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

Dragićević, Slaven

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:043247

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

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

ZAVRŠNI RAD

SLAVEN DRAGIĆEVIĆ

Matični broj: 1082

Split, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

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

ZAVRŠNI RAD

SLAVEN DRAGIĆEVIĆ

Matični broj: 1082

Split, srpanj 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

THE EQUILIBRIUM OF COPPER ADSORPTION ON UNTREATED HUMUS POTGROND H (T = 298 K)

BACHELOR THESIS

SLAVEN DRAGIĆEVIĆ

Parent number: 1082

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:

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

Slaven Dragićević, 1082

Sažetak: Ispitana je adsorpcija bakrovih iona na netretiranom humusu u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona (2,876 mmol dm^{-3}, 5,415 mmol dm^{-3}, 8,200 mmol dm^{-3}, 11,091 mmol dm^{-3} te 14,524 mmol dm^{-3}). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 298 K, brzini miješanja od 200 okr min^{-1}, u trajanju od 48 h na netretiranom humusu. Koncentracije bakrovih iona prije i nakon adsorpcije su određene spektrofotometrijski. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se količina adsorbiranih bakrovih iona (q_e) neznatno mijenja s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_0), a svoju maksimalnu vrijednost dostiže pri početnoj koncentraciji od 8,200 mmol dm^{-3} te iznosi q_e = 0,272 mmol g^{-1} za uvjete pri kojima je eksperiment proveden. Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od 2,876 mmol dm^{-3} te iznosi 46,990 % te nakon toga opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Adsorpcija bakra na netretiranom humusu može se opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom (R^2 = 0,999).

Ključne riječi: humus, adsorpcija, bakar, spektrofotometrija

Rad sadrži: 37 stranica, 16 slika, 3 tablice, 25 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednik
2. Dr. sc. Jelena Jakić, poslijedoktorand	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:

THE EQUILIBRIUM OF COPPER ADSORPTION ON UNTREATED HUMUS POTGROND H (T = 298 K)

Slaven Dragićević, 1082

Abstract: The adsorption of copper ions on untreated humus was studied depending on the different initial concentrations of copper ions solutions (2.876 mmol dm^{-3}, 5.415 mmol dm^{-3}, 8.200 mmol dm^{-3}, 11.091 mmol dm^{-3}, and 14.524 mmol dm^{-3}). The experiment was carried out at a constant temperature of 298 K, stirring speed of 200 rpm for 48 h on untreated humus. Concentrations of copper ions before and after the adsorption were determined using spectrophotometer. Based on the results obtained it can be concluded that there is a slight change in the amount of copper ions adsorbed (q_e) with the increase of the initial concentration of copper ions in solution (c_0), with its maximum value obtained for initial concentration of 8.200 mmol dm^{-3} with the value of q_e = 0.272 mmol g^{-1} for the selected experiment conditions. The copper ion adsorption efficiency reaches its maximum value for the lowest initial concentration of 2.876 mmol dm^{-3} with the value of 46.990 % and then decreases with the increase of initial concentration of copper ion in solution. The adsorption of copper on untreated humus can best be described using Langmuir adsorption model (R^2 = 0,999).

Keywords: humus, adsorption, copper, spectrophotometry

Thesis contains: 37 pages, 16 pictures, 3 tables, 25 literary references

Original in: Croatian

Deefence Committee:

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

Defence date: July 12th, 2019.

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

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

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

Ovom prigodom želio bih izraziti veliku zahvalnost mom mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku na pomoći i podršci prilikom osmišljavanja, izvedbi i pisanju ovog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ različitih početnih koncentracija (2,876 mmol dm^{-3}, 5,415 mmol dm^{-3}, 8,200 mmol dm^{-3}, 11,091 mmol dm^{-3}, 14,524 mmol dm^{-3}).
- Pripremiti suspenzije dodatkom humusa otopinama bakrovih iona i provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru pri odabranim uvjetima rada (temperatura od 298 K te brzina okretaja od 200 okr min^{-1}).
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija bakrovog(II) klorida dihidrata na ravnotežnu adsorpciju bakra na komercijalnom netretiranom humusu.
- Procijeniti učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na komercijalnom netretiranom humusu Potgrond H.
- Procijeniti slaganje odabranih modela adsorpcijskih izotermi (Langmuirove i Freundlichove) s eksperimentalno dobivenim podatcima.

SAŽETAK

Ispitana je adsorpcija bakrovih iona na netretiranom humusu u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona (2,876 mmol dm^{-3}, 5,415 mmol dm^{-3}, 8,200 mmol dm^{-3}, 11,091 mmol dm^{-3} te 14,524 mmol dm^{-3}). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 298 K, brzini miješanja od 200 okr min^{-1}, u trajanju od 48 h na netretiranom humusu. Koncentracije bakrovih iona prije i nakon adsorcpije su određene spektrofotometrijski. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se količina adsorbiranih bakrovih iona (q_e) neznatno mijenja s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_0), a svoju maksimalnu vrijednost dostiže pri početnoj koncentraciji od 8,200 mmol dm^{-3} te iznosi q_e = 0,272 mmol g^{-1} za uvjete pri kojima je eksperiment proveden. Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od 2,876 mmol dm^{-3} te iznosi 46,990 % te nakon toga opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Adsorpcija bakra na netretiranom humusu može se opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom (R^2 = 0,999).

Ključne riječi: humus, adsorpcija, bakar, spektrofotometrija

SUMMARY

The adsorption of copper ions on untreated humus was studied depending on the different initial concentrations of copper ions solutions (2.876 mmol dm^{-3}, 5.415 mmol dm^{-3}, 8.200 mmol dm^{-3}, 11.091 mmol dm^{-3}, and 14.524 mmol dm^{-3}). The experiment was carried out at a constant temperature of 298 K, stirring speed of 200 rpm for 48 h on untreated humus. Concentrations of copper ions before and after the adsorption were determined using spectrophotometer. Based on the results obtained it can be concluded that there is a slight change in the amount of copper ions adsorbed (q_e) with the increase of the initial concentration of copper ions in solution (c_0), with its maximum value obtained for initial concentration of 8.200 mmol dm^{-3} with the value of q_e = 0.272 mmol g^{-1} for the selected experiment conditions. The copper ion adsorption efficiency reaches its maximum value for the lowest initial concentration of 2.876 mmol dm^{-3} with the value of 46.990 % and then decreases with the increase of initial concentration of copper ion in solution. The adsorption of copper on untreated humus can best be described using Langmuir adsorption model (R^2 = 0,999).

Keywords: humus, adsorption, copper, spectrophotometry

SADRŽAJ

UVOD **1**
1. OPĆI DIO **3**
1.1. TLO **4**
1.1.1. Uloge tla 5
1.1.2. Nastanak tla 5
1.1.3. Sastav tla 6
1.1.4. Kemijske karakteristike tla 7
1.1.5. Fizikalne karakteristike tla 8
1.2. HUMUS **9**
1.2.1. Agroekološki značaj humusa 11
1.3. TEŠKI METALI **12**
1.3.1. Izvori onečišćenja teškim metalima 12
1.3.2. Posljedice onečišćenja otpadnih voda teškim metalima 14
1.3.3. Bakar 16
1.3.3.1. Legure bakra 17
1.3.3.2. Bakar u tlu 17
1.3.3.3. Biološka uloga bakra 18
1.4. ADSORPCIJA **19**
1.4.1. Adsorpcijske izoterme 20
1.4.1.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma 20
1.4.1.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma 21
2. EKSPERIMENTALNI DIO **22**
2.1. MATERIJALI **23**
2.2. INSTRUMENTI **24**
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA **26**
2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona na netretiranom humusu 27
2.3.2. Obrada rezultata 27
3. REZULTATI I RASPRAVA **28**
3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE I KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE **29**
3.2. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA ADSORBIRANIH NA NETRETIRANOM HUMUSU TE UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE **29**

3.3. USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI 31
4. ZAKLJUČAK 33
5. LITERATURA 35

UVOD

Tlo je rastresiti površinski sloj Zemljine kore koje predstavlja samostalnu prirodnu tvorevinu i istodobno proizvodno sredstvo za biljnu proizvodnju. Skladište je minerala koji se po količini dijele na makro i mikroelemente.[1]

Najvažniji dio tla za život organizama je njegova organska tvar - humus, koja je nastala pod utjecajem mikroorganizama koji razgrađuju tu organsku tvar. Humus je tamna, organska tvar nastala kao produkt djelomične razgradnje mrtve organske tvari (biljnih i životinjskih ostataka). Njegova količina značajno utječe na plodnost tla te na rast i razvoj biljaka.[2]

Veliki problem današnjice čini prekomjeran 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 mogućnost adsorpcije iona bakra iz bakrovog(II) klorida dihidrata ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) pomoću komercijalno pribavljenog netretiranog humusa Potgrond H.

1. OPĆI DIO

1.1. TLO

Tlo je rastresiti površinski sloj Zemljine kore. Predstavlja samostalnu prirodnu tvorevinu i istodobno proizvodno sredstvo za biljnu proizvodnju. Činitelji tvorbe tala, pod djelovanjem kojih ona nastaju i razvijaju se, jesu: matični supstrat (litosfera), živi organizmi, klima, reljef, hidrološki uvjeti, čovjekova djelatnost i vrijeme. Na području istih pedogenetskih činitelja razvijaju se ista ili vrlo slična tla. Tlo je četverofazni strukturirani sustav (čvrsta faza + otopina + zrak + živi organizmi). Čvrsta mineralna faza čini 30 do 60 % sadržaja tla. U čvrstoj fazi ističu se čestice pijeska, sitnoga pijeska, praha, gline i koloidne čestice. Ti su mehanički elementi najčešće međusobno povezani u veće ili manje nakupine: strukturne agregate. Mrvičasta struktura tla (nakupine veličine 2 - 10 mm) ekološki je i biljno-proizvodno najpoželjnija. Prostori između strukturnih agregata tla nazivaju se šupljikama ili porama tla. Glede veličine i funkcije razlikuju se kapilarne pore za vodu i nekapilarne pore za zrak; iz potonjih se korijenski sustav biljaka opskrbljuje kisikom. Količine vode i zraka u tlu mijenjaju se ovisno o količini oborina, dotjecanju vode sa strane i evaporaciji/transpiraciji. Odnosi vode i zraka u tlu snažno utječu na fizikalno-kemijske i kemijsko-biološke procese u tlu. Tekuća faza tla sastoji se uglavnom od vode u kojoj su koloidno dispergirane različite anorganske i organske tvari. U tekućoj fazi tla za biljnu je proizvodnju vrlo značajna koncentracija biogenih elemenata (N, P, K, Ca, Mg i dr.), stimulativnih i toksičnih iona te koncentracija vodikovih iona (pH-vrijednost tla). Ovisno o prirodnim i kulturološkim uvjetima, tla sadrže od 2 do 10 % mrtve organske tvari (humus). To je vrlo dinamična komponenta tla i u stalnim je transformacijama ovisno o hidro-termičkim uvjetima, mikroorganizmima u tlu i čovjekovu utjecaju. Količina i kakvoća humusa vrlo su važni činitelji i pokazatelji proizvodne snage tla. Veći udio huminskih kiselina, u odnosu na fulvo-kiseline, u sastavu humusa odaje bolju kakvoću humusa i ekološki povoljnije stanje tla. Organizme tla čine mnogobrojne i raznolike vrste, a najvažniji su biološki činitelji tvorbe tla: virusi, bakterije, aktinomiceti, gljive, alge, više biljke (podzemni korijen), kišne gliste i kukci. Razvojem tehnologije i čovjek sve snažnije utječe na stanje tla globalnim onečišćenjem te snažnom primjenom strojeva i kemijskih sredstava u poljodjelstvu.[1]

Razlikuju se tla sa slabijim i s jačim učinkom čovjekova utjecaja: antropogenizirana i antropogena tla. U globalnoj ulozi tla kao podsustava biosfere ističu se sljedeće funkcije: tlo uvjetuje i osigurava biljnu proizvodnju, koja je preduvjet postojanja života

na Zemlji; regulira kemijski sastav atmosfere (u nižim slojevima) i hidrosfere te biološko kruženje tvari. Uz klimu regulira raspodjelu i brojnost živih organizama u ekosustavu. Djeluje kao filtar i pufer u fizikalnim, kemijskim, fizikalno-kemijskim i biokemijskim procesima u tlu. Tlo je nosač svih objekata ljudskoga rada, a može biti i izvor sirovina (treset, pijesak i dr.). U zaštiti tala kao dijela čovjekova okoliša mnogi su problemi: unos onečišćenja iz atmosfere (sumporov dioksid, dušikovi oksidi, teški metali), pad humizacije, razaranje strukture oraničnih tala, erozija tla vodom i vjetrom, neprovjeren intenzitet sječa u šumi, štetan utjecaj šumskih požara na stanje tala na kršu, unos organskih onečišćivača u poljodjelsko tlo (biocidi i dr.) te prenamjena primarno poljodjelskih tala u druge svrhe.[1]

1.1.1. Uloge tla

Najvažnije uloge tla su:[3]

- proizvodna uloga tla je najvažnija i nezamjenjiva uloga tla. Omogućuje čovjeku prehrambene i neprehrambene potrebe
- ekološko-regulacijska uloga je da tlo djeluje kao prijamnik, sakupljač i izmjenjivač onečišćenja te kao pročišćivač vode. Također ima važnu ulogu i kao univerzalni pufer jer inaktivira tvari koje ulaze u njegovu masu
- klimatsko-regulacijska uloga tla utječe na sadržaj i ukupnu količinu CO_2 i drugih plinova koji uzrokuju efekt staklenika
- prostorna uloga tla pruža prostor za širenje urbanih sredina, prometnica, rekreacijskih površina itd. Ono je "nositelj" infrastrukture te se koristi i kao odlagalište otpada.

1.1.2. Nastanak tla

Nastanak tla dugotrajan je proces koji može potrajati i po nekoliko tisućljeća dok čovjek to isto tlo može nepravilnim gospodarenjem uništiti u nekoliko desetaka godina ili ga trajno prenamijeniti u nekoliko dana.[4]

Glavni pedogenetski čimbenici nastanka tla su:[4]

- matični (petrografski) supstrat (litosfera)
- toplina, voda, vjetar i ostali okolišni čimbenici
- kemijski agensi, osim vode još su kiseline, lužine, soli, plinovi, itd.

- biljke i životinje
- čovjek sa svojom aktivnošću.

Kombinacijama različitih pedogenetskih čimbenika na površini Zemlje nastaju vrlo različite plodnosti tla. S obzirom na primanja i vezanja različitih zagađivala, svako tlo je različito. Tla s većim sadržajem koloidnih čestica - humusa i gline lako će vezati većinu zagađivala i učiniti ih biljci pristupačnima, za razliku od, npr. pjeskovitih tala koja nemaju koloidnih čestica ili ih imaju malo.[4]

Svi procesi koji izravno sudjeluju u razvoju pedosfere odnosno tla nazivaju se pedogenetskim procesima te se razlikuje pet temeljnih skupina pedogenetskih procesa:[4]

1. trošenje (detitracija) litosfere
2. tvorba organske tvari pedosfere
3. razgradnja (dekompozicija) organske tvari pedosfere
4. premještanje (translokacija) organske tvari pedosfere
5. novotvorba (neogeneza).

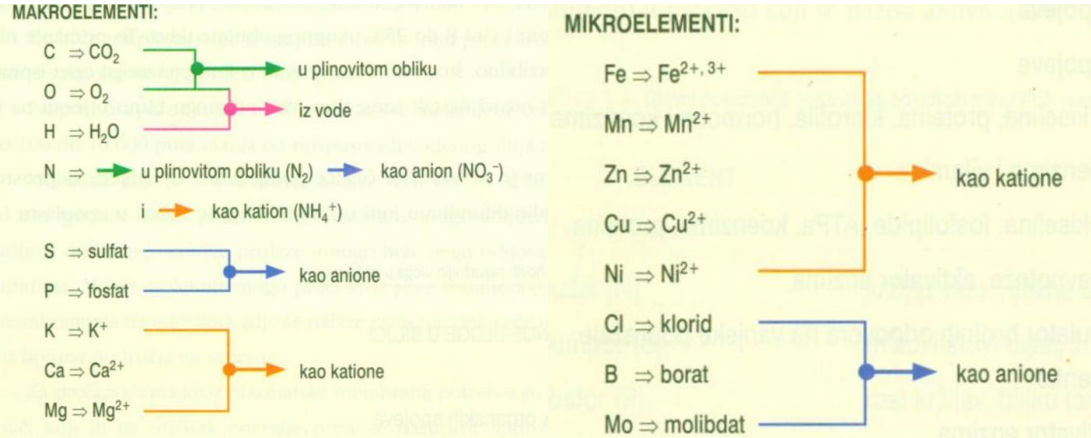
1.1.3. Sastav tla

Sastav tla čine svi elementi Zemljine kore (O, Si, Al, Ca, Fe, Na, K i Mg), ali i mnogi drugi. Osnovu tla čini njegov anorganski dio, ali za održavanje života neophodan je i organski dio (humus) te organizmi koji u prirodi održavaju ravnotežu između živog i neživog. Obje sastavnice imaju izražen sorpcijski kapacitet.[5]

Elementi koji se nalaze u tlu dijele se na (slika 1.1.):[5]

- makroelemente (C, O, H, N, S, P, K, Ca, Mg, Fe) koji su prijeko potrebni biljkama u većim količinama. Unutar makroelemenata često se izdvaja grupa organskih elemenata (C, O, H) koji čine > 90 % žive tvari koje biljka prima kao CO_2 i O_2 iz zraka i u obliku vode. Ostali elementi se moraju dodati hranidbenom mediju kao ioni. Kisik u tlo pristiže iz atmosfere, a njegov nedostatak u tlima koja su nepropusna uzrokuje ekološki neprihvatljive redukcijske procese. Ugljik je u čvrstoj fazi vezan u obliku karbonata i u organskim spojevima, dok je u plinovitoj fazi u obliku CO_2. Otopljen u vodi tla povećava kiselost tekuće faze što pospješuje otapanje minerala uz oslobađanje hranjivih tvari.
- mikroelemente (B, Mn, Zn, Cu, Mo, Cl, Ni)

- korisne elemente (Co, Na, Si, Se, Al) koji nemaju fiziološku ulogu, ali mogu u nekim slučajevima zamijeniti neke od neophodnih elemenata. Potrebni su samo nekim višim biljkama.
- toksične elemente (Cr, Cd, U, Hg, Pb, As) koje biljka može sadržavati više od 60 % i štetno utječu na njen rast i razvoj.



Slika 1.1. *Način na koji biljke primaju određene elemente*[6]

Neživa organska tvar tla može se djelovanjem životinjskog svijeta i mikroorganizama razgraditi do vode, CO_2, NH_3 i biogenih elemenata ili se pretvoriti u humus.[5]

1.1.4. Kemijske karakteristike tla

Na kemijska svojstva tla najviše utječe njegova vodena faza. Ona je prenositelj hranjivih tvari i u njoj se odvijaju biokemijske reakcije. Značajke vodene faze su njena koncentracija, kiselost i lužnatost, pufersko djelovanje i utjecaj oksidacijsko-redukcijskih procesa.[4]

Koncentracija otopljenih tvari u vodi varira zbog procesa otapanja, sorpcije, taloženja, ispiranja i drugih procesa.[4]

Kiselost i lužnatost tla (slika 1.2.) važni su čimbenici za život biljaka te se razlikuje:[7]

- aktivna kiselost - ovisi o slobodnim vodikovim ionima u vodi tla i potječe uglavnom od anorganskih (H_2CO_3, H_3PO_4, HNO_3) i fulvinskih kiselina, ali i od hidrolize soli slabih lužina i jakih kiselina
- potencijalna kiselost - odnosno vezani vodikovi ioni koji mogu prijeći u otopinu tla, bilo da je riječ o supstitucijskoj ili hidrolitičkoj kiselosti. Lužnatost tla ovisi o hidrolizi kalcijeva i magnezijeva karbonata. pH-vrijednost tla se kreće od 7,2

do 7,9, a u tlima koja sadržavaju natrijev karbonat i hidrogenkarbonat hidrolizom se oslobađa NaOH pa pH naraste preko 8,5, što nepovoljno djeluje na biljke i čini tlo neplodnim. U posljednje vrijeme u tlo se pojačano unose kiseline čak i do zabrinjavajućih granica. Tlo uspostavlja prirodnu ravnotežu puferiranjem tako što kao puferi djeluju smjese ugljične kiseline i karbonata te drugih organskih kiselina i njihovih soli. Tako se oslobađa amfoterni HCO_3^- koji ima puferski učinak. U humusnim tlima ulogu pufera igra dio tla koji veže vodikove ione.



Slika 1.2. *pH vrijednost u tlima*[7]

1.1.5. Fizikalne karakteristike tla

Fizikalne karakteristike tla su sljedeće:[8]

- *struktura tla* koju čine strukturni agregati odnosno nakupine mehaničkih elemenata (pijesak, glina, prah), a razlikuju se po veličini, obliku i načinu njihovog rasporeda
- *gustoća tla* je broj koji pokazuje koliko je puta neki volumen tla lakši ili teži od jednakog volumena vode, odnosno to je omjer mase i volumena nekog tla
- *poroznost tla* predstavlja ukupni slobodni prostor između strukturnih agregata (pore), a izražava se u %
- *konzistencija tla* predstavlja stanje sila adhezije i kohezije pri različitom sadržaju vode u tlu, a najviše ovisi o sadržaju gline i vlažnosti tla.

1.2. HUMUS

Humus je najvažniji i najaktivniji dio tla koji daje obilježje svim ostalim njegovim svojstvima i određuje pravac geneze i evolucije tla kao cjeline.[9] To je tamna, organska tvar, nastala humifikacijom biljaka i životinja. Humus predstavljaju visokomolekulski organski spojevi u tlu nastali kao produkt djelomične razgradnje mrtve organske tvari (biljnih i životinjskih ostataka).[10] Proces nastanka humusa se odvija pod utjecajem mikroorganizama pri čemu oni razgrađuju izvornu mrtvu organsku tvar do jednostavnijih spojeva, a zatim je ponovo sintetiziraju do visokomolekulskih spojeva specifične tamne boje.[2]

Humus u prvom redu vrlo povoljno utječe na strukturu tla. Teška i zbijena tla postaju huminizacijom rastresitija, rahlija i lakša, a time se poboljšavaju i druga svojstva tla, u prvom redu režim vode, zračnost i toplina, jer je humus tamnije boje i brže se zagrijava. Nezamjenjiva je uloga humusa u nastajanju mrvičaste strukture koja poboljšava prozračnost i drenažu tla. U pogledu kemijskih svojstava, humus sadrži sva potrebna biljna hranjiva. Humus utječe povoljno i na biološka svojstva tla time što je izvor ugljika potrebnog za život i razmnožavanje mikroorganizama. Mikroorganizmi razaraju organske tvari i razlažu ih na mineralne sastojke koji biljkama služe za ishranu. Prilikom raspada humusa stvara se CO_2 koji je biljci potreban za asimilaciju i koji u tlu aktivira biljci nepristupačne kemijske spojeve. Iz toga slijedi da je nužno poznavati oblike humusa i njegove količine u tlu. U suvremenoj poljoprivredi treba poduzimati sve mjere koje pospješuju tvorbu blagoga humusa i njegovo povećanje u tlu.[10]

Postoji više metoda za određivanje humusa, a sve se zasnivaju na istome principu – jakim oksidansima djeluje se na organsku tvar pri čemu dolazi do oksidacije ugljika iz humusa. Zbog velikog kapaciteta sorpcije kationa humus je među glavnim izvorima biljnih hranjiva, osobito dušika. Oko 50 % opasnih zagađivala koja dospiju u tlo (pesticidi) ostaje vezano za humus, što onemogućuje njihovo migriranje u biljno korijenje i podzemne vode.[10]

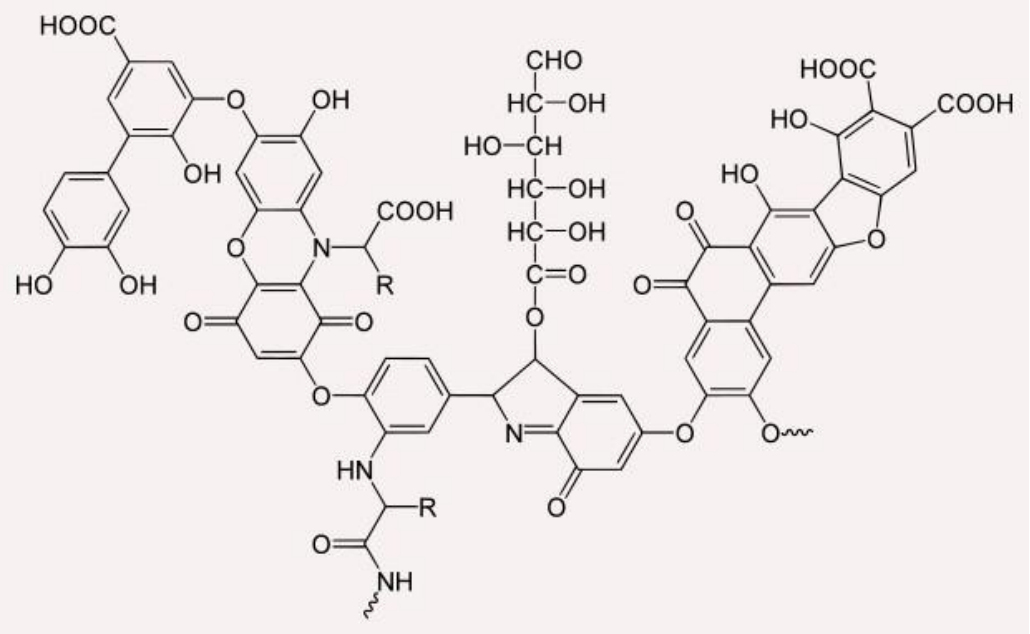
Prema sadržaju humusa, tla se svrstavaju u sljedeće skupine: vrlo slabo humozna tla sadrže do 1 % humusa, slabo humozna 1 - 3 % humusa, dosta humozna 3 - 5 % humusa, jako humozna tla s 5 - 10 % humusa te vrlo jako humozna tla koja sadrže više od 10 % humusa.[10]

Humus se može podijeliti u 3 grupe na temelju njegove topljivosti u alkalijskim medijima i u vodi:[11]

- dio netopljiv u alkalijskom mediju koji uključuje najviše neraspadnute biljne ostatke kao što su celuloza, pentoza, neki proteini i određene sintetizirane substance kao što je hitin
- dio topljiv u alkalijskom mediju i koji se taloži u kiselinama; dio koji uključuje 60 - 70 % organske tvari
- dio topljiv u alkalijskom mediju i koji se ne taloži u kiselinama; dio koji sadrži organske tvari topljive u vodi i hidrolitičkoj reakciji NaOH.

S obzirom na stupanj humificiranosti razlikuju se tri funkcijski različite sastavnice humusa: huminske kiseline, fulvinske kiseline i humin.[12]

Strukturu huminske kiseline (slika 1.3.) čine složene aromatske molekule povezane alifatskim i peptidnim lancima. One su otporne na razgradnju, zadržavaju veliku količinu vode te su odlični adsorbensi. Zbog visokog sorpcijskog kapaciteta huminske kiseline stabiliziraju tlo. Također sorbiraju i zadržavaju vodu, rezervoar su biogenih elemenata te sprječavaju otjecanje opasnih tvari u podzemne vode.[12]



Slika 1.3. *Struktura huminske kiseline*[12]

Fulvinske kiseline sadrže manji udio alifatskih jezgri i niži sadržaj ugljika. One i njihove soli topljive su u vodi i stoga mnogo pokretljivije od huminskih kiselina.[12]

Humin je nehidrolizirajući ostatak ugljika u humusu te se ne može ekstrahirati slabim alkalijskim otopinama.[12]

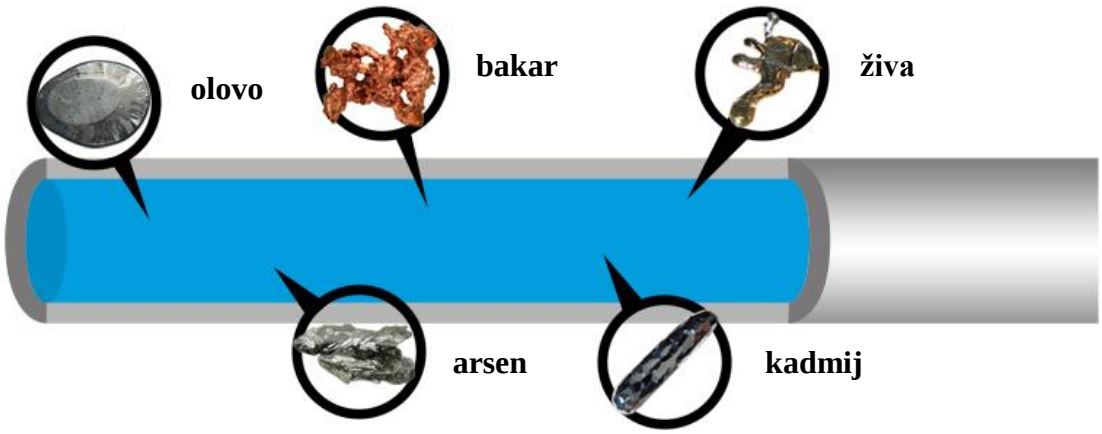
1.2.1. Agroekološki značaj humusa

Agroekološki značaj humusa se očituje sljedećim karakteristikama:[8,10]

- omogućuje biološko kretanje elemenata
- idealan je za lijepljenje strukturnih agregata
- važan je dio adsorpcijskog kompleksa - ima trostruko veći kapacitet adsorpcije od gline
- najznačajniji izvor dušika u tlu, ali i drugih elemenata (fosfor, sumpor, bor, molibden) neophodnih za rast i razvoj biljaka
- ima veliki kapacitet za vodu
- pozitivno utječe na toplinska svojstva tla
- utječe na trošenje anorganskog dijela tla
- mineralizacijom povećava hranidbeni potencijal tla.

1.3. TEŠKI METALI

U skupinu teških metala spadaju metali kojima je gustoća veća od 5 g cm^{-3}.[13] Teški metali važan su dio onečišćivača okoliša i izvora trovanja. Nalaze se u zraku, vodi, tlu i prehrambenom lancu. Otopljeni u vodi nalaze se u ionskom obliku, ne mogu se biološki razgraditi te se mogu bioakumulirati. Teški metali koji se najčešće nalaze u otpadnim vodama (slika 1.4.) su arsen (As), olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni) i cink (Zn).[14]



Slika 1.4. *Teški metali u otpadnoj vodi*[15]

Esencijalni teški metali su neophodni za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, a obuhvaćaju Fe, Cu, Mn, Zn i Se. Njihov nedostatak u organizmu može uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme.[14]

Neesencijalni teški metali tj. toksični metali, obuhvaćaju Pb, Cd, Hg i As. Nepotrebni su za ljudski organizam te su toksični pri svim koncentracijama.[14]

1.3.1. Izvori onečišćenja teškim metalima

Dva su glavna izvora teških metala u otpadnim vodama, a to su prirodni i antropogeni. Prirodni izvori su utjecaj vulkana, erozije tla, urbano otjecanje vode i čestice aerosola. Istraživanja su pokazala da vulkanske aktivnosti štetno utječu na okoliš, klimu i zdravlje izloženih osoba. Osim pogoršanja socijalnih i kemijskih uvjeta te plinova (ugljični dioksid, sumporni dioksid, ugljični monoksid, sumporovodik) oslobođenih tijekom erupcije, također se oslobađaju razni organski spojevi i teški metali. Zabilježeno je da su vulkanske aktivnosti odgovorne za ispuštanje metala, kao što su arsen, živa, aluminij, rubidij, olovo, magnezij, bakar, cink, zlato i niz drugih. Erozija tla je također

zabilježena kao izvor onečišćenja teškim metalima u vodi. Dva glavna uzročnika erozije tla su vjetar i voda. Tijekom oborina, teški metali koji se nalaze u sedimentima distribuiraju se u tlo. Voda koja sadrži agrokemikalije s toksičnim koncentracijama metala prenosi ove metale iz sedimenata u tlo, a uzrokuje i eroziju. Tijekom otjecanja uslijed erozije, voda može pokupiti teške metale i distribuirati ih u okoliš. U nekim slučajevima, za vrijeme kiše, neki otpadni teški metali ispiru se u loše sustave odvodnje, a zatim i u obližnje rijeke.[14]

Također, neke aerosolne čestice mogu sadržavati različita zagađenja kao što su dim i teški metali. Takvi aerosoli se obično akumuliraju na površini listova u obliku finih čestica te mogu prodrijeti unutar lista preko pora.[14]

Neki od antropogenih izvora (slika 1.5.) teških metala u otpadnim vodama su završne obrade metala i galvanizacija, rudarstvo, tekstilna djelatnost i nuklearna energija. Završna obrada metala i galvanizacija uključuju nanošenje tankih zaštitnih slojeva na pripremljene površine metala primjenom elektrokemijskih procesa. Tijekom tih procesa može doći do ispuštanja toksičnih metala u otpadne vode. To se može vršiti ispiranjem proizvoda ili izlijevanjem i odbacivanjem kupelji iz procesa. Također, čišćenje spremnika i obrada tih otpadnih voda može generirati znatne količine vlažnog mulja koji sadrži visoke koncentracije toksičnih metala.[14]



Slika 1.5. *Antropogeni izvori onečišćenja teškim metalima*

Rudarske aktivnosti također mogu ispuštati toksične metale u okoliš. Djelatnost rudarenja i topljenja metala smatraju se glavnim izvorima teških metala u okolišu. Pokazalo se da u sredinama gdje se odvijaju te aktivnosti postoje velike količine toksičnih metala u vodama, tlu, usjevu i povrću.[14]

Tekstilna industrija još je jedan izvor teških metala u vodama. Uzrok tomu je proces bojenja koji je glavni proces u ovoj industriji. Spojevi korišteni za ove procese bojenja uključuju bakar, krom, nikal i olovo koje je jako otrovno i kancerogeno.[14]

Nuklearne elektrane također su opisane kao izvor ispuštanja teških metala poput bakra i cinka u površinske vode. U nuklearnim elektranama koriste se velike količine vode za rad. Nakon rada, ove otpadne vode koje sadrže teške metale ispuštaju se u površinske i podzemne vode i mogu onečistiti vodene ekosustave.[14]

1.3.2. Posljedice onečišćenja otpadnih voda teškim metalima

Neobrađena i neadekvatno obrađena otpadna voda koja sadrži teške metale može snažno utjecati na zdravlje i okoliš. U vodenim ekosustavima teški metali smanjuju broj živih organizama te mogu uzrokovati ozbiljne poremećaje u tom ekosustavu. Prisutnost teških metala predstavlja veliku prijetnju tlima i biljkama koje na njemu rastu pa konzumacijom takvih biljaka od strane ljudi i životinja djeluju štetno i na njih. Učinak prekomjerne koncentracije teških metala u ljudskom organizmu može biti toksičan, neurotoksičan, kancerogen, mutagen te teratogen. Iako su teški metali komponente zemljine kore, oni su toksični samo kad nisu metabolizirani i sintetizirani u organizmu i kad su akumulirani u mekom tkivu. Zbog visoke topljivosti u vodenom okolišu, teški metali mogu se apsorbirati u živim organizmima pa tako i u ljudskom organizmu.[14]

Treba istaknuti da su neki metali u malim koncentracijama neophodno potrebni, kako za vodene organizme tako i za čovjeka, međutim, u suvišku su vrlo otrovni. Neki od njih, poput željeza, cinka, nikla, mangana, kroma, bakra i kobalta, esencijalni su za pravilno funkcioniranje organizma pa njihov nedostatak može biti štetan, ali isto tako, štetna je i visoka koncentracija tih elemenata u organizmu (tablica 1.1.).[14]

Tablica 1.1. *Pregled dozvoljenih koncentracija teških metala i utjecaj na ljudsko zdravlje*[16]

Teški metal	Standardi za vodu i piće (mg/l)			Utjecaj na zdravlje
	EU*	WHO†	US EPA‡	
Bakar (Cu)	0,1 - 3	2	1	Duža izloženost izaziva nadraženost očiju, nosa i usta, glavobolju, dijareju, oštećenje bubrega i smrt.
Cink (Zn)	0,1 - 5	1	5	Trbušni problemi, uznemirenost, oštećenje imunološkog sustava.
Kadmij (Cd)	0,005	0,003	0,005	Povraćanje, dijareja, utjecaj na dišni sustav, gubitak težine, smrt.
Olovo (Pb)	0,05	0,01	0,015	Anemija, gubitak apetita, sterilnost, povraćanje, oštećenje bubrega i živčanog sustava.
Krom (Cr)	0,05	0,05	0,01	Alergijski dermatitis, nadraženost organa za disanje, oštećenje bubrega i jetre, smrt.
Živa (Hg)	0,001	0,001	0,002	Nadraženost nosa, usta, oštećenje pluća, bubrega, utjecaj na živčani sustav i razvoj ploda, depresija.
Nikal (Ni)	0,2	0,1	0,07	Kronični bronhitis, utjecaj na živčani i imunološki sustav i jetru, alergijske reakcije.
Arsen (As)	0,01	0,01	0,05	Utjecaj na kožu, probavni sustav, živčani sustav, smanjenje proizvodnje krvnih zrnaca.

* EU (eng. *European Commision, drinking water directive*) - Direktiva Europske komisije o vodi za piće

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

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

1.3.3. Bakar

Bakar je metal svijetle crvenosmeđe boje (slika 1.6.), 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 – Cu^{+} i Cu^{2+}. Bakar i njegovi spojevi primjenjuju se u razne svrhe, a u vodama i tlu su prisutni u velikim količinama. Relativno je postojan na zraku, a izlaganjem atmosferi dobiva zeleno-bijelu patinu (malahit) koja ga štiti od daljnje oksidacije. Patina se može razlikovati ovisno o atmosferi, a također se i umjetno stvara zbog zaštite od utjecaja atmosfere. Bakar je kemijski postojan u neutralnim i lužnatim otopinama dok ga nagrizaju kiseline, naročito oksidirajuće zbog pozitivnog redoks potencijala.[17]



Slika 1.6. *Bakar*[18]

Osnovna svojstva bakra su:[19]

- električna vodljivost - bolja je od svih metala osim srebra na volumnoj osnovi i aluminija na masenoj osnovi i u velikoj je mjeri ovisna o čistoći.
- velika toplinska vodljivost - kao i električna vodljivost temelji se na pokretljivosti slobodnih elektrona. Važna je kod izmjenjivača topline.

- svojstva bakra kao: čvrstoća, otpornost na puzanje, oksidaciju, umor, koroziju mogu se poboljšati legiranjem, ali se time snizuju električna i toplinska vodljivost.
- izvrsna duktilnost većine legura u žarenom stanju te su pogodne za proizvodnju cijevi, kovanje, duboko vučenje.
- stvaranje patine u atmosferskim uvjetima i u morskoj sredini.

Nedostatci bakra su visoka cijena, visoko talište, ne smije se koristiti u dodiru s hranom ili u preradi namirnica jer se prekrije otrovnom zelenom prevlakom - bakrovim acetatom.[19]

1.3.3.1. Legure bakra

Bakrove legure se klasificiraju na temelju vrste i udjela legiranih elemenata. Glavne vrste legura su mjedi i bronce. Mjedi su legure bakra s cinkom kojima mogu biti dodani i drugi elementi. Postoje dvije vrste mjedi, a to su α-mjedi koje se oblikuju deformacijom u hladnom stanju i (α+β) - mjedi koje se oblikuju deformacijom u toplom stanju.[19]

Tipične bronce su legure bakra s kositrom. Ostale vrste bronca mogu sadržavati ostale elemente, a ime dobivaju po elementu koji je najviše zastupljen, npr. aluminijeva bronca, olovna bronca, berilijeva bronca, itd.[19]

1.3.3.2. Bakar u tlu

Bakar je u tlu prilično nepokretan, a nakuplja se u površinskim slojevima čvrsto vezan za organske i anorganske tvari. Kad mu se količina smanji djelomično se nadomješta onim iz zraka. Biljke upijaju bakar, ali se kod većine zadržava u korijenu. Apsorbirani bakar igra ključnu ulogu u fotosintezi, staničnom metabolizmu, a posebno u stvaranju DNK i RNK. Također, biljke štiti od bolesti.[4]

Povišena koncentracija bakra u tlu štetno djeluje na rast biljaka te na sadržaj drugih mikroelemenata. Općenito se može reći da pokretljivost bakra u tlu raste sa zakiseljavanjem tla, a smanjuje povećanjem pH vrijednosti. Do toksičnog djelovanja ovog elementa dolazi ako je njegov ukupan sadržaj u zemljištu od 25 do 40 mg kg^{-1} i ako je pri tome pH vrijednost zemljišta ispod 5,5. Za uspoređivanje toksičnosti metala

uvedena je referentna vrijednost toksičnosti cinka koja iznosi jedan te je utvrđeno da je toksičnost bakra dva puta veća od cinka. Pokretljivost bakra u tlima je niska. Veže se s organskim tvarima i mineralima gline. Pri pH vrijednostima i sadržaju molekularnog kisika koji prevladavaju u većini tala, dominantna ionska forma bakra je dvovalentni kation Cu^{2+}.[12]

Sve reakcije bakra u tlu se mogu predstaviti preko reakcije sorpcijske izmjene:[12]

$$Cu^{2+} + H_2\text{-tlo} \leftrightarrow \text{Cu-tlo} + 2H^{+} \qquad (1.1.)$$

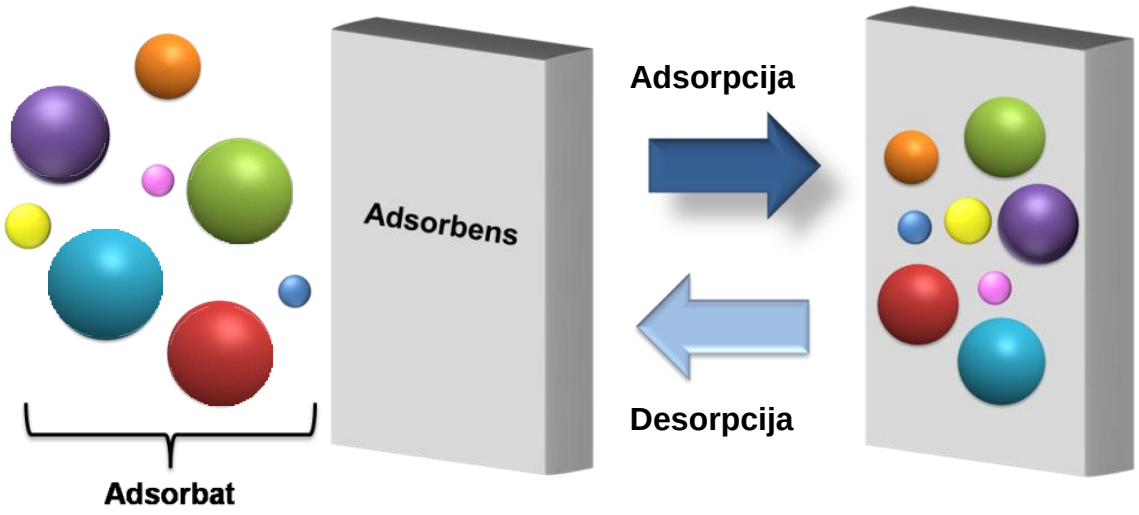
1.3.3.3. Biološka uloga bakra

U ljudskom zdravlju bakar ima važnu ulogu jer je neophodan za sintezu kolagena, bjelančevine od koje se sastoje koža, kosti i vezivno tkivo. Važan je i pri nastajanju eritrocita, pomaže iskorištavanju uskladištenog željeza te je bitan za imunost i plodnost. Iako je bakar neophodan element u ljudskoj prehrani, i iako je manje toksičan od većine teških metala njegovo prekomjerno konzumiranje dovodi do ozbiljnih toksikoloških problema kao što su povraćanje, grčevi u želucu, grčenje ili čak smrt. Izloženost vodi onečišćenoj bakrom može dovesti do razvoja anemije, oštećenja jetre i bubrega, bolova u trbuhu, glavobolje i mučnina kod djece. Toksičan unos bakra iznosi 85 g metala odnosno 20 g $CuSO_4$. Količina već od 30 g $CuSO_4$ može biti smrtonosna.[14]

1.4. ADSORPCIJA

Adsorpcija (slika 1.7.) je proces vezanja molekula plina, tekućine ili otopljenih krutina za površinu.[20]

Tvar koja se adsorbira naziva se adsorptiv ili adsorbat, a tvar na kojoj se vrši adsorpcija je adsorbens.[20]



Slika 1.7. *Adsorpcija (desorpcija)*[21]

Adsorpcija je uzrokovana privlačnim silama između površine adsorbensa i molekula u plinu ili otopini koje se adsorbiraju te je popraćena oslobađanjem topline.[20]

Količina adsorbirane tvari ovisi o:[20]

- svojstvima površine adsorbensa
- svojstvima molekula koje se adsorbiraju
- koncentraciji otopine/tlaku plina
- temperaturi.

Postoji više vrsta adsorpcije, ovisno o privlačnim silama kojima se tvari vežu na adsorbens:[20]

- Kemisorpcija - molekule se na površini adsorbensa vežu kemijskim vezama, oslobađa se toplina, a ravnoteža se postiže ravnomjerno sporo.
- Ionska adsorpcija - nastaju ionske veze između adsorbata i adsorbensa te se oslobađa manja količina topline.

- Fizisorpcija - djeluju Van der Waalsove sile, ravnoteža se postiže brzo uz oslobađanje male količine topline.

U stvarnim slučajevima javljaju se elementi sve tri vrste adsorpcije, pri čemu jedna više ili manje prevladava.[20]

Adsorpcija se primjenjuje za čišćenje i sušenje plinova i otopina te za uklanjanje i izdvajanje tvari prisutnih u malim količinama, koje se drugim postupcima ne mogu izdvojiti ili bi taj proces bio preskup.[20]

1.4.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijska izoterma predstavlja odnos između količine adsorbirane tvari i parcijalnog tlaka te tvari u plinskoj fazi (ili koncentracije tvari u kapljevitoj fazi) pri određenoj stalnoj temperaturi.[22]

1.4.1.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Lamgmuir pretpostavlja da adsorpcija prestaje kada je površina adsorbensa potpuno prekrivena monomolekulskim slojem adsorptiva. Langmuirove adsorpcijske izoterme odgovaraju idealiziranom obliku adsorpcije, a matematički izraz za adsorpcijsku izotermu izvodi se na temelju sljedećih pretpostavki:[23]

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

Matematički izraz za Langmuirovu adsorpcijsku izotermu je:[24,25]

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

gdje je:

q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g^{-1}

K_L – konstanta Langmuirove izoterme, $dm^3\ g^{-1}$

c_e – ravnotežna koncentracija, $mmol\ dm^{-3}$

q_{max} – maksimalni kapacitet jednoslojne pokrivenosti, maksimum adsorpcije, $mmol\ g^{-1}$.

Langmuirova adsorpcijska izoterma se može linearizirati na više načina, a u ovom radu će se koristiti sljedeći oblik:[24]

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

1.4.1.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichov izotermni model je zadan kao empirijska jednadžba i primjenjuje se za višeslojnu adsorpciju. Ovaj model pretpostavlja da je površina adsorbensa heterogena i da se energija veze adsorbirane tvari i adsorbensa raspodjeljuje eksponencijalno. Mjesta koja imaju veću energiju zauzimaju se prva, a nakon toga se energija eksponencijalno smanjuje sve do završetka procesa adsorpcije.[24,25]
Matematički izraz za Freundlichovu adsorpcijsku izotermu glasi:[24,25]

$$q_e = K_F \cdot (c_e)^{\beta} \qquad (1.3.)$$

gdje je:

q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, $mmol\ g^{-1}$

K_F – konstanta (pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta), $dm^3\ g^{-1}$

β – konstanta (pokazatelj adsorpcijske „povoljnosti“)

c_e – ravnotežna koncentracija, $mmol\ dm^{-3}$.

Freundlichova adsorpcijska izoterma se može prikazati u linearnom obliku sljedećom jednadžbom:[24]

$$lnq_e = lnK_F + \beta lnc_e \qquad (1.3.a)$$

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- Komercijalno pribavljen humus Potgrond H proizvođača Klasmann-Deilmann, Njemačka (slika 2.1.).



Slika 2.1. *Humus*

- Bakrov(II) klorid dihidrat: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Proizvođač Kemika (slika 2.2.).



Slika 2.2. *Bakrov(II) klorid dihidrat*

2.2. INSTRUMENTI

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



Slika 2.3. *Tehnička vaga*

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



Slika 2.4. *Vodena kupelj s trešnjom*

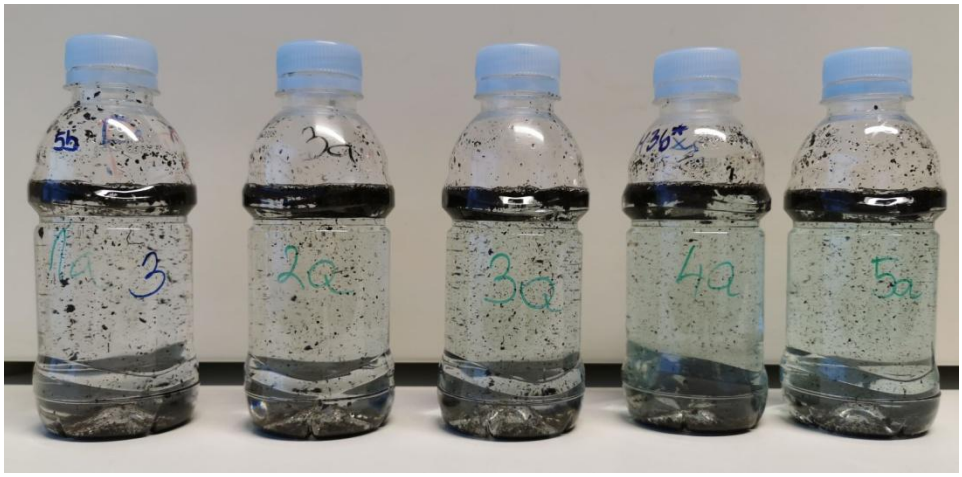
- UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25 (slika 2.5.).



Slika 2.5. *Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25*

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

U završnom radu je kao adsorbens korišten komercijalno pribavljen netretirani humus. Vodene otopine bakrovih iona željenih koncentracija (2,876 mmol dm^{-3}, 5,415 mmol dm^{-3}, 8,200 mmol dm^{-3}, 11,091 mmol dm^{-3} te 14,524 mmol dm^{-3}) pripremljene su otapanjem $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ u demineraliziranoj vodi te one predstavljaju izvor teškog metala. U svaki reaktor je odvagan 1 g netretiranog humusa te uliveno 0,200 dm^{-3} vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata (slika 2.6.).



Slika 2.6. *Reaktori s pripremljenim uzorcima*

Uzorci su potom stavljeni u vodenu kupelj s trešnjom (slika 2.7.). Miješanje je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 298 K i brzini okretaja od 200 okr min^{-1}, u trajanju od 48 h.



Slika 2.7. *Reaktori u vodenoj kupelji s trešnjom*

Nakon 24 sata je uzet uzorak kako bi se usporedile koncentracije s uzorcima koji su uzeti nakon 48 sati, odnosno kako bi se ustanovilo je li došlo do uspostave ravnoteže. Uzorak se filtrirao kako bi se bistroj otopini uzorka mogla izmjeriti koncentracija.
Mjerenje ravnotežne koncentracije bakrovih iona izvršeno je pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od 815 nm.
Ustanovljeno je da se ravnoteža uspostavila već nakon 24 sata.

2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona na netretiranom humusu

Iz razlike početne koncentracije bakrovih iona i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže, prema jednadžbi 2.1., izračuna se količina adsorbiranih bakrovih iona na netretiranom humusu.

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

gdje je:

c_0 – početna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm^{-3}
c_e – ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm^{-3}
V – volumen otopine, dm^3
m – masa humusa, g.

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

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

2.3.2. Obrada rezultata

Svi eksperimentalno dobiveni podatci su obrađeni matematičkim programom Excel 2010.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE I KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE

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

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

Količina bakrovih iona adsorbiranih na uzorcima netretiranog humusa se računa prema jednadžbi 2.1.

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

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

c_0 *(mmol* dm^{-3}*)*	2,876	5,415	8,200	11,091	14,524
c_e *(mmol* dm^{-3}*)*	1,524	4,074	6,841	9,802	13,206
q_e *(mmol* g^{-1}*)*	0,270	0,268	0,272	0,258	0,264
Učinkovitost adsorpcije (%)	46,990	24,771	16,570	11,622	9,075

Proučavanjem rezultata prikazanih u tablici 3.1. može se uočiti kako se količina bakrovih iona q_e adsorbirana na netretiranom humusu neznatno mijenja za sve odabrane početne koncentracije bakrovog(II) klorida dihidrata.

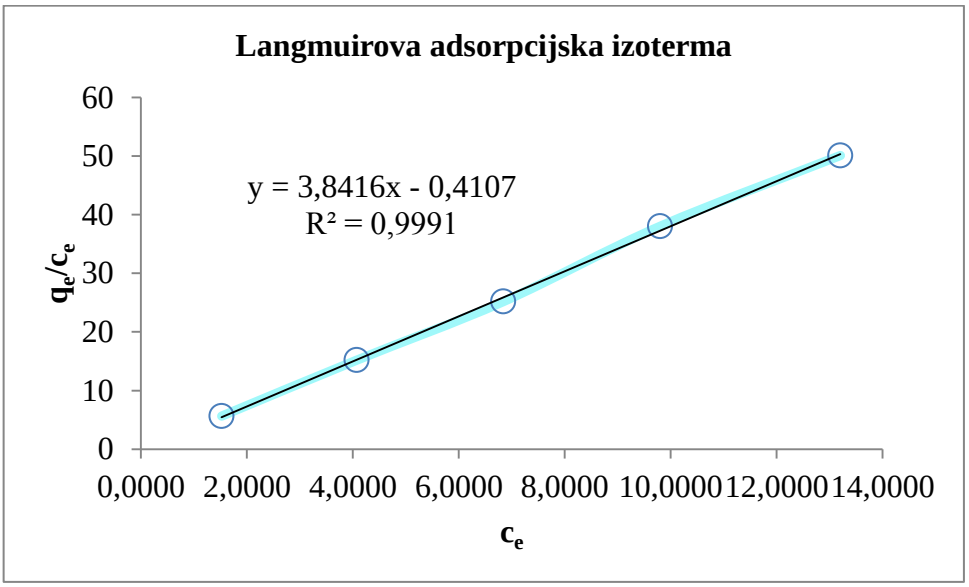
Najviša količina adsorpcije bakrovih iona na netretiranom humusu je izmjerena za početnu koncentraciju vodene otopine bakrovih iona od 8,200 mmol dm^{-3} i ona iznosi q_e = 0,272 mmol g^{-1}.

Isto tako se može uočiti kako učinkovitost adsorpcije opada s porastom početne koncentracije bakrovog(II) klorida dihidrata.

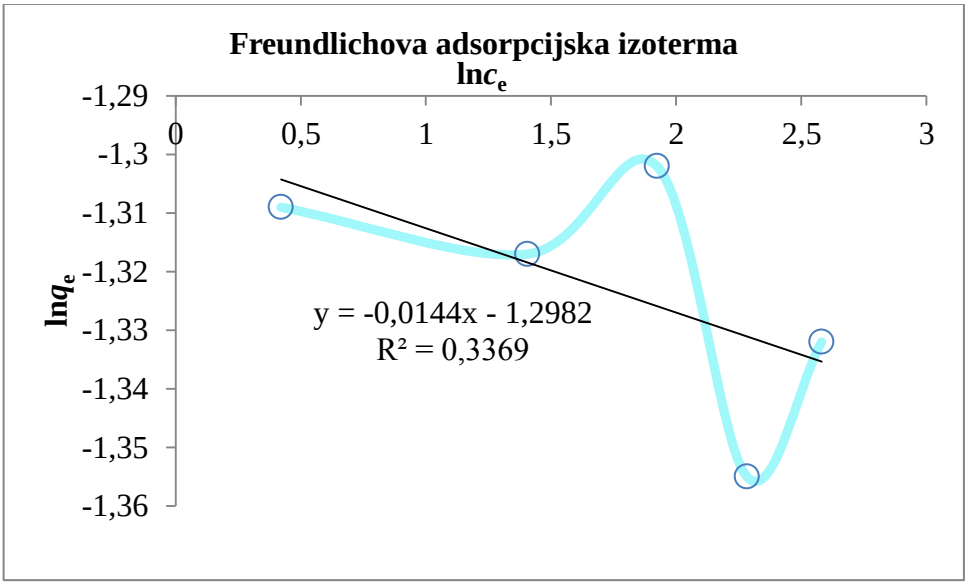
Maksimalni učinak adsorpcije je postignut za najnižu odabranu koncentraciju bakrovog(II) klorida dihidrata, a to je c_0 = 2,876 mmol dm^{-3} te iznosi 46,990 %.

3.3. USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

Za opisivanje adsorpcijske ravnoteže u završnom radu su korišteni linearizirani oblici Langmuirove i Freundlichove izoterme (1.2.a i 1.3.a). Na slikama 3.1. - 3.2. je prikazano slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim modelima izotermi.



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



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

U tablici 3.2. su prikazani parametri ispitivanih izotermi za adsorpciju bakrovih iona na netretiranom humusu.

Tablica 3.2. *Parametri ispitivanih izotermi (Langmuirove i Freundlichove) za adsorpciju bakrovih iona na netretiranom humusu*

izoterma	Parametar	T = 298 K; N = 200 okr min^{-1}; t = 48 h
Eksperimentalni podatak	$\boldsymbol{q_{max}}$	**0,272**
Langmuirova	q_{max}	0,260
	K_L	-9,365
	R^2	0,999
Freundlichova	K_F	0,273
	β	-0,014
	R^2	0,337

gdje su:

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

K_L – Langmiurova konstanta, dm^3 g^{-1}

β – konstanta

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

R^2 – korelacijski koeficijent.

Usporedbom slaganja lineariziranih modela uočava se jako dobro slaganje Langmuirove adsorpcijske izoterme s eksperimentalno dobivenim podatcima što potvrđuje i vrijednost izračunata za koeficijent korelacije R^2 koja iznosi R^2 = 0,999. Slaganje potvrđuje i vrijednost izračunata za maksimalnu količinu bakra koja se može adsorbirati na netretiranom humusu, q_{max} = 0,260 mmol g^{-1}, a koja se nalazi blizu vrijednosti dobivene eksperimentalnim putem, q_{max} = 0,272 mmol g^{-1}.

Iz slike 3.2. uočava se loše slaganje Freundlichove adsorpcijske izoterme s eksperimentalno dobivenim podatcima, što je i potvrdila izračunata vrijednost za koeficijent korelacije, a koja iznosi R^2 = 0,337.

S obzirom na slaganje modela odabranih izotermi s eksperimentalno dobivenim podatcima te uzimajući u obzir izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije R^2 može se zaključiti kako se adsorpcija bakra na netretiranom humusu može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom.

4. ZAKLJUČAK

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

- Količina adsorbiranih bakrovih iona na netretiranom humusu (q_e) se neznatno mijenja s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e).

- Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od 2,876 mmol dm^{-3} te iznosi 46,990 % te nakon toga opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini.

- S obzirom na slaganje modela odabranih izotermi s eksperimentalno dobivenim podatcima te uzimajući u obzir izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije R^2 može se zaključiti kako se adsorpcija bakra na netretiranom humusu može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom ($R^2 = 0,999$).

5. LITERATURA

1. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=61548 (28.6.2019.)
2. *S. Husnjak*, Sistematika tala Hrvatske, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, 2014.
3. *N. Herceg, F. Bašić*, Temelji uzgoja bilja, Synopsis, Zagreb 2010.
4. *I. Karačić*, Sorpcija febantela na prirodno tlo i sediment, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
5. *V. Vukadinović, V. Vukadinović*, Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek (2011.)
6. URL: http://docplayer.net/50995680-Ishrana-bilja-interna-skripta-sumarski-fakultet-sveuciliste-u-zagrebu-sijecanj-2014.html (5.7.2019.)
7. URL: https://emedjimurje.rtl.hr/vijesti/gospodarstvo/3041915/kako-odrzati-ili-povecati-prirodnu-plodnost-tla/ (5.7.2019.)
8. URL: http://www.fazos.unios.hr/upload/documents/OBsK-_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf (30.6.2019.)
9. *J. Martinović*, Tloznanstvo u zaštiti okoliša priručnik za inženjere, Pokret prijatelja prirode lijepa naša Zagreb, Zagreb, 1997.
10. URL: https://www.agroklub.com/ratarstvo/optimalan-sadrzaj-humusa-garancija-plodnosti-tla/13184/ (29.6.2019.)
11. URL: http://library1.org/_ads/0D4DA6805AE83E5AAF3FDE31AA154CDD (25.6.2019.)
12. *I. Baletić*, Sjetvena grbica (*Lepidium sativum* L.) kao potencijalni hiperakumulator bakra, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
13. URL: http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx (20.6.2019.)
14. *O. B. Akpor, G. O. Ohiobor, T. D. Olaolu*, Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation, Adv. Biosci. Bioeng. **2** (2014) 37−43.
15. URL: https://www.freedrinkingwater.com/water-education/quality-water-heavymeatal.htm (22.6.2019.)
16. *A. B. Đukić*, Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan(iv)oksid, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2015.
17. URL: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/spojevi.html (1.7.2019.)
18. URL: http://www.koval.hr/blogeky/minerali/minerali/bakar.html (1.7.2019.)
19. *T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof*, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
20. *J. Emsley*, Vodič kroz elemente, Izvori Zagreb, Zagreb, 2005.

21. *I. Gavranović*, Uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina primjenom otpadne sačme, Završni rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.

22. *V. Dražić, S. Đorđević*, Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1987.

23. *S. Zrnčević*, Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb, 2005.

24. *R. Ahmad, R. Kumar, S. Haseeb*, Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity, Arab. J. Chem. **5** (2012) 353−359.

25. *R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard,* Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for aqueons media, Korean J. Chem. Eng. **32** (2015) 787−799.