Uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina primjenom otpadne sačme, Završni rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
18. *S. Rangabhashiyam, N. Anu, M. S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju*, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, *J. Environ. Chem. Eng.* **2** (2014) 398-414.