

# Usporedba količine sorbiranih bakrovih iona te učinkovitosti sorpcije na zeolitu pri različitim temperaturama

---

**Dragičević, Slaven**

**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:167:993069>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**USPOREDBA KOLIČINE SORBIRANIH BAKROVIH IONA  
TE UČINKOVITOSTI SOPRCIJE NA ZEOLITU  
PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA**

**DIPLOMSKI RAD**

**SLAVEN DRAGIĆEVIĆ**

**Matični broj: 289**

**Split, listopad 2022.**

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

**USPOREDBA KOLIČINE SORBIRANIH BAKROVIH IONA**  
**TE UČINKOVITOSTI SOPRCIJE NA ZEOLITU**  
**PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA**

**DIPLOMSKI RAD**

**SLAVEN DRAGIĆEVIĆ**

**Matični broj: 289**

**Split, listopad 2022.**

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

**COMPARISON OF THE AMOUNT OF SORBED COPPER IONS  
AND EFFECTIVENESS OF SORPTION ON ZEOLITE  
AT VARIOUS TEMPERATURES**

**DIPLOMA THESIS**

**SLAVEN DRAGIĆEVIĆ**

**Parent number: 289**

**Split, October 2022**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij kemijske 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

### USPOREDBA KOLIČINE SORBIRANIH BAKROVIH IONA TE UČINKOVITOSTI SOPRCIJE NA ZEOLITU PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

Slaven Dragičević, 289

**Sažetak:** Ispitana je sorpcija bakrovih iona na sintetskom zeolitu NaX u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovog(II) klorida pri dvije različite temperature: 28°C i 31°C. Eksperiment je proveden u šaržnim reaktorima pri brzini miješanja od 200 okr min<sup>-1</sup>, u trajanju od 1,5 h. Uočeno je da ravnotežna količina sorbiranih bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida na zeolitu ( $q_e$ ) raste s povećanjem ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) pri obje odabrane temperature provedbe eksperimenta. Također je uočeno da je za sve odabrane početne koncentracije količina sorbiranih bakrovih iona na zeolitu viša pri višoj odabranoj temperaturi što je posljedica smanjene efektivne veličine iona uzrokovane smanjenjem hidratacijskog omotača oko iona. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na zeolitu opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Nadalje, uočava se i da je učinak sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX nešto viši ako se proces izvodi pri višoj temperaturi za sve početne koncentracije. Procjenom kvalitete slaganja sorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta sorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara RMSE i  $\chi^2$ , može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Langmuirova izoterma kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida pri svim odabranim temperaturama provedbe procesa sorpcije.

**Ključne riječi:** zeolit NaX, sorpcija, bakar, temperatura, izoterme

**Rad sadrži:** 43 stranice, 19 slika, 4 tablice, 28 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 26. listopada 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

### COMPARISON OF THE AMOUNT OF SORBED COPPER IONS AND EFFECTIVENESS OF SORPTION ON ZEOLITE AT VARIOUS TEMPERATURES

Slaven Dragičević, 289

**Abstract:** The sorption of copper ions on synthetic zeolite NaX was tested depending on different initial concentrations of copper(II) chloride solutions at two different temperatures: 28°C and 31°C. The experiment was conducted in batch reactors at a mixing speed of 200 rpm for 1.5 hours. It was observed that the equilibrium amount of sorbed copper ions from the solution of copper(II) chloride on zeolite ( $q_e$ ) increases with the increase of the equilibrium concentration of copper ions in the solution ( $c_e$ ) at both selected temperatures of the experiment conducted. It was also observed that for all selected initial concentrations, the amount of sorbed copper ions on the zeolite is higher at a higher selected temperature, which is a consequence of the reduced effective size of the ions caused by the reduction of the hydration shell around the ions. The sorption efficiency of copper ions on zeolite decreases with the increase of the initial concentration of copper ions in the solution. Furthermore, the sorption efficiency of copper ions on zeolite NaX is higher if the process is performed at a higher temperature for all initial concentrations. By assessing the quality of the agreement of sorption models with experimental data, comparing the calculated values of the maximum sorption capacity with the experimentally obtained ones and the statistical parameters RMSE and  $\chi^2$ , it can be concluded that the best fitting with the experimental data is shown by the Langmuir isotherm for the sorption of copper ions from copper(II) chloride solution at all selected temperatures of the sorption process.

**Keywords:** zeolite NaX, sorption, copper, temperature, isotherms

**Thesis contains:** 43 pages, 19 pictures, 4 tables, 28 literary references

**Original in:** Croatian

**Defence Committee:**

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

**Defence date:** October 26<sup>th</sup>, 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 rujna 2022. godine.*

*Ovom prigodom želio bih se zahvaliti mom mentoru doc. dr. sc. Mariju Nikoli Mužeku na pomoći i utrošenom vremenu prilikom izrade ovog rada.*

*Veliko hvala i mojoj obitelji koja je uvijek bila uz mene i podržavala me tijekom cijelog studiranja.*



## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti otopine bakrovog(II) klorida dihidrata u ultračistoj vodi različitih početnih koncentracija.
- Pripremiti suspenzije dodatkom zeolita otopinama bakrovih iona i provesti sorpciju u šaržnom reaktoru pri dvije različite temperature: 28°C i 31°C.
- Ispitati utjecaj promjene temperature i početnih koncentracija otopina bakrovih iona na ravnotežu sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX.
- Procijeniti učinkovitost sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX.
- Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka između odabranih sorpcijskih izoterma (Langmuirova, Freundlichova, Tothova, Redlich-Petersonova i Sipsova izoterma) naći onu koja najbolje opisuje ravnotežu sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX pri odabranim uvjetima provedbe eksperimenta.

## SAŽETAK

Ispitana je sorpcija bakrovih iona na sintetskom zeolitu NaX u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovog(II) klorida pri dvije različite temperature: 28°C i 31°C. Eksperiment je proveden u šaržnim reaktorima pri brzini miješanja od 200 okr min<sup>-1</sup>, u trajanju od 1,5 h. Uočeno je da ravnotežna količina sorbiranih bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida na zeolitu ( $q_e$ ) raste s povećanjem ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) pri obje odabrane temperature provedbe eksperimenta. Također je uočeno da je za sve odabrane početne koncentracije količina sorbiranih bakrovih iona na zeolitu viša pri višoj odabranoj temperaturi što je posljedica smanjene efektivne veličine iona uzrokovane smanjenjem hidratacijskog omotača oko iona. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na zeolitu opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Nadalje, uočava se i da je učinak sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX nešto viši ako se proces izvodi pri višoj temperaturi za sve početne koncentracije. Procjenom kvalitete slaganja sorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta sorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara RMSE i  $\chi^2$ , može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Langmuirova izoterma kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida pri svim odabranim temperaturama provedbe procesa sorpcije.

**Ključne riječi:** zeolit NaX, sorpcija, bakar, temperatura, izoterme

## SUMMARY

The sorption of copper ions on synthetic zeolite NaX was tested depending on different initial concentrations of copper(II) chloride solutions at two different temperatures: 28°C and 31°C. The experiment was conducted in batch reactors at a mixing speed of 200 rpm for 1.5 hours. It was observed that the equilibrium amount of sorbed copper ions from the solution of copper(II) chloride on zeolite ( $q_e$ ) increases with the increase of the equilibrium concentration of copper ions in the solution ( $c_e$ ) at both selected temperatures of the experiment conducted. It was also observed that for all selected initial concentrations, the amount of sorbed copper ions on the zeolite is higher at a higher selected temperature, which is a consequence of the reduced effective size of the ions caused by the reduction of the hydration shell around the ions. The sorption efficiency of copper ions on zeolite decreases with the increase of the initial concentration of copper ions in the solution. Furthermore, the sorption efficiency of copper ions on zeolite NaX is higher if the process is performed at a higher temperature for all initial concentrations. By assessing the quality of the agreement of sorption models with experimental data, comparing the calculated values of the maximum sorption capacity with the experimentally obtained ones and the statistical parameters RMSE and  $\chi^2$ , it can be concluded that the best fitting with the experimental data is shown by the Langmuir isotherm for the sorption of copper ions from copper(II) chloride solution at all selected temperatures of the sorption process.

**Keywords:** zeolite NaX, sorption, copper, temperature, isotherms

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1. ZEOLITI</b> .....	<b>4</b>
1.1.1. Prirodni zeoliti.....	4
1.1.2. Sintetski zeoliti.....	5
1.1.3. Struktura zeolita .....	6
1.1.4. Primjena zeolita.....	9
1.1.5. Svojstva zeolita .....	10
1.1.5.1. ZEOLITI KAO IONSKI IZMJENJIVAČI.....	10
1.1.5.2. KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA .....	12
1.1.5.3. SORPCIJSKA SVOJSTVA ZEOLITA.....	12
1.1.5.3.1. Langmuirova izoterma .....	12
1.1.5.3.2. Freundlichova izoterma .....	13
1.1.5.3.3. Tothova izoterma.....	13
1.1.5.3.4. Redlich-Petersonova izoterma .....	14
1.1.5.3.5. Sipsova izoterma .....	14
<b>1.1. TEŠKI METALI</b> .....	<b>15</b>
1.2.1. Izvori onečišćenja teškim metalima .....	15
1.2.2. Posljedice onečišćenja otpadnih voda teškim metalima .....	18
1.2.2.1. BAKAR .....	19
1.2.2.1.1. Rasprostranjenost bakra u prirodi.....	20
1.2.2.1.2. Bakar u tlu .....	20
1.2.2.1.3. Bakar u organizmu .....	21
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1. MATERIJAL I KEMIKALIJE</b> .....	<b>23</b>
<b>2.2. INSTRUMENTI</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA</b> .....	<b>26</b>
2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona i učinkovitost sorpcije na zeolitu .....	27
2.3.2. Matematička obrada rezultata .....	27
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>28</b>

<b>3.1. USPOREDBA KOLIČINE SORBIRANIH BAKROVIH IONA NA ZEOLITU TE UČINKOVITOSTI SOPRCIJE PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2. TESTIRANJE I USPOREDBA SORPCIJSKIH IZOTERMI .....</b>	<b>32</b>
<b>4. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>39</b>
<b>5. LITERATURA.....</b>	<b>41</b>

**UVOD**

Riječ zeolit potječe od grčkih riječi *zeo*, što znači “kipjeti”, i *lithos* što znači “kamen”.<sup>1</sup> Zeoliti su alumosilikatna skupina minerala nastala hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem lave u morskoj vodi, pri čemu se formira alumosilikatna lava.<sup>2</sup>

Obzirom na način nastanka zeoliti mogu biti prirodni ili sintetski.

Prirodni zeolit se često koristi u istraživanjima pročišćavanja otpadnih voda, a najznačajniji su: klinoptilolit, habazit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit.<sup>3</sup>

Sintetski zeoliti, za razliku od prirodnih, se mogu dobiti u fazno čistom stanju te zahtijevaju puno manje vremena za pripremu.

Veliki problem današnjice čini prekomjeren sadržaj teških metala koji se može naći u tlu i otpadnim vodama. U tlo i vodu dolaze iz raznih izvora koji se dijele na one koji su uzrokovani ljudskom krivicom i na prirodne izvore.

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj promjene temperature i početnih koncentracija otopina bakrovih iona na ravnotežu sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX te procijeniti učinkovitost sorpcije.

**1. OPĆI DIO**



## 1.1. ZEOLITI

Riječ zeolit potječe od grčkih riječi *zeo*, što znači “kipjeti”, i *lithos* što znači “kamen”.<sup>1</sup>

Zeoliti su alumosilikatna skupina minerala nastala hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem lave u morskoj vodi, pri čemu se formira alumosilikatna lava. To su silicijem bogati minerali koji se nalaze u velikim količinama u prirodi, posebno u vulkanskim sedimentnim stijenama, slanim alkalnim jezerima, dubokim morskim sedimentima, a široko su rasprostranjeni u cijelom svijetu.<sup>2</sup>

U svijetu je poznato oko 50 vrsta prirodnih zeolita, a sintetizirano je više od 150 vrsta.<sup>3</sup>

### 1.1.1. Prirodni zeoliti

Najučestalije vrste prirodnog zeolita koje se uglavnom može naći u sedimentnim stijenama vulkanskog podrijetla su: analcim, habazit, klinoptilolit, erionit, mordenit, filipsit i stilbit. Prirodni zeolit se često koristi u istraživanjima pročišćavanja otpadnih voda jer je široko rasprostranjen u prirodi, jednostavno se dolazi do njega i jeftin je, te je otporan na različite fizikalno-kemijske čimbenike (pH, temperatura, radijacija).<sup>3</sup>

U prirodi je pronađeno gotovo 50 vrsta zeolitnih minerala, a samo ih je šest prisutno u znatnijim količinama u sedimentnim naslagama, i to su: klinoptilolit, habazit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit.<sup>1</sup>

Zeoliti nastaju u prirodi kao rezultat kemijske reakcije između vulkanskog stakla i morske vode. Temperature koje pogoduju prirodnoj reakciji kreću se od 27°C do 55°C, a pH vrijednost je obično između 9 i 10. Za nastanak zeolita prirodnim putem potrebno je 50 do 50 000 godina.<sup>4</sup>

Široko su rasprostranjeni, ali se mogu komercijalno eksploatirati samo iz onih nalazišta gdje je udio mineralnih zeolita veći od 80 %.<sup>5</sup>

Kontaminirani su drugim mineralima te su iz tog razloga, prirodni zeoliti isključeni iz mnogih važnih komercijalnih primjena gdje su ujednačenost i čistoća ključni.<sup>4</sup>

Obzirom na morfološku strukturu mogu biti kristalni, vlaknasti i lisnati.<sup>6</sup>

Prirodni zeolitni mineral, klinoptilolit (slika 1.1.) najrasprostranjeniji je od svih zeolita te ima najširu praktičnu primjenu.<sup>7</sup>



*Slika 1.1. Mineral klinoptilolit<sup>8</sup>*

### **1.1.2. Sintetski zeoliti**

Sintetski zeoliti imaju neke ključne prednosti u odnosu na prirodne. Mogu se dobiti u fazno jednoličnom čistom stanju te je moguće proizvesti željene strukture zeolita koje se ne pojavljuju u prirodi. Budući da su glavne sirovine koje se koriste za proizvodnju zeolita silicijev i aluminijski oksid, koji su među najzastupljenijim mineralnim komponentama na zemlji, potencijal opskrbe zeolitima je gotovo neograničen. Konačno, procesi proizvodnje sintetskih zeolita zahtijevaju znatno manje vremena od onih nastalih prirodnim putem.<sup>4</sup>

Kontroliranim procesom sinteze mogu se dobiti zeoliti s različitim udjelom Si/Al. Zeoliti koji sadrže više Si imaju veću hidrotermalnu stabilnost i izraženiju katalitičku aktivnost, dok oni koji sadrže više Al bolje adsorbiraju polarne molekule i imaju veći kapacitet ionske izmjene. Zahvaljujući jedinstvenoj prostorno - mrežastoj strukturi,

točno određenog oblika i veličine strukturnih šupljina i kanala, sintetski zeoliti se upotrebljavaju kao: ionski izmjenjivači, katalizatori, sorbensi te molekulska sita.<sup>5</sup>

Obzirom na veličinu pora, sintetski zeoliti se mogu podijeliti na zeolite s ultra velikim porama, velikim porama, srednjim porama te malim porama. U katalizi se najviše koriste zeoliti s velikim i srednjim porama, a oni s malim porama svoju primjenu pronalaze u procesima sorpcije te kao molekulska sita.<sup>6</sup>

### 1.1.3. Struktura zeolita

Struktura zeolita sastoji se od trodimenzionalne mreže  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  i  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedara, spojenih kisikovim atomima, pa je odnos  $\text{O}/(\text{Al} + \text{Si}) = 2$ .<sup>9</sup>

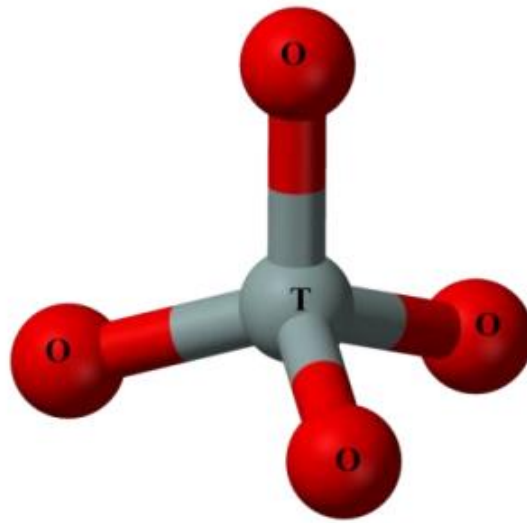
Kristalna rešetka ima negativan naboj koji nastaje uslijed izomorfne zamjene  $\text{Si}^{4+}$  s  $\text{Al}^{3+}$ . Radi neutralizacije negativnog naboja u  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  tetraedru ugrađuju se u strukturnu rešetku hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) ulazeći u šupljine i kanale gdje pokazuju dosta veliku pokretljivost te omogućuju primjenu zeolita kao ionskih izmjenjivača.<sup>9</sup>

U zeolitima maksimalna supstitucija  $\text{Al}^{3+}$  za  $\text{Si}^{4+}$  je omjer od 1:1, a minimalna daje omjer od 1:5.<sup>10</sup>

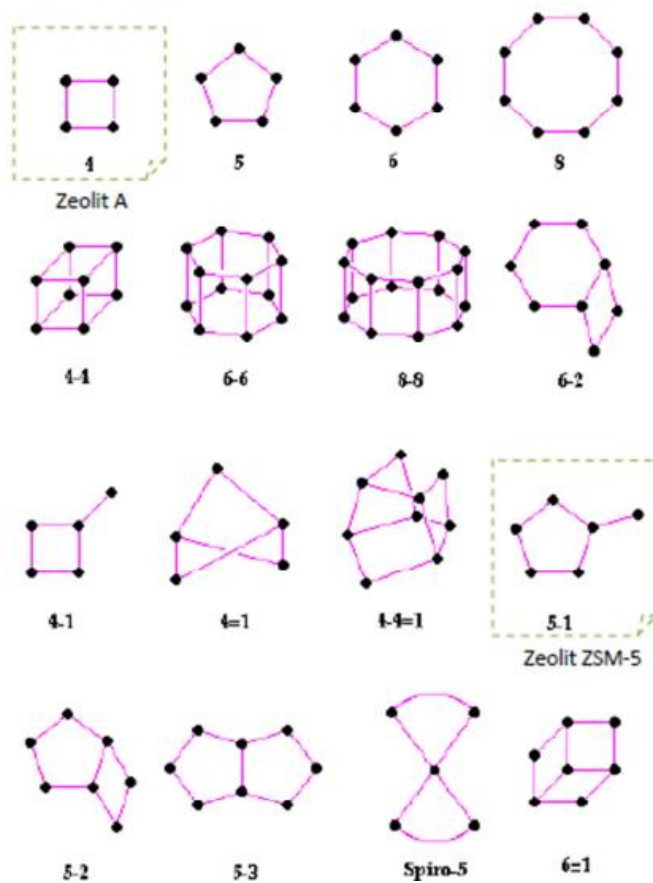
U rešetki zeolita, supstitucija nije ograničena na Si-Al supstituciju. Atomi željeza, bora, kroma, germanija i titana također mogu zamijeniti silicij.<sup>11</sup>

Zeoliti sadrže velike šupljine ispunjene molekulama vode koje su međusobno povezane u jednu, dvije ili tri dimenzije. Ioni alkalijskih metala potrebni za kompenzaciju naboja zauzimaju mjesta uz šupljine i dostupni su za izmjenu s drugim ionima.<sup>10</sup>

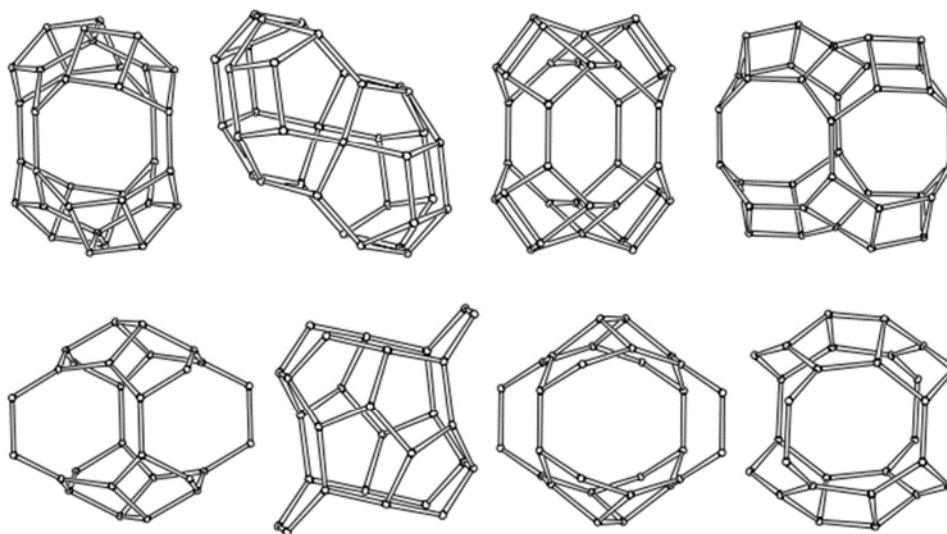
Primarne strukturne jedinice unutar strukture zeolita stvaraju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture karakteristične za zeolite (slike 1.2.-1.4.). U nekim slučajevima rešetka zeolita može se promatrati kao poliedarska jedinica.<sup>9</sup>



*Slika 1.2. Primarna struktura zeolita formule  $TO_4$  ( $T = Si$  ili  $Al$ )<sup>11</sup>*



*Slika 1.3. Sekundarne građevne jedinice zeolita<sup>7</sup>*



*Slika 1.4. Tercijarne građevne jedinice zeolita<sup>7</sup>*

Formula jedinične ćelije zeolita može se prikazati kao:<sup>9</sup>

$$M_{\frac{x}{n}}(AlO_2)_x(SiO_2)_y * wH_2O \quad (1.1.)$$

gdje je:

n - nabojni broj kationa M

w - broj molekula vode

omjer y/x - vrijednosti od 1 do 5, ovisno o strukturi rešetke zeolita.

Struktura zeolita razlikuje se od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine.<sup>9</sup>

Priroda slobodnog prostora u dehidratiziranim zeolitima važna je u određivanju fizikalnih i kemijskih svojstava.<sup>9</sup>

Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu, koja čini 10-25 % njihove mase, koja može biti:<sup>9</sup>

- higroskopna voda ili vlaga – uklanja se sušenjem do 100°C
- slabo vezana zeolitna voda – pokretna je kroz strukturu te se kontinuirano oslobađa u temperaturnom intervalu od 100-300°C

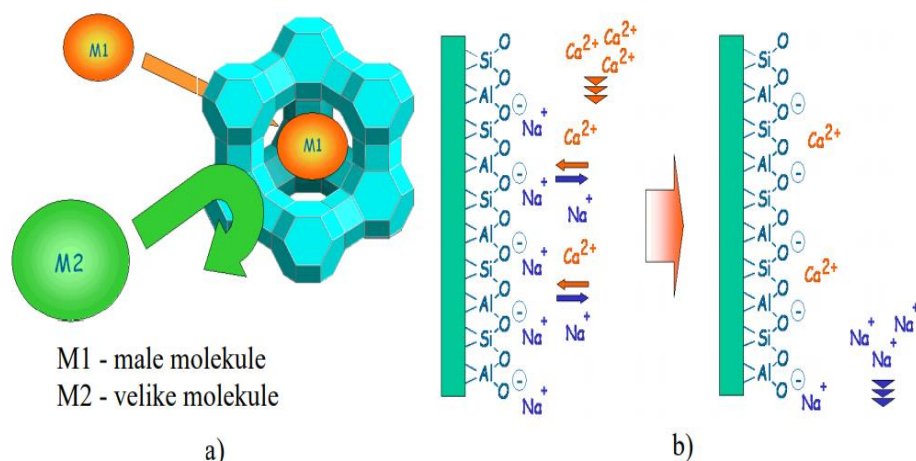
- jako vezana kristalna voda – uklanja se pri temperaturi 350-400°C nakon čega preostaje struktura s točno definiranom veličinom šupljina i pora koje se ponovno mogu ispuniti vodom.

Budući da je adsorpcijska selektivnost zeolita prema molekuli vode veća nego prema ijednoj drugoj molekuli, to zeolite čini izvrsnim sredstvom za sušenje.<sup>1</sup>

#### 1.1.4. Primjena zeolita

Primjena prirodnih zeolita temelji se na četiri osnovna strukturalna i fizikalno-kemijska svojstva:<sup>12</sup>

- postojanje hidratiziranih alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa koji imaju svojstvo ionske izmjene:
  - ✓ proces mekšanja vode (uklanjanje  $\text{Ca}^{2+}$  ili  $\text{Mg}^{2+}$  iona) (slika 1.5.)
  - ✓ primjena kod industrijskih i otpadnih voda (uklanjanje iona teških metala) i kod otpadnih voda nuklearnih postrojenja gdje se uklanjaju radioaktivni ioni
  - ✓ dodavanje zeolita u sredstva za pranje umjesto fosfata
- postojanje velike unutarnje specifične površine zbog formiranja pora i šupljina:
  - ✓ zbog svoje su specifične strukture vrlo dobri sorbensi te imaju sposobnost upijanja, zadržavanja i postepenog oslobađanja tekućine i plinova
- postojanje jakih kiselinskih mjesta u svojoj strukturi:
  - ✓ primjena zeolita kao katalizatora u kemijskoj i petrokemijskoj industriji
- sličnost u kemijskom sastavu s kompozitnim materijalima:
  - ✓ primjena zeolita kao građevinskog materijala ili kao dodatak materijalima (pucolani).



*Slika 1.5. Primjena zeolita: a) kao molekulskih sita, b) u procesu mekšanja vode<sup>1</sup>*

Zeoliti se odlikuju toplinskom stabilnošću, kemijskom otpornošću, svojstvima molekulskih sita i katalizatora, kao i sposobnošću adsorpcije i ionske izmjene. Zbog ovih svojstava imaju veliku primjenu i njihova važnost stalno raste.<sup>13</sup>

Osim njihovih iznimnih fizikalno-kemijskih svojstava i visoke funkcionalnosti, zeoliti imaju dodatnu prednost: ekološki su prihvatljivi, sigurni i održivi, te se zbog toga koriste kao 'zeleni' alternativa za, primjerice, klor u bazenima, polifosfate u deterdžentima ili mineralne kiseline, kao što su klorovodična, fluorovodična ili sumporna kiselina, u mnogim katalitičkim industrijskim procesima.<sup>14</sup>

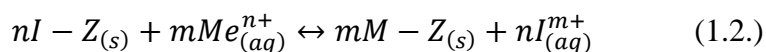
### 1.1.5. Svojstva zeolita

Kristalna struktura, veličina i udio pora, udio vode, te vrsta i broj izmjenjivih kationa na različitim lokacijama u strukturi od velikog su utjecaja na adsorpcijska, ionsko-izmjenjivačka i katalitička svojstva zeolita.<sup>1</sup>

#### 1.1.5.1. ZEOLITI KAO IONSKI IZMJENJIVAČI

Ionska izmjena je proces međusobne izmjene iona između zeolitnog izmjenjivača, kao krute faze i otopine elektrolita, kao tekuće faze.<sup>15</sup>

Ravnoteža ionske izmjene može se prikazati sljedećom jednačinom:<sup>16</sup>



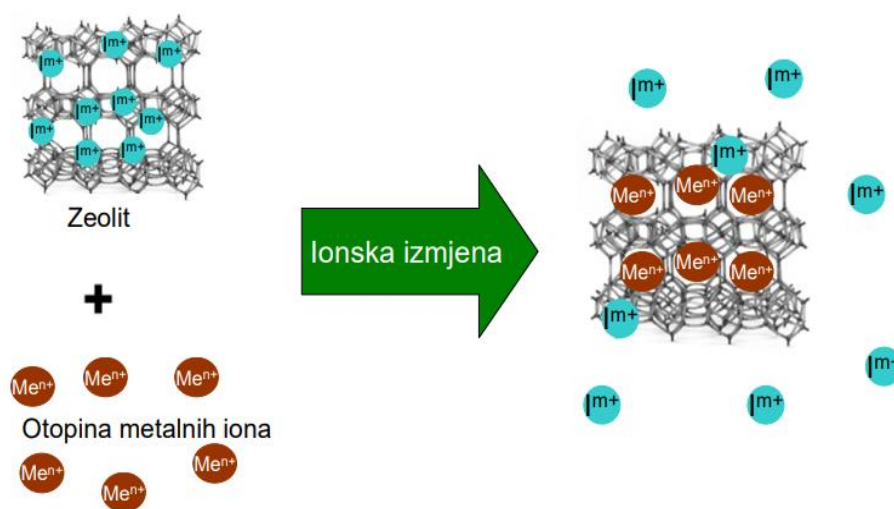
gdje je:

Z - matrica zeolita

$I^{m+}$  - izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture valencije m

$Me^{n+}$  - metalni kation valencije n.

Ionska izmjena (slika 1.6.) ovisi o temperaturi, pH vrijednosti i koncentraciji otopine, a posebice o hidratiziranom ionskom radijusu iona koji sudjeluju u izmjeni.<sup>1</sup>



*Slika 1.6. Prikaz procesa ionske izmjene metalnog iona iz otopine s izmjenjivim kationima iz strukture zeolita<sup>13</sup>*

Proces ionske izmjene je reverzibilan i praćen je stvaranjem slabih van der Waalsovih veza između zeolita i metalnog iona. Kada se kao ionski izmjenjivač koristi prirodni zeolit potrebno je još poznavati i njegov kapacitet, afinitet izmjene i selektivnost.<sup>15</sup>

Kapacitet izmjene je kvantitativno mjerilo sposobnosti izmjene iona, a označava količinu protuiona koju izmjenjivač može izmijeniti po jedinici svoje mase ili volumena ( $\text{mmol g}^{-1}$ ). Razlikuje se ukupni i radni kapacitet. Ukupni kapacitet označava ukupnu količinu iona koja se teorijski može izmijeniti po jedinici mase ili volumena izmjenjivača, dok radni kapacitet predstavlja dio ukupnog kapaciteta i označava mjeru stvarno iskoristivog kapaciteta u provedbi izmjene.<sup>15</sup>



Afinitet izmjene je sposobnost zeolita da izmjenjuje ione, a ovisi o njegovoj kristalnoj strukturi, smještaju i jakosti veze hidratiziranih izmjenjivih kationa, odnosno njihovoj pokretljivosti.<sup>15</sup>

Selektivnost je svojstvo prema kojem zeolit iz otopine veže različitom jačinom, različite ione, a ovisi o tipu zeolita, prirodi izmjenjivih kationa, omjeru Si/Al i temperaturi.<sup>15</sup>

#### *1.1.5.2. KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA*

Zeoliti su odlični industrijski katalizatori zbog postojanja kiselih mjesta u strukturi. Lewisova kisela mjesta u strukturi zeolita predstavljaju elektron akceptore pri interakciji s molekulama i od velike su važnosti u mnogim katalitičkim procesima. Katalitička svojstva prirodnih zeolita uvelike ovise o njihovom porijeklu. Uz prirodne, u katalitičkim procesima sve se više primjenjuju sintetski zeoliti jer su porozniji pa su aktivni u cjelini, za razliku od prirodnih koji su aktivni uglavnom površinski. Također, u prirodnim zeolitima prisutni su tragovi Fe i drugih elemenata koji umanjuju njihova katalitička svojstva.<sup>1</sup>

#### *1.1.5.3. SORPCIJSKA SVOJSTVA ZEOLITA*

Sorpcijska svojstva zeolita temelje se na Brønsted-Lewisovoj teoriji postojanja kiselih i baznih mjesta u mikroporoznoj strukturi. Kisikov atom u Si-O-Al strukturi proton je akceptor te nosi njen negativan naboj i predstavlja potencijalno mjesto za sorpciju pozitivno nabijenih iona. Može sorbirati metalne katione kao i organske molekule, zbog čega se zeolit u prirodi ponaša i kao sorbens. Broj sorpcijskih mjesta ovisi o Si/Al omjeru, što znači da različite vrste zeolita imaju različita sorpcijska svojstva. Za opis ravnoteže procesa sorpcije u sustavu vodena otopina-zeolit, uspješno se primjenjuju empirijske sorpcijske izoterme.<sup>1</sup>

##### *1.1.5.3.1. Langmuirova izoterma*

Matematički izraz za Langmuirov izotermni model je:<sup>17,18</sup>

$$q_e = \frac{K_L \cdot c_e \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (1.3.)$$

gdje je:

$q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet zeolita, mmol g<sup>-1</sup>

$K_L$  – konstanta Langmuirove izoterme

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

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

#### 1.1.5.3.2. Freundlichova izoterma

Freundlichova jednađba dana je izrazom:<sup>17,18</sup>

$$q_e = K_F \cdot (c_e)^\beta \quad (1.4.)$$

gdje je:

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

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

$K_F$  – Freundlichova konstanta (pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta)

$\beta$  – konstanta (pokazatelj adsorpcijske "povoljnosti").

#### 1.1.5.3.3. Tothova izoterma

Tothova izoterma definirana je sljedećom jednađbom:<sup>17,18</sup>

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

gdje je:

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

$q_{max}$  – maksimum sorpcije, mmol g<sup>-1</sup>

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

$K_T$  – Tothova konstanta

$\beta$  – konstanta.

#### 1.1.5.3.4. Redlich-Petersonova izoterma

Jednadžba za Redlich-Petersonovu izotermu glasi:<sup>17,18</sup>

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

gdje je:

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

$q_{max}$  – maksimum sorpcije, mmol g<sup>-1</sup>

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

$K_{RP}$  – Redlich-Petersonova konstanta

$\beta$  – konstanta, faktor heterogenosti.

#### 1.1.5.3.5. Sipsova izoterma

Jednadžba za Sipsovu izotermu glasi:<sup>17,18</sup>

$$q_e = \frac{(K_S \cdot c_e)^\beta \cdot q_{max}}{1 + (K_S \cdot c_e)^\beta} \quad (1.7.)$$

gdje je:

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

$K_S$  – Sipsova konstanta

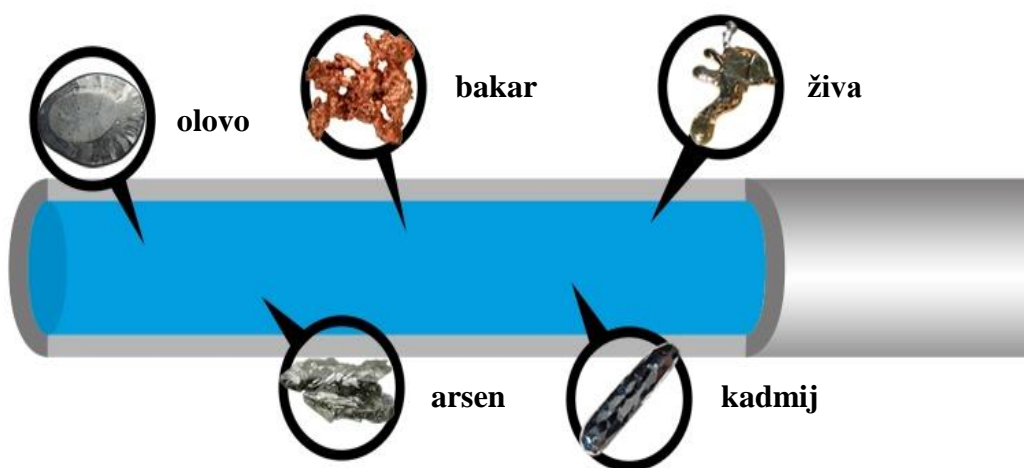
$c_e$  – ravnotežna koncentracija sorbata, mmol dm<sup>-3</sup>

$\beta$  – konstanta (kreće se od 0 do 1)

$q_{max}$  – maksimum sorpcije, mmol g<sup>-1</sup>.

## 1.1. TEŠKI METALI

Teški metali su metali s većom atomskom gustoćom od  $6 \text{ g cm}^{-3}$  i jedan su od najpostojanijih zagađivača otpadnih voda. Također se nazivaju elementima u tragovima. Najčešći otrovni teški metali u otpadnim vodama uključuju arsen, olovo, živu, kadmij, krom, bakar, nikal, srebro i cink (slika 1.7.). Oslobođanje velikih količina teških metala u vodu stvara ozbiljno zdravstvene i ekološke probleme.<sup>19</sup>



*Slika 1.7. Teški metali u otpadnoj vodi<sup>20</sup>*

Pojam teški metali obuhvaća prijelazne metale, neke metaloide, lantanide i aktinide. Svrstavaju se u grupu najopasnijih neorganskih zagađujućih tvari životne sredine zbog svoje nerazgradivosti, težnje ka bioakumulaciji i stvaranju toksičnog efekta čak i pri niskim koncentracijama.<sup>21</sup>

Iako su neki teški metali poput cinka, bakra i kroma nutritivno neophodni za naše tijelo u malim količinama, mogu biti i toksični ako se konzumiraju u velikim količinama. Teški metali koji se najčešće povezuju s trovanjem ljudi su olovo, živa, arsen i kadmij i toksični su pri svim koncentracijama.<sup>19</sup>

### 1.2.1. Izvori onečišćenja teškim metalima

Teški metali se prirodno nalaze u Zemljinoj kori, stoga mogu ući u vodene resurse prirodnim procesima.<sup>20</sup>

Dva glavna izvora teških metala u otpadnim vodama su prirodni i antropogeni (slika 1.8.).<sup>19</sup>

Izvori teških metala u okolišu	Teški metali											
	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
<b>Prirodni izvori</b>												
vulkanske erupcije	+				+		+	+	+	+		+
šumski požari		+			+		+		+	+		+
geološki depoziti		+	+	+	+		+	+	+	+	+	+
pustinjska prašina				+		+		+	+	+		+
<b>Poljoprivredni izvori</b>												
gnojiva i fungicidi		+		+					+	+		+
pesticidi										+		+
<b>Industrijski izvori</b>												
rudnici	+	+					+	+		+		
metalurgija i galvanizacija		+		+	+		+		+	+		+
kemijska industrija		+		+	+	+	+			+	+	+
bojila i pigmenti	+	+		+	+	+				+		+
tekstilna industrija	+	+			+	+	+		+			
rafinacija nafte	+	+		+		+	+		+	+		
<b>Ostali izvori</b>												
otpadne vode iz kućanstava			+	+		+		+				+
komunalni otpad	+				+	+				+	+	+
prijevoz	+	+		+	+	+	+		+	+		+

*Slika 1.8. Prirodni i antropogeni izvori teških metala u okolišu<sup>1</sup>*

Prirodni čimbenici uključuju eroziju tla, vulkanske aktivnosti, urbano otjecanje vode i čestice aerosola. Dokazano je da vulkanske erupcije stvaraju negativno utječu na okoliš, klimu i zdravlje izloženih osoba. Osim pogoršanja društvenih i kemijskih uvjeta plinovima (ugljični dioksid, sumporov dioksid, ugljični monoksid, sumporovodik) koji se oslobađaju tijekom erupcije, oslobađaju se i razni organski spojevi i teški metali, kao što su živa, olovo i zlato. Prisutnost ovih teških metala u vodama je značajno pogoršala kakvoću istih. Također, neke stijene i hlapljive tvari su odgovorne za prisutnost metala u tlu i vodi. To je zato što difuzija kiselih vulkanskih plinova kroz vodopropusne stijene doprinosi hidrološkom prijenosu materijala u vulkanskim slojevima. Vulkanske

aktivnosti su navodno odgovorne za oslobađanje metala kao što su arsen, živa, aluminij, rubidij, olovo, magnezij, bakar, cink i niz drugih.<sup>19</sup>

Također je i erozija tla izvor onečišćenja vode teškim metalima. Dva glavna uzročnika erozije tla su vjetar i voda. Tijekom oborina, sedimentno vezani teški metali se distribuiraju u tlo. Voda koja sadrži agrokemikalije s toksičnom koncentracijom metala ispušta te metale iz sedimenta u tlo i uzrokuje eroziju. Za vrijeme otjecanja uslijed erozije, teški metali se vodom mogu pokupiti i distribuirati u okoliš. U nekim slučajevima, tijekom kiše, otpadni teški metali ispiru se u loše sustave odvodnje i kasnije u obližnje rijeke.<sup>19</sup>

Osim toga, neki aerosoli mogu nositi različite vrste kontaminanata poput oblaka dima i teških metala. Ovi aerosoli koji sadrže teške metale obično se nakupljaju na površini lista u obliku finih čestica i mogu prodrijeti unutar listova preko pora.<sup>19</sup>

Neki od antropogenih izvora teških metala u otpadnim vodama su završna obrada metala i galvanizacija, rudarstvo, tekstilne aktivnosti i nuklearna energija.<sup>19</sup>

Završna obrada metala i galvanizacija uključuju nanošenje tankog zaštitnog sloja na pripremljenu metalnu površinu elektrokemijskim procesima. Tijekom tih procesa može doći do ispuštanja toksičnih metala u otpadne vode. Također, sam proces čišćenja spremnika i obrada otpadnih voda mogu generirati znatne količine vlažnog mulja koji sadrži visoke koncentracije toksičnih metala.<sup>19</sup>

Rudarske aktivnosti također mogu ispuštati toksične metale u okoliš. Djelatnosti rudarenja i taljenja metala se smatraju glavnim izvorima teških metala u okolišu. U sredinama u kojima se te aktivnosti odvijaju postoje velike naslage toksičnih metala u vodama, tlu, usjevima i povrću.<sup>19</sup>

U tekstilnoj industriji zagađenost voda teškim metalima uglavnom potječe od bojenja. Spojevi koji se koriste za ove procese uključuju bakar, krom, nikal i olovo koje je vrlo toksično i kancerogeno.<sup>19</sup>

Nuklearna postrojenja su također opisana kao izvor ispuštanja teških metala poput bakra i cinka u površinske vode. U nuklearnim elektranama se koriste velike količine vode te se nakon završetka procesa otpadne vode, koje sadrže teške metale, ispuštaju u površinske i podzemne vode te tako mogu onečistiti vodene ekosustave.<sup>19</sup>

### 1.2.2. Posljedice onečišćenja otpadnih voda teškim metalima

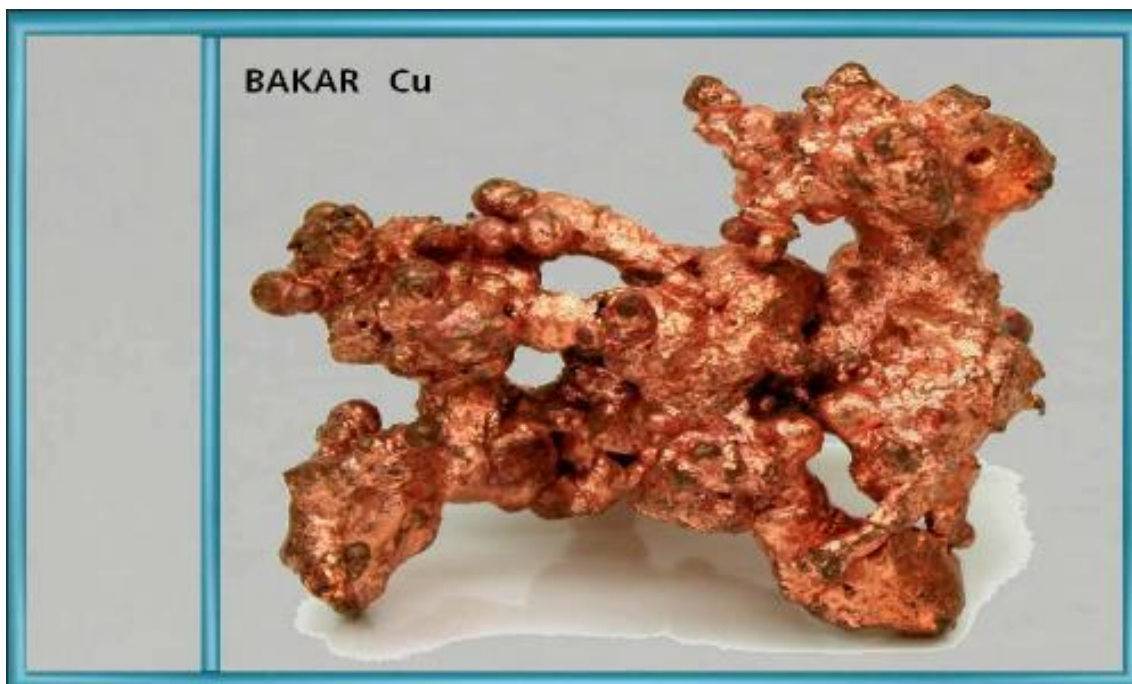
Dospijevanjem teških metala u životnu sredinu pokreće se niz lančanih reakcija koje mijenjaju kvalitetu vode, tla i atmosfere. Prisustvo ovih zagađivača u vodenim sustavima dovodi do promjene fizikalno-kemijskih parametara kvalitete vode, odnosno boje, mirisa, okusa, pH vrijednosti, tvrdoće itd. Teški metali se u prirodnim vodenim sustavima mogu naći u obliku slobodnih iona, kompleksa sa organskim i neorganskim ligandima, disperziranih koloida itd. Bez obzira u kome obliku su prisutni, porast koncentracije ovih zagađivača u vodenim sustavima, odnosno životnoj sredini općenito, negativno se odražava na sve biološke sustave.<sup>21</sup>

Neobrađena i neadekvatno obrađena otpadna voda koja sadrži teške metale može imati veliki utjecaj na zdravlje i okoliš. U vodenim ekosustavima teški metali uvelike mogu smanjiti broj živih organizama. Također imaju negativan učinak na rast vodenih organizama i mogu izazvati ozbiljne poremećaje tom ekosustavu. Prisutnost teških metala predstavlja veliku prijetnju tlima i biljkama koje na njima rastu pa konzumacijom takvih biljaka od strane ljudi i životinja dolazi do štetnog djelovanja i na njih. Utjecaj otpadnih voda zagađenih teškim metalima na ljude može biti toksičan, neurotoksičan, kancerogen, mutagen i teratogen. Teški metali su toksični samo kada ih tijelo ne metabolizira i ne sintetizira te kada se akumuliraju u mekom tkivu. Zbog visoke topljivosti u vodenom okolišu, teški metali se mogu apsorbirati u živim organizmima pa tako i u ljudskom organizmu. Osim na vodene ekosustave teški metali mogu imati i značajan utjecaj na tla što se uglavnom primijeti na biljkama. Neki od učinaka uključuju smanjeno klijanje sjemena i sadržaj lipida, smanjenu aktivnost enzima i rast biljaka, inhibiciju fotosinteze i smanjenje proizvodnje klorofila.<sup>19</sup>

Potrebno je istaknuti da su neki metali u malim koncentracijama neophodni kako za vodene organizme tako i za ljude, međutim, u prevelikim količinama mogu biti vrlo toksični. Neki od njih, poput željeza, cinka, nikla, mangana, kroma, bakra i kobalta, su esencijalni za ljudski organizam pa njihov nedostatak može biti štetan, ali i visoka koncentracija istih može biti štetna.<sup>19</sup>

### 1.2.2.1. BAKAR

Bakar (slika 1.9.) je kemijski element koji je smješten u jedanaestoj skupini periodnog sustava elementa i pripada skupini prijelaznih metala. Atomska masa bakra iznosi  $63 \text{ g mol}^{-1}$ , a talište iznosi  $1083^\circ\text{C}$ . Gustoća bakra je  $8,92 \text{ g cm}^{-3}$ .<sup>22</sup>



*Slika 1.9. Bakar*<sup>23</sup>

To je metal svijetle crvenosmeđe boje, kubične plošno centrirane kristalne rešetke. Nije polimorfan. U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Lako se kuje, valja (na hladno i vruće) i izvlači u vrlo tanke žice. Može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. Odlično provodi električnu struju i toplinu. Relativno je postojan na zraku, a izlaganjem utjecaju atmosferilija dobiva zeleno-bijelu patinu (malahit) koja ga štiti od daljnje oksidacije. Patina može biti i drukčijeg kemijskog sastava (hidroksisulfat, hidroksiklorid), ovisno o čistoćama u atmosferi. Patina se često i umjetno stvara na raznim predmetima (npr. bakrenim krovovima i skulpturama) radi zaštite od utjecaja atmosfere. Zbog pozitivnoga redoks potencijala bakar se ne otapa u kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje.<sup>24</sup>

Zbog izuzetno visoke električne i toplinske vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrih mehaničkih svojstava bakar ima vrlo široku primjenu, naročito u elektrotehnici. Služi za izradu grijača, uparivača, cijevi i kotlova u prehrambenoj industriji. U



građevinarstvu se primjenjuje za izradu velikih pokrova koji, zbog svojstava bakrene patine, imaju veliku trajnost i specifičan izgled. U metalurgiji ima veliku primjenu kao legirajući metal.<sup>24</sup>

#### *1.2.2.1.1. Rasprostranjenost bakra u prirodi*

U prirodi se nalazi u malim količinama samorodan i kao takav je rijedak u elementarnom stanju. Može ga se naći raspršenoga u stijenama u obliku sitnog zrnja, pločica, grančica ili mahovinasto isprepletenih niti. Najviše ga ima u sulfidnim rudama (halkopirit, kovelit, halkozin i bornit), zatim u oksidnim (kuprit;  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) i u karbonatnim rudama (zeleni malahit i plavi azurit). Halkopirit daje oko 80 % svjetske proizvodnje bakra (sa srebrom i zlatom kao nusproduktima), zatim najčešće rude su halkocit, halkantit, azurit, zeleni malahit (ili kao crvena stijena), brohantit, te kuprit.<sup>24</sup>

#### *1.2.2.1.2. Bakar u tlu*

Povišena koncentracija bakra u tlu djeluje depresivno na rast biljaka, smanjuje klijanje sjemena i antagonistički djeluje na druge mikrolemente. Općenito se može reći da pokretljivost bakra u tlu raste sa zakiseljavanjem tla, a smanjuje povećanjem pH vrijednosti. Pokretljivost bakra u biljkama je osrednja. Ako ga nema dovoljno, kretanje iz korijena u gornje dijelove biljke, kao i iz starijih listova u mlade, neznatno je. Koncentracija bakra u biljkama kreće se od 3 do 15  $\text{mg kg}^{-1}$  u suhoj tvari. Sadržaj preko 15  $\text{mg kg}^{-1}$  ukazuje na veliku koncentraciju ovog elementa. Do toksičnog djelovanja ovog elementa dolazi ako je njegov ukupan sadržaj u tlu od 25 do 40  $\text{mg kg}^{-1}$  i ako je pri tome pH vrijednost tla ispod 5,5. Može se reći da se velika količina bakra javlja u kiselim tlima. Bakru, kao ekološkom čimbeniku, treba pokloniti odgovarajuću pažnju imajući u vidu ne samo potrebe biljaka i životinja za ovim elementom, već i činjenicu da je u većim koncentracijama veoma toksičan. Kod promatranja problema odlaganja različitih materijala na tlo, za uspoređivanje toksičnosti raznih metala uvedeno je da je toksičnost cinka za biljke jednaka jedan. Tako je utvrđeno da je bakar dva puta toksičniji od cinka. Ovaj faktor može se koristiti za grubu usporedbu, jer na toksičnost utječe organska tvar, količina fosfata i pH-vrijednost. Očekivani sadržaj bakra u tlu je oko 20 ppm. Pri pH vrijednostima i sadržaju molekuskog kisika koji prevladavaju u većini tala, dominantna ionska forma bakra je dvovalentni kation  $\text{Cu}^{2+}$ .<sup>25</sup>

### *1.2.2.1.3. Bakar u organizmu*

Bakar je jedan od esencijalnih elemenata u tragovima kojeg se u ljudskom organizmu može pronaći u količinama od 100 mg. Taj aktivni metal je uključen u veliki broj bioloških procesa – antioksidacijsku zaštitu, imunitet, eritropoezu, sinteza neuropeptida te funkcioniranje mnogih redoks enzima među kojima se posebno ističe ceruloplazmin čija oksidacijska aktivnost je ovisna o bakru kao ko-čimbeniku. Stoga, svaka promjena koncentracije bakra u organizmu može uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme.<sup>26</sup>

Većina namirnica sadrži bakar i uglavnom je njegov dnevni unos hranom dovoljan organizmu bez potrebe za dodacima prehrani koji sadrže bakar. Dnevna potreba za unosom bakra različita je i ovisna o dobi i spolu.<sup>27</sup>

Bakar je u organizmu vezan za enzime, a slobodan, tj. nevezan može uzrokovati toksičnosti u organizmu. Uzimanje već relativno malih količina nevezanog bakra uzrokuje mučninu i povraćanje. Zajedno s enzimima, bakar sudjeluje u prijenosu elektrona u stanicama i zaštiti organizma od slobodnih radikala. Nalazi se u crvenim i bijelim krvnim stanicama, sudjeluje u izgradnji elastičnog tkiva krvnih žila, u prijenosu živčanih impulsa, u normalnom funkcioniranju imunog sustava, te je dio sustava keratinizacije, pigmentacije i kakovće kose. Do toksičnosti bakra dolazi unosom znatno veće količine bakra kao što je trovanje modrom galicom, trovanje kod neispravnih aparata za dijalizu ili kod bakrenih posuda za kuhanje.<sup>27</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. MATERIJAL I KEMIKALIJE

Zeolit NaX (Sigma-Aldrich) je korišten kao sorbens. Prosijan je na veličinu čestica  $< 50 \mu\text{m}$  (slika 2.1.).



*Slika 2.1. Usitnjene čestice zeolita NaX*

Kao izvor bakrovih iona korištene su vodene otopine bakrovog(II) klorida, 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 (slika 2.3.)



*Slika 2.3. Vodena kupelj s trešnjom*

- ✓ UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25 (slika 2.4.).



*Slika 2.4. UV/VIS Spektrofotometar*

### 2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Osušene i prosijane čestice zeolita ( $< 50 \mu\text{m}$ ) korištene su kao sorbens dok su kao sorbat korištene vodene otopine bakrovih iona pripremljene otapanjem  $\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u ultračistoj vodi. Pripremljeno je pet otopina bakrovih iona različitih početnih koncentracija:  $3,834 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,664 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,328 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $19,050 \text{ mmol dm}^{-3}$  i  $28,557 \text{ mmol dm}^{-3}$ .

U svakom šaržnom reaktoru pripremljena je suspenzija miješanjem 1 g zeolita s  $0,200 \text{ dm}^3$  otopine bakrovih iona odgovarajuće koncentracije.

Miješanje suspenzije je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnim temperaturama od  $28^\circ\text{C}$  i  $31^\circ\text{C}$  te brzini okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od 1,5 h (slika 2.5.). Iz svakog šaržnog reaktora uzeli su se uzorci suspenzije u određenim vremenskim intervalima kako bi se odredio trenutak uspostave ravnoteže. Kako se radi o jako finim česticama zeolita pretpostavlja se uspostava ravnoteže vrlo brzo nakon pripreme suspenzije te je stoga prvi uzorak uzet već nakon 30 minuta. Jedan od ciljeva je bio i odrediti koliko brzo se uspostavi ravnoteža. Nakon 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 kroz pola sata.



*Slika 2.5. Reaktori u vodenoj kupelji s trešnjom*

### 2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona i učinkovitost sorpcije na zeolitu

Količina sorbiranih bakrovih iona na zeolitu se izračuna kao razlika početne koncentracije bakrovih iona u otopini i koncentracije bakrovih iona u otopini nakon uspostave ravnoteže 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<sup>-3</sup>

$c_e$  – ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$V$  – volumen bakrovog(II) klorida, 0,2 dm<sup>3</sup>

$m$  – masa zeolita, 1 g.

Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na zeolitu izračunata je prema jednadžbi:

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

### 2.3.2. Matematička obrada rezultata

Početne ( $c_0$ ) i ravnotežne koncentracije ( $c_e$ ) bakrovih iona u otopini potrebne su za izračun količine bakrovih iona sorbiranih iz odgovarajućih otopina na zeolitu ( $q_e$ ) primjenom jednadžbe (2.1.) te učinkovitosti sorpcije primjenom jednadžbe (2.2.). Preko podataka za  $q_e$  i  $c_e$  izvršeno je testiranje na različitim modelima sorpcijskih izoterma, jednadžbe (1.3.) – (1.7.), uz pomoć računala i odgovarajuće programske podrške.

Microsoft Excel 2015. je korišten za izračun vrijednosti za  $q_e$  i učinkovitost sorpcije, dok je pri razvoju i testiranju modela korišten matematički programski paket Mathcad 15.



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

### 3.1. USPOREDBA KOLIČINE SORBIRANIH BAKROVIH IONA NA ZEOLITU TE UČINKOVITOSTI SOPRCIJE PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

Količine bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida sorbiranih na zeolitu pri dvije različite temperature (28°C i 31°C) računaju se prema jednadžbi (2.1.) dok su u tablici 3.1. prikazani eksperimentalni podatci za svaku suspenziju teškog metala (početna koncentracija bakrovih iona ( $c_0$ ) i ravnotežna koncentracija bakrovih iona ( $c_e$ )). Podatci su dobiveni pri brzini miješanja suspenzije od 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i trajanju eksperimenta 1,5 h.

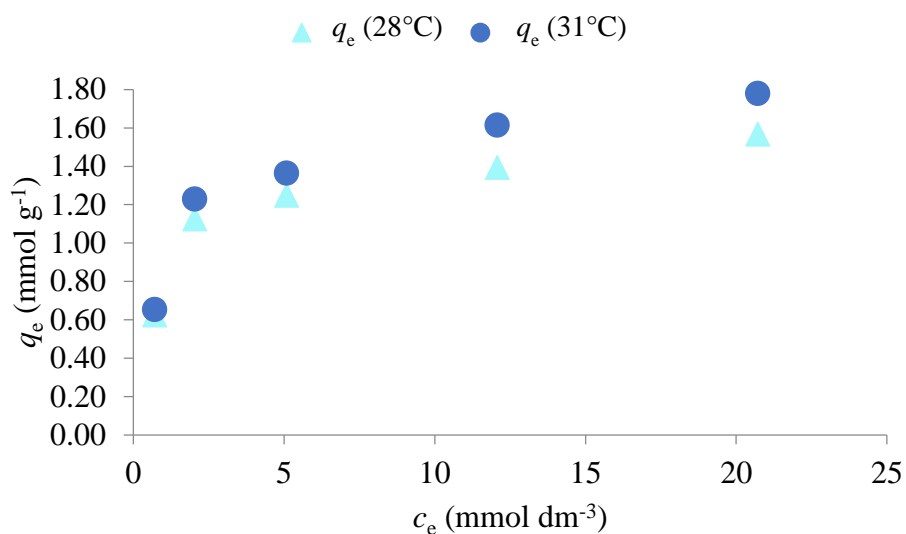
Jedan od ciljeva je bio odrediti i koliko je vremenski potrebno da se uspostavi ravnoteža te je ustanovljeno da se ravnoteža uspostavila kroz pola sata. Razlog tome leži u činjenici da je kao sorbens upotrijebljen sintetski zeolit NaX koji je samljeven na jako finu frakciju prosječne veličine čestica < od 50  $\mu\text{m}$ .

**Tablica 3.1.** Eksperimentalni podatci dobiveni pri 28°C i 31°C, 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i  $t=1,5$  h za sorpciju bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida na zeolitu

	$c_0$ (mmol $\text{dm}^{-3}$ )	3,834	7,664	11,328	19,050	28,557
<b>28°C</b>	$c_e$ (mmol $\text{dm}^{-3}$ )	0,711	2,037	5,082	12,079	20,721
<b>31°C</b>	$c_e$ (mmol $\text{dm}^{-3}$ )	0,562	1,517	4,508	10,978	19,655

Na slici 3.1. prikazana je ovisnost količine sorbiranih bakrovih iona ( $q_e$ ) iz otopine bakrovog(II) klorida na zeolitu o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) pri dvije različite temperature: 28°C i 31°C.

Uočava se kako ravnotežna količina sorbiranih bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida na zeolitu ( $q_e$ ) raste s povećanjem ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ). Ono što je također evidentno jest da je količina sorbiranih bakrovih iona viša pri odabranoj temperaturi od 31°C za sve početne koncentracije od količine bakrovih iona koja se sorbirala pri nižoj odabranoj temperaturi provedbe eksperimenta (28°C).



**Slika 3.1.** Količina bakrovih iona sorbiranih iz bakrovog(II) klorida na zeolitu u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini pri 28°C i 31°C

Kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida pri temperaturi od 28°C maksimalni kapacitet sorpcije iznosi 1,567 mmol g<sup>-1</sup> dok pri višoj temperaturi provedbe eksperimenta (31°C) maksimalni kapacitet sorpcije bakrovih iona na zeolitu iznosi 1,780 mmol g<sup>-1</sup>.

U tablici 3.2. prikazana je učinkovitost sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida na zeolitu izračunata prema jednadžbi (2.2.).

**Tablica 3.2.** Uspješnost uklanjanja bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida sorpcijom na zeolitu pri 28°C i 31°C

početna koncentracija otopine bakrovog(II) klorida (mmol dm <sup>-3</sup> )	% sorpcije bakrovih iona pri 28°C	% sorpcije bakrovih iona pri 31°C
3,834	81,457	85,341
7,664	73,418	80,201
11,328	55,139	60,206
19,050	36,593	42,373
28,557	27,440	31,173

Iz tablice 3.2. može se uočiti stalan pad učinka sorpcije bakrovih iona na zeolitu s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini, neovisno pri kojoj se temperaturi odvija proces sorpcije bakrovih iona na zeolitu. Također, uočava se i da je učinak sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX nešto viši ako se proces izvodi pri višoj temperaturi za sve početne koncentracije.

Porast u količini bakrovih iona sorbiranih na zeolitu je posljedica smanjene efektivne veličine iona uzrokovan smanjenjem hidratacijskog omotača oko iona. Ovaj učinak omogućuje difuziju iona u unutrašnje pore zeolita. Isti trend je uočen i u istraživanju utjecaja temperature na sorpciju bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata na zeolitu NaX. Sorpcija je ispitivana pri tri različiti temperature: 25°C, 35°C i 45°C.<sup>28</sup>

Temperatura je važan čimbenik koji utječe na proces sorpcije teških metala na zeolitu te u većini slučajeva sorpcija raste s porastom temperature.

### 3.2. TESTIRANJE I USPOREDBA SORPCIJSKIH IZOTERMI

Najbolje slaganje modela izoterme s eksperimentalnim podatcima može se dobiti usporedbom eksperimentalnih rezultata s modelima izotermi koje se koriste za opisivanje sorpcijske ravnoteže, jednačbe (1.3.) – (1.7.).

Naveden je primjer proračuna Langmuirove izoterme za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na zeolitu pri 31°C:

$n := 5$	
$i := 1..n$	
$ce_i :=$	$qe_i :=$
0.5620	0.6543
1.5174	1.2293
4.5079	1.3640
10.9780	1.6144
19.6550	1.7804

$K := 1$        $M := 1.8$   
~~~~~

Given

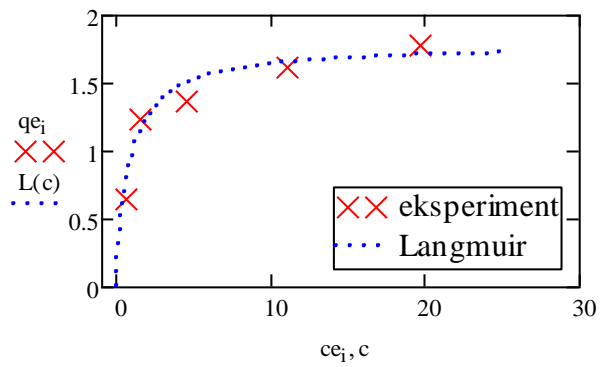
$$\frac{d}{dK} \sum_{i=1}^n \left[ qe_i - \left( \frac{K \cdot ce_i \cdot M}{1 + K \cdot ce_i} \right) \right]^2 = 0$$

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

$$\begin{pmatrix} K \\ M \end{pmatrix} := \text{Minerr}(K, M) = \begin{pmatrix} 1.138 \\ 1.775 \end{pmatrix}$$

$c := 0, 0.01, 0.25$   
~~~~~

$$L(c) := \frac{K \cdot c \cdot M}{1 + K \cdot c}$$



$$z_i := \frac{K \cdot ce_i \cdot M}{1 + K \cdot ce_i}$$

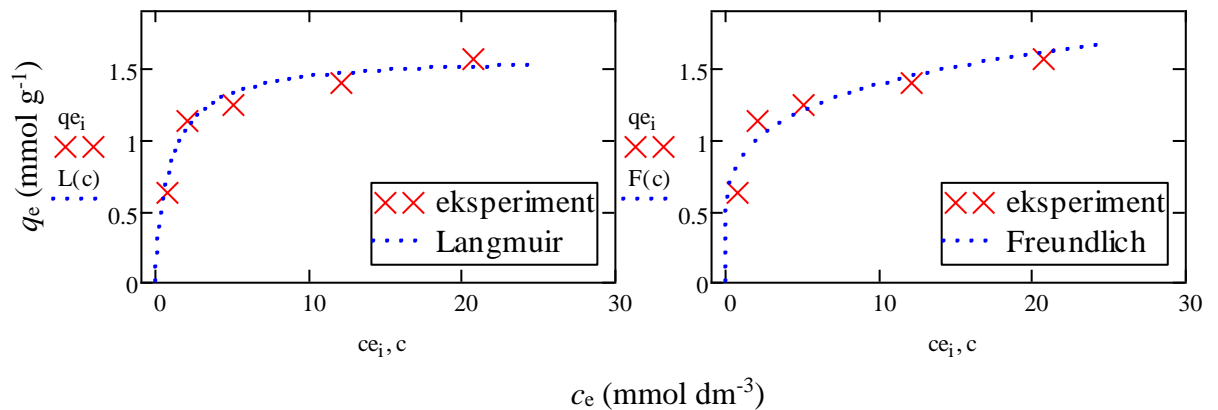
$$RMSE := \sqrt{\frac{1}{n-2} \cdot \sum_{i=1}^n [(qe_i) - z_i]^2}$$

$$RMSE = 0.1076$$

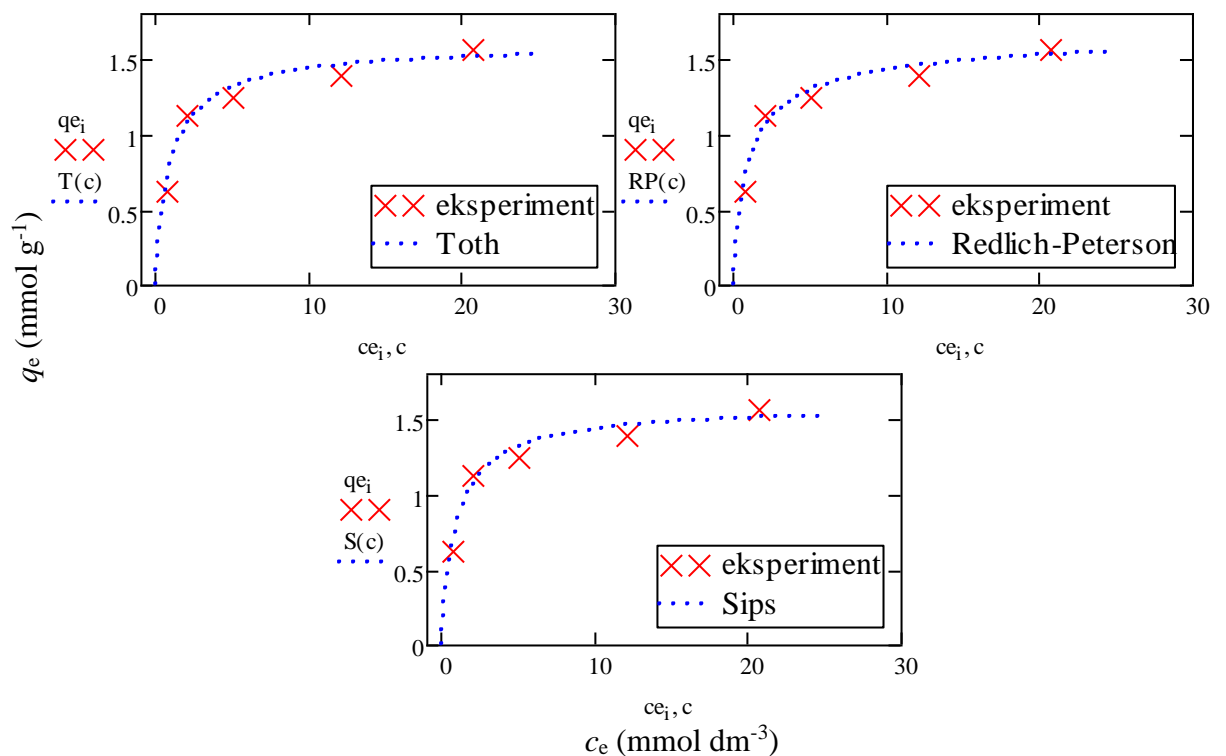
$$\chi := \sum_{i=1}^n \frac{[(qe_i) - z_i]^2}{z_i}$$

$$\chi = 0.0263$$

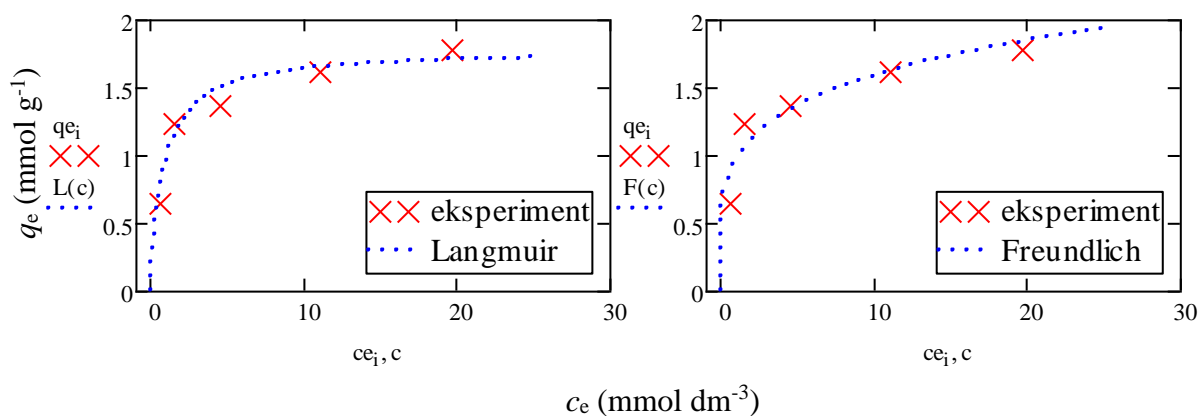
Na slikama 3.2. - 3.5. prikazano je slaganje dviju dvoparametarskih (Langmuirova i Freundlichova) i triju troparametarskih (Tothova, Redlich-Petersonova i Sipsova) izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida na zeolitu pri dvije različite temperature (28°C i 31°C).



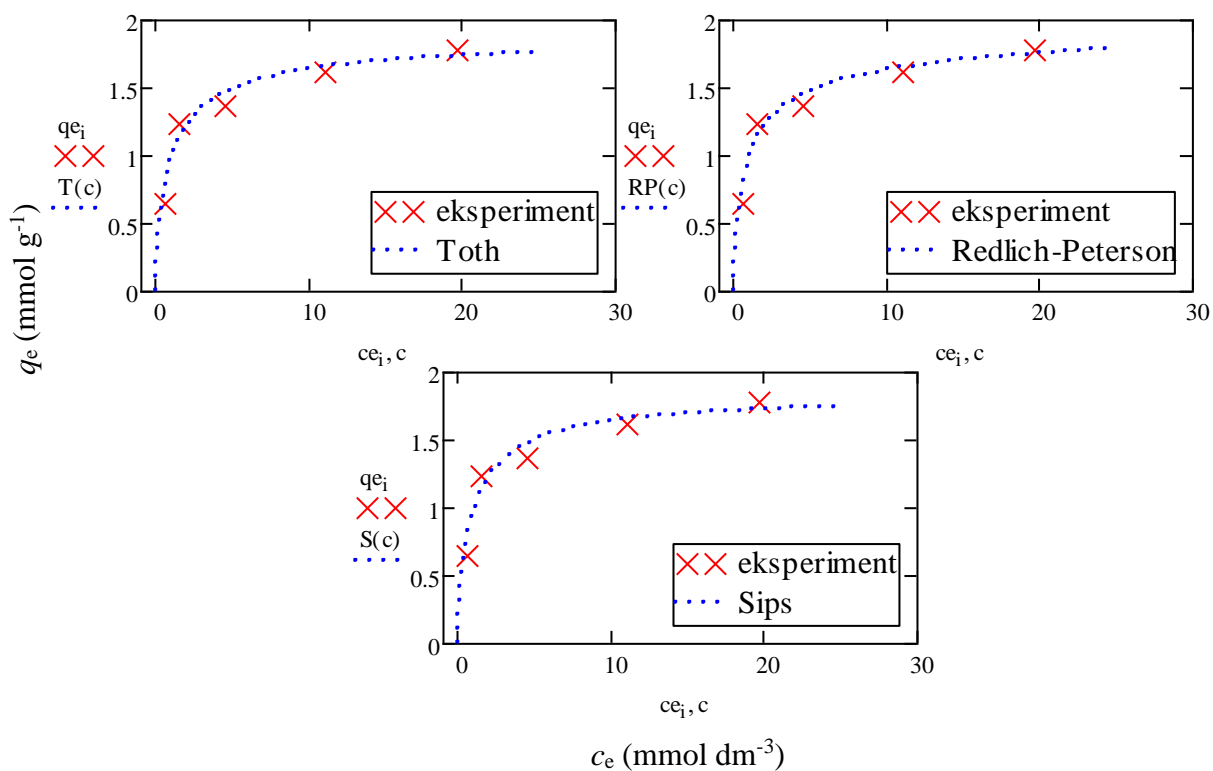
**Slika 3.2.** Slaganje odabranih dvoparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za sorpciju bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida pri 28°C



**Slika 3.3.** Slaganje odabranih troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za sorpciju bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida pri 28°C



**Slika 3.4.** Slaganje odabranih dvoparametarskih izoterma s eksperimentalnim podatcima za sorpciju bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida pri 31°C



**Slika 3.5.** Slaganje odabranih troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podatcima za sorpciju bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida pri 31°C



Slike 3.2. do 3.5. prikazuju slaganje odabranih dvoparametarskih i troparametarskih izoterma s eksperimentalnim podacima za sorpciju bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida na zeolitu pri dvije temperature (28°C i 31°C). Iz navedenih slika je vidljivo dobro slaganje svih odabranih modela izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima i to za obje odabrane temperature provedbe procesa sorpcije.

Međutim, kako su svi modeli izoterma pokazali dobro slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima potrebno je uzeti i druge parametre u obzir kako bi procjena kvalitete slaganja odabranih modela izoterma bila preciznija. Stoga su se pratile i vrijednosti izračunatih RMSE i  $\chi^2$  kao i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta sorpcije bakrovih iona s maksimalnim eksperimentalnim kapacitetom sorpcije bakrovih iona, što je prikazano u tablicama 3.3. i 3.4.

Prema izračunatim statističkim parametrima slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za sorpciju bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida na zeolitu te uzimajući u obzir i slaganje vrijednosti eksperimentalno dobivenog kapaciteta sorpcije bakrovih iona na zeolitu i onog računski dobivenog, ističe se Langmuirov model, i to kod obje odabrane temperature. Drugi modeli koji se također jako dobro slažu s eksperimentalnim podacima su Toth i Sipsov model.

Redlich-Petersonov model prelazi u Langmuirov model kad se vrijednost konstante  $\beta$  izjednači sa 1<sup>17</sup>, a vidljivo je iz tablica 3.3. i 3.4. da  $\beta$  teži jedinici ( $\beta=0,958$  pri 28°C,  $\beta=0,936$  pri 31°C).

S druge strane, Sipsov model pri višim koncentracijama adsorbata također prelazi u Langmuirov model.<sup>17</sup> Oba navedena modela su troparametarska modela.

S obzirom na navedeno, a imajući na umu da je i Langmuirov model pokazao jako dobro slaganje i da se uvrštava u dvoparametarske modele, može se uzeti kao model izoterme koja nabolje opisuje slaganje eksperimentalnih podataka s modelima za sorpciju bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida na zeolitu pri obje odabrane temperature provedbe procesa sorpcije (28°C i 31°C).

**Tablica 3.3.** Parametri ispitivanih izoterma i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na zeolitu

izoterma	parametar	$T=306\text{ K}; N=200\text{ okr min}^{-1}; t=3\text{ h}$
<b>Eksperimentalni podatak</b>	$q_{\max}$	<b>1,567</b>
Langmuirova	$K_L$	0,998
	$q_{\max}$	1,570
	RMSE	0,077
	$\chi^2$	0,015
Freundlichova	$K_F$	0,841
	$\beta$	0,212
	RMSE	0,132
	$\chi^2$	0,059
Tothova	$K_T$	1,115
	$q_{\max}$	1,603
	$\beta$	0,907
	RMSE	0,077
	$\chi^2$	0,015
Redlich-Petersonova	$K_{RP}$	1,332
	$q_{\max}$	1,379
	$\beta$	0,958
	RMSE	0,073
	$\chi^2$	0,015
Sipsova	$K_S$	0,987
	$q_{\max}$	1,581
	$\beta$	0,972
	RMSE	0,077
	$\chi^2$	0,015

gdje su:

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

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

$\chi^2$  – hi-kvadrat test

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

**Tablica 3.4.** Parametri ispitivanih izoterma i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za sorpciju bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida na zeolitu

izoterma	parametar	$T=306\text{ K}; N=200\text{ okr min}^{-1}; t=3\text{ h}$
<b>Eksperimentalni podatak</b>	$q_{\max}$	<b>1,780</b>
Langmuirova	$K_L$	1,138
	$q_{\max}$	1,775
	RMSE	0,108
	$\chi^2$	0,026
Freundlichova	$K_F$	0,956
	$\beta$	0,218
	RMSE	0,156
	$\chi^2$	0,076
Tothova	$K_T$	1,558
	$q_{\max}$	1,889
	$\beta$	0,771
	RMSE	0,104
	$\chi^2$	0,028
Redlich-Petersonova	$K_{RP}$	1,804
	$q_{\max}$	1,438
	$\beta$	0,936
	RMSE	0,098
	$\chi^2$	0,026
Sipsova	$K_S$	1,049
	$q_{\max}$	1,843
	$\beta$	0,869
	RMSE	0,106
	$\chi^2$	0,029

gdje su:

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

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

$\chi^2$  – hi-kvadrat test

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

## **4. ZAKLJUČAK**

Uspješno je provedena sorpcija bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida pri dvije različite temperature (28°C i 31°C) pri stalnoj brzini okretaja od 200 okr min<sup>-1</sup> i trajanju eksperimenta od 1,5 h.

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- ✓ Ravnotežna količina sorbiranih bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida na zeolitu ( $q_e$ ) raste s povećanjem ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) pri obje odabrane temperature provedbe eksperimenta (28°C i 31°C).
- ✓ Kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida pri temperaturi od 28°C maksimalni kapacitet sorpcije iznosi 1,567 mmol g<sup>-1</sup> dok pri višoj temperaturi provedbe eksperimenta (31°C) maksimalni kapacitet sorpcije bakrovih iona na zeolitu iznosi 1,780 mmol g<sup>-1</sup>.
- ✓ Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na zeolitu opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Nadalje, uočava se i da je učinak sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX nešto viši ako se proces izvodi pri višoj temperaturi za sve početne koncentracije.
- ✓ Procjenom kvalitete slaganja sorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta sorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara RMSE i  $\chi^2$ -testa, može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Langmuirova izoterma kod sorpcije bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) klorida pri svim odabranim temperaturama provedbe procesa sorpcije (28°C i 31°C).

## **5. LITERATURA**

1. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit – vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.
2. *H. J. Grubišić Čabo*, Primjena modificiranog prirodnog zeolita kao materijala za in situ remedijaciju podzemnih voda onečišćenih bakrom i kadmijem, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.
3. *M. Vujica*, Antibakterijski učinak zeolita sa sadržajem bakra, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2016.
4. URL: <https://cool.culturalheritage.org/byorg/abbey/an/an20/an20-7/an20-702.html> (15.9.2022.)
5. *K. Blatarić*, Utjecaj tipa miješala i prisutnosti razbijala virova na ionsku izmjenu u kotlastom reaktoru, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2019.
6. *K. Dostal*, Istraživanje ravnoteže sorpcije bakrovih iona na zeolitu A, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2017.
7. *A. Čović*, Vezivanje nikla na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit - utjecaj početne pH vrijednosti otopine, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.
8. URL: <https://az.wikipedia.org/wiki/Klinoptilolit#/media/Fayl:Clinoptilolite-Na-269082.jpg> slika (3.9.2022.)
9. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnosti njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Kem. Ind.* **53** (2004) 449-458.
10. *D. W. Breck*, Crystalline molecular sieves. *J. Chem. Educ.* **41** (1964) 678-689.
11. *M. Milinović*, Ispitivanje sorpcije bakra na prirodnom zeolitu (T=298; d=71-90 mikrometara), Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.
12. *M. Miletić*, Analiza uzastopnog vezanja i regeneracije cinka na zeolitu postupkom u koloni, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2015.
13. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.
14. *C. Martínez, A. Corma*, Zeolites. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 103-131 (2013).
15. *K. Gavrić*, Primjena modificiranog prirodnog zeolita kao materijala za in situ remedijaciju podzemnih voda onečišćenih olovom i cinkom, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.

16. *L. Tomić*, Vezivanje mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit - utjecaj početne pH vrijednosti otopine, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.
17. *K. Y. Foo, B. H. Hameed*, Insights into modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 2-10.
18. *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.
19. *O. B. Akpor1, G. O. Ohiozor, T. D. Olaolu*, Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation, *Adv. Biosci. Bioeng.* **2** (2014) 37-43.
20. URL: <https://www.freedrinkingwater.com/water-education/quality-water-heavy-metal-page2.htm> (28.9.2022.)
21. *A. Đukić*, Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan(IV) oksid, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, 2015.
22. *I. Trubelja*, A-TIG zavarivanje bakra, Diplomski rad, Sveučilište Sjever, 2022.
23. URL: <http://www.koval.hr/blogeky/minerali/minerali/bakar.html> (3.10.2022.)
24. URL: <http://www.koval.hr/blogeky/minerali/minerali/bakar.html> (5.10.2022.)
25. *I. Baletić*, Sjetvena grbica (*Lepidium sativum* L.) kao potencijalni hiperakumulator bakra, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2017.
26. *I. Suša*, Uvođenje metode za određivanje bakra u serumu primjenom atomske apsorpcijske spektrofotometrije, Diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, 2017.
27. *I. Kovačević*, Određivanje bakra u ljudskom urinu primjenom atomske apsorpcijske spektrofotometrije, Diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, 2020.
28. *S. Svilović, D. Rušić, and R. Žanetić*, Thermodynamics and Adsorption Isotherms of Copper Ions Removal from Solutions Using Synthetic Zeolite X, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **22** (3) (2008) 299-305.