

Ravnoteža adsorpcije bakrovih iona na humusu (T=318K)

Čatlak, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:317917>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-29**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

RAVNOTEŽA ADSORPCIJE BAKROVIH
IONA NA HUMUSU (T=318 K)

DIPLOMSKI RAD

LUKA ČATLAK
Matični broj: 313

Split, studeni 2022.

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

RAVNOTEŽA ADSORPCIJE BAKROVIH
IONA NA HUMUSU (T=318 K)

DIPLOMSKI RAD

LUKA ČATLAK
Matični broj: 313

Split, studeni 2022.

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

**EQUILIBRIUM ADSORPTION OF COPPER IONS
ON HUMUS (T=318 K)**

DIPLOMA THESIS

**LUKA ČATLAK
Parent number: 313**

Split, November 2022

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijске tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

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

Mentor: doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek

RAVNOTEŽA ADSORPCIJE BAKROVIH IONA NA HUMUSU (T=318 K)

Luka Čatlak, 313

Sažetak: Ispitana je adsorpcija bakrovih iona na humusu u ovisnosti o početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ($5,255 \text{ mmol dm}^{-3}$, $10,081 \text{ mmol dm}^{-3}$, $12,175 \text{ mmol dm}^{-3}$, $23,325 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $38,181 \text{ mmol dm}^{-3}$). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 318 K, brzini miješanja od 200 okr min^{-1} te trajanju eksperimenta od 96 h. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se količina adsorbiranih bakrovih iona (q_e) neznatno mijenja porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_0), a svoju maksimalnu vrijednost dostiže pri početnoj koncentraciji od $38,181 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $q_e = 0,529 \text{ mmol g}^{-1}$ za uvjete pri kojima je eksperiment proveden. Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od $5,255 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi 48,032 %, a nakon toga opada porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Uzimajući u obzir kvalitetu slaganja adsorpcijskih modela s podacima koji su dobiveni eksperimentalnim putem, kao i usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije bakrovih iona s onima eksperimentalno dobivenim te statističkim parametrima za RMSE, χ^2 može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Tothova adsorpcijska izoterma.

Ključne riječi: humus, adsorpcija, bakar, izoterme

Rad sadrži: 41 stranica, 14 slika, 5 tablica, 28 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednica
2. Doc. dr. sc. Franko Burčul	član
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

Datum obrane: 11. studenog 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

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

Mentor: Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor

EQUILIBRIUM ADSORPTION OF COPPER IONS ON HUMUS (T=318 K)

Luka Čatlak, 313

Abstract: The adsorption of copper ions on humus was studied depending on the different initial concentrations of copper solutions (5.255 mmol dm⁻³, 10.081 mmol dm⁻³, 12.175 mmol dm⁻³, 23.255 mmol dm⁻³, 38.181 mmol dm⁻³). The experiment has been carried out at a constant temperature of 318 K, stirring speed of 200 rpm for duration of 96 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 the initial concentration of copper ions in solution (c_0), reaching its maximum value at an initial concentration of 38.181 mmol dm⁻³ with the value of $q_e = 0.529$ mmol g⁻¹ for the conditions under which the experiment was conducted. The copper adsorption efficiency reaches its maximum value for the lowest selected initial concentration of 5.255 mmol dm⁻³, with the value of 48.032 % and then decreases with the increase of the initial concentration of copper ions in solutions. Considering the quality of the agreement of the adsorption models with the data obtained experimentally, as well as the comparison of the calculated values of the maximum adsorption capacity of copper ions with those obtained experimentally and the statistical parameters for RMSE, χ^2 as well it can be concluded that the best agreement with the experimental data is shown by Toth's adsorption isotherm.

Keywords: humus, adsorption, copper, isotherms

Thesis contains: 41 pages, 14 pictures, 5 tables, 28 literary references

Original in: Croatian

Defence Committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Sandra Svilović, PhD, full prof. | chair person |
| 2. Franko Burčul, PhD, assistant prof. | member |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD, assistant prof. | supervisor |

Defence date: November 11th, 2022.

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marija Nikole
Mužeka u razdoblju od lipnja do listopada 2022. godine.*

Iskreno se zahvaljujem svom mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku koji mi je svojim korisnim savjetima i strpljenjem uvelike pomogao pri pisanju ovog rada.

Htio bi se ovom prilikom zahvaliti svima koji su bili uz mene na ovom putu, a posebno onima bez kojih ovaj rad ne bi imao smisla. Hvala Vam na svim lijepim trenutcima koje smo proveli zajedno i hvala Vam na najvrjednijoj stvari koju ću ponijeti sa sobom sa KTF-a, a to je naše prijateljstvo.

Veliko hvala mojoj obitelji koja je bila svakodnevno uz mene pružajući mi vjetar u leđa kada god je to bilo potrebno.

I za kraj, nakon prekrasnih 6 godina studiranja u Splitu i Krakowu, napokon mogu reći, „Vraćam se Zagrebe tebi“.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti otopine bakrovog(II) nitrata otapanjem soli bakrovog(II) nitrata trihidrata u ultračistoj vodi različitih početnih koncentracija.
- Pripremiti suspenzije dodatkom humusa otopinama bakrovih iona različitih početnih koncentracija i provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru.
- Ispitati utjecaj različitih početnih koncentracija otopina bakrovih iona na ravnotežu adsorpcije bakrovih iona na humusu te procijeniti učinkovitost adsorpcije.
- Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka između odabranih modela adsorpcijskih izoterma pronaći model koji najbolje opisuje ravnotežu adsorpcije bakrovih iona na humusu.

SAŽETAK

Ispitana je adsorpcija bakrovih iona na humusu u ovisnosti o početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ($5,255 \text{ mmol dm}^{-3}$, $10,081 \text{ mmol dm}^{-3}$, $12,175 \text{ mmol dm}^{-3}$, $23,325 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $38,181 \text{ mmol dm}^{-3}$). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 318 K , brzini miješanja od 200 okr min^{-1} te trajanju eksperimenta od 96 h . Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se količina adsorbiranih bakrovih iona (q_e) neznatno mijenja porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_0), a svoju maksimalnu vrijednost dostiže pri početnoj koncentraciji od $38,181 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $q_e = 0,529 \text{ mmol g}^{-1}$ za uvjete pri kojima je eksperiment proveden. Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od $5,255 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $48,032 \%$, a nakon toga opada porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Uzimajući u obzir kvalitetu slaganja adsorpcijskih modela s podacima koji su dobiveni eksperimentalnim putem, kao i usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije bakrovih iona s onima eksperimentalno dobivenim te statističkim parametrima za RMSE, χ^2 može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Tothova adsorpcijska izoterma.

Ključne riječi: humus, adsorpcija, bakar, izoterme

SUMMARY

The adsorption of copper ions on humus was studied depending on the different initial concentrations of copper solutions (5.255 mmol dm⁻³, 10.081 mmol dm⁻³, 12.175 mmol dm⁻³, 23.255 mmol dm⁻³, 38.181 mmol dm⁻³). The experiment has been carried out at a constant temperature of 318 K, stirring speed of 200 rpm for duration of 96 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 the initial concentration of copper ions in solution (c_0), reaching its maximum value at an initial concentration of 38.181 mmol dm⁻³ with the value of $q_e = 0.529$ mmol g⁻¹ for the conditions under which the experiment was conducted. The copper adsorption efficiency reaches its maximum value for the lowest selected initial concentration of 5.255 mmol dm⁻³, with the value of 48.032 % and then decreases with the increase of the initial concentration of copper ions in solutions. Considering the quality of the agreement of the adsorption models with the data obtained experimentally, as well as the comparison of the calculated values of the maximum adsorption capacity of copper ions with those obtained experimentally and the statistical parameters for RMSE, χ^2 as well it can be concluded that the best agreement with the experimental data is shown by Toth's adsorption isotherm.

Keywords: humus, adsorption, copper, isotherms

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. TLO	4
1.1.1. NASTANAK TLA	4
1.1.2. SASTAV I VRSTE TLA	6
1.1.3. FIZIKALNE I KEMIJSKE KARAKTERISTIKE TLA	7
1.2. ORGANSKA TVAR TLA	10
1.2.1. HUMUS	10
1.3. TEŠKI METALI	13
1.3.1. TOKSIČNOST TEŠKIH METALA	13
1.3.2. IZVORI ONEČIŠĆENJA TEŠKIM METALIMA	14
1.3.3. BAKAR.....	15
1.3.3.1. Upotreba bakra.....	16
1.3.3.2. Dobivanje bakra.....	16
1.3.3.3. Bakar u tlu i njegova biološka uloga	17
1.4. ADSORPCIJA	18
1.4.1. ADSORPCIJSKE IZOTERME.....	19
1.4.1.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma.....	19
1.4.1.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma.....	20
1.4.1.3. Tothova adsorpcijska izoterma	20
1.4.1.4. Redlich-Petersonova adsorpcijska izoterma	21
1.4.1.5. Sipsova adsorpcijska izoterma	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO	23
2.1. MATERIJAL I KEMIKALIJE	24
2.2. INSTRUMENTI	25
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA	27
2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona i učinkovitost adsorpcije na humusu	27
2.3.2. Obrada rezultata	28
3. REZULTATI I RASPRAVA	29

3.1. UTJECAJ RAVNOTEŽNIH KONCENTRACIJA BAKROVOG(II) NITRATA NA KOLIČINU ADSORBIRANIH BAKROVIH IONA NA HUMUSU.	30
.....	
3.2. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI	32
4. ZAKLJUČAK	37
5. LITERATURA	39

UVOD

Tlo je prirodni, neuređen, mineralni i organski materijal na zemljinoj površini koji je ujedno i prirodno okruženje živim organizmima. Također, zaslužuje poseban status zbog svoje uloge u kontroli zemljinog okoliša i time utječe na održivost života na planeti.¹

Sadrži sva tri agregatna stanja: čvrsto, tekuće i plinovito. Čvrsti dio tla je djelomično sastavljen od organskog i anorganskog dijela. Anorganski ili mineralni dio tla sastavljen je od čestica koje su nastale od matične stijene, koje su pod raznim vremenskim uvjetima stvarale tlo. Organski dio tla sastoji se od raspadnutih biljnih i životinjskih materijala, a krajnji proizvod raspadanja je humus.

Humus je crna amorfna organska tvar te osnovni izvor energije za životnu aktivnost mikroorganizma tla.²

U današnje vrijeme prekomjeran sadržaj teških metala koji je dospio u tlo iz raznih izvora čini veliki problem u vidu zagađenja koje direktno utječe na rast biljaka, sastav i aktivnost mikrobnih zajednica u tlu.

Cilj ovog rada je ispitati sposobnost adsorpcije bakrovih iona iz vodene otopine bakrovog(II) nitrata, koji predstavlja izvor teškog metala, na humusu.

1. OPĆI DIO

1.1. TLO

Tlo je rahli površinski materijal koji prekriva većinu kopna, smješten između atmosfere i litosfere, a nastao je uslijed specifičnih procesa mehaničkog i kemijskog trošenja matičnih stijena tijekom dugotrajnog geološkog perioda pod utjecajem raznih atmosferskih faktora.³

Tlo se sastoji od organskih i anorganskih čestica te se nalazi u svim agregatnim stanjima koja su u međusobnoj vezi, s obzirom na procese koji se odvijaju u tlu. Uvelike razlikuje po svojim kemijskim i fizikalnim svojstvima zbog različitih geoloških i klimatskih čimbenika tijekom udaljenosti i vremena. Čak i najjednostavnija svojstva kao što je debljina tla, može se kretati od nekoliko centimetara do mnogo metara, ovisno o jačini i trajanju trošenja stijena, taloženju i eroziji tla.⁴

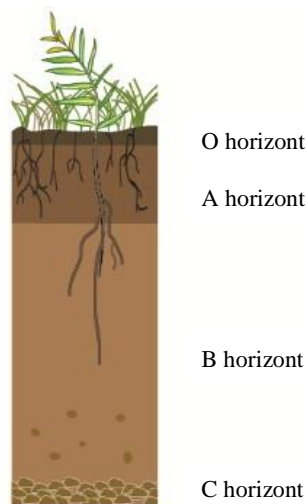
1.1.1. NASTANAK TLA

Nastanak tla je dugotrajan i kontinuirani proces koji može potrajati i do nekoliko stotina godina. Kako se tlo razvija odnosno stvara tijekom vremena, različiti slojevi formiraju profil tla. Većina tla prekriva Zemlju kao dva glavna sloja: gornji sloj tla i podzemlje, dok kretanjem niz profil tla, tlo može imati različite horizonte odnosno slojeve koje je lako ili teško razlikovati.^{3,5}

Većina tla sadrže 3 glavna horizonta (slika 1.1.):⁵

- A horizont – humusom bogat gornji sloj tla gdje je koncentracija hranjive tvari, organske tvari i biološke aktivnosti najveća. Također ovaj horizont je najčešće tamniji od ostalih zbog organskog materijala.
- B horizont – podzemlje bogato glinom koje je manje plodno od gornjeg sloja tla, ali zadržava više vlage. Općenito ima svjetliju boju i manju biološku aktivnost od A horizonta.
- C horizont – temeljna istrošena stijena od koje nastaju horizonti A i B.

Neka tla mogu sadržavati i O horizont koji se uglavnom sastoji od biljnog otpada koji se nakupio na površini tla.⁵



Slika 1.1. Prikaz profila tla gdje su prikazani različiti horizonti odnosno slojevi⁵

Trošenje je razgradnja stijena u manje čestice uslijed različitih atmosferskih prilika. Trošenje može biti fizikalno, kemijsko i biološko:^{5,6}

- fizikalno trošenje – razgradnja stijena uslijed mehaničkog djelovanja bez promjene njihove molekulske strukture. Promjene temperature, abrazija, vjetar, voda i mraz mogu uzrokovati razgradnju stijena.
- kemijsko trošenje – razgradnja stijena uslijed kemijske reakcije gdje dolazi do promjene njihovog kemijskog sastava. Kemijske reakcije koje potiču trošenje stijena su hidroliza, karbonizacija, oksidacija i hidratacija.
- biološko trošenje – razgradnja stijena uslijed djelovanja živih organizama. Živi organizmi prodiru kroz stijene i stvaraju pore što dovodi do njihovog pucanja.

Akumulacija materijala djelovanjem vode, vjetra i gravitacije također doprinosi stvaranju tla. Ti procesi mogu biti vrlo spori, trajati po nekoliko tisuća godina.⁵

Glavni čimbenici koji utječu na nastanak tla:⁵

- matični materijal – minerali koji čine osnovu tla
- živi organizmi – utječu na formiranje tla
- klima – utječe na brzinu trošenja i razgradnju organskih tvari
- topografija – stupanj nagiba utječe na odvodnju, eroziju i taloženje
- vrijeme – utječe na svojstva tla.

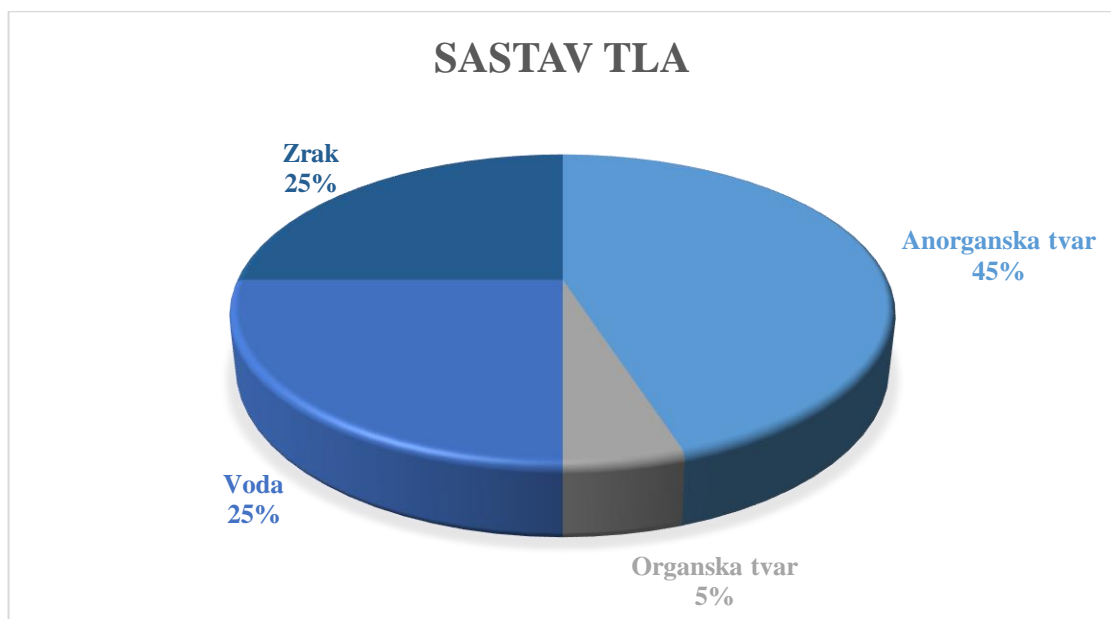
Kombinacijom ovih čimbenika odnosno njihovom međusobnom interakcijom na površini Zemlje nastaju različite vrste tla. Svi procesi koji izravno sudjeluju u razvijanju tla nazivaju se pedogenetskim procesima te se razvrstavaju u pet temeljnih skupina:⁷

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

1.1.2. SASTAV I VRSTE TLA

Pri optimalnim uvjetima tlo sadrži otprilike 50 % čvrste tvari, od kojeg je udio mineralnog (anorganskog) djela 45 %, dok udio organskog djela iznosi 5 %. Ostalih 50 % su pore koje su u jednakoj mjeri zaokupljene vodom i zrakom (slika 1.2.).⁸

Istodobno, sastav tla čine svi elementi Zemljine kore (O, Si, Al, Ca, Fe, Na, K i Mg), ali i mnogi drugi. Gotovo polovicu udjela litosfere zauzima kisik (49,5 %), slijedi ga silicij (25 %), zatim aluminij i željezo koji zajedno sudjeluju 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 %.³



Slika 1.2. Sastav tla u optimalnim uvjetima⁸

Osnovu tla čini njegova anorganska sastavnica, ali su za održavanje života u tlu neophodni i njegova organska sastavnica (humus) te organizmi koji u prirodi održavaju ravnotežu živog i neživog. Obje sastavnice imaju izražen sorpcijski kapacitet.⁷

U prirodi, tla su napravljena od čestica koje se razlikuju u obliku i veličini. Oblik i veličina čestica su čimbenici koji mogu utjecati na ponašanje tla do određene granice. S obzirom na to, poroznija tla će sadržavati više vode i zraka što kasnije može utjecati na vrstu usjeva koji se mogu uzgajati. Između ostalog kategorizacija tla temelji se na veličini čestica te se upravo na temelju toga razlikuju 4 vrste tla:⁹

- šljunak
- pijesak
- mulj
- glina.

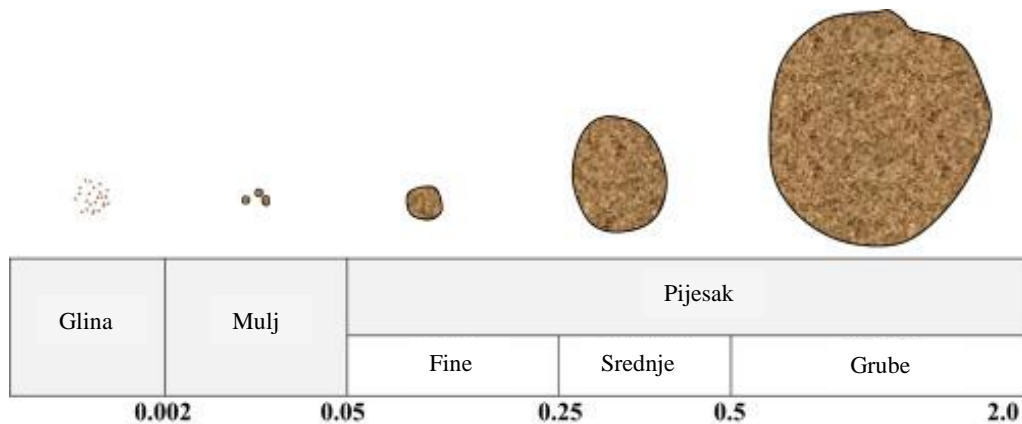
Nadalje, ne postoji jednoglasan dogovor o točnoj podjeli između svake od ovih četiri glavnih vrsta tla, ali je opće prihvaćeno da se šljunak i pijesak smatraju krupno zrnatim tlom jer su pojedinačne čestice tih tla dovoljno velike da se mogu razlikovati bez povećala. S druge strane, mulj i glina se smatraju kao sitno zrnata tla zbog njihovih malih čestica koje se uglavnom ne mogu vidjeti golim okom.⁹

1.1.3. FIZIKALNE I KEMIJSKE KARAKTERISTIKE TLA

Fizikalna i kemijska svojstva utječu na tlo na brojne načine, čineći ga učinkovitim medijem s različitim funkcijama. Postoji mnogo vrsta različitih tla, s različitim svojstvima koja su međusobno povezana, što predstavlja izazov za odvojeno promatranje njihovih funkcija. Tvari koje čine sastav tla odnosno njihov omjer, je bitan za određivanje fizikalnih karakteristika tla kao što su tekstura, poroznost, gustoća i boja. Te fizikalne karakteristike određuju kretanje zraka i vode, rast biljaka, aktivnost mikroorganizama i dostupnost hranjivih tvari.⁸

Tekstura tla je jedna od najvažnijih fizikalnih karakteristika. Tri glavne pojedinačne čestice koje čine teksturu tla su pijesak, glina i mulj (slika 1.3.). Pojedinačne čestice tla znatno variraju u veličini. Čestice promjera većeg od 2 mm ne smatraju se dijelom teksture tla. Pjeskovita tla zbog veličine pora između svojih čestica imaju slaba svojstva zadržavanja vode jer voda relativno brzo otječe. Nadalje, muljevita tla imaju manje pore

i veličina čestica im je manja od pjeskovitih tla što ih čini osjetljivijima na eroziju vjetrom i vodom. Čestice glinenih tla su najmanje te imaju veliku površinu, a zbog ekstremno malih pora, što uzrokuje sporije gibanje vode, imaju veliku sposobnost zadržavanje iste.⁸



Slika 1.3. Prikaz relativnog promjera (u mm) i veličine čestica koje čine teksturu tla⁸

Boja tla je jasan način za uočavanje i razlikovanje njegovih određenih svojstava. U osnovi, boja tla (žuta, smeđa, crvena) ovisi o spojevima oksidiranog željeza ili o fero spojevima željeza. Tla koja u sebi sadrže više Fe_2O_3 će rezultirati crvenom bojom dok ona koja u sebi sadrže $\text{Fe}(\text{OH})_3$ žutom bojom. Nadalje, što je tlo tamnije, to u sebi sadrži više organskog sadržaja. Što je veći organski sadržaj, to je viša temperatura tla jer apsorbira više topline zbog tamnije boje.²

Gustoća tla pruža bitne informacije o njegovoj kvaliteti. Dva glavna oblika gustoće kod tla su: nasipna gustoća i gustoća čestica. Niti nasipna, niti gustoća čestica ne uzimaju u obzir prisutnost vode. Gustoća čestica uzima u obzir samo masu čestica krutih tvari podijeljenu sa volumenom čestica krutih tvari. Tipična gustoća čestica tla iznosi oko $2,65 \text{ mg m}^{-3}$, ali može varirati od $2,60$ do $2,75 \text{ mg m}^{-3}$, ovisno o sastavu tla. Tako tla koja sadrže manji udio organske tvari mogu imati gustoću čestica i do $3,0 \text{ mg m}^{-3}$, dok s druge strane tla čija je gustoća čestica oko $1,3 \text{ mg m}^{-3}$, bogatija su organskom tvari. Nasipna gustoća uzima u obzir i masu čestica tla i prostor između tih pora čestica, što daje nižu vrijednost. Pomoću mjerenja nasipne gustoće može se doći do informacije o proznosti.¹⁰

Na kemijska svojstva tla najviše utječe njegova koloidna odnosno vodena faza koja je prenositelj hranjivih tvari i u njoj se odvijaju biokemijske reakcije. Karakteristike vodene faze su njena koncentracija, pufersko djelovanje, kiselost i lužnatost te utjecaj oksidacijsko – redukcijskih procesa. Koncentracija, naboj i veličina različitih elemenata

određuju količinu iona u tlu koji se mogu adsorbirati ili izmijeniti. Koncentracija otopljenih tvari u vodi oscilira zbog procesa otapanja, sorpcije, taloženja te ispiranja.¹⁰ Vrijednost pH je mjera aktivnost H^+ iona pomoću koje se može utvrditi ima li tlo kisela ili lužnata svojstva. Visoka koncentracija H^+ iona odgovara kiselom tlu sa nižom vrijednosti pH. Nasuprot tome, niža koncentracija H^+ iona rezultira većom vrijednosti pH što odgovara lužnatom tlu. Tla diljem svijeta pokazuju različite pH vrijednosti, stoga tla koja se nalaze u sušnim ili polusušnim regijama imaju alkalna svojstva, dok ona koja se nalaze u vlažnim regijama, acidozna.¹¹ Pri različitim pH vrijednostima tla, dolazi do različitih mehanizama odvijanja reakcija u tlu kao što je prikazano u tablici 1.1.¹¹

Tablica 1.1. Prikaz pH reakcije na mehanizme u tlu¹¹

<i>pH tla</i>	<i>Mehanizmi u tlu</i>
2,0 – 4,0	Oksidacija pirita i redukcija S-minerala; otapanje minerala
4,0 – 5,5	Aluminijevi spojevi
5,5 – 6,8	Izmjena kationa
6,8 – 7,2	Organska tvar i minerali
7,2 – 8,5	Ca i Mg-karbonati
8,5 – 10,5	Izmjenjivi Na^+ ; otapanje krutog Na_2CO_3

1.2. ORGANSKA TVAR TLA

Organska tvar u tlu je dio tla koji se sastoji od organskog materijala načinjen razgradnjom biljaka i životinja od strane mikroorganizama u tlu u različitim fazama razgradnje. Iako je količina organske tvari naspram mineralne tvari u tlu mala, njezin utjecaj nije zanemariv. Znatno poboljšava sposobnost tla za skladištenje i opskrbu esencijalnih elemenata kao što su dušik, fosfor, kalij, kalcij i magnezij te zadržava toksične elemente. Bitnu ulogu ima i kod same strukture tla gdje pomaže u kontroli erozije tla te poboljšava infiltraciju i sposobnost zadržavanja vode. Tla s visokim sadržajem organske tvari imaju veliku sposobnost zadržavanja vode, smanjenu eroziju i smanjeno ispiranje hranjivih tvari. Nadalje, organska tvar tla primarni je izvor ugljika koji daje energiju i hranjive tvari za organizme u tlu što unaprjeđuje aktivnost mikroorganizama.¹²

1.2.1. HUMUS

Humus se definira kao proizvod nepotpunog razlaganja biljnih i životinjskih ostataka pri čemu se oni djelomično mineraliziraju, a preostali dio se sintetizira pomoću mikroorganizama u više ili manje stabilne kemijske spojeve otporne prema daljnjem razlaganju.¹³

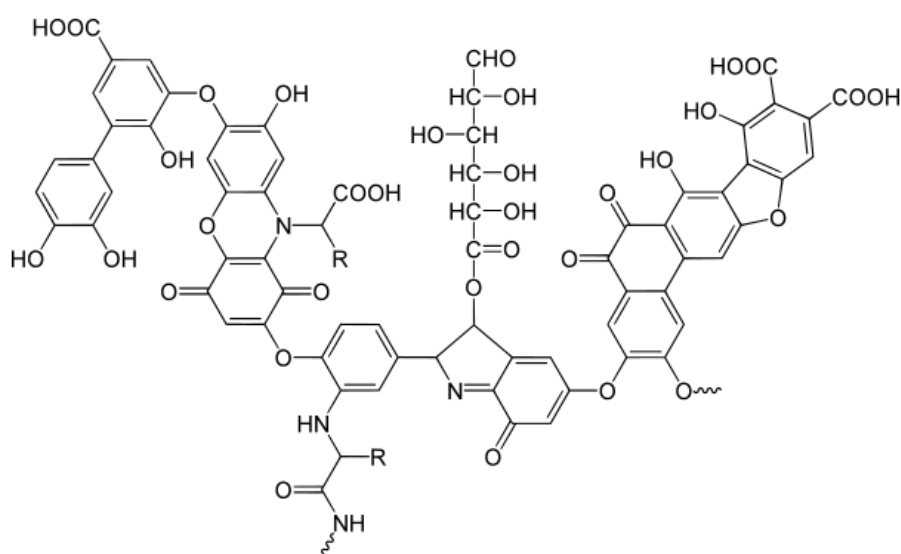
Kako humus nije specifična tvar niti grupa sličnih spojeva koji bi se mogli lako identificirati, razumljivo je da dolazi do bitne razlike u fizikalnim i kemijskim karakteristikama humusa različitih tla. Međutim, humusne tvari iako se uvelike razlikuju u svojim fizikalnim i kemijskim svojstvima zbog svoje velike heterogenosti, posjeduju jedinstvena svojstva koja ih znakovito razlikuju od životinjskih i biljnih ostataka.¹³

Humusne tvari u tlu se dijele na specifične i nespecifične. Specifične humusne tvari su visoko molekularni spojevi tamne boje koji su nastali humifikacijom odnosno kondenzacijom i polimerizacijom. Nespecifične humusne tvari koriste se kao izvor energije te se lakše razgrađuju. U njih se ubrajaju monosaharidi, aminokiseline i neke organske kiseline.¹⁴

Temeljne grupe humusnih tvari su humini te huminske i fulvinske kiseline. Huminske kiseline su stabilne i otporne na razgradnju, zadržavaju veliku količinu vode čime

sprječavaju potencijalno opasne tvari da ne otječu u podzemne vode. Zbog visokog sorpcijskog kapaciteta, huminske kiseline imaju stabilizirajuće djelovanje. Sa dvovalentnim i trovalentnim ionima daju teško topljive koloidne taloge, koji se ne ispiru s oborinama i zadržavaju se u površinskom sloju tla.¹⁵

Općenitu strukturu huminske kiseline (slika 1.4.) čine složene aromatske makromolekule povezane alifatskim i peptidnim vezama, mostovima dušika i kisika te slobodnim i vezanim fenolhidroksilnim (-OH), kinonskim (-C=O), karboksilnim (-COOH), metoksilnim (-OCH³) i karbonilnim (-C=O) skupinama, koje se vežu na ostale sastojke tla.¹⁵



Slika 1.4. Struktura huminske kiseline

Fulvinske kiseline imaju sličnu strukturu kao i huminske kiseline, međutim, sadrže značajno manji udio aromatskih jezgri, više alifatskih lanaca i niži sadržaj ugljika. Uslijed topljivosti soli fulvinskih kiselina u vodi, mnogo su pokretljivije od huminskih kiselina. Vodene otopine fulvinskih kiselina su izrazito kisele te s Al i Fe tvore topljive komplekse, koji se lako ispiru iz tla.¹⁵

Humini je dio humusa koji se ne može ekstrahirati slabim alkalnim otopinama. Najveći dio humina (80 %) je stabilno vezano s mineralima gline.¹⁵

Prema sadržaju humusa, tla se mogu svrstati u sljedeće skupine:³

- vrlo slabo humozna tla ($\leq 1\%$ humusa)
- slabo humozna tla (1 – 3 % humusa)
- dosta humozna tla (3 – 5 % humusa)

- jako humozna tla (5 – 10 % humusa)
- vrlo jako humozna tla (≥ 10 % humusa).

Utjecaj humusa može se promatrati s fizikalnog, kemijskog i biološkog aspekta. U fizikalnom smislu, humus pospješuje vodozračni režim i toplinska svojstva. Tlo koje sadrži veću količinu humusa, tamnije je boje te apsorbira veću količinu Sunčeve energije uz brže zagrijavanje. Neizostavna je uloga humusa u razvitku strukturnih agregata i nastajanju mrvičaste strukture što unaprjeđuje aeraciju i drenažu.¹³

S kemijske strane izrazito je važno spomenuti moć sorpcije iona i sposobnost različitih reakcija humusa s mineralnom frakcijom tla koja omogućuje organskoj tvari poboljšanje kemijskih svojstva. Nadalje, humus znatno povećava kapacitet tla za sorpciju iona te uslijed toga poboljšava njegova puferska svojstva regulirajući ravnotežu iona u vodenoj fazi tla i onih koji su izmjenjivo vezani na koloidnim česticama tla.¹³

1.3. TEŠKI METALI

Teški metali su prirodni elementi karakterizirani prilično velikom atomskom masom i njihovom velikom gustoćom. Iako se obično pojavljuju u prilično niskim koncentracijama, mogu se svi pronaći u Zemljinoj kori. Kako bi ih se razlikovalo od ostalih, „lakih metala“ pojam teških metala podrazumijeva metale čija je gustoća veća od 5 g cm^{-3} . Uglavnom se nalaze kemijski vezani u karbonatnim, sulfatnim, oksidnim i silikatnim stijenama ili se pojavljuju u njihovom metalnom, elementarnom obliku.¹⁶

Teški metali dijele se u dvije skupine:³

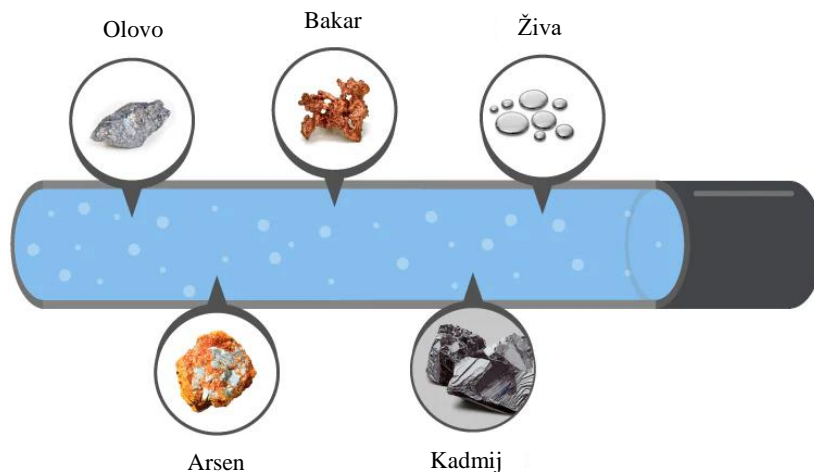
- esencijalni metali – metali koji su neophodni za pravilno djelovanje organizma, a njihov nedostatak može uzrokovati zdravstvene poteškoće. U njih se ubrajaju bakar, željezo, mangan, cink, selenij i krom.
- neesencijalni metali – toksični pri svim koncentracijama te su nepotrebni za ljudski organizam. U njih se ubrajaju olovo, kadmij, živa i arsen.

1.3.1. TOKSIČNOST TEŠKIH METALA

Onečišćenje i zagađenje okoliša teškim metalima predstavlja veliki problem zbog njihove toksičnosti po okoliš i živi organizam (ljudi, životinje, biljke), sposobnosti bioakumulacije, nerazgradive prirode te kontaminacije hranidbenog lanca. Toksičnost teških metala predstavlja zabrinutost sa ekološkog, prehrambenog, evolucijskog i okolišnog stajališta. Teški metali su prirodno prisutni u okolišu, ali moderna industrijalizacija i urbanizacija te antropogene aktivnosti i korištenje gnojiva dovele su do povećanja koncentracija tih metala u okolišu te samim time i njihovoj većoj izloženosti prema živim bićima.¹⁷

Njihova toksičnost ovisi o nizu čimbenika kao što su vrijeme i način izlaganja, razina koncentracije, a također ovisi i o dobu, spolu i genetici izloženih pojedinaca. U tlu, povećana koncentracija teških metala može dovesti do promjene kvalitete tla izravno utječući na pH, boju, poroznost i sastav, ali i na nisku proizvodnju usjeva te gubitak mnogih vrsta flore i staništa.¹⁷

Njihovo nakupljanje u vodi (slika 1.5.) stvara ozbiljne probleme živim organizmima, kao i ekosustavu zbog smanjenja kvalitete vode za piće i čistoće, smanjujući zalihe vode za sve organizme.¹⁷



*Slika 1.5. Teški metali u vodi*¹⁸

1.3.2. IZVORI ONEČIŠĆENJA TEŠKIM METALIMA

Teški metali mogu proizaći iz prirodnih i antropogenih izvora. Pod različitim i određenim okolišnim uvjetima dolazi do prirodne emisije teških metala gdje se metali oslobađaju iz svojih ležišta, ulaze u prirodne biogeokemijske cikluse i na taj način u sve dijelove biosfere (tablica 1.2.). Takve emisije uključuju vulkanske erupcije, prskanje morske soli, trošenje stijena, plinove koji izlaze tijekom erupcije, rastaljene ostatke goruće magme, biogene izvore i vjetrom nošene čestice tla.¹⁹

*Tablica 1.2. Globalne emisije teških metala iz prirodnih izvora*¹⁹

<i>Metal</i> <i>10³ t god.⁻¹</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>As</i>	<i>Hg</i>	<i>Cd</i>
<i>Atmosferska prašina</i>	8,0	3,9	27	2,6	0,05	0,21
<i>Vulkani</i>	9,4	3,3	15	3,8	1,0	0,82
<i>Šumski požari</i>	3,8	1,9	0,09	0,19	0,02	0,11
<i>Biogeni izvori</i>	3,31	1,74	1,11	3,86	1,4	0,24
<i>Morski aerosol</i>	3,6	1,4	0,07	1,7	0,02	0,06

Ispiranjem i usitnjavanjem stijena teški metali ulaze u rijeke i oceane, gdje kasnije taloženjem postaju dio sedimenta iz kojeg se mogu pod određenim uvjetima osloboditi. Zatim isparavanjem oceana i jezera, teški metali ulaze u atmosferu pa se pomoću vjetra

odnosno zračnim strujanjem raznose na velike udaljenosti. Atmosferska prašina najveći je prirodni izvor olova, kroma, mangana i nikla, dok je vulkanska aktivnost izuzetan izvor prirodnih emisija teških metala kao što su živa, arsen, kadmij i krom.¹⁹

Antropogeni izvori onečišćenja su uzrokovani ljudskim aktivnostima, a posebno se povezuju s razvojem industrije te neodgovornim odlaganjem štetnog otpada. Jedni od značajnih antropogenih izvora koji doprinose onečišćenju okoliša teškim metalima predstavljaju automobilski ispuh koji oslobađa olovo, zatim metaloprerađivačka industrija gdje se pri procesu taljenja oslobađaju arsen, bakar i cink, poljoprivreda gdje se koriste insekticidi koji oslobađaju arsen te izgaranje fosilnih goriva za dobivanje energije u industrijskim pogonima koji ispuštaju nikel, vanadij, živu, selen i kositar. Ispuštanje neobrađenih voda i dimnih plinova, kao i neodgovarajuće zbrinjavanje komunalnog i industrijskog otpada mogu biti značajan izvor emisije.^{19,20}

1.3.3. BAKAR

Bakar (slika 1.6.) je metal crvenkaste boje koji kristalizira kubično-plošnom centriranom kristalnom rešetkom. U čistom stanju je relativno mekan i jako žilav te se kao takav može kovati u vrućem i hladnom stanju. Izvrsno provodi toplinu i elektricitet, dok dužim izlaganjem atmosferi poprima zeleno-bijelu patinu koja ga štiti od daljnje oksidacije. U prirodi se rijetko nalazi u elementarnom stanju te ga se najčešće nalazi u sastavu sulfidnih ruda: halkopirit (CuFeS_2), halkozin (Cu_2S) i kovelin (CuS). Također, može ga se pronaći i u obliku oksida, kuprit (Cu_2O) te hidroksikarbonata, malahit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) i azurit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$).²¹



*Slika 1.6. Bakar*²²

Bakar je kemijski postojan u neutralnim i lužnatim otopinama, dok ga nagrizaју kiseline koje imaju oksidirajuća svojstva zbog pozitivnog redoks potencijala. Bakar se najčešće u spojevima nalazi kao jednovalentan Cu^+ ili dvovalentan Cu^{2+} .²¹

1.3.3.1. Upotreba bakra

Zbog otpornosti prema koroziji i dobrih mehaničkih svojstava, bakar ima široku primjenu u industriji, naročito elektroindustriji gdje je nakon srebra najbolji vodič elektriciteta.²¹

Velika toplinska vodljivost omogućuje mu primjenu kod izmjenjivača topline pa se čisti bakar upotrebljava prilikom izrade grijača, uparivača, spremnika, cijevi i kotlova u prehrambenoj industriji, hladnjaka i drugih uređaja.²¹

Također, veliku primjenu pronalazi i u metalurgiji gdje se zbog svojih mehaničkih svojstava koristi kao legirajući metal, a zbog metalnog sjaja i otpornosti prema koroziji upotrebljava se i za izradu ukrasa i različitih predmeta u domaćinstvu.²¹

1.3.3.2. Dobivanje bakra

Iz bogatijih sulfidnih ruda koje su prije toga oplemenjene flotacijom, bakar se izdvaja pirometalurškim postupkom, sukcesivnom oksidacijom radi uklanjanja dijela sumpora i redukcijom uz pomoć koksa uz dodatak kremenog pijeska radi uklanjanja dijela željeza u plamenim pećima. Tako se kao međuproizvod dobiva bakrenac ili bakreni kamen s oko 30 do 40 % bakra, iz kojeg se zatim daljnjom oksidacijom uz kremeni pijesak ukloni gotovo svo željezo i dobiva se sirovi bakar ili blister koji sadrži 97 % bakra. U takvom stanju još nije spreman za upotrebu jer sadrži primjese koje se moraju ukloniti zbog njihove vrijednosti ili štetnog djelovanja. To se postiže postupcima taljenja uz selektivnu oksidaciju, a zatim elektrolitskom rafinacijom.²¹

Iz oksidnih i karbonatnih ruda bakar se dobiva hidrometalurškim postupkom. Ruda se izlučuje otopinom sumporne kiseline i željezovog(III) sulfata, pritom bakar prelazi u otopinu iz koje se izravno dobiva elektrolizom ili se taloži cementacijom uz pomoć željeza, a zatim se elektrolitički rafinira.²¹

1.3.3.3. Bakar u tlu i njegova biološka uloga

Bakar je iznimno potreban ljudskom organizmu jer pomaže pri stvaranju hemoglobina, kolagena i melanina te pri iskorištavanju željeza. Iako je najmanje toksičan od ostalih teških metala i prijeko je potreban element u ljudskoj prehrani, njegova prekomjerna konzumacija može dovesti do ozbiljnih toksikoloških problema pa može izazvati anemiju, oštećenje jetre i bubrega. Kod biljaka je posebno važan u proizvodnji sjemena, otpornosti na bolesti i regulacije vode, a također je vrlo važan mikronutrijent kod rasta biljaka i životinja.²³

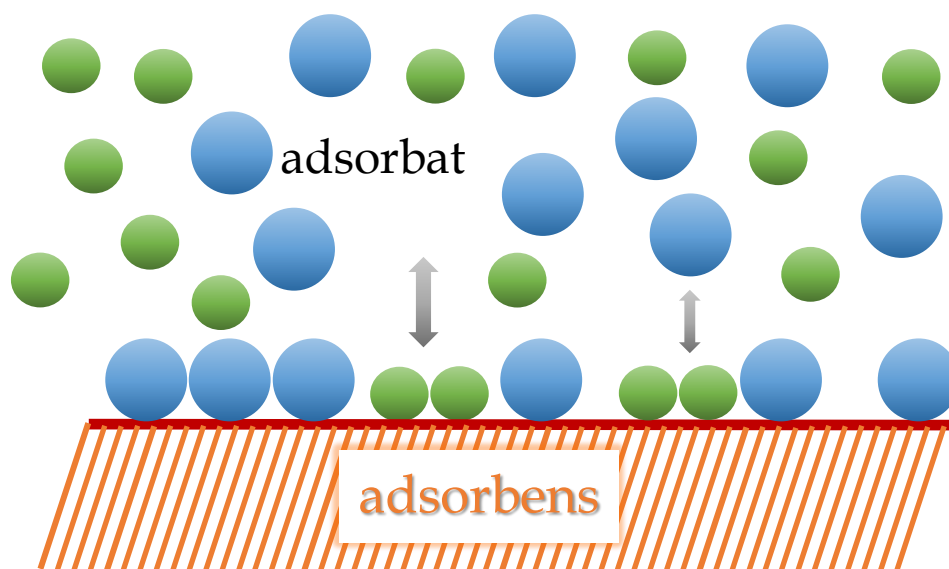
Iako je bakar element u tragovima, neophodan je za uravnoteženo djelovanje bioloških sastavnica tla. U tlu se isključivo nalazi u svom dvovalentnom obliku te mu je koncentracija vrlo niska u rasponu od $1 \cdot 10^{-5}$ do $6 \cdot 10^{-4}$ mol m^{-3} . Bakrov ion se apsorbira u anorganske i organske negativno nabijene skupine i otapa se u otopini tla kao Cu^{2+} i kao organski Cu kompleks. Naročito se adsorbira na karbonatima, organskim tvarima u tlu te hidratnim oksidima aluminijskim, željeznim i manganim. Pri povišenim pH vrijednostima tla, koncentracija Cu^{2+} se smanjuje, dok se s druge strane ubrzava otapanje Cu organskih kompleksa.²⁴

Sve reakcije bakra u tlu se mogu predstaviti preko reakcije:¹⁵



1.4. ADSORPCIJA

Adsorpcija (slika 1.7.) je sposobnost čvrste tvari da na svojoj graničnoj površini veže molekule plina ili otopljene tvari iz otopina. Tvar na čijoj se površini odvija adsorpcija naziva se adsorbens, a tvar koja se adsorbira adsorptiv ili adsorbat.²⁵



Slika 1.7. Adsorpcija

Ovaj fizikalno-kemijski proces uzrokovan je privlačnim silama kojima se tvari vežu na adsorbens. Ovisno o privlačnim silama kojima se tvari vežu na adsorbens razlikuju se:²⁵

- kemisorpcija – molekule se na površini adsorbensa vežu kemijskim vezama, oslobađa se toplina, a ravnoteža se postiže relativno sporo.
- ionska sorpcija – 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. Adsorpcija se primjenjuje za sušenje i čišćenje plinova, čišćenje otopina, razdvajanje smjese plinova ili para, kromatografiju, za uklanjanje ili izdvajanje tvari prisutnih u malim količinama, a koje se na drugi način ne mogu izdvojiti ili je njihovo uklanjanje drugim postupcima ekonomski neisplativo.²⁵

Kao najčešći adsorbensi koriste se: aktivni ugljen, koštani ugljen, aktivne gline, silikagel, aktivirani aluminijski oksid i aktivirani boksit, magnezijev oksid, zemlje za bijeljenje, molekulska sita i dr. Kapacitet adsorbensa, odnosno količina adsorbata koju adsorbens na sebe može vezati ovisi o prirodi adsorbensa, temperaturi i koncentraciji adsorbensa.²⁵

1.4.1. ADSORPCIJSKE IZOTERME

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o specifičnim svojstvima površine, o svojstvima molekula koje se adsorbiraju, o koncentraciji otopine odnosno tlaku plina i temperaturi. Ravnotežna količina adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa najčešće se prikazuje u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji odnosno tlaku pri određenoj temperaturi. Takav prikaz, u obliku jednadžbe ili grafički, naziva se adsorpcijskom izotermom koja je od neprocjenjive vrijednosti za opisivanje fenomena koji upravlja zadržavanjem ili otpuštanjem tvari iz vodenih poroznih medija ili vodene sredine na krutu fazu pri stalnoj temperaturi.^{25,26}

1.4.1.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Ovaj dvoparametarski model kvantitativno opisuje formiranje jednosloja adsorbata na vanjskoj površini adsorbensa nakon čega ne dolazi do daljnje adsorpcije. Matematički oblik Langmuirove adsorpcijske izoterme izvodi se na temelju slijedećih pretpostavki:²⁷

- adsorpcija se odvija na specifičnim homogenim mjestima adsorbensa i nastaje jednosloj adsorptiva.
- energija adsorpcije je stalna i neovisna je o stupnju adsorbiranosti aktivnih centara adsorbensa.
- adsorbens je homogen i ne postoji interakcija između adsorbiranih susjednih molekula.
- brzina adsorpcije ovisi samo o količini adsorbirane tvari.

Matematički izraz za Langmuirovu adsorpcijsku izotermu je:²⁷

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

gdje su:

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

K_L – konstanta Langmuirove izoterme

c_e – ravnotežna koncentracija, mmol dm⁻³

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

1.4.1.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova adsorpcijska izoterma pretpostavlja da je površina adsorbensa heterogena i da se energija adsorbirane tvari i adsorbensa raspodjeljuje eksponencijalno. Predstavlja empirijsku jednadžbu i primjenjuje se za višeslojnu adsorpciju. Također, ovaj model implicira da se adsorpcijska energija eksponencijalno smanjuje kako se bliži kraj procesa adsorpcije.²⁷

Matematički izraz za Freundlichovu adsorpcijsku izotermu glasi:²⁷

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

gdje su:

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

c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata, mmol dm⁻³

K_F – Freundlichova konstanta (pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta)

β – konstanta (pokazatelj adsorpcijske "povoljnosti").

1.4.1.3. Tothova adsorpcijska izoterma

Tothova adsorpcijska izoterma korisna je kod opisivanja heterogenih adsorpcijskih sustava te je razvijena kako bi poboljšala Langmuirovu izotermu. Sadrži sljedeće parametre: K , q_{max} i β . Parametar β može poprimiti vrijednost 1 i tada se izoterma reducira u Langmuirov oblik.^{26,28}

Matematički izraz za Tothovu adsorpcijsku izotermu je:^{27,28}

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

gdje su:

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

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

c_e – ravnotežna koncentracija, mmol dm⁻³

K_T – Tothova konstanta

β – konstanta.

1.4.1.4. Redlich-Petersonova adsorpcijska izoterma

Redlich-Petersonova adsorpcijska izoterma sadrži tri parametra te uključuje karakteristike Langmuirove i Freundlichove izoterme. Mehanizam adsorpcije je hibridni te se ovaj model može primijeniti ili u homogenim ili u heterogenim sustavima. Pri visokim koncentracijama adsorbata u tekućoj fazi približava se Freundlichovoj izotermi (kada eksponent β teži nuli), dok pri niskim koncentracijama adsorbata poprima svojstva Langmuirove izoterme (kada eksponent β teži jedinici).²⁸

Redlich-Petersonova adsorpcijska izoterma je definirana sljedećom jednažbom:²⁸

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

gdje su:

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

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

c_e – ravnotežna koncentracija, mmol dm⁻³

K_{RP} – Redlich-Petersonova konstanta

β – konstanta, faktor heterogenosti.

1.4.1.5. Sipsova adsorpcijska izoterma

Sipsova jednažba kombinira Langmuirovu i Freundlichovu izotermu koja ima konačnu vrijednost kada je koncentracija dovoljno visoka jer je uočeno da kod Freundlichove jednažbe pri porastu koncentracije dolazi do kontinuiranog povećanja adsorbirane tvari. Kada je koncentracija adsorbata niska, Sipsova izoterma se reducira prema

Freundlichovoj izotermi, dok pri visokim koncentracijama, ovaj model predviđa nastajanje jednoslojnog adsorptiva koji je karakterističan za Langmuirovu izotermu.²⁸ Matematički izraz Sipsove adsorpcijske izoterme glasi:²⁸

$$q_e = \frac{(K_S \cdot c_e)^\beta \cdot q_{max}}{1 + (K_S \cdot c_e)^\beta} \quad (1.6.)$$

gdje su:

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

K_S – Sipsova konstanta

c_e – ravnotežna koncentracija, mmol dm⁻³

β – konstanta (kreće se od 0 do 1)

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

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJAL I KEMIKALIJE

U radu je kao adsorbens korišten Humus Potgrond H, proizvođača Klasmann-Deilmann, Njemačka, koji je prosijan na veličinu čestica $< 500 \mu\text{m}$ (slika 2.1.).



Slika 2.1. Humus

U radu je kao izvor teškog metala korištena vodena otopina bakrovog(II) nitrata, proizvođača Kemika d. d., Hrvatska.

2.2. INSTRUMENTI

U radu su korišteni sljedeći instrumenti:

- ✓ Tehnička vaga Kern KB 3600-2N, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Njemačka (slika 2.2.).



Slika 2.2. Tehnička vaga

- ✓ Vodena kupelj s trešnjom Julabo SW22, Seelbach, Njemačka (slika 2.3.)



Slika 2.3. Vodena kupelj s trešnjom

- ✓ UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA (slika 2.4.).



Slika 2.4. Spektrofotometar

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Humus je potrebno najprije osušiti na temperaturi od 105 °C kako bi se uklonila vlaga, a zatim prosijati na željenu veličinu čestica (u ovom slučaju < 500 μm). Vodene otopine bakrovih iona pripremljene su otapanjem soli Cu(NO₃)₂·3H₂O u ultračistoj vodi i one predstavljaju izvor bakra kao teškog metala. Pripremljeno je pet otopina bakrovih iona različitih početnih koncentracija: 5,255 mmol dm⁻³, 10,081 mmol dm⁻³, 12,175 mmol dm⁻³, 23,325 mmol dm⁻³ i 38,181 mmol dm⁻³.

U svakom šaržnom reaktoru pripremljena je suspenzija miješanjem 0,5 g humusa s 0,100 dm³ otopine bakrovog(II) nitrata odgovarajuće koncentracije. Miješanje je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 318 K i brzini okretaja od 200 okr min⁻¹, u trajanju od 96 h. Kako bi se odredio trenutak uspostave ravnoteže iz svakog šaržnog reaktora uzimali su se uzorci suspenzije svaka 24 h. Nakon centrifugiranja i filtriranja, koncentracija bakrovih iona u otopinama je određena pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od 815 nm.

Ustanovljeno je da se ravnoteža uspostavila već nakon 24 h.

2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona i učinkovitost adsorpcije na humusu

Količina adsorbiranih bakrovih iona na humusu se izračuna kao razlika početne koncentracije bakrovih iona u otopini i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže pri određenom volumenu adsorptiva i masi adsorbensa jednadžbom:

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

gdje je:

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

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

V – volumen bakrovog(II) nitrata, 0,2 dm³

m – masa adsorbensa, 1 g.

Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na humusu izračunata je prema jednadžbi:

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

2.3.2. Obrada rezultata

Uz pomoć početnih (c_0) i ravnotežnih koncentracija (c_e) bakrovih iona u otopini (koje su dobivene iz eksperimentalnih podataka) izračuna se količina bakrovih iona adsorbiranih na humusu (q_e) primjenom jednadžbe (2.1.) te učinkovitost adsorpcije na humusu primjenom jednadžbe (2.2.). Preko podataka za q_e i c_e izvršeno je testiranje na različitim modelima adsorpcijskih izoterma, jednadžbe (1.2.) – (1.6.), uz pomoć računala i odgovarajuće programske podrške.

Vrijednosti za q_e i učinkovitost adsorpcije su obrađene programskim paketom Microsoft Excel 2015., dok je pri testiranju modela korišten matematički programski paket Mathcad 15.

3. REZULTATI I RASPRAVA

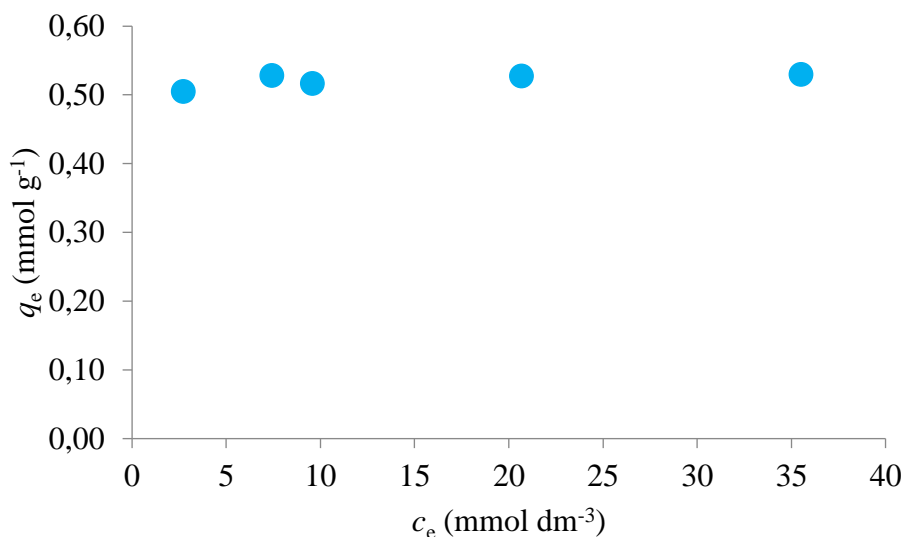
3.1. UTJECAJ RAVNOTEŽNIH KONCENTRACIJA BAKROVOG(II) NITRATA NA KOLIČINU ADSORBIRANIH BAKROVIH IONA NA HUMUSU

Količina bakrovih iona adsorbiranih na humusu računa se prema jednadžbi (2.1.). U tablici 3.1. prikazani su eksperimentalni podatci za provedene eksperimente: početna koncentracija bakrovih iona (c_0) i ravnotežna koncentracija bakrovih iona (c_e) u otopini te adsorbirana količina bakrovih iona na humusu (q_e). Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 318 K, brzini okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanju eksperimenta 96 h.

Na slici 3.1. prikazana je ovisnost količine adsorbiranih bakrovih iona (q_e) na humusu o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini (c_e).

Tablica 3.1. Eksperimentalni podatci dobiveni pri 318 K, 200 okr min^{-1} i $t=96$ h za adsorpciju bakrovih iona na humusu

c_0 (mmol dm^{-3})	5,255	10,081	12,175	23,325	38,181
c_e (mmol dm^{-3})	2,731	7,441	9,593	20,689	35,535
q_e (mmol g^{-1})	0,505	0,528	0,516	0,527	0,529



Slika 3.1. Količina bakrovih iona adsorbiranih na humusu u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini

U tablici 3.2. prikazana je učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na humusu izračunata prema jednadžbi (2.2.).

Tablica 3.2. *Uspješnost uklanjanja bakrovih iona adsorpcijom na humusu*

početna koncentracija otopine (mmol dm^{-3})	% adsorpcije bakrovih iona
5,255	48,032
10,081	26,184
12,175	21,204
23,325	11,301
38,181	6,930

Na slici 3.1. kao i iz podataka prezentiranih u tablici 3.1. može se uočiti kako se ravnotežna količina adsorbiranih bakrovih iona na humusu (q_e) značajno ne mijenja s povećanjem početne koncentracije iona teškog metala u otopini (c_0).

Maksimalni kapacitet adsorpcije bakrovih iona postiže se pri koncentraciji od 38,181 mmol dm^{-3} te iznosi 0,529 mmol g^{-1} .

Međutim, analizom tablice 3.2. uočava se neprestani pad učinka adsorpcije bakrovih iona na humusu s porastom početne koncentracije iona teškog metala u otopini, što se može pripisati zasićenju dostupnih mjesta za adsorpciju. Maksimalan učinak adsorpcije bakrovih iona je postignut pri najnižoj odabranoj početnoj koncentraciji od 5,255 mmol dm^{-3} te iznosi 48,032 %.

3.2. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

Usporedbom eksperimentalnih rezultata s modelima izoterme koje se koriste za opisivanje adsorpcijske ravnoteže, jednačbe (1.2.) – (1.6.), dobije se najbolje slaganje modela izoterme s eksperimentalnim podacima.

Naveden je primjer proračuna Tothove izoterme za adsorpciju bakrovih iona na humusu:

$n := 5$	$i := 1..n$
$ce_i :=$	$qe_i :=$
2.7308	0.5048
7.4414	0.5279
9.5934	0.5163
20.6890	0.5272
35.5350	0.5292

$$K := 1 \quad M := 0.6 \quad \beta := 1$$

Given

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

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

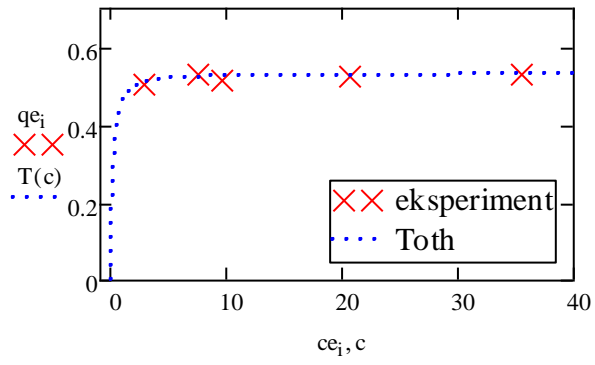
$$\frac{d}{d\beta} \sum_{i=1}^n \left[qe_i - \frac{K \cdot ce_i \cdot M}{\left[1 + K^\beta \cdot (ce_i)^\beta \right]^{\frac{1}{\beta}}} \right]^2 = 0$$

$$\text{Minerr}(K, M, \beta) = \begin{pmatrix} 3.916 \\ 0.529 \\ 1.205 \end{pmatrix}$$

$$\underline{K} := 3.916 \quad \underline{M} := 0.529 \quad \underline{\beta} := 1.205$$

$$c := 0, 0.01.. 42$$

$$\underline{T}(c) := \frac{K \cdot c \cdot M}{\left(1 + K^\beta \cdot c^\beta \right)^{\frac{1}{\beta}}}$$



$$z_i := \frac{K \cdot ce_i \cdot M}{\left[1 + K^\beta \cdot (ce_i)^\beta\right]^\beta}$$

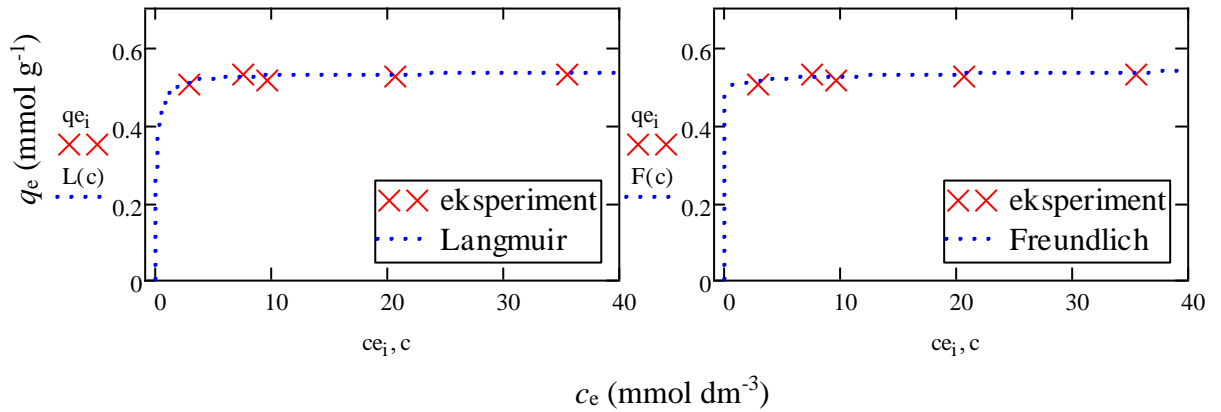
$$\text{RMSE} := \sqrt{\frac{1}{n-2} \cdot \sum_{i=1}^n [(qe_i) - z_i]^2}$$

$$\text{RMSE} = 0.0056$$

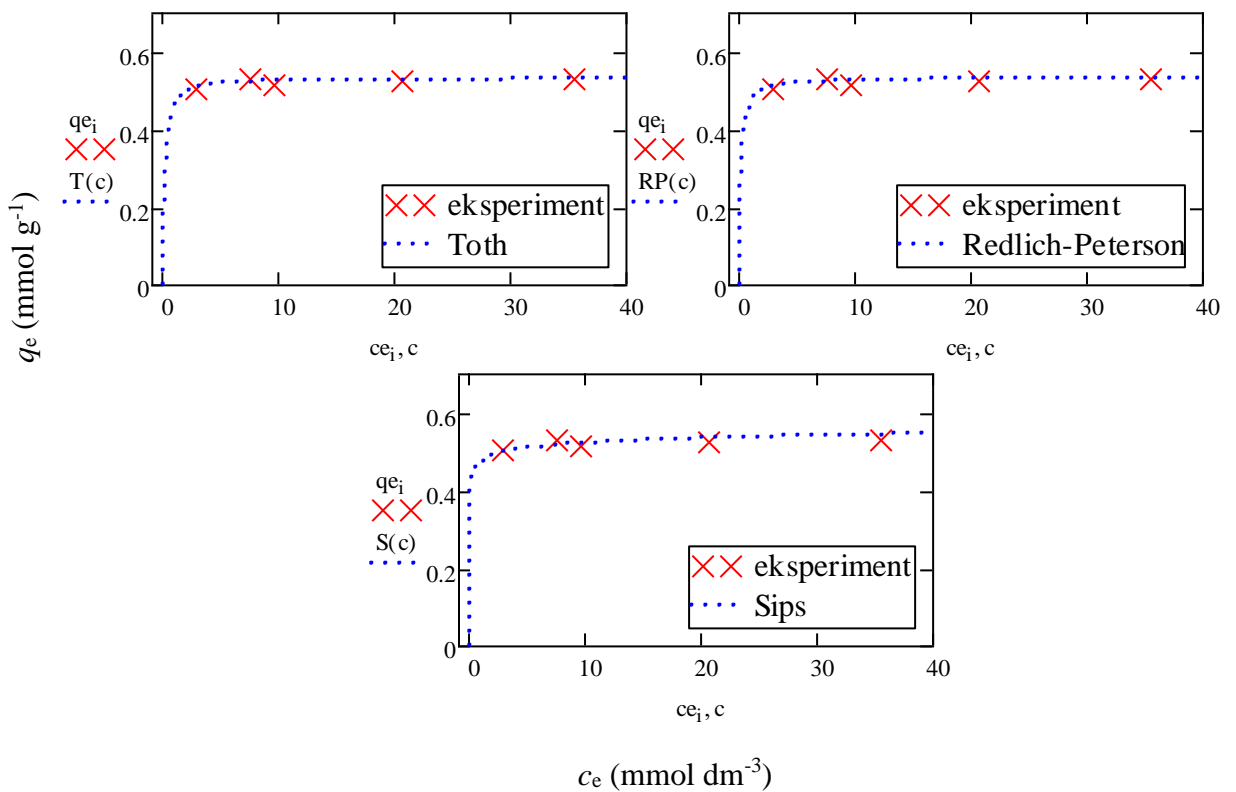
$$\chi := \sum_{i=1}^n \frac{[(qe_i) - z_i]^2}{z_i}$$

$$\chi = 1.7983 \times 10^{-4}$$

Na slikama 3.2. i 3.3. prikazano je slaganje dviju dvoparametarskih (Langmuirova i Freundlichova) i triju troparametarskih (Tothova, Redlich-Petersonova i Sipsova) izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima adsorpcije bakrovih iona na humusu.



Slika 3.2. Slaganje odabranih dvoparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za adsorpciju bakrovih iona na humusu



Slika 3.3. Slaganje odabranih troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za adsorpciju bakrovih iona na humusu

Proučavajući slike 3.2. i 3.3., koje prikazuju slaganje odabranih dvoparametarskih i troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za adsorpciju bakrovih iona na humusu, vidljivo je jako dobro slaganje svih odabranih modela izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima. S obzirom na navedeno, uz procjenu kvalitete slaganja modela izoterma s eksperimentalnim podacima, potrebno je uzeti u obzir i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta adsorpcije bakrovih iona s maksimalnim eksperimentalnim kapacitetom adsorpcije bakrovih iona, kao i statističkih parametara izračunatih za RMSE i χ^2 . U tablici 3.3. prikazane su vrijednosti konstanti testiranih izoterma i statističkih parametara slaganja eksperimentalnih podataka s modelima, odnosno jednadžbama (1.2.) – (1.6.).

Maksimalni eksperimentalno dobiveni kapacitet adsorpcije bakrovih iona na humusu iznosi $0,529 \text{ mmol g}^{-1}$, a iz tablice 3.3. vidljivo je da je najbolje slaganje postignuto sa Tothovom izotermom za koju je izračunata vrijednost maksimuma kapaciteta adsorpcije jednaka onoj eksperimentalno dobivenoj ($q_{\max} = 0,529 \text{ mmol g}^{-1}$). Slaganje sa Langmuirovom i Redlich-Petersonovom izotermom također nije zanemarivo jer dobivene izračunate vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije iznose $q_{\max} = 0,531 \text{ mmol g}^{-1}$ te $q_{\max} = 0,532 \text{ mmol g}^{-1}$. Najveće odstupanje je primijećeno kod slaganja sa Sipsom izotermom kod koje izračunata vrijednost maksimuma kapaciteta adsorpcije iznosi $q_{\max} = 0,666 \text{ mmol g}^{-1}$.

Navedena zapažanja su potvrđena i vrijednostima statističkih parametara izračunatih za RMSE i χ^2 te tako za Tothovu izotermu iznose $\text{RMSE}=0,006$, $\chi^2=1,798 \times 10^{-4}$, za Langmuirovu izotermu iznose $\text{RMSE}=0,006$, $\chi^2=1,814 \times 10^{-4}$, za Redlich-Petersonovu izotermu iznose $\text{RMSE}=0,006$, $\chi^2=1,941 \times 10^{-4}$, za Freundlichovu izotermu iznose $\text{RMSE}=0,007$, $\chi^2=2,751 \times 10^{-4}$, dok za Sipsovu izotermu iznose $\text{RMSE}=0,013$, $\chi^2=0,001$. Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije bakrovih iona s onima eksperimentalno dobivenima te statističkih parametara za RMSE i χ^2 , može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Tothova izoterma premda i Langmuirova, Redlich-Petersonova i Freundlichova izoterma također pokazuju jako dobro slaganje. Sipsova izoterma pokazuje lošije slaganje u odnosu na prethodno navedene modele izoterma.

Tablica 3.3. Parametri ispitivanih izoterma i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za adsorpciju bakrovih iona na humusu

izoterma	parametar	$T=318\text{ K}; N=200\text{ okr min}^{-1}; t=96\text{ h}$
Eksperimentalni podatak	q_{\max}	0,529
Langmuirova	K_L	7,350
	q_{\max}	0,531
	RMSE	0,006
	χ^2	$1,814 \times 10^{-4}$
Freundlichova	K_F	0,501
	β	0,017
	RMSE	0,007
	χ^2	$2,751 \times 10^{-4}$
Tothova	K_T	3,916
	q_{\max}	0,529
	β	1,205
	RMSE	0,006
	χ^2	$1,798 \times 10^{-4}$
Redlich-Petersonova	K_{RP}	7,180
	q_{\max}	0,532
	β	1,000
	RMSE	0,006
	χ^2	$1,941 \times 10^{-4}$
Sipsova	K_S	214,827
	q_{\max}	0,666
	β	0,166
	RMSE	0,013
	χ^2	0,001

gdje su:

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

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

χ^2 – hi-kvadrat test

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

4. ZAKLJUČAK

Uspješno je provedena adsorpcija bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata različitim početnim koncentracijama na humusu u šaržnim reaktorima pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 318 K, brzina okretaja od 200 okr min⁻¹ i trajanju eksperimenta od 96 h.

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- ✓ Ravnotežna količina adsorbiranih bakrovih iona na humusu se značajno ne mijenja s povećanjem odabranih početnih koncentracija bakrovih iona u otopini. Maksimalni kapacitet adsorpcije bakrovih iona postiže se pri koncentraciji od 38,181 mmol dm⁻³ te iznosi 0,529 mmol g⁻¹ za odabrane uvjete rada (318 K, 200 okr min⁻¹, 96 h).

- ✓ Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na humusu opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini, što se može pripisati zasićenju dostupnih mjesta za adsorpciju. Maksimalan učinak adsorpcije bakrovih iona je postignut pri najnižoj odabranoj početnoj koncentraciji od 5,255 mmol dm⁻³ te iznosi 48,032 %.

- ✓ Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije s eksperimentalno dobivenim te vrijednosti statističkih parametara za RMSE i χ^2 , može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Tothova izoterma premda i Langmuirova, Redlich-Petersonova i Freundlichova izoterma također pokazuju jako dobro slaganje.

5. LITERATURA

1. R. P. Voroney, The soil habitat, in Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry, A. P. Eldor (ed.), Elsevier (2015) 15-39.
2. URL: <https://lotusarise.com/properties-of-soil-upsc/> (4.10.2022.)
3. T. Graber, Ravnoteža adsorpcije bakra na prosijanom humusu Potgrond H (T=298 K), Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
4. URL: <https://www.britannica.com/science/soil> (5.10.2022.)
5. URL: <https://www.qld.gov.au/environment/land/management/soil/soil-explained/forms> (6.10.2022.)
6. URL: <https://www.permaculturenews.org/2016/09/23/soil-formation/> (7.10.2022.)
7. I. Karačić, Sorpcija febantela na prirodno tlo i sediment, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
8. S. D. Kalev, G. S. Toor, The Composition of Soils and Sediments, in Green Chemistry, B. Torok, T. Dransfield (eds.), Elsevier (2018) 339-357.
9. D. McCarthy, Soil Types and Soil Structure, in Essentials of Soil Mechanics and Foundations: Basic Geotechnics, Prentice Hall (2006) 39-61.
10. S. Dragičević, Ravnoteža adsorpcije bakra na netretiranom humusu Potgrond H (T=298 K), Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
11. URL: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/skripta-Kem_i_biokem_procesi.pdf (13.10.2022.)
12. URL: https://ec.europa.eu/eip/agriculture/sites/default/files/eip-agri_brochure_soil_organic_matter_matters_2016_en_web.pdf (8.10.2022.)
13. V. Vukadinović, V. Vukadinović, Ishrana bilja, sveučilišni udžbenik, Poljoprivredni fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2011.
14. M. Sesar, Ravnoteža adsorpcije kobaltovih iona na humusu Potgrond H (T=308 K), Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
15. I. Baletić, Sjetvena grbica (*Lepidium sativum* L.) kao potencijalni hiperakumulator bakra, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
16. M. Koller, H. M. Saleh, Introductory chapter: Introducing Heavy Metals, in Heavy Metals, H. El-Din, M. Saleh, R. F. Aglan (eds.), Intechopen, 2018.
17. E. L. Ungureanu, G. Mustatea, Toxicity of Heavy Metals, in Environmental Impact and Remediation of Heavy Metals, H. M. Saleh, A. I. Hassan (eds.), Intechopen, 2022.
18. URL: <https://pumpsonline.co.nz/pages/heavy-metals-removal> (8.10.2022.)

19. *Z. Knezović*, Studija utjecaja okoliša na sadržaj teških metala u mekoniju novorođenčadi Splitsko-dalmatinske županije, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
20. *V. Masindi, K. L. Muedi*, Environmental Contamination by Heavy Metals, in Heavy Metals, *H. El-Din, M. Saleh, R. F. Aglan* (eds.), Intechopen, 2018.
21. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/index.html#OPCENITO> (10.10.2022.)
22. *R. A. Wuana, F. E. Okieimen*, Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, *ISRN Ecology*, **2011** (2011) 402647.
23. URL:https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper_crystals.jpg (11.10.2022.)
24. *K. Mengel, E. A. Kirkby, H. Kosegarten, T. Appel*, Soil Copper, in Principles of Plant Nutrition, *K. Mengel, E. A. Kirkby, H. Kosegarten, T. Appel* (eds). Springer, 2001.
25. URL:[http://www.pbf.unizg.hr/content/download/2616/25105/version/1/file/ADS ORPCIJA.pdf](http://www.pbf.unizg.hr/content/download/2616/25105/version/1/file/ADS_ORPCIJA.pdf) (12.10.2022.)
26. *K. Y. Foo, B. H. Hameed*, Insights into modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 2-10.
27. *S. Rangabhashiyam, N. Anu, M. S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju*, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, *J. Environ. Chem. Eng.* **2** (2014) 398-414.
28. *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.