

# Ravnoteža sorpcije bakra na kaolinu (T=298 K)

---

Varenina, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:467934>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-22**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKRA NA KAOLINU (T = 298 K)**

**ZAVRŠNI RAD**

**IVAN VARENINA**

**Matični broj: 1113**

**Split, srpanj 2019.**



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

**RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKRA NA KAOLINU (T = 298 K)**

**ZAVRŠNI RAD**

**IVAN VARENINA**

**Matični broj: 1113**

**Split, srpanj 2019.**

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

**KAOLIN COPPER SORPTION EQUILIBRIUM (T = 298 K)**

**BACHELOR THESIS**

**IVAN VARENINA**

**Parent number: 1113**

**Split, July 2019**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## ZAVRŠNI RAD

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

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo  
**Tema rada** je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

**Mentor:** doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek  
**Pomoć pri izradi:** Anđela Čović, mag. ing. chem. ing.; Stipe Čubelić, ing.

### RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKRA NA KAOLINU (T = 298 K)

Ivan Varenina, 1113

**Sažetak:** Ispitana je sorpcija bakrovih iona na kaolinu u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ( $2,289 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $4,789 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,836 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $10,727 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $13,539 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 298 K, brzini miješanja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od 48 h. Koncentracije bakrovih iona prije i nakon sorpcije su određene spektrofotometrijski. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se količina sorbiranih bakrovih iona ( $q_e$ ) ne mijenja s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) te iznosi  $q_e = 0,016 \text{ mmol g}^{-1}$ . Tako dobivena vrijednost za količinu sorbiranih bakrovih iona na kaolinu predstavlja maksimalnu količinu bakrovih iona koja se može sorbirati na kaolinu za uvjete pri kojima je eksperiment proveden. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od  $2,289 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi 3,413 % te nakon toga opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Kapacitet izmjene kationa iznosi  $CEC = 5,3 \text{ M}^+ / 100 \text{ g}$  iz čega se može zaključiti kako kaolin nema značajnu sposobnost izmjene iona, dok FTIR spektri, prije i nakon sorpcije, pokazuju kako nije došlo da promjene u strukturi kaolina.

**Ključne riječi:** kaolin, sorpcija, bakar, kapacitet izmjene kationa, CEC-vrijednost, FTIR

**Rad sadrži:** 44 stranice, 16 slika, 4 tablice, 17 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |   |             |
|---|-------------|
| 1. Doc. dr. sc. Ivana Generalić Mekinić | predsjednik |
| 2. Doc. dr. sc. Franko Burčul           | član        |
| 3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek      | član-mentor |

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

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Undergraduate study of Chemical technology, Orientation: Chemical engineering**

**Scientific area:** Tehnical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

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

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

**Technical assistance:** Anđela Čović, mag. ing. cheming.; Stipe Čubelić, ing.

### KAOLIN COPPER SORPTION EQUILIBRIUM (T = 298 K)

Ivan Varenina, 1113

**Abstract:** The sorption of copper ions on kaolin was studied depending on the different initial concentrations of copper ions solutions ( $2.289 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $4.789 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7.836 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $10.727 \text{ mmol dm}^{-3}$ , and  $13.539 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). The experiment was carried out at a constant temperature of 298 K, stirring speed of 200 rpm for 48 h. Concentrations of copper ions before and after the sorption were determined using spectrophotometer. Based on the results obtained it can be concluded that there is no change in the amount of copper ions sorbed ( $q_e$ ) with the increase of the equilibrium concentration of copper ions in solution ( $c_e$ ) with the value of  $q_e = 0.016 \text{ mmol g}^{-1}$ . The obtained value for the amount of copper ions sorbed on kaolin represents the maximum amount of copper ions that can be sorbed on the kaolin for conditions under which the experiment was conducted. The copper ion sorption efficiency reaches its maximum value for the lowest initial concentration of  $2.289 \text{ mmol dm}^{-3}$  with the value of 3.413 % and then decreases with the increase of initial concentration of copper ion in solution. The cation exchange capacity is  $CEC = 5.3 \text{ M}^+ / 100 \text{ g}$  from which it can be concluded that kaolin has no significant ability to exchange the ions, whereas the FTIR spectra before and after sorption show that there was no change in the kaolin structure.

**Keywords:** kaolin, sorption, copper, cation exchange capacity, CEC-value, FTIR

**Thesis contains:** 44 pages, 16 pictures, 4 tables, 17 literary references

**Original in:** Croatian

**Deefence Committee:**

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Ivana Generalić Mekinić, PhD, assistant prof. | chair person |
| 2. Franko Burčul, PhD, assistant prof.           | member       |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD, assistant prof.      | supervisor   |

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

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

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



## **Zahvala**

*Zahvalu želim posvetiti prijateljima i profesorima koji su mi pružili podršku.*

*Posebno se želim zahvaliti Zavodu za anorgansku tehnologiju te mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku, koji mi je pomogao u izradi ovog rada i bio tu za svaki moj upit.*

**HVALA!**

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  različitih početnih koncentracija ( $2,289 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $4,789 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,836 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $10,727 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $13,539 \text{ mmol dm}^{-3}$ ).
- Pripremiti suspenzije dodatkom kaolina otopinama bakrovih iona i provesti sorpciju u šaržnom reaktoru pri odabranim uvjetima rada (temperatura od  $298 \text{ K}$  te brzina okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ ).
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija bakrovog(II) klorida dihidrata na ravnotežnu sorpciju bakra na kaolinu.
- Procijeniti učinkovitost sorpcije bakrovih iona na kaolinu.
- Odrediti kapacitet izmjene kaolina (*CEC*-vrijednost).
- Provesti FTIR analizu kaolina, prije i nakon sorpcije.

## SAŽETAK

Ispitana je sorpcija bakrovih iona na kaolinu u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ( $2,289 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $4,789 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,836 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $10,727 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $13,539 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od  $298 \text{ K}$ , brzini miješanja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od  $48 \text{ h}$ . Koncentracije bakrovih iona prije i nakon sorpcije su određene spektrofotometrijski. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se količina sorbiranih bakrovih iona ( $q_e$ ) ne mijenja s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) te iznosi  $q_e = 0,016 \text{ mmol g}^{-1}$ . Tako dobivena vrijednost za količinu sorbiranih bakrovih iona na kaolinu predstavlja maksimalnu količinu bakrovih iona koja se može sorbirati na kaolinu za uvjete pri kojima je eksperiment proveden. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od  $2,289 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi  $3,413 \%$  te nakon toga opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Kapacitet izmjene kationa iznosi  $CEC = 5,3 \text{ M}^+ / 100 \text{ g}$  iz čega se može zaključiti kako kaolin nema značajnu sposobnost izmjene iona, dok FTIR spektri, prije i nakon sorpcije, pokazuju kako nije došlo da promjene u strukturi kaolina.

**Ključne riječi:** kaolin, sorpcija, bakar, kapacitet izmjene kationa, CEC-vrijednost, FTIR

## SUMMARY

The sorption of copper ions on kaolin was studied depending on the different initial concentrations of copper ions solutions (2.289 mmol dm<sup>-3</sup>, 4.789 mmol dm<sup>-3</sup>, 7.836 mmol dm<sup>-3</sup>, 10.727 mmol dm<sup>-3</sup>, and 13.539 mmol dm<sup>-3</sup>). The experiment was carried out at a constant temperature of 298 K, stirring speed of 200 rpm for 48 h. Concentrations of copper ions before and after the sorption were determined using spectrophotometer. Based on the results obtained it can be concluded that there is no change in the amount of copper ions sorbed ( $q_e$ ) with the increase of the equilibrium concentration of copper ions in solution ( $c_e$ ) with the value of  $q_e = 0.016 \text{ mmol g}^{-1}$ . The obtained value for the amount of copper ions sorbed on kaolin represents the maximum amount of copper ions that can be sorbed on the kaolin for conditions under which the experiment was conducted. The copper ion sorption efficiency reaches its maximum value for the lowest initial concentration of 2.289 mmol dm<sup>-3</sup> with the value of 3.413 % and then decreases with the increase of initial concentration of copper ion in solution. The cation exchange capacity is  $CEC = 5.3 \text{ M}^+ / 100 \text{ g}$  from which it can be concluded that kaolin has no significant ability to exchange the ions, whereas the FTIR spectra before and after sorption show that there was no change in the kaolin structure.

**Keywords:** kaolin, sorption, copper, cation exchange capacity, *CEC*-value, FTIR

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1. KAOLIN</b> .....	<b>4</b>
1.1.1. Geološka nalazišta.....	4
1.1.1.1. Primarni kaolin.....	5
1.1.1.2. Sekundarni kaolin.....	6
1.1.2. Rudarenje i rafiniranje.....	6
1.1.2.1. Rudarenje .....	6
1.1.2.2. Rafiniranje.....	6
1.1.2.1.1. Flotacija .....	7
1.1.3. Ostali procesi obogaćivanja .....	7
1.1.4. Kristalografija kaolina.....	8
1.1.5. Industrijska primjena.....	9
1.1.6. Utjecaj na ljudsko zdravlje.....	10
<b>1.2. IONSKI IZMJENJIVAČI</b> .....	<b>11</b>
1.2.1. Svojstva čvrstih ionskih izmjenjivača .....	12
1.2.2. Kinetika ionske izmjene .....	13
1.2.3. Primjena ionskih izmjenjivača .....	14
<b>1.3. ALUMOSILIKATI U IONSKOJ IZMJENI</b> .....	<b>16</b>
<b>1.4. KAPACITET IZMJENE KATIONA KOD GLINA</b> .....	<b>18</b>
<b>1.5. TEŠKI METALI</b> .....	<b>19</b>
1.5.1. Bakar .....	20
1.5.1.1. Toksičnost bakra .....	22
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1. MATERIJALI</b> .....	<b>24</b>
<b>2.2. INSTRUMENTI</b> .....	<b>25</b>
<b>2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA SORPCIJE</b> .....	<b>28</b>
2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona na kaolinu .....	28
2.3.2. Obrada rezultata .....	29
<b>2.4. ODREĐIVANJE KAPACITETA IZMJENE KATIONA (CEC-VRIJEDNOSTI) KOD KAOLINA POMOĆU AMONIJEVA ACETATA</b> .....	<b>30</b>
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>34</b>

<b>3.1. FTIR ANALIZA KAOLINA PRIJE I NAKON SORPCIJE.....</b>	<b>35</b>
<b>3.2. ODREĐIVANJE POČETNE I RAVNOTEŽNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA KAOLINU TE UČINKA SORPCIJE .....</b>	<b>38</b>
<b>3.4. KAPACITET IZMJENE KATIONA (CEC-VRIJEDNOST) KAOLINA ...</b>	<b>40</b>
<b>4. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>41</b>
<b>5. LITERATURA.....</b>	<b>43</b>

**UVOD**

Alumosilikati su silikati u kojima je jedan ili više silicijevih atoma zamijenjen aluminijskim atomima. Dvije su trećine svih silikatnih stijena na Zemlji glinenci, alumosilikati mrežaste prostorne strukture kojima je kristalna osnovica silicijev dioksid,  $\text{SiO}_2$ . Zamjenom četverovalentnih silicijevih atoma trovalentnim aluminijskim atomima u strukturi  $\text{SiO}_2$  nastaju anioni, npr.  $\text{AlSiO}_4^-$ ,  $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$ , a njihov naboj neutraliziraju ioni alkalijskih ili zemnoalkalijskih elemenata ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , ortoklas;  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , anortit).<sup>1</sup>

Kaolin je vrsta gline, bjelkasta zemljasta masa, smjesa minerala kaolinita s nešto kremena, svijetloga tinjca i ostacima neistrošenih glinenaca. Sastavni je dio većine tala, a nastaje trošenjem glinenaca kada na njih djeluju termalne vode i oborine. Pomiješan s vodom postaje plastičan. Upotrebljava se u keramici, kao vatrostalna, lončarska i ciglarska glina, a u čistome stanju (kaolinit) za izradu porculana.<sup>2</sup>

S obzirom da voda i tlo sadrže prekomjerne količine teških metala koji imaju štetan utjecaj na zdravlje svih živih bića cilj završnog rada je bio ispitati mogućnosti i kapacitet ionske izmjene kaolinske gline bakrovih iona iz bakrovog(II) klorida dihidrata ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) kao izvora teškog metala.



## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. KAOLIN

Kaolin (slika 1.1.) je komercijalni naziv za bijelu glinu sačinjena uglavnom od kaolinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Naziv se koristi i za sirovu glinu i za prerađeni komercijalni proizvod. Iako prvotno cijenjen zbog upotrebe u proizvodnji bijele keramike, danas kaolin ima glavnu upotrebu u punjenju i premazivanju papira, a u manjoj se mjeri koristi kao punilo za boje, gumu i plastiku. Kaolin se od drugih glina razlikuje po svojoj bijeloj boji i finim česticama kojima je jednostavno rukovati. Važno je obraditi kaolin iz njegove sirove forme radi optimizacije njegovih komercijalnih svojstava.<sup>3</sup>



*Slika 1.1. Kaolin<sup>4</sup>*

### 1.1.1. Geološka nalazišta

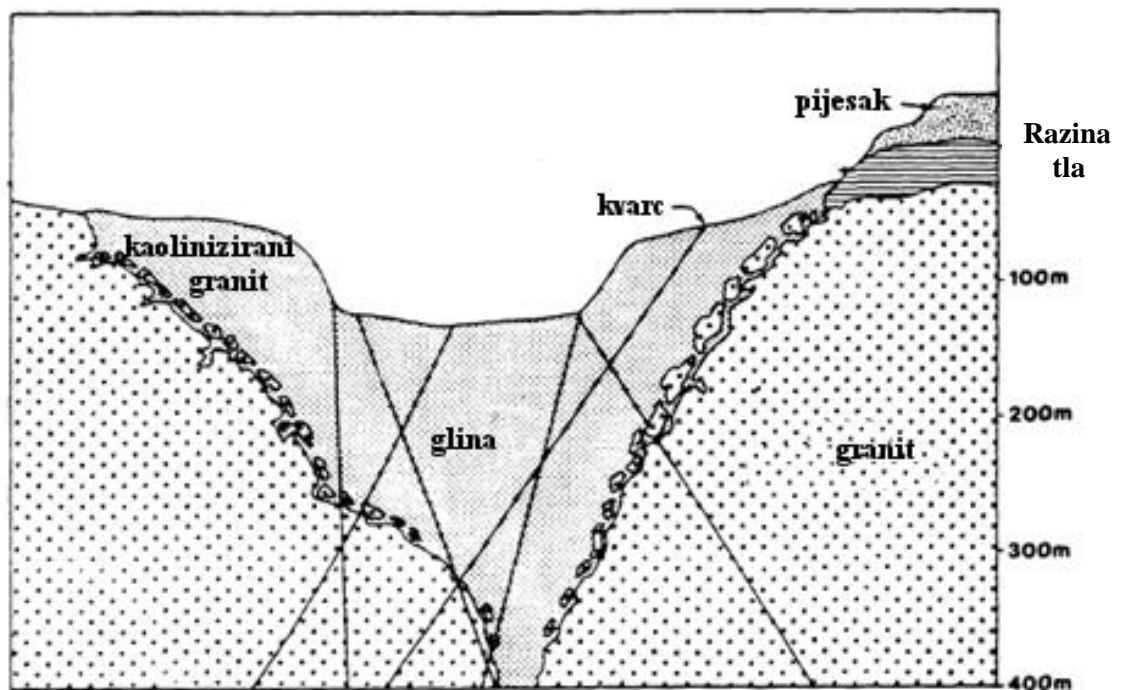
Depoziti kaolina su uglavnom klasificirani kao primarni (ostatni) ili kao sekundarni (sedimentarni).<sup>3</sup>

Način formiranja kaolina može imati značajan utjecaj na mineralogiju, kemiju i morfologiju glina te može određivati tip rudarenja i poboljšanja procesa koji se koristi za postizanje komercijalnog proizvoda.<sup>3</sup>

#### 1.1.1.1. Primarni kaolin

Primarni depoziti kaolina su uglavnom nastali *in situ* izmjenom alumosilikatom bogatih roditeljskih stijena (kao što je granit ili granitni gnajs) usred vremenskih, hidrotermalnih, a nešto rjeđe vulkanskih procesa (slika 1.2.). Priroda roditeljskih stijena je ključna u određivanju kvalitete kaolina; zastupljenost i priroda minerala koji "nose" željezo je izrazito važna. Sadržaj kaolinita može varirati, iako 20 - 30 % nije netipično.<sup>1</sup> Tropsko djelovanje na granitne stijene je važan proces u stvaranju kaolinita kroz intenzivno ispiranje lužinama iz alumosilikatnih minerala. Depoziti kaolina se formiraju kao plaševi na ili blizu površine. Povremeno se javljaju zajedno s boksitnim depozitima.<sup>3</sup>

Hidrotermalna izmjena stijena koje sadrže alumosilikate je jako važna faza procesa kaolinizacije. Stijena domaćin mora biti dovoljno napuknuta da omogući cirkulaciju tople podzemne vode. Visoko kvalitetni kaolin je proizveden od granitnih stijena s relativno niskim sadržajem minerala koji u sebi sadrže željezo, kao što je biotit.<sup>3</sup>



Slika 1.2. Idealizirana sekcija jame kaolina<sup>3</sup>

#### 1.1.1.2. Sekundarni kaolin

Depoziti kaolina koji se javljaju u sedimentirajućim stijenama su uglavnom sekundarni ili sedimentarni. Neki su se formirali od dopreme i taloženja kaolinita nastalog drugdje. Međutim, dijagenetski i vremenski procesi igraju važnu ulogu u *in situ* formaciji i modifikaciji sedimentarnih kaolina. Depoziti često sadrže i do 60 % kaolina u suvišku. Manje koncentracije se nalaze u kaolinitskim pijescima nastalih *in situ* izmjenom feldspatskih (glinenih) pješčenjaka.<sup>3</sup>

### 1.1.2. Rudarenje i rafiniranje

Tehnike koje se koriste za rudarenje i rafiniranje (obogaćivanje) primarnog odnosno sekundarnog kaolina su razmotrene u ovoj cjelini. Razumijevanje procesnih metoda koje se koriste za preradu komercijalnih kaolina je esencijalno za laboratorijsku procjenu istih sirovih materijala.<sup>3</sup>

#### 1.1.2.1. Rudarenje

U jugozapadnoj Engleskoj kaolinizirani granit je lišen naslaga, a glinena matrica je izrudarena visokotlačnim vodenim monitorom, koja dezintegrira trošan, kaolinizirani granit i dispergira kaolinit u disperziju. Tvrdi nekaolinizirani granit se ostavlja i uklanja pomoću kamiona i lopata. Kako bi se zadržala konzistentna smjesa od promjenjive glinene matrice, i do 12 različitih pozicija se može obavljati istodobno. Suspenzija se sakuplja na dnu jame i onda pumpa na sustav za preradu.<sup>3</sup>

#### 1.1.2.2. Rafiniranje

Dva načelna cilja prerade kaolina su uklanjanje nečistoća i produkcija čestica željenih proporcija. Kaolin proizveden zračnom flotacijom u Sjedinjenim Američkim Državama (SAD-u) ima niskokvalitetnu primjenu. Međutim, većina kaolina je prerađena mokrom klasifikacijom uključujući separaciju mekanog i tankog kaolinita od grubljeg kvarca, feldspata i liskuna koristeći razlike u brzinama taloženja prema Stokesovom zakonu. Kaolinit je uglavnom koncentriran u finoj frakciji prema tome obogaćivanje se može postići samo separacijom veličine zrna. Iz frakcije u rasponu od 10 - 20  $\mu\text{m}$  je uklonjen

sav kvarc i većina liskuna i dugi niz godina ovo je bio jedini način obogaćivanja korišten u industriji.<sup>3</sup>

#### 1.1.2.1.1. Flotacija

Ranije opisani procesi se temelje na veličini čestice kao načinu razdvajanja u svrhu dobivanja kaolinita. Iako je kaolinit koncentriran u finoj frakciji, mineral se javlja također i u grubljoj frakciji. Podtlačnom centrifugom kroz ultrafiltraciju se obnavlja grublji kaolinit, koji nakon brušenja pijeskom stvara gline za punjenje ili premazivanje ovisno o vremenu zadržavanja. Operacija brušenja pijeskom u zatvorenom krugu s hidrociklonom rezultira dobrom kontrolom veličine čestica.<sup>3</sup>

Ovaj sustav se koristi također za postupak s podtlakom hidroseparatora. Iako ovaj materijal sadrži samo 10 % čestica < 2 µm, ima sadržaj kaolinita približno 60 %; dok su liskun, kvarc i feldspat glavne nečistoće. Nakon flotacije sadržaj kaolinita se može podići i do 80 %, a abrazivni kvarc i feldspat se mogu smanjiti i do 2 %. Uvođenje flotacijske tehnologije je poboljšalo dobivanje kaolinita. To je povećalo rezerve i omogućilo obradu otpadnog liskuna u kojem je grubi kaolinit bio izgubljen.<sup>3</sup>

#### 1.1.3. Ostali procesi obogaćivanja

Veliki broj dodatnih procesa se koristi u svrhu poboljšavanja ili modificiranja svojstava glina osim onih temeljenih na veličini čestica. Ti procesi uključuju:<sup>3</sup>

- Magnetsku separaciju - nečistoće u kaolinu koje uzrokuju posebne probleme su minerali željeza i sitnozrnati anatas. Isti imaju tendenciju biti zastupljeni u sedimentirajućim kaolinima. Uklanjanje oksida koji imaju svojstva bojanja je esencijalno ako se želi proizvesti kaolin visoke svjetline. Magnetski separatori visokog intenziteta su uređaji standardne koji se ubrajaju u mehaničke procesne operacije u kaolinskoj industriji. Ovaj proces koristi spremnik ispunjen finom vunom od nehrđajućeg čelika koja će kada se namagnetizira ukloniti željezove i titanijeve minerale iz suspenzije kaolina koja prolazi kroz spremnik.
- Selektivnu flokulaciju - željezove i titanijeve nečistoće se mogu selektivno flokulirati stvarajući nakupine dodatkom malih količina polimernog flokulansa. Ova se metoda koristi za obradu kaolinskih depozita u sjevernoistočnom SAD-u.

- Proces ispiranja - proces kemijskog ispiranja je također standardna tehnika korištena za povećavanje svjetline kaolina. Dodatkom snažnog reducirajućeg agensa, obično natrijevog ditionita ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), u kiselom mediju koji reducira  $\text{Fe}^{3+}$  ione u  $\text{Fe}^{2+}$  ione. Proces rezultira porastom svjetline od 2 % do 4 %. Ozon i klor se mogu koristiti za povećanje svjetline oksidirajući organsku tvar.
- Raslojavanje - raslojene gline s visokim intenzitetom svjetlosti i velikim aspektomjerom (duljina čestica/promjer čestice) se proizvode podvrgavanjem gline mljevenju ili sličnoj operaciji trošenja koristeći mops mlinove ili druge jedinice za brušenje pijeskom. Ova operacija razbija vermikularne hrpe grubog kaolinita u tanke ploče.
- Kalcinaciju - javlja se povećana potražnja za kalciniranim glinama koje pokazuju čvrste agregate s pojačanim optičkim svojstvima i tvrdoćom. Mijenjajući prirodu i sastav sirovine i raspored pečenja, može se dobiti niz različitih produkata s različitim svojstvima i primjenama.

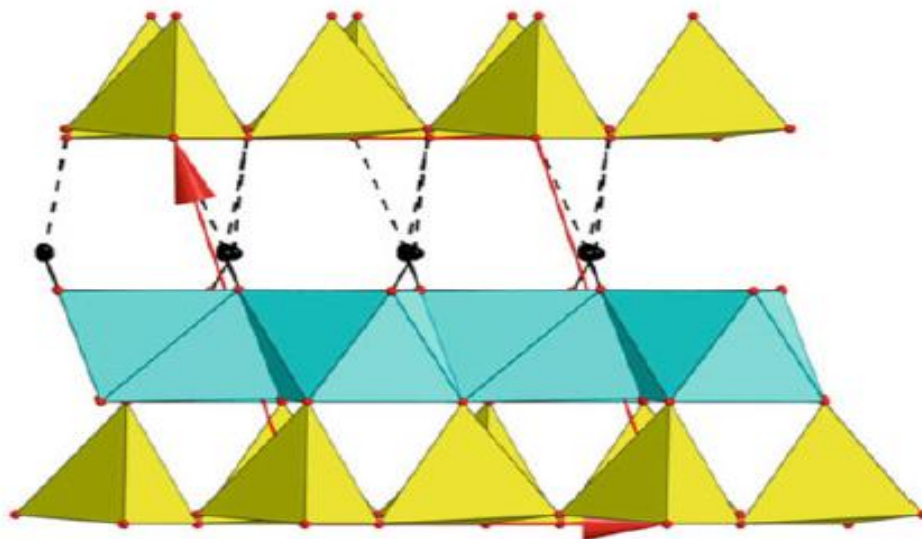
#### 1.1.4. Kristalografija kaolina

Kaolinski minerali (kaolinit, dikit, nakrit i halojzit) pripadaju filosilikatima tj. slojevitim mineralima i idealno se sastoje od neprekidnih tetraedarskih i oktaedarskih ploča. Svaki tetraedar se sastoji od atoma silicija koordiniranog na četiri atoma kisika koji je povezan sa susjednim tetraedrom tako što dijele tri kuta (bazalni atomi kisika) oblikujući beskonačni dvodimenzionalni "heksagonalni" uzorak.<sup>3</sup>

Svaki oktaedar se sastoji od atoma aluminijskog ili praznog mjesta i koordiniran je pomoću šest atoma kisika (O i OH) i povezan je sa susjednim oktaedrom tako što dijeli rubove.

Oktaderi koji dijele rubove stvaraju ploče heksagonalne ili pseudoheksagonalne simetrije i pokazuju dvije različite topologije ovisno o oktaedarskom OH položaju, tj. duž jednog ruba (*cis*-orijentirani oktaedar) i uzduž dijagonale (*trans*-orijentirani oktaedar). Slobodni kutovi svih tetraedarskih (kisikovih atoma) točaka u istom smjeru povezuju tetraedarske i oktaedarske ploče oblikujući zajedničku ravninu s oktaedarskim anionskim položajem. Ti položaji aniona leže blizu središta svakog tetraedarskog šesterostrukog prstena, ali se ne dijele s tetraedrima.<sup>5</sup>

Struktura 1:1 slojeva kaolin minerala (slika 1.3.) sastoji se od ponavljanja jedne tetraedarske i jedne oktaedarske ploče.



*Slika 1.3. Kristalna struktura kaolinita projicirana duž b-osi. Osim za osnovni 1:1 sloj, prikazana je tetraedarska mreža susjednog sloja 1:1.<sup>5</sup>*

U toj strukturi jedinična ćelija se sastoji od šest oktaedarskih mjesta (tj. četiri *cis*- i dva *trans*-orijentirana oktaedra) i četiri tetraedarske stranice. Budući da su samo četiri od šest oktaedarskih mjesta zauzeta s aluminijem, struktura se naziva dioktaedarska. U 1:1 glinenim mineralima kao što je mineral kaolin, svaki sloj je debljine oko 0,7 nm. Jedna površina sloja sastoji se u potpunosti od atoma kisika koji pripada tetraedarskoj ploči, dok je druga površina sastavljena uglavnom od hidroksilnih skupina oktaedarske ploče. Bočne dimenzije tetraedarske ploče obično su veće od onih na oktaedarskoj ploči. Izobličenje sloja stoga proizlazi iz zahtjeva za podudaranjem bočne dimenzije tetraedarske i oktaedarske ploče kroz rotaciju susjednog tetraedra, povećanja debljine tetraedarske ploče (smanjenje bazalnog područja tetraedra), ili naginjanjem tetraedarske ravnine bazalnog kisika. Skupina kaolina sastoji se od četiri podtipa: kaolinita, dikita, nakrita i halozita.<sup>5</sup>

### **1.1.5. Industrijska primjena**

Oblici kaolina temelj su industrije svjetskog značaja s proizvodnjom većom od 20 milijuna tona u 1990. godini u vrijednosti od oko 2 milijarde dolara. U smislu vrijednosti, 75 % se koristi u izradi papira, 10 % u proizvodnji keramike, a 15 % u proizvodnji boja, gume i plastičnoj industriji.<sup>3</sup>

Industrijska primjena kaolina se temelji na kombinaciji fizikalnih karakteristika. Različite primjene zahtijevaju različite kombinacije funkcijskih svojstava. Specifične kvalitete kaolina su zato rijetko upotrebljavane za sve aplikacije. S iznimkom upotrebe kaolina za keramiku, kemijski sastav nije u načelu važna stavka.<sup>3</sup>

Komercijalna vrijednost kaolina ovisi o bjelini i o veličini čestice. Ovo zadnje svojstvo također ima utjecaj na viskoznost, boju, abrazivnost i lakoću disperzije. Druga važna svojstva uključuju lamelarni oblik čestice (što povećava neprozirnost i moć skrivanja), meku i neabrazivnu teksturu (zbog odsustva grubih nečistoća) i njegovu kemijsku inertnost pri promjeni pH vrijednosti u velikom rasponu. Postojanje površinskih naboja dovodi do svojstava pri kojima je mineral flokuliran pri niskim pH vrijednostima, a deflokuliran pri visokim pH vrijednostima, a to je značajka koja se koristi pri procesiranju i primjeni. Kaolin ima poželjna reološka svojstva, odnosno lako se dispergira u vodi što se može iskoristiti za pripremu suspenzija male viskoznosti, i pri visokim i pri niskim vrijednostima smične sile i pri visokom sadržaju krute tvari, što je odlučujući čimbenik u industriji proizvodnje papira. Potražnja za kvalitetnim kaolinom je u zadnje vrijeme povećana. Procesne tehnologije danas nemaju samo svrhu očistiti kaolin od jalovine nego mu i modificirati određena funkcijska svojstva.<sup>3</sup>

#### **1.1.6. Utjecaj na ljudsko zdravlje**

Mnoga izvješća o slučajevima i serijama slučajeva ukazuju na to da izloženost kaolinu uzrokuje pneumokoniozu.<sup>6</sup>

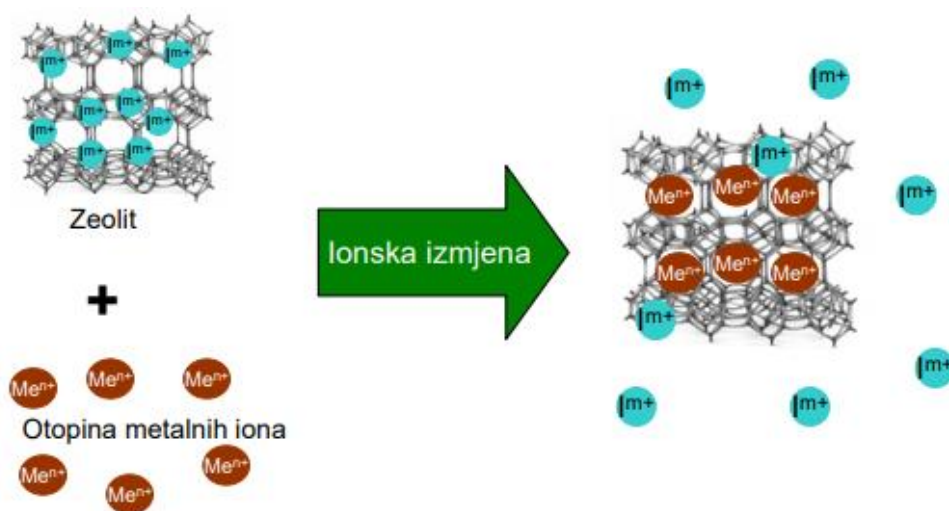
U Engleskoj su se brojna istraživanja bavila učincima kaolina podrijetlom iz Cornwallskih rudnika. Hale i suradnici<sup>6</sup> (1956.) su obavljali medicinske i radiološke preglede onih koji su bili izloženi kaolinu i detaljno izvijestili o šestorici radnika koji su radili u procesu sušenja i pakiranja kaolina. Svi su imali radiološku pneumokoniozu, a dva su dalje proučavana u obdukciji. U jednom slučaju je nađena karakteristična silikatna nodulacija zajedno s progresivnom tuberkulozom. Velike količine kaolinita i amorfnog kvarca pronađeni su u plućima. U drugom slučaju, velike količine čistog kaolinita (čak 20 - 40 g) nađene su u plućima bez tuberkuloze, ali s teškom fibrozom. Bolest je bila poput pneumokonioze i razlikovala se od klasične silikoze.<sup>6</sup>



## 1.2. IONSKI IZMJENJIVAČI

Ionska izmjena je izmjena stehiometrijskih količina iona između dvije različite faze, kada adsorpcija ili uključivanje jedne ili nekoliko tipova iona u fazi ionskog izmjenjivača prati desorpciju ili oslobađanje jednog ili više drugih iona u otopinu. Omjer izmijenjenih iona između dviju faza je strogo određen njihovim nabojem. Uobičajeno, interakcije ionskih izmjena su povezane s elektrostatskim interakcijama (ion-ion, ion-dipol, ion-inducirani dipol) i ne uključuju stvaranje novih tipova kemijskih veza. Međutim, u nekim slučajevima treba uzeti u obzir koordinatno povezivanje kationske izmjene.<sup>7</sup>

Ionski izmjenjivači su čvrsti materijali ili tekuće otopine koje sadrže pozitivno ili negativno nabijene funkcijske skupine, koje mogu zadržati suprotno nabijene ione iz otopina elektrolita (obično vodene otopine) i istodobno zamijeniti ekvivalentnu količinu istih iona u vodenu otopinu. Prema električnom naboju iona koji sudjeluju u ionskoj izmjeni, može se govoriti o kationskim i anionskim izmjenjivačima. Ionski izmjenjivači koji su sposobni za interakciju s oba tipa iona nazivaju se amfoterni ili zwitterionski. Ionski izmjenjivači mogu biti prirodni (zeoliti, silicijev dioksid, mineralne gline itd.) i sintetski. Pokazalo se da su sintetski ionski izmjenjivači vrlo koristan alat u industriji i laboratoriju, jer se pomoću ionskih izmjenjivača koncentracija određenih iona u otopini može vrlo lako mijenjati bez neželjenih poremećaja ukupnog sastava elektrolita. Također se njima mogu provesti i selektivne separacije, ekstrakcije, kao i postupci obogaćivanja.<sup>7</sup>



*Slika 1.4. Prikaz procesa ionske izmjene metalnog iona iz otopine*

### *s izmjenjivim kationima iz strukture zeolita*<sup>8</sup>

Procesi ionske izmjene važni su u biološkim procesima živih organizama. Oni su važni ne samo sa stajališta selektivnog izlučivanja nekih bioloških tvari, nego i zbog mehanizma transporta određenih iona koji prolaze kroz stanične membrane, kao i zbog ekspanzije signala u živčanim sustavima. Procesi ionske izmjene imaju važnu ulogu i u poljoprivredi, jer su ionsko-izmjenjivačka svojstva prirodnih silikata prisutna u tlima i jako utječu na sastav intersticijske tekućine koja omogućava hranjenje biljaka.<sup>7</sup>

#### **1.2.1. Svojstva čvrstih ionskih izmjenjivača**

Fizikalna i kemijska svojstva čvrstih ionskih izmjenjivača su ključna za njihovu karakterizaciju. Od fizikalnih svojstava su najvažniji boja i gustoća. Za granulirane proizvode su važni veličina čestica, raspodjela veličine čestica, oblik čestica, nasipna gustoća, poroznost, kompresibilnost, mehanička i temperaturna stabilnost te promjena volumena uzrokovana promjenom pH vrijednosti i ionske snage otopine te prisutnost organskih otapala. Većina ovih svojstava za organopolimerne ionske izmjenjivače ovisi o stupnju umrežavanja polimernih lanaca. Za karakterizaciju ionsko-izmjenjivačkih membrana, debljina, propusnost i otpornost na promjenu tlaka također su vodeća svojstva.<sup>7</sup>

Najvažniji podatci za kemijska svojstva su sljedeći:<sup>7</sup>

- kapacitet ionske izmjene (odnosi se na jedinični volumen ili masu)
- priroda funkcijskih skupina
- unos vode
- strukturna poroznost i krutost matrice
- kemijska stabilnost (u kiseloj/alkalijskoj otopini, kao i u oksidacijskim i redukcijskim sredstavima
- razgradnja, itd.).

"Kapacitet" ionskog izmjenjivača izražava količinu pojedinačno nabijenih izmijenjenih iona bilo po jedinici mase ili po jedinici volumena. Kapacitet ionske izmjene je unos  $H^+$  iona ili  $Na^+$  iona za kationske izmjenjivače,  $Cl^-$  iona za anionske izmjenjivače i  $Cu^{2+}$  iona za kelatne smole koje se odnose na jediničnu masu ili volumen. Afiniteti izmjenjivih iona prema fiksnim mjestima ovise o prirodi, površinskoj gustoći i

raspodjeli funkcijskog područja u manjoj mjeri na svojstvima matrice ionskog izmjenjivača. Omjer adsorpcijske snage sličnih iona daje selektivnost ionskih izmjenjivača. Kako je ionska izmjena u vodenim otopinama uvijek popraćena s transportom molekula vode, "ulaz vode" je važna značajka ionskih izmjenjivača. Unutarnja poroznost, broj dostupnih mjesta izmjene za ione veće veličine i brzina izmjene iona na ionsko-izmjenjivačkim smolama s niskim stupnjem umrežavanja jako ovise o sadržaju vode i svojstvima bubrenja smole. Kod takozvanih makroporoznih smola, stupanj bubrenja je manji zbog njihove kruće strukture. Anorganski ionski izmjenjivači pokazuju krutu mrežu u kojoj broj dostupnih mjesta jako ovisi o promjeru unutarnjih kanala i veličin hidratiziranih ili manje hidratiziranih protuiona. Za dugotrajnu uporabu ionskih izmjenjivača, njihova "kemijska stabilnost" je važna karakteristika koja znači da tijekom ponavljanja ciklusa iscrpljivanje-regeneracija trebaju sačuvati svoje kapacitete izmjene, bez degradacije mehaničkih i fizikalnih svojstava i bez oslobađanja topivih organskih spojeva u kontaktne otopine. Za tehnologiju nuklearne energije, stabilnost protiv zračenja je također važna karakteristika.<sup>7</sup>

### 1.2.2. Kinetika ionske izmjene

Kinetika ionske izmjene igra važnu ulogu u optimizaciji uvjeta za ionsko-izmjenjivačku kromatografiju i prekoncentraciju analita. Tri mehanizma se smatraju mogućim faktorima koji kontroliraju brzinu za krute ionske izmjenjivače, uključujući:<sup>7</sup>

- difuziju ili transport suprotnih iona u vanjskoj otopini ili difuziju preko tankog stajaćeg tekućeg filma (Nernstov sloj) na vanjskoj površini ionskog izmjenjivača
- difuziju ili transport iona unutar faze ionskog izmjenjivača
- izmjenu iona u funkcijskim skupinama ionskog izmjenjivača.

Kao opće pravilo, brzinu ionske izmjene kontrolira difuzija unutar ionskog izmjenjivača. Visoka koncentracija, veliki promjer čestica, kompaktna faza ionskog izmjenjivača (jako umreženi polimer) i manje pokretni, veliki ioni pogoduju kontroli unutarnje difuzije. Budući da su koeficijenti difuzije jednostavnih iona u vodenim otopinama na sobnoj temperaturi  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , dok su difuzijski koeficijenti unutar uobičajenih ionsko-izmjenjivačkih smola u rasponu od  $10^{-9} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , filmska difuzija kontrolira brzine samo na vrlo maloj razini veličina čestica ( $10 \mu\text{m}$ ) i pri niskoj

koncentraciji. U nekoliko slučajeva, na primjer, u kelatirajućim ionskim izmjenjivačima na brzinu izmjene utječu spore kemijske reakcije između metalnog iona i funkcijske skupine.<sup>7</sup>

U kinetici prijenosa mase u procesima ionskih izmjenjivača u fazama "tekuće-tekuće", dodirna površina i brzina difuzije kontrolni su faktori. Proces se može ubrzati povećanjem brzine miješanja.<sup>7</sup>

### **1.2.3. Primjena ionskih izmjenjivača**

Primjene krutih ionskih izmjenjivača u analitičkom laboratoriju mogu se grupirati u sljedeće klase:<sup>7</sup>

- 1) postupci temeljeni na principu ukupne ionske izmjene
- 2) kromatografske separacije
- 3) korištenje ionskih izmjenjivača kao nosača.

Za postupke koji pripadaju klasi 1), uglavnom se mogu koristiti kolonske tehnike, ali u nekoliko slučajeva također se mogu koristiti i serijske tehnike.<sup>7</sup>

U anorganskoj analizi najvažnije primjene su kako slijedi:<sup>7</sup>

- titrimetrijsko određivanje sadržaja soli otopina prevođenjem u kiselinu ili bazu
- priprema standardne otopine kiselina i baza (npr. priprema otopine alkalijskog hidroksida bez karbonata)
- otapanje slabo topljivih soli (poput gipsa)
- uklanjanje ometajućih iona: bilo kationa, aniona ili oboje
- obogaćivanje ionima niske koncentracije; prikupljanje nečistoća metalnih iona iz velikih količina pića ili iz prirodnih voda. Adsorbirani metalni ioni mogu se nakon toga eluirati (isprati) malim volumenom prikladne otopine elektrolita za naknadno određivanje. Za selektivnu adsorpciju određenih metalnih iona, također može biti korisna prisutnost funkcijskih skupina koje formiraju kelate.

U kvantitativnoj analizi koja se uglavnom temelji na tehnikama kolonske kromatografije, poželjne su metode eluiranja. Kromatografska separacija na principu premještanja korisna je za pripremne svrhe. Kromatografski postupci su korisni za razdvajanje metalnih iona jednog od drugog upotrebom kationskog izmjenjivača ili u

njihovom anionskom kompleksnom ionskom obliku upotrebom anionskog izmjenjivača. Za odvajanje iona nemetalnih elemenata ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , itd.) koristi se anionska kolona. Za detekciju odvojenih iona koriste se konduktometrijske, amperometrijske, spektrofotometrijske i druge spektroskopske metode detekcije. Ako je omjer raspodjele analita prilično visok ( $D > 100$ ), ali je udio pratećih iona nizak, odvajanje se može postići selektivnom sorpcijom (ekstrakcija krute faze).<sup>7</sup>

Ionsko-izmjenjivačke smole su korisne kao nosači za spremanje reagensa ili indikatora i olakšavaju njihovu upotrebu u laboratorijskim radovima.<sup>7</sup>

U organskoj analizi, postupci koji se temelje na ukupnoj ionskoj izmjeni koriste se za transformaciju soli u kiseline ili baze; za uklanjanje elektrolita iz otopine neionskih spojeva; za izolaciju i odvajanje ionskih spojeva koji se mogu ionizirati iz interferirajućih tvari i grupno odvajanje komponenti smjese koja sadrži kisele, bazične i manje polarne komponente.<sup>7</sup>

### 1.3. ALUMOSILIKATI U IONSKOJ IZMJENI

Glineni minerali su još jedna skupina spojeva čije su strukture proučavane od najranijih razdoblja rendgenske kristalografije. Njihove strukture su sastavljene od slojeva povezanih poliedara, a prikladna podjela njihovih strukturnih tipova je na one s:<sup>9</sup>

- pojedinačnim slojevima
- dvostrukim slojevima koji se ne mogu proširiti
- dvostrukim slojevima koji se mogu širiti.

Najčešće jednoslojne gline su kaolini. To su slojevi  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraedra povezani na tri kuta kako bi stvorili listove. Između tih slojeva nalaze se aluminijski ioni koji se drže za četvrti kut tetraedra  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  koji u prosjeku osiguravaju tri hidroksidna iona iz jednog sloja i jedan hidroksidni ion zajedno s dva kisika iz sljedećeg sloja. To rezultira drugim slojem heksagonalno koordiniranih aluminijskih iona nalik onima od gipsita, prirodnog minerala aluminijevog hidroksida. U tim se glinama ionska izmjena može odvijati na strukturnim defektima (slomljenim vezama) ili na izloženim (rubnim) hidroksidima. Postoji mogućnost da se i mala količina  $\text{Al}^{3+}$  iona, ili  $\text{Fe}^{3+}$  iona može izomorfno zamijeniti sa silicijem iz nekih tetraedarskih okruženja. Prisutnost  $[\text{FeO}_4]^{5-}$  daje negativni naboj na slojevima silicijevog dioksida, koji se zatim može kompenzirati izmjenjivim kationima smještenim između slojeva. Kakvi god bili mehanizmi kationa smještenih u jednoslojne gline, njihovi kapaciteti za izmjenu su niski. Minerali također mogu pokazivati nizak anionski kapacitet putem labilnih hidroksidnih skupina.<sup>9</sup>

U dvoslojnim glinama nosioc strukture su slojevi tetraedara razdvojeni kationima. Neekspandirani dvoslojni aluminosilikati, kao liskun, imaju izomorfnu supstituciju aluminijskih silicijem u dvostrukim slojevima. To stvara jaku ionsku vezu između negativno nabijenih slojeva i međuslojnih kationa. Kationi su u okolini gotovo bez vode, tako da je ionska izmjena teška, a potvrđena je uglavnom zbog defekata i rubnih učinaka. Liskun i slični minerali, su primjeri izmjenjivača u kojima potencijalni kapacitet ionske izmjene kationa, koji se očekuje od njihove stehiometrije, nije eksperimentalno postignut.<sup>9</sup>

U ekspaniranim dvoslojnim silikatima hidratizirani kationi se drže u međuslojnim položajima slabim elektrostatskim silama između njihovih hidratacijskih ljusaka i silikatnih ploča. Prisutna je izomorfna supstitucija u tetraedarskim slojevima, ali nema značajan utjecaj na ponašanje ionske izmjene. "Labavi" kationi se lako izmjenjuju, a

razmak između slojeva mijenja se kao funkcija veličine hidratiziranog kationa. Daljnji ulazak otapala je jednostavan. Višak vode, ili čak i organske molekule, kao što su glikoli, mogu prodrijeti kroz slojeve da bi dalje nabubrile strukturu. Montmoriloniti su tipične ekspanzirane dvoslojne gline.<sup>9</sup>

Primjeri kationskih kapaciteta za glinene minerale navedeni su u tablici 1.1.

**Tablica 1.1.** *Primjeri kapaciteta izmjene kationa nekih minerala gline<sup>9</sup>*

<b>Minerali</b>	<b>Kapacitet (meq g<sup>-1</sup>)</b>
<i>Jednoslojni</i>	
Kaolinit	0,03 - 0,15
Halozit	0,05 - 0,10
<i>Dvoslojni (neekspanzirani)</i>	
Liskun	0,10
Ilit	0,10 - 0,40
Glaukonit	0,11 - 0,20
Pirofilit	0,40
Talk	0,01
<i>Dvoslojni (ekspanzirani)</i>	
Montmorilonit	0,70 - 1,00
Vermikulit	1,00 - 1,50
Nontronit	0,57 - 0,64
Spaonit	0,69 - 0,81

Napomena: meq – miliekvivalent: npr. 1 mmol (0,001 mol) Na<sup>+</sup> jednak je 1 meq, dok je 1 mmol Ca<sup>2+</sup> jednak 2 meq.

Sposobnost glina da djeluje kao izmjenjivač je, naravno, glavno svojstvo tla vezano uz njihovu sposobnost održavanja hranjive tvari u biljkama. Ugradnja metala, kao što su bakar i nikal, pomaže im u ulozi katalizatora. Njihova je upotreba kao ionskih izmjenjivača ograničena na obradu otpadnih voda glaukonitom (zeleni pijesak).<sup>9</sup>

#### 1.4. KAPACITET IZMJENE KATIONA KOD GLINA

Kapacitet izmjene kationa (eng. *Cation Exchange Capacity, CEC*) kod glina definira kvantitativni iznos za izmjenu sposobnih jednovalentnih kationa iz gline s kationima iz otopine, a izražava se u mmol M<sup>+</sup> / 100 g.<sup>10</sup>

Iako na kapacitet izmjene utječe niz čimbenika, interval iznosa vrijednosti kapaciteta izmjene značajan je za svaku grupu glinenih minerala, što se onda može iskoristiti i za njihovu identifikaciju, prema tablici 1.2.<sup>10</sup>

**Tablica 1.2.** Kapacitet izmjene kationa (CEC) glinenih minerala<sup>10</sup>

Glineni minerali	Sastav	Kapacitet izmjene kationa, CEC-vrijednost, mmol M <sup>+</sup> / 100 g
<b>Kaolinit</b>	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>	2 - 10
<b>Halojzit</b>	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	40 - 50
<b>Montmorilonit</b>	Al <sub>1,67</sub> Mg <sub>0,33</sub> Na <sub>0,33</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	80 - 150
<b>Ilit</b>	Al <sub>2-x</sub> Mg <sub>x</sub> K <sub>1-y+x</sub> (Si <sub>3+y</sub> Al <sub>1-y</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	10 - 40
<b>Vermikulit</b>	(Mg,Fe,Al) <sub>3</sub> (SiAlO <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	100 - 150
<b>Klorit</b>	(Mg,Fe) <sub>3</sub> [(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> ·(Mg,Fe) <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub>	10 - 20

Poznavanje vrijednosti kapaciteta izmjene (CEC-vrijednosti) ima posebno praktično značenje kako za identifikaciju glinenih minerala, tako i za njihovu primjenu u tehnološkom procesu oblikovanja lijevanjem.<sup>10</sup>

Najjednostavnija analitička metoda za određivanje kapaciteta izmjene glinenih minerala je amonijeva acetatna metoda u kojoj se svi ioni veoma lako zamjenjuju s NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ionom te se ova metoda većinom svugdje i primjenjuje.<sup>10</sup>



## 1.5. TEŠKI METALI

To su anorganski elementi koji imaju gustoću veću od  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . Primjeri uobičajenih teških metala su krom (Cr), olovo (Pb), kadmij (Cd), živa (Hg), bakar (Cu) i cink (Zn). Arsen (As) je također uključen u ovu skupinu zbog sličnosti u fizikalnim i kemijskim svojstvima. Manje uobičajeni teški metali uključuju željezo (Fe), kobalt (Co) i mangan (Mn). Teški metali svrstani su u dvije skupine na temelju njihove toksičnosti, esencijalne i neesencijalne teške metale. Esencijalni teški metali su bezopasni ili relativno manje opasni u niskoj koncentraciji (Zn, Cu, Fe i Co). Neesencijalni metali su vrlo toksični čak i pri niskoj koncentraciji (kao što su Cd, Hg, As i Cr).<sup>11</sup>

Esencijalni teški metali su kočimbenici u različitim biološkim procesima. Primjerice, Cu, Zn, Fe i Co imaju vitalnu ulogu u iskorištavanju kisika, rastu stanica, brojnim enzimskim reakcijama, bimolekularnoj sintezi i imunitetu tijela. Željezo se nalazi u hemoglobinu, mioglobinu, citokromima, katalazi, akonitazi, sukcinat-dehidrogenazi, aldehid oksidazi, peroksidazama, triptofanu 2,3-dioksidogenazi i mnogim drugim enzimima. Bakar je potreban za tirozinazu, superoksid-dismutazu, citokrom-C-oksidadu, ceruloplazmin i dopamin- $\beta$ -hidoksilazu. Cink je potreban za preklapanje proteina, konformacijske i konfiguracijske promjene i aktivnost, kao i za sintezu DNK, mušku plodnost i hormon rasta. Kobalt je neophodan za sintezu vitamina B12.<sup>11</sup>

Onečišćenje vode i tla teškim metalima naglo se povećalo tijekom posljednjih nekoliko desetljeća zbog elektroničkog otpada, izgaranja fosilnih goriva, odlaganja komunalnog otpada, rudarstva i taljenja te primjene gnojiva, pesticida i kanalizacije. Teški metali nisu biorazgradivi zagađivači pa čak i niske koncentracije neesencijalnih teških metala (As, Hg, Pb, i Cd) mogu biti smrtonosne za sva živa bića. Esencijalni metali kao što su Zn, Cu i Fe mogu postati otrovni ako su prisutni na razinama iznad svojih graničnih vrijednosti. Američka Agencija za zaštitu okoliša (*USEPA*<sup>\*</sup>) je navela Cr, Cd, Hg, Cu, Pb i As kao prioritetne zagađivače zbog svoje postojanosti i nepovratnih toksičnih svojstava.<sup>11</sup>

---

\* USEPA – engl. *United States Environmental Protection Agency* - Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država

### 1.5.1. Bakar

Bakar je metal svijetle crveno-smeđe boje (slika 1.5.), kubične plošno centrirane kristalne rešetke. Nije polimorfan. U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Odlično provodi električnu struju i toplinu. U prirodi se nalazi rijetko u elementarnom stanju te u obliku minerala kojih ima više od 240. Javlja se u dva oksidacijska stanja –  $\text{Cu}^+$  i  $\text{Cu}^{2+}$ . Bakar i njegovi spojevi primjenjuju se u razne svrhe, a u vodama i tlu su prisutni u velikim količinama.<sup>12</sup>



*Slika 1.5. Bakar*<sup>13</sup>

Najraniji radnici koji su se bavili bakrom uskoro su otkrili da se lako može spljoštiti u listove, a listove bi pretvorili u oblike, koji su postali složeniji kako se njihova vještina prerade poboljšavala. Nakon uvođenja bronce postao je moguć i širok raspon ljevova. No, bakar i njegove glavne legure, bronca i mjed, oduvijek su bili više od samo načina ukrašavanja. Iako je željezo postalo osnovni metal svake zapadne civilizacije od Rima pa nadalje, bakreni metali su se koristili kada je bila potrebna kombinacija čvrstoće i trajnosti. Sposobnost da se odupre koroziji osigurala je da su bakar, bronca i mesing ostali u funkciji kao i dekorativni materijali tijekom Srednjeg vijeka i uzastopnih stoljeća kroz industrijsku revoluciju i do današnjih dana.<sup>14</sup>

Danas se godišnje proizvede oko 13,5 milijuna tona bakra, a bakreni metali imaju sve važniju ulogu u mnogim granama moderne tehnologije. Rastezljivost bakra, koja je dovela do njegove upotrebe za cjevovode u starom Egiptu, ilustrirana je bezbrojnim tisućama milja bakrenih cijevi u suvremenim vodovodnim sustavima i sustavima grijanja. Otpornost bakra na koroziju, koja je potaknula Rimljane da ga koriste za

oblaganje krova Panteona, danas je potvrđena tisućama bakrenih krovova na modernim zgradama, velikim i malim te električnom vodljivošću bakra, koju je koristio Michael Faraday u svojim epohalnim eksperimentima, a koja ostaje ključ moderne proizvodnje energije.<sup>14</sup>

Ovo je samo nekoliko primjera na koji se način bakar koristio u prošlosti. Ali bakar je također i bitan materijal budućnosti (slika 1.6.). Solarno grijanje, desalinizacija vode, linearni indukcijski motori su sve inovacije u kojima će bakar dati sve važniji doprinos. Poznate rezerve bakrene rude dovoljne su za sve predviđene zahtjeve, a kontinuirana metalurška istraživanja obećavaju nove legure koje posjeduju još superiornija svojstva kako bi zadovoljile zahtjeve tehnologije 21. stoljeća.<sup>14</sup>

Glavni intenzivni korisnici bakra su u sektoru kapitalnih dobara kao što su kabeli, generatori, postrojenja i transformatori koji se naručuju kada proizvođači i komunalna poduzeća stvaraju nove kapacitete ili zamjenjuju staru opremu. Bakar se također koristi u velikoj mjeri za izgradnju stambenih i tvorničkih zgrada, za grijanje, vodovodne sustave i ožičenje. Vojska je također važan korisnik bakra u obliku mjedi za patrone i čahure te izravno u električnoj opremi.<sup>14</sup>

Pet glavnih namjena bakra su:<sup>14</sup>

- izgradnja
- električni i elektronički proizvodi
- industrijski strojevi i oprema
- transportna oprema
- potrošački i opći proizvodi.



*Slika 1.6. Prerađeni bakar<sup>15</sup>*

### *1.5.1.1. Toksičnost bakra*

Bakar se koristi kao metal ili legura u strojevima, građevini, transportu i vojnom oružju i važna je komponenta bijelog zlata i drugih legura koje se koriste za imitaciju nakita. Također se koristi u dentalnim proizvodima, medicinskim uređajima i kozmetici. Dok izloženost bakru u ovakvim primjenama nije štetna, izloženost povišenim koncentracijama bakra je štetna.<sup>16</sup>

Kronična toksičnost bakrom prvenstveno utječe na jetru, jer je to prvo mjesto taloženja bakra nakon ulaska u krv. Trovanje bakrom se obično manifestira razvojem ciroze jetre s epizodama hemolize i oštećenjem bubrežnih tubula, mozga i drugih organa. Simptomi mogu napredovati do kome, nekroze jetre, vaskularnog kolapsa i smrti. Kronično trovanje bakrom također je dokumentirano kod bolesnika na dijalizi koji su primali dijalizu pomoću bakrene cijevi, kod radnika koji su koristili pesticide i u dojenčadi koja se održavala dulje vrijeme na intravenoznoj parenteralnoj prehrani. Trovanje bakrom može rezultirati slabošću, letargijom i anoreksijom u ranim stadijima, kao i erozijom epitelne sluznice gastrointestinalnog trakta, hepatocelularnom nekrozom u jetri i akutnom tubularnom nekrozom u bubregu. Procijenjena smrtonosna doza bakra u za odraslu osobu je oko 10 - 20 g.<sup>16</sup>

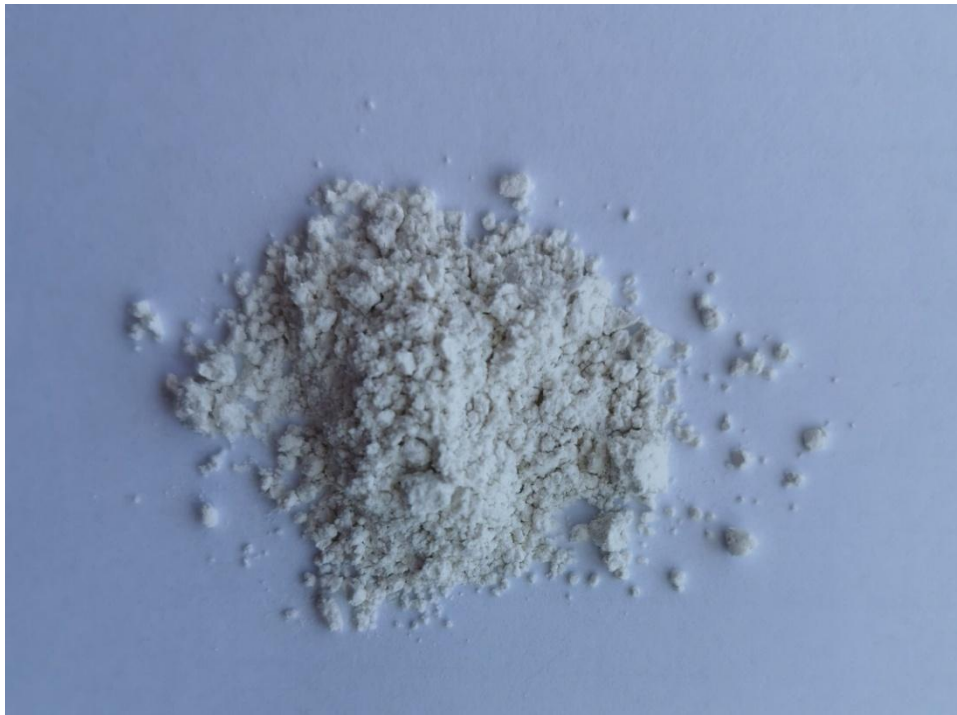
Čini se da abnormalnosti bakar vezujućih proteina igraju važnu ulogu u Menkesovom poremećaju i Wilsonovoj bolesti. Menkesov sindrom je X-vezani poremećaj nedostatka bakra koji je obično fatalan u ranom djetinjstvu. Pacijenti s Menkesovim poremećajem prisutni su s mentalnom retardacijom i neurodegeneracijom uglavnom kao rezultat nedostatka enzima ovisnih o bakru, a potrebnih za razvoj mozga. Wilsonova bolest je autosomno recesivni metabolički poremećaj karakteriziran značajnim povećanjem bakra u jetri i mozgu zbog smanjene sposobnosti za bilijarne i druge oblike izlučivanja bakra. Višak bakra se nakuplja u jetri, što dovodi do ciroze, a taloži se u drugim ekstrahepatičnim tkivima, uključujući mozak i rožnicu oka.<sup>16</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- Komercijalno pribavljen kaolin proizvođača Sigma-Aldrich, Njemačka (slika 2.1.).



*Slika 2.1. Kaolin*

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



*Slika 2.2. Bakrov(II) klorid dihidrat*

## 2.2. INSTRUMENTI

- Tehnička vaga Kern KB 3600-2N, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Njemačka (slika 2.3.).



*Slika 2.3. Tehnička vaga*

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



*Slika 2.4. Vodena kupelj s trešnjom*

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



*Slika 2.5. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201*

- Aparatura za infracrvenu (IR) spektroskopiju. Presa Specac je prikazana na slici 2.6., a uređaj za IR spektroskopiju IRAffinity – 1, SHIMADZU je prikazan na slici 2.7.



*Slika 2.6. Presa*





*Slika 2.7. FTIR IRAffinity-1 Shimadzu*

## 2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA SORPCIJE

U završnom radu je kao sorbens korišten komercijalno pribavljen kaolin proizvođača Sigma-Aldrich.

Vodne otopine bakrovih iona željenih koncentracija ( $2,289 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $4,789 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,836 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $10,727 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $13,539 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) pripremljene su otapanjem  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u demineraliziranoj vodi te one predstavljaju izvor bakrovih iona kao teškog metala. U svaki reaktor je odvagano 1 g kaolina te je dodano  $0,200 \text{ dm}^3$  vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata.

Uzorci su potom stavljeni u vodenu kupelj s trešnjom. Miješanje je provedeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 298 K i brzini okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ , tijekom 48 h.

Nakon 24 sata je uzet uzorak kako bi se usporedile koncentracije s uzorcima koji su uzeti nakon 48 sati te ustanovilo je li došlo do uspostave ravnoteže. Nakon uzorkovanja, uzorak se filtrirao kako bi se bistroj otopini uzorka mogla izmjeriti koncentracija pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od 811 nm.

Ustanovljeno je da se ravnoteža uspostavila već nakon 24 sata.

### 2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona na kaolinu

Iz razlike početne koncentracije bakrovih iona i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže, prema jednadžbi 2.1., izračuna se količina sorbiranih bakrovih iona na kaolinu.

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

gdje je:

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

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

$V$  – volumen otopine  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{dm}^3$

$m$  – masa kaolina, g.

Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na kaolinu izračuna se prema jednadžbi:

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

### **2.3.2. Obrada rezultata**

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

## 2.4. ODREĐIVANJE KAPACITETA IZMJENE KATIONA (CEC-VRIJEDNOSTI) KOD KAOLINA POMOĆU AMONIJEVA ACETATA

*Postupak izvođenja mjerenja se sastoji od nekoliko koraka:*

- pripreme uzorka kaolina
- procesa ionske izmjene - najprije s otopinom amonijeva acetata, a zatim s NaOH
- mikrodestilacije
- apsorpcije NH<sub>3</sub> u boratnoj kiselini
- određivanja amonijaka titracijom sa sulfatnom kiselinom
- izračunavanju kapaciteta ionske izmjene
- identifikacije glinenog minerala na temelju CEC-vrijednosti.

*Potrebne kemikalije:*

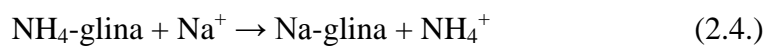
- amonijev acetat, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ( $c = 2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ )
- sumporna kiselina, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ )
- natrijeva lužina, w (NaOH) = 50 %
- čisti etanol ili metanol
- borna kiselina, w (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) = 4,0 %
- razrijeđena otopina amonijeva klorida, NH<sub>4</sub>Cl
- metilensko crvenilo i metilenskoplavilo, kao indikatori.

*Postupak određivanja:*

Uzorak kaolina (Ca<sup>2+</sup> ioni) obrađuje se s otopinom amonijeva acetata, pri čemu se vrši ionska izmjena za koju je potrebno oko 12 sati, a koja se odvija prema relaciji:



Nakon toga se NH<sub>4</sub>-glina odijeli centrifugiranjem i prenese u aparaturu za mikrodestilaciju po Kjeldahlu, gdje se ponovno vrši ionska izmjena dodatkom NaOH, pri čemu se NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ion iz kaolina zamjenjuje s Na<sup>+</sup>-ionom iz NaOH, prema relaciji:



Nakon ove izmjene, nastali amonijak,  $\text{NH}_3$  istisnut jakim lužinom,  $\text{NaOH}$ , određuje se metodom po Kjeldahlu u aparaturi za mikrodestilaciju po Kjeldahlu, a koja je prikazana na slici 2.8.



*Slika 2.8. Aparatura za mikrodestilaciju po Kjeldahlu*

Ispitivani uzorak kaolina se suši pri  $105\text{ }^\circ\text{C}$  do stalne mase. Od ovog uzorka izvaže se točno  $0,1000\text{ g}$  i pažljivo prenese u prethodno osušenu kivetu (da se čestice kaolina ne uhvate na stijenke kivete). Rade se po dvije paralelne probe. Odvagani uzorci se preliju s oko  $10\text{ cm}^3$  otopine amonijeva acetata ( $\text{pH} = 7$ ), dobro izmulje s tankim štapićem i

ostave stajati preko noći. Nakon toga uzorci se ponovno izmulje i kivete se zajedno s otopinom amonijeva acetata stave u centrifugu oko 5 min uz  $3000 \text{ okr min}^{-1}$ . Nakon centrifugiranja, otopina iznad taloga se dekantira, ponovno se doda oko  $10 \text{ cm}^3$  otopine amonijeva acetata, uzorak dobro izmulji i ponovno centrifugira i otopina dekantira.

Cijeli postupak se ponovi još četiri (4) puta. Nakon zadnjeg (petog) dekantiranja, uzorak se još jednom prelije s oko  $10 \text{ cm}^3$  amonijeva acetata, doda jedna kap jako razrijeđene otopine amonijeva klorida koja služi kao indikator za kasnije ispiranje amonijeva acetata.

Kivete se zajedno s otopinom amonijeva acetata ponovno centrifugiraju. Otopina se dekantira, a talog prelije s oko  $8 \text{ cm}^3$  etilnog ili metilnog alkohola ( $\text{pH} = 7$ ). Kivete s alkoholom se centrifugiraju i alkohol dekantira. Ispiranje alkoholom se ponavlja sve dok reakcija na klorov ion nije negativna. Nakon zadnje dekantacije, talog se prelije s malo vode, oko  $(1 - 2) \text{ cm}^3$ , izmulji i, kvantitativnim ispiranjem s najmanjom mogućom količinom vode, prenese kroz lijevak u aparat za mikrodestilaciju po Kjeldahlu (slika 2.8.).

### ***Postupak određivanja CEC-vrijednosti***

U Erlenmayerovu tikvicu od  $150 \text{ cm}^3$ , koja služi kao predložak, stavi se  $20 \text{ cm}^3$  4 %-tne otopine ortoboratne kiseline. Završetak hladila mora dodirivati površinu tekućine. Tikvica se ne smije zagrijavati prije početka rada. Nakon što se talog prenese kroz lijevak u proširenu posudu za destilaciju, zatvori se stezaljka, a zatim se u lijevak nalije 50 %-tna otopina NaOH skoro do ruba. Nakon toga se oprezno otvori stezaljka te ispusti toliko lužine da njezin nivo, nakon zatvaranja stezaljke, bude vidljiv u cijevi lijevka. Ovaj postupak se izvede ukupno tri puta. Zatim se uključi dovod hladne vode, koja mora cijelo vrijeme postupka cirkulirati kroz hladilo, a onda se zapali plamenik ispod tikvice, koja je do pola napunjena vodom. Destilacija se izvodi tako dugo, dok se ne dobije oko  $100 \text{ cm}^3$  destilata. Nakon završetka destilacije, srebrna cijev, koja je doticala destilat, se ispere s malo destilirane vode, tako da voda za ispiranje otječe u tikvicu.

Destilat se prenese kvantitativno u Erlenmayerovu tikvicu od  $250 - 300 \text{ cm}^3$ , dodaju se 2 kapi metilenskog crvenila i 1 kap metilenskog plavila, a zatim se otopina titrira s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do slabo ljubičastog obojenja.

Vrijednost kapaciteta izmjene iona kod kaolina (*CEC*-vrijednost) nakon izvršenog određivanja  $\text{NH}_3$  titracijom sa sulfatnom kiselinom izračunava se prema izrazu:

$$CEC = \frac{2 \cdot a \cdot c \cdot f \cdot 100}{G} \quad (2.5.)$$

gdje je:

*CEC* – kapacitet izmjene iona kod gline,  $\text{mmol M}^+ / 100 \text{ g}$

*a* – volumen utrošene  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{cm}^3$

*c* – množinska koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{mol dm}^{-3}$ ;  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$

*f* – faktor  $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfatne kiseline

*G* – masa uzorka kaolina, g.

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

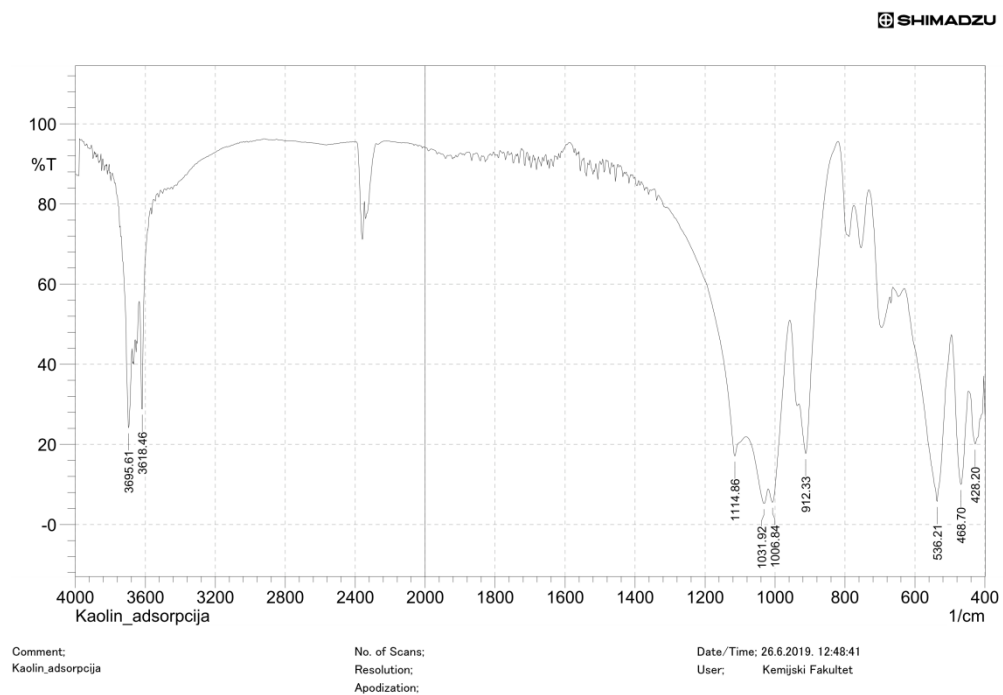


### 3.1. FTIR ANALIZA KAOLINA PRIJE I NAKON SORPCIJE

Na slikama 3.1. - 3.2. prikazani su FTIR spektri kaolina, prije i nakon sorpcije bakra iz vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata.



Slika 3.1. FTIR spektar kaolina prije sorpcije



Slika 3.2. FTIR spektar kaolina nakon sorpcije

Iz slika 3.1. i 3.2. vidi se da su FTIR spektri kaolina prije i nakon sorpcije identični što upućuje na zaključak kako nije došlo do promjene u strukturi kaolina tijekom provedbe procesa sorpcije.

U FTIR spektrima (slike 3.1. i 3.2.) identificirane su karakteristične apsorpcijske vrpce kaolina. Kaolin ima apsorpcijske vrpce između 3500 i 3750  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju frekvencijama istezanja OH skupina. Kada su četiri karakteristične vrpce (3700, 3670, 3650 i 3620  $\text{cm}^{-1}$ ) dobro definirane struktura kaolina je uređena. Kada vrpca na 3670  $\text{cm}^{-1}$  nestane, struktura kaolina nije dobro uređena i lakše ju je dehidrirati. Iz spektara se vidi da kaolin korišten u ovom radu ima dobro uređenu strukturu jer su sve četiri vrpce prisutne. Ostale karakteristične vrpce su prikazane u tablici 3.1.<sup>17</sup>

**Tablica 3.1.** Karakteristične vrpce FTIR spektara kaolina<sup>17</sup>

Valna duljina / $\text{cm}^{-1}$	Značajke valne duljine
3695	-OH
3669	-OH
3662	-OH
3620	-OH
1115	Si-O
1032	Si-O
1009	Si-O
939	Al-OH
912	Al-OH
789	Si-O-Al
754	Si-O-Al
696	Mg/Al-OH
538	Si-O-Al
470	Si-O
430	Si-O

### 3.2. ODREĐIVANJE POČETNE I RAVNOTEŽNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI

pocetne :=

	0	1
0	0.022	
1	0.054	
2	0.093	
3	0.13	
4	0.166	
5		

apsorbancije za izračun početnih koncentracija bakrovih iona

po := pocetne<sup><0></sup>

$$c0 := \frac{po + 0.007}{0.0128}$$

$$c0 = \begin{pmatrix} 2.289 \\ 4.789 \\ 7.836 \\ 10.727 \\ 13.539 \end{pmatrix}$$

početne koncentracije bakrovih iona u otopini (mmol dm<sup>-3</sup>)

ravnotezne48 :=

	0	1
0	0.021	
1	0.053	
2	0.092	
3	0.129	
4	0.165	
5		

apsorbancije za izračun ravnotežnih koncentracija bakrovih iona

rav48 := ravnotezne48<sup><0></sup>

$$ce := \frac{rav48 + 0.007}{0.0128}$$

$$ce = \begin{pmatrix} 2.211 \\ 4.711 \\ 7.758 \\ 10.648 \\ 13.461 \end{pmatrix}$$

ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (mmol dm<sup>-3</sup>)

### 3.3. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA KAOLINU TE UČINKA SORPCIJE

Količina bakrovih iona sorbiranih na kaolinu računa se prema jednadžbi (2.1.) dok se učinak sorpcije računa prema jednadžbi (2.2.).

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

$$q_e = \begin{pmatrix} 0.016 \\ 0.016 \\ 0.016 \\ 0.016 \\ 0.016 \end{pmatrix}$$

količina bakrovih iona sorbiranih na kaolinu (mmol g<sup>-1</sup>)

$$\frac{(c_0 - c_e) \cdot 100}{c_0} = \begin{pmatrix} 3.413 \\ 1.631 \\ 0.997 \\ 0.728 \\ 0.577 \end{pmatrix}$$

Učinkovitost sorpcije na kaolinu (%)

U tablici 3.2. prikazani su eksperimentalni podatci za svaku otopinu, početna koncentracija bakrovih iona ( $c_0$ ), ravnotežna koncentracija bakrovih iona ( $c_e$ ), količina bakrovih iona sorbirana na kaolinu ( $q_e$ ) te učinak sorpcije bakrovih iona na kaolinu. Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 298 K, brzini okretaja od 200 okr min<sup>-1</sup> i trajanju od 48 h.

**Tablica 3.2.** Eksperimentalni podatci dobiveni pri 298 K, 200 okr min<sup>-1</sup> i t = 48 h

<b><math>c_0</math> (mmol dm<sup>-3</sup>)</b>	2,289	4,789	7,836	10,727	13,539
<b><math>c_e</math> (mmol dm<sup>-3</sup>)</b>	2,211	4,711	7,758	10,648	13,461
<b><math>q_e</math> (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
<b>Učinkovitost sorpcije (%)</b>	3,413	1,631	0,997	0,728	0,577

Proučavanjem rezultata prikazanih u tablici 3.1. može se uočiti kako je količina bakrovih iona  $q_e$  sorbirana na kaolinu jednaka za sve odabrane početne koncentracije vodenih otopina bakrovog(II) klorida dihidrata. Može se zaključiti kako je ravnotežna količina bakrovih iona  $q_e$  sorbirana na kaolinu ujedno i maksimalna količina koja se može sorbirati na kaolinu za odabrane uvjete provedbe eksperimenta.

Također se uočava kako je maksimalni učinak postignut za najnižu odabranu koncentraciju bakrovog(II) klorida dihidrata, a to je  $c_0 = 2,289 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi svega 3,413 %. Daljnjim povišenjem početne koncentracije dolazi do pada učinkovitosti sorpcije.

### 3.4. KAPACITET IZMJENE KATIONA (*CEC*-VRIJEDNOST) KAOLINA

Vrijednost kapaciteta izmjene iona kod kaolina (*CEC*-vrijednost) nakon izvršenog određivanja  $\text{NH}_3$  titracijom sa sulfatnom kiselinom izračunava se prema izrazu (2.5.):

$$CEC = \frac{2 \cdot a \cdot c \cdot f \cdot 100}{G}$$

gdje je:

$CEC$  – kapacitet izmjene iona kod gline,  $\text{mmol M}^+ / 100 \text{ g}$

$a$  –  $5,3 \text{ cm}^3$

$c$  –  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

$f$  – 1

$G$  – 0,1 g kaolina.

Unošenjem svih vrijednosti u jednadžbu (2.5.) dobije se *CEC*-vrijednost kaolina koja iznosi  $5,3 \text{ M}^+ / 100 \text{ g}$ .

Na osnovu dobivene *CEC*-vrijednosti, a prema tablici 1.2. prema kojoj glina pripada grupi kaolinita može se zaključiti kako kaolin nema neku posebnu sposobnost izmjene iona jer u svojoj strukturi ne sadrži izmjenjive ione.

## **4. ZAKLJUČAK**

Ispitivana je sorpcija bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida dihidrata, različitih početnih koncentracija ( $2,289 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $4,789 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,836 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $10,727 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $13,539 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) na kaolinu šaržnom reaktoru pri odabranim ravnotežnim uvjetima: temperatura od  $298 \text{ K}$ , brzina okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$  i trajanje od  $48 \text{ h}$ .

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- Količina sorbiranih bakrovih iona na kaolinu  $q_e$  iznosi  $q_e = 0,016 \text{ mmol g}^{-1}$ .
- Količina sorbiranih bakrovih iona na kaolinu ( $q_e$ ) se ne mijenja s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) te predstavlja maksimalnu količinu bakrovih iona koja se može sorbirati na kaolinu.
- Učinkovitost sorpcije bakrovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od  $2,289 \text{ mmol dm}^{-3}$  te iznosi  $3,413 \%$  te nakon toga opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini.
- Iz određene vrijednosti kapaciteta izmjene kationa, *CEC*-vrijednosti ( $CEC = 5,3 \text{ M}^+ / 100 \text{ g}$ ) može se zaključiti kako kaolin nema značajnu sposobnost izmjene iona.
- FTIR spektri, prije i nakon sorpcije, pokazuju kako nije došlo da promijene u strukturi kaolina.



## **5. LITERATURA**

1. URL: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=2048> (7.7.2019.)
2. URL: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=30267> (7.7.2019.)
3. A. J. Bloodworth, D. E. Highley, C. J. Mitchell, Industrial Minerals Laboratory Manual: Kaolin, British Geological Survey, Nottingham, UK, 1993.
4. URL: <https://www.etsy.com/au/listing/536984217/earthy-goodies-white-kaolin-clay-dirt> (28.6.2019.)
5. J. T. Kloprogge, Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications, Springer International Publishing, Cham, 2019.
6. Z. Adamis, Environmental Health Criteria 231 (IPCS) Bentonite, kaolin, and selected clay minerals, World Health Organization, Geneva, 2005.
7. P. N. Nesterenko, Ion Exchange-Overview, Encyclopedia of Analytical Science, P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole, and M. Miró, Eds., Elsevier, 3rd edition, 2019,
8. M. Ugrina, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptiolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2014.) str. 13-15, 18-19.
9. A. Dyer, Ion Exchange properties of zeolite, Stud. Sur. Sci. Catal. **157** (2005) 181-204.
10. J. Zelić, Praktikum iz procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.
11. J. J. Kim, Y. S. Kim, V. Kumar, Heavy metal toxicity: an update of chelating therapeutic strategies, J. Trace Elem. Med. Biol. 54 (2019) 226-231.
12. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/spojevi.html> (1.7.2019.)
13. Z. Hajdari, Višemetalni korozijski test za ispitivanje parnofaznih inhibitora korozije, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
14. N. Anyadike, Copper, a material for the new millenium, Woodhead Publishing Limited, England, 2002.
15. URL: <http://gdeinvestirati.com/2016/08/31/bakar-kao-nafta-prekomerna-ponuda-rusi-cenu/> (7.7.2019.)
16. L. M. Gaetke, C. K. Chow, Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients, Toxicology **189** (2003) 147-163.
17. A. Tironi, M. A. Trezza, E. F. Irassar, A. N. Scian, Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity, Procedia Mater. Sci. **1** (2012) 343-350.