

# Primjena Taguchijevog L9 dizajna eksperimenta na optimizaciju sorpcije bakra

---

**Babić, Ivana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*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:167:351797>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-30**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIMJENA TAGUCHIJEVOG L9 DIZAJNA EKSPERIMENTA  
NA OPTIMIZACIJU SORPCIJE BAKRA

ZAVRŠNI RAD

IVANA BABIĆ  
Mat.br. 891

Split, rujan 2017



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

PRIMJENA TAGUCHIJEVOG L9 DIZAJNA EKSPERIMENTA  
NA OPTIMIZACIJU SORPCIJE BAKRA

ZAVRŠNI RAD

IVANA BABIĆ

Mat.br. 891

Split, rujan 2017.

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

APPLICATION OF TAGUCHI L9 EXPERIMENTAL DESIGN  
TO OPTIMIZE COPPER SORPTION

IVANA BABIĆ  
Parent number: 891

Split, September 2017.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij Kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada je prihvaćena na XXI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu**

**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović

**Pomoć pri izradi:**

PRIMJENA TAGUCHIJEVOG L9 DIZAJNA EKSPERIMENTA NA OPTIMIZACIJU SORPCIJE  
BAKRA

Ivana Babić, 891

### Sažetak:

U ovom radu je ispitivan utjecaj tipa aniona, utjecaj udaljenosti miješala od dna posude (ili pozicija miješala), koncentracije otopine i vremena trajanja eksperimenta na izmjenu bakra na sintetskom zeolitu. Eksperiment je planiran pomoću Taguchijevog L9 dizajna eksperimenta. Pomoću ove metode dobije se plan od devet eksperimenata, s različitim kombinacijama navedenim parametrima. Anioni koji su korišteni u ovom radu su: sulfat, klorid, nitrat. Postupak se vršio kroz devet eksperimenata u trajanju od 10, 20 i 30 minuta, pri poziciji miješala od 0,2; 0,33; 0,46 od visine kapljevine te koncentraciji od 5, 7 i 9 mmol L<sup>-1</sup>. Eksperiment se provodio pri stalnoj temperaturi od 300 K, brzini okretanja miješala 250 okr/min te veličini čestica zeolita 0,071-0,09 mm. Usporedbom eksperimentalnih podataka može se zaključiti da je najveća količina izmijenjenih iona iz otopine bakrova(II) nitrata koncentracije 9 mmol L<sup>-1</sup> postignute nakon 30 minuta pri poziciji miješala od 0,2. Redoslijed važnost ispitivanih parametara na izmjenu bakra na zeolitu NaX je koncentracija>vrsta aniona>pozicija PBT miješala>vrijeme.

**Ključne riječi:** zeolit, ionska izmjena, S/N<sub>LB</sub> omjer, pozicija PBT miješala, Taguchijeva metoda

**Rad sadrži:** 36 stranice, 22 slika, 7 tablica i 13 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - predsjednik
2. Dr.sc. Mario Nikola Mužek, zn.sur. - član
3. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović - član-mentor

**Datum obrane:** 25. rujna 2017.

**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 Technology Split**  
**Study:** Undergraduate study of chemical technology

**Scientific area:** Technical sciences  
**Scientific field:** Chemical engineering  
**Thesis subject** was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no. XXI.  
**Mentor:** Ph. D. Sandra Svilović, associate professor  
**Technical assistance:**

### APPLICATION OF TAGUCHI L9 EXPERIMENTAL DESIGN TO OPTIMIZE COPPER SORPTION

Ivana Babić, 891

#### Abstract

In this study the impact of anion type, the impact of impeller distance from the bottom of the vessel (or impeller position), the concentration of solution and experiment time for copper exchange on synthetic zeolite was studied. Experiment was planned using Taguchi L9 experimental design. Using this method, a scheme of nine experiments, with different, previously defined parameters were obtained. The anions used in this study were: sulphate, chloride and nitrate. The experiment, for nine experiments was conducted for 30, 20, and 10 minutes while the impeller position 0,2-0,46 and concentration was in the range between 5-9 mmol L<sup>-1</sup>. Study was conducted at the constant temperature 300 K, impeller speed 250 rpm and on zeolite particle size between 0,071-0,09 mm. Comparing the experimental data it could be concluded that the maximum amount of copper ions are exchanged using copper(II) nitrate, for 30 minutes for concentration of solution 9 mmol L<sup>-1</sup> and impeller position at 0,2. The importance of the examined parameters for the exchange of copper on zeolite NaX order is concentration > anion type > PBT-position > duration of experiment.

**Keywords:** zeolite, ion exchange, S/N<sub>LB</sub> ratios, position PBT-mixed, Taguchi method

**Thesis contains:** 36 pages, 22 figures, 7 tables and 13 references

**Origin in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Ph.D. Ladislav Vrsalović, associate professor – chair person
2. Ph. D. Mario Nikola Mužek, research associate member
3. Ph. D. Sandra Svilović, associate professor - supervisor

**Defence date:** 25. September, 2017.

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

*Rad je izrađen na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu u Zavodu za kemijsko inženjerstvo pod nadzorom izv. prof. dr. sc. Sandre Svilović te je financiran sredstvima projekta HETMIX-8959 (HRZZ).*



*Zahvaljujem svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Sandri Svilović, na pruženoj pomoći, korisnim savjetima i informacijama potrebnim za izradu ovog rada.*

*Također se želim zahvaliti svojim roditeljima za svu pruženu podršku i poticaj tijekom školovanja.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripraviti otopine bakrova(II) sulfata, bakrova(II) nitrata i bakrova(II) klorida različitih koncentracija
- Napraviti plan eksperimenta korištenjem Taguchijeve metode, koja omogućava ispitivanje utjecaja pozicije PBT miješala, početne koncentracije, vremena trajanja eksperimenta te aniona na količinu bakra koji će se vezati na zeolit
- Primjenom Taguchieve metode pronaći optimalne procesne parametre za učinkovito korištenje zeolita kod vezanja bakra iz vodenih otopina
- Izračunavanjem raspona definirati važnost svih ispitivanih procesnih parametara
- Analizirati eksperimentalne kinetičke podatke korištenjem Blanchardovog i Ritchievog modela

## SAŽETAK

U ovom radu je ispitivan utjecaj tipa aniona, utjecaj udaljenosti miješala od dna posude (ili pozicija miješala), koncentracije otopine i vremena trajanja eksperimenta na izmjenu bakra na sintetskom zeolitu. Eksperiment je planiran pomoću Taguchijevog L9 dizajna eksperimenta. Pomoću ove metode dobije se plan od devet eksperimenata, s različitim kombinacijama navedenim parametrima. Anioni koji su korišteni u ovom radu su: sulfat, klorid, nitrat. Postupak se vršio kroz devet eksperimenata u trajanju od 10,20 i 30 minuta, pri poziciji miješala od 0,2; 0,33; 0,46 od visine kapljevine te koncentraciji od 5, 7 i 9 mmol L<sup>-1</sup>. Eksperiment se provodio pri stalnoj temperaturi od 300 K, brzini okretaja miješala 250 okr/min te veličini čestica zeolita 0,071-0,09 mm. Usporedbom eksperimentalnih podataka može se zaključiti da je najveća količina izmijenjenih iona iz otopine bakrova(II) nitrata koncentracije 9 mmol L<sup>-1</sup> postignute nakon 30 minuta pri poziciji miješala od 0,2. Redoslijed važnost ispitivanih parametara na izmjenu bakra na zeolitu NaX je koncentracija>vrsta aniona>pozicija PBT miješala>vrijeme.

**Ključne riječi:** zeolit, ionska izmjena, S/N<sub>LB</sub> omjer, , pozicija PBT miješala, Taguchijeva metoda

## **ABSTRACT**

In this study the impact of anion type, the impact of impeller distance from the bottom of the vessel (or impeller position), the concentration of solution and experiment time for copper exchange on synthetic zeolite was studied. Experiment was planned using Taguchi L9 experimental design. Using this method, a scheme of nine experiments, with different, previously defined parameters were obtained. The anions used in this study were: sulphate, chloride and nitrate. The experiment, for nine experiments was conducted for 30, 20, and 10 minutes while the impeller position 0,2-0,46 and concentration was in the range between 5-9 mmol L<sup>-1</sup>. Study was conducted at the constant temperature 300 K, impeller speed 250 rpm and on zeolite particle size between 0,071-0,09 mm. Comparing the experimental data it could be concluded that the maximum amount of copper ions are exchanged using copper(II) nitrate, for 30 minutes for concentration of solution 9 mmol L<sup>-1</sup> and impeller position at 0,2. The importance of the examined parameters for the exchange of copper on zeolite NaX order is concentration > anion type > PBT- position > duration of experiment.

**Keywords:** zeolite, ion exchange, S/NLB ratios, position PBT-mixed, Taguchi method

## Sadržaj

|   |    |
|---|----|
| UVOD .....  | 1  |
| 1. OPĆI DIO .....   | 3  |
| 1.1 ZEOLITI .....   | 4  |
| 1.1.1 STRUKTURA ZEOLITA.....                                  | 4  |
| 1.1.2 VRSTE ZEOLITA .....                                     | 5  |
| 1.1.3 SVOJSTVA ZEOLITA.....                                   | 6  |
| 1.1.4 UPOTREBA ZEOLITA.....                                   | 6  |
| 1.1.5 KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA.....                       | 7  |
| 1.2 MIJEŠANJE.....  | 10 |
| 1.2.1 APARATURA ZA MIJEŠANJE .....                            | 10 |
| 1.3 TAGUCHIJEVA METODA .....                                  | 12 |
| 1.3.1. PRIMJER TAGUCHIJEVE METODE .....                       | 13 |
| 1.3.2 FORMULACIJE S/N PREMA TAGUCHIJU .....                   | 13 |
| 1.4 KINETIČKI MODELI .....                                    | 15 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO.....                                   | 18 |
| 2.1 MATERIJALI I INSTRUMENTI.....                             | 19 |
| 2.1.1 MATERIJALI .....  | 19 |
| 2.1.2 INSTRUMENTI I APARATURA.....                            | 19 |
| 2.2 PROVEDBA EKSPERIMENTA.....                                | 23 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA .....                                 | 25 |
| 3.1 UTJECAJ IZMJENE ANIONA PRIMJENOM TAGUCHIJEVE METODE ..... | 26 |
| 3.2 KINETIČKA ANALIZA .....                                   | 29 |
| 4. ZAKLJUČCI.....   | 32 |
| 5. LITERATURA.....  | 34 |

UVOD

U ovom radu je proučavana ionska izmjena bakra na sintetskom zeolitu. Zeolit s dodatkom bakra se koristi kao katalizator u procesima pa je bitna njegova priprema, a time i sama optimizacija procesa pripreme. Eksperimenti su provedeni po shemi Taguchijevog L9 plana eksperimenata. Taguchi metoda je statistička metoda koju je razvio dr. Genichi Taguchi kako bi poboljšao kvalitetu proizvedenih dobara te se primjenjuje u industriji, marketingu i u oglašavanju. Metoda je vrlo popularna u industriji radi jednostavnosti pristupa i potakla je razvoj nove proizvodne filozofije. Pomoću Taguchijeve metode može se doći do što više informacija o sustavu koji se ispituje, uz minimum eksperimentalnog rada.. Miješanje je tehnološka operacija kojom se smanjuje koncentracijski ili temperaturni gradijent ili oba istovremeno. Medij je savršeno pomiješan ako se u beskonačno malom volumenu smjese komponente ravnomjerno rasporede i imaju jednake temperature. Cilj ovog rada je ispitati utjecaj različitih parametara na količinu bakra koji se vezao na zeolit NaX. Ispitivanja su vršena pri različitim početnim koncentracijama vodenih otopina bakrovog iona s različitim tipovima aniona, različitom trajanju eksperimenta, te uz različite pozicije miješala, te je cilj vidjeti kako promjena svih tih parametara utječe na količinu vezanog bakra na zeolitu.

## 1. OPĆI DIO



## 1.1 ZEOLITI

Zeoliti ili molekularna sita su hidratizirani alumosilikati, jedinstvene trodimenzionalne strukture sastavljene od  $\text{SiO}_4$ , i  $\text{AlO}_4^{1-}$  tetraedara uz specifičnu strukturu šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine.<sup>1</sup>

Prvi prirodni mineral zeolita (stilbit) otkrio je švedski mineralog Axel Frederic Cronstend 1756. Prvi sintetski zeolit - levinit, H. de St. Claire Deville, 1862. godine.<sup>2</sup>

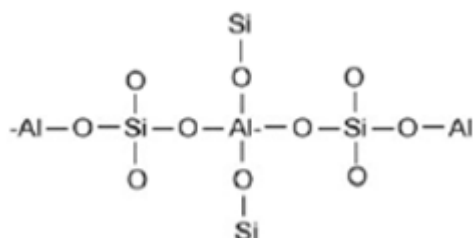


Slika 1. Zeolit- stilbit<sup>2</sup>

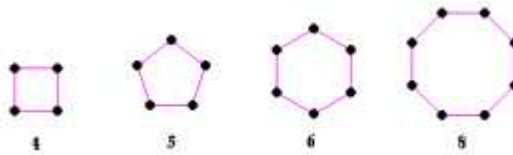
Budući da zeoliti bubre pri velikim temperaturama, naziv su dobili od grč. riječi „zeo“ (kipjeti) i „lithos“ (kamen).

### 1.1.1 STRUKTURA ZEOLITA

Strukturne jedinice zeolita su  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4^{1-}$  tetraedri. Koji se vežu u veće preko kisikovih atoma.



Slika 2. Struktura zeolita<sup>3</sup>



Slika 3. Sekundarne strukturne jedinice zeolita<sup>4</sup>

Različitim prostornim povezivanjem sekundarnih strukturnih jedinica nastaju poliedri koji čine tercijarne strukture, a njihovim povezivanjem nastaju odgovarajući zeoliti.

### 1.1.2 VRSTE ZEOLITA

Postoje dvije vrste zeolita, prirodni i sintetski. Zeoliti se mogu naći u prirodi nakon vulkanskih erupcija, a velikih zaliha imamo u oceanima. Trenutno postoji 40 poznatih prirodnih zeolita i više od 140 sintetičkih zeolita.<sup>3</sup>

#### *PRIRODNI ZEOLITI*

Posljednjih 20 godina povećao se interes istraživača za prirodne zeolite, uglavnom zbog otkrića velikih mineralnih depozita, njihovih kemijskih i fizičkih svojstava i njihove potencijalne primjene u raznim granama industrije. U 1950-tim zeolite se smatralo običnim mineraloškim kuriozitetima. To je razlog zašto je prva uporaba kationskih izmjenjivača uključivala permutite. Iako je u prirodi pronađeno gotovo 50 zeolitnih minerala, samo ih 6 ima u znatnim količinama u sedimentnim naslagama.<sup>5</sup>

Sastav im se razlikuje ovisno o nalazištu, a upotrebljavaju se uvijek uz dodatke drugih minerala.

#### *SINTETSKI ZEOLITI*

U sintetskim zeolitima šupljine i kanali većinom su pravilno isprepleteni u obliku trodimenzijskih sita, s otvorima koji približno odgovaraju veličini molekula; odatle za sintetske zeolite naziv molekularna sita. Struktura i veličina njihovih pora i kanala ovise o omjeru sirovina i uvjetima sinteze, pa zeoliti mogu služiti kao visokoselektivni adsorbensi za mnoge tvari. Zbog elektrostatičkoga naboja u šupljinama, u zeolitima se

ponajprije adsorbiraju molekule vode i druge dipolne molekule, što je temelj važne primjene zeolita u sušenju i čišćenju plinova i kapljevine.<sup>6</sup>

### 1.1.3 SVOJSTVA ZEOLITA

- Opća formula zeolita:  $M' M''_{0,5} [(Al_2O_3)_x (SiO_2)_y (H_2O)_z]$   
gdje su  $M'$  i  $M''$  alkalijski i zemnoalkalijski metali,  $x$  i  $y$  oksidna varijabla,  $z$  broj molekula
- Svojstva zeolita ovise o kemijskom sastavu tj. o vrsti i količini ugrađenog kationa i omjeru Si/Al, a zatim o udjelu vode kao i o strukturnoj građi koja je određena promjerom pora.
- Dimenzije pora zeolita reda su veličine molekula. Zbog toga su zeoliti, ali uglavnom sintetski, visokoselektivni adsorbensi za molekule kojima promjer nije veći od promjera pora. Ubrajaju se u molekulska sita.
- Svojstvo izmjene kationa omogućava da se zeoliti upotrebljavaju kao ionski izmjenjivači.
- Katalitičko djelovanje zeolita temelji se na: specifičnoj geometriji i kontrolirano ugrađenim kationima. Katalitički aktivna površina zeolita je unutrašnjost kanala, a katalitički aktivna mjesta su kiseli centri.<sup>3</sup>

### 1.1.4 UPOTREBA ZEOLITA

Zeoliti se koriste:

- Kao katalizatori, adsorbensi vlage i molekulska sita.
- U reakcijama organske sinteze: dehidracija alkohola, odmašćivanje, priprava benzina.
- U UV-zaštiti.
- Za proizvodnju lijekova.
- U građevinarstvu, poljoprivredi i drugim industrijama.
- Koriste se kao filtri u akvarijima ili kao punila u filtrima.
- U raznim drugim znanstvenim istraživanjima.

### 1.1.5 KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA

U katalitička svojstva zeolita svrstavamo:

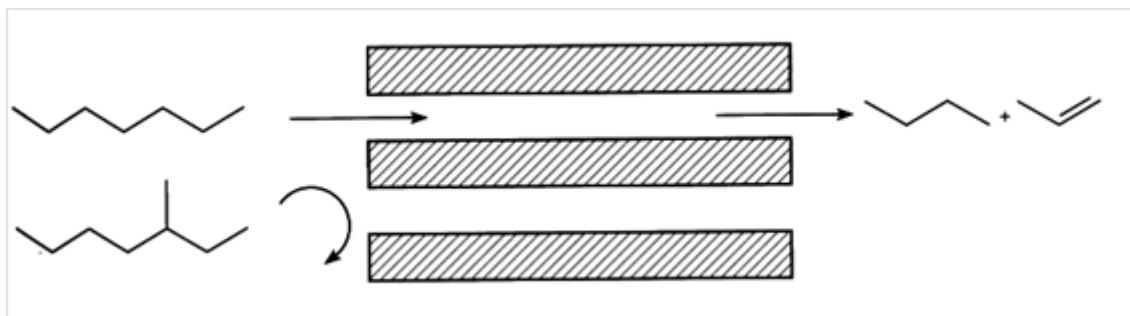
- Selektivnost prema obliku:
  1. Prema obliku molekule reaktanata
  2. Prema obliku molekule produkata
  3. Prema obliku molekule prijelaznog stanja
- Kiselost zeolita

#### VRSTE SELEKTIVNOSTI ZEOLITA

- Selektivnost prema obliku molekule reaktanata:

Samo reaktanti koji su određene veličine (manji od promjera pora) i oblika, mogu ući u kanale zeolita i tu reagirati na katalitički aktivnim centrima.

Prema tome, za određenu katalitičku reakciju odabire se zeolit odgovarajućeg promjera pora, koje odgovaraju veličini molekula reaktanta .

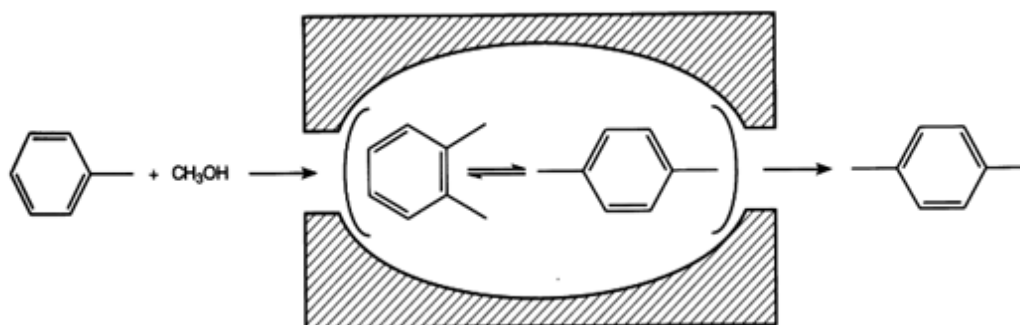


Slika 4. Selektivnost molekula reaktanta<sup>2</sup>

- Selektivnost prema obliku molekule produkta:

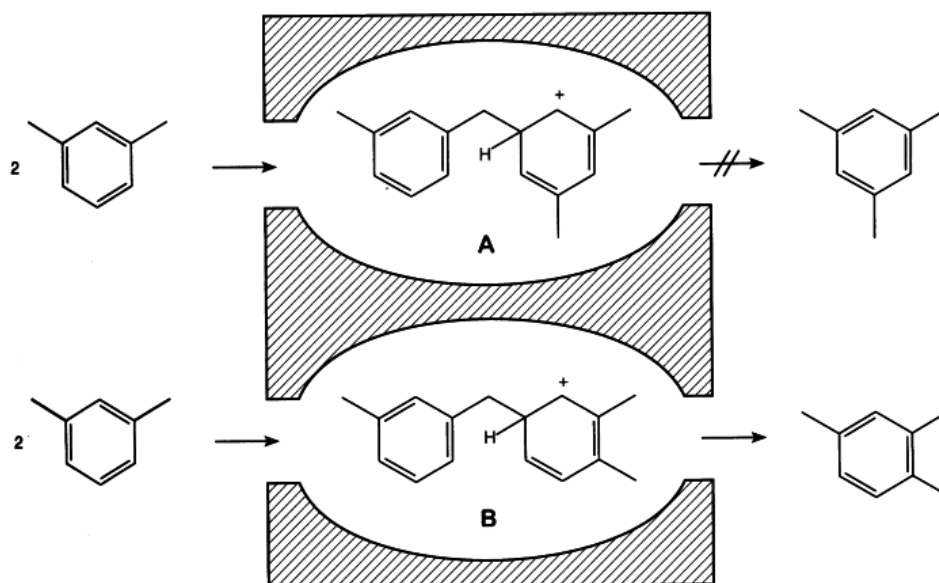
Ovisno o promjeru pora zeolita, iz kanala može izaći molekula nastalog produkta samo određene veličine i oblika.

Ovaj tip selektivnosti može imati i neželjene posljedice. Mogu nastati velike molekule koje ne mogu izaći iz kanala pa se mogu konvertirati u neželjene nusprodukte i tako deaktivirati katalizator.



Slika 5. Primjer selektivnosti prema obliku molekule produkta (metiliranje toluena)<sup>2</sup>

- Selektivnost prema obliku prijelaznog stanja (intermedijera)



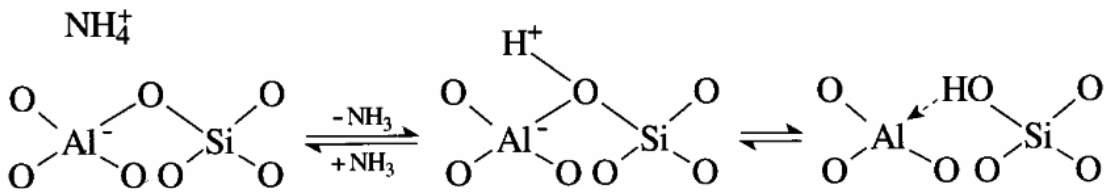
Slika 6. Disproporcioniranje m-ksilena na zeolitu širokih pora, primjer selektivnosti prema obliku prijelaznog stanja molekule<sup>2</sup>

Ovaj oblik je teško razlikovati od selektivnosti prema obliku produkta. Ovaj tip je važan za kemijske reakcije koje se odvijaju preko više različitih međuspojeva. Ovisno o promjeru pora, katalitičkom reakcijom nastat će samo međuspojevi koji geometrijski odgovaraju dimenzijama pora zeolita.<sup>4</sup>

## KISELOST ZEOLITA

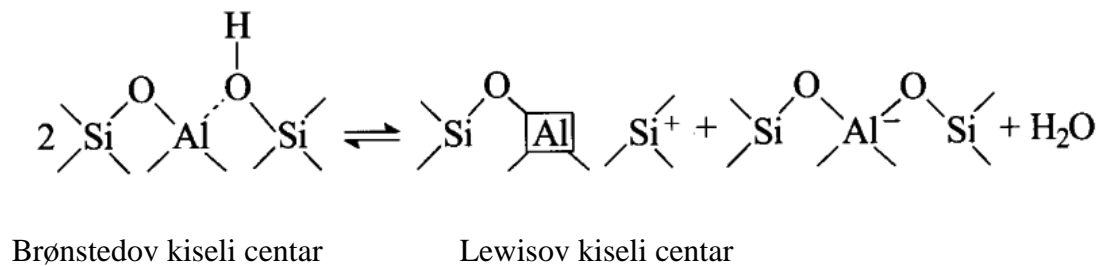
Ako se u zeolitu kation alkalijskih metala (npr.  $\text{Na}^+$  ion) zamjeni protonom, zeolit postaje polikiselina. To su katalitički veoma važni tipovi zeolita, nazvani H-zeoliti. Spadaju u skupinu čvrstih kiselina.

U pripremi H-zeolita izravna obrada zeolita mineralnim kiselinama moguća je tek u iznimnim slučajevima (mordenit i zeolit ZSM-5). Najbolja metoda dobivanja H-zeolita je izmjena iona alkalijskog metala s ionima  $\text{NH}_4^+$ , nakon koje slijedi deamonizacija dobivene amonijeve soli zagrijavanjem pri  $500\text{-}600^\circ\text{C}$ .<sup>3</sup>



Slika 7. Dobivanje H-zeolita<sup>3</sup>

Katalitički aktivni centri H-zeolita su Brønstedovi kiselinski centri. Zagrijavanjem H-zeolita do visokih temperatura izdvaja se voda i nastaju koordinativno nezasićeni  $\text{Al}^{3+}$  ioni, oni su Lewisove kiseline.



Slika 8. Brønstedovi i Lewisovi kiselinski centri u zeolitima<sup>3</sup>

## 1.2 MIJEŠANJE

Miješanje je mehanička operacija koja se primjenjuje kada se u nekoj određenoj količini materijala želi uspostaviti ujednačenost u mehaničkom, kemijskom i termičkom smislu.<sup>7</sup>

Miješanje se u kemijskom inženjerstvu dijeli na :

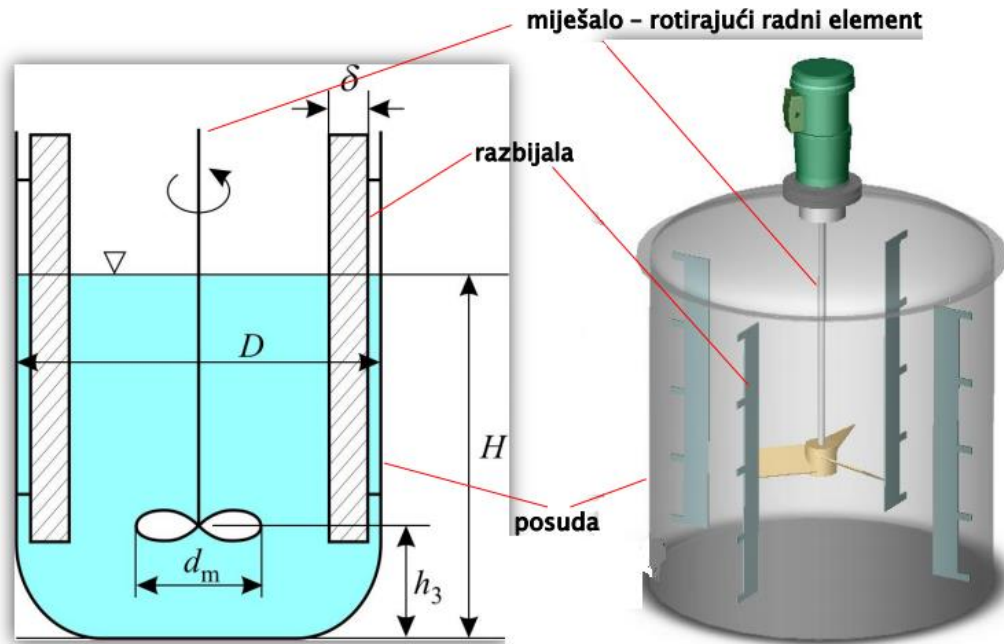
- Miješanje u jednofaznim sustavima (homogeniziranje mješljivih kapljevina, miješanje čvrstih čestica),
- Miješanje u višefaznim sustavima (miješanje nemješljivih kapljevina, miješanje čvrstih čestica u kapljevini, miješanje u sustavima plin/kapljevina).

### 1.2.1 APARATURA ZA MIJEŠANJE

Aparaturu za miješanje se razlikujemo po tome ima li sustav mehaničkog miješanja. Primjer sustava bez mehaničkog miješanja je T-cijev, a s mehaničkim miješanjem je kotlasti reaktor.

Dimenzioniranje sustava za miješanje (miješalice) ovisi o:

- tipu rotirajućeg radnog elementa, miješala te odgovarajuće posude,
- geometrijskih karakteristika procesnog sustava,
- broju okretaja miješala potrebnog za postizanje željenog stanja,
- potrebnoj snazi na vratilu miješala.



Slika 9. Posuda za miješanje<sup>8</sup>

Osnovni tipovi miješala su:

- Sidrasto
- Pužno
- Lopatasto
- Turbinsko miješalo sa ravnim lopaticama (sa/bez diska)
- Propelersko

Uz miješala se koriste i tzv. razbijala. Razbijala su elementi koji sprječavaju nastajanje nepovoljnih virova (vrtloga). Debljine su 1/10 ili 1/12 od promjera posude za miješanje. Kod miješanja suspenzija smještaju se na udaljenosti od stjenke posude koja je jednaka polovici debljine pojedinog razbijala kako bi se spriječila akumulacija čvrstih jedinki uz njihovu površinu.<sup>9</sup>





Slika 10. Primjer razbijala virova<sup>9</sup>

### 1.3 TAGUCHIJEVA METODA

Upotreba statističkih metoda planiranja pokusa može znatno povećati učinkovitost samog procesa eksperimentiranja i dovesti do boljih i pouzdanijih zaključaka. Svrha ovih metoda planiranja pokusa je dobiti što više informacija o istraživanom sustavu uz minimum eksperimentalnog rada. Sastoji se od odabira strukturiranog plana u kojem se ulazni čimbenici variraju kako bi se dobili utjecaji pojedinih čimbenika, odnosno optimizirao odziv uz najmanju moguću varijabilnost. Kako bi se zadovoljila ravnoteža u planu, broj kombinacija ulaznih čimbenika pri raznim razinama se može izračunati za najbolju kombinaciju s najmanjim brojem pokusa. Tijekom 1980-tih Genichi Taguchi (1986.; 1987.) je razvio metodu za pronalaženje produkata proizvodnje visoke kvalitete bez obzira na varijacije procesnih parametara. Takvi procesi se nazivaju robusnim procesima, budući da su neosjetljivi na šumove.<sup>9</sup>

Metoda je dobra radi svoje jednostavnosti, definira kvalitetu i gubitak kvalitete tijekom procesa. Glavna tehnika ove metode je planiranje procesa definirajući procesne čimbenike koji čine proces robusnim, uz one koje ne kontroliramo, tj. „šumovima“ . Ujedno ti šumovi, utječu na procesni proizvod.

Taguchijevom metodom kvalitetu proizvoda se definira kao odstupanje, devijacijom odziva od željene vrijednosti. Utvrđuje se raspon varijabilnosti koji je nastao radi

variranja kontroliranih i nekontroliranih čimbenika. Ova metoda omogućava analizu utjecaja greške na odziv.

### 1.3.1. PRIMJER TAGUCHIJEVE METODE

|       |       |       |       |          |           |          |          |             |
|-------|-------|-------|-------|----------|-----------|----------|----------|-------------|
|       |       |       | $E_1$ | -1       | -1        | 1        | 1        |             |
| $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | $E_2$ | -1       | -1        | -1       | -1       |             |
| -1    | -1    | -1    |       | $y_{11}$ | $y_{12}$  | $y_{13}$ | $y_{14}$ | $(S/N)_1^*$ |
| 1     | -1    | -1    |       | $y_{21}$ | $y_{22}$  | $y_{23}$ | $y_{24}$ | $(S/N)_2$   |
| -1    | 1     | -1    |       | $y_{31}$ | $y_{32}$  | $y_{33}$ | $y_{34}$ | $(S/N)_3$   |
| 1     | 1     | -1    |       | $y_{51}$ | $y_{42}$  | $y_{43}$ | $y_{44}$ | $(S/N)_4$   |
| -1    | -1    | 1     |       | $y_{51}$ | $y_{521}$ | $y_{53}$ | $y_{54}$ | $(S/N)_5$   |
| 1     | -1    | 1     |       | $y_{61}$ | $y_{621}$ | $y_{63}$ | $y_{64}$ | $(S/N)_6$   |
| -1    | 1     | 1     |       | $y_{71}$ | $y_{72}$  | $y_{73}$ | $y_{74}$ | $(S/N)_7$   |
| 1     | 1     | 1     |       | $y_{81}$ | $y_{82}$  | $y_{83}$ | $y_{84}$ | $(S/N)_8$   |

Slika 11. Tagucijev plan pokusa za tri procesna parametra (X) s dva šuma (E)<sup>9</sup>

Razine procesnih parametra čine unutarnju matricu, dok faktorijani plan šumova čini vanjsku matricu. Vanjska matrica se sastoji od četiri retka,  $n=2^2$  (2-razine, 3-čimbenika potpuni faktorijalni plan), dok unutarnja matrica ima osam kolona,  $m=2^3$  (2-razine, 3-čimbenika potpuni faktorijalni plan). Na taj način, postoje  $2^2 \times 2^3 = 32$  definirana eksperimentalna uvjeta i odziv procesa se motri za svaki set uvjeta ( $y_{ij}$ ), te se računa signal-šum omjer (S/N) za svaku točku unutarnje matrice.

S porastom broja čimbenika koje se žele usporediti, moguće je izabrati moguću rezoluciju plana, odnosno što je više čimbenika, to je i veći broj eksperimenata.

### 1.3.2 FORMULACIJE S/N PREMA TAGUCHIJU

1. Manje je bolje- kod slučaja kada je odzivna vrijednost oko nule (npr. emisija štetnih plinova)

$$(S/N)_j = -10 \log \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [y_{ij}^2], j = 1 \dots m \quad (1)$$

2. Više je bolje- slučaj kada se teži maksimalnoj ciljanoj vrijednosti odaziva (npr. svojstva produkta)

$$(S/N)_j = -10 \log \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{y_{ij}^2} \right) \right], j = 1 \dots m \quad (2)$$

3. Sredina je najbolje- slučaj kada se teži srednjoj ciljanoj vrijednosti odziva (npr. svojstva produkta):

$$(S/N)_j = -10 \log s^2, j = 1 \dots m \quad (3)$$

Pri čemu je  $s^2$  varijanca:

$$s^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{(y_i - \bar{y})^2}{n-1} \right) \quad (4)$$

Za razliku od klasičnog eksperimentalnog istraživanja koje predstavlja promjenu vrijednosti jednog čimbenika dok se ostali drže stalnim, statističke metode planiranja istraživanja omogućuju istovremeno variranje više čimbenika. A analiza omogućava dobivanje podataka o njihovom utjecaju kao i utjecaj međudjelovanja čimbenika. Budući da ljudi mogu pratiti pojedinačno utjecaj samo jednog čimbenika, potrebni su računalni algoritmi kako bi se omogućila usporedba više čimbenika odjednom kao i njihova međudjelovanja.

Najvažnijih ideja ove metode se temelji na tome da je kvalitetan proizvod onaj koji izaziva najmanje troškove.<sup>9</sup>

## 1.4 KINETIČKI MODELI

Osnovne pretpostavke Ritchieva modela ( $n=2$ ) su da tvar koja se sorbira zauzima dva kationska mjesta te da brzina sorpcije ovisi samo o udjelu slobodnih centara u trenutku  $t$ . Ritchiev model prvi put su primijenili Cheung i sur. 2000. pri ionskoj izmjeni kadmija, uz prisutnu fizikalnu adsorpciju, na karboniziranim životinjskim kostima (*eng. bone char*). Međutim dobiveni rezultati nisu bili u potpunosti zadovoljavajući.<sup>10</sup> Dávila- Rangel i sur. primijenili su ovaj model na ionsku izmjenu teških metala na zeolitima i sorpciju na glini i pri tome dobili zadovoljavajuće rezultate slaganja modela i eksperimentalnih podataka. Blanchardov model predložen je 1984. god. za reakciju ionske izmjene teških metala na klinoptilolitu, međutim korišten je i kod modeliranja adsorpcije.<sup>10</sup>

### 1.3.1 Ritchiev model<sup>10,11,12</sup>

Ritchiev model općenito se prikazuje kao:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_r(1 - \theta)^n \quad (5)$$

$$\theta = \frac{q_t}{q_e} \quad (6)$$

Gdje je  $q_e$  -količina uklonjenog metala po masi zeolita u ravnoteži ( $\text{mmol g}^{-1}$ )

$q_t$  - količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu  $t$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

$k_r$  - konstanta brzine

Integriranjem izraza (1) uz: granične vrijednosti :  $t=0 \quad \theta=\theta_0$

$$t = t \quad \theta = \theta$$

jednadžba ima rješenje:

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[ \frac{1}{\beta_n + k_r(n-1) * t} \right]^{\frac{1}{n-1}} \right\} \quad (7)$$

$$\beta_{\Pi} - \beta_n = 1 - \theta_0 \quad (8)$$

Za  $n=2$  ;  $\theta_0 = 0$  izraz prelazi u :

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[ \frac{1}{1 + k_{2r}t} \right] \right\} \quad (9)$$

### 1.3.2 Blanchardov model<sup>13</sup>

Blanchardov model općenito se prikazuje kao:

$$-\frac{dn}{dt} = k_{2b}(n_0 - n)^2 \quad (10)$$

Gdje je  $n$ - količina vezanog ili oslobođenog metala u vremenu  $t$

$n_0$ - kapacitet izmjene

$k_{2b}$ - konstantna brzine za reakciju drugog reda ( $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

Integriranjem izraz prelazi u:

$$\frac{1}{n_0 - n} - \alpha = k_{2b}t \quad (11)$$

Uzimajući u obzir granične vrijednosti:

$$n = 0 \quad t = 0$$

slijedi da je :  $\alpha = \frac{1}{n_0}$

Uz gore navedene uvjete, te prilagođavanjem već korištenim simbolima, jednačba ima rješenje:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_{2b} t}{1 + q_e^2 k_{2b} t} \quad (12)$$

Gdje je :  $q_e$ - količina uklonjenog metala po masi zeolita u ravnoteži (mmol g<sup>-1</sup>)

$q_t$ - količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t (mmol g<sup>-1</sup>)

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1 MATERIJALI I INSTRUMENTI

### 2.1.1 MATERIJALI

U radu su korišteni sljedeći materijali:

Zeolit: NaX

- veličina čestice: 0,071-0,09 mm

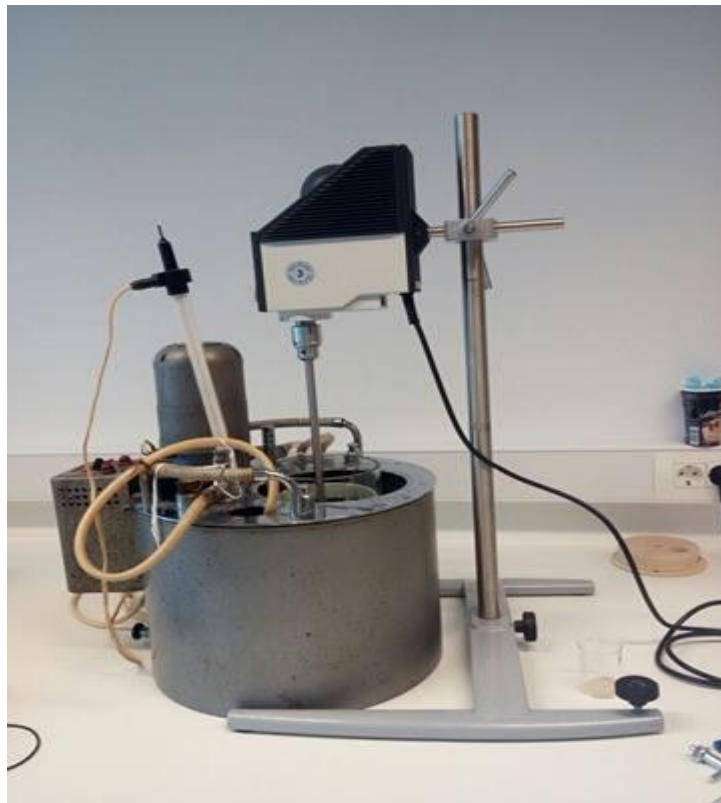
$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  p.a

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  p.a

$\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  p.a

### 2.1.2 INSTRUMENTI I APARATURA

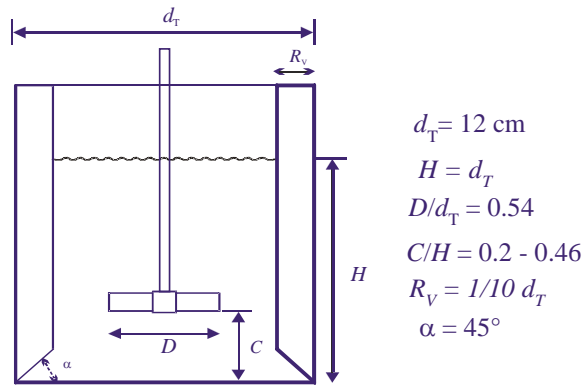
U radu su korišteni sljedeći instrumenti i aparatura:



Slika 12. Termostatni kotlasti reaktor

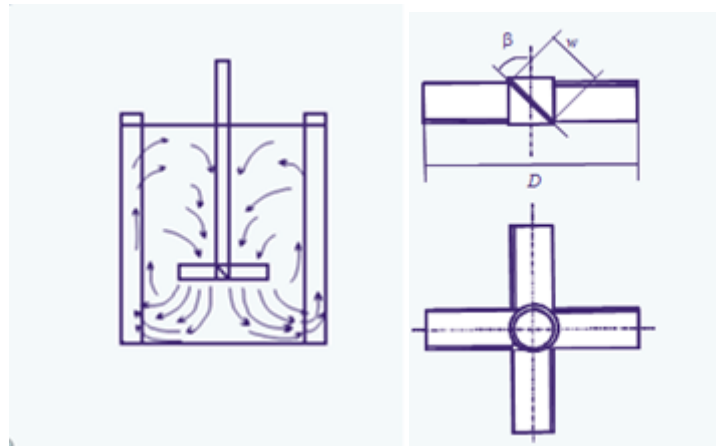


Osnovne karakteristike reaktorske posude prikazane su na slici 13. S unutarnje strane reaktorske posude smještena su četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $B=1/10D$ ) postavljena pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na stjenku. Razbijala virova u neposrednoj blizini dna posude izvedena su pod kutom od  $45^\circ$ , čime se nastojalo pospješiti cirkulaciju kapljevine u posudi tj. spriječiti stvaranje "mrtvih zona".



Slika 13. Kotlasti reaktor

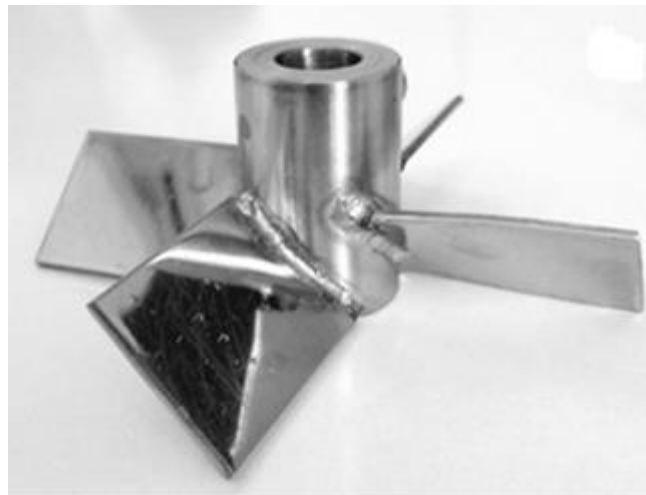
Suspendiranje se provodilo uz upotrebu turbinskog miješala s 4 nagnute lopatice (nagib u odnosu na horizontalnu os od  $45^\circ$ ).



Slika 14. Dimenzije PBT miješala

Tablica 1. Dimenzije i svojstva miješala

|  |  |
|--|--|
| Tip miješala   | Turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama |
| Engleski naziv   | <i>Pitched blade turbine</i>             |
| Kratica korištena u radu                                     | PBT                                      |
| Tok kapljevine u reaktoru                                    | Radijalno-aksijalan                      |
| Broj lopatica miješala                                       | 4  |
| Promjer miješala (m)   | 0,065                                    |
| Nagib lopatica miješala u odnosu na horizontalnu os, $\beta$ | 45°                                      |
| Širina lopatica miješala, w                                  | 0,19D                                    |



Slika 15. PBT miješalo

Podšavanje broja okretaja miješala (250 okr/min) provodilo se miješalicom Heidolph RZR 2021. Stakleni reaktor se nalazi u termostatskoj kupelji u kojem se temperatura od 27°C održavala stalnom



Slika 16. UV/VIS spektrofotometar PERKIN ELMER LAMBADA 254

Spektrofotometar je instrument koji mjeri količinu svjetla koju apsorbira određena vrsta molekula u otopini. Zraka svjetlosti propušta se kroz uzorak te se mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak i uspoređuje s intenzitetom ulaznog svjetla. Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku je proporcionalan koncentraciji tvari koja se određuje.



Slika 17. Uređaj za centrifugiranje

## 2.2 PROVEDBA EKSPERIMENTA

Ekspiriment je planiran korištenjem Taguchievog L9 plana eksperimeta prikazanog u tablici 2.

Tablica 2. Taguchijev L9 dizajn eksperimeta

| Eks. | A | B | C | D |
|------|---|---|---|---|
| 1.   | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2.   | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 3.   | 1 | 3 | 3 | 3 |
| 4.   | 2 | 1 | 2 | 3 |
| 5.   | 2 | 2 | 3 | 1 |
| 6.   | 2 | 3 | 1 | 2 |
| 7.   | 3 | 1 | 3 | 2 |
| 8.   | 3 | 2 | 1 | 3 |
| 9.   | 3 | 3 | 2 | 1 |

U tablici 3. su prikazane vrijednosti korištenih parametara posloženih prema eksperimentima

Tablica 3. Taguchijev L9 dizajn eksperimeta s prikazanim parametrima

| Eks. | anion                        | t/min | pozicija miješala | koncentracija mmolL <sup>-1</sup> |
|------|------------------------------|-------|-------------------|-----------------------------------|
| 1.   | SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 30    | 0,2               | 5                                 |
| 2.   | SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 20    | 0,33              | 7                                 |
| 3.   | SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 10    | 0,46              | 9                                 |
| 4.   | Cl <sup>-</sup>              | 30    | 0,33              | 9                                 |
| 5.   | Cl <sup>-</sup>              | 20    | 0,46              | 5                                 |
| 6.   | Cl <sup>-</sup>              | 10    | 0,2               | 7                                 |
| 7.   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 30    | 0,46              | 7                                 |
| 8.   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 20    | 0,2               | 9                                 |
| 9.   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 10    | 0,33              | 5                                 |

Količina izmijenjenog bakra određen je suspendiranjem 5,00 g uzorka zeolita NaX (0,071-0,09 mm) u 1,3 dm<sup>3</sup> otopine bakrovih iona. Otopine bakrovih iona su pripravljene otapanjem bakrova(II) nitrata, bakrova(II) sulfata i bakrova(II) klorida u destiliranoj vodi, a točne koncentracije otopina određene su analitički na UV/Vis spektrofotometru.

Suspenzija se miješala turbinskim miješalom pri tri različite udaljenosti od dna reaktora (tablica 3) pri temperaturi od 300 K i broju okretaja od 250 okr min<sup>-1</sup>. Uzrokovanje se vršilo u odabranim vremenskim intervalima (tablica 3). Nakon uzrokovanja, centrifugiranja i filtriranja istom je određena koncentracija.

Količina bakra na zeolitu određuje se iz razlike koncentracija bakra u otopini prije i poslije ionske izmjene:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_t) V}{m}$$

$c_0$ - koncentracije otopine u trenutku  $t=0$  (mmol L<sup>-1</sup>)

$c_t$ - koncentracija otopine metala u trenutku  $t$ , (mmolL<sup>-1</sup>)

$V$ - volumen otopine metala (L)

$m$ - masa zeolita (g)

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

### 3.1 TAGUCHIJEVA ANALIZA

U tablici 4. prikazani su rezultati dobiveni korištenjem Taguchijevog L9 plana eksperimenata.

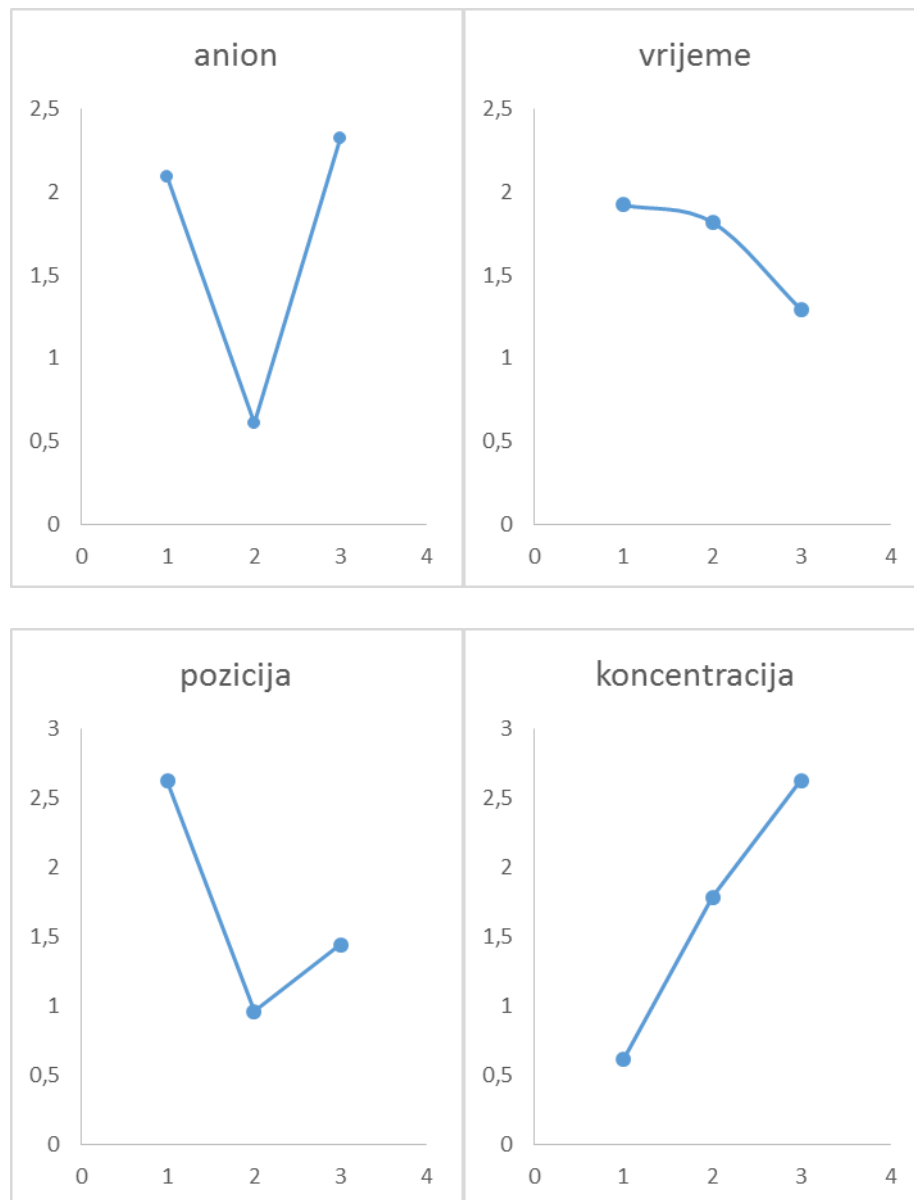
Tablica 4. Eksperimentalni podatci i omjer  $S/N_{LB}$

| Eksperiment | Početna koncentracija/<br>$\text{mmol dm}^{-3}$ | Konačna koncentracija<br>$\text{mmol dm}^{-3}$ | $q_t$<br>$\text{mmol g}^{-1}$ | $S/N_{LB}$ |
|-------------|---|--|-------------------------------|------------|
| 1.          | 4,970   | 0,0002   | 1,292                         | 2,225      |
| 2.          | 7,013   | 2,379  | 1,204                         | 1,626      |
| 3.          | 8,924   | 3,840  | 1,321                         | 2,424      |
| 4.          | 8,631   | 4,269  | 1,134                         | 1,922      |
| 5.          | 4,954   | 1,370  | 0,932                         | -0,537     |
| 6.          | 6,855   | 2,397  | 1,159                         | 1,281      |
| 7.          | 7,329   | 2,271  | 1,315                         | 2,444      |
| 8.          | 9,050   | 2,695  | 1,652                         | 4,362      |
| 9.          | 5,003   | 1,085  | 1,018                         | 0,163      |

Tablica 5.  $S/N_{FL}$  omjeri i doprinos svakog od parametara

| Razina | A            | B            | C            | D            |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1.     | 2,092        | <b>1,920</b> | <b>2,622</b> | 0,617        |
| 2.     | 0,612        | 1,816        | 0,960        | 1,784        |
| 3.     | <b>2,322</b> | 1,289        | 1,443        | <b>2,625</b> |
| Raspon | 1,710        | 0,630        | 1,661        | 2,008        |
| Rang   | 2            | 4            | 3            | 1            |

Prikaz  $S/N_{FL}$  omjera:

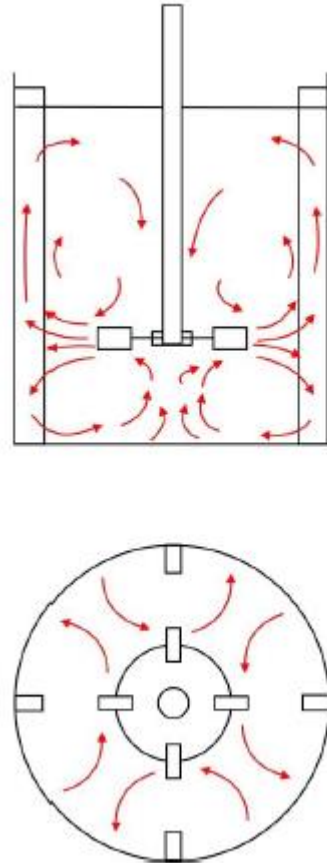


Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti  $S/N_{FL}$  omjera za pojedini parametar

Rezultati pokazuju da je količina ( $q_t$ ) u rasponu od 0,932 do 1,652 mmol g<sup>-1</sup> i  $S/N_{LB}$  omjer od -0,537 do 4,362 ovisno o vrijednostima procesnih varijabli. U tablici 5. prikazani su  $S/N_{FL}$  omjeri i rasponi za svaki parametar. Raspon je korišten za određivanje utjecaja kontroliranih parametara na količinu bakra zadržanog na zeolitu. Izračunat je kao razlika između najviše i najniže  $S/N_{FL}$  vrijednosti za svaki faktor. Najveći raspon podrazumijevao je najučinkovitiji faktor. U ovom je istraživanju utvrđeno da je koncentracija najučinkovitiji faktor, a zatim slijedi anionski oblik,



položaj miješala i vrijeme trajanja eksperimenta. Može se vidjeti da s povećanjem početne koncentracije dolazi do povećanja količine bakra na zeolitu, što je rezultat povećanja pokretačke sile, to jest koncentracija otopine. Utjecaj položaja miješala objašnjava se vrstom toka fluida. Tok fluida u reaktoru s PBT mješalom je aksijalan.



Slika 19. Prikaz aksijalnog toka

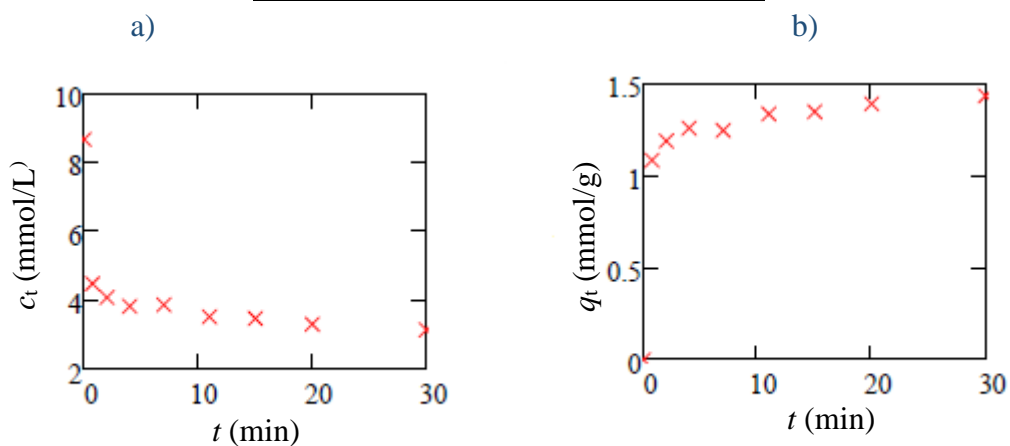
Učinak aniona može se objasniti promjenom Si/Al omjera zeolita NaX tijekom izmjene u ovisnosti o korištenom anionu.

### 3.2 KINETIČKA ANALIZA

Pri optimalnim uvjetima, za ispitivane procesne parametre, određene korištenjem Taguchijeve analize napravljena su kinetička ispitivanja, rezultati kojih su prikazani u tablici 6.

Tablica 6. Eksperimentalni kinetički podaci

| $t/\text{min}$ | $c_t/\text{mmolL}^{-1}$ | $q_t$ |
|----------------|-------------------------|-------|
| 0              | 8,663                   | 0     |
| 0,75           | 4,489                   | 1,085 |
| 2              | 4,076                   | 1,193 |
| 4              | 3,818                   | 1,26  |
| 7              | 3,864                   | 1,248 |
| 11             | 3,517                   | 1,338 |
| 15             | 3,471                   | 1,350 |
| 20             | 3,306                   | 1,393 |
| 30             | 3,143                   | 1,43  |



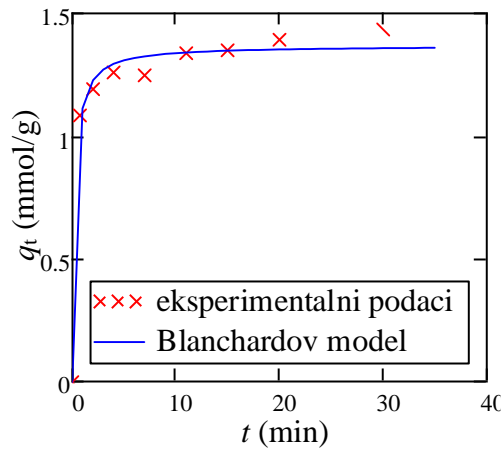
Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije o vremenu (a) i ovisnosti količine izmjenjenih iona u vremenu (b)

Koncentracija se, kao što se vidi iz prvog grafa, smanjuje s vremenom, dok količina iona vezanih na zeolitu raste.

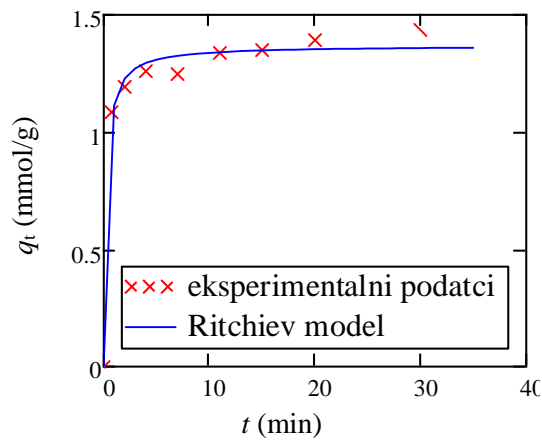
Dobiveni eksperimentalni podaci uspoređeni su s Richievim i Blanchardovim kinetičkim modelom korištenjem nelinearne regresijske analize (Matchad 14). Procijenjeni kinetički parametri te statistički pokazatelji slaganja korištenih modela s eksperimentalnim podacima prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Prikaz kinetičkih modela i dobivenih vrijednosti

| Model       | Parametar                    | Vrijednost parametara |
|-------------|------------------------------|-----------------------|
| $q_{exp}$   | 1,435 mmolg <sup>-1</sup>    |                       |
| Richiev     | $k_r$                        | 4,367                 |
|             | $q_e$ (mmolg <sup>-1</sup> ) | 1,369                 |
|             | AARD                         | 2,656                 |
|             | RMSE                         | 0,050                 |
|             | SSE                          | 0,017                 |
| Blanchardov | $k_{2b}$                     | 3,189                 |
|             | $q_e$ (mmolg <sup>-1</sup> ) | 1,369                 |
|             | AARD                         | 2,656                 |
|             | RMSE                         | 0,05                  |
|             | SSE                          | 0,017                 |



Slika 21. Grafički prikaz slaganja Blanchardovog modela i eksperimentalnih podataka



Slika 22. Grafički prikaz slaganje Ritchievog modela i eksperimentalnih podataka

Oba modela pokazuju isto slaganje i isti maksimalni kapacitet izmjene. Ne može se reći da ijedan od ova dva modela opisuje ispitivani proces bolje od drugog. Oba korištena modela koriste se za opis reakcije drugog reda.

## 4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog eksperimenta može se zaključiti:

- Usporedbom rezultata može se zaključiti da se najviše bakra izmjenilo iz otopine nitratnog iona pri trajanju eksperimenta od 30 minuta te poziciji miješala 0,2 i koncentraciji  $9 \text{ mmol L}^{-1}$ .
- Najveći raspon je kod ispitivanja koncentracije, te se može zaključiti da je to parametar koji ima najveći utjecaj u ispitivanom sustavu. Nakon koncentracije slijedi vrsta aniona, pozicija miješala i vrijeme eksperimenta.
- Kinetičkom analizom se može zaključiti da je promatrana reakcija drugog reda te da i Richijev i Blanchardov model pokazuju podjednako dobro slaganje s eksperimentalnim podacima i iste vrijednosti maksimalnog kapaciteta izmjene.

## 5. LITERATURA

1. Primjena prirodnih zeolita u poljoprivredi,  
<https://www.mineralpromet.hr/predavanje.pdf> (10.06.2017.)
2. Zeoliti, čudo koje dolazi iz prirode,  
<http://www.pbf.unizg.hr/content/download/.../eZeoliti+cudo+koje+dolazi+iz+prirode.pdf> (10.06.2017.)
3. Green Chemistry with Zeolite Catalysts,  
<http://www.cheresources.com/zeolitezz.shtml> (21.03.2017.)
4. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza, Kemijsko tehnološki fakultet- Split 2010
5. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan- Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Kem. Ind.* **53** (10) (2004) 449-458
6. Zeolit, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=67156> (10.06.2017.)
7. Miješanje i mješanje,  
[www.pbf.unizg.hr/content/download/2534/24871/.../1/.../Mijesanje+i+mjesenje.pdf](http://www.pbf.unizg.hr/content/download/2534/24871/.../1/.../Mijesanje+i+mjesenje.pdf) (21.07.2017.)
8. Procesi prijenosa i sparacija,  
[https://www.fkit.unizg.hr/predmet/pps/materijali\\_pps](https://www.fkit.unizg.hr/predmet/pps/materijali_pps) (21.07.2017.)
9. *M. Ukrainczyk*, Planiranje pokusa u industriji, *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **5** (3-4) (2010) 96-105.
10. *C. Cheung, J.F.Porter, G. McKay*, Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char, *Wat Res.* **35** (3)(2001) 605.



11. *Dávilla-Rangel J. I., Solache-Ríos* , Sorption of cobalt by two Mexican clinoptilolite rich tuff zeolitic rocks and kaolinite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 270 (2006) 465-471.
12. *A.G. Ritchie.* ,Physical Chemistry in Condensed Phases, *J. Chem. Soc.*,**73** (1977) 1650
13. *G. Blanchard, M. Maunaye, M. Martin,* Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res*, **18** (12),(1984)1501