

# Ravnoteža adsorpcije bakra na prosijanom humusu Potgrond H (T=298 K)

---

Graber, Tina

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:545190>

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

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

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**RAVNOTEŽA ADSORPCIJE BAKRA NA**  
**PROSIJANOM HUMUSU POTGROND H (T = 298 K)**

**ZAVRŠNI RAD**

**TINA GRABER**

**Matični broj: 1097**

**Split, rujan 2019.**



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

**RAVNOTEŽA ADSORPCIJE BAKRA NA**  
**PROSIJANOM HUMUSU POTGROND H (T = 298 K)**

**ZAVRŠNI RAD**

**TINA GRABER**

**Matični broj: 1097**

**Split, rujan 2019.**

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

**ADSORPTION EQUILIBRIUM OF COPPER**  
**ON SIEVED HUMUS POTGROND H (T = 298 K)**

**BACHELOR THESIS**

**TINA GRABER**

**Parent number: 1097**

**Split, September 2019**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

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

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijско inženjerstvo

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

**Mentor:** doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek

**Pomoć pri izradi:**

### RAVNOTEŽA ADSORPCIJE BAKRA NA PROSIJANOM HUMUSU POTGROND H (T = 298 K)

Tina Graber, 1097

**Sažetak:** Ispitana je adsorpcija bakrovih iona na prosijanom humusu u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ( $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $5,415 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,200 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,091 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 298 K, brzini miješanja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od 48 h te veličini čestica  $< 500 \text{ }\mu\text{m}$ . 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  $11,091 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi  $q_e = 0,265 \text{ mmol g}^{-1}$  za uvjete pri kojima je eksperiment proveden. Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od  $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi  $42,330 \%$  te nakon toga opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Adsorpcija bakra na prosijanom humusu može se opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom ( $R^2 = 0,995$ ). Usporedbom rezultata s rezultatima dobivenim kad je kao adsorbens korišten netretirani humus, pri istim eksperimentalnim uvjetima, može se zaključiti kako je proces adsorpcije bakra iz bakrovog(II) klorida dihidrata ipak bolje provesti na netretiranom humusu ( $q_e = 0,272 \text{ mmol g}^{-1}$  te učinkovitost adsorpcije  $46,990 \%$ ).

**Ključne riječi:** prosijani humus, adsorpcija, bakar, spektrofotometrija

**Rad sadrži:** 36 stranica, 13 slika, 5 tablica, 23 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Franko Burčul	predsjednik
2. Dr. sc. Jelena Jakić, znan. sur.	član
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

**Datum obrane:** 30. rujna 2019.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Rudera 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:** Tehnical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

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

**Mentor:** Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor

**Technical assistance:**

### ADSORPTION EQUILIBRIUM OF COPPER ON SIEVED HUMUS POTGROND H (T = 298 K)

Tina Graber, 1097

**Abstract:** The adsorption of copper ions on sieved humus was studied depending on the different initial concentrations of copper ion solutions ( $2.876 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $5.415 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8.200 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11.091 \text{ mmol dm}^{-3}$ , and  $14.524 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). The experiment was carried out at a constant temperature of 298 K, stirring speed of 200 rpm, and a particle size of  $< 500 \text{ }\mu\text{m}$  for 48 h. 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  $11.091 \text{ mmol dm}^{-3}$  with the value of  $q_e = 0.265 \text{ mmol g}^{-1}$  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  $2.876 \text{ mmol dm}^{-3}$  with the value of 42.330 % and then decreases with the increase of initial concentration of copper ions in solution. The adsorption of copper on sieved humus can be described by the Langmuir adsorption model ( $R^2 = 0.995$ ). Comparing the results with those obtained when untreated humus was used as adsorbent under the same experimental conditions, it can be concluded that the adsorption process of copper from copper(II) chloride dihydrate is nevertheless better performed on untreated humus ( $q_e = 0.272 \text{ mmol g}^{-1}$  and adsorption efficiency 46.990 %).

**Keywords:** sieved humus, adsorption, copper, spectrophotometry

**Thesis contains:** 36 pages, 13 figures, 5 tables, 23 references

**Original in:** Croatian

**Deefence Committee:**

1. Franko Burčul, PhD, assistant prof.	chair person
2. Jelena Jakić, PhD, research associate	member
3. Mario Nikola Mužek, PhD, assistant prof.	supervisor

**Defence date:** September 30<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.

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

**Rad je financiran od Hrvatske zaklade za znanost projektom BioSMe  
(IP-2016-06-1316).**



## *Zahvala*

*Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku na stručnoj pomoći, uputama i savjetima prilikom izrade završnog rada. Zahvaljujem mu se na njegovom izdvojenom vremenu i strpljenju.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Prosijati komercijalno pribavljeni humus Potgrond H na veličinu čestica manju od 500  $\mu\text{m}$ .
- Pripremiti vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  različitih početnih koncentracija (2,876  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 5,415  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 8,200  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 11,091  $\text{mmol dm}^{-3}$  te 14,524  $\text{mmol dm}^{-3}$ ).
- Pripremiti suspenzije dodatkom prosijanog humusa otopinama bakrovih iona i provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru pri odabranim uvjetima rada (temperatura od 298 K te brzina okretaja od 200  $\text{okr min}^{-1}$ ).
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija bakrovog(II) klorida dihidrata na ravnotežnu adsorpciju bakra na prosijanom humusu.
- Procijeniti učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na prosijanom humusu Potgrond H.
- Usporediti učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na prosijanom i na netretiranom humusu.
- Procijeniti slaganje odabranih modela adsorpcijskih izoterma (Langmuirove i Freundlichove) s eksperimentalno dobivenim podacima.

## SAŽETAK

Ispitana je adsorpcija bakrovih iona na prosijanom humusu u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ( $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $5,415 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,200 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,091 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od  $298 \text{ K}$ , brzini miješanja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od  $48 \text{ h}$  te veličini čestica  $< 500 \text{ }\mu\text{m}$ . 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  $11,091 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi  $q_e = 0,265 \text{ mmol g}^{-1}$  za uvjete pri kojima je eksperiment proveden. Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od  $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi  $42,330 \%$  te nakon toga opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Adsorpcija bakra na prosijanom humusu može se opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom ( $R^2 = 0,995$ ). Usporedbom rezultata s rezultatima dobivenim kad je kao adsorbens korišten netretirani humus, pri istim eksperimentalnim uvjetima, može se zaključiti kako je proces adsorpcije bakra iz bakrovog(II) klorida dihidrata ipak bolje provesti na netretiranom humusu ( $q_e = 0,272 \text{ mmol g}^{-1}$  te učinkovitost adsorpcije  $46,990 \%$ ).

**Ključne riječi:** prosijani humus, adsorpcija, bakar, spektrofotometrija

## SUMMARY

The adsorption of copper ions on sieved humus was studied depending on the different initial concentrations of copper ion solutions (2.876 mmol dm<sup>-3</sup>, 5.415 mmol dm<sup>-3</sup>, 8.200 mmol dm<sup>-3</sup>, 11.091 mmol dm<sup>-3</sup>, and 14.524 mmol dm<sup>-3</sup>). The experiment was carried out at a constant temperature of 298 K, stirring speed of 200 rpm, and a particle size of < 500 μm for 48 h. 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 11.091 mmol dm<sup>-3</sup> with the value of  $q_e = 0.265$  mmol g<sup>-1</sup> 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 2.876 mmol dm<sup>-3</sup> with the value of 42.330 % and then decreases with the increase of initial concentration of copper ions in solution. The adsorption of copper on sieved humus can be described by the Langmuir adsorption model ( $R^2 = 0.995$ ). Comparing the results with those obtained when untreated humus was used as adsorbent under the same experimental conditions, it can be concluded that the adsorption process of copper from copper(II) chloride dihydrate is nevertheless better performed on untreated humus ( $q_e = 0.272$  mmol g<sup>-1</sup> and adsorption efficiency 46.990 %).

**Keywords:** sieved humus, adsorption, copper, spectrophotometry

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1. TLO</b> .....	<b>4</b>
1.1.1. Nastanak tla.....	4
1.1.2. Uloge tla.....	5
1.1.3. Mineralni dio tla i njegov sastav.....	6
1.1.4. Fizikalne karakteristike tla.....	7
1.1.5. Kemijske karakteristike tla.....	8
<b>1.2. ORGANSKA TVAR TLA</b> .....	<b>9</b>
1.2.1. Humus.....	9
1.2.2. Značaj humusa.....	10
<b>1.3. TEŠKI METALI</b> .....	<b>11</b>
1.3.1. Izvori onečišćenja teškim metalima.....	11
1.3.2. Bakar.....	13
1.3.2.1. Biološka uloga bakra.....	14
1.3.2.2. Upotreba bakra.....	14
1.3.2.3. Legure bakra.....	15
1.3.2.4. Bakar u tlu.....	15
<b>1.4. ADSORPCIJA</b> .....	<b>16</b>
1.4.1. Adsorpcijske izoterme.....	17
1.4.1.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma.....	17
1.4.1.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma.....	18
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1. MATERIJALI</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2. INSTRUMENTI</b> .....	<b>22</b>
<b>2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA</b> .....	<b>24</b>
2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona na prosijanom humusu.....	25
2.3.2. Obrada rezultata.....	26
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1. ODREĐIVANJE POČETNE I RAVNOTEŽNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINAMA</b> .....	<b>28</b>

<b>3.2. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA ADSORBIRANIH NA PROSIJANOM HUMUSU TE UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3. USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI.....</b>	<b>30</b>
<b>4. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>32</b>
<b>5. LITERATURA.....</b>	<b>34</b>

**UVOD**

Tlo je rastresiti sloj Zemljine kore sastavljen od krute, tekuće i plinovite faze, smješten između litosfere i atmosfere, a nastao je djelovanjem i procesima u atmosferi, biosferi, hidrosferi i litosferi. 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.<sup>1</sup>

U odnosu na mineralni dio, u čvrstoj fazi tla količina organske tvari je mala, no ipak je od bitnog značaja za život organizama. Humus, organska tvar tla, koja nastaje kao produkt djelomične razgradnje mrtve organske tvari, osnovni je izvor energije za životnu aktivnost mikroorganizama tla.

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 dihidrata, koji predstavlja izvor teškog metala, pomoću prosijanog komercijalno pribavljenog humusa Potgrond H.



## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. TLO

Tlo je prirodni sustav kojeg čine organske i anorganske sastavnice. Nastaje složenim procesima mehaničkog i kemijskog trošenja matičnih stijena tijekom dugog geološkog razdoblja pod utjecajem tektonskih poremećaja i djelovanjem atmosferskih čimbenika. U ovisnosti o svojstvima litološke podloge određeno je morfološkim, fizikalnim, kemijskim i biološkim karakteristikama.<sup>1</sup>

Tlo je rastresiti sloj Zemljine kore sastavljen od krute, tekuće i plinovite faze, smješten između litosfere i atmosfere, a nastalo je djelovanjem i procesima u atmosferi, biosferi, hidrosferi i litosferi.<sup>1</sup>

Sve se faze tla nalaze u međusobnoj vezi, s obzirom na procese koji se odvijaju u tlu. Najviše je zastupljena čvrsta faza koja se sastoji od mineralnog i organskog dijela, od čega je 45 % mineralna komponenta, a 5 % organska. Ostalih 50 % čine tekuća i plinovita faza u različitim odnosima, s obzirom na vlažnost zemljišta. Tekuću fazu čine voda i njene otopljene tvari, a plinovitu zrak. Osnovna fizikalna svojstva su: mehanički sastav, struktura, gustoća, poroznost i konzistencija.<sup>1</sup>

Kemijske značajke vrlo su bitan čimbenik plodnosti tla. Procesima biološkog, kemijskog i fizikalnog trošenja stijena oslobađaju se i troše minerali, a u otopini tla pojavljuju se ioni koje biljka koristi kao hranu. Neki spojevi topivi su u vodi i podložni ispiranju te se uključuju u geološko kruženje tvari i energije, a drugi ulaze u biološko kruženje tvari i energije i na taj se način vraćaju u tlo. Važna kemijska svojstva su kiselost tla, puferska sposobnost, oksidacijsko – redukcijски procesi, količina organske tvari i humusa prisutnog u tlu.<sup>1</sup>

### 1.1.1. Nastanak tla

Nastanak tla dugotrajan je proces koji može potrajati i po nekoliko tisućljeća, a na nekim supstratima kao što je npr., vapnenac, i stotinama tisuća odnosno milijun godina. Za tvorbu sloja od jednog centimetra crvenice kao najvrjednijeg tla na vapnencu našega krša u jadranskoj poljoprivrednoj regiji potrebno je 8000 - 10000 godina, odnosno za metar dubine sloja od 800000 do milijun godina. Čovjek to isto tlo može nepravilnim gospodarenjem uništiti u nekoliko desetaka godina ili ga trajno prenamijeniti u nekoliko dana.<sup>2</sup>

Glavni pedogenetski čimbenici nastanka tla su:<sup>2</sup>

- 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.

Kombinacijama različitih pedogenetskih čimbenika na površini Zemlje nastaju različiti uvjeti tvorbe i evolucije tla te tla vrlo različite plodnosti. S obzirom na primanja i vezanja različitih zagađivala, svako tlo je različito. Tla s većim sadržajem koloidnih čestica - humusa i gline lako će vezati većinu zagađivala i učiniti ih biljci pristupačnima, za razliku od, npr. pjeskovitih tala koja nemaju koloidnih čestica ili ih imaju malo.<sup>2</sup>

Svi procesi koji izravno sudjeluju u razvoju pedosfere odnosno tla nazivaju se pedogenetskim procesima. Razlikuje se pet temeljnih skupina pedogenetskih procesa:<sup>2</sup>

- trošenje (detitracija) litosfere
- tvorba organske tvari pedosfere
- razgradnja (dekompozicija) organske tvari pedosfere
- premještanje (translokacija) sastavnih dijelova pedosfere
- novotvorba (neogeneza).

### **1.1.2. Uloge tla**

Najvažnije uloge tla su:<sup>3</sup>

- opskrba biljaka - biljke se ukorjenjuju u tlu i iz njega crpe hranjive tvari i vodu
- okolišna interakcija - prijem, skupljanje, izmjenjivanje i filtriranje različitih onečišćenja
- regulacija klime - utječe na sadržaj i ukupnu količinu atmosferskih plinova koji utječu na efekt staklenika
- izvor genetskog bogatstva i biološke raznolikosti - na jednom hektaru kvalitetnog poljoprivrednog tla, u površinskom sloju od 20 cm, nalazi se više od 20 tona različitih organizama
- temelj infrastrukture - zgrade, ceste, tvornice, itd.

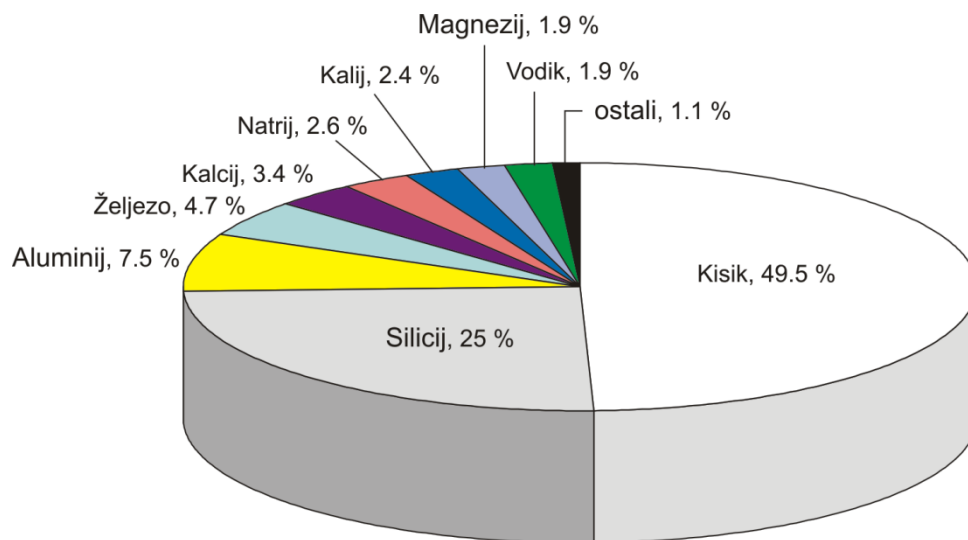
- izvor sirovina - kamen šljunak, pijesak, glina, itd.
- prirodna i kulturna baština - arheološka nalazišta, parkovi prirode, itd.
- medij odlaganja otpada.

### 1.1.3. Mineralni dio tla i njegov sastav

Anorgansku komponentu čvrste faze tla čine mineralne tvari porijeklom iz Zemljine kore (litosfere): eruptivne, sedimentne i magmatske stijene. Tu se ubrajaju:<sup>4</sup>

- fragmenti čvrstih stijena (šljunak i kamen)
- međuproizvodi trošenja i neogeneze
- oksidi silicija, mangana, željeza i aluminijska
- nesilikatni materijali
- sekundarni alumosilikati (minerali gline).

Konačni produkti trošenja su ioni koji ulaze u sastav otopine tla ili adsorpcijskog kompleksa. U građi litosfere sudjeluju 92 različita elementa od kojih 8 čini 98 % njezine mase, a što se može vidjeti na slici 1.1.



*Slika 1.1. Rasprostranjenost elemenata u Zemljinoj kori<sup>5</sup>*

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 i elementi neophodni za prehranu biljaka: C, H, N, S, P, Mn. Mikroelementi u sastavu litosfere su sljedeći: Cu, Zn, Co, B, Mo i dr.<sup>4</sup>

Tlo se znatno razlikuje po svom prosječnom sastavu od prosječnog sastava litosfere. Minerali koji ulaze u sastav tla dijele se u dvije skupine:<sup>4</sup>

- primarni minerali koji svoje porijeklo imaju u magmatskim i metamorfnim stijenama. U granulometrijskoj analizi tla primarni se minerali definiraju kao pijesak i prah čija je površina relativno mala. Najrasprostranjeniji primarni minerali su minerali silikata i alumosilikati (kvarc, liskuni, itd.).
- sekundarni minerali koji 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, smektititi (montmoriloniti) i iliti (hidratizirani liskuni).

#### **1.1.4. Fizikalne karakteristike tla**

Fizikalne karakteristike tla su:<sup>3</sup>

- tekstura tla od koje je udio čvrste faze u tlu 50 %, a čini je mineralni (anorganski) dio (45 %) i organski dio (5 %) ukupnog sastava tla. Njegovu tekuću fazu čini voda s otopljenim sastojcima (25 %), a plinovitu zrak (25 %)
- struktura tla koju čine strukturni agregati odnosno nakupine mehaničkih elemenata (pijesak, glina, prah), a razlikuju se po veličini, obliku i načinu njihovog rasporeda
- gustoća tla je broj koji pokazuje koliko je puta neki volumen tla lakši ili teži od jednakog volumena vode, odnosno to je omjer mase i volumena nekog tla
- poroznost tla predstavlja ukupni slobodni prostor između strukturnih agregata (pore), a izražava se u %
- konzistencija tla predstavlja stanje sila adhezije i kohezije pri različitom sadržaju vode u tlu, a najviše ovisi o sadržaju gline i vlažnosti tla.

### 1.1.5. Kemijske karakteristike tla

Kemijska svojstva tla vrlo su važni čimbenici plodnosti tla, koji u tlu grade kompleksne reakcije s njegovim mehaničkim, fizikalnim i biološkim svojstvima. Vodena otopina - voda tla u kojoj su suspendirane krute čestice ili su otopljene različite mineralne i organske tvari, je najaktivnija sastavnica tla. Koncentracija otopine mijenja se tijekom vegetacijskog perioda, dok kisela tla imaju nižu koncentraciju otopine, a alkalna višu.<sup>3</sup>

Kiselost i lužnatost tla važni su čimbenici za život biljaka te se razlikuju.<sup>6</sup>

- aktivna kiselost - ovisi o slobodnim vodikovim ionima u vodi i potječe uglavnom od anorganskih ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) i fulvinskih kiselina, ali i od soli slabih lužina i jakih kiselina
- potencijalna kiselost - odnosno vezani vodikovi ioni koji mogu prijeći u otopinu tla, bilo da je riječ o supstitucijskoj ili hidrolitičkoj kiselosti. Lužnatost tla ovisi o hidrolizi kalcijeva i magnezijeva karbonata. pH-vrijednost tla kreće se od 7,2 do 7,9, a u tlima koja sadrže natrijev karbonat i hidrogenkarbonat hidrolizom se oslobađa NaOH pa pH vrijednost naraste preko 8,5, što nepovoljno djeluje na biljke i čini tlo neplodnim.

## 1.2. ORGANSKA TVAR TLA

Organska tvar u tlu podrijetlom je od ostataka živih organizama koji su više ili manje razloženi i zatim najvećim dijelom iznova grade organske spojeve tla, ali bitno različite u odnosu na živu tvar. Količina organske tvari u tlu i njena kakvoća ne utječu samo na mogućnost rasta biljaka, već i na proces nastanka tla koji je usko povezan s njenom prisutnošću. U odnosu na mineralni dio, količina organske tvari je mala, no ipak je od bitnog značaja. Naime, prisutnost organske tvari u tlu određuje razliku između tla u smislu prirodnog supstrata biljne ishrane i rastresite mase raspadnutih stijena litosfere u termičkim i kemijskim procesima.<sup>7</sup>

Organska tvar izrazito utječe na čitav niz vrlo značajnih fizičkih i kemijskih svojstava tla, kao što su struktura, kapacitet za vodu, sorpcija iona, sadržaj neophodnih elemenata (N, P, S itd.) i drugo. Ona je osnovni izvor energije za životnu aktivnost mikroorganizama tla pa bi eventualnim nestankom organske tvari tla došlo do katastrofalnih posljedica po čitav život na Zemlji. Od ukupne količine nežive organske tvari tla, na humus otpada 60 - 80 %.<sup>7</sup>

Sumpor djelomično potječe iz atmosfere jer se može nalaziti i u plinovitom stanju kao  $\text{SO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ , dok je fosfor isključivo porijeklom iz materijala od kojeg je nastalo neko tlo (matičnog supstrata). Nabrojani elementi, koji ulaze u sastav humusa, u procesu razgradnje organske tvari koju obavljaju mikroorganizmi tla, prelaze u mineralne oblike i postaju raspoloživi biljkama.

### 1.2.1. Humus

Humus se može opisati kao proizvod nepotpunog razlaganja biljnih i životinjskih ostataka pri čemu se oni djelomično posve mineraliziraju, dok se preostali dio pod utjecajem različitih mikroorganizama tla iznova sintetizira u više ili manje stabilne kemijske spojeve otporne prema daljnjem razlaganju. Humus nije određena kemijska tvar niti grupa sličnih spojeva koji bi se kemijski lako mogli definirati, stoga je razumljivo da humus različitih tala posjeduje bitno drugačija kemijska i fizikalna svojstva. Humusne tvari, usprkos svojoj velikoj heterogenosti, posjeduju neka zajednička svojstva koja ih jasno razlikuju od životinjskih i biljnih ostataka.<sup>7</sup>

Osnovne grupe huminskih tvari su huminske i fulvinske kiseline te humini. 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. Omjer ugljika i dušika ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tla pa je tako u kiselim tlima uobičajeno širi nego u neutralnim i lužnatim tlima.<sup>7</sup>

Prema sadržaju humusa tla se svrstavaju u sljedeće skupine:<sup>7</sup>

- vrlo slabo humozna tla koja sadrže do 1 % humusa
- slabo humozna tla s 1 - 3 % humusa
- dosta humozna tla s 3 - 5 % humusa
- jako humozna tla s 5 - 10 % humusa
- vrlo jako humozna tla koja sadrže više od 10 % humusa.

### **1.2.2. Značaj humusa**

Značaj humusa u tlu može se promatrati s fizikalnog, kemijskog i biološkog aspekta. U fizikalnom pogledu humus poboljšava vodozračni 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.<sup>7</sup>

Izrazita moć sorpcije iona i sposobnost različitih reakcija humusa s mineralnom frakcijom tla osigurava organskoj tvari prvorazredan značaj u poboljšanju njegovih kemijskih svojstava. Humus znatno povećava kapacitet tla za sorpciju iona i preko toga poboljšava njegova puferska svojstva regulirajući ravnotežu između iona u vodenoj fazi tla i onih koji su izmjenjivo vezani na koloidnim česticama tla.<sup>7</sup>



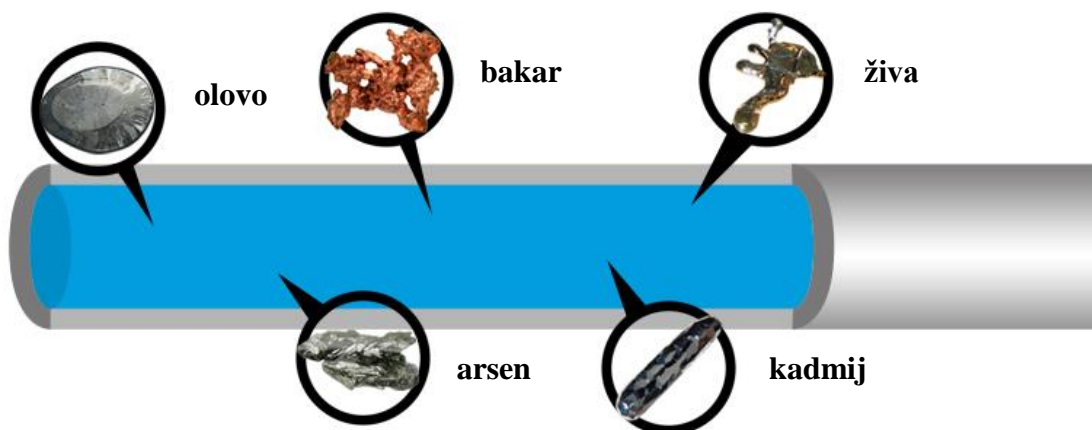
### 1.3. TEŠKI METALI

Pojam teški metali podrazumijeva metale čija je gustoća veća od  $5 \text{ g cm}^{-3}$ .<sup>8</sup>

Teški metali dijele se u dvije skupine:<sup>8</sup>

- esencijalni metali su metali koji su neophodni našem metabolizmu i čiji manjak uzrokuje zdravstvene tegobe. To su bakar, cink, željezo, mangan i metaloid selenij
- neesencijalni metali poput astata, kadmija, olova i žive nepotrebni su ljudskom organizmu te su štetni pri svim koncentracijama.

Teški metali koji se najčešće nalaze u otpadnim vodama (slika 1.2.) su arsen (As), olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni) i cink (Zn).<sup>9</sup>



*Slika 1.2. Teški metali u otpadnoj vodi*<sup>10</sup>

#### 1.3.1. Izvori onečišćenja teškim metalima

Teški metali su elementi koji su prirodno prisutni u cijeloj Zemljinoj kori.<sup>9</sup>

Izvori teških metala mogu biti prirodnog i antropogenog porijekla. Prirodni izvori su najčešće geokemijskog postanka, stijene, rastaljeni ostatci goruće magme, plinovi koji izlaze tijekom erupcije vulkana i dr. Istraživanja su pokazala da vulkanske aktivnosti štetno utječu na okoliš, klimu i zdravlje izloženih osoba. Osim pogoršanja socijalnih i kemijskih uvjeta te plinova (ugljični dioksid, sumporov dioksid, ugljični monoksid, sumporovodik) oslobođenih tijekom erupcije, također se oslobađaju razni organski spojevi i teški metali. Zabilježeno je da su vulkanske aktivnosti odgovorne za ispuštanje metala, kao što su arsen, živa, aluminij, rubidij, olovo, magnezij, bakar, cink, zlato i niz drugih.<sup>9</sup>

Antropogeni izvori onečišćenja su uzrokovani ljudskim aktivnostima, a posebno se povezuju s razvojem industrije početkom prvog svjetskog rata te neodgovornim odlaganjem štetnog otpada. Metalurška industrija i rudarstvo (obrada i taljenje metala), industrija boja i lakova, industrija prerade plastike, tekstilna industrija, industrija obrade drva i proizvodnje papira kao i izgaranje fosilnih goriva u termoelektranama, glavni su antropogeni izvori teških metala. Ostali izvori teških metala iz ovih izvora uključuju zbrinjavanje i spaljivanje otpada kao i onečišćenje iz prometa.<sup>9</sup>

Djelatnost 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.<sup>9</sup>

Tekstilna industrija je jedan od izvora teških metala u vodama. Uzrok tomu je proces bojenja koji je glavni proces u ovoj industriji. Spojevi korišteni za ove procese bojenja uključuju bakar, krom, nikal i olovo koje je jako otrovno i kancerogeno.<sup>9</sup>

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 ekosustave.<sup>9</sup>

U tablici 1.1. su navedene najčešće industrijske grane koje emitiraju teške metale.

*Tablica 1.1. Industrijske grane i emisija teških metala<sup>11</sup>*

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

### 1.3.2. Bakar

Bakar (slika 1.3.) se ubraja u skupinu teških metala. Ima karakteristično svijetlo crveno-smeđu boju. Kristalizira kubično-plošno centriranom kristalnom rešetkom. Čisti bakar je relativno mekan i jako žilav te se kao takav može kovati u hladnom i vrućem stanju.<sup>12</sup>



*Slika 1.3. Bakar*<sup>13</sup>

U tablici 1.2. su navedene osnovne fizikalno - kemijske karakteristike bakra.

*Tablica 1.2. Osnovne fizikalno - kemijske karakteristike bakra*

Simbol	Cu
Atomski broj	29
Atomska masa	63,546 g mol <sup>-1</sup>
Gustoća	8,92 g cm <sup>-3</sup>
Vrelište	2310 °C
Talište	1083 °C

U prirodi se pretežno javlja u obliku sulfidnih ruda. To su: halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), halkozin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) i kovelin ( $\text{CuS}$ ). Iz tih ruda dobiva se više od 80 % bakra. Osim sulfidnih ruda bakar se nalazi i u obliku oksida,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (kuprit) te hidroksikarbonata,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (malahit) i  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (azurit).<sup>12</sup>

Stabilan je na zraku, ali dužim izlaganjem prevlači se zelenom prevlakom, patinom, koja ga štiti od daljnjeg razaranja. Zbog pozitivnog standardnog redoks potencijala otapa se u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. U prisutnosti kisika iz zraka bakar se otapa i u razrijeđenoj sumpornoj kiselini te koncentriranoj klorovodičnoj kiselini.<sup>12</sup>

#### *1.3.2.1. Biološka uloga bakra*

Bakar je ključni mikronutrijent potreban za rast biljaka i životinja. Bakar je u biljkama posebno važan u proizvodnji sjemena, otpornosti na bolesti i regulaciji vode. Kod ljudi ima važnu ulogu u iskorištavanju željeza te u stvaranju hemoglobina (proteina u crvenim krvnim stanicama), kolagena (proteina od kojega se sastoje kosti, vezivno tkivo i koža) i melanina (pigmenta u kosi, koži i očima). Također, bakar je važan i za proizvodnju hormona štitnjače i uravnoteženu razinu kolesterola u krvi. Bakar je doista neophodan, ali u velikim dozama može uzrokovati anemiju, oštećenje jetre i bubrega, iritaciju želuca i crijeva.<sup>14</sup>

#### *1.3.2.2. Upotreba bakra*

Zbog otpornosti prema koroziji i dobrih mehaničkih svojstava, bakar ima široku primjenu te zauzima jedno od prvih mjesta u nizu tehničkih metala. Poslije srebra bakar je najbolji vodič elektriciteta, stoga se preko 50 % od ukupne proizvodnje bakra upotrebljava za izradu raznih uređaja u elektroindustriji.<sup>12</sup>

Visoka toplinska provodnost osigurava mu široku primjenu u izradi izmjenjivača topline pa se čisti bakar koristi za izradu spremnika, grijača, uparivača, cijevi i kotlova u prehrambenoj i kemijskoj industriji (za vodu i plin) i kućanstvu, hladnjaka, izmjenjivača topline, i drugih uređaja.<sup>12</sup>

Izuzetna mehanička svojstva doprinose mu u metalurgiji te ima veliku primjenu kao legirajući metal. Zbog metalnog sjaja i otpornosti prema koroziji upotrebljava se i za izradu ukrasa i različitih predmeta u domaćinstvu.<sup>12</sup>

### 1.3.2.3. Legure bakra

Kako bi se bakru poboljšala mehanička svojstva isti se legira s drugim metalima od kojih su najčešći cink, kositar, aluminij, mangan, nikal i silicij.<sup>15</sup>

Legure bakra su čvršće od čistog bakra, raspolažu visokom provodnosti elektriciteta i topline te odličnoj otpornosti prema koroziji i habanju.<sup>15</sup>

Prema kemijskom sastavu dijele se na:<sup>15</sup>

- tehnički bakar
- bakar s manjim dodatcima primjesa
- mjedi (mesinzi)
- bronce.

Glavne legure bakra su mjedi i bronce. Mjed ili mesing je slitina bakra i cinka koji može sadržavati i manje količine drugih metala (Sn, Fe, Mn, Ni, Al i Si). Čisti mesing se dijeli u dvije grupe:  $\alpha$ -mesinzi i  $\beta$ -mesinzi.  $\alpha$ -mesinzi sadrže do 39 % cinka i obrađuju se hladnom deformacijom dok  $\beta$ -mesinzi sadrže od 45 % do 50 % cinka i obrađuju se vrućom deformacijom.<sup>15</sup>

Tipične bronce su legure bakra s kositrom. Ostale vrste bronca mogu sadržavati ostale elemente, a ime dobivaju po elementu koji je najviše zastupljen, npr. aluminijeva bronca, olovna bronca, berilijeva bronca, itd.<sup>15</sup>

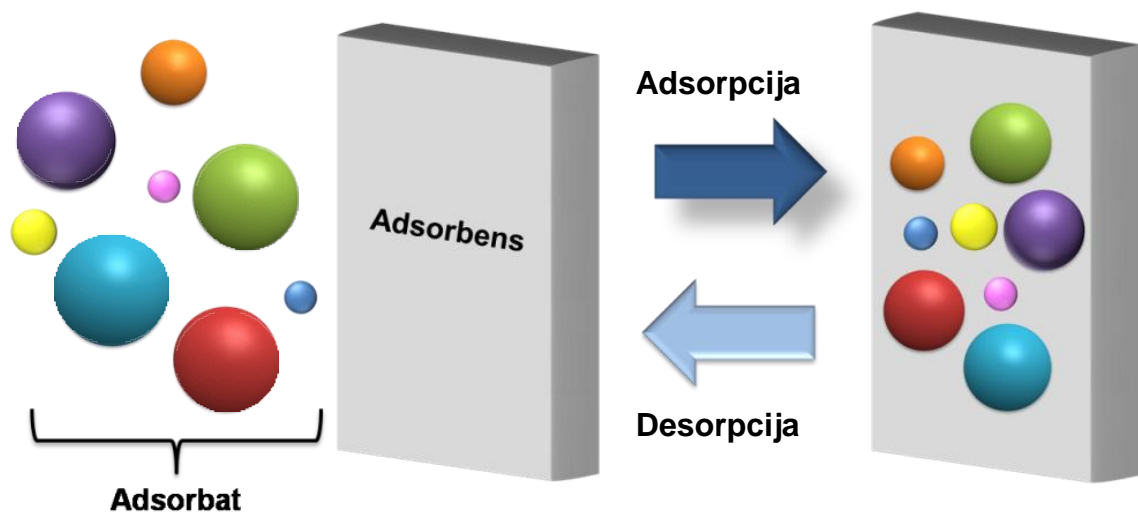
### 1.3.2.4. Bakar u tlu

Bakar je element u tragovima neophodan za zdravo funkcioniranje bioloških sustava tla. Međutim, pri povišenim koncentracijama Cu može postati toksična tvar. Bakar se javlja u tlu gotovo isključivo u dvovalentnom obliku. Cu ion se apsorbira u anorganske i organsko negativno nabijene skupine i otapa se u otopini tla kao  $\text{Cu}^{2+}$  i organski Cu kompleks. Bakar se posebno adsorbira u karbonate, organske tvari u tlu, filosilikate i hidratne okside Al, Fe i Mn. Koncentracija Cu u otopini tla obično je vrlo niska u rasponu od  $1 \cdot 10^{-5}$  do  $6 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{m}^{-3}$ . Koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  u otopini tla naglo se smanjuje s povećanjem pH vrijednosti, dok koncentracija organskih kompleksa Cu u otopini tla manje ovisi o pH vrijednosti tla. Viša pH vrijednost može čak pospješiti otapanje organskih kompleksa Cu. Dvovalentni Cu ion ima snažan afinitet prema organskoj tvari tla u usporedbi s ostalim dvovalentnim kationima.<sup>16</sup>

## 1.4. ADSORPCIJA

Adsorpcija (slika 1.4.) je tehnološka operacija kod koje se na graničnoj površini između krute ili tekuće faze te plinovite ili tekuće faze nakuplja neka tvar iz plinske ili tekuće faze u koncentraciji većoj od koncentracije te tvari u plinskoj ili tekućoj smjesi.<sup>17</sup>

Tvar na čijoj se površini odvija adsorpcija naziva se adsorbens, a tvar koja se adsorbira adsorptiv ili adsorbat.<sup>17</sup>



*Slika 1.4. Adsorpcija (desorpcija)<sup>18</sup>*

Adsorbensi su tvari koje imaju veliku površinu po jedinici mase kao posljedica velike poroznosti ili usitnjavanja. Najčešći adsorbensi su: aktivni ugljen, koštani ugljen, zemlje za bijeljenje, aktivne gline, silikagel, aktivirani aluminijski oksid i aktivirani boksit, magnezijev oksid, molekularna sita i dr.<sup>17</sup>

Količina adsorbata koji može vezati adsorbens ovisi o:<sup>17</sup>

- prirodni adsorbens
- temperaturi
- koncentraciji adsorbensa.

Postoji više vrsta adsorpcije, ovisno o privlačnim silama kojima se tvari vežu na adsorbens:<sup>17</sup>

- kemisorpcija - molekule se na površini adsorbensa vežu kemijskim vezama, oslobađa se toplina, a ravnoteža se postiže ravnomjerno sporo

- ionska adsorpcija - nastaju ionske veze između adsorbata i adsorbensa te se oslobađa manja količina topline.
- fizisorpcija - djeluju Van der Waalsove sile, ravnoteža se postiže brzo uz oslobađanje male količine topline.

U stvarnim slučajevima javljaju se elementi sve tri vrste adsorpcije, pri čemu jedna više ili manje prevladava.<sup>17</sup>

Adsorpcija se primjenjuje za sušenje i čišćenje plinova, čišćenje otopina (dezodorizacija, dekolorizacija), razdvajanje smjesa plinova ili para, kromatografiju, za uklanjanje ili izdvajanje tvari prisutne u malim količinama, a koje se na drugi način ne mogu izdvojiti ili je njihovo uklanjanje drugim postupcima preskupo.<sup>17</sup>

#### **1.4.1. Adsorpcijske izoterme**

Adsorpcijska izoterma predstavlja odnos između količine adsorbirane tvari i parcijalnog tlaka te tvari u plinskoj fazi (ili koncentracije tvari u kapljevitost fazi) pri određenoj stalnoj temperaturi.<sup>19</sup>

##### *1.4.1.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma*

Langmuir pretpostavlja kraj adsorpcije kada je površina adsorbensa potpuno prekrivena monomolekulskim slojem adsorptiva dok Langmuirove adsorpcijske izoterme odgovaraju idealiziranom obliku adsorpcije. Matematički izraz za adsorpcijsku izotermu izvodi se na temelju sljedećih pretpostavki:<sup>20</sup>

- do adsorpcije dolazi samo na neprekrivenoj površini, tj. nastaje monosloj adsorptiva
- energija veze između adsorbirane tvari i površine krutine ista je na bilo kojem mjestu površine i neovisna je o susjedno adsorbiranim molekulama. Ova pretpostavka podrazumijeva da je u energetske smislu površina jednolika
- adsorpcija je ograničena i zbiva se samo sudarom molekula iz plinske faze s praznim centrima
- brzina adsorpcije ovisi samo o količini adsorbirane tvari.

Matematički izraz za Langmuirovu adsorpcijsku izotermu je:<sup>21,22</sup>

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

gdje je:

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

$K_L$  – konstanta Langmuirove izoterme, dm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>

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

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

Langmuirova adsorpcijska izoterma se može linearizirati na više načina, a u ovom radu će se koristiti sljedeći oblik:<sup>21</sup>

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

#### 1.4.1.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichov izotermni model predstavlja empirijska jednadžba i primjenjuje se za višeslojnu adsorpciju. Pretpostavlja da je površina adsorbensa heterogena i da se energija veze adsorbirane tvari i adsorbensa raspodjeljuje eksponencijalno. Mjesta koja imaju veću energiju zauzimaju se prva, a nakon toga se energija eksponencijalno smanjuje sve do završetka procesa adsorpcije.<sup>21,22</sup>

Matematički izraz za Freundlichovu adsorpcijsku izotermu glasi:<sup>21,22</sup>

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

gdje je:

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

$K_F$  – konstanta (pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta), dm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>

$\beta$  – konstanta (pokazatelj adsorpcijske „povoljnosti“)

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



Freundlichova adsorpcijska izoterma se može prikazati u linearnom obliku sljedećom jednačbom:<sup>21</sup>

$$\ln q_e = \ln K_F + \beta \ln c_e \quad (1.2.a)$$

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu završnog rada korišteni su sljedeći materijali:

- Prosijani humus Potgrond H na veličinu čestica  $< 500 \mu\text{m}$  proizvođača Klasmann-Deilmann, Njemačka (slika 2.1.).



*Slika 2.1. Prosijani humus*

- Bakrov(II) klorid dihidrat:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Proizvođač Kemika (slika 2.2.).



*Slika 2.2. Bakrov(II) klorid dihidrat*

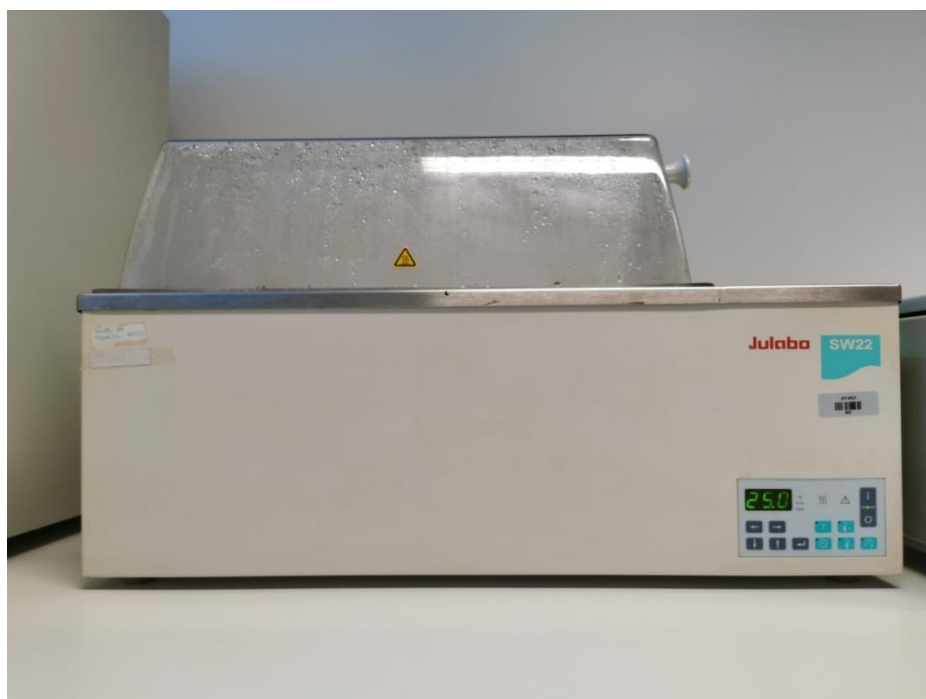
## 2.2. INSTRUMENTI

- 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, Julabo Labortechnik GMBH, Seelbach, Njemačka (slika 2.4.).



*Slika 2.4. Vodena kupelj s trešnjom*

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



*Slika 2.5. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25*

### 2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

U završnom radu je kao adsorbens korišten prosijani, komercijalno pribavljen humus. Vodene otopine bakrovih iona željenih koncentracija ( $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $5,415 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,200 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,091 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) pripremljene su otapanjem  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u demineraliziranoj vodi. Vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata predstavljaju izvor teškog metala. U svaki reaktor je odvagano 1 g prosijanog humusa te uliveno  $0,200 \text{ dm}^3$  vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata (slika 2.6.).



*Slika 2.6. Reaktori s pripremljenim suspenzijama*

Reaktori su potom uronjeni u vodenu kupelj s trešnjom (slika 2.7.). Miješanje je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od  $298 \text{ K}$  i brzini okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od  $48 \text{ h}$  te veličini čestica  $< 500 \text{ }\mu\text{m}$ .



*Slika 2.7. Reaktori u vodenoj kupelji s trešnjom*

Uzorci su uzimani svaka 24 sata kako bi se odredilo je li došlo do ravnoteže. Uzorak se filtrirao kako bi se bistroj otopini uzorka mogla izmjeriti koncentracija bakrovih iona pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od 815 nm. Ustanovljeno je da se ravnoteža uspostavila već nakon 24 sata.

### **2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona na prosijanom humusu**

Količina adsorbiranih bakrovih iona na prosijanom humusu se računa iz razlike početne koncentracije bakrovih iona i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže, prema jednadžbi 2.1.

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

gdje je:

$c_0$  – početna koncentracija bakrovih iona u otopini,  $\text{mmol dm}^{-3}$

$c_e$  – ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini,  $\text{mmol dm}^{-3}$

$V$  – volumen otopine,  $0,200 \text{ dm}^3$

$m$  – masa humusa, 1 g.

Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na prosijanom humusu izračuna se prema jednadžbi 2.2.:

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

### **2.3.2. Obrada rezultata**

Svi eksperimentalno dobiveni podatci su obrađeni matematičkim programom Excel 2010.



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

### 3.1. ODREĐIVANJE POČETNE I RAVNOTEŽNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINAMA

Početne i ravnotežne koncentracije bakrovih iona,  $c_0$  i  $c_e$  izmjerene su mjerenjem na UV/VIS spektrofotometru pri valnoj duljini od 815 nm te su prikazane u tablici 3.1.

### 3.2. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA ADSORBIRANIH NA PROSIJANOM HUMUSU TE UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE

Količina bakrovih iona adsorbiranih na prosijanom humusu se računa prema jednadžbi 2.1.

U tablici 3.1. su prikazani eksperimentalni podatci za svaku otopinu, početne koncentracije bakrovih iona ( $c_0$ ), ravnotežne koncentracije bakrovih iona ( $c_e$ ) te količina bakrovih iona adsorbirana na prosijanom humusu ( $q_e$ ). Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 298 K, brzini okretaja od 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i trajanju od 48 h.

*Tablica 3.1. Eksperimentalni podatci dobiveni pri 298 K, 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i  $t = 48$  h*

$c_0$ ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	2,876	5,415	8,200	11,091	14,524
$c_e$ ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	1,659	4,246	7,010	9,765	13,210
$q_e$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	0,244	0,234	0,238	0,265	0,263
Učinkovitost adsorpcije (%)	42,330	21,560	14,515	11,957	9,047

Rezultati prikazani u tablici 3.1. ukazuju kako se količina bakrovih iona  $q_e$  adsorbirana na prosijanom humusu neznatno mijenja za sve odabrane početne koncentracije bakrovog(II) klorida dihidrata.

Najviša količina adsorpcije bakrovih iona na prosijanom humusu je izmjerena za početnu koncentraciju vodene otopine bakrovih iona od 11,091  $\text{mmol dm}^{-3}$  i ona iznosi  $q_e = 0,265 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Također se može uočiti kako učinkovitost adsorpcije opada s porastom početne koncentracije bakrovog(II) klorida dihidrata te kako je maksimalni učinak adsorpcije

postignut za najnižu odabranu koncentraciju bakrovog(II) klorida dihidrata, a to je  $c_0 = 2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi 42,330 %.

Usporedbom dobivenih rezultata s rezultatima koji su prikazani u Završnom radu autora Slavena Dragičevića<sup>23</sup>, a koji su dobiveni eksperimentom koji je proveden pri istim uvjetima, ali je kao adsorbens korišten netretirani humus, uočava se kako se rezultati neznatno razlikuju (tablica 3.2.).

**Tablica 3.2.** Usporedba rezultata s rezultatima dobivenim kod netretiranog humusa

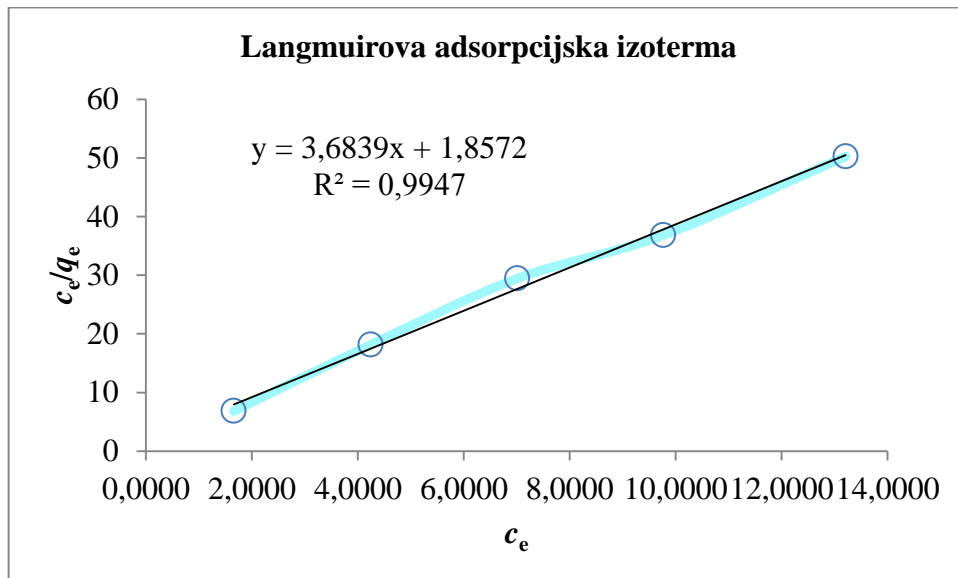
$c_0 \text{ (mmol dm}^{-3}\text{)}$	2,876	5,415	8,200	11,091	14,524
<b>Prosijani humus</b>					
$q_e \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	0,244	0,234	0,238	0,265	0,263
<b>Učinkovitost adsorpcije (%)</b>	42,330	21,560	14,515	11,957	9,047
<b>Netretirani humus<sup>24</sup></b>					
$q_e \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	0,270	0,268	0,272	0,258	0,264
<b>Učinkovitost adsorpcije (%)</b>	46,990	24,771	16,570	11,622	9,075

Iako je bilo za očekivati kako će proces adsorpcije na prosijanom humusu biti uspješniji, ipak su nešto bolji rezultati postignuti kod adsorpcije bakrovog(II) klorida dihidrata na netretiranom humusu. U oba slučaja je maksimalna učinkovitost postignuta pri najnižoj odabranoj početnoj koncentraciji bakrovog(II) klorida dihidrata te kod adsorpcije na netretiranom humusu iznosi  $\approx 47 \%$ . Za sve odabrane početne koncentracije je postignuta bolja učinkovitost adsorpcije na netretiranom humusu, osim za početnu koncentraciju od 11,091  $\text{mmol dm}^{-3}$ .

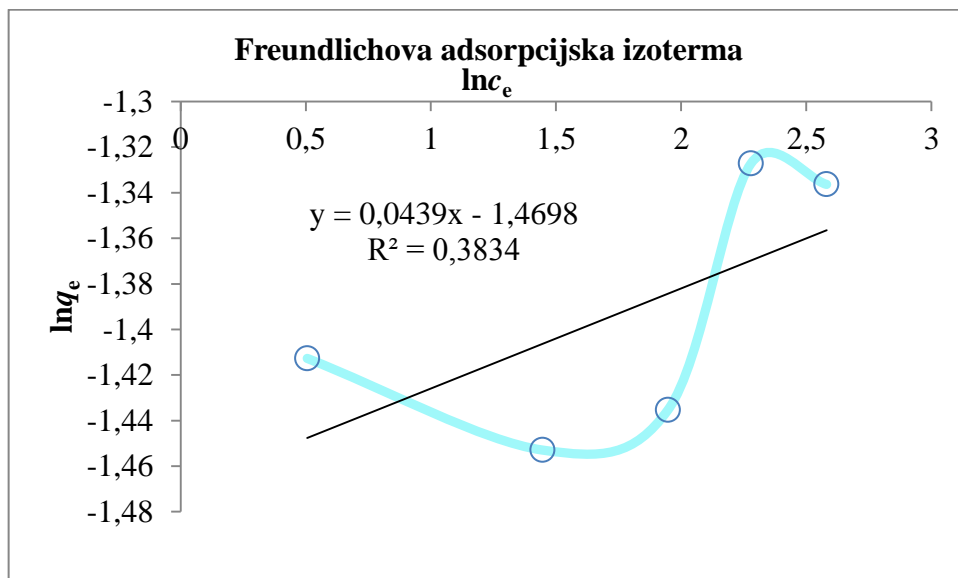
Iz tablice se također uočava kako je maksimalna količina bakra koja se može adsorbirati na humusu viša na netretiranom humusu ( $q_e = 0,272 \text{ mmol g}^{-1}$ ) nego na prosijanom humusu ( $q_e = 0,265 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

### 3.3. USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

U završnom radu su korišteni linearizirani oblici Langmuirove i Freundlichove izoterme (1.1.a i 1.2.a) za opisivanje adsorpcijske ravnoteže. Na slikama 3.1. - 3.2. je prikazano slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim modelima izotermi.



*Slika 3.1. Slaganje Langmuirove adsorpcijske izoterme s eksperimentalnim podacima za adsorpciju bakrovih iona na prosijanom humusu*



*Slika 3.2. Slaganje Freundlichove adsorpcijske izoterme s eksperimentalnim podacima za adsorpciju bakrovih iona na prosijanom humusu*

U tablici 3.3. su prikazani parametri ispitivanih izoterma za adsorpciju bakrovih iona na prosijanom humusu.

**Tablica 3.3.** Parametri ispitivanih izoterma (Langmuirove i Freundlichove) za adsorpciju bakrovih iona na prosijanom humusu

izoterma	Parametar	$T = 298 \text{ K}; N = 200 \text{ okr min}^{-1}; t = 48 \text{ h}$
Ekperimentalni podatak	$q_{\max}$	<b>0,265</b>
<b>Langmuirova</b>	$q_{\max}$	0,271
	$K_L$	1,987
	$R^2$	0,995
<b>Freundlichova</b>	$K_F$	0,230
	$\beta$	0,044
	$R^2$	0,383

gdje su:

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

$K_L$  – Langmuirova konstanta,  $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$

$\beta$  – konstanta

$K_F$  – Freundlichova konstanta,  $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$

$R^2$  – korelacijski koeficijent.

Usporedbom slaganja odabranih lineariziranih modela izoterma uočava se jako dobro slaganje Langmuirove adsorpcijske izoterme s eksperimentalno dobivenim podacima ( $R^2 = 0,995$ ) dok je slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s Freundlichovom adsorpcijskom izotermom izrazito lošije ( $R^2 = 0,383$ ).

Ovako dobro slaganje s Langmuirovom adsorpcijskom izotermom potvrđuje i vrijednost izračunata za maksimalnu količinu bakra koja se može adsorbirati na prosijanom humusu,  $q_{\max} = 0,271 \text{ mmol g}^{-1}$ , a koja se nalazi blizu vrijednosti koja je dobivena eksperimentalnim putem, a iznosi  $q_{\max} = 0,265 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Na temelju dobivenih rezultata, a uzevši u obzir sve parametre ( $q_{\max} = 0,271 \text{ mmol g}^{-1}$  i  $R^2 = 0,995$ ) može se zaključiti kako se adsorpcija bakra na prosijanom humusu, kao i na netretiranom humusu, može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom.

## **4. ZAKLJUČAK**

Ispitivana je adsorpcija bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida dihidrata, različitih početnih koncentracija ( $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $5,415 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,200 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,091 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) na prosijanom humusu u šaržnom reaktoru pri odabranim ravnotežnim uvjetima: temperatura od  $298 \text{ K}$ , brzina okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$  i trajanje od  $48 \text{ h}$ .

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- Količina adsorbiranih bakrovih iona na prosijanom humusu ( $q_e$ ) neznatno se mijenja s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ).
- Maksimalna količina adsorbiranih bakrovih iona na prosijanom humusu ( $q_e$ ) dostiže svoju maksimalnu vrijednost pri početnoj koncentraciji bakrovog(II) klorida dihidrata od  $11,091 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi  $q_e = 0,265 \text{ mmol g}^{-1}$  što predstavlja nižu vrijednost od one koja se postigne pri procesu adsorpcije na netretiranom humusu, a koja iznosi  $q_e = 0,272 \text{ mmol g}^{-1}$ .
- Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost pri najnižoj početnoj koncentraciji bakrovog(II) klorida dihidrata od  $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi  $42,330 \%$  što je niže od vrijednosti dobivene kod procesa adsorpcije na netretiranom humusu ( $46,990 \%$ ). Nakon toga opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini.
- S obzirom na slaganje modela odabranih izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima te uzimajući u obzir izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije  $R^2$  može se zaključiti kako se adsorpcija bakra na prosijanom humusu može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom ( $R^2 = 0,995$ ).
- Iz svega navedenog može se zaključiti kako je proces adsorpcije bakra iz bakrovog(II) klorida dihidrata ipak bolje provesti na netretiranom humusu.

## **5. LITERATURA**



1. *L. Radaš*, Određivanje kemijskog sastava različitih uzoraka tala, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
2. *I. Karačić*, Sorpcija febantela na prirodno tlo i sedimente, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
3. URL: [http://www.fazos.unios.hr/upload/documents/OBsK-\\_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf](http://www.fazos.unios.hr/upload/documents/OBsK-_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf) (23.8.2019.)
4. *M. Landeka*, Određivanje kemijskih karakteristika tla u svrhu podizanja trajnih nasada smilja, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
5. URL: <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=Zemljina+kora> (15.9.2019.)
6. URL: <https://emedjimurje.rtl.hr/vijesti/gospodarstvo/3041915/kako-odrzati-ili-povecati-prirodnu-plodnost-tla/> (28.8.2019.)
7. URL: [http://tlo-i-biljka.eu/Gnojidba/Ishrana\\_bilja\\_2011.pdf](http://tlo-i-biljka.eu/Gnojidba/Ishrana_bilja_2011.pdf) (27.8.2019.)
8. URL: <https://www.sensa.hr/clanci/zensko-zdravlje/teski-metali-kako-djeluju-na-organizam-i-kako-se-od-njih-ocistiti> (30.8.2019.)
9. *O. B. Akpor, G. O. Ohiobor, T. D. Olaolu*, Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation, *Adv. Biosci. Bioeng.* **2** (2014) 37–43.
10. URL: <https://www.freedrinkingwater.com/water-education/quality-water-heavy-metal.htm> (28.8.2019.)
11. URL: [http://www.poliklinika-harni.hr teme/ekoteme/05teski\\_metali.asp](http://www.poliklinika-harni.hr teme/ekoteme/05teski_metali.asp) (1.9.2019.)
12. *V. Karadžić*, Ilustrirana enciklopedija - Zemlja, Beograd, 1981.
13. URL: <https://tedmag.com/copper-hits-high-point-will-it-last/> (16.9.2019.)
14. URL: <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2011/402647/> (10.9.2019.)
15. *T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof*, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
16. URL: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-010-1009-2\\_16](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-010-1009-2_16) (11.9.2019.)
17. URL: [www.pbf.unizg.hr/content/download/version/file/ADSORPCIJA](http://www.pbf.unizg.hr/content/download/version/file/ADSORPCIJA) (5.9.2019.)
18. *I. Gavranović*, Uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina primjenom otpadne sačme, Završni rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
19. *V. Dražić, S. Đorđević*, Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1987.
20. *S. Zrnčević*, Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb, 2005.

21. *R. Ahmad, R. Kumar, S. Haseeb*, Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity, *Arab. J. Chem.* **5** (2012) 353–359.
22. *R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard*, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for aqueous media, *Korean J. Chem. Eng.* **32** (2015) 787–799.
23. *S. Dragičević*, Ravnoteža adsorpcije bakra na netretiranom humusu Potgrond H ( $T = 298 \text{ K}$ ), Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.