

Ravnoteža adsorpcije kobaltovih iona na humusu Potgrond H (T=308 K)

Sesar, Mario

Undergraduate thesis / Završni 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:167:712225>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

RAVNOTEŽA ADSORPCIJE KOBALTOVIH IONA
NA HUMUSU POTGROND H (T = 308 K)

ZAVRŠNI RAD

MARIO SESAR

Matični broj: 987

Split, rujan 2019.

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

RAVNOTEŽA ADSORPCIJE KOBALTOVIH IONA
NA HUMUSU POTGROND H (T = 308 K)

ZAVRŠNI RAD

MARIO SESAR

Matični broj: 987

Split, rujan 2019.

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

THE EQUILIBRIUM OF COBALT IONS ADSORPTION
ON HUMUS POTGROND H (T = 308 K)

BACHELOR THESIS

MARIO SESAR

Parent number: 987

Split, September 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

RAVNOTEŽA ADSORPCIJE KOBALTOVIH IONA NA HUMUSU POTGROND H (T = 308 K)

Mario Sesar, 987

Sažetak: Ispitana je adsorpcija kobaltovih iona iz otopina kobaltovog(II) nitrata heksahidrata, različitih početnih koncentracija ($4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,161 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,223 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,406 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $30,610 \text{ mmol dm}^{-3}$) na prosijanom humusu u šaržnom reaktoru pri odabranim ravnotežnim uvjetima: temperatura od 308 K, brzina okretaja od 200 okr min^{-1} , trajanje od 48 h te veličini čestica $< 500 \mu\text{m}$. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se maksimalna količina adsorbiranih kobaltovih iona na humusu (q_e) postiže pri početnoj koncentraciji kobaltovog(II) nitrata heksahidrata od $30,610 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $q_e = 0,367 \text{ mmol g}^{-1}$, dok je najviša učinkovitost adsorpcije postignuta kod početne koncentracije otopine od $4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi 19,056 %. Daljnjim porastom početne koncentracije kobaltovih iona u otopini učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na humusu opada. Uzimajući u obzir izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije R^2 , kao i slaganje modela odabranih izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima može se zaključiti kako se adsorpcija kobaltovih iona na humusu može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom ($R^2 = 0,961$).

Ključne riječi: humus, adsorpcija, kobalt, spektrofotometrija

Rad sadrži: 32 stranice, 16 slika, 3 tablice, 20 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Franko Burčul	predsjednik
2. Dr. sc. Jelena Jakić, znan. sur.	član
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

Datum obrane: 30. rujna 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Rudera 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

THE EQUILIBRIUM OF COBALT IONS ADSORPTION ON HUMUS POTGROND H (T = 308 K)

Mario Sesar, 987

Abstract: The adsorption of cobalt ions from cobalt(II) nitrate hexahydrate solutions of different initial concentrations ($4.284 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8.161 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11.223 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20.406 \text{ mmol dm}^{-3}$, and $30.610 \text{ mmol dm}^{-3}$) was studied on sieved humus in a batch reactor under selected equilibrium conditions: temperature of 308 K, a stirring speed of 200 rpm, duration of 48 h, and particle size $< 500 \text{ }\mu\text{m}$. Based on the results obtained, it can be concluded that the maximum amount of cobalt ions adsorbed on humus (q_e) is reached at an initial concentration of cobalt(II) nitrate hexahydrate of $30.610 \text{ mmol dm}^{-3}$ with the value of $q_e = 0.367 \text{ mmol g}^{-1}$, while the highest adsorption efficiency was achieved at an initial solution concentration of $4.284 \text{ mmol dm}^{-3}$ and was 19.056 %. Further increase in the initial concentration of cobalt ions in solution, decreases adsorption efficiency of cobalt ions on humus. Considering the calculated values for the correlation coefficient R^2 , as well as the fitting of the models of selected isotherms with the experimentally obtained data, it can be concluded that the adsorption of cobalt ions on humus can be described by the Langmuir adsorption model ($R^2 = 0.961$).

Keywords: humus, adsorption, cobalt, spectrophotometry

Thesis contains: 32 pages, 16 figures, 3 tables, 20 references

Original in: Croatian

Deefence Committee:

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

Defence date: September 30th, 2019.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Rudera 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 rujna 2019. godine.*

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

Zahvala

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku na stručnoj pomoći, savjetima i uputama prilikom izrade završnog rada.

Također se zahvaljujem i svojoj obitelji i prijateljima na ukazanoj podršci i povjerenju svih ovih godina.

I na kraju Bogu hvala!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Prosijati komercijalno pribavljeni humus Potgrond H na veličinu čestica manju od 500 μm .
- Pripremiti vodene otopine kobaltovog(II) nitrata heksahidrata $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ različitih početnih koncentracija ($4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,161 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,223 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,406 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $30,610 \text{ mmol dm}^{-3}$).
- Pripremiti suspenzije dodatkom humusa otopinama kobaltovih iona te provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru pri odabranim uvjetima rada (temperatura od 308 K te brzina okretaja od 200 okr min^{-1}).
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija kobaltovog(II) nitrata heksahidrata na ravnotežnu adsorpciju kobalta na humusu.
- Procijeniti učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na humusu Potgrond H.
- Procijeniti slaganje odabranih modela adsorpcijskih izoterma (Langmuirove i Freundlichove) s eksperimentalno dobivenim podacima.

SAŽETAK

Ispitana je adsorpcija kobaltovih iona iz otopina kobaltovog(II) nitrata heksahidrata, različitih početnih koncentracija ($4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,161 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,223 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,406 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $30,610 \text{ mmol dm}^{-3}$) na prosijanom humusu u šaržnom reaktoru pri odabranim ravnotežnim uvjetima: temperatura od 308 K , brzina okretaja od 200 okr min^{-1} , trajanje od 48 h te veličini čestica $< 500 \text{ }\mu\text{m}$. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se maksimalna količina adsorbiranih kobaltovih iona na humusu (q_e) postiže pri početnoj koncentraciji kobaltovog(II) nitrata heksahidrata od $30,610 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $q_e = 0,367 \text{ mmol g}^{-1}$, dok je najviša učinkovitost adsorpcije postignuta kod početne koncentracije otopine od $4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $19,056 \%$. Daljnjim porastom početne koncentracije kobaltovih iona u otopini učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na humusu opada. Uzimajući u obzir izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije R^2 , kao i slaganje modela odabranih izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima može se zaključiti kako se adsorpcija kobaltovih iona na humusu može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom ($R^2 = 0,961$).

Ključne riječi: humus, adsorpcija, kobalt, spektrofotometrija

SUMMARY

The adsorption of cobalt ions from cobalt(II) nitrate hexahydrate solutions of different initial concentrations ($4.284 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8.161 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11.223 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20.406 \text{ mmol dm}^{-3}$, and $30.610 \text{ mmol dm}^{-3}$) was studied on sieved humus in a batch reactor under selected equilibrium conditions: temperature of 308 K, a stirring speed of 200 rpm, duration of 48 h, and particle size $< 500 \text{ }\mu\text{m}$. Based on the results obtained, it can be concluded that the maximum amount of cobalt ions adsorbed on humus (q_e) is reached at an initial concentration of cobalt(II) nitrate hexahydrate of $30.610 \text{ mmol dm}^{-3}$ with the value of $q_e = 0.367 \text{ mmol g}^{-1}$, while the highest adsorption efficiency was achieved at an initial solution concentration of $4.284 \text{ mmol dm}^{-3}$ and was 19.056 %. Further increase in the initial concentration of cobalt ions in solution, decreases adsorption efficiency of cobalt ions on humus. Considering the calculated values for the correlation coefficient R^2 , as well as the fitting of the models of selected isotherms with the experimentally obtained data, it can be concluded that the adsorption of cobalt ions on humus can be described by the Langmuir adsorption model ($R^2 = 0.961$).

Keywords: humus, adsorption, cobalt, spectrophotometry

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. TLO	4
1.1.1. Nastanak tla	4
1.1.2. Sastav tla	5
1.1.3. Fizikalne i kemijske karakteristike tla.....	5
1.1.4. Uloga tla	6
1.2. ORGANSKA TVAR TLA.....	7
1.2.1. Humus	7
1.3. TEŠKI METALI	9
1.3.1. Kobalt.....	10
1.3.1.1. Kobalt u tlu.....	11
1.3.1.2. Biološka uloga kobalta	11
1.4. ADSORPCIJA.....	12
1.4.1. Adsorpcijske izoterme.....	13
1.4.1.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma	13
1.4.1.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma.....	14
2. EKSPERIMENTALNI DIO	15
2.1. MATERIJALI	16
2.2. INSTRUMENTI.....	17
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	19
2.3.1. Količina adsorbiranih kobaltovih iona na humusu.....	20
2.3.2. Obrada rezultata	20
3. REZULTATI I RASPRAVA	21
3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE KOBALTOVIH IONA U OTOPINI	22
3.1. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE KOBALTOVIH IONA NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE	23
3.2. ODREĐIVANJE KOLIČINE KOBALTOVIH IONA ADSORBIRANIH NA HUMUSU TE UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE.....	24
3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU ADSORBIRANIH KOBALTOVIH IONA.....	25

3.5.	USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI	27
4.	ZAKLJUČAK	29
5.	LITERATURA.....	31

Tlo je aktivan, biološki rastresiti sloj površinskog dijela litosfere sastavljen od plinovite, krute i kapljevite faze. Sastavni je dio biosfere i pod jakim je utjecajem čovjeka. Tlo je sastavljeno od organskih i anorganskih tvari te ima tri jedinstvene uloge, a to su: opskrba biljke vodom, zrakom te hranjivim tvarima, pružanje životnog prostora te uloga univerzalnog izmjenjivača.¹

Značajna organska tvar u tlu je humus. Humus je heterogena organska tvar nastala razgradnjom primarnih organskih tvari i sintezom novih, djelovanjem mikroorganizama u tlu. Humusne tvari u tlu mogu se podijeliti na nespecifične i specifične humusne tvari. Problemi koji nastaju u tlu uzrokovani su pojavom teških metala u tlu čija je prisutnost u tlu posljedica prirodnih i antropogenih procesa.²

Kobalt je jedan od metala koji se mogu pojaviti u tlu. Sadržaj kobalta, u većini slučajeva, u tlu iznosi od 1 do 40 ppm. Kobalt se oslobađa u okoliš izgaranjem ugljena i nafte.³

Cilj ovog rada je ispitati mogućnost adsorpcije kobalta kao teškog metala na komercijalno pribavljenom humusu Potgrond H.

1. OPĆI DIO

1.1. TLO

Tlo je aktivan, biološki rastresit sloj površinskog dijela litosfere. Sastavljen je od plinovite, krute i kapljevite faze (slika 1.1.). Karakteriziraju ga specifične kemijske, fizikalne te biološke i morfološke značajke. Ovisno o brzini razvoja, ulogama, izloženosti antropogenom utjecaju te drugim mjerljivim parametrima razlikuje se više vrsta tla. Sastavni je dio biosfere i pod jakim je utjecajem čovjeka.¹

Većini tala zajedničko je da se sastoje od organskog te anorganskog kompleksa. Anorganski kompleks odlikuje se visokom stabilnošću te se sporo troši, dok je organski kompleks izuzetno dinamičan. Anorganski spojevi prisutni su u obliku grubih mehaničkih raspršenja. Mali dio dolazi u obliku koloida, a još manji u obliku molekula te iona. Preko 90 elemenata koji dolaze u litosferi ulaze u sastav anorganskog kompleksa. Organski kompleks tla uključuje 15 do 16 kemijskih elemenata.¹



Slika 1.1. Sastav tla⁴

1.1.1. Nastanak tla

Nastanak tla je izuzetno dugotrajan proces koji može potrajati i do nekoliko tisućljeća, a na nekim supstratima kao što je vapnenac i do milijun godina. Ukoliko čovjek nepravilno gospodari tlom, može ga uništiti kroz nekoliko desetaka godina ili ga trajno prenamijeniti u nekoliko dana.^{5,6}

Glavni pedogenetski čimbenici nastanka tla su.^{5,6}

- matični supstrat
- toplina, voda i ostali okolišni čimbenici
- kemijski agensi, uz vodu tu su i kiseline, lužine itd.
- biljke i životinje
- čovjek sa svojom aktivnošću.

Kombinacijama različitih pedogenetskih čimbenika na površini Zemlje nastaju različiti uvjeti evolucije tla. Primanje i vezanje različitih zagađivala uvjetuje različitost tla. Procesi nastanka tla, koji izravno sudjeluju u razvoju pedosfere mogu se svrstati u pet skupina:^{5,6}

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

1.1.2. Sastav tla

Sastav tla čine svi elementi Zemljine kore kao što su kisik, silicij, aluminijski, magnezij, kalcij, željezo, kalij i drugi. Tekuću fazu tla čini voda s udjelom od 25 %, dok plinovitu fazu ispunjava zrak s udjelom od 25 %. Čvrstu fazu čini mineralni (anorganski) dio (45 % od ukupnih 50 %), dok se ostatak od 5 % čvrste faze ukupnog sastava tla odnosi na organski dio. Anorganska sastavnica čini osnovu tla, ali za održavanje života u tlu neophodna je i organska sastavnica (humus).³

1.1.3. Fizikalne i kemijske karakteristike tla

Prema fizikalnim karakteristikama tlo je višefazni sustav sastavljen od krute, tekuće i plinovite faze. S obzirom na procese koji se odvijaju u tlu, sve se faze nalaze u međusobnoj vezi. Najviše je zastupljena čvrsta faza. Osnovna fizikalna svojstva su: mehanički sastav, struktura, gustoća, poroznost i konzistencija.⁷

Kemijske karakteristike bitan su parametar plodnosti tla. Pod utjecajem biološkog, kemijskog i fizikalnog trošenja stijena minerali se oslobađaju i troše, a u otopini tla

pojavljuju se ioni koje biljka koristi kao hranu. U geološko kruženje tvari i energije uključuju se neki spojevi koji su topivi u vodi i podložni ispiranju. Drugi spojevi ulaze u biološko kruženje tvari i energije i na taj način se vraćaju u tlo. Važna kemijska svojstva su: kiselost tla, puferska sposobnost, oksidacijsko-redukcijski procesi, količina organske tvari i humusa prisutnog u tlu.⁸

1.1.4. Uloga tla

Tlo ima tri jedinstvene uloge:⁹

1. Opskrbu biljke vodom, zrakom te hranjivim tvarima koje omogućuju proces fotosinteze kao i tzv. primarnu proizvodnju organske tvari. Plodnost tla je najznačajnija odlika tla, a predstavlja jedinstvenu sposobnost opskrbe biljaka zrakom, vodom i biogenim elementima.
2. Univerzalni izmjenjivač i pročišćivač (filtar) - izmjena tvari između atmosfere i hidrosfere - obavlja se neprekidno kroz tlo kao medij. Tlo sitnim porama u svojoj masi zaustavlja čestice koje padnu na tlo pa služi kao filtar vode. Koloidima veže različite ione i tvari koje su otopljene u vodi. Na taj način čisti vodu od fizikalnih i kemijskih nečistoća, prilikom čega može doći do samog onečišćenja tla. Organska tvar (humus) je izrazito značajna koloidna komponenta u procesu kemijskog čišćenja.
3. Biološka uloga tla - tlo pruža životni prostor i zaklon brojnim životinjskim i biljnim organizmima. Najveći broj organizama na Zemlji nalazi se u tlu. U budućnosti će čovjeku za napredak i ostanak zatrebati "novi geni". "Geni iz tla" se već koriste u području biotehnologije te za bioinženjerske procese.

1.2. ORGANSKA TVAR TLA

Organsku tvar tla čini grupa ugljikovih spojeva, koji su nastali od ostataka živih organizama te izuzetno utječe na strukturu tla, kapacitet tla za vodu i predstavlja izvor energije za mikroorganizme tla. Karakteristično svojstvo tla je prisutnost organske tvari po kojem se ono bitno razlikuje od matičnog supstrata.²

Kisik, dušik, sumpor i fosfor također ulaze u sastav organske tvari. Podrijetlom iz atmosfere, asimilacijskim procesima viših biljaka i životinja, u tlo dopijevaju ugljik i dušik. Iz atmosfere dolazi sumpor, a fosfor iz materijala od kojeg je nastalo neko tlo.² Organski dio tla dijeli se na:²

- nepotpuno razgrađene biljne i životinjske ostatke
- humus.

1.2.1. Humus

Humus (slika 1.2.) je heterogena organska tvar (slika 1.3.) nastala razgradnjom primarnih organskih tvari i sintezom novih, djelovanjem mikroorganizama u tlu. Najaktivnija je sastavnica tla uz glinu zahvaljujući koloidnom karakteru.²



Slika 1.2. Humus

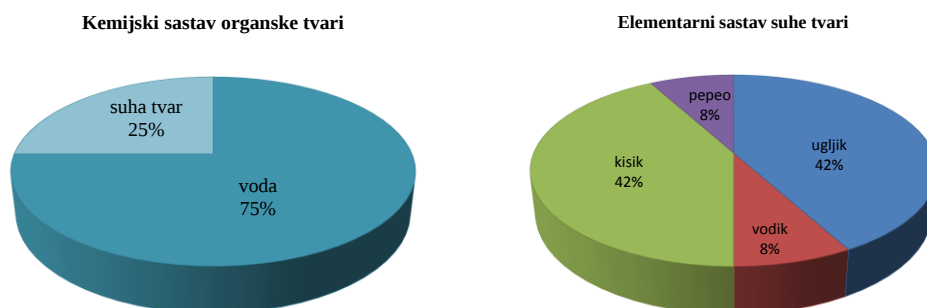
Humus u prvom redu utječe bitno na strukturu tla. Huminizacijom teška i zbijena tla postaju rastresitija i lakša, čime se poboljšavaju i druga svojstva tla. Mravičasta struktura poboljšava prozračnost tla, a na njezinu strukturu bitno utječe humus. Sadrži

sva potrebna biljna hranjiva, što je odlika kemijskog svojstva. Humus je izvor ugljika koji je potreban za rast i razmnožavanje mikroorganizama.²

Humusne tvari u tlu mogu se podijeliti na nespecifične i specifične. Nespecifične humusne tvari lakše se razgrađuju te se koriste kao izvor energije i hrane za biljke i mikroorganizme. Pod nespecifične tvari ubrajaju se monosaharidi, aminokiseline, neke organske kiseline i slično. Specifične humusne tvari su visoko molekulski spojevi tamne boje nastale humifikacijom. Imaju svojstva kiseline te nastaju kondenzacijom i polimerizacijom.²

Određivanje humusa provodi se različitim metodama koje rade po istom principu - jakim oksidansima djeluje se na organsku tvar pri čemu dolazi do oksidacije ugljika iz humusa.²

Razlikuju se tri funkcionalno različite sastavnice humusa: huminske kiseline, fulvinske kiseline i humin. Huminske kiseline su visokomolekulske kiseline čija su svojstva karakteristična svojstvima za koloidne otopine. Imaju stabilizirajuće djelovanje u tlu. Fulvinske kiseline imaju analognu građu molekule huminskim kiselinama. Zbog nižeg stupnja kondenzacije, fulvinske kiseline imaju znatno manji udio aromatičnog dijela jezgre. Humin je dio humusa koji se ne može ekstrahirati slabim alkaljskim otopinama. Oko 80 % humina je stabilno vezan s mineralima gline. Iz grupnog sastava humusa može se doći do zaključka da su njihova biokemijska funkcija i utjecajna plodnost tla sasvim različiti. Ukoliko je veći sadržaj huminske kiseline u odnosu na fulvinske kiseline te što je veći sadržaj tih dviju kiselina u odnosu na huminski ostatak, veća je dubina humifikacije organske tvari u tlu.²



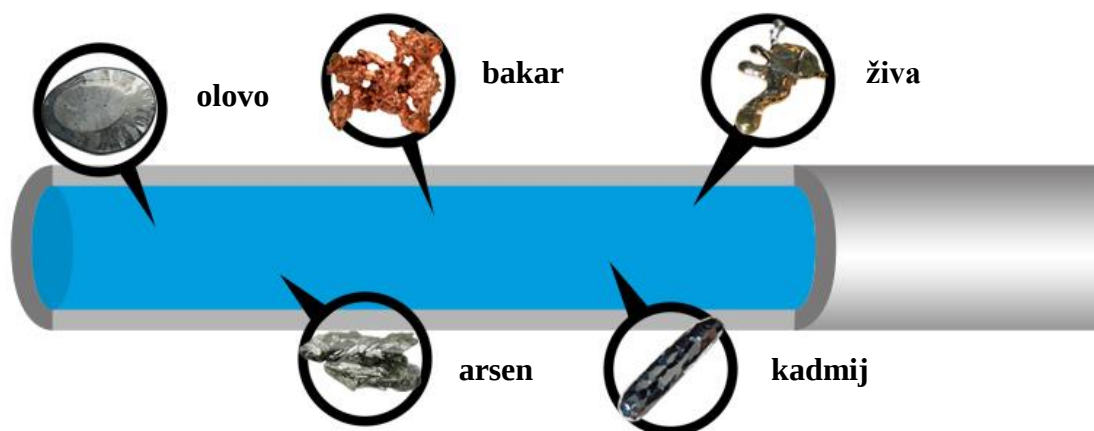
Slika 1.3. Kemijski i elementarni sastav organske tvari (humusa) u tlu ili sedimentu

1.3. TEŠKI METALI

Pojam teški metali podrazumijeva kemijske elemente kod kojih je relativna gustoća veća od 5 g cm^{-3} . Izraz se koristi za grupu metala i polumetala koji se dovode u vezu s onečišćenjem i potencijalnim toksičnim učinkom. Postoje teški metali koji su esencijalni za pravilno funkcioniranje organizma te nedostatkom kao i previsokom koncentracijom štetno djeluju na organizam. To su npr. cink, željezo, kobalt, nikal, mangan i molibden. Postoje i oni metali koji su neesencijalni za pravilno funkcioniranje organizma, a to su živa, kositar, olovo i kadmij.¹⁰

Prisutnost teških metala u tlu je posljedica prirodnih i antropogenih procesa (tablica 1.1.). U prirodne se ubrajaju pedogenetski procesi, a pod antropogene urbanizacija, industrijalizacija, promet i poljoprivredna proizvodnja. Prirodni izvori teških metala u tlu su uz matične stijene i vulkanske erupcije, morske aerosoli i šumski požari.¹⁰

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).¹¹



Slika 1.4. Teški metali u otpadnoj vodi¹²

Tablica 1.1. Prirodni sadržaj teških metala u litosferi, tlu i biljkama¹⁰

TEŠKI METAL	LITOSFERA	TLO	BILJKA
mg kg ⁻¹ suhe tvari			
Kadmij (Cd)	0,13	0,1-1	0,05-0,2
Olovo (Pb)	16	0,1-20	0,1-5
Živa (Hg)	0,08	0,01-1	0,005-0,01
Bakar (Cu)	47	1,0-20	1,0-15
Nikal (Ni)	58	5,0-50	0,4-3
Cink (Zn)	40-120	10,0-300	0-100
Vanadij (Va)	0,02	-	1
Selen (Se)	0,1-1,0	-	11-100
Arsen (As)	-	-	20-1500
Kobalt (Co)	1-300	1,0-40	0,02-0,05
Krom (Cr)	0-100	0,02-1	0,02-1
Molibden (Mo)	-	0,6-3	-

1.3.1. Kobalt

Kobalt (slika 1.5.) je teški metal srebrno-bijele boje, spada u skupinu korisnih elemenata. To je element osme grupe periodnog sustava, s atomskim brojem 27. Atomska masa mu je 58,9332 g mol⁻¹. Predstavlja metal srodan niklu i željezu, magnetičan i na visokim temperaturama. Talište mu je 1765 K, a vrelište 3143 K. Najčešće se javlja u obliku arsenida i sulfida. Najpoznatiji spojevi kobalta su kobaltov oksid i kobaltov klorid. Jedini prirodni izotop kobalta je ⁵⁹Co, a pored njega postoje i umjetni izotopi.¹³



Slika 1.5. Kobalt¹⁴

Kobalt se koristi za dobivanje stakla, glazura i boje. Dodatak je čeliku te se koristi za proizvodnju raznovrsnih legura. Elementarni kobalt smjesa je dviju alotropskih modifikacija. Reagira s jakim kiselinama, pri povišenoj temperaturi i s vodenom parom, kisikom te većinom nemetala. U praškastom je stanju samozapaljiv, u spojevima je najčešće divalentan i trovalentan. Najviše se upotrebljava u metalnom obliku kao sastojak vrijednih slitina.¹³

1.3.1.1. Kobalt u tlu

Sadržaj kobalta u tlu iznosi od 1 do 40 ppm u većini slučajeva. Na odlagalištima opasnog otpada koji sadrži kobalt mogu se pojaviti povećane koncentracije kobalta u tlu. Kobalt se oslobađa u okoliš izgaranjem ugljena i nafte. Ima ga i u ispušnim plinovima automobila. Čestice kobalta u tlu se zadržavaju godinama.^{3,10}

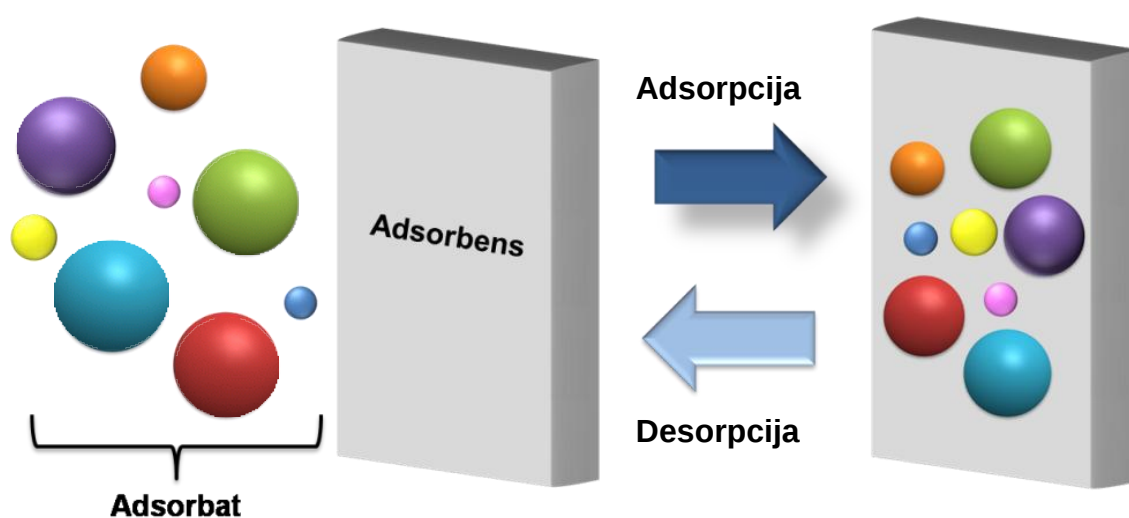
1.3.1.2. Biološka uloga kobalta

Kobalt se iz ljudskog organizma oslobađa u obliku kobaltovog(II) klorida, CoCl_2 , većim dijelom fekalijama, a manjim dijelom mokraćom. U bubrezima i jetri pojavljuje se u većim količinama dok je u mozgu, gušterači i slezeni zastupljen u manjim koncentracijama.¹⁰

Kobalt ima važnu ulogu u metabolizmu sisavaca. Esencijalni je biogeni oligoelement. Dnevno se hranom u ljudski organizam unosi oko 1,8 mg kobalta, a potrebno je samo 0,0002 mg. Tegobe koje se javljaju kod kroničnog trovanja kobaltom su ubrzano sazrijevanje eritrocita, oštećenje jetre, srčane tegobe, povraćanje te bol u trbuhu.¹⁰

1.4. ADSORPCIJA

Adsorpcija (slika 1.6.) je proces kod kojeg se molekule, atomi ili ioni nagomilavaju na graničnoj površini dviju faza. Odvija se na svakoj granici faza, ali najzanimljiviji su na granici tekuće – čvrsto te plinovito – čvrsto. Adsorbensi su krutine koje molekule plina ili otopljene tvari mogu vezati na svoju površinu. Kod poroznih tvari čija je specifična aktivna površina znatno velika, svojstvo adsorpcije je najviše izraženo. Adsorpcija je uzrokovana privlačnim silama između površine adsorbensa te molekula u plinu ili otopini koje se adsorbiraju.¹⁵



Slika 1.6. Adsorpcija (desorpcija)¹⁶

Ovisno o privlačnim silama razlikuju se kemisorpcija, ionska adsorpcija i fizikalna adsorpcija.¹⁷

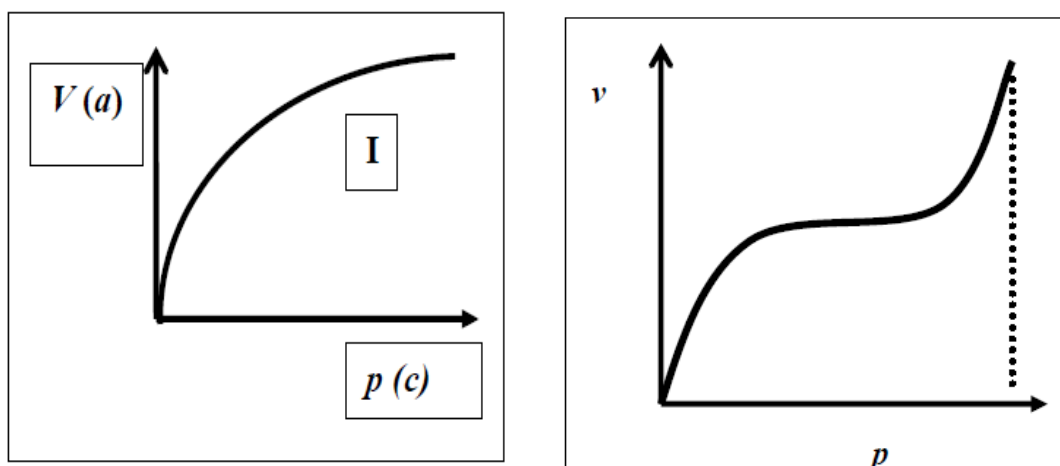
Molekule se kod kemisorpcije vežu kovalentnim vezama na površinu adsorbensa te se oslobađa znatna količina topline. Kod ionske adsorpcije ne oslobađa se tolika količina topline, budući da nastaju ionske veze elektrostatskog naboja. Van der Waalsove sile zastupljene su kod fizikalne adsorpcije prilikom čega se ravnoteža brzo uspostavlja te se oslobađa mala količina topline.¹⁷

Čimbenici koji utječu na adsorpciju su:^{15,17}

- površina i priroda adsorbensa
- oblik, struktura i veličina molekula
- temperatura otopine
- pH vrijednost.

1.4.1. Adsorpcijske izoterme

Dinamička ravnoteža je karakterizirana jednakošću brzina suprotnih procesa, adsorpcije i desorpcije. Takav sustav može se opisati izotermnim krivuljama tj. njihovim jednažbama koje se nazivaju adsorpcijskim izotermama. Adsorpcijske izoterme opisuju ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa pri stalnoj temperaturi u ovisnosti o koncentraciji otopljene tvari. Razlikuje se pet tipova izoterma od kojih se izdvajaju tip I i tip II (slika 1.7.).¹⁷



Slika 1.7. Tipovi I i II adsorpcijskih izoterma¹⁷

1.4.1.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuirova izoterma pripada prvom tipu izoterma i zasniva se na dvjema pretpostavkama:

- uspostavlja se ravnoteža između adsorpcije i desorpcije
- monosloj se stvara kad je prekrivenost površine potpuna, tad je uspostavljena ravnoteža u monomolekulskom spoju.¹⁸

Matematički izraz za Langmuirovu adsorpcijsku izotermu je:^{19,20}

$$q_e = \frac{K_L \cdot c_e \cdot q_{\max}}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (1.1.)$$

gdje je:

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

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

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:¹⁹

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad (1.1.a)$$

1.4.1.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova izoterma prikazuje ovisnost količine adsorbirane tvari o koncentraciji otopine uz uvjet da je temperatura konstantna. Upotrebljava se za razrijeđene otopine te uske koncentracijske profile.¹⁸

Izoterma je sljedećeg oblika:^{19,20}

$$q_e = K_F \cdot (c_e)^\beta \quad (1.2.)$$

gdje je:

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

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

β – konstanta (pokazatelj adsorpcijske „povoljnosti“)

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

Freundlichova adsorpcijska izoterma se može prikazati u linearnom obliku sljedećom jednačinom:¹⁹

$$\ln q_e = \ln K_F + \beta \ln c_e \quad (1.2.a)$$

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu završnog rada korišteni su sljedeći materijali:

- Komercijalno pribavljen Humus Potgrond H koji je prosijan na veličinu čestica približno $< 500\ \mu\text{m}$ proizvođača Klastmann-Deilmann, Njemačka (slika 2.1.).



Slika 2.1. Humus Potgrond H

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



Slika 2.2. Kobaltov(II) nitrat heksahidrat

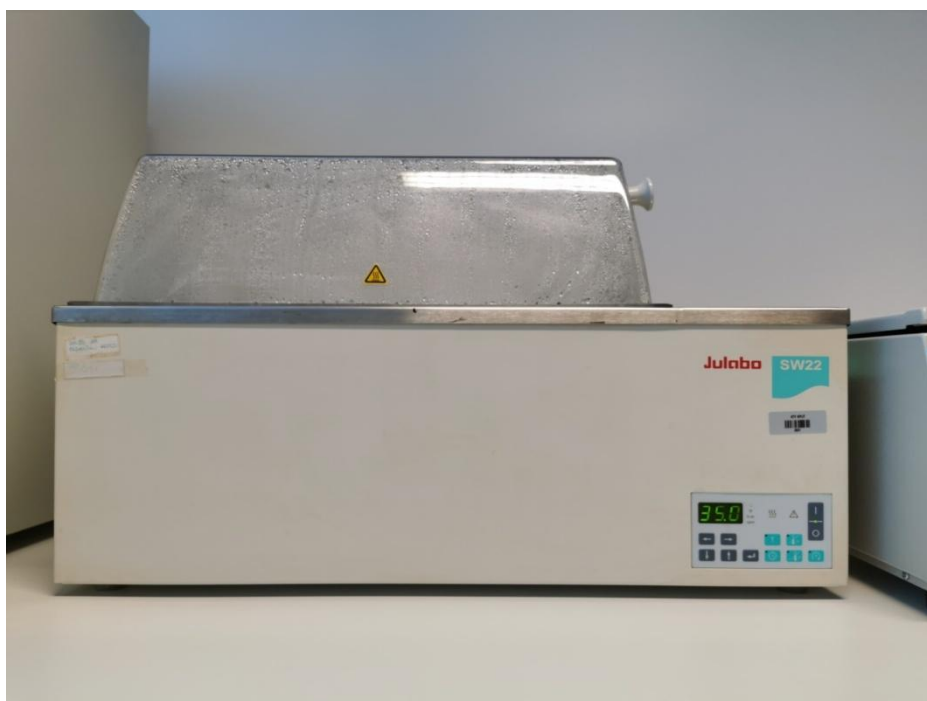
2.2. INSTRUMENTI

- 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, Julabo Labortechnik GMBH, Seelbach, Njemačka (slika 2.4.).



Slika 2.4. Vodena kupelj s trešnjom

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

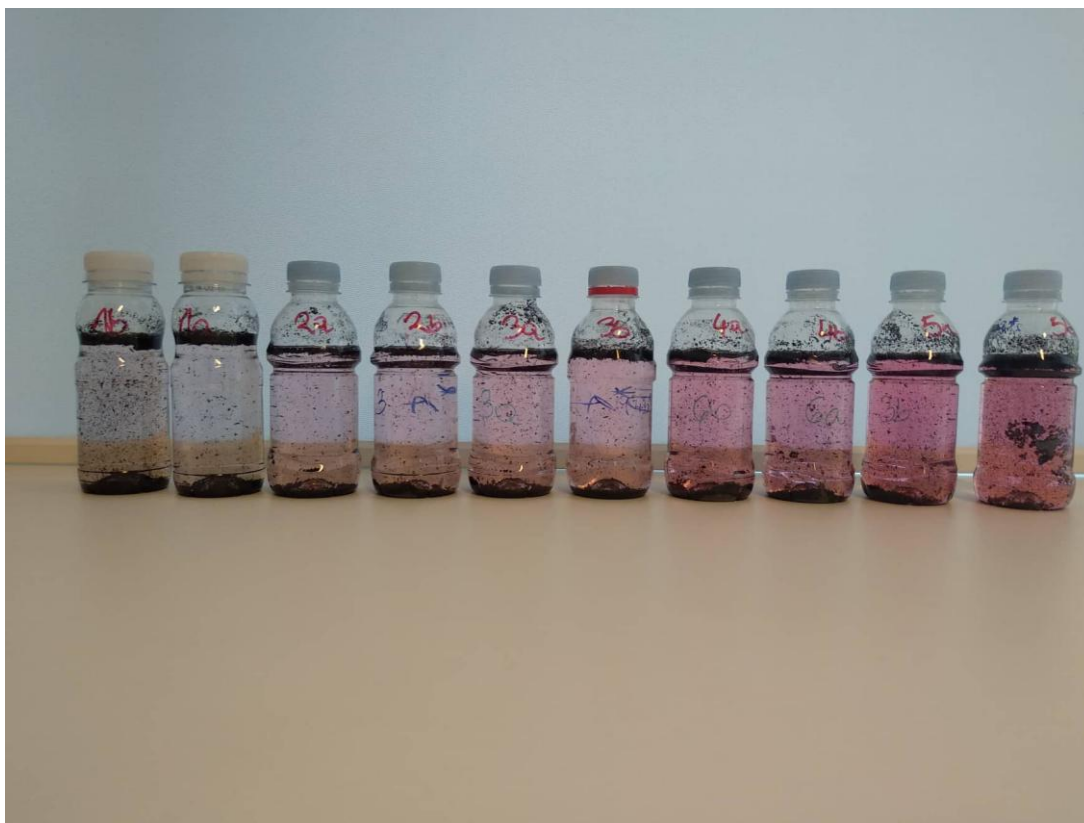


Slika 2.5. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Komercijalno pribavljen humus Potgrond H je korišten kao adsorbens. Humus je prosijan kroz sito na veličinu čestica približno manju od 500 μm .

Vodene otopine kobaltovih iona željenih koncentracija (4,284 mmol dm^{-3} , 8,161 mmol dm^{-3} , 11,223 mmol dm^{-3} , 20,406 mmol dm^{-3} te 30,610 mmol dm^{-3}) pripremljene su otapanjem $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u demineraliziranoj vodi te predstavljaju izvor teškog metala. U svaki reaktor (slika 2.6.) je odvagano 1 g humusa te je uliveno 0,200 dm^3 vodene otopine kobaltovog(II) nitrata heksahidrata. Reaktori su potom uronjeni u vodenu kupelj s trešnjom.



Slika 2.6. Reaktori s pripremljenim suspenzijama

Miješanje je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 308 K i brzini okretaja od 200 okr min^{-1} , u trajanju od 48 h te veličini čestica $< 500 \mu\text{m}$.

Uzorci su uzimani svaka 24 sata kako bi se odredilo je li došlo do ravnoteže te je ustanovljeno da se ravnoteža uspostavila već nakon 24 sata.

Uzorak se filtrirao kako bi se bistroj otopini uzorka mogla izmjeriti koncentracija kobaltovih iona pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od 510 nm.

2.3.1. Količina adsorbiranih kobaltovih iona na humusu

Količina adsorbiranih kobaltovih iona na humusu se izračuna iz razlike početne koncentracije kobaltovih iona u otopini i koncentracije kobaltovih iona u otopini nakon uspostave ravnoteže, prema jednadžbi 2.1.

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

gdje je:

c_0 – početna koncentracija kobaltovih iona u otopini, mmol dm^{-3}

c_e – ravnotežna koncentracija kobaltovih iona u otopini, mmol dm^{-3}

V – volumen otopine, $0,200 \text{ dm}^3$

m – masa humusa, 1 g.

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

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

2.3.2. Obrada rezultata

Svi eksperimentalno dobiveni podatci su obrađeni matematičkim programima Excel 2010 te Mathcad 14.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE KOBALTOVIH IONA U OTOPINI

Početne koncentracije kobaltovih iona u otopini su određene pomoću spektrofotometra pri valnoj duljini od 510 nm. Dobivene apsorbancije su pomoću baždarnog pravca preračunate u koncentracije korištenjem programskog alata Mathcad 14.

pocetne :=

	0	1
0	0.021	
1	0.04	
2	0.055	
3	0.1	
4	0.15	
5	0.197	
6		

apsorbancije za izračun koncentracija kobaltovih iona početnih otopina

$$b_0 := 9.591810^{-6} \quad b_1 := 0.004$$

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

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

$$c0 = \begin{pmatrix} 4.284 \\ 8.161 \\ 11.223 \\ 20.406 \\ 30.610 \\ 40.202 \end{pmatrix}$$

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

3.1. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE KOBALTOVIH IONA NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE

Ravnotežne koncentracije kobaltovih iona u otopini su također određene pomoću spektrofotometra pri valnoj duljini od 510 nm. Dobivene apsorbancije su pomoću baždarnog pravca preračunate u koncentracije korištenjem programskog alata Mathcad 14.

ravnotezne48:=

	0	1
0	0.017	
1	0.033	
2	0.048	
3	0.093	
4	0.141	

apsorbancije za izračun koncentracija kobaltovih iona ravnotežnih otopina

$$b_0 := 9.591810^{-6} \quad b_1 := 0.004$$

$$\text{rav48} := \text{ravnotezne48}^{(0)}$$

$$ce := \frac{\text{rav48} - b_0}{b_1}$$

$$ce = \begin{pmatrix} 3.467 \\ 6.733 \\ 9.794 \\ 18.978 \\ 28.774 \end{pmatrix}$$

koncentracije kobaltovih iona u ravnotežnim otopinama (mmol dm^{-3})

3.2. ODREĐIVANJE KOLIČINE KOBALTOVIH IONA ADSORBIRANIH NA HUMUSU TE UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE

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

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

$$q_e = \begin{pmatrix} 0.163 \\ 0.286 \\ 0.286 \\ 0.286 \\ 0.367 \end{pmatrix}$$

količina kobaltovih iona adsorbiranih na humusu (mmol g⁻¹)

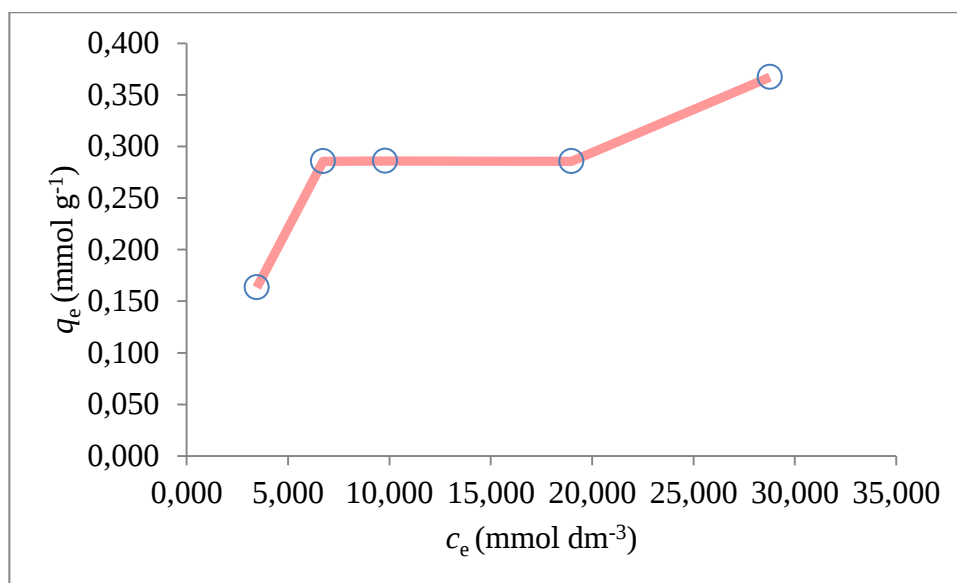
Učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na humusu kao adsorbensu računa se prema jednadžbi (2.2.).

$$u = \begin{pmatrix} 19.056 \\ 17.504 \\ 12.729 \\ 7.001 \\ 6.000 \end{pmatrix}$$

učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona adsorbiranih na humusu (%)

3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU ADSORBIRANIH KOBALTOVIH IONA

Slika 3.1. prikazuje ovisnost ravnotežne količine adsorbiranih kobaltonih iona (q_e) na humusu o ravnotežnoj koncentraciji kobaltonih iona u otopini (c_e) dok je u tablici 3.1. prikazana učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona izračunata prema jednadžbi (2.2.).



Slika 3.1. *Ravnotežna koncentracija kobaltonih iona u otopini u ovisnosti o količini kobaltonih iona adsorbiranih na humusu*

Količina adsorbiranih kobaltonih iona (q_e) u početku raste s porastom ravnotežne koncentracije kobaltonih iona u otopini (c_e); zatim poprima stalnu vrijednost za početne koncentracije od 4,284; 8,161; 11,223; 20,406 mmol dm⁻³, a zatim dolazi do ponovnog porasta. Upravo taj porast predstavlja maksimalnu količinu adsorbiranih kobaltonih iona na humusu za odabrane uvjete rada (308 K, 200 okr min⁻¹, 48 h), a koja iznosi $q_e = 0,367$ mmol g⁻¹.

Tablica 3.1. *Učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na humusu*

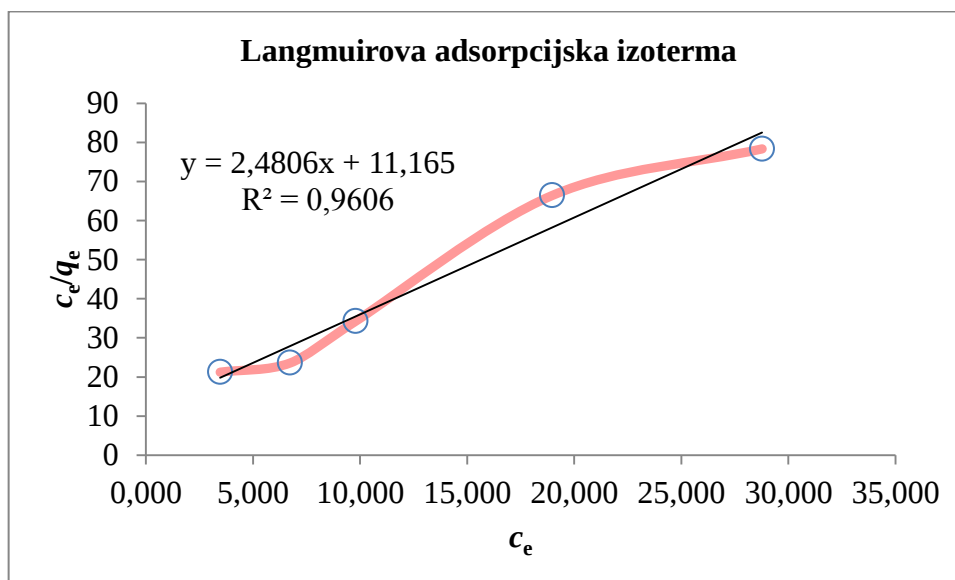
Početna koncentracija otopine (mmol dm ⁻³)	Ravnotežna koncentracija otopine (mmol dm ⁻³)	Učinkovitost adsorpcije (%)
4,284	3,467	19,056
8,161	6,733	17,504
11,223	9,794	12,729
20,406	18,978	7,001
30,610	28,774	6,000

Najviša učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na humusu kao adsorbensu je postignuta kod početne koncentracije otopine od 4,284 mmol dm⁻³ te iznosi 19,056 %, što se može vidjeti iz tablice 3.1. Porastom početne koncentracije kobaltovih iona u otopini učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na humusu opada.

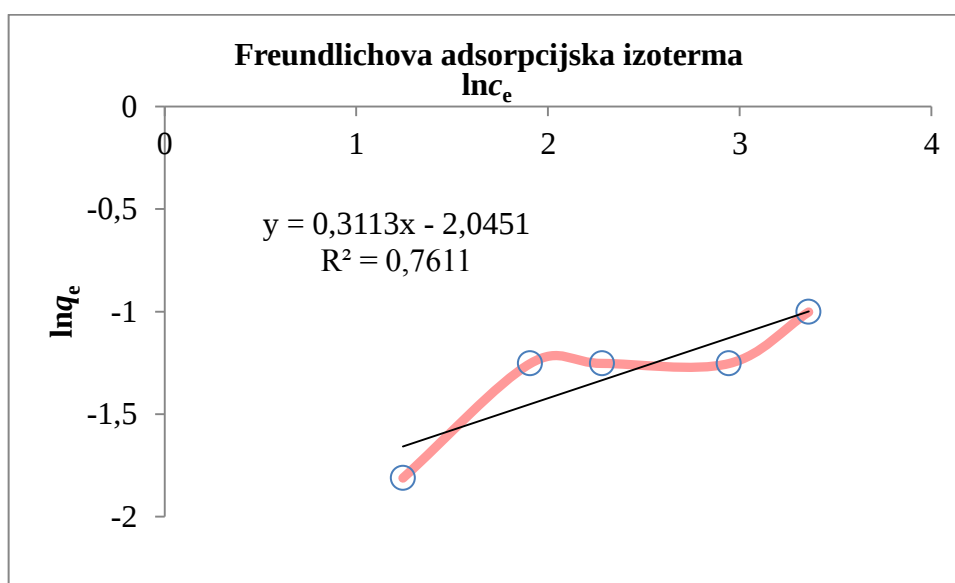
S obzirom na dobivene rezultate može se zaključiti kako je humus pogodan adsorbens za uklanjanje kobaltovih iona iz vodenih otopina nižih koncentracija.

3.5. USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

U završnom radu su korišteni linearizirani oblici Langmuirove i Freundlichove izoterme (1.1.a i 1.2.a) za opisivanje adsorpcijske ravnoteže. Na slikama 3.2. - 3.3. je prikazano slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim modelima izoterme.



Slika 3.2. Slaganje Langmuirove adsorpcijske izoterme s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju kobaltovih iona na humusu



Slika 3.3. Slaganje Freundlichove adsorpcijske izoterme s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju kobaltovih iona na humusu

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

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

izoterma	Parametar	$T = 308 \text{ K}; N = 200 \text{ okr min}^{-1}; t = 48 \text{ h}$
Eksperimentalni podatak	$q_{\max}$	0,367
Langmuirova	$q_{\max}$	0,403
	K_L	0,222
	R^2	0,961
Freundlichova	K_F	0,129
	β	0,311
	R^2	0,761

gdje su:

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

K_L – Langmuirova konstanta, $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$

β – konstanta

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

R^2 – korelacijski koeficijent.

Usporedbom slaganja odabranih lineariziranih modela izotermi uočava se jako dobro slaganje Langmuirove adsorpcijske izoterme s eksperimentalno dobivenim podacima ($R^2 = 0,961$) što potvrđuje i vrijednost izračunata za maksimalnu količinu kobaltovih iona koja se može adsorbirati na humusu, $q_{\max} = 0,403 \text{ mmol g}^{-1}$. Dobivena vrijednost se nalazi blizu vrijednosti koja je dobivena eksperimentalnim putem, a iznosi $q_{\max} = 0,367 \text{ mmol g}^{-1}$.

Slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s Freundlichovom adsorpcijskom izotermom izrazito je lošije ($R^2 = 0,761$).

Na temelju dobivenih rezultata, a uzevši u obzir sve parametre može se zaključiti kako se adsorpcija kobaltovih iona na humusu može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivana je adsorpcija kobaltovih iona iz otopina kobaltovog(II) nitrata heksahidrata, različitih početnih koncentracija ($4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,161 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,223 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,406 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $30,610 \text{ mmol dm}^{-3}$) na prosijanom humusu u šaržnom reaktoru pri odabranim ravnotežnim uvjetima: temperatura od 308 K , brzina okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanje od 48 h .

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- Maksimalna količina adsorbiranih kobaltovih iona na humusu (q_e) se postiže pri početnoj koncentraciji kobaltovog(II) nitrata heksahidrata od $30,610 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $q_e = 0,367 \text{ mmol g}^{-1}$.
- Najviša učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na humusu kao adsorbensu je postignuta kod početne koncentracije otopine od $4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $19,056 \%$, dok daljnjim porastom početne koncentracije kobaltovih iona u otopini učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na humusu opada.
- S obzirom na slaganje modela odabranih izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima te uzimajući u obzir izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije R^2 može se zaključiti kako se adsorpcija kobaltovih iona na humusu može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom ($R^2 = 0,961$).

5. LITERATURA

1. URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=61548> (2.9.2019.)
2. URL: https://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/Plodnost_tla.pdf (4.9.2019.)
3. *V. Vukadinović, V. Vukadinović*, Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek, 2011.
4. URL: <http://www.napravivrt.hr/hr/vrtlarenje/savjeti-za-vrtlarenje/2017/12/197-Vaznost-kvalitete-tla-za-uzgoj-povrca> (3.9.2019.)
5. *M. Gračanin*, Kalcifikacija tala, Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb, 1947.
6. *S. Husnjak*, Sistematika tala Hrvatske, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, 2014.
7. URL: http://www.fazos.unios.hr/upload/documents/OBsK-_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf (3.9.2019.)
8. *A. Špoljar*, Tloznanstvo i popravak tla, I dio, Visoko gospodarsko učilište u Križevcima, Križevci, 2007.
9. *N. Herceg, F. Bašić*, Temelji uzgoja bilja, Synopsis, Zagreb, 2010.
10. *F. Bašić, H. Mesić, M. Vihovanec*, Teške kovine u poljoprivrednom tlu, posebno izdanje Ministarstva poljoprivrede i šumarstva "Kemijska sredstva u poljoprivredi – pravilna i sigurna uporaba" Zagreb, 2000.
11. *J. Martinović*, Tloznanstvo u zaštiti okoliša priručnik za inženjere, Pokret prijatelja prirode lijepa naša Zagreb, Zagreb, 1997.
12. URL: <https://www.agroklub.com/ratarstvo/optimalan-sadrzaj-humusa-garancija-plodnosti-tla/13184/> (29.6.2019.)
13. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/co/spojevi.html> (11.9.2019.)
14. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Kobalt> (12.9.2019.)
15. *S. Zrnčević*, Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb, 2005.
16. *I. Gavranović*, Uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina primjenom otpadne sačme, Završni rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
17. *R.C. Bansal, M. Goyal*, Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
18. URL: <http://www.chemistrylearning.com/adsorption-isotherm/> (15.9.2019.)
19. *R. Ahmad, R. Kumar, S. Haseeb*, Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity, Arab. J. Chem. **5** (2012) 353–359.
20. *R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard*, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for aqueous media, Korean J. Chem. Eng. **32** (2015) 787–799.