Određivanje koncentracije iona teških metala elektrokemijskim metodama

Krišto, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:167:177760

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

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

ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE IONA TEŠKIH METALA ELEKTROKEMIJSKIM METODAMA

ZAVRŠNI RAD

Nikolina Krišto
Matični broj: 1169
Split, srpanj 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE IONA TEŠKIH METALA ELEKTROKEMIJSKIM METODAMA

ZAVRŠNI RAD

Nikolina Krišto

Matični broj: 1169

Split, srpanj 2021.

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

DETERMINATION OF HEAVY METAL ION CONCENTRATION BY ELECTROCHEMICAL METHODS

BACHELOR THESIS

Nikolina Krišto
Parent number: 1169
Split, srpanj 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020. godine.
Mentor: prof. dr. sc. Senka Gudić

ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE IONA TEŠKIH METALA ELEKTROKEMIJSKIM METODAMA

Nikolina Krišto, 1169

Sažetak:

U ovom radu je ispitana mogućnost uklanjanja Cu^{2+} iona iz vodene otopine $CuSO_4 \times 5H_2O$ elektrokemijskim putem tj. procesom elektrotaloženja na elektrodi od Pt. Svrha mjerenja je bila snimanjem potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja (*i-E* ovisnosti) u otopinama poznatih koncentracija (c = 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 i 10 mM) te očitavanjem graničnih difuzijskih struja (i_d) odrediti nepoznatu koncentraciju Cu^{2+} iona u $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopini. *i-E* ovisnosti su snimane u području potencijala od potencijala otvorenog strujnog kruga do –3.0 V uz različite brzine promjene potencijala (1, 5, 10, 20 i 50 mV/s).
Kod većih koncentracija Cu^{2+} iona, na površini Pt elektrode se taloži deblji sloj crvenkasto-smeđe prevlake bakra. Nadalje, granična difuzijska struja, i_d, raste linearno s porastom koncentracije Cu^{2+} iona u otopini elektrolita. Konstruiran je dijagram $i_d = f(c)$ te su određene nepoznate koncentracije Cu^{2+} iona u tri nasumično pripremljene $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopine.
Ustanovljeno je da se elektrokemijskim putem uspješno mogu ukliniti Cu^{2+} ioni iz vodenih otopina te odrediti njihova koncentracija.

Ključne riječi: ioni teških metala, bakar, polarizacijska mjerenja, elektrotaloženje, granična difuzijska struja.

Rad sadrži: 37 stranica, 26 slika, 7 tablica i 32 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	predsjednik
2. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović	član
3. prof. dr. sc. Senka Gudić	član-mentor

Datum obrane: 21.7.2021.

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

BASIC DOCUMENT CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Undergraduated Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subejct was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 6. (15. and 16. December 2020.)
Mentor: Ph. D. Senka Gudić, Full Professor

DETERMINATION OF HEAVY METAL ION CONCENTRATION BY ELECTROCHEMICAL METHODS

Nikolina Krišto, 1169

Abstract:

In this paper, the possibility of removing heavy metal ions, specifically Cu^{2+} ions from an aqueous solution of $CuSO_4 \times 5H_2O$ by electrochemical means (i.e. electrodeposition on the Pt electrode), was investigated. The purpose of the measurement was to determine the unknown concentration of Cu^{2+} ions in $CuSO_4 \times 5H_2O$ solution by recording potentiodynamic polarization curves (*i*-*E* dependences) in solutions of known concentrations (c = 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 and 10 mM) and reading the limiting diffusion currents (i_d). *i*-*E* dependences were recorded in the potential range from the open circuit potential to –3.0 V at different scan rates (1, 5, 10, 20 and 50 mV/s).
At higher concentrations of Cu^{2+} ions, a thicker layer of copper coating is deposited on the Pt electrode surface. Furthermore, the limiting diffusion current, i_d, increases linearly with increasing concentration of Cu^{2+} ions in the electrolyte solution. A diagram $i_d = f(c)$ was constructed and unknown concentrations of Cu^{2+} ions in three $CuSO_4 \times 5H_2O$ solutions were determined.
Heavy metal ions can be successfully electrochemically removed from polluted waters and their concentration can be determined.

Keywords: heavy metal ions, copper, polarization measurements, electrodeposition, limiting diffusion current.

Thesis contains: 37 pages, 26 pictures, 7 tables and 32 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor	chair person
2. Ph. D. Nediljka Vukojević Medvidović, Full Professor	member
3. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor	supervisor

Defence date: 21.7.2021.

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

Završni rad je izrađen na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Senke Gudić u razdoblju od listopada do studenog 2020 godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici, prof. dr. sc. Senki Gudić na ukazanom povjerenju, savjetima te uloženom radu i trudu prilikom izrade ovog rada.

Veliko hvala roditeljima, bratu i prijateljima na bezuvjetnoj podršci tijekom dosadašnjeg školovanja.

ZADATAK

1. Ispitati mogućnost uklanjanja Cu^{2+} iona iz vodene otopine $CuSO_4 \times 5H_2O$ elektrotaloženjem na elektrodi od Pt.
2. Pripremiti pet otopina $CuSO_4 \times 5H_2O$ poznate koncentracije Cu^{2+} iona (c = 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 i 10 mM) te tri otopine nepoznate koncentracije Cu^{2+} iona (c_{1x}, c_{2x}, c_{3x}).
3. Elektrodu od Pt-lima prije svakog mjerenja kemijski očistiti (u HNO_3 otopini (1:1) i isprati destiliranom i redestiliranom vodom) te postaviti u elektrokemijsku ćeliju.
4. Snimiti potenciodinamičke polarizacijske krivulje (*i-E* ovisnosti) na Pt elektrodi u otopinama poznatih koncentracija Cu^{2+} iona pri 20 ^{o}C. Mjerenje provesti u području potencijala od potencijala otvorenog strujnog kruga do –3.0 V uz brzinu promjene potencijala od 10 mV/s. Po završetku svakog pojedinog mjerenja, platinsku elektrodu s istaloženim slojem Cu fotografirati.
5. Analizom dobivenih *i-E* ovisnosti, za svaku poznatu koncentraciju Cu^{2+} iona, odrediti graničnu difuzijsku struju, i_d te konstruirati dijagram $i_d = f(c)$.
6. Snimiti *i-E* ovisnosti na Pt elektrodi u otopinama nepoznatih koncentracija Cu^{2+} iona te i za ove slučajeve odrediti granične difuzijske struje, i_d.
7. Korištenjem dijagrama $i_d = f(c)$ grafički odrediti nepoznate koncentracije Cu^{2+} iona.
8. Ispitati utjecaja brzine promjene potencijala na katodnu reakciju redukcije bakrovih iona. U tu svrhu, u 5 mM otopini $CuSO_4 \times 5H_2O$ pri 20 ^{o}C snimiti polarizacijske krivulje u području potencijala od potencijala otvorenog strujnog kruga do -3.0 V uz brzine promjene potencijala od 1, 5, 10, 20 i 50 mV/s.

SAŽETAK

U ovom radu je ispitana mogućnost uklanjanja Cu^{2+} iona iz vodene otopine $CuSO_4 \times 5H_2O$ elektrokemijskim putem tj. procesom elektrotaloženja na elektrodi od Pt. Svrha mjerenja je bila snimanjem potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja (*i-E* ovisnosti) u otopinama poznatih koncentracija (c = 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 i 10 mM) te očitavanjem graničnih difuzijskih struja (i_d) odrediti nepoznatu koncentraciju Cu^{2+} iona u $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopini. *i-E* ovisnosti su snimane u području potencijala od potencijala otvorenog strujnog kruga do –3.0 V uz različite brzine (1, 5, 10, 20 i 50 mV/s).

Kod većih koncentracija Cu^{2+} iona, na površini Pt elektrode se taloži deblji sloj crvenkasto-smeđe prevlake bakra. Nadalje, granična difuzijska struja, i_d, raste linearno s porastom koncentracije Cu^{2+} iona u otopini elektrolita. Konstruiran je dijagram $i_d = f(c)$ te su određene nepoznate koncentracije Cu^{2+} iona u tri nasumično pripremljene $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopine.

Ustanovljeno je da se elektrokemijskim putem uspješno mogu ukliniti Cu^{2+} ioni iz vodenih otopina te odrediti njihova koncentracija.

Ključne riječi: ioni teških metala, bakar, polarizacijska mjerenja, elektrotaloženje, granična difuzijska struja.

SUMMARY

In this paper, the possibility of removing heavy metal ions, specifically Cu^{2+} ions from an aqueous solution of $CuSO_4 \times 5H_2O$ by electrochemical means (i.e. electrodeposition on the Pt electrode), was investigated. The purpose of the measurement was to determine the unknown concentration of Cu^{2+} ions in $CuSO_4 \times 5H_2O$ solution by recording potentiodynamic polarization curves (*i-E* dependences) in solutions of known concentrations (c = 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 and 10 mM) and reading the limiting diffusion currents (i_d). *i-E* dependences were recorded in the potential range from the open circuit potential to –3.0 V at different scan rates (1, 5, 10, 20 and 50 mV/s).

At higher concentrations of Cu^{2+} ions, a thicker layer of copper coating is deposited on the Pt electrode surface. Furthermore, the limiting diffusion current, i_d, increases linearly with increasing concentration of Cu^{2+} ions in the electrolyte solution. A diagram $i_d = f(c)$ was constructed and unknown concentrations of Cu^{2+} ions in three $CuSO_4 \times 5H_2O$ solutions were determined.

Heavy metal ions can be successfully electrochemically removed from polluted waters and their concentration can be determined.

Keywords: heavy metal ions, copper, polarization measurements, electrodeposition, limiting diffusion current.

Sadržaj

UVOD ... 1
1. OPĆI DIO ... 4
1.1. Bakar ... 4
1.1.1. Spojevi bakra ... 5
1.1.2. Rudnici bakra ... 6
1.1.3. Dobivanje bakra ... 9
1.1.4. Svojstva i primjene bakra ... 12
1.1.5. Legure bakra ... 13
1.2. Teški metali u otpadnim vodama ... 15
1.2.1. Metode uklanjanja teških metala ... 17
2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 19
2.1. Aparatura ... 19
2.2. Elektrokemijska ćelija ... 20
Radna elektroda ... 21
Protuelektroda i referentna elektroda ... 21
Otopina elektrolita ... 21
2.3. Metode mjerenja ... 22
3. REZULTATI ... 24
4. RASPRAVA ... 29
5. ZAKLJUČCI ... 35
6. LITERATURA ... 36

UVOD

Povećanje kapaciteta proizvodnje u svim područjima industrije, kao i razvijanje novih proizvoda primjenom suvremenih tehnologija dovelo je do problema onečišćenja okoliša. Voda, zrak i zemljište se onečišćuju toksičnim i kancerogenim tvarima, anorganskog i organskog podrijetla.

Strategije zaštite okoliša u industriji usmjerene su na unaprjeđenje stanja okoliša u industrijskim postrojenjima, pri čemu je naglasak na procesima obrade otpada te razvijanju novih procesa koji nemaju (tj. imaju manji) štetan utjecaj na okoliš. Elektrokemija ima važnu ulogu u oba navedena strateška cilja. U ovom smislu obuhvaćeni su elektrokemijski procesi i uređaji za pročišćavanje otpadnih voda, dimnih plinova, onečišćenih podzemnih voda i tla, kao i mogućnosti poboljšavanja postojećih elektrokemijskih procesa ili produkata.[1-10]

Proizvodnja energije i transportni sektor danas su temeljna područja nužna za razvoj gospodarstva međutim, također su i uzrok velikih ekoloških problema. Elektrokemija nudi jedinstven način za proizvodnju čiste energije uz visoko iskorištenje u gorivnim člancima ili njeno skladištenje u ekološkim baterijama. Ovakvi izvori energije mogu se koristiti u stacionarnim jedinicama veće snage ili u električnim vozilima.[2-4]

Potencijal elektrokemije u zaštiti okoliša je prepoznat je u brojnim preglednim člancima i monografijama.[1-10] Prva knjiga posvećena ovoj tematici objavljena je 1972. g.[1] Mnogi koncepti elektrokemijske zaštite okoliša prikazani u toj publikaciji primijenjeni su u praksi.

Elektrokemijske tehnologije u procesima pročišćavanja otpadnih voda i voda za piće u prošlosti su bile skupe metode. Međutim, napredak u razvoju elektrodnih materijala i elektrokemijskog inženjerstva nudi dodatna nova, djelotvornija i ekonomičnija rješenja u ovom području zaštiti okoliša.[6-10] Elektrokemijske tehnologije pročišćavanja voda su sljedeće: elektrodepozicija, elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektrokemijska oksidacija.[9,10]

Naime, otpadne vode elektrokemijskih industrija (metalurgija, metaloprerađivačka, procesi galvanotehnike, proizvodnja štamparskih ploča i baterija) onečišćene su metalnim ionima te zahtijevaju specijalni tretman kojim će se oni ukloniti ili reciklirati u korisni materijal. Klasično pročišćavanje ovakvih voda koristi metodu kemijskog taloženja u obliku hidroksida, čime se stvara voluminozni mulj metalnog hidroksida koji je teško odložiti u okoliš na ekološki prihvatljiv način. U slučaju kada je voda

zagađena kompleksima teških metalnih iona, metoda kemijskog taloženja u obliku hidroksida nije prihvatljiva.[9]

Elektrokemijski postupak izdvajanja teških metala predstavlja jednostavan alternativni pristup, budući da se metalni ioni iz otpadnih voda mogu prevesti u čisti metalni oblik. Postupak se sastoji u jednostavnoj reakciji redukcije iona metala do elementarnog stanja na katodi.[9]

U ovom radu je ispitana mogućnost uklanjanja iona teških metala, konkretno Cu^{2+} iona iz vodene otopine $CuSO_4 \times 5H_2O$ elektrokemijskim putem. Snimanjem katodnih polarizacijskih krivulja (*i*-*E* ovisnosti) u otopinama poznatih koncentracija te očitavanjem graničnih difuzijskih struja (i_d) određena je koncentraciju Cu^{2+} iona u $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopini nepoznate koncentracije.

1. OPĆI DIO

1.1. Bakar

Bakar (Cu) je metal koji predvodi 11. skupinu periodnog sustava elementa, koja je poznata kao skupina bakra. Naziv mu potječe od lat. riječi *cuprum*, što se povezuje s činjenicom da je u antičko doba dopreman uglavnom s otoka Cipra te je bio poznat pod nazivom *aes cyprium* (ciparska ruda).[11] Bakar je teški metal crvene boje, atomskog broja 29, relativne atomske mase 63.55 g/mol, gustoće od 8.9 g/cm³, s talištem od 1083 °C i vrelištem od 2567 °C. Iako je maseni udio bakra u Zemljinoj kori tek 1×10^{-4} %, bakar je, nakon željeza i aluminija, tehnički najvažniji metal s obzirom da su nalazišta bakra jako koncentrirana i lako pristupačna, a primjena raznovrsna. Bakar je, uz zlato, jedini metal u periodnom sustavu elemenata koji nema prepoznatljivu sivu ili srebrenu metalnu boju.[12] U prirodi je prisutan kao elementarna tvar, ali se uglavnom nalazi u obliku sulfidnih ruda: halkopirit ($CuFeS_2$, slika 1.1), halkozin (Cu_2S) i kovelin (CuS). Osim u obliku sulfidnih ruda, bakar se nalazi i u obliku oksida: kuprit (Cu_2O, slika 1.2), hidroksidkarbonat malahit ($Cu_2(OH)_2CO_3$) i hidroksidkarbonat azurit ($Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$). Više od 80 % bakra se dobiva iz ranije nabrojanih sulfidnih i oksidnih ruda, ali je količina bakra u navedenim rudama vrlo malena (od 2 do 5 %), što zahtijeva prethodno koncentriranje rude, a dobiveni produkt (odnosno sirovi bakar) naknadno pročišćavanje.[13]



Slika 1.1. Halkopirit, $CuFeS_2$[14]



Slika 1.2. Kuprit, Cu_2O[15]

1.1.1. Spojevi bakra

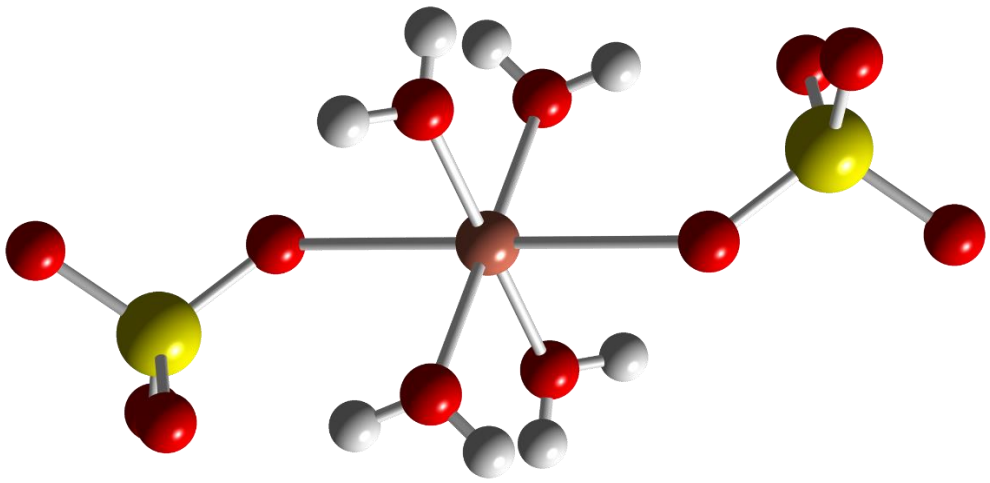
Bakar gradi spojeve stupnja oksidacije +1, +2, i +3. U vodenim otopinama su stabilni samo spojevi bakra stupnja oksidacije +1.[13]

Bakrovi(I) spojevi u dodiru s vodom mogu postojati samo u obliku čvrstih, u vodi netopljivih tvari ili u obliku netopljivih kompleksnih spojeva. Topljivi bakrovi(I) spojevi se u vodi odmah disproporcioniraju na bakrove(II) spojeve i elementarni bakar:

$$2Cu^{+} \rightleftarrows Cu^{2+} + Cu(s) \qquad (1.1)$$

U skupinu spojeva bakra koji imaju oksidacijski stupanj +1 spadaju bakrov(I) klorid (CuCl), bakrov(I) bromid (CuBr), bakrov(I) oksid (Cu_2O), bakrov(I) sulfid (Cu_2S), bakrov(I) sulfat (Cu_2SO_4) te bakrov(I) cijanid (CuCN).

Glavni predstavnik bakrovih spojeva koji imaju stupanj oksidacije +2 u vodenim otopinama je heksaakvabakrov(II) ion $Cu(H_2O)_6^{2+}$ koji slabo hidrolizira u vodenim otopinama zbog čega bakrove(II) soli jakih kiselina u vodenim otopinama pokazuju slabo kiselu reakciju. Od ostalih spojeva zastupljeni su bakrov(II) fluorid (CuF_2), bakrov(II) klorid ($CuCl_2$), bakrov(II) bromid ($CuBr_2$), bakrov(II) oksid (CuO), bakrov(II) hidroksid ($Cu(OH)_2$), bakrov(II) sulfid (CuS) te bakrov(II) sulfat pentahidrat ($CuSO_4 \times 5H_2O$). Bakrov(II) sulfat pentahidrat (slika 1.3) je najpoznatija sol bakra. Industrijski se dobiva otapanjem bakra u razrijeđenoj sulfatnoj otopini uz prisutnost zraka. Iz vodene otopine kristalizira u velikim, modrim kristalima pentahidrata koji su poznati pod komercijalnim nazivom modra galica.[13]



Slika 1.3. Molekulska struktura bakrova(II) sulfata pentahidrat ($CuSO_4 \times 5H_2O$)[16]

U pentahidratu, svaki je Cu^{2+} ion okružen sa šest nepravilno smještenih atoma kisika. Četiri atoma kisika pripadaju četirima molekulama vode, a dva atoma susjednim sulfatnim skupinama. Peta molekula vode nije izravno vezana na ion, nego je vezana s atomima kisika pomoću vodikove veze. Zagrijavanjem pentahidrata dolazi do njegove dehidratacije, pri čemu se stvara bijeli prah sulfata, koji dodatkom vode ponovno pomodri. Modra galica se često primjenjuje u vinogradarstvu kao insekticid i fungicid, s obzirom da je otrovna za niže organizme.[13]

Spojevi bakra sa stupnjem oksidacije +3 mogu postojati samo u obliku kompleksnih spojeva. Također su i vrlo rijetki te za sada nemaju praktične vrijednosti.[13]

1.1.2. Rudnici bakra

Ekstrakcija bakra iz Zemljine kore na površinu je zahtjevan proces koji započinje s iskopavanjem rude, čime se dobiva samo 1 % bakra, a završava se s izrađenim, 99.9 % čistim, bakrenim pločama. Takve bakrene ploče nazvane katodama, će se u konačnici prenamijeniti u proizvode za svakodnevnu upotrebu. U ovisnosti o prirodi i kemijskim svojstvima bakrene rude (oksid ili sulfid), rude se podvrgavaju različitim postupcima obrade. Obrada može biti hidrometalurška i pirometalurška. Prvi korak za obje metode predstavlja iskopavanje rude i njen transport. Ruda se u većini slučajeva dobiva iz otvorenih, površinskih rudnika (*engl*. open-pit mining) u kojima se niz stepeničastih klupa vremenom sve dublje ukopava u iskop.[17]

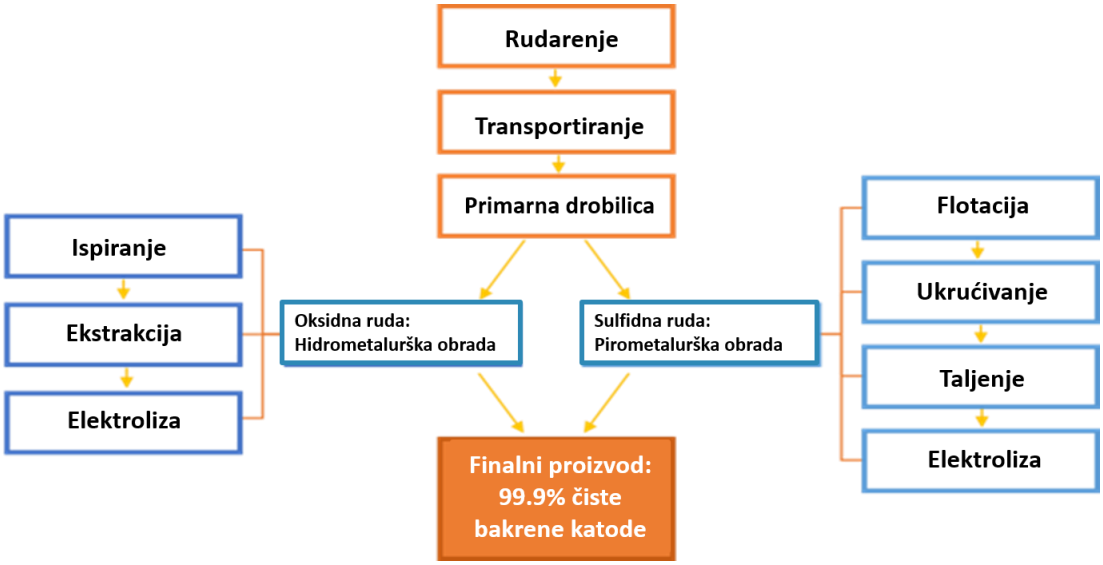
Izgled jednog takvog iskopa prikazan je na slici 1.4.



Slika 1.4. Open-pit rudnik Escondida smješten u pustinji Atacama[18]

Za ekstrakciju rude na površinu upotrebljavaju se strojevi za bušenje rupa u stijenama, u koje se postavlja eksploziv koji se detonira te dolazi do pucanja stijena. Nastale gromade, spremne za ekstrakciju, se izvlače na površinu uz pomoć posebno konstruirane mehanizacijske opreme. Nakon izvlačenja, ruda prolazi kroz primarnu drobilicu, koja se nalazi vrlo blizu, a ponekad čak i u samoj jami, u kojoj se usitnjava (od veličine gromade na veličinu golf loptice).[17]

Daljnja obrada bakrene rude prezentirana je slikom 1.5.



Slika 1.5. Shema obrade bakrene rude u ovisnosti o njenom sastavu[17]

Hidrometalurška obrada (slika 1.5):

- Ispiranje (eng. *heap leaching*) - ispiranje rude razrijeđenom H_2SO_4, pri čemu nastaje otopina u kojoj se koncentracija iona bakra kreće u granicama između 60 % i 70 %;
- Ekstrakcija (eng. *solvent extraction*) - ekstrakcija pomoću otapala koje se ne miješa sa prethodno dobivenom otopinom, bakar migrira iz otopine u otapalo pri čemu dolazi do razdvajanja dvaju otopina na temelju razlike u topljivosti;
- Elektroliza (eng. *electrowinning*) - elektroliza otopine dobivene u prethodnom koraku obrade, ioni bara se talože na katodi kao elementarno čisti bakar (99.9%).[17]

Pirometalurška obrada (slika 1.5):

- Flotacija (eng. *froth floatation*) - odvajanje minerala bakra od nečistoća iz „mulja“ procesom flotacije;
- Ukrućivanje (eng. *thickening*) - ukrućivanje pjene bogate mineralima bakra i dobivanje čvrstog materijala;
- Taljenje (eng. *smelting*) - taljenje čvrstog materijala pri visokim temperaturama pri čemu nastaje bakar očišćen od primjesa sumpora, željeza, stakla, silicija te se dobivaju anodne ploče bakra čistoće 98 % (debljine 0.0508 m, širine 0.9144 m, visine 1.0668 m i težine oko 350 kg);
- Elektroliza (eng. *electrolysis*) - elektroliza anodnih bakrenih ploča kroz elektrolit sačinjen od $CuSO_4$ i H_2SO_4 uz katode od čistoga bakra. Nakon 14 dana elektrolize, anoda se otopi, a na katodi se istaloži bakar, stvarajući bakrene ploče težine oko 170 kg i čistoće od 99.9%.[17]

Mining.com, najveća kanadska stranica koja pokriva rudarski sektor, navodi popis 10 najvećih rudnika na osnovu proizvodnje bakra u 2020. godini, od kojih se čak četiri nalaze u Čileu. Na prvom mjestu je smješten rudnik bakra Escondida u pustinji Atacama, u sjevernom Čileu, koji u 2020. godini bilježi proizvodnju od 1173 kt bakra. Ostala tri rudna mjesta koja se nalaze u Čileu su rudnik Collahuasi, koji zauzima drugo mjesto, rudnik El Teniente na četvrtom mjestu te rudnik Chuquicamata pozicioniran na sedmom mjestu. Najveći rudnik bakra u Europi, KGHM Polska Miedz u Poljskoj, smješten je na šestom mjestu.[19]

Popis 10 najvećih rudnika nalazi se u priloženoj tablici 1.1.

Tablica 1.1. Popis najvećih rudnika na temelju proizvedenog bakra u 2020. godini[19]

LOKACIJA	DRŽAVA	PROIZVODNJA U 2020. GODINI (kt)	PREDVIĐENE ZALIHE RUDE (kt)
Escondida	Čile	1173	43 162
Collahuasi	Čile	629	28 126
Morenci	SAD	450	26 995
El Teniente	Čile	443	11 118
Buenavista	Meksiko	432	26 707
KGHM Poljska Miedz	Poljska	413	Nema podataka
Chuquicamata	Čile	401	9 412
Cerro Verde	Peru	391	18 103
Antamina	Peru	367	3 694
Grasberg	Indonezija	367	14.06

1.1.3. Dobivanje bakra

Kao što je rečeno, bakar se danas uglavnom dobiva iz ruda u kojima je količina bakra malena. Zbog toga je rude, koje se koriste za dobivanje bakra, potrebno koncentrirati uklanjanjem jalovine. Koncentracije se provode postupkom flotacije, tako da se sitno samljevena ruda pomiješa s puno vode u koju je dodano sredstvo za pjenjenje. Ruda ostaje plivajući na površini (jer se ne kvasi), a jalovina pada na dno. Daljnjim postupkom izdvaja se ulje i vraća natrag u proces flotacije, a nastali koncentrat ide u daljnju preradu, koja se sastoji od mehaničke i kemijske pripreme. Mehanička priprema rude obuhvaća operacije drobljenja i klasiranja, sušenja, briketiranja te miješanja rude s talioničkim dodatkom, dok se kemijska priprema svodi na žarenje i podešavanje sastava talioničkog dodatka.[20]

U metalurgiji bakra primjenjuje se nekoliko načina žarenja:

- *obično žarenje* (pri temperaturi od 250°C uklanjanja se konstitucijska voda iz karbonatnih ruda i koncentrata),
- *klorirajuće žarenje* (pri temperaturi 500-600 °C se oksidne i sulfidne rude prevode u klorid topljiv u vodi tj. $CuCl_2$),
- *ulfatizirajuće žarenje* (kojim se sulfidne rude prevode u sulfat bakra topljiv u vodi),

- *oksidirajuće žarenje* (radi uklanjanja suvišnog sumpora u sulfidnim rudama),
- *aglomerirajuće žarenje* (kojim se okrupnjava materijal da bi se mogao taliti u pećima).[20]

Za dobivanje bakra koristi se nekoliko aglomerirajućih metoda žarenja: suha ili pirometalurška, mokra ili hidrometalurška te elektrometalurška metoda.[20]

Suha ili pirometalurška metoda žarenja primjenjuje se za preradu bogatih i srednje bogatih sulfidnih ruda i ruda samorodnog bakra, što je najčešće i glavni način dobivanje bakra. Najvažnija ruda za dobivanje bakra je bakrena pakovina (halkopirit, $CuFeS_2$) koja se prethodno žari radi uklanjanja dijela sumpora.[20]

Tim postupkom se i dio željeza oksidira u željezov(III) oksid prema jednadžbi:[13]

$$4CuFeS_2(s) + \frac{11}{2}O_2(g) \rightarrow 2(Cu_2S + FeS)(s) + Fe_2O_3(s) + 4SO_2(g) \qquad (1.2)$$

Produkt dobiven prženjem se pomiješa kremenim pijeskom i koksom te se tali. Prilikom taljenja, željezov(III) oksid se reducira do željezovog(II) oksida, koji zbog svojih bazičnih svojstava zajedno sa kiselim silicijevim(IV) oksidom stvara trosku (tj. željezov(II) silikat):[13]

$$Fe_2O_3(s) + (C)(s) + 2SiO_2(s) \rightarrow 2FeSiO_3(l) + CO(g) \qquad (1.3)$$

Troska, odnosno željezov(II) silikat, pliva na površini taline sulfida bakra i željeza. Nakon uklanjanja troske, talina sulfida, koja se u ovom trenutku naziva bakreni kamen ili bakrenac, se prelijeva u konverter u koji se dodaje propisana količina kremenog pijeska te se upuhuje komprimirani zrak. Pri tome se sav sumpor koji je vezan za željezo oksidira, a željezo prelazi u trosku:[13]

$$2FeS(l) + 3O_2(g) + 2SiO_2(s) \rightarrow 2FeSiO_3(l) + 2SO_2(g) \qquad (1.4)$$

Nakon što se troska otkloni, zaostaje talina bakrova(I) sulfida. S obzirom da se komprimirani zrak dodaje u suvišku, proces oksidacije se nastavlja pa jedan dio bakarova(I) sulfida prelazi u bakarov(I) oksid:[13]

$$Cu_2S(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2Cu_2O(l) + 2SO_2(g) \qquad (1.5)$$

Proces oksidacije se odvija sve dok se ne dobije dovoljna količina Cu_2O potrebna za reakciju nastajanja sirovog bakra:[13]

$$Cu_2S(l) + 2Cu_2O(l) \rightarrow 6Cu(l) + SO_2(g) \qquad (1.6)$$

Ovako dobiveni sirovi bakar se naziva blister-bakar ili plikasti-bakar zbog svog izgleda koji je uzrokovan ispuštanjem plinova SO_2 s površine.[13]

Mogući različiti izgledi plikastog bakra prikazani su na slikama 1.6 i 1.7.



Slika 1.6. Plikasti bakar dobiven iz halkopirita [21]



Slika 1.7. Plikasti bakar dobiven iz halkozina [22]

Ako se za dobivanje bakra koristi karbonatna ili oksidna ruda, postupak dobivanja je pojednostavljen. Koncentrat karbonatne rude se zagrijavanjem prevodi u oksid, koji se potom uz pomoć koksa reducira do elementarnog bakra:[13]

$$Cu_2(OH)_2CO_3(s) \rightarrow 2CuO(s) + H_2O(g) + CO_2(g) \quad (1.7)$$

$$CuO(s) + C(s) \rightarrow Cu(s) + CO(g) \quad (1.8)$$

Bez obzira na izvornu rudu koja se koristi u postupku dobivanja bakra, dobiveni bakar je čistoće od 94 do 97 % i nužno ga je naknadno pročistiti. Nečistoće se javljaju u vidu primjesa željeza, cinka, nikla, kobalta, sumpora, bizmuta, antimona, kositra, olova, selena, telura te ponekad srebra, zlata i platine. Radi poboljšanja svojstava (plastičnosti i električne provodnosti) primjese se moraju ukloniti, postupkom elektrolitičke rafinacije.[20]

U kadama za elektrolitičku rafinaciju anode su od sirovog, onečišćenog bakra, katode od čistog bakrenog lima, a elektrolit je otopina bakrovog(II) sulfata (10-14 %) i sumporne kiseline (5-10 %). Propuštanjem električne struje, anoda se otapa pri čemu

bakar i nečistoće, poput željeza, nikla, kobalta i cinka prelaze u otopinu, a plemeniti metal i ostale nečistoće se talože i tvore anodni mulj. Ioni bakra se reduciraju na katodi tvoreći gusti crveni sloj čistog bakra. Dobiveni anodni mulj je polazna sirovina u proizvodnji prisutnih plemenitih metala.[20]

1.1.4. Svojstva i primjene bakra

Bakar je metal svijetlocrvene boje, relativno mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Ima sposobnost izvlačenja u veoma tanke žice. Bakar ima pozitivnu vrijednost standardnog elektrodnog potencijala u iznosu od +0.337 V, zbog čega teško gradi spojeve, a spojevi koje nastaju s drugim elementima su uglavnom jaka oksidacijska sredstva. Nadalje, zbog pozitivnog elektrodnog potencijala, bakar se ne otapa u kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje. Otapa se u vrućoj, koncentriranoj sumpornoj kiselini:[13]

$$Cu(s) + 3H^{+} + HSO_4^{-} \rightarrow Cu^{2+} + SO_2(g) + 2H_2O \quad (1.9)$$

Osim u koncentriranoj sumpornoj kiselini, bakar se, uz prisutnost zraka otapa i u razrijeđenoj sumpornoj kiselini:[13]

$$Cu(s) + H^{+} + HSO_4^{-} + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O \quad (1.10)$$

Također se otapa u hladnoj, razrijeđenoj i koncentriranoj dušičnoj kiselini:[13]

$$3Cu(s) + 8H^{+} + 2NO_3^{-} \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO(g) + 4H_2O \quad (1.11)$$

$$Cu(s) + 4H^{+} + 2NO_3^{-} \rightarrow Cu^{2+} + 2NO_2(g) + 2H_2O \quad (1.12)$$

Bakar je na čistom zraku stabilan, ali duljim stajanjem se na njegovoj površini formira zelena patina, čiji sastav ovisi o nečistoćama u atmosferi.[13] Upravo zbog oksidacije koja uzrokuje stvaranje sloja zeleno-sive patine, prepoznatljivi Kip Slobode koji se nalazi u američkoj saveznoj državi New York nije narančasto-crvene boje, iako je izrađen od bakra. Zagrijan na zraku lako prelazi u crni bakrov(II) oksid i obratno. Zagrijani CuO u prisutnosti reducensa lako otpušta kisik pa ova reakcija može služiti za određivanje vodika i ugljika u elementarnoj analizi organskih spojeva.[20]

Bakar je, nakon srebra, najbolji vodič topline i elektriciteta, otporan prema koroziji te se lako prerađuje i stvara legure. S obzirom na dobru električnu i toplinsku provodnost, najveća primjena bakra je u elektrotehnici. Ostala područja primjene bakra su

metalurgija, odnosno dobivanje legura, ponajprije mjedi ili mesinga (legura bakra i cinka) te bronce.[13]

Ako se dio cinka zamijeni niklom nastaje novo srebro, dok su bronce općenito sve legure bakra koje ne sadrže cink kao glavni legirni dodatak. Legure bakra imaju bolja mehanička svojstva nego čisti bakar, lakše se lijevaju i zavaruju, ali slabije vode toplinu i elektricitet. Bakar se također, kao legirni element, dodaje plemenitim metalima i aluminiju, radi poboljšanja mehaničkih svojstava.[11]

Upotrebljava se za izradu različitih toplinskih vodiča, a svoju primjenu pronalazi i u medicini, s obzirom da posjeduje anti-mikrobna svojstva te je na njegovoj površini onemogućen razvoj bakterija, virusa, klica i gljivica.[11]

Nadalje, Američko društvo za borbu protiv raka (*engl*. The American Cancer Society) provodi istraživanja o ulozi bakra u sprečavanju i borbi protiv raka.[12]

Na slikama 1.8 i 1.9 prikazani su neki proizvodi od bakra.



Slika 1.8. Bakar izvučen u tanke žice[23]



Slika 1.9. Bakrene cijevi[24]

1.1.5. Legure bakra

Legure bakra su važni tehnički materijali čija su glavna obilježja izvrsna mehanička svojstva. Legure karakterizira mogućnost lijevanja te sposobnost termičke obrade. Legure bakra su dobri električni i toplinski vodiči te su izrazito otporne prema habanju i koroziji. Prema kemijskom sastavu, legure su podijeljene na:[20]

- tehničke legure bakra,
- bakar s manjim dodacima aditiva,

- mjed ili mesing,
- bronca.

Tehnički bakar sadrži 99.5 % bakra dok ostatak otpada na različite aditive. Najznačajniji tipovi tehničkog bakra su: ETP-bakar, OFHC-barak te Arsen-bakar.

ETP-bakar je elektrolitički bakar (99.9 % Cu, 0.4 % O) visoke provodnosti koji se koristi za izradu sklopki i prekidača te u građevinarstvu za izradu pokrova i galanterije.

OFHC-bakar je bakar visoke provodnosti bez rezidualnog kisika (99.92 % Cu), a najčešće se koristi u industriji izrade vodiča, elektronskih cijevi, električnih sabirnica, grijača itd. Arsen-bakar (99.65 % Cu, 0.025 % P i 0.30 % As) se koristi za izradu grijača, izmjenjivača topline, cijevi za kondenzaciju itd.[20,25]

U skupini bakra s manjim dodacima aditiva, bakar je u sastavu zastupljen s postotkom od 98 %, a karakteristike same legure ovise o dodacima. Tako postoje kadmij-bakar, krom-bakar te berilij-bakar legure. Sve spojeve odlikuje visoka čvrstoća i stabilnost pri visokim temperaturama.[20,25]

Mjed ili mesing (poznata pod starijim nazivom tombak) je legura bakra i kroma uz mogućnost dodatak drugih elementa (Fe, Ni, Al, Sn i Si). Tombak mjedi karakterizira različiti udio bakra u kombinaciji s različitim elementima pa tako postoje crveni tombak, svijetlocrveni tombak, zlatni tombak i žuti tombak. Ovisno o sadržaju bakra i drugih elemenata, tombak mjedi se koriste za izradu nakita i ukrasnih predmeta. Mjedi za zavrtanje služe za izradu malih dijelova različitih instrumenata kao npr. satova, vaga, vijaka itd. Za izradu građevinarskog materijala se koriste mjedi za kovanje, dok se u brodogradnji koristi mornarička mjed koja je otporna na nagrizajuća svojstva morske vode.[20,25]

Legura koju odlikuje visoka otpornosti na koroziju te visoka tvrdoća i čvrstoća je bronca. Kao legura bakra i kositra dijeli se u dvije velike skupine: bronce za valjanje (udio Sn od 6 do 9 %) i bronce za lijevanje (udio Sn od 4 do 10 %). Osim prethodne podjele, važno je za spomenuti i aluminijsku i fosfornu broncu. Aluminijska se koristi u bižuterijske svrhe te za izradu kovanog novca, s obzirom da je karakterizira lijepa zlatna boja. Fosforna bronca je otporna prema koroziji pa se koristi u pomorskoj strojogradnji.

Legura bakra koja se sve više koristi u novije vrijeme je „novo srebro“ čiji je sastav 55-60 % Cu, 19-31 % Zn i 12-26 % Ni. Bijele je boje i visokog sjaja, otporna na koroziju te se lako obraduje deformacijom. Ima vrlo mali temperaturni koeficijent otpora, pa se koristi za izradu reostata i u mjernoj tehnici.[20,25]

1.2. Teški metali u otpadnim vodama

Voda je najdragocjeniji resurs na svijetu bez kojeg se ne može zamisliti održivost našeg svakodnevnog života i cjelokupnog planeta. Međutim, kvaliteta raspoloživih izvora vode se svakim danom sve više smanjuje. Uz brojne izvore onečišćenja uzrokovane proizvodnjom različitih dobara, koji omogućuju suvremeni način života, povećanje udjela teških metala u otpadnim vodama predstavlja rastući globalni problem.[26]

Termin *teški metali* odnosi se na metalne elemente koji imaju relativno visoku gustoću te su toksični čak i pri niskim koncentracijama. Prema definiciji, sintagma *teški metali* predstavlja opći pojam za skupinu metala i metaloida čija je atomska gustoća veća od 4 g/cm^3.[27]

Ubrzani razvoj tehnologije elektroplatiranja, eksploatacije ruda, tekstilne industrije, proizvodnje električne energije, proizvodnje pesticida i insekticida te ostalih brzorastućih grana industrije dovela je do direktnog ili indirektnog ispuštanja teških metala u okoliš. Ovakva pojava je poglavito zastupljena u razvijenim državama.[28]

Za razliku od nekih organskih onečišćenja, teški metali nisu biorazgradivi i imaju tendenciju da se akumuliraju u živim organizmima. Također je poznato da su ioni teških metala toksični i kancerogeni. Najtoksičnijim zagađivačima smatraju se soli teških metala koji u otopljenom obliku mogu dovesti do vrlo ozbiljnih ekoloških problema. Klasifikacija elemenata na temelju njihove toksičnosti prikazana je u tablici 1.2.[29]

Tablica 1.2. Klasifikacija elemenata na temelju njihove toksičnosti[29]

GRUPA I	GRUPA II	GRUPA III
Nekritični	Vrlo toksični i relativno podložni difuziji	Toksični, ali slabo topljivi ili rijetki
Na, C, F, K, P, Li, Mg, Fe, Rb, Ca, S, Sr, H, Cl, Al, O, Br, Si, N	Be, As, Au, Co, Se, Hg, Ni, Pd, Pb, Cu, Ag, Sb, Zn, Cd, Bi, Sn, Pt, Cr	Ti, Ga, Hf, La, Zr, Lu, W, Rh, Nb, Ir, Ta, Ru, Re, Ba

Teški metali koji su od posebnog značaja u obradi otpadnih voda su cink, bakar, nikal, živa, kadmij, olovo i krom.[28]

Bakar, koji je predmet istraživanja ovog rada, je vrlo važan za neke vodene organizme jer je prisutan u stanicama rakova, ali i hemoglobinu ljudi. Međutim, ako je prisutan u otpadnim vodama u povećanim koncentracijama smatra se jednim od najopasnijih zagađivača. U vode obično dolazi zbog kontakta s mineralima koji sadrže bakar ili otpadnim tvarima iz procesa proizvodnje bakra. Često je uzrok prisutnosti bakra u vodi pojava korozije na cjevovodima ili čak namjerno dodavanje radi kontrole rasta algi.[29]

Iako je bakar neophodan element u ljudskoj prehrani, njegovo prekomjerno konzumiranje izaziva ozbiljne toksikološke probleme kao što su povraćanje, grčevi u želucu, grčenje ili čak smrt. Izloženost vodi onečišćenoj bakrom može dovesti do razvoja anemije, oštećenja jetre i bubrega, bolova u trbuhu, glavobolje i mučnina kod djece.[30]

Maksimalno dozvoljene koncentracije bakra u vodi koja se primjenjuje za ljudske potrebe te njihov štetni utjecaji na organizam navedeni su u tablici 1.3.[29]

Tablica 1.3. Dozvoljene koncentracije bakra u vodi koja se koristi za ljudsku upotrebu[29]

TEŠKI METAL	**Standardi za vodu za ljudsku potrošnju, mg/l**				**Utjecaj na Zdravlje**
	EU	WHO	US EPA	HR	
Bakar	0.1-3	2	1	0.002	Nadražljivost očiju, usta i nosa, glavobolja, probavne smetnje, oštećenje bubrega, smrt

EU –*Europska komisija*, WHO –*Svjetska zdravstvena organizacija*, US EPA –*Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država*, HR –*Hrvatska*

1.2.1. Metode uklanjanja teških metala

Posljednjih godina razvijene su različite tehnologije pročišćavanja otpadnih voda kontaminiranih teškim metalima radi smanjenja količine proizvedene otpadne vode i poboljšanja kvalitete pročišćene vode. Iako se za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda mogu primijeniti različite metode pročišćavanja kao što su kemijsko taloženje, koagulacija/flokulacija, flotacija, membranska filtracija, ionska izmjena, adsorpcija, elektrokemijske metode, svaka od navedenih ima svoje prednosti kao i ograničenja u primjeni. Najčešće se primjenjuje metoda kemijskog taloženja. Teški metali mogu se taložiti u formi hidroksida, sulfida, karbonata ili njihovom kombinacijom. Pretežito se koristi metoda taloženja metala u obliku hidroksida zbog jednostavne provedbe, komercijalnog reagensa (vapno) te jednostavnosti kontrole pH.[30]

Ostale navedene metode su ili manje učinkovite ili skupe i nepovoljne po okoliš, posebno kada su koncentracije teškog metala između 10 i 100 mg/l.[27]

Prednosti i nedostaci pojedinih metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda navedeni su u tablici 1.4.[29,30]

Tablica 1.4. Prednosti i nedostaci metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda[29,30]

METODA	PREDNOSTI	NEDOSTACI
Kemijsko taloženje	-Jednostavan, jeftin postupak -Dostupnost sredstava za taloženje	-Proces je spor, a taloženje loše -Proizvodnja mulja -Visoki operativni troškovi i troškovi obrade nastalog mulja
Koagulacija/flokulacija	-Primjena za pročišćavanje otopina s visokom koncentracijom metalnih iona	-Proizvodnja velike količine vlažnog mulja -Nemoguće potpuno uklanjanje olova, samo do koncentracije 0.1-3 mg/l -Obavezno prevođenje Cr^{6+} u Cr^{3+} ione
Flotacija	-Akumulacija aglomerata na površini te njihovo uklanjanje u obliku mulja	-Visoki operativni troškovi
Membranska filtracija	-Sposobnost uklanjanja anorganskih onečišćenja -Visoka učinkovitost -Jednostavnost rada	-Onemogućeno pročišćavanje otopina s niskom koncentracijom metalnih iona -Nužna predobrada suspenzije -Visoki troškovi provedbe procesa i održavanja
Ionska izmjena	-Visok kapacitet obrade -Visoka učinkovitost uklanjanja -Brza kinetika	-Ograničenost primjene s povećanjem koncentracije -Predobrada suspenzije -Osjetljivost na pH područje -Visoki troškovi
Adsorpcija	-Visoka učinkovitost -Jednostavan dizajn -Rad sa otopinama koje imaju nisku koncentraciju metalnih iona -Reverzibilna metoda	-Visoka cijena aktivnog ugljena, koji se koristi kao najčešći adsorbens -Potrebno kontaktno vrijeme između otopine i aktivnog ugljena
Elektrokemijske metode	-Rad sa otopinama koje imaju nisku koncentraciju metalnih iona	-Veliki investicijski troškovi -Slabo istražena metoda

2. EKSPERIMENTALNI DIO

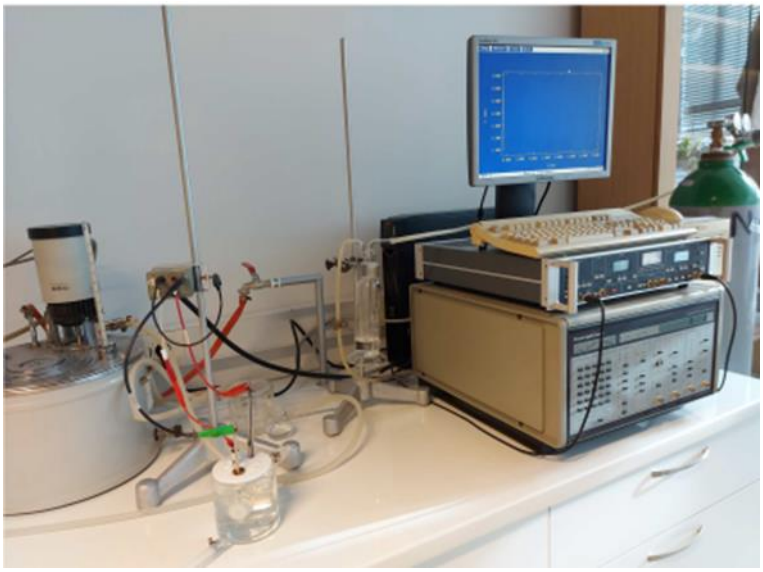
2.1. Aparatura

Elektrokemijska mjerenja provedena su na aparaturi sastavljenoj od:

- troelektrodne elektrokemijske ćelije,
- potenciostata/galvanostata (EG&G PAR model 273A),
- termostata,
- računala.

Potenciostat/galvanostat osigurava kontrolu potencijala u rasponu od ±10 V i struje u granicama od ±2 A. Provođenje mjerenja rađeno je putem računala korištenjem radnog programa EG&G PAR M270/250 Research Electrochemistry Software.

Aparatura za provođenje mjerenja prikazana je na slici 2.1.



Slika 2.1. Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja

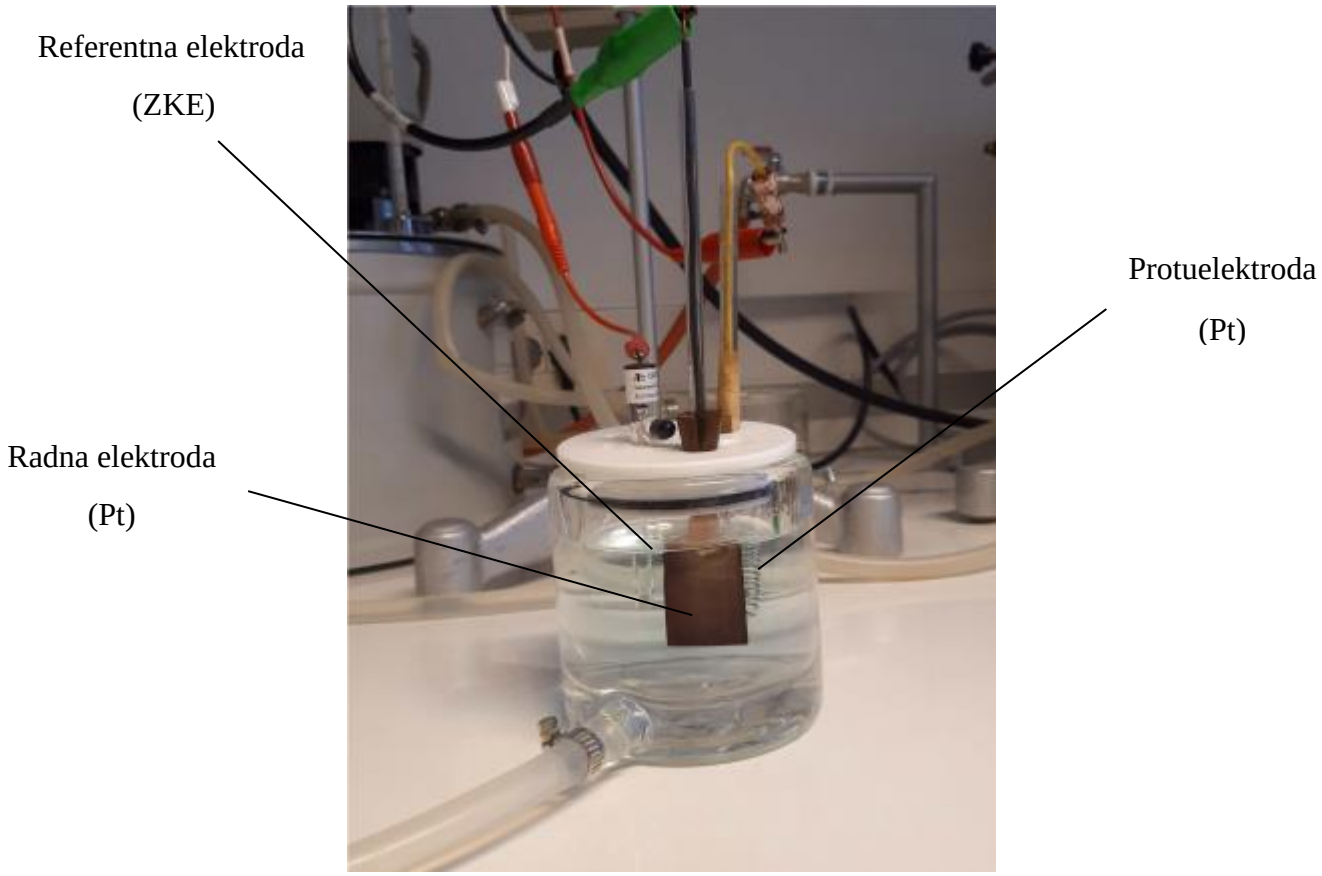
2.2. Elektrokemijska ćelija

Mjerenja su izvedena u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji (slika 2.2). Ćelija je pri svakom mjerenju bila napunjena određenom otopinom elektrolita, a dupla stijenka ćelije omogućavala je termostatiranje otopine elektrolita. Mjerenja su provedena na temperaturi od 20 °C.

U ćeliju napunjenu elektrolitom bile su smještene sljedeće elektrode:

- Radna elektroda (Pt lim površine 15 cm^2),
- Protuelektroda ili pomoćna elektroda (Pt žica u obliku spirale),
- Referentna elektroda (zasićena kalomel elektroda; ZKE).

Tijekom mjerenja elektrode su uvijek imale isti položaj.



Slika 2.2. Elektrokemijska ćelija

Radna elektroda

Sva mjerenja su provedena na Pt limu velike površine (15 cm^2) čime je omogućeno lakše elektrotaloženje Cu. Kontakt je ostvaren lemljenjem izolirane Cu žice za Pt lim. Ostvareni kontakt je potom izoliran epoksi smolom. Pt elektroda je prije svakog mjerenja kemijski očišćena držanjem u HNO_3 otopini (1:1) kroz vrijeme od 30 sekundi. Elektroda je potom isparana mlazom destilirane i redestilirane vode te postavljena u elektrokemijsku ćeliju.

Protuelektroda i referentna elektroda

Za sva ispitivanja koristila se spiralna protuelektroda izrađena od platinske žice. Tijekom mjerenja protuelektroda je postavljena nasuprot radnoj elektrodi čime je uspostavljeno simetrično električno polje.
Kao referentna elektroda upotrijebljena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) koja je postavljena u Luggin kapilaru. Vrh kapilare bio je priljubljen uz površinu radne elektrode čime je izbjegnut ohmski pad napona između radne i referentne elektrode.

Otopina elektrolita

Kao osnovni elektrolit za sva mjerenja korištena je 10 mM $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopina, koja je pripremljena otapanjem 15.96 g krute soli $CuSO_4 \times 5H_2O$ (p.a.) u redestiliranoj vodi do konačnog volumena od 1000 mL. Razrijeđivanjem ove otopine redestiliranom vodom priređene su otopine $CuSO_4 \times 5H_2O$ različitih, ali poznatih, koncentracija, *c*:

- 1.0 mM,
- 2.5 mM,
- 5.0 mM,
- 7.5 mM.

Nakon pripreme, otopine su čuvane u plastičnim bocama (slika 2.3)



Slika 2.3. Vodene otopine $CuSO_4 \times 5H_2O$ u kojima su provedena elektrokemijska mjerenja

Nasumičnim razrjeđivanjem osnovnog elektrolit, tj. 10 mM $CuSO_4 \times 5H_2O$ pripremljene su 3 otopine Cu^{2+} ion nepoznate koncentracije; c_{x1}, c_{x2}, $c_{x3.}$

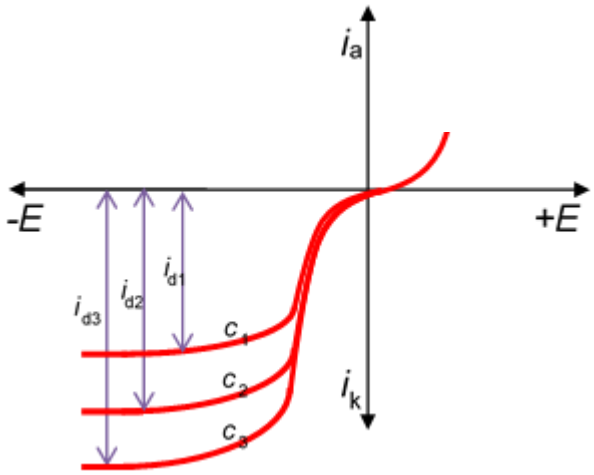
2.3. Metode mjerenja

Primjenom potenciodinamičke polarizacijske metode omogućeno je izravno mjerenje granične difuzijske struje, i_d, koja je direktno proporcionalna koncentraciji elektroaktivnih iona u otopini (u ovom slučaju Cu^{2+} iona). Korištenjem ove metode, određenom brzinom mijenjan je potencijal radne elektrode, *E*, u katodnom smjeru, a praćena je promjena gustoće struje, *i*, koja je posljedica redukcije Cu^{2+} iona na Pt elektrodi. Dobivena *i* - *E* ovisnost naziva se polarizacijska krivulja.

Mjerenje je započelo na način da je u elektrokemijsku ćeliju ulivena otopina s najmanjom koncentracijom Cu^{2+} iona (1.0 mM) te ostavljena da se termostatira. U međuvremenu, radna elektroda (Pt pločica) je kemijski očišćena u HNO_3 otopini, isparana destiliranom i redestiliranom vodom te postavljena u elektrokemijsku ćeliju. Nakon uključivanja potenciostata, korištenjem odgovarajućeg računalnog programa snimljena je polarizacijska krivulja. Mjerenje je provedeno u području potencijala od

potencijala otvorenog strujnog kruga do –3.0 V uz brzinu promjene potencijala od 10 mV/s. Po završetku mjerenja radna elektroda je izvađena iz ćelije. Otopina u ćeliji je zamijenjena novom (tj. otopinom veće koncentracije Cu^{2+} iona, tj. 2.5 mM) i ostavljena da se termostatira. U međuvremenu, platinske elektrode s istaloženim slojem Cu su isprane mlazom vodovodne vode te fotografirane. Nakon toga je radna elektroda kemijski očišćena u HNO_3 otopini, isparana destiliranom i redestiliranom vodom te opet postavljena u elektrokemijsku ćeliju. Nakon uključivanja potenciostata provelo se mjerenje u otopini veće koncentracije Cu^{2+} iona. Postupak je ponavljan za sve pripremljene otopine poznate koncentracije Cu^{2+} iona (5, 7.5 i 10 mM), kao i za otopine nepoznate koncentracije Cu^{2+} iona (c_{1x}, c_{2x}, c_{3x}).

Iz polarizacijske krivulje određena su granične difuzijske struje za otopine poznatih koncentracija (i_{d1}, i_{d2}, i_{d3}, i_{d4}, i_{d5},) te za otopine nepoznatih koncentracija (i_{dc1x}, i_{dc2x} i i_{dc3x}). Na slici 2.4 shematski su prikazane *i* - *E* ovisnosti te način očitavanja i_d u otopinama različitih koncentracija nekog dotičnog kationa.



Slika 2.4. Shematski prikaz *i-E* ovisnosti u otopinama različitih koncentracija elektrolita uz očitavanje i_d

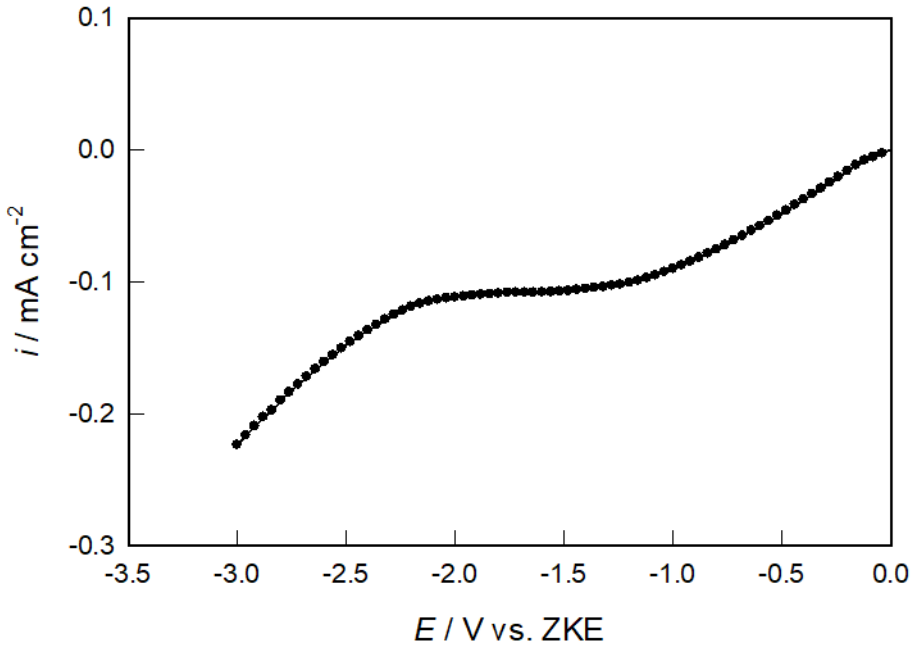
Na osnovu određenih graničnih difuzijskih struja za otopine poznatih koncentracija Cu^{2+} iona konstruiran je dijagram ovisnosti, $i_d = f(c)$. Iz dijagrama su potom, za izmjerene vrijednost graničnih difuzijskih struja nepoznate otopine (i_{dc1x}, i_{dc2x} i i_{dc3x}) grafički očitane nepoznate koncentracije Cu^{2+} iona (c_{1x}, c_{2x}, c_{3x}).

Jedan dio mjerenja proveden je u svrhu određivanja utjecaja brzine promjene potencijala na katodnu reakciju redukcije bakrovih iona. U tu svrhu, u 5 mM otopini $CuSO_4 \times 5H_2O$ snimane su polarizacijske krivulje u području potencijala od potencijala otvorenog strujnog kruga do -3.0 V uz brzine promjene potencijala od 1, 5, 10, 20 i 50 mV/s.

3. REZULTATI

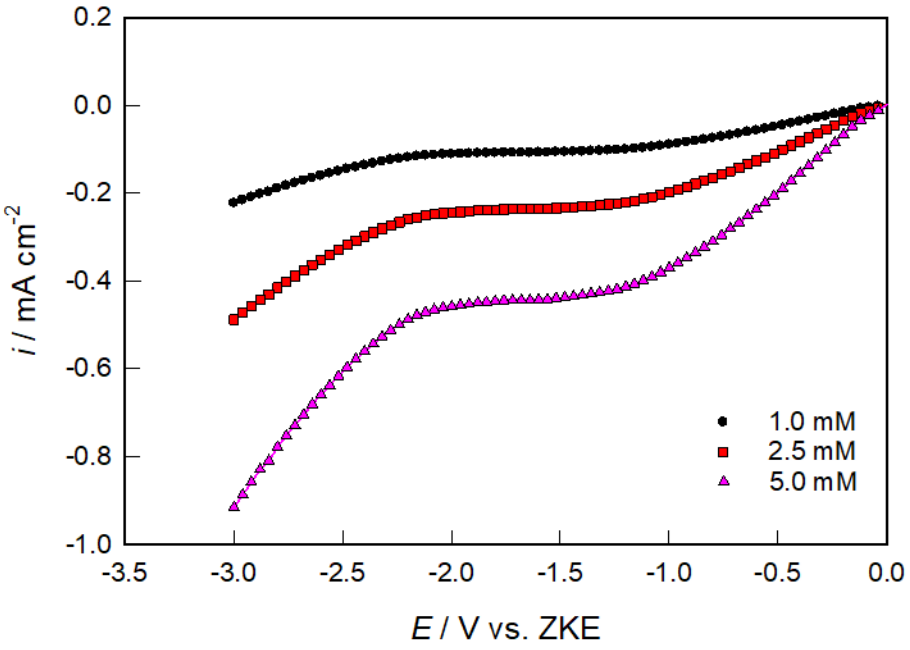
Na slici 3.1 prikazana je polarizacijska krivulja za Pt u 1 mM otopini $CuSO_4 \times 5H_2O$. Krivulja je snimljena pri katodnoj polarizaciji Pt elektrode u području potencijala od potencijala otvorenog strujnog kruga do -3.0 V uz brzinu promjene potencijala od 10 mV/s. Promjenom potencijala u katodnom smjeru uočava se porast struje zbog ubrzavanja reakcije elektrotaloženja Cu^{2+} iona na katodi od Pt, a koncentracija Cu^{2+} iona u blizini Pt elektrode se smanjuje. Međutim, kako se katodnom polarizacijom (i vremenom) iscrpljuje sloj otopine u blizini Pt elektrode elektroaktivnom vrstom (tj. Cu^{2+} ionima) struja sve sporije raste. Kada koncentracija Cu^{2+} iona na površini elektrode postane jednaka nuli, uspostavlja se granična difuzijska struja, a na polarizacijskoj krivulji se formira tzv. „strujni plato".

Kod dovoljno visokih katodnih potencijala, nakon taloženja Cu, moguće je odvijanje i drugih elektrodnih procesa (npr. izlučivanje vodika) te struja opet raste.

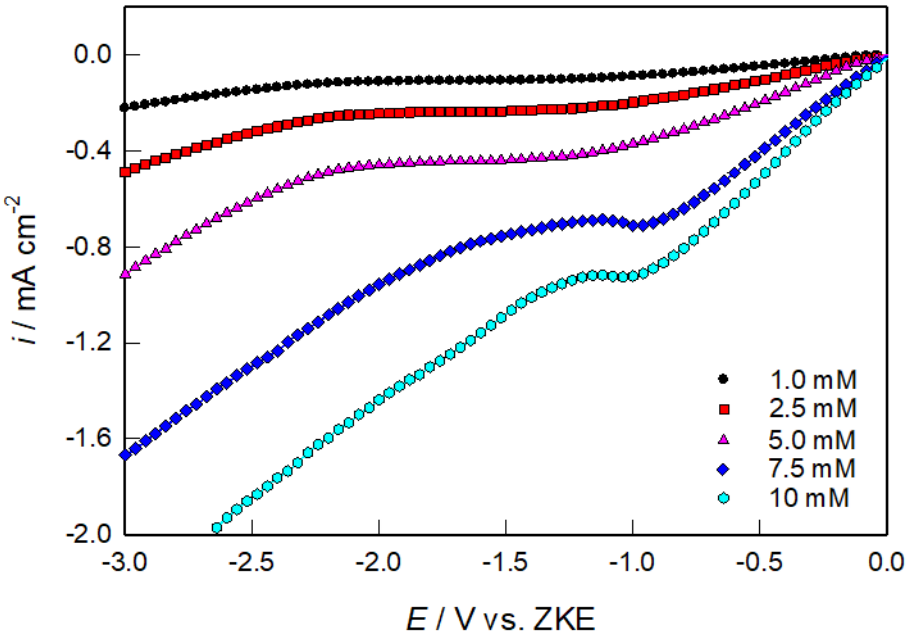


Slika 3.1. Ovisnost *i*-*E* u 1 mM otopini $CuSO_4 \times 5H_2O$ (v = 10 mV/s)

Na slikama 3.2 i 3.3 prikazane su polarizacijske krivulje snimljene u $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopinama različitih koncentracija. Porastom koncentracije Cu^{2+} iona strujni plato se uspostavlja kod negativnih potencijala.



Slika 3.2. Ovisnost *i-E* u $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopinama različite koncentracije (v = 10 mV/s)



Slika 3.3. Ovisnost *i-E* u $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopinama različite koncentracije (v = 10 mV/s)

Analizom polarizacijskih krivulja za otopine $CuSO_4 \times 5H_2O$ različitih koncentracija određene su granične difuzijske struje, i_d, a dobivene vrijednosti su prikazane su u tablici 3.1. Porastom koncentracije elektrolita, i_d poprimaju veće vrijednosti.

Tablica 3.1. Vrijednosti graničnih difuzijskih struja, i_d, u otopini $CuSO_4 \times 5H_2O$ različitih koncentracija (v = 10 mV/s)

c ($CuSO_4 \times 5H_2O$) (mM)	$\lvert i_d \rvert$ (mA cm^{-2})
1.0	0.11
2.5	0.24
5.0	0.45
7.5	0.69
10	0. 93

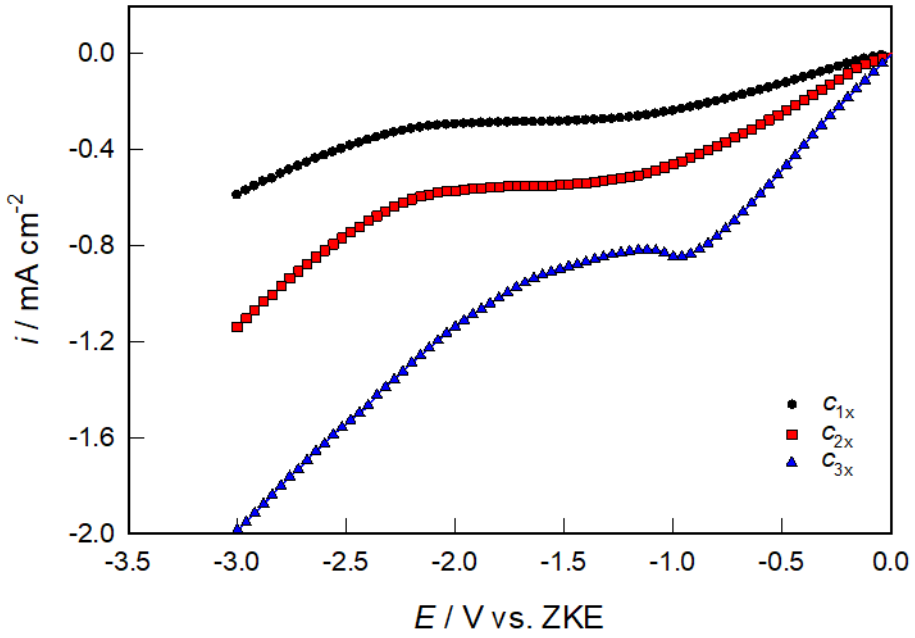
Na slici 3.4 prikazane su površine Pt elektrode s elektroistaloženim slojem Cu iz otopina $CuSO_4 \times 5H_2O$ različitih koncentracija. Što je koncentracija elektrolita veća na površini elektrode se formira deblji sloj prevlake bakra.



a) b) c) d) e)

Slika 3.4. Površine Pt elektrode s istaloženim slojem Cu iz otopina $CuSO_4 \times 5H_2O$ različitih koncentracija: a) 1 mM, b) 2.5 mM, c) 5 mM, d) 7.5 mM i e) 10 mM.

Na slici 3.5 prikazane su katodne polarizacijske krivulje snimljene u tri otopine nepoznate koncentracije Cu^{2+} iona (c_{1x}, c_{2x} i c_{3x}), a granične difuzijske struje navedene su u tablici 3.2.

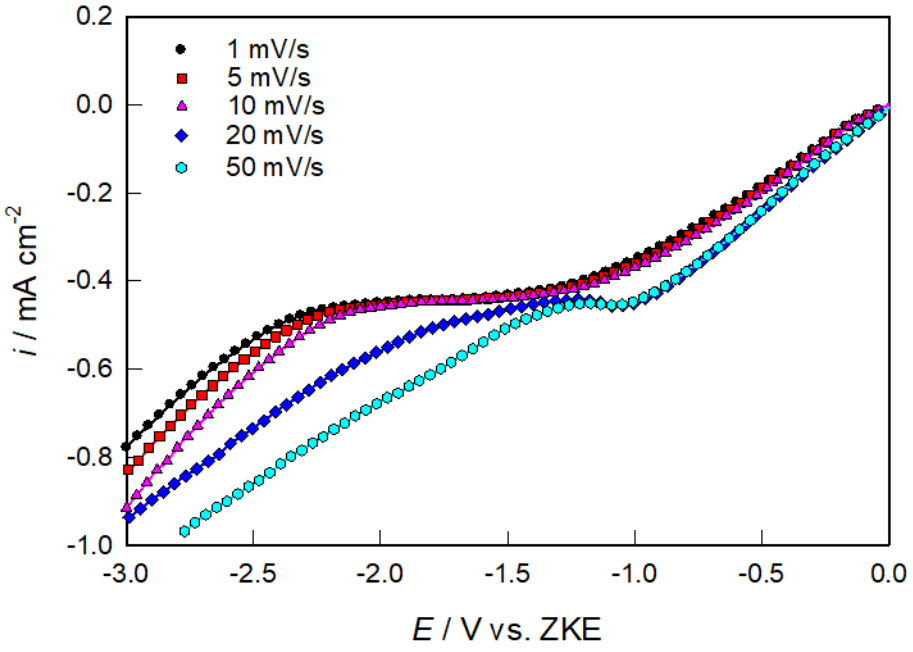


Slika 3.5. Ovisnost *i*-*E* u $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopinama nepoznatih koncentracije (v = 10 mV/s)

Tablica 3.2. Vrijednosti graničnih difuzijskih struja, i_d, u otopini $CuSO_4 \times 5H_2O$ nepoznatih koncentracija

c_x ($CuSO_4 \times 5H_2O$) (mM)	$\lvert i_d \rvert$ (mA cm^{-2})
c_{1x}	0.29
c_{2x}	0.56
c_{3x}	0.82

Slika 3.6 prikazuje polarizacijske krivulje snimljene u 5 mM otopini $CuSO_4 \times 5H_2O$ pri različitim brzinama promjene potencijala. Porastom brzine promjene potencijala područje potencijala elektrotaloženja bakra postaje sve uže i pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima potencijala. Granična difuzijska struja lagano raste s porastom brzine promjene potencijala (tablica 3.3).



Slika 3.6. Ovisnost *i*-*E* u 5 mM otopini $CuSO_4 \times 5H_2O$ kod različitih brzina promjene potencijala

Tablica 3.3. Vrijednosti graničnih difuzijskih struja, i_d, u 5 mM otopini $CuSO_4 \times 5H_2O$ kod različitih brzina promjene potencijala

v (mV s^{-1})	$\lvert i_d \rvert$ (mA cm^{-2})
1	0.44
5	0.45
10	0.45
20	0.45
50	0.46

4. RASPRAVA

Otpadne vode elektrokemijskih industrija (metalurgija, metaloprerađivačka, procesi galvanotehnike, proizvodnje tiskanih ploča i baterija) kontaminirane su metalnim ionima te zahtijevaju specijalni tretman kojim će se oni ukloniti ili reciklirati u korisni materijal. Klasično pročišćavanje ovakvih voda koristi metodu taloženja hidroksida, čime se stvara voluminozni mulj metalnog hidroksida koji se mora odložiti u okoliš na ekološki prihvatljiv način. U slučaju kada je voda zagađena kompleksima teških metalnih iona, metoda taloženja hidroksida nije prihvatljiva.[9,10]

Elektrokemijski postupak izdvajanja teških metala predstavlja jednostavan alternativni pristup, budući da se metalni ioni iz otpadnih voda mogu prevesti u čisti metalni oblik. Postupak se sastoji od jednostavne reakcije redukcije iona metala do elementarnog stanja na pogodnom katodnom materijalu:

$$Me^{z+} + ze^{-} \rightarrow Me \qquad (4.1)$$

Iako je postupak u osnovi jednostavan suočen je s brojenim problemima i ograničenjima. Osnovni problem u cijelom procesu je prijenos tvari, tj. iona metala iz mase otopine do površine katode, koji je ograničen uspostavljanjem granične difuzijske struje, i_d.[9]

Granična difuzijska struja, a time i brzina procesa taloženje metala u razrijeđenim otopinama je jako mala; da bi se povećala brzina procesa potrebno je povećati površinu elektrode ili povećati prijenos tvari na neki način, čime se povećavaju dimenzije i općenito investicijski troškovi konstrukcije reaktora.[9]

Termodinamika predviđa da je moguće smanjiti koncentraciju metalnih iona iz mase otopine do relativno niske vrijednosti, ukoliko se na elektrodu postavi potencijal koji je negativniji od standardnog potencijala redoks para Me^{z+}/Me. Međutim, kao što smo rekli, smanjenjem koncentracije otopine brzina procesa kontrolirana prijenosom tvari (granična struja) se značajno smanjuje. U praksi to znači da kod koncentracija manjih od 0.05 ppm elektroliza suviše dugo traje te postaje neekonomična.[9]

Pri razmatranju katodnog procesa elektrodepozicije nekog metala, brzina elektrodne reakcije, v_{er}, odnosno količina izreagirane tvari u jedinici vremena i po jedinici površine tj. katodna gustoća struje, i_k, nadoknađuje se količinom koja za isto vrijeme dođe iz mase otopine, odnosno nadoknađuje se odgovarajućim difuzijskim fluksom J_d. [31,32]

U stacionarnom stanju ova dva utjecaja se izjednačavaju, a izraz za brzinu reakcije katodnog taloženja metala, i_k, poprima oblik: [31,32]

$$\frac{i_k}{zF} = D\frac{c_o - c_e}{\delta} \tag{4.2}$$

čijim preuređenjem i izražavanjem eksplicitno po i_k, dobivamo:

$$i_k = \frac{DzF}{\delta}(c_o - c_e) \tag{4.3}$$

U gornjim izrazima je i_k gustoća katodne struje (brzina taloženja metala na katodi), c_e je lokalna koncentracija iona na površini elektrode, c_o je koncentracije iona u masi otopine, δ je debljina difuzijskog sloja, D je koeficijent difuzije, z broj izmijenjenih elektrona, a F Faradayeva konstanta. Iz izraza 4.3 jasno se uočava veza između gustoće katodne struje, i_k, i lokalne koncentracije, c_e, koncentracije u masi otopine, c_o, i debljine difuzijskog sloja, δ. Gustoću struje u ćeliji možemo povećavati, pri čemu dolazi do smanjenja lokalne koncentracije. Ovo povećanje gustoće struje možemo ostvariti samo do određene granice, kada lokalna koncentracija c_e postane jednaka nuli.[31,32]

Daljnje povećanje katodne polarizacije elektrode (ili povećanje potencijala elektrode u katodnom smjeru) ne dovodi do odgovarajućeg porasta struje, a na polarizacijskoj krivulji se uočava pojava tzv. „strujnog platoa“. Ova maksimalna vrijednost struje koja se uspostavlja na elektrodi naziva se granična difuzijska struja, i_d, i određena je relacijom:[31,32]

$$i_d = \frac{DzF}{\delta}c_0 \tag{4.4}$$

Granična difuzijska struja (i_d) ovisi o nekoliko faktora od kojih su temperatura, koncentracija i debljina difuzijskog sloja najvažniji. Povećanje temperature direktno utječe na povećanje vrijednosti koeficijenta difuzije D, a time i na difuzijski prenapon, η. Pri konstantnoj debljini difuzijskog sloja i konstantnoj temperaturi veličina granične difuzijske struje direktno je proporcionalna koncentraciji iona u otopini:[31,32]

$$i_d = kc_o \tag{4.5}$$

Dakle, granična difuzijska struja predstavlja maksimalnu brzinu kojom se proces elektrotaloženja može odvijati. Ova ovisnost ima vrlo važnu ulogu u elektoanalitičke svrhe pri određivanju nepoznate koncentracije dotičnog metalnog kationa u otopini.

U ovom radu simuliran je elektrokemijski postupak uklanjanja iona teških metala, konkretno Cu^{2+} iona, iz vodene otopine $CuSO_4 \times 5H_2O$. Svrha mjerenja je bila snimanjem potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja (i-E ovisnosti) u otopinama

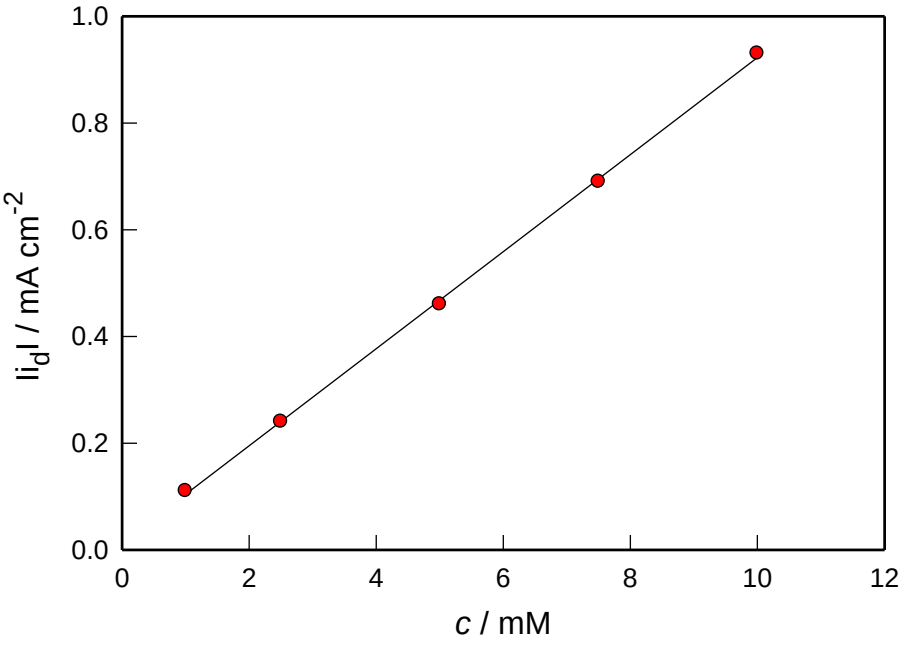
poznatih koncentracija te očitavanjem graničnih difuzijskih struja (i_d) odrediti neku nepoznatu koncentraciju Cu^{2+} iona u otopini.

Na slici 3.1 prikazana je katodna polarizacijska krivulja snimljena na Pt elektrodi u 1 mM otopini $CuSO_4 \times 5H_2O$ (otopina najmanje koncentracije Cu^{2+} iona). Krivulja je snimljena pri polarizaciji Pt elektrode od potencijala otvorenog strujnog kruga do -3.0 V, uz brzinu promjene potencijala od 10 mV/s.

Promjenom potencijala u katodnom smjeru uočava se porast struje zbog ubrzavanja reakcije elektrotaloženja Cu^{2+} iona na katodi od Pt, a koncentracija Cu^{2+} iona u blizini Pt elektrode se smanjuje. Međutim, kako se katodnom polarizacijom (i vremenom) iscrpljuje sloj otopine u blizini Pt elektrode elektroaktivnom vrstom (tj. Cu^{2+} ionima), struja sve sporije raste. Kada koncentracija Cu^{2+} iona na površini elektrode padne na nulu uspostavlja se granična difuzijska struja, a na polarizacijskoj krivulji se formira tzv. „strujni plato" ili neovisnost struje o potencijalu (na slici 3.1 to odgovara području potencijala od ≈ -1.2 V do ≈ -2.0 V). Bez obzira što se u ovom području potencijala povećava katodni potencijal (ili prenapon), gustoća struje (tj. brzina reakcije) ostaje ista. Kod dovoljno visokih katodnih potencijala, nakon elektrotaloženja Cu, moguće je odvijanje i drugih elektrodnih procesa (npr. izlučivanje vodika) te struja opet raste.

Na slikama 3.2 i 3.3 prikazane su polarizacijske krivulje snimljene u $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopini različitih koncentracija uz konstantnu brzinu promjenu potencijala. Porastom koncentracije Cu^{2+} iona strujni plato se spušta prema negativnijim vrijednostima, granična katodna difuzijska struja postaje sve veća, a područje potencijal u kojem se uspostavlja strujni plato postaje sve uže.

Za svaku ispitanu $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopinu očitana je određena granična difuzijska struja, i_d, a dobivene vrijednosti su navedene u tablici 3.1. Na osnovu dobivenih podataka konstruiran je dijagram ovisnosti granične difuzijske struje o koncentraciji Cu^{2+} iona te je prikazan na slici 4.1.



Slika 4.1. Ovisnost granične difuzijske struje o koncentraciji Cu^{2+} iona (v = 10 mV/s)

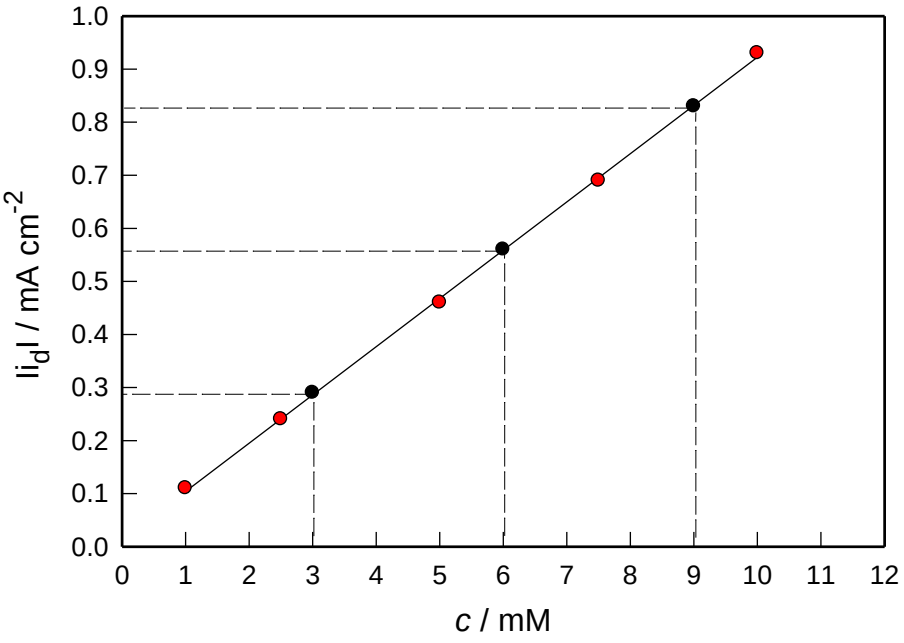
Kao što se može vidjeti sa slike, porastom koncentracije elektrolita, vrijednosti i_d postaju sve veće.

Nadalje, uočava se izrazito linearna ovisnost granične difuzijske struje o koncentraciji Cu^{2+} iona u otopini, što je u skladu s jednadžbom 4.5 ($i_d = kc$).[31,32]

Po završetku procesa elektrolize, površine Pt elektrode s istaloženim slojem Cu iz otopina različitih koncentracija su fotografirane, a rezultati su prikazani na slici 3.4. Može se primijetiti da se kod većih koncentracija elektrolita na površini Pt formira deblji sloj crvenkasto-smeđe prevlake bakra.

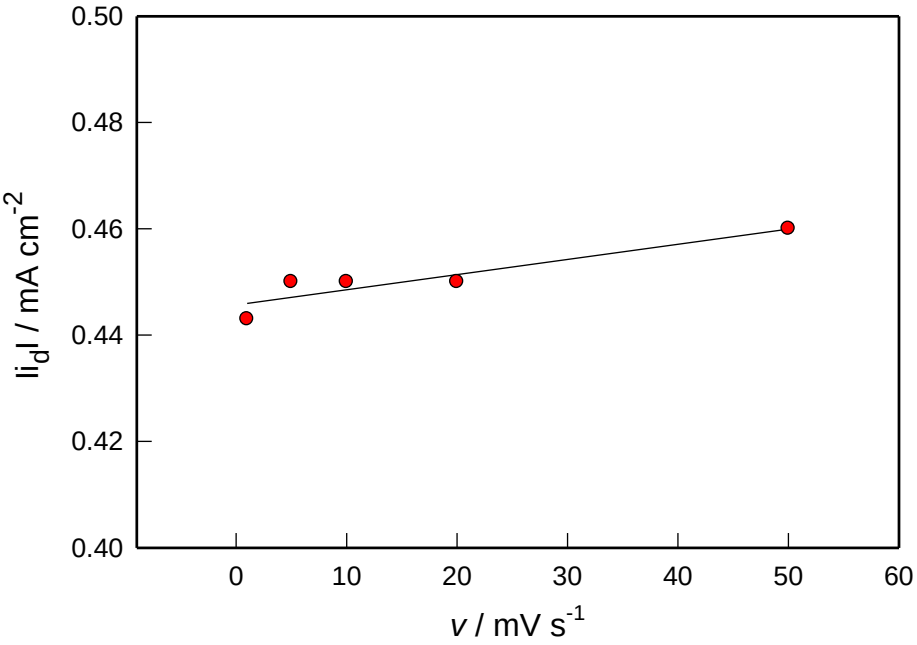
Na slici 3.5 prikazane su polarizacijske krivulje snimljene u $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopinama nepoznate koncentracije Cu^{2+} iona, a očitane granične difuzijske struje navedene su u tablici 3.2 te za tri nepoznate otopine iznose 0.29, 0.56 i 0.82 mA cm^{-2}.

U linearnom i_d-c prikazu (slika 4.1), graničnim difuzijskim strujama od 0.29, 0.56 i 0.82 mA cm^{-2} pridružene su vrijednost koncentracije Cu^{2+} iona, što je prikazano na slici 4.2. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.2 ustanovljene su nepoznate koncentracije $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopina te im vrijednosti iznose redom: 3 mM, 6 mM i 9 mM.



Slika 4.2. Određivanje nepoznate koncentracije Cu^{2+} iona iz poznatih vrijednosti difuzijske struje

Jedan dio mjerenja proveden je u svrhu određivanja utjecaja brzine promjene potencijala na katodnu reakciju redukcije bakrovih iona. Tako, slika 3.6 prikazuje polarizacijske krivulje snimljene u 5 mM otopini $CuSO_4 \times 5H_2O$ pri različitim brzinama promjene potencijala (1, 5, 10, 20 i 50 mV/s). Porastom brzine promjene potencijala područje potencijala elektrotaloženja bakra (tj. područje potencijala u kojem se uspostavlja granična difuzijska struja) postaje uže te se pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima potencijala. Također se može primijetiti da granična difuzijska struja lagano raste s porastom brzine promjene potencijala (slika 4.3).



Slika 4.3. Ovisnost granične difuzijske struje o brzina promjene potencijala u 5 mM $CuSO_4 \times 5H_2O$

Navedena zapažanja dodatno potvrđuju činjenicu da je za proces taloženja Cu^{2+} iona potrebno određeno vrijeme, odnosno da je katodni proces taloženja iona pod difuzijskom kontrolom.

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu je ispitana mogućnost uklanjanja iona teških metala, konkretno Cu^{2+} iona iz vodene otopine $CuSO_4 \times 5H_2O$ elektrokemijskim putem. Svrha mjerenja je bila snimanjem potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja (*i-E* ovisnosti) u otopinama poznatih koncentracija (c = 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 i 10 mM) te očitavanjem graničnih difuzijskih struja (i_d) odrediti nepoznatu koncentraciju Cu^{2+} iona u $CuSO_4 \times 5H_2O$ otopini. *i-E* ovisnosti su snimane u području potencijala od potencijala otvorenog strujnog kruga do –3.0 V uz različite brzine (1, 5, 10, 20 i 50 mV/s).

Analizom dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Promjenom potencijala u katodnom smjeru uočava se porast struje zbog ubrzavanja reakcije elektrotaloženja Cu^{2+} iona na katodi od Pt, a koncentracija Cu^{2+} iona u blizini Pt elektrode se smanjuje. Međutim, kako se katodnom polarizacijom (i vremenom) iscrpljuje sloj otopine u blizini Pt elektrode elektroaktivnom vrstom (tj. Cu^{2+} ionima) struja sve sporije raste. Kada koncentracija Cu^{2+} iona na površini elektrode postane jednaka nuli, uspostavlja se granična difuzijska struja, a na polarizacijskoj krivulji se formira tzv. „strujni plato".
- Granična difuzijska struja, i_d, linearno raste s porastom koncentracije Cu^{2+} iona u otopini elektrolita, što je u skladu s jednadžbom $i_d = kc$.
- Konstruiran je dijagram $i_d = f(c)$.
- Mjerenjem graničnih difuzijskih struja, korištenjem dijagrama $i_d = f(c)$ određene su koncentracije za tri nepoznate otopine Cu^{2+} iona.
- Kod većih koncentracija Cu^{2+} iona na površini Pt formira se deblji sloj crvenkasto-smeđe prevlake bakra.
- Za proces taloženja Cu^{2+} iona potrebno je određeno vrijeme, odnosno katodni proces taloženja iona iz vodene otopine je pod difuzijskom kontrolom.

Elektrokemijsko mjerenje graničnih difuzijskih struja (i_d) pokazalo se kao pouzdana metoda u određivanju nepoznate koncentracije Cu^{2+} iona u otopini elektrolita.

6. LITERATURA

1. Electrochemistry of Cleaner Environments, J. O'M. Bockris (ed.), Plenum Press, New York, London, 1972.
2. *P. Paunović*, MJCE, 30 (2011) 67–74.
3. *D. Simonsson*, Chemical Society Reviews, 26 (1997) 181-189.
4. *K. Jutner, U. Galla, H. Schmieder*, Electrochim. Acta 45 (2000) 2575–2594.
5. *F. C. Walsh*, Pure Appl. Chem., 73 (2001) 1819–1837.
6. *C. M. A. Brett*, Pure Appl. Chem., 73 (2001) 1969–1977.
7. *C. A. Martínez-Huitle, L. S. Andrade*, Quim. Nova, 34 (2011) 850-858.
8. *A. Yaqub, H. Ajab, S. Khan, S. Khan, R. Farooq*, Water Qual. Res. J. Can. 44 (2009) TBA-TBA.
9. *V. Gardić*, Zaštita materijala, 48 (1) (2007) 49-58.
10. *V. Gardić*, Zaštita materijala, 48 (4) (2007) 49-60.
11. Bakar, Hrvatska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, mrežno izdanje, 2021. (10.3.2021.)
12. URL:https://www.livescience.com/29377-copper.html (10.3.2021.)
13. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija II. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995
14. URL:https://www.mindat.org/photo-69210.html (10.3.2021.)
15. URL:https://www.mindat.org/photo-174342.html (10.3.2021.)
16. URL:https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper(II)-sulfate-pentahydrate-Cu1-coord-xtal-2007-CM-3D-balls.png (25.3.2021.)
17. URL:https://superfund.arizona.edu/resources/learning-modules-english/copper-mining-and-processing/processing-copper-ores#:~:text= Copper%20mining%20 is%20usually%20 performed,blast%20and%20break%20the%20rock. (10.5.2021.)
18. URL:https://miningglobal.com/top10/top-10-copper-mines-world/1-escondida (10.5.2021.)
19. URL:https://www.mining.com/featured-article/ranked-worlds-top-10-biggest-copper-mines/ (10.5.2021.)
20. URL:http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/spojevi.html#SPOJEVI (13.3.2021.)
21. URL: https://www.mindat.org/photo-611669.html (13.3.2021.)
22. URL: https://www.mindat.org/photo-181786.html (13.3.2021.)

23. URL:https://www.alibaba.com/product-detail/Copper-Conductor-HDBC-Stranded-Bare-Copper_60320535280.html (22.5.2021.)
24. URL: https://cunitubes.com/copper-pipe-tube/ (22.5.2021.)
25. Tehnička enciklopedija, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1963.
26. *S. Mahiya, G. Lofrano, S. K. Sharma*, Heavy metals in water, their adverse health effects and biosorptive removal: A review, Int. J. Chem. 3 (2014) 132-149.
27. *N. Pugazhenthiran, S. Anandan, M. Ashokkumar* (eds.), Removal of Heavy Metal from Wastewater in: Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry, Bussines media Singapore, Singapur, 2015.
28. *F. Fu, Q. Wang*, Journal of Environmental Management, 92 (2011) 407-418.
29. *M. Marić*, Teški metali u vodi, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2020.
30. *K. Andlar*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
31. *A. Despić*, Osnove elektrokemije 2000, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2003.
32. *M. Metikoš-Huković*, Elektrokemija, Sveučilište u Zagrebu, 2000.