Ravnoteža adsorpcije kobaltovih i bakrovih iona na talogu kave

Majić, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:167:756048

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 KOBALTOVIH I BAKROVIH IONA NA TALOGU KAVE

DIPLOMSKI RAD

IVANA MAJIĆ
Matični broj: 191

Split, listopad 2018.

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

RAVNOTEŽA ADSORPCIJE KOBALTOVIH I BAKROVIH IONA NA TALOGU KAVE

DIPLOMSKI RAD

IVANA MAJIĆ
Matični broj: 191

Split, listopad 2018.

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

EQUILIBRIUM ADSORPTION OF COBALT AND COPPER IONS ON SPENT COFFEE GROUND

DIPLOMA THESIS

IVANA MAJIĆ
Parent number: 191

Split, October 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek

RAVNOTEŽA ADSORPCIJE KOBALTOVIH I BAKROVIH IONA NA TALOGU KAVE

Ivana Majić, 191

Sažetak: U ovom diplomskom radu ispitivana je ravnotežna adsorpcija iona teškog metala (kobalta ili bakra) iz odgovarajućih vodenih otopina na talogu kave. Adsorpcija je provedena u šaržnom reaktoru, pri različitim početnim koncentracijama otopina iona teškog metala, stalnoj temperaturi od 308 K, brzini miješanja od 200 okr min^{-1}, u trajanju eksperimenta od 96 h. Ispitan je utjecaj ravnotežnih koncentracija iona teškog metala (kobalta ili bakra) na ravnotežnu količinu adsorbiranog iona teškog metala te je nađeno da ona raste s povećanjem ravnotežne koncentracije iona teškog metala u otopini do postizanja maksimalnog kapaciteta adsorpcije, nakon čega se značajno ne mijenja (kod kobalta kao teškog metala) ili ostaje stalna (kod adsorpcije bakrovih iona). Maksimalni eksperimentalni kapacitet adsorpcije za zadane uvjete rada za adsorpciju kobaltovih iona iznosi q_{max} = 0,396 mmol g^{-1}, dok za bakar iznosi q_{max} = 0,164 mmol g^{-1}. Učinkovitost adsorpcije iona teškog metala na talogu kave opada s porastom početne koncentracije iona teškog metala u otopini, što se može pripisati zasićenju dostupnih mjesta za adsorpciju na talogu kave. Dobiveni eksperimentalni podatci testirani su Langmuirovom, Tothovom, Redlich-Petersonovom i Sipsovom izotermom. Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podatcima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara za RMSE i χ^2-test, može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podatcima pokazuje Langmuirov model za adsorpciju kobaltovih iona dok za adsorpciju bakrovih iona najbolje slaganje pokazuju Tothov i Sipsov model.

Ključne riječi: talog kave, adsorpcija, kobalt, bakar, izoterme

Rad sadrži: 49 stranica, 22 slike, 7 tablica, 35 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 31. listopada 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3.

Mentor: Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor

EQUILIBRIUM ADSORPTION OF COBALT AND COPPER IONS ON SPENT COFFEE GROUND

Ivana Majić, 191

Abstract: In this diploma thesis, the equilibrium adsorption of heavy metal ions (cobalt or copper) from the corresponding aqueous solution on the spent coffee ground was investigated. Adsorption was carried out in a batch reactor at different initial concentrations of heavy metal ions, at a constant temperature of 308 K, a stirring speed of 200 rpm min^{-1} for 96 h. The impact of heavy metal equilibrium concentrations (cobalt or copper) on the equilibrium amount of heavy metal adsorbed was investigated and it was found to increase with the equilibrium concentration of heavy metal in the solution until it achieves maximum adsorption capacity, after which it does not change significantly (in cobalt as heavy metal) or remains constant (in the case of copper ion adsorption). The maximum experimental adsorption capacity for experimental conditions used for the cobalt ion adsorption was q_{max} = 0.396 mmol g^{-1}, while for copper was q_{max} = 0.164 mmol g^{-1}. The adsorption efficiency of heavy metal ions on the spent coffee grounds decreases with the initial concentration of heavy metal ions in the solution, which can be attributed to the saturation of the available adsorption sites on the spent coffee grounds. The experimental data obtained were tested on Langmuir, Toth, Redlich-Peterson and Sips isotherms. By estimating the quality of adsorption models with experimental data, by comparing calculated maximum adsorption capacity values with experimentally obtained, and comparing statistical parameters for RMSE and χ^2-test, it can be concluded that the best agreement with the experimental data showed Langmuir isotherm for the adsorption of cobalt ions while for the adsorption of copper ions the best agreement showed Toth and Sips isotherms.

Keywords: spent coffee ground, adsorption, cobalt, copper, isotherms

Thesis contains: 49 pages, 22 pictures, 7 tables, 35 literary references

Original in: Croatian

Defence Committee:

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

Defence date: October 31., 2018.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maria Nikole Mužeka u razdoblju od lipnja do rujna 2018. godine.

Zahvala

Zahvaljujem se dr. sc. Dariu Omanoviću, znanstvenom savjetniku, i svom mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku na stručnoj pomoći i savjetima.

Također, veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima bez kojih ovo ništa ne bi imalo smisla. ☺

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Prikupiti talog kave te ga osušiti na 105 °C kako bi se uklonila vlaga.
- Pripremiti otopine kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u ultračistoj vodi različitih početnih koncentracija.
- Pripremiti otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata u ultračistoj vodi različitih početnih koncentracija.
- Pripremiti suspenzije dodatkom taloga kave otopinama kobaltovih i bakrovih iona i provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru.
- Ispitati utjecaj različitih početnih koncentracija otopina iona teškog metala na ravnotežu adsorpcije iona teškog metala na talogu kave.
- Procijeniti učinkovitost adsorpcije odabranih teških metala (kobalta ili bakra) na talogu kave.
- Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka naći adsorpcijsku izotermu koja najbolje opisuje ravnotežu adsorpcije iona odabranih teških metala na talogu kave, odnosno koja pokazuje najbolje slaganje s eksperimentalnim podatcima.

SAŽETAK

U ovom diplomskom radu ispitivana je ravnotežna adsorpcija iona teškog metala (kobalta ili bakra) iz odgovarajućih vodenih otopina na talogu kave. Adsorpcija je provedena u šaržnom reaktoru, pri različitim početnim koncentracijama otopina iona teškog metala, stalnoj temperaturi od 308 K, brzini miješanja od 200 okr min^{-1}, u trajanju eksperimenta od 96 h. Ispitan je utjecaj ravnotežnih koncentracija iona teškog metala (kobalta ili bakra) na ravnotežnu količinu adsorbiranog iona teškog metala te je nađeno da ona raste s povećanjem ravnotežne koncentracije iona teškog metala u otopini do postizanja maksimalnog kapaciteta adsorpcije, nakon čega se značajno ne mijenja (kod kobalta kao teškog metala) ili ostaje stalna (kod adsorpcije bakrovih iona). Maksimalni eksperimentalni kapacitet adsorpcije za zadane uvjete rada za adsorpciju kobaltovih iona iznosi q_{max} = 0,396 mmol g^{-1}, dok za bakar iznosi q_{max} = 0,164 mmol g^{-1}. Učinkovitost adsorpcije iona teškog metala na talogu kave opada s porastom početne koncentracije iona teškog metala u otopini, što se može pripisati zasićenju dostupnih mjesta za adsorpciju na talogu kave. Dobiveni eksperimentalni podatci testirani su Langmuirovom, Tothovom, Redlich-Petersonovom i Sipsovom izotermom. Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podatcima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara za RMSE i χ^2-test, može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podatcima pokazuje Langmuirov model za adsorpciju kobaltovih iona dok za adsorpciju bakrovih iona najbolje slaganje pokazuju Tothov i Sipsov model.

Ključne riječi: talog kave, adsorpcija, kobalt, bakar, izoterme

SUMMARY

In this diploma thesis, the equilibrium adsorption of heavy metal ions (cobalt or copper) from the corresponding aqueous solution on the spent coffee ground was investigated. Adsorption was carried out in a batch reactor at different initial concentrations of heavy metal ions, at a constant temperature of 308 K, a stirring speed of 200 rpm min^{-1} for 96 h. The impact of heavy metal equilibrium concentrations (cobalt or copper) on the equilibrium amount of heavy metal adsorbed was investigated and it was found to increase with the equilibrium concentration of heavy metal in the solution until it achieves maximum adsorption capacity, after which it does not change significantly (in cobalt as heavy metal) or remains constant (in the case of copper ion adsorption). The maximum experimental adsorption capacity for experimental conditions used for the cobalt ion adsorption was $q_{max} = 0.396$ mmol g^{-1}, while for copper was $q_{max} = 0.164$ mmol g^{-1}. The adsorption efficiency of heavy metal ions on the spent coffee grounds decreases with the initial concentration of heavy metal ions in the solution, which can be attributed to the saturation of the available adsorption sites on the spent coffee grounds. The experimental data obtained were tested on Langmuir, Toth, Redlich-Peterson and Sips isotherms. By estimating the quality of adsorption models with experimental data, by comparing calculated maximum adsorption capacity values with experimentally obtained, and comparing statistical parameters for RMSE and χ^2-test, it can be concluded that the best agreement with the experimental data showed Langmuir isotherm for the adsorption of cobalt ions while for the adsorption of copper ions the best agreement showed Toth and Sips isotherms.

Keywords: spent coffee ground, adsorption, cobalt, copper, isotherms

SADRŽAJ

UVOD **1**
1. OPĆI DIO **3**
1.1. KAVA **4**
1.1.1. KAVA ARABICA (*COFFEA ARABICA* L.) 5
1.1.2. SASTAV I PRERADA KAVE 6
1.1.3. KEMIJSKI SASTAV KAVE 6
1.1.4. PRIPREMA KAVE 7
1.1.5. UČINAK KAVE 7
1.1.6. UPOTREBA TALOGA KAVE 8
1.2. ODRŽIVI RAZVOJ **9**
1.3. TEŠKI METALI **11**
1.3.1. KOBALT 12
1.3.2. BAKAR 15
1.4. ADSORPCIJA **18**
1.5. ADSORPCIJSKA RAVNOTEŽA **19**
1.5.1. LANGMUIROVA IZOTERMA 19
1.5.2. TOTHOVA IZOTERMA 20
1.5.3. REDLICH-PETERSONOVA IZOTERMA 20
1.5.4. SIPSOVA IZOTERMA 21
2. EKSPERIMENTALNI DIO **22**
2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE **23**
2.2. INSTRUMENTI **25**
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA **27**
2.3.1. KOLIČINA ADSORBIRANIH IONA TEŠKOG METALA I UČINKOVITOST ADSORPCIJE NA TALOGU KAVE 28
2.4. MATEMATIČKA OBRADA REZULTATA **29**
3. REZULTATI I RASPRAVA **30**
3.1. ODREĐIVANJE KOLIČINE IONA TEŠKOG METALA (KOBALTA ILI BAKRA) ADSORBIRANIH NA TALOGU KAVE **31**

3.2. UTJECAJ RAVNOTEŽNE KONCENTRACIJE OTOPINE TEŠKOG METALA NA KOLIČINU ADSORBIRANIH IONA TEŠKOG METALA NA TALOGU KAVE..... 32
3.3. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI 35
4. ZAKLJUČAK 44
5. LITERATURA..... 47

UVOD

Trenutno jedna od najaktualnijih tema je održivi razvoj. Oslanja se na ideju prema kojoj razvoj ne smije ugrožavati budućnost nadolazećih naraštaja trošenjem neobnovljivih izvora i ugrožavanjem i zagađivanjem okoliša. Središnji aspekt ove ideje je prijeći s postojećeg linearnog modela razvoja na kružni model razvoja gospodarstva. Cilj kružnog modela razvoja je svesti nastajanje otpada na najmanju moguću mjeru.

Većina ljudi svakoga dana uživa u okusu kave koja ima različite farmakološke učinke koji se najviše odnose na djelovanje kofeina. Nakon ispijanja kave kao ostatak, odnosno otpad, dobiva se talog. Međutim, on se na različite načine može iskoristiti jer pozitivno djeluje na biljke, ima višestruku primjenu u domaćinstvu, može očistiti mrlje s posuđa te, također, pomaže oko uklanjanja mirisa s kože.

Veliki broj onečišćujućih tvari ljudskom djelatnošću dospijeva u okoliš, a jednu od najvažnijih uloga imaju metali i to prije svega, teški metali. Štetno djeluju na biljni i životinjski svijet te su potencijalno opasni i za ljudsko zdravlje. Primjenom taloga kave kao adsorpcijskog sredstva moguće je ukloniti teške metale iz otpadnih voda.

U ovom diplomskom radu ispitani su ravnotežni uvjeti adsorpcije kobalta (Co) ili bakra (Cu) kao teškog metala na talogu kave, a dobiveni podatci su uspoređeni s različitim modelima adsorpcijskih izotermi. Cilj eksperimenta bio je odrediti koja se izoterma najbolje slaže s eksperimentalnim podatcima te mogućnost primjene taloga kave kao adsorbensa pri uklanjanju kobalta ili bakra iz otpadne vode.

1. OPĆI DIO

1.1. KAVA

Porijeklo imena *kava* veže se za prostor Etiopije i Arapskog poluotoka. Postoje dvije verzije priče, prva je ta da je naziv izveden od imena etiopijske provincije *Kaffa*, dok drugi smatraju da naziv kava dolazi od arapske riječi *ghahweh*, što znači vino.[1]

Postoji preko 65 vrsta kave, isto tako preko 10 tisuća varijacija kave u okusima, sastavu i izgledu. Međutim, za proizvodnju pića koristi se samo jedna vrsta naziva *Eucoffea*. Ona ima dvije podvrste, a to su *Coffea arabica* L. i *Coffea canephora* Pierre ex A. Froehner, poznatija kao *robusta* L. Linden (slika 1.1.). Glavna razlika između njih je u sadržaju kofeina, zbog čega zrna *robuste* imaju dosta snažniji i gorči okus, dok *arabica* daje manje kiselkast i puniji okus.[2] Stoga većina svjetske proizvodnje otpada na *arabicu* dok se *robusta* manje uzgaja upravo zbog svoga gorko-kiselog okusa.[1]



Slika 1.1. *Eucoffea*[2]

Biljke kave rastu u tropskom i suptropskom području tzv. pojasu kave (engl. *coffee belt*), koji uključuje 70-ak zemalja. Biljci za rast pogoduje dosta kiše i temperatura koja se kreće u rasponu od 12 do 27 °C, a najveći proizvođači kave su Brazil, Vijetnam, Kolumbija i Indonezija.[2]

1.1.1. KAVA ARABICA (*COFFEA ARABICA* L.)

Kava arabica je zimzeleni grm iz porodice broćika, odnosno Rubiaceae. Stabljike rastu direktno iz zemlje te mogu narasti do 10 metara visine. Listovi su naizmjenično smješteni te su s gornje strane jarke boje, na dodir kožastog izgleda kao da su umjetni. Pet simetričnih bijelih latica čine cvjetove koji su jako mirisni.[3] Plodovi su bobice koje tijekom zrenja mijenjaju boju od zelene, žute do tamno crvene kada su potpuno zreli (slika 1.2.). Plod se sastoji od kore, pulpe, a u sredini su dva zrna okrenuta jedan prema drugom. Zrna na sebi imaju brazdu cijelom dužinom, svako zrno obavijeno je s dvije membrane, a to su pergamentski omot i srebrna membrana.[2] U tablici 1.1. prikazana je sistematika kave.

Tablica 1.1. *Sistematika kave*[3]

Taksonomija	Naziv
Red	Gentianales
Porodica	Rubiaceae
Rod	*Coffea*
Vrsta	*Coffea arabica* L.



Slika 1.2. *Bobice kave na plantaži*[2]

1.1.2. SASTAV I PRERADA KAVE

Svježi kavini plodovi prerađuju se u sirovu kavu suhim ili mokrim postupkom, ponekad i njihovom kombinacijom.

Suhi postupak:
Sastoji se u sušenju svježih plodova kako bi se dobila kava u suhome plodu, a zatim se mehaničkim ljuštenjem uklanja ljuska i dobiva neprana sirova kava.

Mokri postupak:
Ovaj postupak uključuje mehaničko uklanjanje vanjske ovojnice uz uporabu vode, a zatim se uklanja sočno meso fermentacijom ili pranjem, nakon čega slijedi sušenje i uklanjanje pergamentne ljuske ljuštenjem kako bi se dobila prana sirova kava. Neprana kava je izražajnijeg okusa i arome, dok je prana kava blage arome i veće kiselosti. Općenito, sirova kava je slaba mirisa i trpka okusa, oblik i boja zrna karakteristični su za određenu vrstu te podrijetlo kave.[4]

1.1.3. KEMIJSKI SASTAV KAVE

Glavne komponente sirove kave, osim vode (od 8 do 12 %), su ugljikohidrati (šećeri i polisaharidi), aminokiseline i bjelančevine, lipidi (kavino ulje), organske kiseline, anorganske soli i niz specifičnih sastojaka (alkaloid kofein od 0,9 do 3 %, taninske tvari i dr.).[4]

Svaka vrsta kave ima specifične okuse i mirise koje određuju područje uzgoja biljke i količina padalina te sunčanih razdoblja toga područja, a također i postupak prerade, skladištenja, transporta zrna, prženja, način pakiranja kao i postupak pripreme napitka. Specifična aroma dobiva se prženjem na određenoj temperaturi i kroz određeno vrijeme. Aroma kave jedna je od glavnih kategorija koje ocjenjuju profesionalni kušači kave prilikom odabira zrna.[2]

1.1.4. PRIPREMA KAVE

Sirova se kava prži u pržionicima na temperaturi od 180 do 240 °C sve dok se ne postignu željeni stupanj prženja, boja i aroma pržene kave u zrnu. Iz mljevene pržene kave pripremaju se pojedine vrste kavinih napitaka. Ukuhavanjem mljevene kave u vodu dobiva se crna kava, a espresso ili filtar-kava se pripremaju u posebnim aparatima. Instant-kava (ekstrakt kave) dobiva se sušenjem kavina koncentrata koji se priprema ekstrakcijom mljevene kave vrućom vodom, dolazi u obliku praha ili granula potpuno topljivih u hladnoj ili toploj vodi. Također postoji i kava bez kofeina (dekofeinizirana kava). Ona se dobiva dekofeinizacijom sirove kave sve dok ostatak kofeina ne prelazi 0,1 %.[4]



Slika 1.3. *a) Zrna pržene kave*[5]*, b) Espresso*

1.1.5. UČINAK KAVE

Farmakološki učinak kave odnosi se najviše na djelovanje kofeina, a očituje se u smanjenju osjećaja psihičkog i fizičkog umora, stimulaciji rada srčanoga mišića, širenju krvnih žila bubrega, mozga i kože, povećanju tjelesne temperature od 0,2 do 0,5 °C te pružanju ugodnog osjeta topline, zatim u pojačanoj diurezi, jačem izlučivanju želučane kiseline, a djeluje i na metabolizam masti i bjelančevina.

Prekomjerno uživanje kave može dovesti i do negativnih učinaka kao što su nesanica, glavobolja, nemir u želucu, drhtavica i razdražljivost.[4]

1.1.6. UPOTREBA TALOGA KAVE

Osim blagodati uživanja ljudi u okusu kave, ostatak od ispijene kave tj. talog (slika 1.4.), na razne načine djeluje pozitivno na neke biljke te se može koristiti kao prehrana za njih, jer sadrži kalij, dušik, magnezij i fosfor.



Slika 1.4. *Talog kave*[6]

S obzirom da je kava jako aromatična, talog kave, odnosno kofein koji sadrži, može poslužiti i za rješavanje štetnika koji nisu dobrodošli u vrtu, kao što su mravi i puževi. To je dobro za one koji žele na što prirodniji način uzgajati biljke.[7]

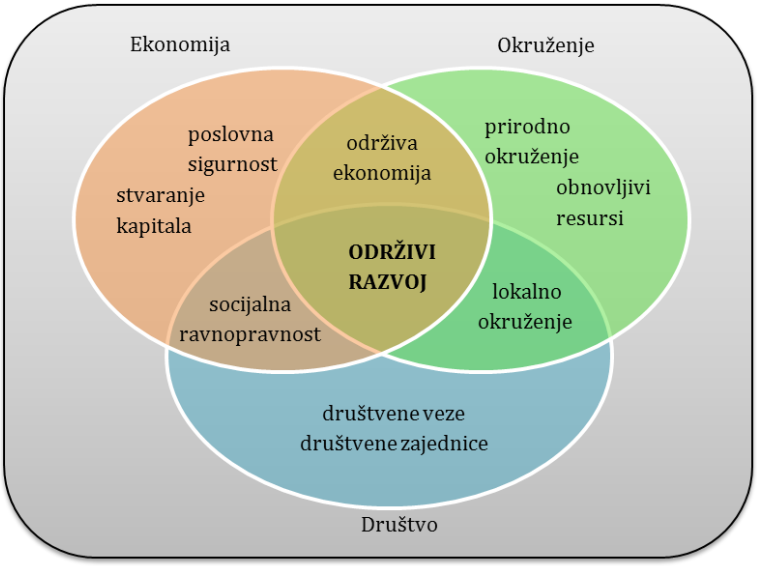
Talog kave ima višestruku primjenu i u domaćinstvu te se koristi za neutralizaciju neugodnih mirisa u hladnjaku, na način da se u otvorenu posudu stavi talog kave i postavi u hladnjak kako bi prikupljao mirise. Pomaže također i oko uklanjanja mirisa s kože, tako što se talog utrlja i ispere vodom. Pored toga, talogom kave mogu se očistiti i mrlje s posuđa.[7]

1.2. ODRŽIVI RAZVOJ

Održivi razvoj (slika 1.5.) se oslanja na ideju prema kojoj razvoj ne smije ugrožavati budućnost nadolazećih naraštaja trošenjem neobnovljivih izvora i ugrožavanjem i zagađivanjem okoliša. Ovaj model stavlja naglasak na vođenje razvojne politike uz maksimalnu primjenu znanstvenih dostignuća i novih tehnologija u cilju zaštite prirode i očuvanja okoliša.[8]

Osnovni je cilj osigurati održivo korištenje prirodnih izvora na nacionalnoj i međunarodnoj razini. Ovakav način razmišljanja treba biti primijenjen u svim sferama svakodnevnog života kroz kreiranje planova razmatrajući učinke na okoliš, resurse i posljedično utjecaj na druge ljude.[8]

Ograničenost prirodnih resursa i negativni utjecaji na okoliš uzrokovani njihovom potrošnjom zahtijevaju unaprjeđenje postojećih i pronalaženje novih modela za njihovo održivo korištenje. Jedan od osnovnih ciljeva Europske unije je potaknuti unaprjeđenje gospodarskog sustava kroz čitav niz financijskih instrumenata i strategija u smislu učinkovitijeg korištenja resursa i energije.[8]



Slika 1.5. *Shematski prikaz održivog razvoja*

Glavni ciljevi održivog razvoja:[8]

- težnja gospodarskoj učinkovitosti (ekonomskom razvoju)
- težnja društvenoj odgovornosti (socijalnom napretku)
- težnja zaštiti okoliša.

Središnji aspekt ove strategije je prijeći s postojećeg linearnog modela razvoja na kružni model razvoja gospodarstva. To je ekonomski model (slika 1.6.) koji osigurava održivo gospodarenje resursima i produžavanje životnog vijeka materijala i proizvoda. Cilj kružnog modela razvoja je svesti nastajanje otpada na najmanju moguću mjeru. Ne misli se samo na otpad koji nastaje u proizvodnim procesima, već sustavno, tijekom čitavog životnog ciklusa proizvoda i njegovih komponenti.[8]

Za prelazak na kružni model razvoja gospodarstva potrebne su promjene u cijelom lancu vrijednosti, od dizajna proizvoda do novih poslovnih i tržišnih modela te od novih načina pretvaranja otpada u resurse do novih načina ponašanja potrošača. Politika gospodarenja otpadom u tom smislu pridonosi podržavajući smanjenje nastanka otpada kroz razvoj funkcionalnog sustava gospodarenja otpadom, koji za cilj ima otpad koristiti kao vrijedan resurs.[8]

U sustavima kružnog modela razvoja gospodarstva dodana se vrijednost proizvoda zadržava što je dulje moguće te se ne stvara otpad. Nakon kraja uporabnog vijeka proizvoda resursi se zadržavaju u gospodarstvu kako bi se produktivno upotrebljavali i tako stvarali novu vrijednost.[8]



Slika 1.6. *Shematski prikaz kružnog gospodarenja otpadom*[9]

1.3. TEŠKI METALI

Veliki broj onečišćujućih tvari ljudskom djelatnošću dospijeva u okoliš, a jednu od najvažnijih uloga imaju metali i to prije svega teški metali.

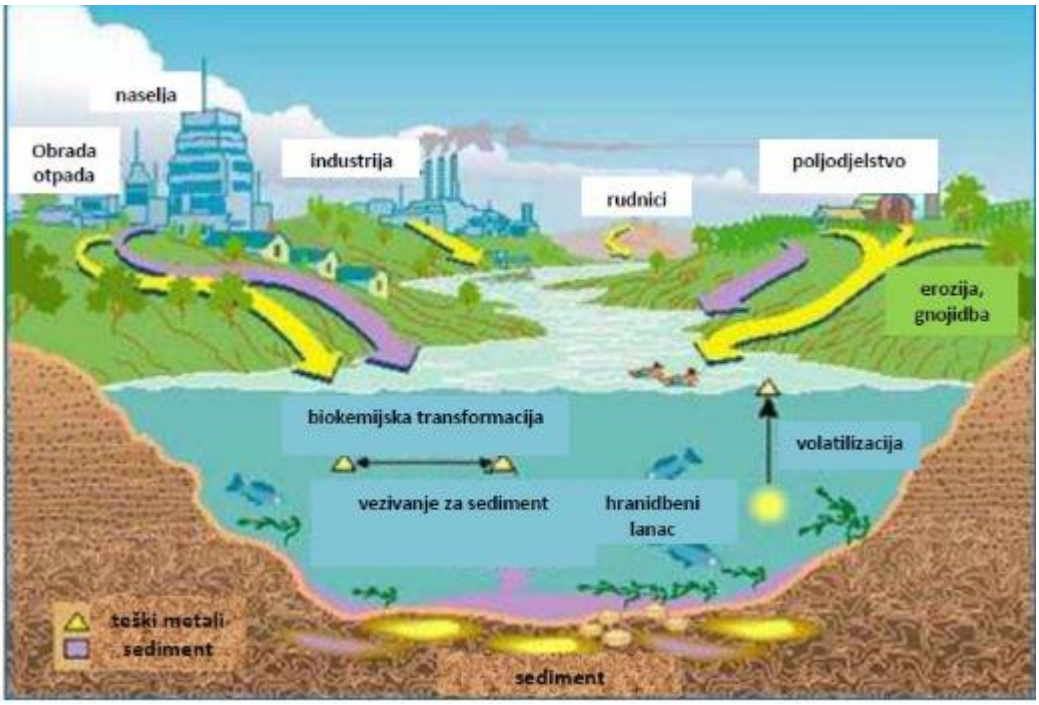
Teški metali definirani su kao metali, odnosno kemijski elementi čija je relativna gustoća veća od 5 g cm^{-3} i koji su pri niskim koncentracijama potencijalno toksični. U skupinu teških metala spadaju živa (Hg), krom (Cr), nikal (Ni), arsen (As), kadmij (Cd), olovo (Pb), molibden (Mo), željezo (Fe) i talij (Tl). To su prirodne sastavnice Zemljine kore i ne mogu se degradirati ni uništiti.[10] Cjelokupan iznos njihovih emisija iz prirode i tehnoloških aktivnosti čovjeka dospijeva u tlo i vodu.[11] Njihov značaj se vidi u mogućnosti nakupljanja u biološkim sustavima, nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima, visokoj toksičnosti te ulaskom u biogeokemijske cikluse u okolišu. Kako proizvodnja metala, njihova prerada i primjena svakodnevno rastu, raste i njihova koncentracija u zraku, vodi i tlu, što povećava rizik od njihovog štetnog djelovanja na žive organizme.[12]

Prema M. Šariću[13], izloženost ljudi i drugih organizama onečišćenjima iz okoliša pa tako i teškim metalima, utječe na morbiditet i mortalitet iako je njihov učinak jako teško kvantificirati s potrebnim stupnjem sigurnosti.

Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organisation*, WHO) izradila je široko prihvaćene norme i preporuke biološki prihvatljivog sadržaja štetnih onečišćujućih tvari u okolišu koje se odnose na zrak, vodu, hranu i na različite onečišćujuće tvari u radnoj okolini.[14]

Okoliš je često onečišćen teškim metalima čiji su osnovni izvor, uz industriju proizvodnje i prerade metala, prometnice, vozila i drugi nespecifični urbani izvori (ostatci boja, premaza i sl.) (slika 1.7.).[14]

Zbog prekomjerne vanjske izloženosti metalima može doći do prekomjernog nakupljanja metala u tijelu što obično uzrokuje oštećenja zdravlja. Posljedice su toksični učinci metala u funkcijama i/ili strukturi pojedinih organa i tjelesnih sustava. Metali u živi organizam mogu ući u elementarnom stanju, u obliku soli ili organometalnog spoja pa o tome i ovise procesi njihove apsorpcije, raspodjele, odlaganja i izlučivanja iz organizma.[15]



Slika 1.7. *Izvori metala u okolišu*[16]

Živi organizmi u svojoj građi sadrže i tzv. esencijalne metale. Oni sudjeluju u njihovoj građi i reakcijama potrebnim za prirodan rast i zdrav život. Međutim, izloženost živih organizama povišenim koncentracijama tih istih metala može dovesti do poremećaja i toksičnih učinaka s lakšim ili težim posljedicama. Tako su npr. esencijalni metali u ljudskom organizmu željezo, bakar, kobalt, cink, molibden. Ostali metali, kao što su olovo, kadmij i živa spadaju u neesencijalne metale i njihova prisutnost u organizmu može uzrokovati oštećenje zdravlja.[12]

1.3.1. KOBALT

Kobalt (slika 1.8.) je plavkastobijeli metal srodan niklu i željezu, gustoće 8,9 g cm^{-3} i tališta 1495 °C. Sjajan je i tvrd, feromagnetičan metal koji ima dvije alotropske modifikacije. Do 417 °C postojana je β-modifikacija guste heksagonske kristalne rešetke, a iznad te temperature stabilna je α-modifikacija kubične, plošno centrirane kristalne rešetke. Kompaktna forma kobalta na zraku stabilna je sve do 300 °C, nakon čega počinje oksidirati. Voda ne djeluje na kobalt, ali razrijeđene kiseline polako djeluju na kobalt. Otapa se u razrijeđenoj sumpornoj, dušičnoj i klorovodičnoj

kiselini. Koristi se u legurama za magnete, u keramikama, katalizatorima i bojama. U slobodnom stanju nalazi se u meteoritima. Otkrio ga je 1735. godine Georg Brandt u Stockholmu, Švedska. Najveća su nalazišta kobaltne rude u Zairu, Zambiji, Maroku, Kanadi, Novoj Kaledoniji i Burmi.[17]



Slika 1.8. *Kobalt*[18]

1.3.1.1. Dobivanje kobalta

Rude kobalta pojavljuju se zajedno s rudama drugih metala, najviše bakra i nikla, i obično se kobalt dobiva kao nusproizvod tijekom dobivanja tih metala. Dobivanje kobalta složen je proces i zahtijeva brojne i različite tehnološke operacije. U prvoj fazi prerade rude kobalta vrši se koncentriranje minerala flotacijom ili gravitacijski, a nakon toga se kobalt odvaja piro-, hidro- ili elektrometalurškim postupkom.[17]

Pirometalurški postupak koristi se za preradu oksidnih i sulfidnih bakrovih ruda bogatih kobaltom, a siromašnih niklom i bez arsena te oksidnih niklovih ruda bogatih kobaltom, a siromašnih bakrom i bez arsena. Hidrometalurški postupak primjenjuje se za dobivanje kobaltovog oksihidrata iz bijele legure preradom žarene mase i preradom koncentrata, dok se elektrometalurški postupak provodi elektrolizom kloridnih ili sulfatnih otopina kobalta očišćenih od primjesa.[17]

1.3.1.2. Upotreba kobalta

Metalni kobalt se najviše upotrebljava za proizvodnju legura, Li-ion baterija (slika 1.9.), npr. za permanentne magnete, proizvodnju tvrdih metala i miješanih katalizatora za sintezu benzina. Manje količine kobalta troše se za dobivanje spojeva kobalta, bojenje stakla i porculanskih glazura te za antikorozijske obloge i neke druge specifične namjene. Jedna od tih je korištenje radioaktivnog izotopa ^{60}Co u medicinskoj radioterapiji ("*kobaltna bomba*") te u industrijskoj radiografiji kao izvor gama-zračenja.[19]

U spojevima je kobalt dvovalentan i trovalentan. Od spojeva su naročito važni kobaltov(III) oksid, Co_2O_3, prašak smeđe do crne boje koji služi za dobivanje stakla, emajla i glazura modre boje te za proizvodnju slikarskih boja kobaltnog (Thenardova) modrila ($CoO_2 \cdot Al_2O_3$) i kobaltnog (Rinmannova) zelenila ($CoO \cdot 5ZnO$). Kobaltov(II) klorid ($CoCl_2$) je bezvodan. To je modra sol koja daje niz hidrata modroljubičaste do ružičaste boje. Vodena otopina te soli služi kao simpatetična tinta, njome napisano nevidljivo pismo postaje modro i vidljivo kad se zagrije. Organski spojevi kobalta služe kao sredstva za ubrzanje sušenja boja (sikativi).[19]

Područja primjene samog kobalta povećavaju se novim mogućnostima dobivanja kobalta u obliku finog praha u kojima dolaze do izražaja osobitosti tog metala. To su ponajviše specijalni magnetski materijali te tvrde, vatrostalne i antikorozijske obloge.[19]



Slika 1.9. *Elektrode napravljene od kobalt-krom-volfram legure*[20]

1.3.1.3. Biološka uloga i štetnost kobalta

Kobalt je sastavni dio kobalamina (vitamin B_{12}), koji je esencijalan za čovjeka. Kobalamin se u organizmu mora vezati s intrinsičkim faktorom koji se proizvodi u želucu kako bi se mogao apsorbirati preko završnog dijela tankog crijeva (ileuma).[21] Pošto se mjesto "proizvodnje" kobalamina u ljudskom organizmu nalazi u debelom crijevu,[22] prema mišljenju stručnjaka, njegova resorpcija nije moguća pa je odrasloj osobi potreban dnevni unos od 0,1 μg kobalta kao mikroelementa. Nedostatak vitamina B_{12} može uzrokovati poremećaj eritropoeze i dovesti do anemije (nedostatka krvi).[23]

Kobalt je toksičan za čovjeka i toksični unos iznosi 500 mg. Dugotrajno udisanje kobaltove prašine nadražuje dišne putove i može izazvati kronični bronhitis, a kobaltove soli mogu uzrokovati benignu dermatozu.[24]

1.3.2. BAKAR

Bakar (slika 1.10.) je crveni metal gustoće 8,96 g cm^{-3}, lako je obradiv (mekan i kovak) te je drugi najbolji vodič topline i elektriciteta, odmah poslije srebra. Kubične je plošno centrirane kristalne rešetke i nije polimorfan. Dužim stajanjem potamni jer dolazi do oksidacije, a pod utjecajem atmosferilija s vremenom se prevlači zelenom patinom, dok se u razrijeđenim kiselinama ne topi.

Poznat je još iz pretpovijesnih vremena. Upotrebljavao se u neolitiku, 8000 g. prije Krista, u Egiptu se koristio oko 5000 g. prije Krista, za izradu oruđa i oružja (kao sastavni dio bronce), a dobivao se iz rudnika sa Sinajskog poluotoka. Na Cipru i Kreti koristi se od 3000 g. prije Krista, a u antičko doba dolazio je gotovo isključivo s Cipra te je bio poznat pod nazivom *aes cyprium* (ciparska ruda) ili u kraćem obliku *cyprium*.[25]



Slika 1.10. *Bakar*[26]

U prirodi je jako rijedak u elementarnom stanju, može ga se naći raspršenoga u stijenama najčešće kao kemijski čistoga ili s malo primjesa srebra i bizmuta. Poznato je oko 240 ruda bakra. Najviše ga ima u sulfidnim rudama (halkopirit, kovelit, halkozin i bornit), zatim u oksidnim (kuprit) i u karbonatnim rudama (malahit i azurit). Sadržaj bakra u rudama je nizak. Bogate rude su one koje sadrže 3-10 % bakra. Zahvaljujući učinkovitim metodama obogaćivanja eksploatiraju se i siromašnije rude te se najveća količina bakra danas dobiva iz ruda koje sadrže 0,5-2 % bakra.[25]

1.3.2.1. Dobivanje bakra

Bakar se uglavnom dobiva iz ruda u kojima ga ima relativno malo (2-5 %), stoga se mora prethodno koncentrirati uklanjanjem jalovine. Koncentriranje se vrši postupkom flotacije tako da se sitno samljevena ruda pomiješa s puno vode u koju je dodano sredstvo za pjenjenje (posebna vrsta ulja). Ruda zaostaje u površinskom pjenećem sloju jer se ne ovlaži, a jalovina tone na dno iako joj je gustoća manja od gustoće rude. Daljnjim postupkom izdvaja se ulje i vraća natrag u proces flotacije, a nastali koncentrat ide u daljnju preradu.[25]

Mehanička priprema rude obuhvaća operacije drobljenja i klasiranja, sušenja, briketiranja i miješanja rude s talioničkim dodatkom, dok se kemijska priprema svodi na žarenje i podešavanje sastava talioničkog dodatka.[25]

U metalurgiji bakra primjenjuje se nekoliko načina žarenja:[25]

- obično žarenje - vrši se pri temperaturi od 250 °C, a provodi se radi uklanjanja konstitucijske vode iz karbonatnih ruda i koncentrata
- klorirajuće žarenje - vrši se pri temperaturi 500-600 °C čime se oksidne i sulfidne rude prevode u klorid ($CuCl_2$) topljiv u vodi
- sulfatizirajuće žarenje - prevode se sulfidne rude u bakrov(II) sulfat topljiv u vodi
- oksidirajuće žarenje - provodi se radi uklanjanja suvišnog sumpora u sulfidnim rudama
- aglomerirajuće žarenje - okrupnjava se materijal kako bi se mogao taliti u pećima.

Za dobivanje bakra koristi se nekoliko metoda, a to su suha ili pirometalurška, mokra ili hidrometalurška i elektrometalurška metoda.[25]

1.3.2.2. Upotreba bakra

Zbog izuzetno visoke električne i toplinske vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrih mehaničkih svojstava bakar ima vrlo široku primjenu, pogotovo u elektrotehnici. Većina električnih vodova (osim dalekovoda gdje se koriste aluminij i čelik) izrađuje se od bakra. Služi za izradu grijača, uparivača, cijevi i kotlova u prehrambenoj industriji. U građevinarstvu se primjenjuje za izradu velikih pokrova koji zbog svojstava bakrene patine imaju veliku trajnost i specifičan izgled. U metalurgiji pronalazi veliku primjenu kao legirajući metal, slika 1.11.[25]



Slika 1.11. *Bronca*[27]

1.3.2.3. Biološka uloga i toksičnost bakra

Bakar je esencijalan za sve vrste. U ljudskom zdravlju ima važnu ulogu jer je nužan je za sintezu kolagena, osnovne bjelančevine od koje se sastoje kosti, koža i vezivno tkivo. Važan je i pri nastajanju eritrocita (crvenih krvnih stanica), pomaže iskorištavanju uskladištenog željeza te je bitan za imunost i plodnost.[28]

Toksičan unos bakra iznosi 85 g metala, odnosno 20 g $CuSO_4$. I mala količina, već od 30 g $CuSO_4$ može biti smrtonosna ako se proguta.[25]

1.4. ADSORPCIJA

Adsorpcija je tehnološka operacija kod koje se na graničnoj površini između krute ili tekuće faze, odnosno plinovite ili tekuće faze nakuplja neka tvar iz plinske ili tekuće faze u koncentraciji većoj od koncentracije te tvari u plinskoj ili tekućoj smjesi. Radi se o nagomilavanju neke tvari na površini krute faze iz plina ili tekućine.[29] Tvar koja se adsorbira naziva se adsorptiv ili adsorbat, a tvar na kojoj se vrši adsorpcija naziva se adsorbens.[30] Za dobre adsorbense karakteristično je da imaju vrlo veliku specifičnu površinu.[31]

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o:[32]

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

Ovisno o privlačnim silama kojima se adsorbat veže na adsorbens postoje:[32]

- kemijska adsorpcija (kemisorpcija)
- ionska ili elektrostatska adsorpcija
- fizikalna adsorpcija (fizisorpcija).

Za kemisorpciju je karakteristično da se molekule na površinu adsorbensa vežu kemijskim vezama, oslobađa se toplina i ravnoteža se postiže razmjerno sporo.[33] Kod ionske adsorpcije nastaju ionske veze između adsorbata i adsorbensa te se oslobađa manja količina topline. Kod fizisorpcije, adsorpcijska se ravnoteža postiže brzo uz oslobađanje male količine topline, a sile koje djeluju su Van der Waalsove sile.[32]

Adsorpcija se primjenjuje za čišćenje i sušenje plinova i otopina (dezodorizacija i dekolorizacija) te za uklanjanje i izdvajanje tvari prisutnih u malim količinama, koje se na drugi način ne mogu izdvojiti ili bi to bilo preskupo.[30]

1.5. ADSORPCIJSKA RAVNOTEŽA

Pri kontaktu otopine s adsorbensom, molekule otopljene tvari prelaze iz tekućine na površinu adsorbensa sve dok se u sustavu ne uspostavi ravnotežno stanje. Ovisnost ravnotežne količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa o koncentraciji pri stalnoj temperaturi prikazuje se u obliku jednadžbe ili grafički te se naziva adsorpcijska izoterma.[32]

Predloženo je mnogo empirijskih i teorijskih izraza za adsorpcijske izoterme, ali niti jedna od njih ne definira sve moguće slučajeve na zadovoljavajući način.

1.5.1. LANGMUIROVA IZOTERMA

Langmuirova izoterma temelji se na pretpostavkama da je adsorpcija reverzibilan proces i da se molekule mogu adsorbirati samo u jednom sloju. Adsorbirane molekule se ne mogu kretati po površini čvrstog adsorbensa, ali se mogu desorbirati. Entalpija je u ovom slučaju jednaka za sve molekule, bez obzira koliko ih je adsorbirano te su sva mjesta jednako aktivna.[34,35]

Matematički izraz za Langmuirov izotermni model je:[34,35]

$$q_e = \frac{K_L \cdot c_e \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot c_e} \tag{1.1}$$

gdje je:

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

K_L – konstanta Langmuirove izoterme

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

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

1.5.2. TOTHOVA IZOTERMA

Tothova izoterma je korisna pri opisivanju heterogenih adsorpcijskih sustava i predstavlja stalnu distribuciju prema afinitetima. Parametar β može poprimiti vrijednost jedinice i tada se izoterma reducira u Langmuirov oblik.[34]

Tothova izoterma definirana je sljedećom jednadžbom:[34,35]

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot c_e}{(K_T{}^{\beta} \cdot c_e{}^{\beta})^{\frac{1}{\beta}}} \tag{1.2}$$

gdje je:

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

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

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

K_T – Tothova konstanta

β – konstanta.

1.5.3. REDLICH-PETERSONOVA IZOTERMA

Redlich-Petersonova izoterma je troparametarska hibridna izoterma Langmuirove i Freundlichove izoterme. Sadrži tri parametra, a to su K, q_{max} i β. Pri visokim koncentracijama približava se postavkama Freundlichove izoterme, odnosno kad eksponent β teži nuli. Pri niskim koncentracijama, kad eksponent β teži jedinci, Redlich-Petersonova izoterma se približava postavkama Langmuirove izoterme.[35]

Redlich-Petersonova adsorpcijska izoterma je definirana sljedećom jednadžbom:[34,35]

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot c_e \cdot q_{max}}{1 + (K_{RP} \cdot c_e)^{\beta}} \tag{1.3}$$

gdje je:

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

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

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

K_{RP} – Redlich-Petersonova konstanta

β – konstanta, faktor heterogenosti.

1.5.4. SIPSOVA IZOTERMA

Sipsova izoterma predstavlja kombinaciju Langmuirove i Freundlichove izoterme. Pri niskim koncentracijama adsorbata reducira se na Freundlichovu izotermu, dok pri visokim koncentracijama predviđa jednodimenzionalni adsorpcijski kapacitet kao i Langmuirova izoterma.[34]

Sipsova izoterma definirana je sljedećom jednadžbom:[34,35]

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

gdje je:

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

K_S – Sipsova konstanta

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

β – konstanta (kreće se od 0 do 1)

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

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

U radu su korišteni sljedeći materijali i kemikalije:

- Talog kave mljevene kave Gloria Minas, proizvođač Franck d.d., Zagreb, Hrvatska kao adsorbens, slika 2.1.



Slika 2.1. *Talog kave Gloria*

- Vodena otopina kobaltovog(II) nitrata heksahidrata, slika 2.2.



Slika 2.2. *Vodena otopina kobaltovog(II) nitrata heksahidrata*

- Vodena otopina bakrovog(II) nitrata trihidrata, slika 2.3.



Slika 2.3. *Vodena otopina bakrovog(II) nitrata trihidrata*

Vodene otopine kobaltovog(II) nitrata heksahidrata i bakrovog(II) nitrata trihidrata su predstavljale izvor teškog metala.

2.2. INSTRUMENTI

U radu su korišteni sljedeći instrumenti:

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



Slika 2.4. *Vodena kupelj s trešnjom*

- Uređaj za centrifugu Tehtnica Centric 322 A, slika 2.5.



Slika 2.5. *Uređaj za centrifugu*

- Maseni spektrometar visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmom (HR ICP-MS) Element 2, Thermo Finnigan, Bremen, Germany (slika 2.6.)

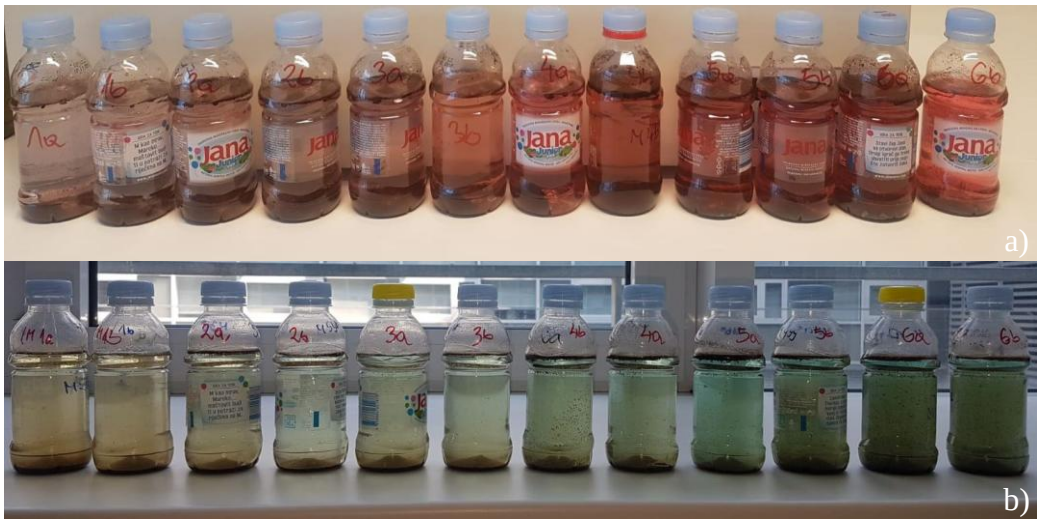


Slika 2.6. *HR ICP-MS*

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Talog kave se najprije osuši na temperaturi od 105 °C kako bi se uklonila vlaga. Vodene otopine kobaltovih iona pripremljene su otapanjem $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ u ultračistoj vodi i one predstavljaju izvor kobalta kao teškog metala. Pripremljeno je šest otopina kobaltovih iona različitih početnih koncentracija: 4,422 mmol dm^{-3}, 7,715 mmol dm^{-3}, 11,530 mmol dm^{-3}, 24,436 mmol dm^{-3}, 37,018 mmol dm^{-3} i 49,970 mmol dm^{-3}. Vodene otopine bakrovih iona pripremljene su otapanjem $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ u ultračistoj vodi i one predstavljaju izvor bakra kao teškog metala. Pripremljeno je šest otopina bakrovih iona različitih početnih koncentracija: 3,535 mmol dm^{-3}, 8,407 mmol dm^{-3}, 12,180 mmol dm^{-3}, 20,926 mmol dm^{-3}, 33,847 mmol dm^{-3} i 43,007 mmol dm^{-3}. Eksperiment je najprije proveden za kobalt kao teški metal, a potom za bakar kao teški metal na talogu kave kao adsorbensu.

U šaržne reaktore je dodan po 1 g taloga kave te 0,200 dm^3 otopine teškog metala kao što je prikazano na slici 2.7. 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 96 h. Iz šaržnog reaktora uzorci su se uzimali svaka 24 sata kako bi se vidjelo je li uspostavljena ravnoteža. U trenutku uspostave ravnoteže, uzima se uzorak otopine iz šaržnog reaktora te se centrifugira i filtrira. Koncentracije teških metala (kobalt i bakar) u otopinama suspenzije su određene pomoću spektrometrije masa s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS). Analiza je izvršena na Institutu Ruđer Bošković.



Slika 2.7. *Pripremljene suspenzije u reaktorima: a) suspenzija taloga kave u otopini kobaltovih iona, b) suspenzija taloga kave u otopini bakrovih iona*

2.3.1. KOLIČINA ADSORBIRANIH IONA TEŠKOG METALA I UČINKOVITOST ADSORPCIJE NA TALOGU KAVE

Količina adsorbiranih iona teškog metala, u ovom slučaju kobalta ili bakra, na talogu kave se izračuna kao razlika početne koncentracije iona teškog metala u otopini i koncentracije iona teškog metala nakon uspostave ravnoteže jednadžbom:

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

gdje je:

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

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

V – volumen otopine, 0,2 dm^3

m – masa adsorbensa, 1 g.

Učinkovitost adsorpcije iona teškog metala na talogu kave izračunata je prema jednadžbi:

$$\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \tag{2.2}$$

2.4. MATEMATIČKA OBRADA REZULTATA

Uz pomoć početnih koncentracija iona teškog metala (c_0) kao i ravnotežnih koncentracija iona teškog metala u otopini (c_e) (koje su dobivene iz eksperimentalnih podataka) izračuna se količina iona teškog metala adsorbiranih na talogu kave (q_e) primjenom jednadžbe (2.1) te učinkovitost adsorpcije na talogu kave primjenom jednadžbe (2.2). Preko podataka za q_e i c_e izvršeno je testiranje na različitim modelima adsorpcijskih izotermi, jednadžbe (1.1) – (1.4), uz pomoć računala i odgovarajuće programske podrške.

Pri razvoju i testiranju modela korišten je matematički programski paket MATHCAD.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ODREĐIVANJE KOLIČINE IONA TEŠKOG METALA (KOBALTA ILI BAKRA) ADSORBIRANIH NA TALOGU KAVE

Količina iona teškog metala adsorbiranih na talogu kave računa se prema jednadžbi (2.1). U tablicama 3.1. i 3.2. prikazani su eksperimentalni podatci za svaku otopinu teškog metala, početna koncentracija iona teškog metala (c_0), ravnotežna koncentracija iona teškog metala (c_e) i adsorbirana količina iona teškog metala na talogu kave (q_e). Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 308 K, brzini okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanju eksperimenta 96 h.

Tablica 3.1. *Eksperimentalni podatci dobiveni pri 308 K, 200 okr* min^{-1} *i t=96 h za adsorpciju kobalta na talogu kave*

c_0 (mmol dm^{-3})	4,422	7,715	11,530	24,436	37,018	49,970
c_e (mmol dm^{-3})	3,820	6,309	9,679	22,455	35,036	48,004
q_e (mmol g^{-1})	0,120	0,281	0,370	0,396	0,396	0,393

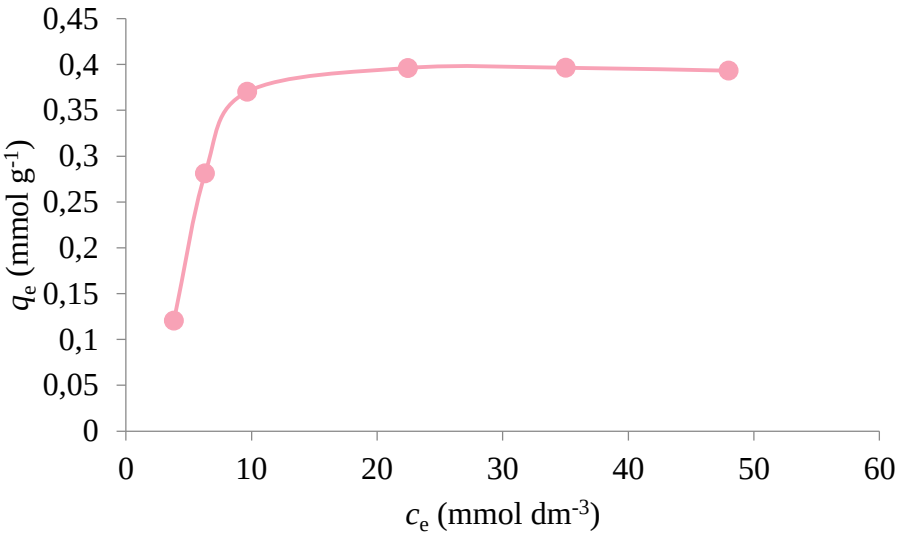
Tablica 3.2. *Eksperimentalni podatci dobiveni pri 308 K, 200 okr* min^{-1} *i t=96 h za adsorpciju bakra na talogu kave*

c_0 (mmol dm^{-3})	3,535	8,407	12,180	20,926	33,847	43,007
c_e (mmol dm^{-3})	3,265	7,837	11,470	20,131	33,029	42,188
q_e (mmol g^{-1})	0,054	0,114	0,142	0,159	0,164	0,164

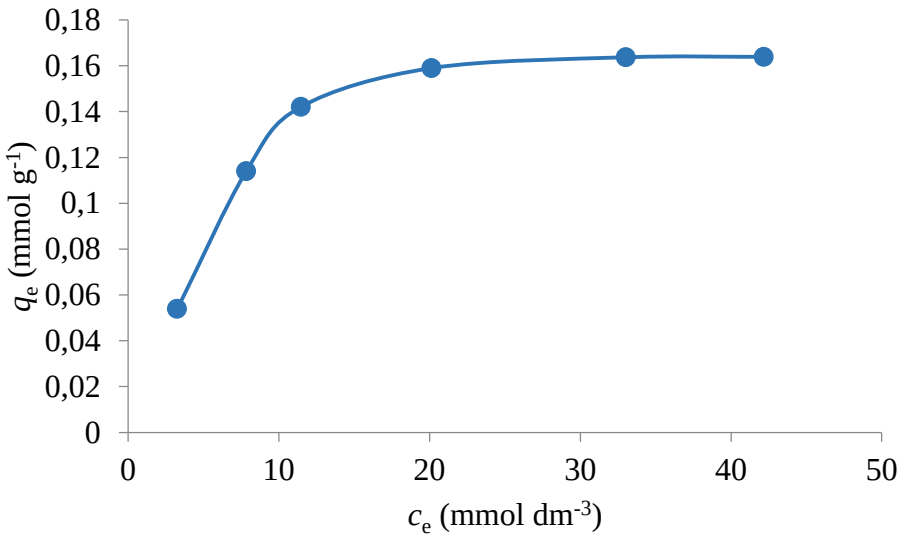
Usporedbom adsorbiranih količina iona teškog metala q_e na talogu kave prikazanih u tablicama 3.1. i 3.2. može se zaključiti kako se dvostruko više kobaltovih iona adsorbiralo na talogu kave nego bakrovih iona za svaku odabranu početnu koncentraciju teškog metala.

3.2. UTJECAJ RAVNOTEŽNE KONCENTRACIJE OTOPINE TEŠKOG METALA NA KOLIČINU ADSORBIRANIH IONA TEŠKOG METALA NA TALOGU KAVE

Na slikama 3.1. i 3.2. prikazana je ovisnost količine adsorbiranih iona teškog metala (q_e) na talogu kave o ravnotežnoj koncentraciji iona teškog metala u otopini (c_e).



Slika 3.1. *Količina kobaltovih iona adsorbiranih na talogu kave u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji kobaltovih iona u otopini*



Slika 3.2. *Količina bakrovih iona adsorbiranih na talogu kave u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini*

U tablicama 3.3. i 3.4. prikazana je učinkovitost adsorpcije iona teškog metala na talogu kave izračunata prema jednadžbi (2.2).

Tablica 3.3. *Uspješnost uklanjanja kobaltovih iona adsorpcijom na talogu kave*

početna koncentracija otopine (mmol dm^{-3})	% adsorpcije kobaltovih iona
4,422	13,614
7,715	18,224
11,530	16,058
24,436	8,107
37,018	5,354
49,970	3,934

Tablica 3.4. *Uspješnost uklanjanja bakrovih iona adsorpcijom na talogu kave*

početna koncentracija otopine (mmol dm^{-3})	% adsorpcije bakrovih iona
3,535	7,638
8,407	6,780
12,180	5,833
20,926	3,799
33,847	2,418
43,007	1,906

Na slikama 3.1. i 3.2. uočava se da ravnotežna količina adsorbiranog iona teškog metala (kobalta ili bakra) na talogu kave (q_e) raste s povećanjem ravnotežne koncentracije iona teškog metala u otopini (c_e) do neke maksimalne vrijednosti, nakon koje se daljnjim povećanjem ravnotežne koncentracije iona teškog metala u otopini, ravnotežna količina adsorbiranog iona teškog metala značajno ne mijenja.

Na slici 3.1. uočava se porast količine adsorbiranih kobaltovih iona na talogu kave (q_e) s porastom ravnotežne koncentracije kobaltovih iona u otopini (c_e) do određene vrijednosti koja predstavlja maksimalni eksperimentalni kapacitet adsorpcije kobaltovih

iona na talogu kave pri zadanim uvjetima (308 K, 200 okr min^{-1}, 96 h) te iznosi q_{max} = 0,396 mmol g^{-1}, a koji se postiže pri koncentraciji od 22,455 mmol dm^{-3}. Nakon postizanja maksimalnog kapaciteta dolazi do uspostave ravnoteže koja predstavlja ravnotežnu količinu adsorbiranih kobaltovih iona na talogu kave, a koja iznosi q_{max} = 0,393 mmol g^{-1} i malo je niža od maksimalne količine adsorbiranih kobaltovih iona na talogu kave, što je vjerojatno posljedica eksperimentalne greške.

Na slici 3.2. također se uočava porast količine adsorbiranih iona, u ovom slučaju bakrovih, na talog kave (q_e) s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e) do određene vrijednosti, nakon koje se postiže ravnoteža. Dobivena vrijednost maksimalne količine adsorbiranih bakrovih iona ujedno predstavlja i ravnotežnu količinu bakrovih iona koji se mogu vezati na talog kave pri zadanim uvjetima (308 K, 200 okr min^{-1}, 96 h) i iznosi q_e = 0,164 mmol g^{-1}. Maksimalni kapacitet adsorpcije bakrovih iona postiže se pri koncentraciji od 33,029 mmol dm^{-3}.

Međutim, analizom tablica 3.3. i 3.4. uočava se da učinkovitost adsorpcije iona teškog metala na talogu kave opada s porastom početne koncentracije iona teškog metala u otopini, što se može pripisati zasićenju dostupnih mjesta za adsorpciju na talogu kave. Kod adsorpcije kobaltovih iona (tablica 3.3.) uočava se da pri nižim koncentracijama otopine raste učinak adsorpcije, dostiže svoj maksimum od 18,224 % za koncentraciju od 7,715 mmol dm^{-3} te nakon toga učinak adsorpcije počinje opadati. Kod adsorpcije bakrovih iona (tablica 3.4.) dolazi do neprestanog pada učinka adsorpcije, koja je dostigla svoj maksimum od 7,638 % za najnižu koncentraciju od 3,535 mmol dm^{-3}.

3.3. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

Za opisivanje adsorpcijske ravnoteže koriste se različite izoterme. Usporedbom eksperimentalnih rezultata s modelima izotermi, jednadžbe (1.1) – (1.4), dobije se najbolje slaganje modela izoterme s eksperimentalnim podatcima.

Usporedbom je dobiveno da najbolje slaganje s eksperimentalnim podatcima pokazuje Langmuirova izoterma kod adsorpcije kobaltovih iona na talogu kave, dok kod adsorpcije bakrovih iona na talogu kave sve troparametarske izoterme pokazuju jako dobro slaganje, dok dvoparametarska Langmuirova izoterma pokazuje nešto lošije slaganje.

Adsorpcija kobaltovih iona, primjer proračuna Langmuirove izoterme:

$n := 6$

$i := 1 .. n$

$ce_i :=$	$qe_i :=$
3.820	0.120
6.309	0.281
9.679	0.370
22.455	0.396
35.036	0.396
48.004	0.393

$K := 0.4 \qquad M := 0.4$

Given

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

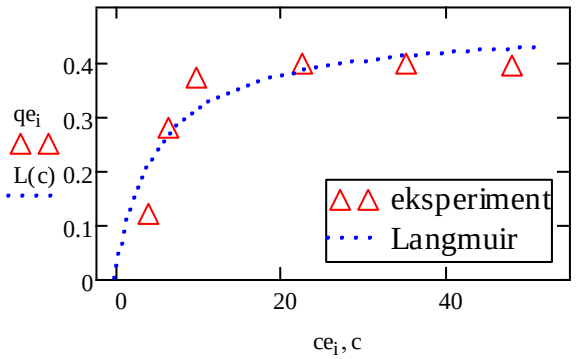
$$\frac{d}{dM}\sum_{i=1}^{n}\left[qe_i - \left(\frac{K\cdot ce_i\cdot M}{1+K\cdot ce_i}\right)\right]^2 = 0$$

$$\text{Minerr}(K,M) = \begin{pmatrix} 0.195 \\ 0.466 \end{pmatrix}$$

$K := 0.195 \qquad M := 0.466$

$c := 0, 0.01 .. 52$

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



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

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

RMSE = 0.0553

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

$\chi = 0.0505$

Adsorpcija bakrovih iona, primjer proračuna Tothove izoterme:

$n := 6$

$i := 1 .. n$

$ce_i :=$ $qe_i :=$

ce_i	qe_i
3.265	0.054
7.837	0.114
11.470	0.142
20.131	0.159
33.029	0.164
42.188	0.164

$K := 0.17$ $M := 0.17$ $\beta := 1$

Given

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

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

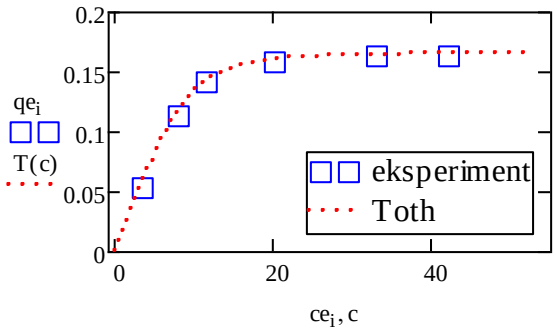
$$\frac{d}{d\beta}\sum_{i=1}^{n}\left[qe_i - \left[\frac{K\cdot ce_i\cdot M}{\left[1+K^{\beta}\cdot\left(ce_i\right)^{\beta}\right]^{\frac{1}{\beta}}}\right]\right]^2 = 0$$

$$\text{Minerr}(K,M,\beta) = \begin{pmatrix} 0.1 \\ 0.165 \\ 3.2 \end{pmatrix}$$

$K := 0.1$ $M := 0.165$ $\beta := 3.2$

$c := 0, 0.01 .. 52$

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



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

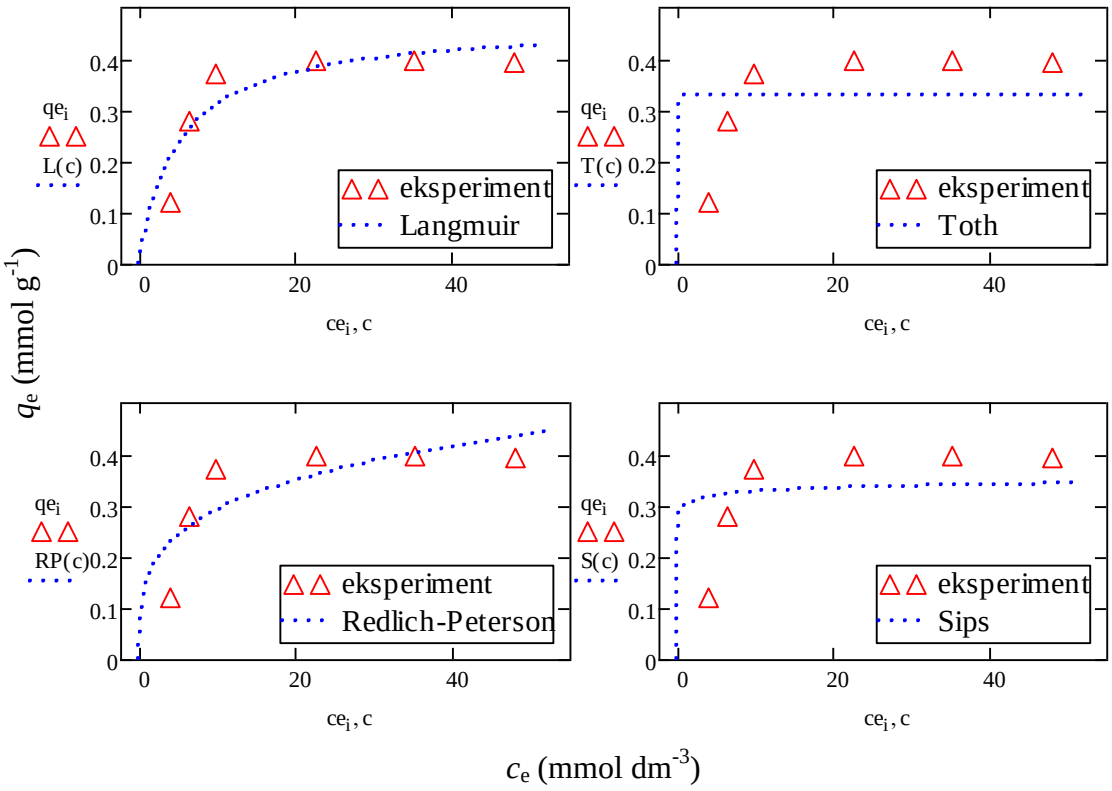
$$RMSE := \sqrt{\frac{1}{n-2} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left[\left(qe_i\right) - z_i\right]^2}$$

$$RMSE = 8.3283 \times 10^{-4}$$

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

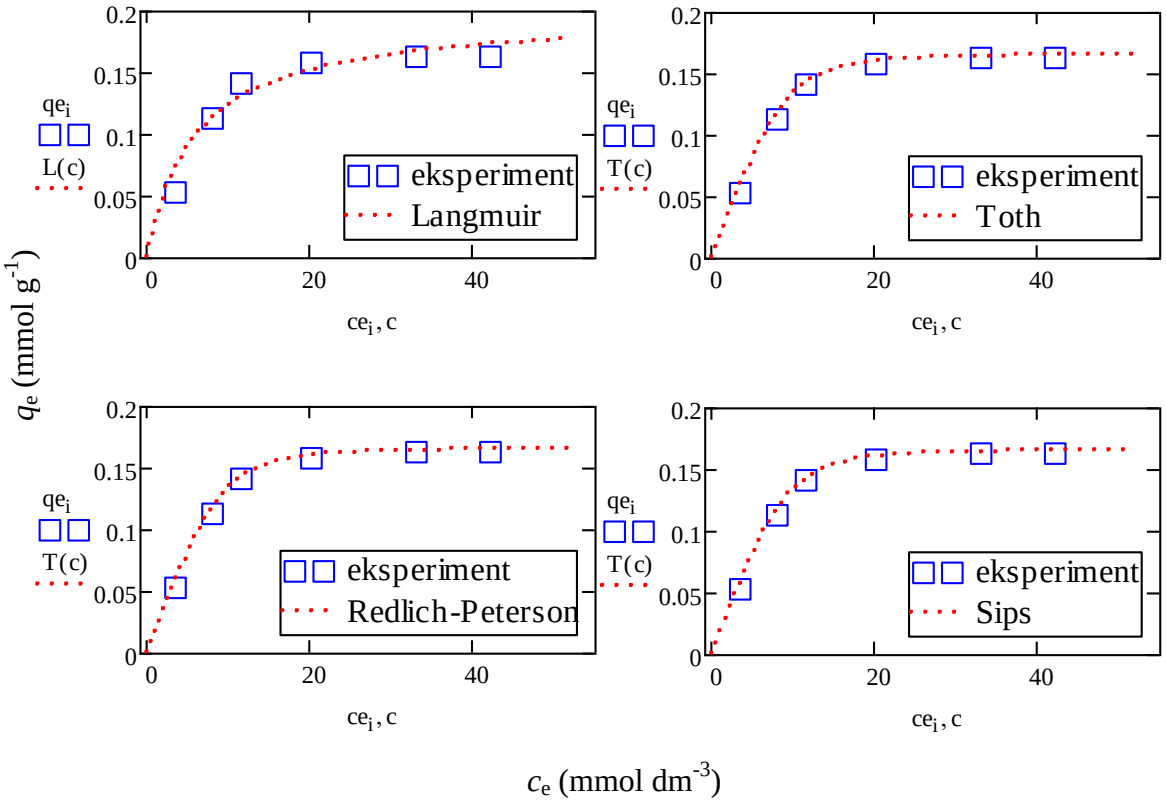
$$\chi = 2.419 \times 10^{-5}$$

Na slikama 3.3. i 3.4. prikazano je slaganje jedne dvoparametarske (Langmuirova izoterma) i triju troparametarskih (Tothova, Redlich-Petersonova i Sipsova izoterma) izotermi s eksperimentalno dobivenim podatcima adsorpcije kobaltovih i bakrovih iona na talogu kave.



Slika 3.3. *Slaganje odabranih izotermi s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju kobaltovih iona na talogu kave*

Sa slike 3.3. koja prikazuje slaganje odabranih izotermi s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju kobaltovih iona na talogu kave vidljivo je da dvoparametarska izoterma, odnosno Langmuirova izoterma pokazuje najbolje slaganje s eksperimentalnim podatcima. Postignuto je i dobro slaganje eksperimentalnih podataka s Redlich-Petersonovom izotermom (troparametarska izoterma), dok ostale dvije izoterme (Tothova i Sipsova izoterma) pokazuju lošije slaganje.



Slika 3.4. *Slaganje odabranih izotermi s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju bakrovih iona na talogu kave*

Proučavajući sliku 3.4., a koja prikazuje slaganje odabranih izotermi s eksperimentalnim podatcima za adsorpciju bakrovih iona na talogu kave vidljivo je slaganje svih odabranih modela izotermi (Langmuirova, Tothova, Redlich-Petersonova i Sipsova izoterma) s eksperimentalno dobivenim podatcima s naglaskom da je ipak najbolje slaganje uočeno upravo s Tothovom izotermom.

No, uz procjenu kvalitete slaganja modela izotermi s eksperimentalnim podatcima, potrebno je uzeti u obzir i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta adsorpcije s maksimalnim eksperimentalnim kapacitetom adsorpcije, kao i statističkih parametara izračunatih za RMSE i χ^2-test. U tablicama 3.5. i 3.6. prikazane su vrijednosti konstanti testiranih izotermi i statističkih parametara slaganja eksperimentalnih podataka s modelima, odnosno jednadžbama (1.1) – (1.4).

Tablica 3.5. *Parametri ispitivanih izotermi i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za adsorpciju kobaltovih iona*

izoterma	parametar	T=308 K; N=200 okr min^{-1}; t=96 h
Eksperimentalni podatak	q_{max}	**0,396**
Langmuirova	K_L	0,195
	q_{max}	0,466
	RMSE	0,055
	χ^2	0,051
Tothova	K_T	7,020
	q_{max}	0,326
	β	6,125
	RMSE	0,123
	χ^2	0,186
Redlich-Petersonova	K_{RP}	22,954
	q_{max}	0,076
	β	0,751
	RMSE	0,073
	χ^2	0,083
Sipsova	K_S	504,349
	q_{max}	0,416
	β	0,149
	RMSE	0,113
	χ^2	0,161

gdje su:

K_L, K_T, K_{RP}, K_S, β – konstante

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

χ^2 – hi-kvadrat test

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

Tablica 3.6. *Parametri ispitivanih izotermi i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za adsorpciju bakrovih iona*

izoterma	**parametar**	***T*=308 K; *N*=200 okr min^{-1}; *t*=96 h**
Eksperimentalni podatak	q_{max}	**0,164**
Langmuirova	K_L	0,165
	q_{max}	0,197
	RMSE	0,011
	χ^2	0,006
Tothova	K_T	0,100
	q_{max}	0,165
	β	3,200
	RMSE	$8{,}328\times10^{-4}$
	χ^2	$2{,}419\times10^{-5}$
Redlich-Petersonova	K_{RP}	0,065
	q_{max}	0,307
	β	1,426
	RMSE	0,004
	χ^2	$6{,}491\times10^{-4}$
Sipsova	K_S	0,200
	q_{max}	0,169
	β	1,843
	RMSE	0,003
	χ^2	$2{,}467\times10^{-4}$

gdje su:

K_L, K_T, K_{RP}, K_S, β – konstante

RMSE – korijen iz srednjeg kvadrata greške

χ^2 – hi-kvadrat test

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

U tablici 3.5. prikazane su vrijednosti testiranih konstanti i statističkih parametara slaganja eksperimentalnih podataka s modelima, odnosno jednadžbama (1.1) – (1.4) za adsorpciju kobaltovih iona na talogu kave. Maksimalni eksperimentalno dobiveni kapacitet adsorpcije iznosi 0,396 mmol g^{-1}, a iz tablice 3.5. vidljivo je da je najbolje slaganje postignuto sa Sipsovom izotermom za koju izračunata vrijednost maksimuma kapaciteta adsorpcije iznosi q_{max} = 0,416 mmol g^{-1}. Međutim, sagledaju li se vrijednosti statističkih parametara izračunatih za RMSE i χ^2-test, Langmuirova izoterma (RMSE = 0,055, χ^2 = 0,051) pokazuje bolje slaganje s eksperimentalno dobivenim podatcima nego ostale odabrane izoterme.

Sukladno ranije navedenom, u tablici 3.6. prikazane su vrijednosti testiranih konstanti i statističkih parametara slaganja eksperimentalnih podataka s modelima za adsorpciju bakrovih iona na talogu kave. Maksimalni eksperimentalno dobiveni kapacitet adsorpcije iznosi 0,164 mmol g^{-1}, a iz tablice 3.6. vidljivo je da je najbolje slaganje postignuto s Tothovom i Sipsovom izotermom za koje izračunate vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije iznose q_{max} = 0,165 mmol g^{-1} za Tothov model te q_{max} = 0,169 mmol g^{-1} za Sipsov model. Navedena zapažanja su potvrđena i vrijednostima statističkih parametara izračunatih za RMSE i χ^2-test te tako za Tothovu izotermu iznose RMSE = $8{,}328\times10^{-4}$, $\chi^2 = 2{,}419\times10^{-5}$, dok za Sipsovu izotermu iznose RMSE = 0,003, $\chi^2 = 2{,}467\times10^{-4}$.

Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podatcima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara za RMSE i χ^2-test, može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podatcima pokazuje Langmuirov model za adsorpciju kobaltovih iona dok za adsorpciju bakrovih iona najbolje slaganje pokazuju Tothov i Sipsov model.

4. ZAKLJUČAK

Uspješno je provedena adsorpcija kobaltovih iona iz otopina kobaltovog(II) nitrata heksahidrata te bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata trihidrata, različitih početnih koncentracija na talogu kave u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 308 K, brzina okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanju eksperimenta od 96 h. Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- Ravnotežna količina adsorbiranog iona teškog metala (i kobalta i bakra) na talogu kave (q_e) raste s povećanjem ravnotežne koncentracije iona teškog metala u otopini (c_e) do neke maksimalne vrijednosti, nakon koje se daljnjim povećanjem ravnotežne koncentracije iona teškog metala u otopini, ravnotežna količina adsorbiranog iona teškog metala značajno ne mijenja. Za adsorpciju kobaltovih iona maksimalni eksperimentalni kapacitet adsorpcije za zadane uvjete rada (308 K, 200 okr min^{-1}, 96 h) iznosi q_{max} = 0,396 mmol g^{-1}, dok za bakar iznosi q_{max} = 0,164 mmol g^{-1}.

- Učinkovitost adsorpcije iona teškog metala na talogu kave opada s porastom početne koncentracije iona teškog metala u otopini, što se može pripisati zasićenju dostupnih mjesta za adsorpciju na talogu kave. Kod adsorpcije kobaltovih iona uočava se da pri nižim koncentracijama otopine raste učinak adsorpcije, dostiže svoj maksimum od 18,224 % za koncentraciju od 7,715 mmol dm^{-3} te nakon toga učinak adsorpcije počinje opadati. Kod adsorpcije bakrovih iona dolazi do neprestanog pada učinka adsorpcije, koja je dostigla svoj maksimum od 7,638 % za najnižu koncentraciju od 3,535 mmol dm^{-3}.

- Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podatcima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije i eksperimentalno dobivenog te statističkih parametara za RMSE i χ^2-test, može se zaključiti da najbolje slaganje s eksperimentalnim podatcima pokazuje Langmuirov model za adsorpciju kobaltovih iona dok za adsorpciju bakrovih iona najbolje slaganje pokazuju Tothov i Sipsov model.

5. LITERATURA

1. URL:http://www.geografija.hr/svijet/kava-kratka-povijest-napitka-ukorijenjenog-u-nasoj-svakodnevici/ (13.8.2018.)
2. URL:http://www.rotodinamic.hr/roto-novosti/biljka-kave-i-njene-karakteristike (13.8.2018.)
3. URL:https://www.plantea.com.hr/kava/ (13.8.2018.)
4. URL:http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=30966 (13.8.2018.)
5. URL:https://www.jatrgovac.com/2010/09/kava-napitak-nas-svagdasnji/ (15.8.2018.)
6. URL:https://www.google.com/search?biw=1366&bih=654&tbm=isch&sa=1&ei=v7-_W4a9B8qVsAfHwZD4Dw&q=talog+kave&oq=talog+kave&gs_l=img.3..35i39k1j0i10i24k1.2850.7031.0.7294.12.11.1.0.0.0.421.1294.1j4j1j0j1.7.0....0...1c.1.64.img..4.8.1297...0j0i67k1j0i5i30k1j0i30k1j0i24k1j0i8i30k1.0.ATAMUGrvmY#imgrc=zR4ALi8YgXxiVM (14.8.2018.)
7. URL:https://www.agroklub.com/eko-proizvodnja/kako-iskoristiti-talog-od-kave-u-poljoprivredi/30375/ (15.8.2018.)
8. URL:http://www.fzoeu.hr/hr/zastita_okolisa/odrzivi_razvoj/ (17.8.2018.)
9. URL:https://www.hrvatski-fokus.hr/index.php/znanost/20850-kruzno-gospodarstvo (17.8.2018.)
10. URL:https://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm (16.8.2018.)
11. URL:http://etnar.net/wp-content/uploads/2014/03/Prisustvo-teskih-metala-u-zemljistu.pdf (16.8.2018.)
12. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak 2014.
13. *M. Šarić*, Medicina rada i okoliša, Medicinska naklada, Zagreb, 2002, str. 676-690.
14. *B. J. Alloway*, Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils, Environ. Pollut. **22** (2013) 11-50.
15. *W. J. A. Werber*, Entwicklungsgeschichte der Physiologie und Medizin, Stuttgard und Leipzig, Deutschland, 1835.
16. URL:https://matrixworldhr.files.wordpress.com/2013/04/zagac491enje.jpg (17.8.2018.)
17. *Jugoslavenski leksikografski zavod*, sv. 7 Ke-Međ, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 176-183.
18. URL:http://periodictable.com/Items/027.14/index.html (17.8.2018.)

19. URL:http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=32139 (1.10.2018.)
20. URL:http://ba.alloy-powder.com/cobalt-based-covered-stick-welding-electrode/covered-cobalt-based-stick-welding-electrode.html (3.9.2018.)
21. *L. Schmidt*, Physiologie des Menschen (30 iz.), 2007, str. 856.
22. *K. Hausmann*, Die Bedeutung der Darmbakterien für die Vitamin B12-und Folsäure-Versorgung der Menschen und Tiere, Klin. Wochenschr. **33** (15-16) (1955) 354-359.
23. *C. Ekmekcioglu, W. Marktl*, Cobaltmangel. Essentielle Spurenelemente: Klinik und Ernährungsmedizin, Springer, Berlin, 2006, str. 198.
24. URL:https://edu.glogster.com/glog/kobalt-co/29i0vapqh3o (15.10.2018.)
25. *Jugoslavenski leksikografski zavod,* sv. 1 A-Beta, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 651-665.
26. URL:http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=5344 (26.9.2018.)
27. URL:http://metalcentar.ba/obojeni-metali/bronca/ (3.9.2018.)
28. URL:https://www.zdravstveni.com/ostalo/minerali/bakar-djelovanje/ (3.9.2018.)
29. URL:https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwix88O_7v7dAhWMsqQKHaMOCW8QFjAEegQICRAC&url=http%3A%2F%2Fwww.pbf.unizg.hr%2Fcontent%2Fdownload%2F2616%2F25105%2Fversion%2F1%2Ffile%2FADSORPCIJA.pdf&usg=AOvVaw0l_NXT4dxrGYW37_nX8n (3.9.2018.)
30. URL:http://www.pbf.unizg.hr/ (5.9.2018.)
31. URL:https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=adsorpcija (5.9.2018.)
32. URL:https://www.fkit.unizg.hr/ (7.9.2018.)
33. URL:http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=566 (7.9.2018.)
34. *K. Y. Foo, B. H. Hameed*, Insights into modeling of adsorption isotherm systems, Chem. Eng. J. **156** (2010) 2-10.
35. *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.