

Određivanje ravnotežne količine adsorbiranih kobaltonih iona na ljuskama jaja (T=28 oC)

Milinović, Magdalena

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:167:217105>

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

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

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE ADSORBIRANIH
KOBALTOVIH IONA NA LJUSKAMA JAJA (T = 28°C)**

DIPLOMSKI RAD

MAGDALENA MILINOVIĆ

Matični broj: 251

Split, srpanj 2020.

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

ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE ADSORBIRANIH
KOBALTOVIH IONA NA LJUSKAMA JAJA (T = 28°C)

DIPLOMSKI RAD

MAGDALENA MILINOVIĆ

Matični broj: 251

Split, srpanj 2020.

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

**DETERMINATION OF EQUILIBRIUM AMOUNT
OF COBALT IONS ADSORBED ON EGG SHELLS (T = 28°C)**

DIPLOMA THESIS

MAGDALENA MILINOVIĆ

Parent number: 251

Split, July 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek
Pomoć pri izradi:

ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE ADSORBIRANIH KOBALTOVIH IONA NA LJUSKAMA JAJA (T = 28°C)

Magdalena Milinović, 251

Sažetak: U ovom je diplomskom radu ispitana adsorpcija kobaltovih iona na ljuskama jaja u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina kobaltovih iona ($4,488 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,365 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,427 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,814 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $31,223 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri stalnoj temperaturi od 28°C , brzini miješanja od 200 okr min^{-1} , u trajanju od 96 h. Kao adsorbens korištene su ljuske jaja promjera $d < 125 \text{ }\mu\text{m}$ dok su koncentracije kobaltovih iona u ravnotežnim otopinama određene spektrofotometrijski. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako količina adsorbiranih kobaltovih iona (q_e) poraste s porastom ravnotežne koncentracije kobaltovih iona u otopini (c_e) te postiže vrijednost koja predstavlja ravnotežnu količinu adsorbiranih kobaltovih iona na ljuskama jaja u iznosu $q_e = 0,163 \text{ mmol g}^{-1}$. Učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost pri početnoj koncentraciji od $8,365 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi 9,758 %, a nakon toga opada s porastom početne koncentracije kobaltovih iona u otopini. Uzimajući u obzir izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije R^2 može se zaključiti kako se adsorpcija kobalta na ljuskama jaja najbolje može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom.

Ključne riječi: ljuske jaja, adsorpcija, kobalt, spektrofotometrija

Rad sadrži: 41 stranicu, 15 slika, 5 tablica, 27 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednica
2. Dr. sc. Jelena Jakić, znan. sur.	članica
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

Datum obrane: 30. srpnja 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of chemical technology, Orientation: Materials

Scientific area: Tehnical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28.

Mentor: Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor

Technical assistance:

DETERMINATION OF EQUILIBRIUM AMOUNT OF COBALT IONS ADSORBED ON EGG SHELLS (T = 28°C)

Magdalena Milinović, 251

Abstract: In this diploma thesis the adsorption of cobalt ions on egg shells was studied depending on the different initial concentrations of cobalt ions solutions (4.488 mmol dm⁻³, 8.365 mmol dm⁻³, 11.427 mmol dm⁻³, 20.814 mmol dm⁻³, and 31.223 mmol dm⁻³) at a constant temperature of 28°C, stirring speed of 200 rpm for 96 h. Egg shells with diameter $d < 125 \mu\text{m}$ were used as adsorbent while the concentrations of cobalt ions in equilibrium solutions were determined spectrophotometrically. Based on the results obtained, it can be concluded that the amount of adsorbed cobalt ions (q_e) increases with the increase of the equilibrium concentration of cobalt ions in solution (c_e) reaching value of $q_e = 0.163 \text{ mmol g}^{-1}$ that represents the equilibrium amount of adsorbed cobalt ions on egg shells. The adsorption efficiency of cobalt ions reaches its maximum value of 9.758 % at initial concentration of 8.365 mmol dm⁻³ and then decreases with the increase of initial concentration of cobalt ions in solution. Taking into account the calculated values of the correlation coefficient R^2 , it can be concluded that the adsorption of cobalt on egg shells can best be described by the Langmuir adsorption model.

Keywords: egg shells, adsorption, cobalt, spectrophotometry

Thesis contains: 41 pages, 15 pictures, 5 tables, 27 literary references

Original in: Croatian

Deefence Committee:

- | | |
|---------------------------------------------|--------------|
| 1. Sandra Svilović, PhD, associate prof. | chair person |
| 2. Jelena Jakić, PhD, research associate | member |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD, assistant prof. | supervisor |

Defence date: July 30th, 2020.

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marija Nikole
Mužeka u razdoblju od lipnja do srpnja 2020. godine.*

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

Zahvala

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Mariju Nikoli Mužeku na pomoći, savjetima, i strpljenju prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se bratu i Franji na neizmjernoj podršci koju su mi pružali tijekom ovog puta te što su bili uz mene u svakom trenutku.

Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima što su mi omogućili da radim ono što volim i bili podrška u svakom trenutku.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti vodene otopine kobaltovog(II) nitrata heksahidrata $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ različitih početnih koncentracija ($4,488 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,365 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,427 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,814 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $31,223 \text{ mmol dm}^{-3}$).
- Pripremiti suspenzije dodatkom ljuski jaja otopinama kobaltovih iona.
- Provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru pri odabranim uvjetima rada (pri temperaturi 28°C te brzini okretaja od 200 okr min^{-1}).
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija kobaltovog(II) nitrata heksahidrata na ravnotežnu adsorpciju kobalta na ljuskama jaja.
- Procijeniti učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na ljuskama jaja.
- Procijeniti slaganje odabranih modela adsorpcijskih izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima.

SAŽETAK

U ovom je diplomskom radu ispitana adsorpcija kobaltonih iona na ljuskama jaja u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina kobaltonih iona ($4,488 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,365 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,427 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,814 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $31,223 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri stalnoj temperaturi od 28°C , brzini miješanja od 200 okr min^{-1} , u trajanju od 96 h. Kao adsorbens korištene su ljuske jaja promjera $d < 125 \text{ }\mu\text{m}$ dok su koncentracije kobaltonih iona u ravnotežnim otopinama određene spektrofotometrijski. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako količina adsorbiranih kobaltonih iona (q_e) poraste s porastom ravnotežne koncentracije kobaltonih iona u otopini (c_e) te postiže vrijednost koja predstavlja ravnotežnu količinu adsorbiranih kobaltonih iona na ljuskama jaja u iznosu $q_e = 0,163 \text{ mmol g}^{-1}$. Učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost pri početnoj koncentraciji od $8,365 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $9,758 \%$, a nakon toga opada s porastom početne koncentracije kobaltonih iona u otopini. Uzimajući u obzir izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije R^2 može se zaključiti kako se adsorpcija kobalta na ljuskama jaja najbolje može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom.

Ključne riječi: ljuske jaja, adsorpcija, kobalt, spektrofotometrija

SUMMARY

In this diploma thesis the adsorption of cobalt ions on egg shells was studied depending on the different initial concentrations of cobalt ions solutions ($4.488 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8.365 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11.427 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20.814 \text{ mmol dm}^{-3}$, and $31.223 \text{ mmol dm}^{-3}$) at a constant temperature of 28°C , stirring speed of 200 rpm for 96 h. Egg shells with diameter $d < 125 \mu\text{m}$ were used as adsorbent while the concentrations of cobalt ions in equilibrium solutions were determined spectrophotometrically. Based on the results obtained, it can be concluded that the amount of adsorbed cobalt ions (q_e) increases with the increase of the equilibrium concentration of cobalt ions in solution (c_e) reaching value of $q_e = 0.163 \text{ mmol g}^{-1}$ that represents the equilibrium amount of adsorbed cobalt ions on egg shells. The adsorption efficiency of cobalt ions reaches its maximum value of 9.758 % at initial concentration of $8.365 \text{ mmol dm}^{-3}$ and then decreases with the increase of initial concentration of cobalt ions in solution. Taking into account the calculated values of the correlation coefficient R^2 , it can be concluded that the adsorption of cobalt on egg shells can best be described by the Langmuir adsorption model.

Keywords: egg shells, adsorption, cobalt, spectrophotometry

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	3
1.1. ANATOMIJA JAJETA.....	4
1.1.1. Ljuska jajeta	4
1.1.2. Membrana ljuske jajeta	5
1.1.3. Kemijski sastav ljuske jajeta i membrane ljuske jajeta	6
1.2. BIOSORBENSI.....	7
1.2.1. Ljuska jajeta i membrana ljuske jajeta kao biosorbens	7
1.3. TEŠKI METALI	8
1.3.1. Prisutnost teških metala u vodi	9
1.3.2. Metode uklanjanja teških metala iz vode	11
1.4. KOBALT	12
1.5. IONSKA IZMJENA	14
1.5.1. Ionski izmjenjivači	14
1.6. ADSORPCIJA.....	17
1.6.1. Adsorbensi.....	18
1.6.2. Adsorpcijska ravnoteža	19
1.6.2.1. Langmuirova izoterma	20
1.6.2.2. Freundlichova izoterma.....	20
1.6.3. Procjena slaganja adsorpcijskih modela.....	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO	22
2.1. MATERIJALI.....	23
2.2. INSTRUMENTI.....	24
2.3. BAŽDARNI PRAVAC KONCENTRACIJA-APSORBANCIJA	26
2.4. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	27
2.4.1. Količina adsorbiranih kobaltovih iona na ljuskama jaja	28
2.4.2. Obrada rezultata	28
3. REZULTATI I RASPRAVA	29
3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE KOBALTOVIH IONA	30
3.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE	
KOBALTOVIH IONA NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE	31

3.3.	KOLIČINE KOBALTOVIH IONA ADSORBIRANIH NA LJUSKAMA JAJA TE UČINKOVITOST ADSORPCIJE	32
3.4.	UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU ADSORBIRANIH KOBALTOVIH IONA.....	33
3.5.	SLAGANJE MODELA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI	35
4.	ZAKLJUČAK	37
5.	LITERATURA.....	39

UVOD

Svake godine na Zemlji raste populacija i pojavljuje se sve više industrijskih zona zbog zadovoljavanja potreba populacije. Zbog toga dolazi do povećanja onečišćenja okoliša i traže se najbolji načini za njihovo uklanjanje. Najveću opasnost imaju toksične tvari, kao što su teški metali. U najvećoj mjeri su posljedica ispuštanja nepročišćenih ili nedovoljno pročišćenih industrijskih otpadnih voda, površinske obrade metalnih predmeta ili iskopavanja ruda. Ljudi su na razne načine izloženi utjecaju teških metala, putovi njihovog unošenja u organizam su zrakom, vodom, hranom ili tlom. Kada teški metali dospiju u hranidbeni lanac ili u kontakt s ljudima, velike količine se akumuliraju u ljudskom organizmu. Posljedice su najčešće toksični učinci metala u funkcijama i/ili strukturi pojedinih organa i tjelesnih sustava. Za njihovo uklanjanje se koriste razne metode poput reverzne osmoze i ultrafiltracije, kemijsko taloženje, adsorpcija, ionska izmjena, ili elektrokemijske metode. Glavni čimbenici za odabir metode postali su ekološki standard, tehnološka primjenjivost i financijska održivost.¹

Od svih nabrojanih metoda adsorpcija ima veliku važnost, zbog visoke učinkovitosti, niske cijene, svestranosti i jednostavnosti procesa te iza sebe ne ostavlja toksične intermedijere ili nusprodukte. Kao najvažnija stvar kod primjene adsorpcije je odabir odgovarajućeg adsorbensa. Sve se više teži pronalasku jeftinijih adsorbensa, koji uključuju prirodne materijale, biosorbense i otpadne tvari nastale iz industrija i poljoprivrednih djelatnosti. Neki od njih su sljedeći: ljuske jaja, ljuska kokosa, otpadni ugljik, bentonit, kaolinit, biomasa, treset, zeolit, škrob, pamuk, alge te poljoprivredni otpaci (ljuske kikirikija, koštice marelica ili trešnji i sl.). Njihova prednost je u tome što nastaju u velikim količinama te se njihovim korištenjem također smanjuje količina otpada koji nastaje. Najvažniji tehnički adsorbensi su: aktivni ugljen, koštani ugljen, gline za izbjeljivanje, silika gel, aktivirani aluminijev oksid i aktivirani boksit te magnezijev oksid. Ovisno o tome što pojedini proces adsorpcije zahtjeva birat će se adsorbens određenih svojstava (veličina zrna, mehanička svojstva, kemijski sastav, veličina i raspodjela pora).¹

Ljuska i membrana ljuske jajeta pokazale su se kao veoma učinkovit adsorbens. Mogu se primjenjivati za adsorpciju organskih i anorganskih onečišćenja. Veliku učinkovitost su pokazale u uklanjanju teških metala (Cu, Cr, Cd i sl.) iz otpadnih voda. Ljuska jajeta u svom sastavu ima brojne funkcijske skupine i velik broj pora, zbog kojih je potencijalno dobar adsorbens.¹

1. OPĆI DIO

1.1. ANATOMIJA JAJETA

„Oologija“ je znanost koja se bavi anatomijom i fiziologijom jaja, prema kojoj se svako jaje sastoji od četiri osnovna dijela:¹

- zaštitnog sloja (ljuske)
- membrane povezane s ljuskom
- bjelanjka (*albumen*)
- žumanjka (*vitellus*).

Detaljan prikaz anatomije jajeta je dan na slici 1.1. Svako jaje je samoodrživo i ne zahtjeva vanjske hranjive tvari. Bjelanjak i žumanjak su bogati hranjivim tvarima i proteinima, dok se ostatak jajeta baca u otpad i obično ne iskoristi.¹

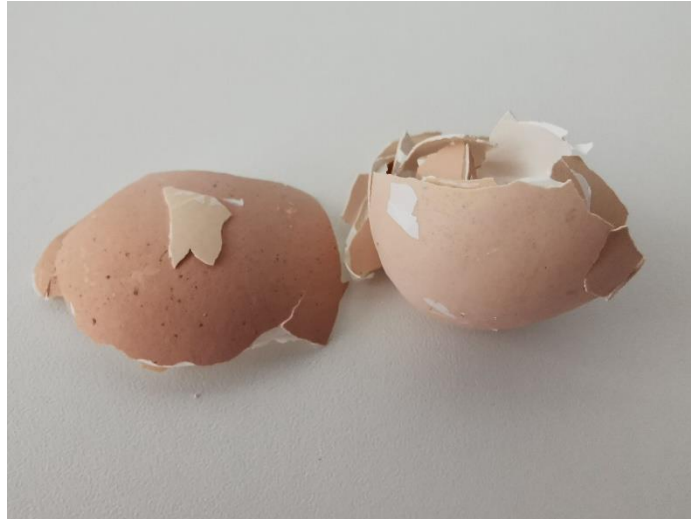


Slika 1.1. Anatomija jajeta²

1.1.1. Ljuska jajeta

Ljuska jajeta, slika 1.2., predstavlja tvrdi zaštitni sloj jajeta te je sastavljena od tri sloja:¹

- kutikule – vanjski sloj
- teste – sloj kalcijevog karbonata, nalazi se ispod kutikule
- mamilarnog sloja – najdublji sloj.



Slika 1.2. Ljuska jajeta

Kutikula je sušena sluz, koja je nastala iz maternice ptica. Služi za zaštitu embrija od bakterijske infekcije i regulira isparavanje vlage. Testa služi kao izvor kalcija potrebnog za rast jajeta i pomaže formiranju boje jajeta. Mamilarni sloj daje podlogu testi i predstavlja direktan kontakt s ostalim membranama ljuske jajeta. Kutikula i mamilarni sloj zajedno čine matriks sastavljen od proteinskih vlakana koje su povezane s kristalima kalcijevog karbonata. Ta dva sloja su izgrađena na način da tvore brojne kružne otvore (pore). Pore omogućuju transpiraciju vode i izmjenu plinova kroz cijelu ljusku. Procjenjuje se da svaka ljuska ima između 7 000 i 14 000 pora. Vanjska površina ljuske jajeta je prekrivena mucinom. Debljina ljuske će ovisiti o vrsti ptice. Pretpostavlja se da debljina ljuske jajeta ovisi o količini adsorpcije kalcija tijekom rasta jajeta. Veličina jajeta ovisi o veličini žumanjka. Oblik jajeta podsjeća na sferoid s jednim rubom većim od drugog. Boja jajeta varira od bijele do svih drugih boja te je posljedica taloženja pigmenta tijekom formiranja jajeta u jajovodu.¹

1.1.2. Membrana ljuske jajeta

Membrana ljuske jajeta se sastoji od dvije vrste membrana koje leže ispod ljuske i zovu se unutarnja i vanjska membrana ljuske. Vanjska membrana je pričvršćena za vanjski sloj ljuske, dok je unutarnja membrana okružena s tekućinom jajeta. Ove dvije membrane se odvajaju na većem dijelu jajeta i stvaraju prostor nazvan „zračna komora“. Membrana predstavlja čisti tanki film položen na ljusku jajeta, a vidljiva je prilikom guljenja istoga

nakon kuhanja. Posjeduje fibrilnu i poroznu strukturu odgovornu za dobru adsorpciju tvari. Svaka od ovih membrana je sastavljena od proteinskih vlakana složenih na način da tvore polupropusnu membranu (debljine 100 μm).¹

1.1.3. Kemijski sastav ljuske jajeta i membrane ljuske jajeta

Glavni sastojci ljuske jajeta su karbonati, sulfati i fosfati kalcija, magnezija i organskih tvari. U tragovima su prisutni Na, K, Mn, Fe, Cu i Sr. Gustoća ljuske jajeta je $2,53 \text{ g cm}^{-3}$, a membrane ljuske jajeta $1,358 \text{ g cm}^{-3}$. Glavni sastojci ljuske jajeta su:¹

- kalcijev karbonat (94 %)
- organske tvari (4 %)
- kalcijev fosfat (1 %)
- magnezijev karbonat (1 %).

Sastojci membrane ljuske jajeta su:¹

- protein (gotovo 60 %):
 - ✓ kolagen (35 %)
 - ✓ glukozamin (10 %)
 - ✓ hondroitin (9 %)
 - ✓ hijaluronska kiselina (5 %)
- anorganske komponente:
 - ✓ Ca, Mg, Si, Zn i drugi elementi u manjim količinama.

Površina membrane je pozitivno nabijena kao posljedica bočnih aminokiselinskih lanaca te aktivne površine koja sadrži funkcijske skupine poput hidroksilnih (-OH), tiolnih (-SH), karboksilnih (-COOH), amino (-NH₂), amidnih (-CONH₂) i dr. koje imaju jake interakcije s kemijskim vrstama u bjelanjku. Zbog postojanosti različitih funkcijskih skupina ljuska jajeta može potencijalno biti dobar adsorbens.¹

1.2. BIOSORBENSI

Zagađenost voda teškim metalima je danas sve češća. S povećanjem populacije i industrijskih zona, kvaliteta vode se snižava iz dana u dan. Zbog toga se traže najbolji načini za pročišćavanje voda. Adsorpcija se pokazala kao najpovoljnija metoda za uklanjanje zagađivača zbog jednostavnosti rada i velikog kapaciteta uklanjanja. Sve više se teži pronalasku jeftinijih adsorbensa, koji uključuju prirodne materijale, biosorbense i otpadne tvari nastale iz industrija i poljoprivrednih djelatnosti. Neki od njih su: ljuske jaja, ljuska kokosa, otpadni ugljik, bentonit, kaolinit, biomasa, treset, zeolit, škrob, pamuk te alge. Prednost ovih materijala je što su prisutni u prirodi i mogu se naći u velikim količinama, što snižava cijenu procesa. U posljednje vrijeme se istražuju različiti poljoprivredni otpaci (ljuska kikirikija, koštice marelica i trešnji, otpad koji nastaje nakon proizvodnje riže, kukuruza, pšenice i sl.) kao jeftini i pristupačni adsorbensi.^{1,3}

1.2.1. Ljuska jajeta i membrana ljuske jajeta kao biosorbens

Jaja se u svakodnevnom životu mnogo koriste te samim tim nastaje velika količina otpada. Taj otpad predstavlja ljusku jajeta i membranu ljuske jajeta. Kao takav je veoma pristupačan i jeftin za nabavu te se koristi za obradu otpadnih voda. Korištenjem otpada u druge svrhe, smanjuje se količina otpada na odlagalištima otpada. Koriste se za uklanjanje organskih i anorganskih štetnih tvari.^{1,3}

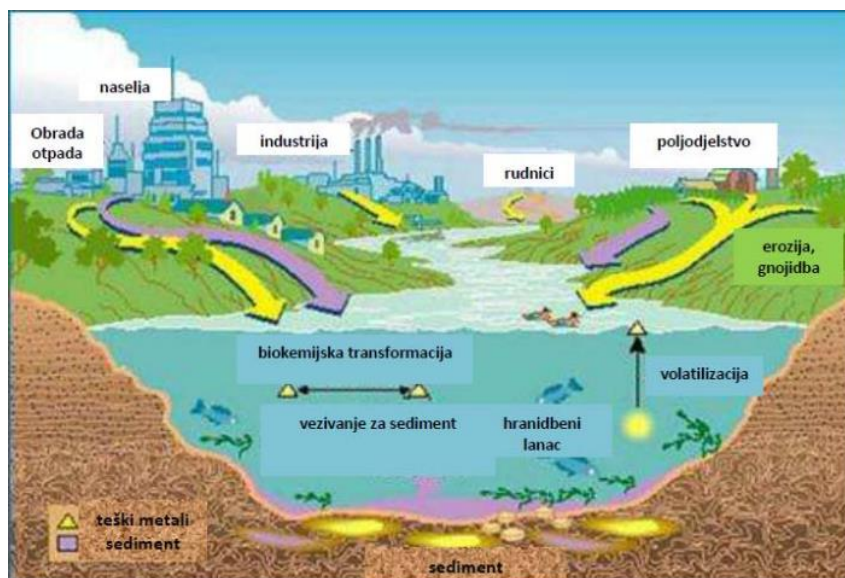
1.3. TEŠKI METALI

Teški metali su elementi relativne gustoće veće od 5 g cm^{-3} i atomske težine između 63,5 i $200,6 \text{ g cm}^{-3}$. Skupini teških metala pripadaju Cd, Cu, Co, Mo, Cr, Hg, Zn, Mn, As, Pb i Fe. Dijele se na esencijalne (Fe, Cu, Co, Zn, Mn, Mo) i neesencijalne (Pb, Hg, Cd).⁴ Međusobno se razlikuju po fizikalnim i kemijskim svojstvima te afinitetu prema organskim strukturama. Zajedničko svojstvo im je oblikovanje stabilnih kompleksa s različitim ligandima (vezanjem na aktivna mjesta s biomolekulama izazivaju promjenu niza funkcija).⁵

Esencijalni metali su funkcionalni sastojak živih organizama, bez njih nema života. Neesencijalni metali nemaju takvu funkciju i kada se nađu u organizmu izazivaju toksičnost.⁵

Iako su esencijalni metali sastavni dio živih organizama, pri povišenim koncentracijama u živom organizmu može doći do poremećaja i toksičnih učinaka. Posljedice mogu biti lakše ili teže. Za neesencijalne metale nije bitna koncentracija u kojoj su prisuti, odnosno koncentracija ne mora biti visoka za nastanak oštećenja i izazivanje toksičnosti.⁶

Teški metali u okoliš dospjevaju iz antropogenih i prirodnih izvora, slika 1.3. Prirodni izvori su stijene, geološki depoziti, rude i produkti vulkanske erupcije. Antropogeni izvori su izvori nastali ljudskim djelovanjem (razne industrije i poljoprivreda).⁴ Teški metali u zrak dospjevaju u obliku čestica (aerosola) i plinova te se u obliku finih čestica prašine iz atmosfere talože u vodama i na tlu.⁸ Upotrebom raznih mineralnih gnojiva i sredstava za zaštitu bilja u poljoprivredi teški metali dospjevaju u tlo i vode, kao i hranu. Prema tome može ih se naći u vodi, tlu, zraku te hrani.⁷ Velike količine teških metala u vodama stvaraju zdravstvene i ekološke probleme, a osim toga doprinose i povećanju cijene obrade takvih otpadnih voda.⁹



Slika 1.3. Izvori metala u okolišu¹⁰

Ljudi su na razne načine izloženi utjecaju teških metala, putovi njihovog unošenja u organizam su zrakom, vodom, hranom ili tlom. Kada teški metali dospiju u hranidbeni lanac ili u kontakt s ljudima, velike količine se akumuliraju u ljudskom organizmu. Mogućnost detoksikacije je veoma ograničena. Zajedničko im je višestruko toksično djelovanje na organe kao što su pluća, bubrezi, jetra, žuč i probavni trakt. Posljedice su najčešće toksični učinci metala u funkcijama i/ili strukturi pojedinih organa i tjelesnih sustava.^{7,8}

1.3.1. Prisutnost teških metala u vodi

Zagađenje životne sredine teškim metalima je u najvećoj mjeri zbog ispuštanja nepročišćenih ili nedovoljno pročišćenih industrijskih otpadnih voda, površinske obrade metalnih predmeta ili iskopavanja ruda. Njihovim dospijećem u životnu sredinu mijenja se kvaliteta tla, vode i zraka. Postojanost teških metala u vodama dovodi do promjene fizikalno-kemijskih parametara kvalitete vode (boja, miris, okus, prozračnost, pH vrijednost, tvrdoća i dr.). U vodi se mogu nalaziti u obliku kompleksa, slobodnih iona, dispergiranih koloida i sl. Neovisno o tome u kojem obliku se nalaze, povećanje koncentracije teških metala utječe štetno na sve biološke sustave. Povećanjem koncentracije teških metala u rijekama i sedimentima doći će do povećanja koncentracije teških metala u biljkama i žitaricama koje rastu na rijeci ili u njejoj blizini. Na taj način

ulaze u hranidbeni lanac i štetno utječu na ljudski organizam, a samim time i na zdravlje.¹¹ Maksimalno dopuštene koncentracije nekih teških metala u vodi za piće i posljedice koje izazivaju organizmu prikazane su u tablici 1.1.

Tablica 1.1. Pregled dozvoljenih koncentracija teških metala i utjecaj na ljudsko zdravlje¹¹

Teški metal	Standardni za vodu za piće (mg L ⁻¹)			Zdravstveni efekti (akutni i kronični)
	EU [*]	WHO [†]	US EPA [‡]	
Bakar (Cu)	0,1-3	2	1	Duža izloženost izaziva nadraženosť očiju, nosa i usta, glavobolju, dijareju, oštećenje bubrega i smrt
Zink (Zn)	0,1-5	1	5	Stomačni problemi, uznemirenost, oštećenje imunološkog sustava i utjecaj na sposobnost organizma da koristi bakar i željezo
Kadmij (Cd)	0,005	0,003	0,005	Povraćanje, dijareja, utjecaj na respiratorni sustav, gubitak težine, smrt
Olovo (Pb)	0,05	0,01	0,015	Anemija, gubitak apetita, sterilitet, povraćanje, oštećenje bubrega i živčanog sustava
Krom (Cr)	0,05	0,05	0,1	Alergijski dermatitis, nadraženosť organa za disanje, oštećenje bubrega i jetre, smrt
Živa (Hg)	0,001	0,001	0,002	Nadraženosť nosa, usta, oštećenja pluća, bubrega, utjecaj na živčani sustav i razvoj ploda, depresija
Nikal (Ni)	0,2	1	0,07	Kronični bronhitis, utjecaj na živčani i imunološki sustav, jetru, alergijske reakcije
Arsen (As)	0,01	0,01	0,05	Utjecaj na kožu, gastrointestinalni i živčani sustav, smanjenje proizvodnje krvnih zrnaca.

^{*} EU (eng. *European Commission, drinking water directive*) - Direktiva Europske komisije o vodi za piće

[†] WHO (eng. *World Health Organization*) - Svjetska zdravstvena organizacija

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

1.3.2. Metode uklanjanja teških metala iz vode

Posljednjih je godina razvijen niz metoda koje se koriste za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda čime se smanjuje količina otpadne vode koja nastaje i poboljšava kvaliteta pročišćene vode što je veoma značajno zbog štetnog djelovanja teških metala na organizam i okoliš. Za uklanjanje teških metala može se primijeniti kemijsko taloženje, ionska izmjena, adsorpcija, koagulacija i flokulacija, flotacija, membranska filtracija (ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza), elektrokemijske metode (elektrokoagulacija, elektroflotacija, elektrodijaliza) i sl. Za što bolju učinkovitost procesa često se upotrebljava kombinacija navedenih metoda.⁹

1.4. KOBALT

Kobalt, slika 1.4., je kemijski element otkriven 1735. godine u Švedskoj, a otkrio ga je Georg Brandt. On je sjajan i tvrd metal, srebrnkasto-plave boje, atomskog broja 27 i relativne atomske mase $58,93320 \text{ g mol}^{-1}$.¹² Osnovna svojstva kobalta su prikazana u tablici 1.2. Na zraku je stabilan do 300°C . Feromagnetičan je do 1150°C . Voda ne utječe na njega, ali na povišenim temperaturama reagira s vodenom parom, kisikom i nemetalima (osim dušika i vodika). Otapa se u kiselinama, dok s lužinama praktički ne reagira. U praškastom je stanju samozapaljiv i pri temperaturi $220\text{-}230^\circ\text{C}$ reagira s ugljikom. Njegovi spojevi, pare ili prašina su toksični. Najčešće ga se nalazi vezanog u spojevima (male količine rasprostranjene u prirodi te u Zemljinoj kori $0,0037 \%$). U elementarnom stanju se nalazi samo u sastavu meteorita. Vezan u spojevima je najčešće dvovalentan ili trovalentan. Javlja se u obliku minerala, a najvažniji su kobaltit (CoAsS) i smaltit (CoAs_2).¹²⁻¹⁵



*Slika 1.4. Kobalt*¹⁶

Rude kobalta se nalaze u kombinaciji s rudama drugih metala, a najčešće su to rude bakra i nikla i njihovim podvrgavanjem složenim pirometalurškim i hidrometalurškim postupcima kobalt nastaje kao sporedni proizvod. Tehnologija dobivanja kobalta je veoma složena. Ovisno o izvoru rude odlučuje se koje vrste obrade će se koristiti.^{14,15}

Kobalt se najviše upotrebljava za proizvodnju legura, a manje za proizvodnju spojeva kobalta. Najčešće se upotrebljava za izradu korozijski i temperaturno stabilnih legura i legura za izradu permanentnih i praškastih magneta. Spojevi kobalta se koriste za izradu emajla, antikorozivnih obloga, stakla, keramike, slikarskih boja, pigmenta, katalizatora, nevidljive tinte, kao dodatak stočnoj hrani i umjetnim gnojivima. Radioaktivni izotop ^{60}Co zbog jakog emitiranja gama zračenja koristi se u medicini za radioterapiju i u industriji za ispitivanje materijala.^{14,15}

Tablica 1.2. Fizikalna svojstva kobalta¹³

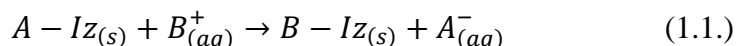
Fizikalna svojstva (293 K)	
Gustoća / g dm ⁻³	8900
Molarni volumen / cm ³ mol ⁻¹	6,62
Električna otpornost / μΩ cm	6,24
Toplinska svojstva	
Toplinska vodljivost / W m ⁻¹ K ⁻¹	100
Temperatura taljenja / °C	1495
Temperatura vrenja / °C	2927
Toplina taljenja / kJ mol ⁻¹	15,2
Toplina isparavanja / kJ mol ⁻¹	382,4
Toplina atomiziranja / kJ mol ⁻¹	423,082
Energija ionizacije	
Prva energija ionizacije / kJ mol ⁻¹	760,41
Druga energija ionizacije / kJ mol ⁻¹	1648,27
Treća energija ionizacije / kJ mol ⁻¹	3232,28
Rasprostranjenost elementa	
U atmosferi / ppm	-
U Zemljinoj kori / ppm	29
U oceanima / ppm	0,0005
Kristalografski podatci	
Kristalna struktura	plošno centrirana kubična
Dimenzija jedinične ćelije / pm	a=354,41

Kobalt je esencijalan mikroelement, koji se u organizam unosi namirnicama životinjskog podrijetla. Spoj kobalta cijanokobalamin (vitamin B₁₂) sudjeluje u izgradnji eritrocita. Perniciozna anemija nastaje ukoliko postoji manjak kobalta u organizmu.¹⁴ Disfunkcija štitnjače i previsoka proizvodnja eritrocita ukazuje na povećan udio kobalta u organizmu. Trovanje kobaltom nije moguće unošenjem hrane iz koje se dobiva potreban kobalt u mikro dozama. Trovanje je moguće ukoliko velike količine kobalta dospiju u organizam (udisanjem).¹⁷

1.5. IONSKA IZMJENA

Ionska izmjena je proces zamjene iona između krute faze (ionskog izmjenjivača) i tekuće faze (određene vrste iona u otpadnoj vodi) primjenom ionskih izmjenjivača.¹⁸ Ionska izmjena je reverzibilan proces kojim se uz pomoć ionskih izmjenjivača mogu izdvojiti štetne tvari iz vodenih otopina i otopina soli.

Ionska izmjena se odvija prema Zakonu o djelovanju masa:¹⁸



gdje su:

A i B-izmjenjivi ioni; Iz-ionski izmjenjivač.

1.5.1. Ionski izmjenjivači

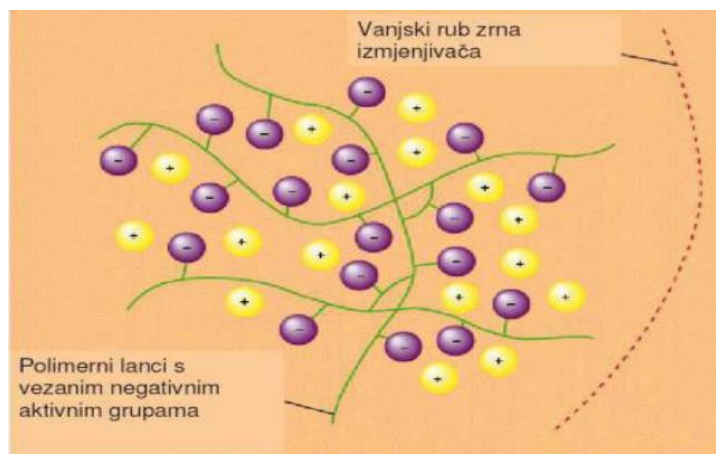
Ionski izmjenjivači su tvari netopljive u vodi te imaju sposobnost izmjenjivati svoje ione s ionima iz vode. Mogu primiti pozitivne i negativne ione i zamijeniti ih s istom količinom svojih iona.¹⁸ Osnovna struktura ionskog izmjenjivača prikazana je na slici 1.5. Sastoji se od trodimenzionalnog kostura na koji su trajno pričvršćene skupine koje imaju pozitivan ili negativan naboj, a neutralizirane su protuionima. Protuioni su mobilni što omogućuje lako otpuštanje ili zamjenu drugim protuionima istog predznaka iz otopine. Ukupna koncentracija elektrolita se neće promijeniti ni u izmjenjivaču ni u otopini jer se izmjena iona odvija u stehiometrijskom omjeru. Koliko iona izađe iz strukture izmjenjivača toliko iona iz otopine ulazi u izmjenjivač te su izmijenjeni ioni uvijek istog naboja. Tijekom izmjene iona ne dolazi do promjene strukture ionskog izmjenjivača. Obzirom na vrstu iona koju izmjenjuju mogu se podijeliti na kationske i anionske ionske izmjenjivače.^{18,19}

Kationski izmjenjivači mogu biti:¹⁸

- neutralni (Na-izmjenjivači)
- slabo kiseli (slabo disocirana aktivna grupa -COOH)
- jako kiseli (jako disocirana aktivna grupa -SO₃H).

Anionski izmjenjivači mogu biti:¹⁸

- slabo bazni (OH- ion vezan na slabo disociranu aktivnu grupu -NH₃⁺, -NH₃OH),
- jako bazni (OH- ion vezan na jako disociranu aktivnu grupu -NR₃⁺, -NR₃OH).



Slika 1.5. Shematski prikaz strukture ionskog izmjenjivača¹⁸

Svojstva ionskih izmjenjivača:¹⁹

- veličina zrna (promjera 0,3-0,5 mm)
- stupanj umreženja (ovisi o prirodi i načinu dobivanja ionske mase; utječe na gustoću, selektivnost, bubrenje i kapacitet izmjenjivača)
- adsorpcija neutralnih soli
- sposobnost bubrenja (jedno od najvažnijih svojstava; predstavlja promjenu volumena prijelazom iz jednog medija u drugi)
- kapacitet izmjene (najvažnije praktično svojstvo ionskog izmjenjivača, označava količinu iona koju ionski izmjenjivač može izmijeniti po jedinici svoje mase ili volumena)
- selektivnost izmjene (omogućuje izmjenu pojedinih ionskih vrsta)
- brzina izmjene iona (ovisi o koncentraciji izmjenjivih iona u vodi, njihovom radijusu, površini, difuziji i obliku zrna izmjenjivača)
- protuionsko djelovanje (javlja se kada se ionski izmjenjivač regenerira malom količinom sredstva za regeneraciju visoke koncentracije)
- konkurentnost iona (utječe na brzinu njihovog pristizanja ili dopreme u područje izmjene, a ovisi o veličini naboja iona i veličini ionskog radijusa).

Primjena ionske izmjene u obradi voda je najvažnija kod mekšanja, demineralizacije, dealkalizacije, uklanjanja nitrata i uklanjanja organskih tvari. Osim toga, značajna je upotreba u prehrambenoj industriji, kemijskoj industriji (uklanjanje metala, selektivno uklanjanje različitih elemenata i sl.), katalizi (alkilacija, kondenzacija, esterifikacija i sl.), farmaceutskoj industriji (ekstrakcija i purifikacija antibiotika, za poboljšanje okusa i sl.), rudarstvu, imobilizaciji enzima, hidrokulturi i mnogim drugim industrijama. Najčešća

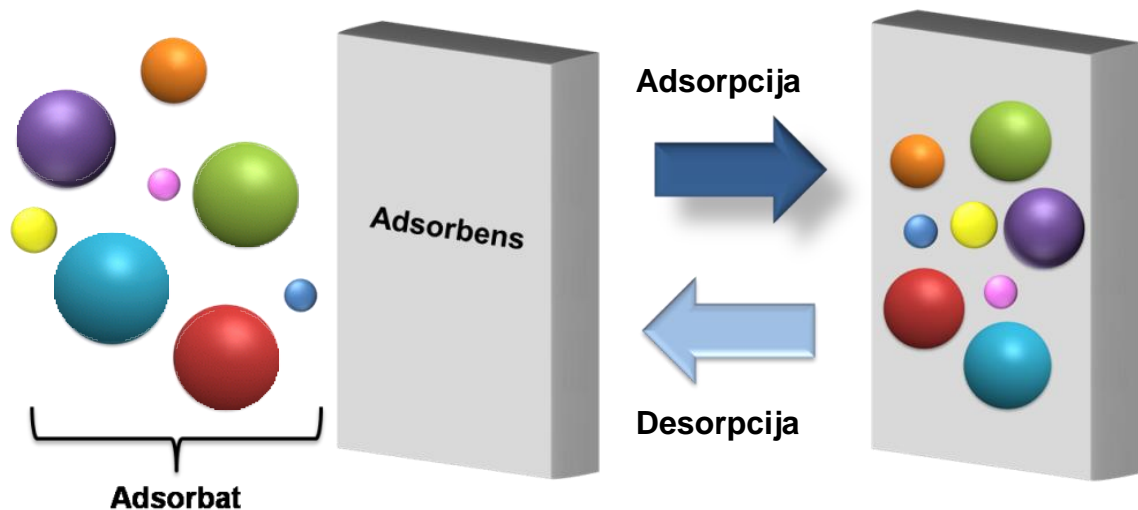
upotreba je organskih sintetskih izmjenjivača, dok se anorganski izmjenjivači primjenjuju kao molekulska sita. Anorganski izmjenjivači se još koriste gdje je potrebna visoka otpornost na temperature i visoko zračenje.²⁰

1.6. ADSORPCIJA

Adsorpcija, slika 1.6., predstavlja proces nakupljanja neke tvari na graničnoj površini između dviju faza u koncentraciji većoj od koncentracije u unutrašnjosti drugih faza. Adsorpcija se može odvijati na granici faza čvrsto-tekuće, čvrsto-plinovito, tekuće-plinovito i na granici faza između dvije međusobno netopljive tekućine. Najzanimljivije s tehničkog stajališta za istraživanje je adsorpcija na granici čvrsto-tekuće i čvrsto-plinovito.²¹

Adsorbens je krutina koja na svoju površinu može vezati molekule plina ili otopljene tvari.²¹

Adsorbat ili adsorptiv je tvar koja se adsorbira na površinu adsorbensa.²¹



Slika 1.6. Adsorpcija (desorpcija) na čvrstoj površini²²

Kada se govori o površini adsorbensa ne misli se na geometrijsku površinu nego na njegovu specifičnu površinu. Specifična površina je realna površina čvrste tvari koja uzima u obzir sve mikroskopske neravnine i pore. Što je veća specifična površina, to je adsorpcija veća.²¹

Razlikuju se dvije vrste adsorpcije s obzirom na vezanje fluidne tvari na čvrstu površinu adsorbensa. To su fizička adsorpcija (fizisorpcija) i kemijska adsorpcija (kemisorpcija). Usporedba fizisorpcije i kemisorpcije je prikazana u tablici 1.3.²¹ Kod fizisorpcije adsorbat se na adsorbens veže van der Waalsovima, dok kod kemisorpcije dolazi do kemijske reakcije između njih (nastaje kemijski spoj). Fizisorpcija se odvija brže nego kemisorpcija, jer joj je potrebna veća energija aktivacije (visoke temperature). Zbog

načina vezanja adsorbata na adsorbens, fizisorpcija je reverzibilna, što znači da se molekule fluida mogu ukloniti s površine adsorbensa (desorpcija). Kod kemisorpcije taj proces je teže izvediv, moguće je ukoliko se dovede znatna energija aktivacije (visoke temperature). Kemisorpcija će se odvijati ukoliko adsorbat i adsorbens mogu stvarati kompleks ili spoj te nastaje samo u jednom sloju dok ne prekrije cijelu slobodnu površinu. Fizisorpcija je mnogo općenitija jer se svaki plin ili tekućina pod određenim uvjetima (temperatura i tlak) mogu vezati na svakoj čvrstoj površini. Ona nastaje u više slojeva.^{21,23}

Tablica 1.3. Usporedba fizičke i kemijske adsorpcije^{21,23}

	Fizička adsorpcija	Kemijska adsorpcija
uzrok	van der Wallsove sile nema prijenosa iona	kovalentne/elektrostatske sile prijenos elektrona
temperaturno područje	niske temperature	općenito visoke temperature
toplina adsorpcije	mala, uvijek egzotermna	velika, obično egzotermna
brzina	vrlo brza	temperaturno ovisna
aktivacijska energija	mala	obično velika
temperaturna zavisnost	linearna ili eksponencijalna	Arrheniusova
prekrivenost površine	višeslojna	jednoslojna
reverzibilnost	potpuna	ovisi o reakciji
primjena	određivanje specifične površine i veličine pora	određivanje aktivne površine, brzine adsorpcije i desorpcije (tumačenje kinetike)

1.6.1. Adsorbensi

Kao adsorbensi se koriste tvari s veoma velikom površinom po jedinici mase ili volumena materijala. Velika površina je često posljedica njihove poroznosti, a može se postići i dodatnim usitnjavanjem. Za provedbu adsorpcije može se koristiti metoda perkloracije ili metoda disperznog kontakta. Metoda perkloracije se primjenjuje kod sustava čvrsto-plinovito i čvrsto-tekuće. Pri adsorpciji iz plinovite faze, plinska smjesa se pušta kroz sloj adsorbensa koji se kreće u susret plinu ili miruje. Pri adsorpciji iz tekuće faze, tekuća smjesa struji preko adsorbensa koji miruje. Metoda disperznog kontakta se zasniva na

tome da se adsorbens i tekuća faza pomiješaju te se nakon nekog vremena adsorbens odvoji filtracijom. Ovisno o tome za što će se koristiti adsorbens, tj. kojim uvjetima će biti izložen (mirovanje, kretanje, miješanje, kontakt s tekućinom ili plinom i sl.) mijenjaju se zahtjevi za svojstva adsorbensa (kemijski sastav, veličina i raspodjela pora, stupanj usitnjenja i mehanička svojstva).²¹

Najvažniji tehnički adsorbensi su:²¹

- aktivni ugljen (ugljeni za plinske maske i respiratore, ugljeni za adsorpciju metala, medicinski ugljeni, kontaktni ugljeni)
- koštani ugljen (rafinacija šećera)
- gline za izbjeljivanje (adsorpcija masti, sluzi, boje i sl.)
- silika gel (adsorpcija vodene pare, sušenje struje zraka ili industrijskih plinova, za adsorpciju u plinskim maskama i respiratorima, uređaji za klimatizaciju, u mljevenom obliku za adsorpciju iz tekuće faze, adsorbens u kromatografiji)
- aktivirani aluminijski oksid i aktivirani boksit (adsorbiraju vodenu paru, uređaji za klimatizaciju, sušenje organskih tekućina, sušenje transformatorskog ulja, kromatografija)
- magnezijev oksid (čišćenje benzina, uklanjanje silicijske kiseline iz vode)
- molekulska sita (oštro odjeljivanje tvari s molekulama različitih dimenzija i konfiguracija, pročišćavanje lake benzinske frakcije, sušenje plina).

1.6.2. Adsorpcijska ravnoteža

Adsorpcijska ravnoteža predstavlja maksimalnu količinu adsorbata koja se može vezati na površinu određene količine adsorbensa. Kada je postignuta adsorpcijska ravnoteža brzina kojom se molekule adsorbiraju je jednaka brzini kojom se molekule desorbiraju. Ovisi o prirodi adsorbensa, temperaturi te o koncentraciji otopine ili tlaku plina. Kako se mijenjaju te varijable, tako se mijenja i položaj ravnoteže. Određuje se eksperimentalno, a rezultati se prikazuju najčešće adsorpcijskim izotermama. Svaka adsorpcijska izoterma pokazuje kako se mijenja adsorbirana količina tvari (po jedinici mase adsorbensa) kada se uz stalnu temperaturu mijenja tlak, odnosno koncentracija. One su temeljni izvor informacija o procesu adsorpcije. Parametri za sve modele adsorpcijskih izoterma su karakteristični za svaki sustav. Postoje modeli s dva do pet parametara te jednoslojne i

višeslojne izoterme. Neki od modela adsorpcijskih izotermi su: Langmuir, Freundlich, Hill, Toth, Sips, Anderson, Halsey, Volmer i dr.^{24,25}

1.6.2.1. Langmuirova izoterma

Langmuirova izoterma je najjednostavnija i najkorištenija izoterma, i za fizikalnu i kemijsku adsorpciju. Predstavlja dvoparametarski, jednoslojni model adsorpcijske izoterme. Termin jednoslojna označava ograničenje adsorpcije na samo jedan sloj molekula adsorbata na adsorbensu. Površina adsorbensa je homogena i energija adsorpcije je ujednačena. Kada se molekula adsorbata adsorbira na adsorbens na tom mjestu se ne može vezati niti jedna druga molekula te nema interakcije između susjednih adsorbiranih molekula.²⁴

Langmuirova izoterma je opisana jednadžbom:²⁴

$$q_e = \frac{q_{max}K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (1.2.)$$

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet adsorbensa, mmol g⁻¹

q_{max} – maksimalni adsorpcijski kapacitet adsorbensa, mmol g⁻¹

K_L – konstanta ravnoteže, dm³ g⁻¹

c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³.

Konstanta ravnoteže K_L je kriterij sklonosti adsorbata za adsorpciju na aktivnim mjestima adsorbensa. Velika vrijednost konstante K_L odgovara velikoj energiji adsorpcije.

Langmuirova adsorpcijska izoterma se može linearizirati na više načina, a u ovom radu će se koristiti sljedeći oblik:²⁶

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{c_e}{q_{max}} \quad (1.2.a)$$

1.6.2.2. Freundlichova izoterma

Freundlichov model izoterme je empirijski model izoterme koji se može primijeniti na višeslojnu adsorpciju. Ovaj model pretpostavlja da je površina adsorbensa heterogena s eksponencijalnom raspodjelom aktivnih mjesta. Prvo se zauzimaju mjesta kod kojih je

najveća energija vezanja, sve dok se energija adsorpcije eksponencijalno smanjuje sa završavanjem procesa adsorpcije. Freundlichova izoterma je dana izrazom:²⁴

$$q_e = K_F \cdot (c_e)^\beta \quad (1.3.)$$

gdje je:

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

K_F – konstanta (pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta)

β – konstanta (pokazatelj adsorpcijske „povoljnosti“)

c_e – ravnotežna koncentracija, mmol dm⁻³.

Konstanta K_F predstavlja adsorpcijski koeficijent, dok β (nagib) pokazuje intenzitet adsorpcije adsorbata na adsorbens ili površinsku heterogenost. Ako je nagib između 0 i 1, ukazuje na povoljnu adsorpciju. Ako se nagib približava nuli, ukazuje na nepovoljnu adsorpciju jer izoterma postaje više nelinearna i površina adsorbensa je više heterogena. Kada je nagib vrijednosti 0,1 i manji Freundlichova se jednadžba ne pokorava Henryjevu zakonu pri niskim koncentracijama stoga nije moguće postići dobro slaganje modela s eksperimentalnim podacima.²⁴

Freundlichova adsorpcijska izoterma se može prikazati u linearnom obliku sljedećom jednadžbom:²⁶

$$\ln q_e = \ln K_F + \beta \ln c_e \quad (1.3.a)$$

1.6.3. Procjena slaganja adsorpcijskih modela

Većina izotermnih modela je izvedena na temelju teorijskih pretpostavki. Za određivanje slaganja eksperimentalno dobivenih podataka s literaturnim podacima koriste se brojne funkcije statističkih odstupanja podataka. Neke od njih su RMSE (korijen iz srednjeg kvadrata greške), χ^2 (hi-kvadrat test), ARED (prosječno relativno odstupanje pogreške), SSE (zbroj kvadrata pogrešaka), HYBRID (hibridna frakcijska pogreška funkcije), r^2 (koeficijent korelacije) i dr.²⁵

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- ljuske jaja promjera čestica manjeg od 125 μm (slika 2.1.).



Slika 2.1. Usitnjene ljuske jaja

- Kobaltov(II) nitrat heksahidrat: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Proizvođač BDH Prolabo, Engleska (slika 2.2.).



Slika 2.2. Kobaltov(II) nitrat heksahidrat

2.2. INSTRUMENTI

- Tehnička vaga Kern KB (slika 2.3.).



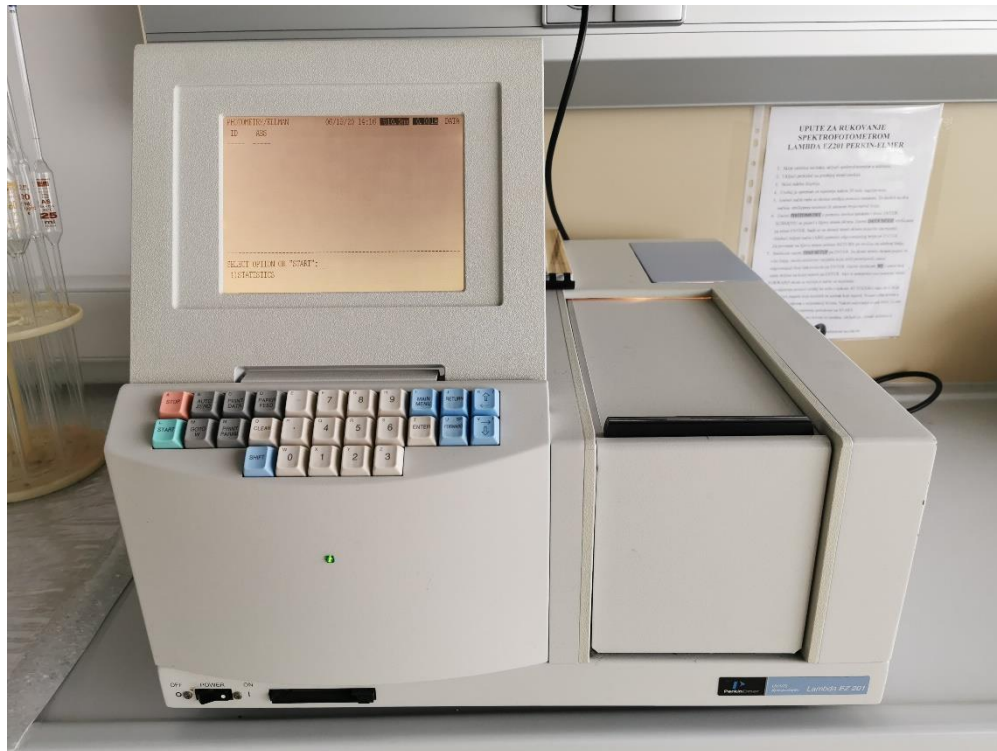
Slika 2.3. Tehnička vaga

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



Slika 2.4. Vodena kupelj s trešnjom

- UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201 (slika 2.5.).



Slika 2.5. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201

- Automatski tarionik Retsch RM 200, Retsch GmbH, Njemačka (slika 2.6.).



Slika 2.6. Automatski tarionik

2.3. BAŽDARNI PRAVAC KONCENTRACIJA-APSORBANCIJA

data :=

	0	1	2
0	0	0.8	$4 \cdot 10^{-3}$
1	0	2.35	0.012
2	0	6	0.031
3	0	7.745	0.038
4	0	16.05	0.08
5	0	19.3	0.094
6	0	30.7	0.148
7	0	52.75	0.262

$x := \text{data} \langle 1 \rangle$

$y := \text{data} \langle 2 \rangle$

Linearna regresija

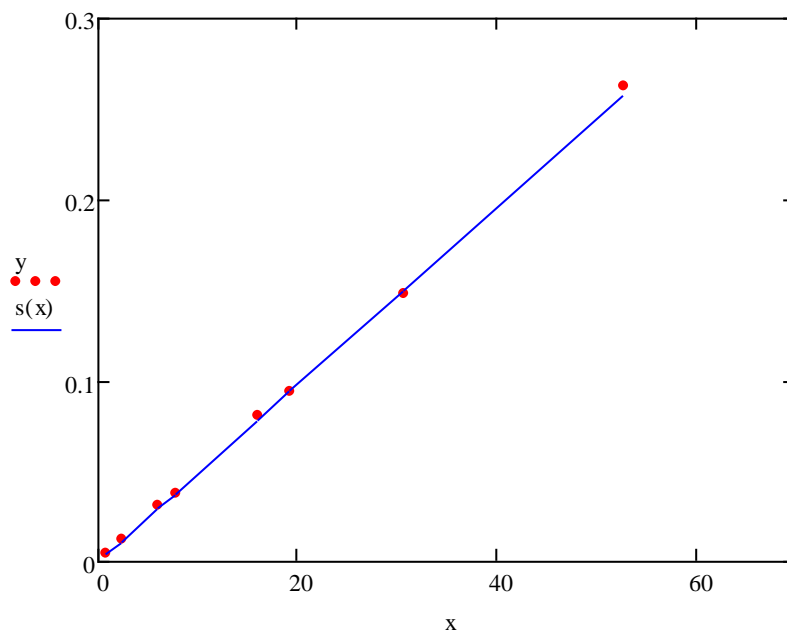
sjecište $b_0 := \text{intercept}(x, y)$

$$b_0 = 9.5918 \times 10^{-6}$$

nagib $b_1 := \text{slope}(x, y)$

$$b_1 = 0.0049$$

$$\hat{s}(x) := 9.5918 \times 10^{-6} + 0.0049x$$



2.4. PROVEDBA EKSPERIMENTA

U diplomskom radu su korištene usitnjene ljuske jaja. Ljuske jaja su najprije samljevene mlincem za kavu, a potom su dodatno usitnjene automatskim tarionikom na veličine čestica manjih od 125 μm .

Vodene otopine kobaltovih iona željenih koncentracija (4,488 mmol dm^{-3} , 8,365 mmol dm^{-3} , 11,427 mmol dm^{-3} , 20,814 mmol dm^{-3} te 31,223 mmol dm^{-3}) pripremljene su otapanjem $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u demineraliziranoj vodi i kao takve predstavljaju izvor teškog metala. U svaki reaktor je odvagano 1 g usitnjenih ljuski jaja te je uliveno 0,200 dm^3 vodene otopine teškog metala.

Miješanje je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 28°C i brzini okretaja od 200 okr min^{-1} , u trajanju od 96 h. Svaka 24 sata je uzet uzorak kako bi se provjerilo je li došlo do uspostave ravnoteže. Uzeti uzorak se filtrirao, a potom mu se je izmjerila apsorbancija iz koje se je pomoću baždarnog pravca odredila koncentracija (poglavlje 2.3. *Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija*). Mjerenje apsorbancije kobaltovih iona izvršeno je pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od 510 nm.

Ustanovljeno je da se ravnoteža uspostavila tijekom 96 sati.

2.4.1. Količina adsorbiranih kobaltovih iona na ljuskama jaja

Količina adsorbiranih kobaltovih iona na ljuskama jaja kao adsorbensu se izračuna kao razlika početne koncentracije kobaltovih iona i koncentracije kobaltovih iona nakon uspostave ravnoteže, a prema jednadžbi (2.1.):

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

gdje je:

c_0 – početna koncentracija kobaltovih iona u otopini, mmol dm⁻³

c_e – ravnotežna koncentracija kobaltovih iona u otopini, mmol dm⁻³

V – volumen otopine, dm³

m – masa ljuski jaja, g.

Učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na ljuskama jaja izračuna se prema jednadžbi:

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

2.4.2. Obrada rezultata

Svi eksperimentalno dobiveni podatci su obrađeni matematičkim programskim paketom Mathcad 14 i Excel 2010.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE KOBALTOVIH IONA

Spektrofotometrijski su pri valnoj duljini od 510 nm izmjerene apsorbancije početnih otopina kobaltonih iona koje su preračunate u koncentracije pomoću baždarnog pravca korištenjem programskog alata Mathcad 14.

pocetne :=

	0	1
0	0.022	
1	0.041	
2	0.056	
3	0.102	
4	0.153	
5		
6		

apsorbancije za izračun početnih koncentracija kobaltonih iona

$po := pocetne^{(0)}$

$$c0 := \frac{po - b_0}{b_1}$$

$$c0 = \begin{pmatrix} 4.488 \\ 8.365 \\ 11.427 \\ 20.814 \\ 31.223 \end{pmatrix}$$

početne koncentracije kobaltonih iona u otopini (mmol dm^{-3})

3.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE KOBALTOVIH IONA NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE

Također su spektrofotometrijski pri istoj valnoj duljini (510 nm) izmjerene apsorbancije ravnotežnih otopina kobaltonih iona koje su preračunate u ravnotežne koncentracije pomoću baždarnog pravca korištenjem programskog alata Mathcad 14.

ravnotezne96:=

	0	1
0	0.02	
1	0.037	
2	0.052	
3	0.098	
4	0.149	
5		
6		

apsorbancije za izračun ravnotežnih koncentracija kobaltonih iona (mmol dm^{-3})

rav96 := ravnotezne96^{0}

$$ce := \frac{rav96 - b_0}{b_1} \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$ce = \begin{pmatrix} 4.080 \\ 7.549 \\ 10.610 \\ 19.998 \\ 30.406 \end{pmatrix}$$

koncentracije kobaltonih iona u otopini u ravnoteži (mmol dm^{-3})

3.3. KOLIČINE KOBALTOVIH IONA ADSORBIRANIH NA LJUSKAMA JAJA TE UČINKOVITOST ADSORPCIJE

Količina adsorbiranih kobaltovih iona na ljuskama jaja se računa prema jednadžbi (2.1.).

$$q_e := \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m_{lj}}$$

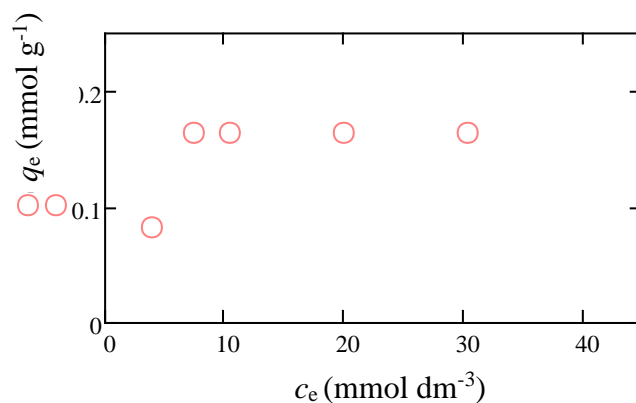
$$q_e = \begin{pmatrix} 0.082 \\ 0.163 \\ 0.163 \\ 0.163 \\ 0.163 \end{pmatrix} \quad \text{količina kobaltovih iona adsorbiranih na ljuskama jaja (mmol g⁻¹)}$$

Učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na ljuskama jaja se računa prema jednadžbi (2.2.).

$$u_a = \begin{pmatrix} 9.095 \\ 9.758 \\ 7.144 \\ 3.922 \\ 2.615 \end{pmatrix} \quad \text{učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona adsorbiranih na ljuskama jaja (%)}$$

3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU ADSORBIRANIH KOBALTOVIH IONA

Slika 3.1. prikazuje ovisnost ravnotežne količine adsorbiranih kobaltonih iona (q_e) na ljuskama jaja o ravnotežnoj koncentraciji kobaltonih iona u otopini (c_e) dok je u tablici 3.1. prikazana učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona.



Slika 3.1. Ovisnost količine kobaltonih iona adsorbiranih na ljuskama jaja, q_e , o ravnotežnoj koncentraciji kobaltonih iona u otopini, c_e

Količina adsorbiranih kobaltonih iona (q_e) naglo poraste s porastom ravnotežne koncentracije kobaltonih iona u otopini (c_e) te se vrlo brzo uspostavi ravnotežno stanje. Upravo ta dobivena vrijednost količine adsorbiranih kobaltonih iona (q_e) predstavlja ujedno i maksimalnu količinu kobaltonih iona koja se može adsorbirati na ljuskama jaja za odabrane uvjete rada (28°C, 200 okr min⁻¹, 96 h) te iznosi $q_e = 0,163$ mmol g⁻¹.

Tablica 3.1. Učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona na ljuskama jaja

Početna koncentracija otopine (mmol dm ⁻³)	Ravnotežna koncentracija otopine (mmol dm ⁻³)	Učinkovitost adsorpcije (%)
4,488	4,080	9,095
8,365	7,549	9,758
11,427	10,610	7,144
20,814	19,998	3,922
31,223	30,406	2,615

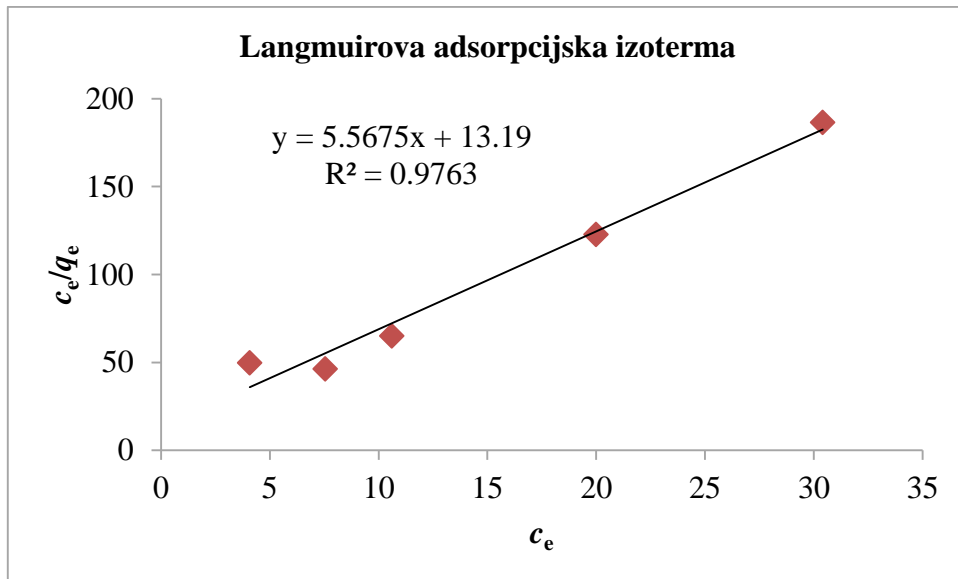
Iz tablice 3.1. se može uočiti kako je najviša učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona na ljuskama jaja postignuta kod početne koncentracije otopine od 8,365 mmol dm⁻³ te iznosi svega 9,758 %. Isto tako se uočava kako daljnjim porastom početne koncentracije kobaltonih iona učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona na ljuskama jaja opada te je sukladno dobivenim rezultatima najniža učinkovitost adsorpcije postignuta za najvišu odabranu početnu koncentraciju kobaltonih iona, a koja iznosi svega 2,615 % za koncentraciju od 31,223 mmol dm⁻³.

Ukoliko se dobiveni rezultati usporede s rezultatima prikazanim u diplomskom radu autorice Ivane Gostović²⁷ primjećuje se porast učinkovitosti adsorpcije, kao i maksimalne količine kobaltonih iona koja se može adsorbirati na ljuskama jaja ($u_a = 9,758 \%$, $u_{aIG}^{\S} = 4,764 \%$; $q_e = 0,163 \text{ mmol g}^{-1}$, $q_{eIG} = 0,082 \text{ mmol g}^{-1}$). Glavna razlika u provođenju eksperimenta je bila u odabranoj temperaturi, koja je nešto niža u ovom radu, kao i veličina čestica ljuski jaja koje su za potrebe izvođenja ovog eksperimenta dodatno usitnjene automatskim tarionikom kako bi se postigla bolja površina adsorbensa. Dobivenim rezultatima je potvrđeno kako ljuske jaja nisu pogodan adsorbens za uklanjanje visokih koncentracija kobalta iz vodenih otopina bez obzira na veličinu čestica ili primijenjenu temperaturu eksperimenta.

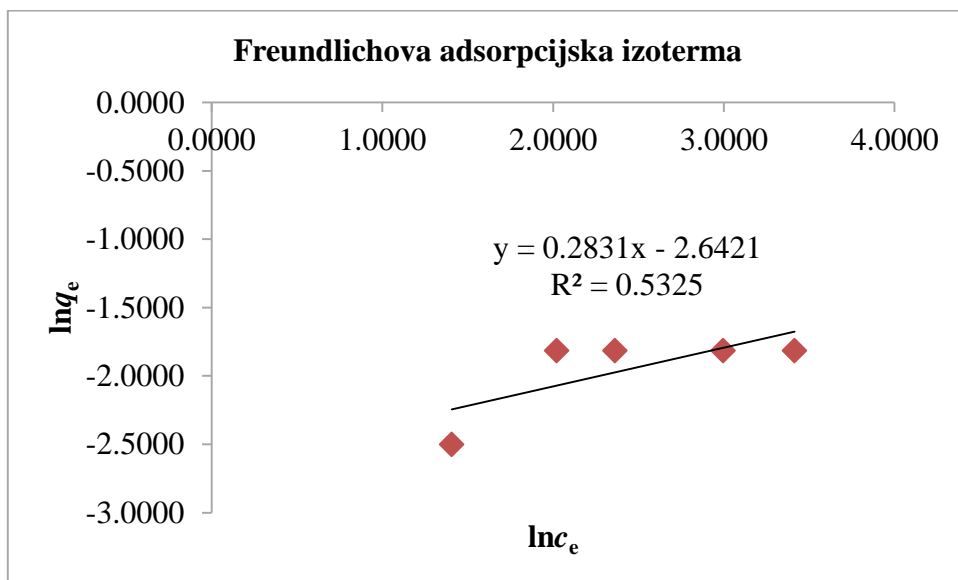
[§] Oznaka IG predstavlja rezultate prikazane u diplomskom radu autorice Ivane Gostović

3.5. SLAGANJE MODELA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

Na slikama 3.2. - 3.3. je prikazano slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim linearnim oblicima Langmuirove i Freundlichove izoterme (1.2.a i 1.3.a).



Slika 3.2. Slaganje Langmuirove adsorpcijske izoterme s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju kobaltonih iona na ljuskama jaja



Slika 3.3. Slaganje Freundlichove adsorpcijske izoterme s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju kobaltonih iona na ljuskama jaja

Usporedbom slaganja linearnih modela s eksperimentalno dobivenim podacima, a što je prikazano na slikama 3.2. i 3.3., uočava se bolje slaganje Langmuirove adsorpcijske izoterme s eksperimentalno dobivenim podacima. Iz slike 3.2. se uočava bolje nalijeganje točaka na pravac, što potvrđuje i vrijednost izračunata za koeficijent korelacije R^2 koja za Langmuirovu izotermu iznosi $R^2 = 0,976$, dok je vrijednost dobivena za Freundlichovu izotermu znatno lošija te iznosi $R^2 = 0,533$.

Parametri odabranih linearnih oblika izotermi za adsorpciju kobaltovih iona na ljuskama jaja prikazani su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Parametri odabranih izotermi (Langmuirove i Freundlichove) za adsorpciju kobaltovih iona na ljuskama jaja

izoterma	Parametar	$T = 28^\circ\text{C}; N = 200 \text{ okr min}^{-1}; t = 96 \text{ h}$
Eksperimentalni podatak	$q_{\text{max.}}$	0,163
Langmuirova	$q_{\text{max.}}$	0,180
	K_L	0,421
	R^2	0,976
Freundlichova	K_F	0,071
	β	0,283
	R^2	0,533

gdje su:

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

K_L – konstanta vezanja, L g^{-1}

β – konstanta

K_F – Freundlichova konstanta

R^2 – korelacijski koeficijent.

Uzimajući u obzir slaganje linearnih modela odabranih izotermi s eksperimentalno dobivenim podacima, kao i izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije R^2 može se zaključiti kako Langmuirov adsorpcijski model u boljoj mjeri opisuje adsorpciju kobalta na ljuskama jaja.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivana je adsorpcija kobaltonih iona iz otopina kobaltovog(II) nitrata heksahidrata, različitih početnih koncentracija ($4,488 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,365 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,427 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,814 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $31,223 \text{ mmol dm}^{-3}$) na ljuskama jaja u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 28°C , brzina okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanje od 96 h. Ravnotežne koncentracije kobaltonih iona su određene spektrofotometrijski.

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- Količina adsorbiranih kobaltonih iona (q_e) poraste s porastom ravnotežne koncentracije kobaltonih iona u otopini (c_e) te postiže vrijednost koja predstavlja ravnotežnu količinu adsorbiranih kobaltonih iona na ljuskama jaja.
- Dobivena vrijednost ravnotežne količine adsorbiranih kobaltonih iona ujedno predstavlja i maksimalnu količinu adsorbiranih kobaltonih iona na ljuskama jaja za uvjete pri kojima je eksperiment proveden (28°C , 200 okr min^{-1} , 96 h) te iznosi $q_e = 0,163 \text{ mmol g}^{-1}$.
- Učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost pri početnoj koncentraciji od $8,365 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi 9,758 % te nakon toga opada s porastom početne koncentracije kobaltonih iona u otopini.
- Uzimajući u obzir izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije R^2 može se zaključiti kako se adsorpcija kobalta na ljuskama jaja najbolje može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom.

5. LITERATURA

1. *A. Mittal, M. Teotia, R. K. Soni, J. Mittal*, Applications of Egg Shell and Egg Shell Membrane as Adsorbents: A Review, *J. Mol. Liq.* **223** (2016) 376-387.
2. URL:<https://hr.wikipedia.org/wiki/Jaje> (27.6.2020.)
3. *J. Carvalho, J. Araujo, F. Castro*, Alternative low-cost adsorbent for water and wastewater decontamination derived from eggshell waste: An overview, *Waste Biomass Valori.* **2** (2011) 157-167.
4. *M. Milinović*, Ispitivanje sorpcije bakra na prirodnom zeolitu (T=298 K; d=71-90 μm), Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
5. *Dž. Pezerović, R. Panijan*, Teški metali i biološki sustavi s posebnim osvrtom na živu, *Acta stomatol. Croat.* **13** (1979) 157-162.
6. *I. Banožić*, Ravnoteža sorpcije bakrovih iona na geopolimeru, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
7. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2014.
8. *J. Carvalho, A. Ribeiro, J. Graça, J. Araújo, C. Vilarinho, F. Castro*, Adsorption process onto an innovative eggshell-derived low-cost adsorbent in simulated effluent and real industrial effluents, *Wastes: Solutions, Treatments And Opportunities*, 1st International Conference, September 12 – 14, 2011.
9. *K. Andlar*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
10. URL:<https://matrixworldhr.files.wordpress.com/2013/04/zagac491enje.jpg?w=350&h=200&crop=1> (22.6.2020.)
11. *A. B. Đukić*, Adsorpcija iona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan (IV) oksid, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku kemiju, Beograd, 2015.
12. URL:http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/co/kemijski_podaci.html (25.6.2020.)
13. URL:<https://www.periodni.com/hr/co.html> (25.6.2020.)
14. URL:<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=32139> (25.6.2020.)
15. URL:<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/co/spojevi.html> (25.6.2020.)
16. URL:<https://hr.wikipedia.org/wiki/Kobalt#/media/Datoteka:Cobalt-sample.jpg> (25.6.2020.)
17. URL:<https://eatatsalt.com/4223-cobalt-rich-foods.html> (25.6.2020.)
18. *J. Zelić*, Praktikum iz procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.

19. *P. Krolo, P. Dabić, D. Barbir*, Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
20. *K. Zorić*, Vrste ionskih izmjenjivača za primjenu u tehnologiji vode, Završni rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2014.
21. URL:<https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/adsorpcija.pdf> (26.6.2020.)
22. *I. Gavranović*, Uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina primjenom otpadne sačme, Završni rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
23. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
24. *R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard*, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media, Korean J. Chem. Eng. **32(5)** (2015) 787-799.
25. *B. Subramanyam, A. Das*, Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means, J. Environ. Health Sci. Eng. **12** (2014) 1-6.
26. *R. Ahmad, R. Kumar, S. Haseeb*, Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity, Arab. J. Chem. **5** (2012) 353-359.
27. *I. Gostović*, Određivanje ravnotežne količine adsorbiranog kobalta na ljuskama jaja (T = 308 K), Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.