

# Ravnoteža sorpcije bakra na tlu

---

Galić, Mia

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:167:224039>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-27**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKRA NA TLU**

**ZAVRŠNI RAD**

**MIA GALIĆ**

**Matični broj: 965**

**Split, srpanj 2019.**



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

**RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKRA NA TLU**

**ZAVRŠNI RAD**

**MIA GALIĆ**

**Matični broj: 965**

**Split, srpanj 2019.**

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

**EQUILIBRIUM STUDIES OF COPPER SORPTION ON SOIL**

**BACHELOR THESIS**

**MIA GALIĆ**

**Parent number: 965**

**Split, July 2019.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

**Sveučilište u Splitu:**

**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**

**Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo**

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

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

**Pomoć pri izradi:** Anita Bašić, dipl. ing. kem. teh.

### RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKRA NA TLU

Mia Galić, 965

#### Sažetak

U ovom radu ispitivala se ravnoteža sorpcije bakrovih iona na humusu koji nije bio prethodno obrađen. U radu su korištene otopine bakrovog(II) klorid dihidrata različitih koncentracija (2,258 mmol/L; 4,679 mmol/L; 7,556 mmol/L; 10,344 mmol/L; 13,119 mmol/L). Eksperiment se vodio 96 sati, pri temperaturi od 35°C u šaržnim reaktorima. Uspostava ravnoteže, u šaržnom reaktoru, se vodila pri brzini trešnje od 200 okr/min. Za analizu dobivenih rezultata korištene su adsorpcijske izoterme, te se usporedbom eksperimentalnih rezultata s modelima izoterme provjeravalo slaganje modela izoterme s eksperimentalnim podacima. Modeli izoterme koji su korišteni u radu su: Langmuirova, Hillova, Freundlichova i Sipsova izoterma, a eksperimentalni podaci su pokazali najbolje slaganje s Hillovom izotermom. Također, eksperimentalni podaci ukazuju na to da se s porastom početne koncentracije otopine bakrovih iona, količina sorbiranih bakrovih iona u ravnoteži,  $q_e$ , povećava, a učinkovitost sorpcije,  $R$ , smanjuje.

**Ključne riječi:** sorpcija, bakar, ioni, ravnoteža, izoterme

**Rad sadrži:** 30 stranica, 13 slika, 4 tablice, 18 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Maša Buljac - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - član
3. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović - član - mentor

**Datum obrane:** 12. srpnja 2019.

**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**  
**Undergraduate study of chemical technology, Orientation: Chemical engineering**

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 19

**Mentor:** PhD, Sandra Svilović associate prof.

**Technical assistance:** Anita Bašić, M. Eng. Chem. Tech.

### EQUILIBRIUM STUDIES OF COPPER SORPTION ON SOIL

Mia Galić, 965

#### Abstract

In this work the equilibrium of copper ions sorption on untreated humus was studied. Different concentrations of copper (II) chloride dihydrate solutions (2.258 mmol/L, 4.679 mmol/L, 7.556 mmol/L; 10.344 mmol/L, 13.119 mmol/L) were used. The experiment lasted for 96 hours at 35°C and at shaking speed of 200 rpm in batch reactors. For the analysis of the obtained results adsorption isotherms were used. Fitting of the isotherm models with experimental data were obtained by comparing the experimental results with the isotherm models. The isothermal models used are Langmuir's, Hill's, Freundlich's and Sips's and experimental data showed best fit with Hill's isotherm. Also, the experimental data suggested that with the increase of the initial concentration of copper ions, the amount of sorbed copper ions in equilibrium increases,  $q_e$ , and the efficiency of sorption,  $R$  decreases.

**Key words:** sorption, copper, equilibrium, isotherm

**Thesis contains:** 30 pages, 13 figures, 4 tables, 18 references

**Origin in:** Croatian

#### Defence committee:

1. PhD, Maša Buljac, assistant prof. - chair person
2. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant prof. - member.
3. PhD, Sandra Svilović, associate prof. - supervisor

**Defence date:** July 12<sup>th</sup>, 2019.

**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 u Zavodu za kemijsko inženjstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sandre Svilović, u razdoblju od studenog 2018. do travnja 2019. Rad je financiran sredstvima projekta BioSMe 1316.*

## **ZAHVALA:**

*Zahvaljujem se prvenstveno roditeljima i bratu na velikoj brizi, podršci i ljubavi koju su mi pružili tijekom ovog dijela te vjeri u mene za dio studija koji mi preostaje.*

*Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Sandri Svilović na nesebičnoj pomoći i strpljenju pri izradi ovog rada te asistentici Aniti Bašić na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.*

*Zahvaljujem se prijateljima na konstantnom ohrabivanju u trenucima sumnje u sebe.*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:**

- Pripraviti otopine bakrovog(II) klorida dihidrata različite koncentracije
- Provesti sorpciju bakrovih iona na tlu u šaržnom reaktoru
- Ispitati utjecaj različite početne koncentracije bakrovog(II) klorida dihidrata na ravnotežu sorpcije bakrovih iona na tlu
- Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka odrediti sorpcijsku izotermu koja najbolje opisuje ravnotežu sorpcije bakrovih iona na tlu

## **SAŽETAK:**

U ovom radu ispitivala se ravnoteža sorpcije bakrovih iona na humusu koji nije bio prethodno obrađen. U radu su korištene otopine bakrovog(II) klorid dihidrata različitih koncentracija (2,258 mmol/L; 4,679 mmol/L; 7,556 mmol/L; 10,344 mmol/L; 13,119 mmol/L). Eksperiment se vodio 96 sati, pri temperaturi od 35°C u šaržnim reaktorima. Uspostava ravnoteže, u šaržnom reaktoru, se vodila pri brzini trešnje od 200 okr/min. Za analizu dobivenih rezultata korištene su adsorpcijske izoterme, te se usporedbom eksperimentalnih rezultata s modelima izoterme provjeravalo slaganje modela izoterme s eksperimentalnim podacima. Modeli izoterme koji su korišteni u radu su: Langmuirova, Hillova, Freundlichova i Sipsova izoterma, a eksperimentalni podaci su pokazali najbolje slaganje s Hillovom izotermom. Također, eksperimentalni podaci ukazuju na to da se sa porastom početne koncentracije otopine bakrovih iona, količina sorbiranih bakrovih iona u ravnoteži,  $q_e$ , povećava, a učinkovitost sorpcije,  $R$ , smanjuje.

**Ključne riječi:** sorpcija, bakar, ioni, ravnoteža, izoterme

**ABSTRACT:**

In this work the equilibrium of copper ions sorption on untreated humus was studied. Different concentrations of copper(II) chloride dihydrate solutions (2.258 mmol/L, 4.679 mmol/L, 7.556 mmol/L, 10.344 mmol/L, 13.119 mmol/L) were used. The experiment lasted for 96 hours at 35°C and at a shaking rate of 200 rpm in batch reactors. For the analysis of the obtained results adsorption isotherms were used. Fitting of the isotherm model with experimental data was checked by comparing the experimental results with the isotherm models. The isothermal models used are Langmuir's, Hill's, Freundlich's and Sips's and experimental data showed best fit with Hill's isotherm. Also, the experimental data suggested that with the increase of the initial concentration of copper ion ions, the amount of sorbed copper ions in equilibrium increases,  $q_e$ , and the efficiency of sorption,  $R$ , decreases.

**Key words:** sorption, copper, equilibrium, isotherm

## SADRŽAJ:

UVOD:.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. TEŠKI METALI .....	2
1.2. BAKAR .....	4
1.2.1. BAKROVA ULOGA I TOKSIČNOST KOD LJUDI .....	5
1.2.2. BAROVA ULOGA I TOKSIČNOST KOD BILJAKA .....	6
1.3. ADSORPCIJA .....	8
1.3.1. ADSORPCIJA BAKRA U TLU .....	8
1.4. HUMUS.....	10
1.5. IZOTERME .....	11
1.5.1. LANGMUIROVA IZOTERMA .....	12
1.5.2. FREUNDLICOVA IZOTERMA.....	13
1.5.3. SIPSOVA IZOTERMA .....	14
1.5.4. HILLOVA IZOTERMA .....	15
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	16
2.1 MATERIJALI .....	16
2.2. INSTRUMENTI I APARATURA .....	16
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA .....	20
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	21
3.1. ADSORPCIJSKE IZOTERME.....	24
4. ZAKLJUČCI: .....	28
LITERATURA .....	29

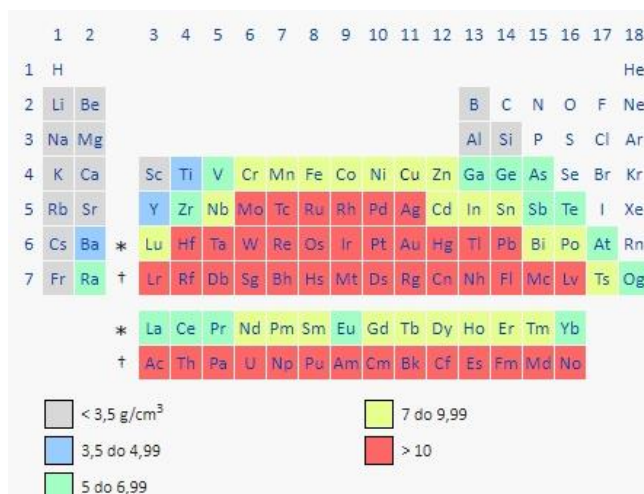
## **UVOD:**

Iako esencijalan, bakrov višak ili manjak uzrokuje razne bolesti i oštećenja kako u ljudskom, tako i biljnom organizmu. Teški metali dospijevaju u okoliš emisijom iz antropogenih izvora. Industrije, rudnici i elektrane, veliki su zagađivači okoliša, te ispuštaju veliku količinu teških metala, koji se ne razgrađuju, već kruže prirodom prelazeći iz jednog oksidacijskog oblika u drugi i tako se akumuliraju. Takvim ciklusom, mogu preći u vrlo toksične oblike pa zbog toga predstavljaju opasnost po organizme i okoliš. Biljke ih mogu unijeti u sebe hraneći se onečišćenim tlom, dok ih ljudi mogu unijeti udisanjem, apsorpcijom kroz kožu i sl. Osim djelovanjem čovjeka, teški metali u tlo dolaze trošenjem matične stijene. Iako se uglavnom javljaju kao onečišćenje, to su tvari koje su prisutne od nastanka planeta. Danas su teški metali veliki problem zbog svog učinka na cjelokupni ekosustav, a njihova toksičnost je već odavno dobro poznata. S obzirom na to da se njihova koncentracija u okolišu prebrzo povećava, vrlo je bitno obratiti pozornost na njihov toksičan učinak te na način kako tu koncentraciju smanjiti i kako smanjiti njihovu emisiju. Ovaj rad se temelji na razumijevanju sorpcije bakra, što je vrlo bitno za sprječavanje kontaminacije hranidbenog lanca. Ciklus kontaminacije ide od izvora onečišćenja, dolaska bakra u okoliš i tlo, dalje do biljaka koje ga uzimaju iz kontaminiranog tla te ljudi i životinja koje jedu kontaminirane biljke. Kao sorbens korišteno je upravo humus te određivanjem ravnoteže sorpcije, moglo utvrditi kako se promjenom početne koncentracije bakrovih iona ponaša količina onih sorbiranih u ravnoteži, a kako se ponaša sama učinkovitost sorpcije.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. TEŠKI METALI

Do sada nijedno mjerodavno tijelo, kao što je Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC), nije definiralo izraz „teški metali“. Tijekom proteklih nekoliko desetljeća taj izraz često se koristio za grupu metala i polumetala (metaloida) koji se dovode u vezu s onečišćenjem i potencijalnim toksičnim učinkom. Elemente koji pripadaju grupi „teških metala“, razni su autori definirali različitim vrijednostima relativne gustoće. Bjerrum klasificira „teške metale“ kao metale s relativnom gustoćom iznad  $7 \text{ g/cm}^3$ , Parker i Morris su naveli gustoću veću od  $5 \text{ g/cm}^3$ , Falbe i Regitz veću od  $3,5 \text{ g/cm}^3$ , a Thornton veću od  $6 \text{ g/cm}^3$ . U Republici Hrvatskoj, najčešće se kao granica navodi  $5 \text{ g/cm}^3$ . Na slici 1 prikazane su gustoće metala i metaloida u obliku periodnog sustava. Duffus također navodi i definicije grupe „teških metala“ kao elemente čija je atomska masa iznad 23 ili iznad 40 te kao elemente čiji je atomski broj veći od 20. Sve navedene definicije „teških metala“ uključuju elemente različitih bioloških i ekoloških važnosti, posebno s aspekta neophodnosti, korisnosti i toksičnosti za biljne i životinjske organizme. (1)



Slika 1. Gustoća metala i metaloida u tablici periodnog sustava (2)

Većina danas poznatih kemijskih elemenata su metali, no njihova zastupljenost u Zemljinoj kori je oko 25%, od čega su najzastupljeniji: Al, Fe, Ca, Na, K i Mg.



Al i Fe spadaju u teške metale i ima ih znatno iznad 1% u Zemljinoj kori. Teški metali dolaze u tlo trošenjem matične stijene i kao posljedica djelovanja čovjeka. Najvažniji izvori onečišćavanja tla su rudnici, metaloprerađivačka industrija, elektrane, recikliranje baterija, obrada drveta, proizvodnja i izgaranje goriva, korozija materijala, otpadne vode, odlagališta mulja i otpada i intenzivna poljoprivreda. U tlo dolaze na dva načina, suhim (prašina i čađa) ili mokrim taloženjem (kisele kiše, poplavne vode) tla. U tlu se mogu vezati na adsorpcijski kompleks tla ili se nalaze u ionskom obliku. Adsorpcijski kompleks tla, koji se još naziva i kationski izmjenjivački kompleks (KIK), čine svi organski i mineralni koloidi tla koji su sposobni na svojoj površini adsorbirati ione i zamjenjivati ih iz svog difuznog sloja. Najveći značaj imaju: organska tvar (humus), minerali gline i organo–mineralni kompleksi. Tako biljke putem adsorpcijskog kompleksa dolaze do teških metala. Sposobnost sorpcije iona nekog metala ovisi o obliku u kojem se nalazi u tlu, a tek onda o njegovoj količini. (3) Zbog takvog biokemijskog ciklusa kruženja teških metala u okolišu može se naći više različitih kemijskih spojeva nekog metala s različitim fizikalno-kemijskim svojstvima, koja se onda odražavaju u njihovoj različitoj postojanosti i toksičnosti. (4)

U organizam dospijevaju udisanjem, apsorpcijom kroz crijeva te apsorpcijom kroz kožu, ovisno o njihovom kemijskom obliku. Iako ljudski organizam sadrži tzv. esencijalne metale koji sudjeluju u njegovoj građi i reakcijama potrebnim za prirodan rast i zdrav život, izloženost čovjeka povišenim koncentracijama tih istih metala, može dovesti do poremećaja i toksičnih učinaka s lakšim ili težim posljedicama. Međutim, metali kao npr. olovo, kadmij i živa, nisu esencijalni te njihova prisutnost u organizmu može uzrokovati oštećenje zdravlja. (5) Kada se apsorbiraju, teški se metali talože u različitim organima, žlijezdama, centralnom živčanom sustavu te kostima gdje uobičajeno djeluju cink, mangan, bakar, kalcij ili magnezij. 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, teški metali se mogu godinama nakupljati u organizmu. Zbog njihovog nakupljanja u organizmu mogu se javiti akutna i kronična otrovanja, a povezani su i s nastankom zloćudnih stanica. (4)

Iako se metali obično javljaju kao onečišćujuće tvari u emisijama iz antropogenih izvora, važno je spomenuti da su to tvari koje se mogu naći u prirodi i prisutni su u okolišu još od trenutka nastanka našeg planeta. Nalaze se u Zemljinoj atmosferi,

hidrosferi, biosferi i litosferi; ne razgrađuju se, već kruže u prirodi u različitim oksidacijskim i kemijskim oblicima. Emisije iz antropogenih izvora povećavaju prirodno prisutne razine teških metala u okolišu. Uneseni u okoliš, metali putuju vodom, zrakom ili se transportiraju u dublje slojeve tla i podzemne vode i tako sve dok jednim dijelom ne prijeđu u netopljivi oblik i završe u sedimentu gdje mogu ostati dugo vremena. Treba imati na umu da sediment predstavlja opasnost ponovne aktivacije nagomilane povišene koncentracije metala i njihovog ponovnog kruženja vodama, živim organizmima, tlom i zrakom. (6)

## 1.2. BAKAR

Bakar (*slika 2.*) je jedan od prvih obradivih metala, pogotovo za pravljenje bronce te se ubraja u metale koji su poznati čovjeku još od prapovijesnog doba. Zbog vrlo raširene upotrebe, 3. i 4. tisućljeće p.n.e. naziva se bakreno doba. Element bakar je metal koji se nalazi u skupini prijelaznih metala. 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. Zbog toga se od njega izrađuju kotlovi, grijači i razni izmjenjivači topline, kao i vodiči električne struje. 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. U prisutnosti zraka, otopit će se i u razrijeđenoj sulfatnoj te koncentriranoj kloridnoj kiselini. Važno područje primjene bakra je dobivanje legura, u prvom redu mjedi ili mesinga (Cu-Zn legura) te bronce (Cu-Sn legura) kojoj se po potrebi mogu dodavati i drugi elementi kao što su aluminij, silicij, olovo, fosfor, itd.

U elementarnom stanju u prirodi se vrlo rijetko nalazi. Postoje mala nalazišta kristala kemijski čistog bakra (ili malo primjesa Bi) u SAD-u, Njemačkoj, Zambiji, Čileu te Italiji. 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 sadržavaju 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 %. Tehnički bakar sadrži najmanje 99,5 % bakra, a ostalo su primjese. Neka od najvećih starih nalazišta bakrovih ruda su se nalazila okolo velikih jezera na granici SAD-a i Kanade. Pronađeno je više od 10 000 mjesta iskopa od kojih neka potječu iz 3000. p.n.e., čiji su grumeni mogli dosegnuti težinu do 100 kilograma. Na području Jugoistočne Europe, najviše rezervi bakra nalazi se u istočnoj Srbiji, u području Bora i Majdanpeka. Također, u prirodi se javlja kao smjesa dvaju stabilnih izotopa;  $^{63}\text{Cu}$  i  $^{65}\text{Cu}$ . (7)



*Slika 2. Bakar*

### **1.2.1. BAKROVA ULOGA I TOKSIČNOST KOD LJUDI**

Bakar je jedan od sedam esencijalnih elemenata (Zn, Cu, Fe, B, Mn, Cl, Mo) koji su potrebni za normalan rast i razvoj biljnog, kao i ljudskog organizma. U ljudskom organizmu ulazi u sastav mišića i kostiju. Najviša koncentracija mu je u jetri, mozgu, bubrezima i srcu. Pomaže u formiranju koštanog sustava, hemoglobina u krvi, a s cinkom i vitaminom C sudjeluje u formiranju elastina. Sudjeluje u procesima oporavka, proizvodnje energije, boji kose i kože. Vrlo važnu ulogu ima u živčanom sustavu, jer je potreban za zdrave živce, kao i zglobove te formiranje kolagena, važnog vezivnog tkiva. Jedan od prvih simptoma nedostatka bakra kod ljudi je osteoporoza, zatim anemija, ćelavost, opća slabost, oslabljena respiratorna funkcija, osjetljivost kože i povećana

masnoća u krvi. Dnevni unos bakra za odrasle osobe bi trebao biti između 1,5 i 3 mg. Može se naći u hrani kao što su iznutrice, šparoge, šampinjoni, kamenice, jastog, rajčice itd. Za razliku od npr. srebra i zlata, bakar puno lakše difundira pod kožu u kontaktu s tijelom, stoga je moguće uzimati bakar i na taj način. Kao što je manjak bakra nezdrav za organizme, tako je i njegov višak toksičan, posebno za beskralješnjake. Za ljude, topljivi bakrovi spojevi su slabo otrovni, ali su zato ioni bakra vrlo snažni otrovi za niže organizme, posebno za bakterije, gljivice, alge, kukce i druge biljne štetočine, iz čega proizlazi velika upotreba spojeva bakra kao fungicida. Sisavci su relativno otporni na akutne toksične učinke bakra, zbog toga što organizam brzo istisne bakar u bakrove vezne proteine, kao što je transportni ceruloplasmin. U ljudskom tijelu ga prosječno ima 150 mg. Prekomjerna prisutnost je rizična i smatra se da slabo djelotvorni bakrovi vezni proteini ili prekomjerni unos bakra mogu pridonijeti raznim bolestima. U literaturi se mogu naći istraživanja vezana za njegov utjecaj na pojavu kardiovaskularnih bolesti, Parkinsonove te Alzheimerove bolesti i sl. Također, toksičan učinak bakra može inhibirati acetilkolinesterazu koja utječe na aktivnost kinaze, enzima koji kontrolira stanični ciklus. Smatra se i da bakar može prouzrokovati pogoršanje onkoloških bolesti putem kinaze. (8) Kod povišene koncentracije bakra, najprije dolazi do mučnine, povraćanja, bolova u trbuhu, dijareje, bolova u mišićima, nenormalnih mentalnih stanja, glavobolje i smanjenog imuniteta. Smrtonosna doza za čovjeka je 30-60 g  $\text{CuSO}_4$  ako se proguta. (7) U organizmu može doći do poremećaja transporta bakra, koji dovodi do prekomjernog taloženja bakra u organima poput jetre, mozga i rožnice. Ta nemogućnost izbacivanja nepotrebnog bakra iz organizma je rijedak poremećaj koji se zove Wilsonova bolest. (9)

### **1.2.2. BAROVA ULOGA I TOKSIČNOST KOD BILJAKA**

Kao sastavni dio biljaka, bakar im olakšava disanje, fotosintezu i vrlo je bitan za biljni metabolizam, kao i snagu biljke, jer je sastojak raznih enzima i staničnih stijenki biljaka. Bakar, također, utječe na okus, sadržaj šećera i vijek trajanja voća. U poljoprivredi se koristi u anorganskom obliku kao bakrov sulfat, bakrov oksiklorid ili organskom obliku kao bakrova sol s naftenskom kiselinom, 8-hidroksikinolin bakar(II) itd. (8) Razni faktori koji utječu na dostupnost bakra, ujedno utječu na: rast korijena, jer se bakar ne kreće lako kroz tlo pa sve što smanjuje rast korijena, također sprječava

biljke da uzmu bakar. Nadalje, pH vrijednost tla, jer je dostupnost bakra viša u kiselim tlima, a niža u alkalnim. Organska tvar smanjuje dostupnost bakra, iako se on oslobađa kada se organska tvar razgrađuje. U slučaju da je tlo poplavljeno, dostupnost bakra biljkama je mnogo manja. Višak dušika u tlu sprječava transport bakra do biljaka, a njegov nedostatak onemogućuje biljkama dovoljan unos bakra. Također, višak fosfora smanjuje unos bakra. U idealnom slučaju, za zdravo i produktivno tlo, koncentracija bakra bi trebala biti 2-50 mg/kg. U slučaju da se detektira koncentracija veća od 6000 mg/kg, potrebno je istražiti uzroke visoke koncentracije. Toksičnost bakra u biljkama uzrokuje inhibiciju unosa željeza, a šteti i rastu te sprječava klijanje sjemena. (10)

Ako se biljke uzgajaju na pjeskovitom i alkalnom tlu, česta pojava koja se događa je nedostatak bakra. Uzrok te pojave je slab rast, odgođeno cvjetanje i sterilnost. Kao posljedica posljednjeg, sjeme koje je sačuvano od biljaka s nedostatkom bakra, čak i biljke koje se oporavljaju od nedostatka bakra, imaju slabu klijavost. Prvi korak pri tretiranju takvog stanja je provjera pH vrijednosti tla. Bakar se najlakše apsorbira u biljke ako je pH između 5,5 i 6,5. (10) Prekomjerna koncentracija bakra u zemlji i biljkama uzrok je, uglavnom, antropogenih izvora kao što su rudarstvo, industrijska postrojenja, zbog odlaganja ili uklanjanja jalovine, drenaže uslijed prerade sulfidne rude i korištenje određenih kemijskih reagensa. Osim navedenog, na količinu bakra u tlu utječu i: gradski otpad, naftna industrija, elektrane, skladišta, vojna aktivnost, promet, transportni izljevi, poljoprivredna djelatnost, incidentne situacije. Upotreba modre galice kao fungicida u vinogradima i voćnjacima ima često za posljedicu sterilizaciju u površinskim horizontima tla. (4)

### 1.3. ADSORPCIJA

Vežanje čestica za površinu zove se adsorpcija; a obrnuti proces, kad vezane čestice napuštaju površinu, je desorpcija. Adsorbat je tvar adsorbirana na podlozi koju čini druga tvar, adsorbent. Može biti vrlo selektivna i primjenjuje se za razdvajanje ili pročišćavanje plinova i kapljevina. Npr. silika-gel adsorbira molekule vode iz vlažnog zraka, ugljen u plinskim maskama djelotvorno upija otrove ili nečistoće iz zraka, sitna željezna piljevina adsorbira velike količine vodika itd. Adsorpcija može biti fizikalna (fizisorpcija) ili kemijska (kemisorpcija). Kod fizisorpcije čestice su privučene na površinu fizikalnim silama (van der Waalsovom, elektrostatskom, kapilarnom) te se svaki plin može adsorbirati na svakoj površini krutog tijela ako je temperatura tijela dovoljno niska odnosno tlak plina dovoljno visok. Kod kemisorpcije, koja se zbiva na višim temperaturama, čestice su vezane uz površinu kemijskim silama koje su specifične za određene materijale i plinove. (11)

#### 1.3.1. ADSORPCIJA BAKRA U TLU

Razumijevanje sorpcije bakra je vrlo važno kako bi se smanjila kontaminacija hranidbenog lanca. Prosječan sadržaj u Zemljinoj kori je relativno nizak (približno 70 ppm), a prirodni sadržaj u tlu varira između 2 i 250 ppm, u prosjeku 30 ppm. Bakar se može naći adsorbiran na mjestima izmjene u tlu, u oksidima, u kristalnoj rešetki primarnih i sekundarnih tvari tla i živih organizama. Koncentracija iona bakra u tlu je relativno niska, a najveći dio je vezan za mineralne gline, koloide tla, organsku tvar u tlu, aluminij, okside željeza, prirodne zeolite itd. Stoga sorpcija teških metala u tlu ovisi o tipu tla. Bakar ima vrlo visok afinitet prema organskom materijalu, a veza između bakra i organskog materijala je mnogo jača nego kada je riječ o drugim teškim metalima. Zato u ovoj vrsti medija može doći do akumulacije, a vežanje se uglavnom odvija na fenolnim i karboksilnim skupinama.

Studija Meima i sur. pokazala je učinke otopljenog organskog ugljika (*dissolved organic carbon - DOC*) na ispiranje bakra iz pepela nakon izgaranja komunalnog čvrstog otpada. Spojevi su, uglavnom, imali veliku molekulsku masu (>10 kDa). U nedostatku *DOC*, mobilnost bakra je smanjena za oko 2 do 3 reda veličine. Iz te perspektive, dominantnu ulogu igraju karboksilne skupine huminskih kiselina. Smatra

se da je velik afinitet organske tvari u tlu prema bakru posljedica visokog kapaciteta sorpcije, kao i sposobnosti kelatiranja. Bakar prisutan u vodi tla, najčešće je vezan za *DOC*, a specifično se veže na okside željeza, aluminijske, mangana. Afinitet bakra prema vezanju za druge spojeve se smanjuje u lancu Mn oksidi > organska tvar > Fe oksidi > glineni minerali. Uzrok desorpcije prethodno adsorbiranog bakra u tlu je pad pH vrijednosti tla, a količina desorbiranog bakra ovisi, osim o padu pH i o vrsti tla. Na kapacitet adsorpcije također značajan utjecaj ima veličina čestica: gruba (pijesak) ili fina frakcija (glina). Fine frakcije tla imaju veću specifičnu površinu, pa time vežu više onečišćujućih tvari iz tla. Mala koncentracija u mulju je povezana s prisutnošću minerala, kao što je silicij, u višoj koncentraciji nego u drugim frakcijama. Iz ove perspektive, adsorpcija je jedan od najvažnijih procesa koji utječu na bioraspoloživost metala u tlu. To je zato što utječe na koncentraciju metalnih iona i kompleksa u vodi tla. (8)

Mnogo autora pokušava predvidjeti bakrovu fitotoksičnost ekstrahirajući ione Cu iz vode iz tla. Razvijen je veliki broj ekstrakcijskih protokola za procjenu frakcija mikronutrijenata ili onečišćenja koji se nalaze u prirodi. Da bi metodologije bile usklađene u cijeloj EU te kako bi se rezultati analize mogli uspoređivati, *Community Bureau of Reference* (BCR), odredio je jednostavan, trostupanjski, sekvencijski protokol ekstrakcije za određivanje ili frakcioniranje elemenata u tragovima u uzorcima taloga i tla. U protokol je kasnije uključen još jedan stupanj. Cilj ove studije bio je procijeniti potencijalnu mobilnost zagađivača u tlu. Postupak je osmišljen tako da reagensi otpuštaju metale povezane sa specifičnim fazama tla: topljiva u kiselini, reducirajuća, oksidirajuća i ostatak. Pretpostavlja se da prva faza, topljiva u kiselini, mora biti najviše mobilna. (12)

## 1.4. HUMUS

Po definiciji, humus je kompleksna, stabilna, amorfna, smeđa do crna smjesa koloidnih tvari stvorenih transformacijom biljnog ili životinjskog tkiva sintetiziranog zemljišnim organizmima.

Humus je gornji soj zemlje sastavljen od razgrađenih organskih tvari. U pedologiji predstavlja organsku tvar, koja je postigla toliko visoku točku stabilnosti da, ukoliko se uvjeti ne promjene, može u takvom stanju ostati tisućljećima. Nadalje, u poljoprivredi predstavlja pojam koji se koristi da se opiše zreli kompost ili prirodni kompost ekstrahiran iz šume ili neki drugi dodatak tlu koji mu poboljšava svojstva.

Primarno sadrži ugljik (52-60 %), zatim dušik, vodik, kisik, sumpor, fosfor itd. Humusne tvari od kojih je humus sastavljen su fulvo kiseline, huminske kiseline, humina. Najznačajnije karakteristike humusnih tvari su interakcije sa metalnim ionima, hidroksidima i oksidima, te mineralnim i organskim komponentama uključujući organske tvari. Kao rezultat ovakvih interakcija dobiju se u vodi topljivi i netopljivi kompleksi. Formiranjem stabilnih mineralno-organskih kompleksa, humusne tvari mogu otopiti, mobilizirati i transportirati metalne organske spojeve u tlu i vodi ili ih akumulirati u tlu. Teško se transformiraju zbog navedenih snažnih veza i kemijske kompleksnosti. Veći broj mikroorganizama ih ne može transformirati te je zbog toga humus, kako je ranije navedeno, stabilan u tlu tisućljećima. Karakteristike humusa su te da su mu čestice koloidne veličine, ima visoku aktivnu površinu, negativan naboj pa adsorbira katione, visok vodni kapacitet te niska plastičnost. (13)



## 1.5. IZOTERME

U termodinamici, izoterme su krivulje u koordinatnom sustavu koje grafički opisuju promjene volumena i tlaka idealnoga plina pri stalnoj temperaturi. Adsorpcijske izoterme su grafički prikazane ovisnosti volumena/mase adsorbirane tvari na adsorbensu i primijenjenog tlaka (koncentracije, mase) tvari koja se adsorbira. Taj odnos je karakterističan za svaku temperaturu, te se zbog toga grafičke ovisnosti nazivaju izoterme. (14) Adsorpcijska ravnoteža se opisuje izotermom čiji parametri prikazuju svojstva površine i afinitet adsorbensa. (15) Postoji više tipova izotermi. Neke od njih su: Freundlichova, Langmuirova, Sipsova, Hillova, Dubinin-Radushkevicheva, Redlich-Petersonova, Tothova itd. U ovom radu su korištene prve četiri navedene, stoga će se detaljnije objasniti u daljnjem tekstu.

### 1.5.1. LANGMUIROVA IZOTERMA

Langmuirova izoterma je razvijena za adsorpciju plina na čvrstu fazu. Pretpostavke pri kojima je postavljena su: molekule plina zauzimaju jednaku površinu pri adsorpciji, ali se ne vežu i ne disociraju s površine adsorbensa te nema interakcija između adsorbiranih molekula. Adsorpcija je jednoslojna. Mogućnost adsorpcije je jednako vjerojatna na cijeloj površini adsorbensa. Ovo znači da svaka molekula ima konstantnu entalpiju i sorpcijsku aktivacijsku energiju. (16) Langmuirov pristup proizlazi iz kinetičkog modela procesa adsorpcije/desorpcije u kojem je brzina adsorpcije proporcionalna koncentraciji molekula u otopini i slobodnoj površini adsorbensa.

Definira se jednačinom:

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

gdje je:

$q_e$  – količina uklonjenog metala u ravnoteži (mmol/g)

$c_e$  – ravnotežna koncentracija metala u otopini (mmol/L)

$K$  – konstanta

$M$  – maksimum adsorpcije (mmol/g)

Danas se Langmuirova izoterma, osim za opis adsorpcije plina na krutinu, koristi i kod adsorpcije iz kapljevine na krutinu. (17)

### 1.5.2. FREUNDLICOVA IZOTERMA

Freundlichova izoterma je prvi razvijeni model koji opisuje neidealnu i reverzibilnu adsorpciju (adsorbirane molekule asociraju i disociraju na površini), a predložio ju je 1909. njemački kemičar Herbert Freundlich. Ona je empirijska i za razliku od Langmuirove primjenjuje se pri višeslojnim procesima kada vjerojatnost adsorpcije nije jednaka za sva mjesta na površini adsorbensa, npr. kod višekomponentnih otopina (otpadne vode). (16) Adsorbensi koji slijede Freundlichovu izotermu imaju heterogenu površinu koja se sastoji od mjesta različitog adsorpcijskog potencijala i slijedi pretpostavka da se na svakom tipu mjesta vrši adsorpcija. Pri uvjetima visokog tlaka, ne ovisi o tlaku. (15) Danas je postala standardni model za karakteriziranje adsorpcijskih procesa pri pročišćavanju voda, ali je kritizirana zbog nezadovoljavanja osnovnih termodinamičkih principa jer se ne približava Henryevom zakonu pri niskim koncentracijama, niti ima konačan limit kada su koncentracije dovoljno visoke. (16)

Definira se jednadžbom:

$$q_e = K \cdot (c_e)^\beta \quad (2)$$

gdje je:

$q_e$  – količina uklonjenog metala u ravnoteži (mmol/g)

$c_e$  – ravnotežna koncentracija metala u otopini (mmol/L)

$K$  – konstanta

$\beta$  – konstanta, faktor heterogenosti. (17)

### 1.5.3. SIPSOVA IZOTERMA

Sipsova izoterma je kombinacija Langmuirove i Freundlichove te se koristi pri niskim koncentracijama adsorbata kao Freundlichova, a pri visokim predviđa jednoslojni adsorpcijski kapacitet kao Langmuirova izoterma. (15)

Definira se jednadžbom:

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

gdje je:

$q_e$  – količina uklonjenog metala u ravnoteži (mmol/g)

$c_e$  – ravnotežna koncentracija metala u otopini (mmol/L)

$K$  – konstanta

$\beta$  – konstanta, faktor heterogenosti

$M$  – maksimum adsorpcije (mmol/g). (17)

#### 1.5.4. HILLOVA IZOTERMA

Model pretpostavlja da je proces adsorpcije kooperativni fenomen, gdje sposobnost liganda za vezanjem na jednoj strani makromolekule može utjecati na druga mjesta na istoj makromolekuli.

Definira se jednadžbom:

$$q_e = \frac{M \cdot c_e^{nH}}{K_H + c_e^{nH}} \quad (4)$$

gdje je:

$q_e$  – količina uklonjenog metala u ravnoteži (mmol/g)

$c_e$  – ravnotežna koncentracija metala u otopini (mmol/L)

$K$  – Hillova konstanta

$M$  – maksimum adsorpcije (mmol/g)

$nH$  – Hillov kooperativni koeficijent interakcije vezanja. (17)

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. MATERIJALI

U radu su korišteni sljedeći materijali:

- $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (Kemika, p.a.) (slika 3.)
- Humus (agroHoblaj d.o.o) (slika 4.)
- Prema deklaraciji pH humusa iznosi 6,50–7,20, a količina bakra je 20,00–100,00 mg/kg.



*Slika 3. Bakrov(II) klorid dihidrat*

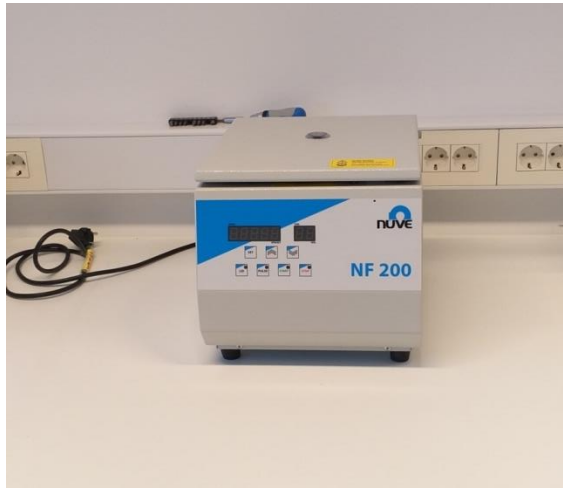


*Slika 4. Humus*

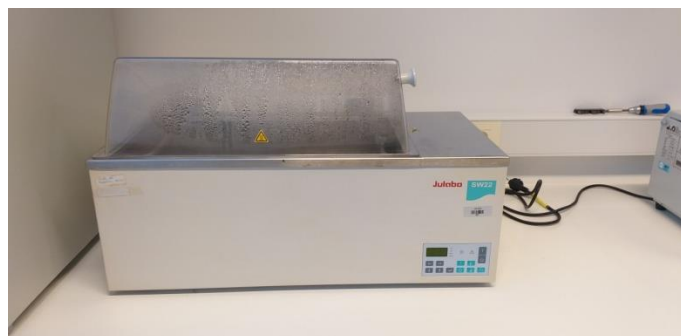
## 2.2. INSTRUMENTI I APARATURA

U radu su korišteni sljedeći instrumenti i aparatura:

- centrifuga *NUVE NF 200* (slika 5.)
- uređaj za trešnju sa vodenom kupelji *JULABOSW22* (slika 6.)
- UV/VIS spektrofotometar *PERKIN ELMER LAMBDA 25* (slika 7.)



*Slika 5. Nuve NF 200*



*Slika 6. Julabo SW22*

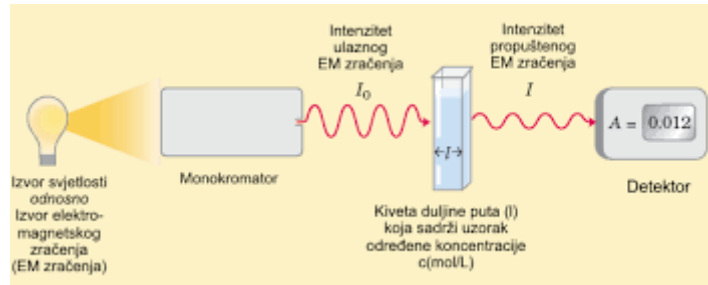


*Slika 7. Perkin Elmer Lambda 25*

Princip rada UV/VIS spektrofotometra (*slika 8.*) zasniva se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja vidljivog i ultraljubičastog dijela spektra, odnosno, to je uređaj koji mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak i uspoređuje ga s intenzitetom upadnog svjetla. Apsorpcijom tog zračenja u molekuli dolazi do prijelaza elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje. Kod tih su prijelaza gotovo uvijek uključeni  $\pi$  elektroni konjugiranih dvostrukih veza. UV svjetlost nalazi se u području valnih duljina od 200 do 400 nm dok se vidljivi dio spektra nalazi u području valnih duljina od 400 do 800 nm. Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku proporcionalan je koncentraciji tvari koja se određuje. Spektrofotometar se sastoji od izvora zračenja, držača uzoraka, monokromatora i detektora. Monokromator propušta zračenje, a izveden je tako da se može mijenjati valna duljina tog zračenja. Spektrofotometri mogu biti jednozračni ili dvozračni. Jednozračni ima samo jedan snop svjetlosti i može primiti samo jedan uzorak. Prvo se stavlja referentni uzorak kroz kojeg prolazi svjetlost te instrument pamti intenzitet. Zatim se on vadi te stavlja uzorak za analizu i kroz njega prolazi svjetlost. Uređaj oduzima razliku intenziteta te na taj način mjeri intenzitet apsorbiranog zračenja analiziranog uzorka. Dvozračni spektrofotometar ima upadni snop koji se prije prolaska kroz uzorak dijeli na snop koji prolazi kroz referentni uzorak i snop koji prolazi kroz analizirani uzorak. Tako se, njihovom usporedbom, odmah dobije konačan rezultat intenziteta apsorpcije zračenja. Uzorci se najčešće analiziraju



kao vodene otopine koje se stavljaju u kivete od kvarca koje propuštaju i vidljivo i blisko ultraljubičasto zračenje, no mogu se analizirati i kruti i plinoviti uzorci. (18)



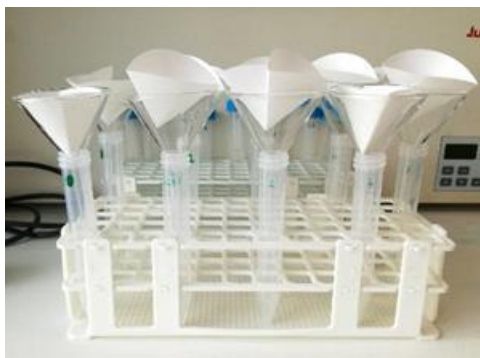
Slika 8. Shema principa rada UV/VIS spektrofotometra

### 2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Prije određivanja same ravnoteže sorpcije, napravljeno je pet otopina bakrovog(II) klorida dihidrata. Početne koncentracije pripremljenih otopina iznosile su 2,259; 4,679; 7,556; 10,344; 13,119 mmol/L, a određene su korištenjem UV/VIS spektrofotometra.

Humus je korišten bez prethodne obrade.

U pet šaržnih reaktora su odvagana po 2 g humusa te je u svaki reaktor dodano i 0,2 L otopine bakrovih iona (u svaki reaktor otopina druge koncentracije). Svi reaktori su stavljeni u vodenu kupelj s trešnjom. Uspostava ravnoteže provodila se u šaržnim reaktorima pri konstantnoj temperaturi od 35°C i brzini trešnje od 200 okr/min u trajanju od 96 sati. Osim nakon završetka eksperimenta, uzorkovanje je napravljeno i nakon 48 sati. Određivanje koncentracije bakrovih iona zaostalih u otopini izvršeno je na UV/VIS spektrofotometru. Prije samog mjerenja svi uzorci su prvo centrifugirani, a nakon toga i filtrirani (*slika 9.*) korištenjem filter papira plava vrpca.



*Slika 9. Filtriranje uzoraka*

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

U *tablici 1* prikazani su podaci za koncentracije bakrovih iona u otopini koje su određene korištenjem UV/VIS spektrofotometra. U tablici su prikazani podaci za početnu koncentraciju, koncentraciju nakon 48 sati sorpcije i koncentraciju nakon 96 sati sorpcije. S obzirom na to da je mala razlika koncentracije bakrovih iona u otopini, određena u uzorcima koji su uzorkovani nakon 48 i 96 sati, smatra se da je nakon 96 sati postignuta ravnoteža te su podaci dalje korišteni kao ravnotežna koncentracija bakrovih iona zaostala u otopini.

*Tablica 1. Koncentracija bakrovih iona u otopini*

Broj uzorka	Početna koncentracija $c_0$ (mmol/L)	Koncentracija nakon 48 sati	Koncentracija nakon 96 sati (ravnotežna) $c_e$ (mmol/L)
1.	2,259	1,242	1,154
2.	4,679	2,803	2,789
3.	7,556	5,385	5,338
4.	10,344	8,189	8,176
5.	13,119	10,873	10,843

Količina sorbiranih bakrovih iona na humusu u ravnoteži, *tablica 2*, izračunata je iz izraza:

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

gdje je:

$c_0$  - početna koncentracija otopine bakra (mmol/L),

$c_e$  - koncentracija otopine bakra u ravnoteži (mmol/L)

$V$  - volumen otopine u reaktorskoj posudi (L)

$m$  - masa humusa u suspenziji (g).

Tablica 2. Količina sorbiranih bakrovih iona na humusu u ravnoteži

Broj uzorka	Početna koncentracija $c_0$ (mmol/L)	Količina sorbiranih bakrovih iona u ravnoteži $q_e$ (mmol/L)
1.	2,259	0,111
2.	4,679	0,189
3.	7,556	0,222
4.	10,344	0,217
5.	13,119	0,228

Iz dobivenih rezultata, prikazanih u *tablici 2*, može se zaključiti da se povećanjem početne koncentracije otopine bakra, povećava i količina sorbiranih bakrovih iona na humusu kod nižih početnih koncentracija bakrovog(II) klorida dihidrata. Korištenjem otopina početnih koncentracija od 7,556 do 13,119 mmol/L uočava se da je za sve tri koncentracije količina sorbiranog bakra oko 0,22 mmol/L, što vjerojatno predstavlja i maksimalnu količinu bakra koja se može sorbirati na korišteni sorbens.

Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na humusu, *tablica 3.*, izračunata je prema jednadžbi:

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

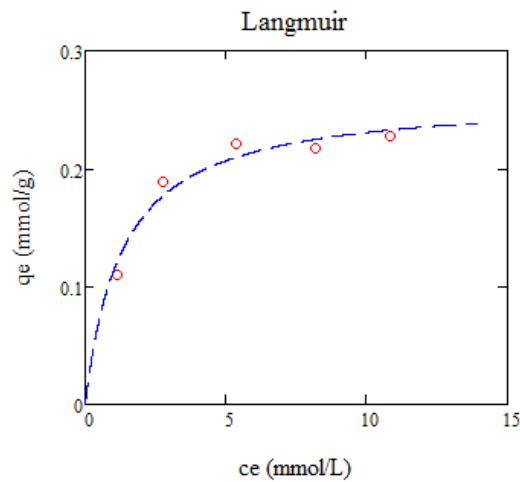
Tablica 3. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na humusu:

Broj uzorka	Početna koncentracija $c_0$ (mmol/L)	R(%)
1.	2,259	48,93
2.	4,679	43,40
3.	7,556	29,96
4.	10,344	20,96
5.	13,119	17,35

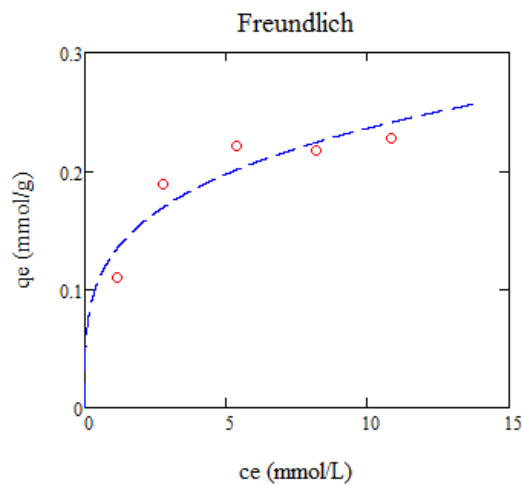
Rezultati prikazani u *tablici 3.* pokazuju da porastom početne koncentracije otopine bakrovih iona, pada učinkovitost sorpcije bakrovih iona na humusu s 48,93%, koliko iznosi pri početnoj koncentraciji otopine od 2,259 mmol/L na 17,35% pri koncentraciji od 13,119 mmol/L.

### 3.1. ADSORPCIJSKE IZOTERME

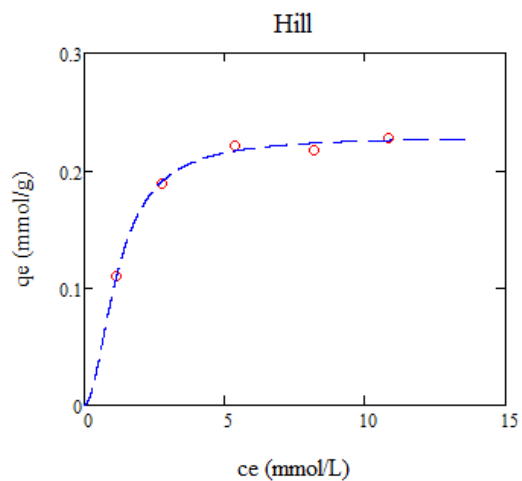
Za opisivanje adsorpcijske ravnoteže koriste se različite izoterme. Usporedbom eksperimentalnih rezultata s modelima izoterme, jednačbe 1 – 4, provjerava se slaganje modela izoterme s eksperimentalnim podacima, prikazano slikama 10-13.



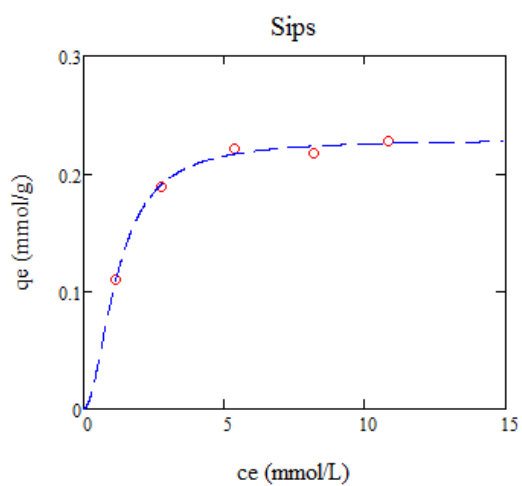
Slika 10. Slaganje eksperimentalnih podataka i Langmuirrove izoterme



Slika 11. Slaganje eksperimentalnih podataka i Freundlichove izoterme



Slika 12. Slaganje ekperimentalnih podataka i Hillove izoterme



Slika 13. Slaganje eksperimentalnih podataka i Sipsove izoterme

Tablica 4. Konstante Langmuirove, Freundlichove, Hillove i Sipsove izoterme te pripadajući statistički pokazatelji slaganja izoterma i eksperimentalnih podataka

Izoterma	Parametar	Vrijednost
Langmuir	$K$ (L/mmol)	0,760
	$M$ (mmol/g)	0,261
	RMSE	0,013
	$\chi^2$	$2,962 \times 10^{-3}$
Freundlich	$K$ ( $\text{mmol}^{1-1/\beta}/\text{L}^{1/\beta}\text{g}^{-1}$ )	0,130
	$\beta$	0,259
	RMSE	0,023
	$\chi^2$	$9,840 \times 10^{-3}$
Sips	$K$ (L/mmol) <sup><math>\beta</math></sup>	0,835
	$M$ (mmol/g)	0,229
	$\beta$	1,908
	RMSE	$5,059 \times 10^{-3}$
	$\chi^2$	$3,504 \times 10^{-4}$
Hill	$K$	1,412
	$M$	0,229
	$nH$	1,908
	RMSE	$5,058 \times 10^{-3}$
	$\chi^2$	$3,502 \times 10^{-4}$

RMSE – korjen srednjeg kvadrata greške

$\chi^2$  – dhi square test

Vrijednosti  $M$  (maksimalne količine bakrovih iona koja se može sorbirati na ispitivanom tlu) su iste za Sipsovu i Hillovu izotermu te se izuzetno dobro slažu s eksperimentalnom vrijednošću. Eksperimentalni  $M$  (maksimalni  $q_e$ ) iznosi 0,228 mmol/g. Vrijednost  $M$  kod Langmuirove izoterme nešto je viša od eksperimentalne i iznosi 0,261 mmol/g. Freundlichova izoterma nema  $M$  kao konstantu. S obzirom na vrijednosti RMSE i  $\chi^2$  bolje slaganje eksperimentalnih podataka je sa Sipsovom i Hillovom izotermom od slaganja s Langmuirovom te posebno Freundlichovom izotermom. S obzirom na ove rezultate moglo bi se zaključiti da se i Hillova i Sipsova



izoterma mogu koristiti za opis dobivenih eksperimentalnih podataka. Međutim, eksponent  $\beta$  kod Sipsove izoterme može poprimiti vrijednosti od 0-1 što u ovom slučaju nije postignuto. Analizom eksperimentalnih podataka Sipsovom izotermom dobiveno je da  $\beta$  iznosi 1,908. Znači, može se zaključiti da je najbolje slaganje Hillove izoterme i eksperimentalnih podataka što znači da je korišteni humus homogeni sorbens te da je proces sorpcije kooperativan tj. u ovom slučaju s obzirom da je  $nH > 1$  kod sorpcije bakra kooperacija u vezanju je pozitivna.

#### 4. ZAKLJUČCI:

Uspješno je provedena sorpcija bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida dihidrata različitih koncentracija.

Na temelju provedenog eksperimenta i dobivenih rezultata, može se zaključiti sljedeće:

- Količina sorbiranih bakrovih iona u ravnoteži,  $q_e$ , se povećava porastom početne koncentracije otopine bakrovog(II) klorida dihidrata.
- Učinkovitost sorpcije bakrovih iona,  $R$ , opada porastom početne koncentracije otopine bakrovog(II) klorida dihidrata.
- Eksperimentalni podaci pokazuju najbolje slaganje s Hillovom izotermom, dok s Freundlichovom i Langmuirovom pokazuje veća odstupanja.

## LITERATURA

1. Z. Lončarić, I. Kadar, Z. Jurković, V. Kovačević, B. Popović, K. Karalić, Teški metali od polja do stola. Zbornik radova 2012, 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, str. 15.
2. [https://bs.wikipedia.org/wiki/Te%C5%A1ki\\_metal](https://bs.wikipedia.org/wiki/Te%C5%A1ki_metal). (28.03.2019.)
3. A. Kabata-Pendias, A.B. Mukherjee, Trace elements from soil to human. Berlin : Springer, 2007.
4. M. Skroč, Procjena rizika po zdravlje ljudi Labinštine izazvanog inhalacijom, ingestijom, ili dermalnom izloženosti tlu zagađenom višestoljetnim rudarsko-industrijskim aktivnostima (Istarski ugljenokopi Raša). Zagreb : Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno - matematički fakultet, 2017., Diplomski rad.
5. T. Sofilić, Z.dravlje i okoliš, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
6. T. Sofilić, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
7. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar\\_\(element\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element)). (30.03.2019.)
8. V. Vlček, M. Pohanka., Adsorption of copper in soil and its dependence on physical and chemical properties. Brno : Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis, 2018, str. 219-220.
9. [http://neurologiacroatia.com/hr/pdf/3-4\\_neuro\\_2010-4.pdf](http://neurologiacroatia.com/hr/pdf/3-4_neuro_2010-4.pdf). (30.03.2019.)
10. <http://plantprobs.net/plant/nutrientImbalances/copper.html>. (30.03.2019.)
11. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=566>. (20.03.2019.)
12. G. Medunić, I. Juranović Cindrić, I Lovrenčić Mikelić, N. Tomašić, D. Balen, V. Oreščanin, Š. Kampić, I. Ivković, Copper and zinc fractionation in apple orchard soil in the village of Bukevije (Croatia) using the revised four-step BCR extraction procedure.. Zagreb : Prirodoslovno - matematički fakultet, 2013., str. 531-533.
13. A. Bensa, B. Miloš, Pedologija. Split : Međusveučilišni studij, Mediteranska poljoprivreda, 2011.
14. L. Katić, Adsorpcijske izoterme. Osijek : Prehrambeno- tehnološki fakultet Osijek, 2016., Završni rad.
15. I. Čurić, Ravnoteža ionske izmjene bakra na zeolitu NaX.. Split : Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016., Diplomski rad.
16. K. Becker, Adsorpcija: adsorpcijske izoterme.. Zagreb : Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2016., Završni rad.
17. S. Svilović, Utjecaj kinetike ionske izmjene bakra na zeolitu NaX. Split : s.n., 2009, Doktorska disertacija.

18. *N. Horvat*, Sinteza i karakterizacija nanokompozita cinkovoksid/lebdeći pepeo.. Zagreb : Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016., Završni rad.