

Ljiljana Marinić Pajc, Marko Rogošić, Alka Horvat, Anita Štrkalj

ISSN 0350-350X

GOMABN 51, 2, 97-122

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

RAVNOTEŽNA I KINETIČKA ANALIZA SORPCIJSKOG VEZANJA BAKRA NA DIJATOMEJSKU ZEMLJU

Sažetak

U postupku razvoja novih materijala za sorpciju žive iz ugljikovodičnih smjesa na osnovi bakrom modificirane dijatomejske zemlje, istražena je sorpcija bakra iz vodenih otopina Cu^{2+} iona na prirodnoj (Dz), odnosno predobrađenoj dijatomejskoj zemlji. Predobrada Dz provedena je na dva načina: ispiranjem vodom (Dz-I) ili hidratacijom (Dz-H-48). Ravnotežna i kinetička sorpcijska analiza provedena je jednostavnim šaržnim postupkom pri 25, 40 i 60 °C; koncentracija Cu^{2+} u otopini mjerena je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Pokazalo se da Dz-I veže znatno veću masu bakra ($79,10 \text{ mg g}^{-1}$) u odnosu na Dz ($44,8 \text{ mg g}^{-1}$), pri čemu povišenje temperature smanjuje masu vezanog bakra. Ravnotežna sorpcija bakra na Dz, Dz-I i Dz-H-48 uspješno se opisuje Freundlichovim modelom. Kinetiku sorpcije moguće je opisati Lagergrenovim pseudokinetičkim modelom I. reda.

1. Uvod

Dijatomejska zemlja ima veliku sposobnost vezanja niza elemenata u tragovima, zbog čega utječe na kruženje mnogih ekotoksičnih metala i reguliranje njihovih koncentracija u cijelom ekosustavu [1 – 4]. Koristi se za različite namjene, primjerice kao filtarsko sredstvo, abraziv, punilo, nosač katalizatora, sorbens ili pak nosač sorbensa [5 – 7]. Dijatomejska zemlja je materijal biološkog podrijetla nastao taloženjem skeleta algi kremenjašica pa pored mineralnog dijela sadrži i nešto organske tvari. Stoga njezinu učinkovitost pri uklanjanju ekotoksičnih metala nije moguće objasniti pomoću jedinstvenog mehanizma jer se na granici faza odvija veći broj različitih fizikalno-kemijskih i biosorpcijskih procesa te nastaju različiti površinski kompleksi. Jedan od osnovnih procesa je izmjena metalnih iona iz okoliša s površinskim H^+ ionima silanolnih skupina (SiOH) [8]. Drugi proces, djelatan pri sorpciji bakra, koordinacijsko je povezivanje Cu^{2+} iona s amino i/ili karboksilnim skupinama polisaharida, koji čine sastavni dio staničnih stijenki algi kremenjašica [9]. Polisaharidi, proteini i lipidi prisutni u prirodnoj dijatomejskoj zemlji sadrže katione I. i II. skupine poput Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} koji se također mogu uspješno izmijeniti s metalnim ionima iz okoliša (npr. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} i dr.).

Širi okvir ovoga rada je razvoj novih materijala za sorpciju žive iz ugljikovodičnih sirovina ili procesnih struja naftne industrije. S tim na umu u preliminarnim je istraživanjima dijatomejska zemlja modificirana različitim metalnim kationima (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} i Cu^{2+}) i testirana je sorpcija žive na takve materijale, pri čemu je upravo modifikacija bakrom dala najbolje sorbense. Stoga se u dijelu istraživanja opisanom u ovom radu termodinamički i kinetički karakterizira sorpcija bakra na prirodnu dijatomejsku zemlju (Dz) i njezine predobrađene inačice, čime joj se znatno povisuje potencijal naknadnog vezanja žive u navedenim primjenama.

2. Ravnotežni i kinetički modeli sorpcije

Za razumijevanje i tumačenje prirode i brzine vezanja ekotoksičnih metala na površini sorbensa nužno je provesti ravnotežnu i kinetičku analizu kako bi se odredili parametri koji bitno utječu na proces. Raspodjela otopljene tvari između kapljevite i čvrste faze uobičajeno se prikazuje sorpcijskim ravnotežnim modelima. Masa vezane tvari ovisi o njejoj koncentraciji u otopini koja je u kontaktu sa sorbansom, koncentraciji i prirodi ostalih tvari iz otopine, prirodi samog otapala, temperaturi i dr. Predloženo je više empirijskih i teorijskih izraza ravnotežnih sorpcijskih modela [10, 11], od kojih niti jedan nije univerzalno primjenjiv. Za opis sorpcije metala na tlima uobičajeno se [12 - 14] testira više različitih ravnotežnih modela (tablica 1), najčešće Langmuirov i Freundlichov model. Modeli daju ovisnost mase sorbirane tvari po jediničnoj masi sorbensa (q_e , uobičajeno mg/g) o masenoj koncentraciji otopine (γ_e , uobičajeno mg/L) u stanju ravnoteže.

Tablica 1: Najčešći ravnotežni modeli za opis sorpcije ekotoksičnih metala na tlima

MODEL	IZRAZ
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L \gamma_e}{1 + K_L \gamma_e}$
Freundlich	$q_e = K_F \gamma_e^{n_F}$
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_m K_L \gamma_e^{1/n}}{1 + K_L \gamma_e^{1/n}}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A \gamma_e}{1 + B}$

Sorpcija ekotoksičnih metala na površinu sorbensa proces je koji se sastoji od nekoliko stupnjeva. Prvi je stupanj prijenos sorbata (ekotoksičnih metala) međufaznom difuzijom do vanjske površine sorbensa. Drugi je stupanj uobičajeno

znatno sporija difuzija sorbata u unutarnju poroznu strukturu sorbensa, koja se uglavnom odvija u mezoporama, mikroporama ili kapilarama, a samo se manja količina sorbata veže na vanjsku površinu sorbensa. Treći je stupanj povezivanje sorbata s unutarnjom ili vanjskom površinom sorbensa fizičkim ili kemijskim vezama. Brzina sorpcije ekotoksičnih metala na tlima često se opisuje [15] pomoću nekoliko jednostavnih modela (tablica 2).

Tablica 2: Najčešći kinetički modeli za opis sorpcije ekotoksičnih metala na tlima

MODEL	DIFERENCIJALNI OBLIK	INTEGRALNI OBLIK
Pseudokinetički model I. reda (Lagergren)	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$
Pseudokinetički model II. reda (Hoo)	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	$q_t = q_e \left(\frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right)$
Model unutarčestične difuzije (Weber-Morris)	$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_{\text{int}}}{2} t^{-1/2}$	$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2}$

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

Korištena je dijatomejska zemlja (Dz), Celatom[®], proizvođača Eaglepicher Filtration & Minerals, SAD, deklariranog oksidnog sastava SiO₂ 89,70 %; Al₂O₃ 5,60 %; Fe₂O₃ 2,20 %; CaO 0,90 %; MgO 0,10 % te ostali oksidi 1,90 %, nasipne gustoće 175 g L⁻¹, ekvivalentnog čestičnog promjera 14 μm i sadržaja vode manjeg od 5 mas. %. Zasićena otopina CuSO₄ pripremljena je otapanjem 150,00 g soli, CuSO₄ × 5 H₂O, p.a., Kemika, Zagreb, u 100 mL deionizirane vode pri temperaturi od 80 °C, nakon čega je otopina ohlađena na temperaturu okoline.

Razrijeđene otopine CuSO₄ pripremljene su razrjeđivanjem prethodno pripremljene zasićene otopine deioniziranom vodom.

3.2. Predobrada prirodne dijatomejske zemlje

Predobrada Dz prije sorpcije bakra provedena je na dva načina: ispiranjem vodom (Dz-I) i hidratacijom prirodne dijatomejske zemlje (Dz-H-48) u trajanju od 48 h. Isprana prirodna dijatomejska zemlja (Dz-I) priređena je višestrukim ispiranjem mase od 10 g s ukupno 250 mL destilirane vode, nakon čega je provedeno sušenje pri temperaturi od 100 °C. Hidratacija prirodne dijatomejske zemlje provedena je uranjanjem mase od 10 g u 250 mL destilirane vode u navedenom vremenu, poslije čega je slijedilo dekantiranje suviška vode i sušenje pri temperaturi od 100 °C.

3.3. Sorpcijski eksperimenti

Ravnotežna analiza vezanja bakra na izvornu i predobrađenu Dz provedena je šaržnim postupkom, primjenom masene koncentracije sorbensa od 1 g L⁻¹ i različitih koncentracija vodenih otopina CuSO₄ s rasponom od 50 do 400 mg L⁻¹, te s različitim vremenima kontakta: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 120, 180 i 240 min, pri temperaturama od 25, 40 i 60 °C. Nakon odvajanja matične otopine od sorbensa filtracijom kroz filter papir (crna vrpca, 5891), određivana je koncentracija preostalog bakra u otopini.

Kinetička analiza vezanja bakra na ispranu dijatomejsku zemlju (Dz-I) provodila se također šaržnim postupkom, na način da se masa od 1 g sorbensa u 1 L otopine CuSO₄ željene koncentracije miješala magnetnom mješalicom uz stalnu brzinu od 240 rpm. Nakon određenog vremena izvađeno je i filtrirano (crna vrpca, 5891) 5 mL uzorka, a zatim je određena koncentracija preostalog bakra u otopini. Koncentracija bakra u otopini određena je metodom atomske apsorpcijske spektrometrije, na uređaju Perkin Elmer 3110, V. Britanija. Masa vezanog bakra na sorbensu pri ravnotežnim i kinetičkim eksperimentima računata je prema izrazu:

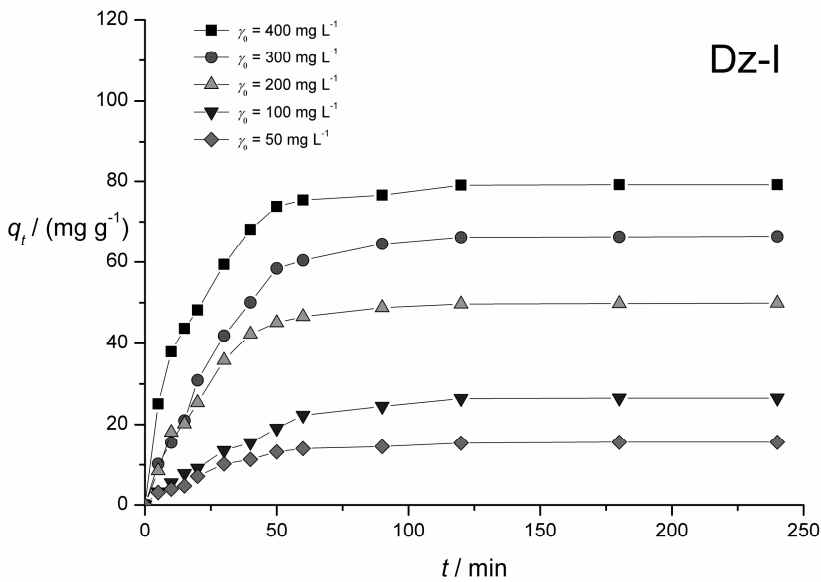
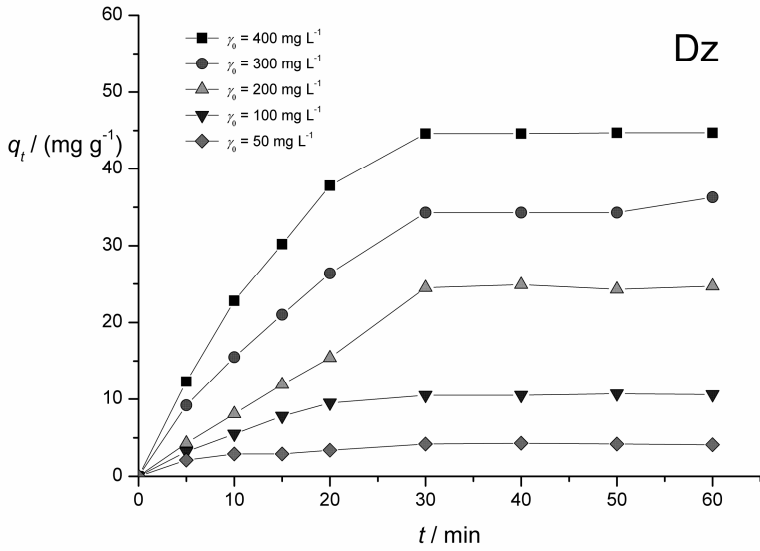
$$q_t = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)V}{m}$$

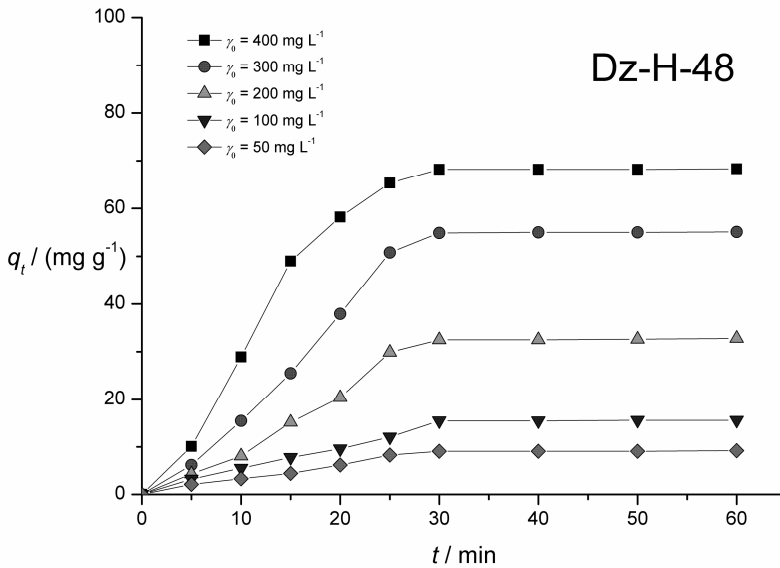
gdje je q_t masa tvari vezana po jedinici mase sorbensa [mg/g], γ_0 početna masena koncentracija bakra [mg/L], γ_t masena koncentracija bakra u preostaloj otopini [mg/L], V je volumen otopine koja se obrađuje [L], a m masa sorbensa. Ravnotežna masa vezanog bakra na sorbensu q_e je konstantna vrijednost q_t dobivena pri kraju svakog kinetičkog eksperimenta.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Ravnotežna analiza – vrsta sorbensa

Vrijeme potrebno da se u ispitivanom sustavu uspostavi ravnoteža vezanja bakra na sorbensu određeno je iz grafičkog prikaza ovisnosti promjene mase vezanog bakra na sorbense Dz, Dz-I i Dz-H-48 o vremenu kontakta i početnoj koncentraciji otopine pri 25°C (slika 1). Masa vezanog bakra povećava se s povećanjem početne koncentracije otopine u svim provedenim eksperimentima. Vrijeme potrebno za uspostavljanje termodinamičke ravnoteže različito je za različito pripremljenu dijatomejsku zemlju; za sorbense Dz i Dz-H-48 iznosilo je 30 min, a za sorbens Dz-I 120 min. Vrijeme potrebno za uspostavljanje termodinamičke ravnoteže nije ovisilo o početnoj koncentraciji otopine Cu²⁺ iona. Neobrađena dijatomejska zemlja Dz pokazala je najmanju sposobnost vezanja bakra, koja je pri maksimalnoj početnoj koncentraciji Cu²⁺ od 400 mg L⁻¹ iznosila 44,5 mg g⁻¹; pri istoj koncentraciji na Dz-H-48 vezalo se 68,5 mg g⁻¹, dok je najveća masa vezanog bakra dobivena na Dz-I u iznosu od 79,1 mg g⁻¹. Za sve ostale početne koncentracije vezalo se razmjerno manje bakra, bez znatnijih odstupanja između pojedinih mjerenja.



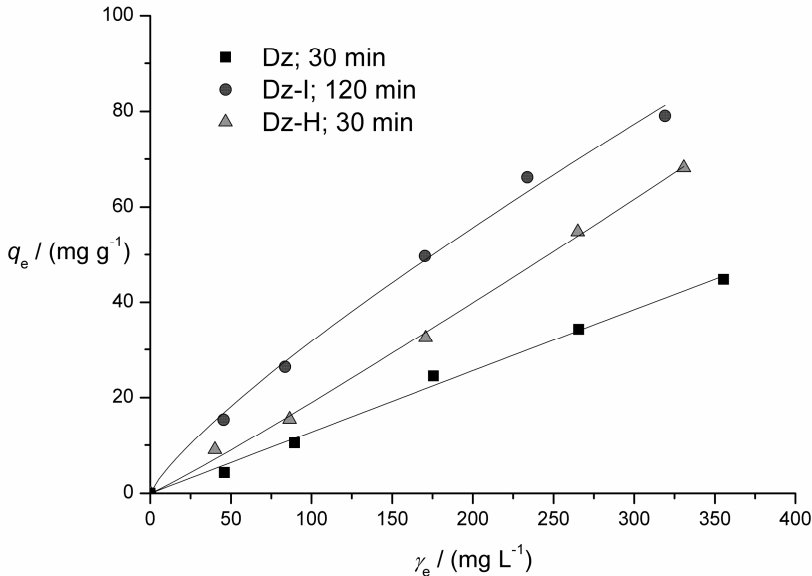


Slika 1: Promjena mase vezanog bakra na sorbense Dz, Dz-H-48 i Dz-I, q_t , u ovisnosti o vremenu kontakta, t , i početnoj koncentraciji otopine, γ_0 , pri 25 °C. Linije su dodane radi preglednosti trenda

Na slici 2 prikazana je ravnotežna ovisnost mase vezanog bakra o koncentraciji preostalog bakra u otopini (sorpcijska izoterma) pri 25 °C za sve istražene sorbense. S obzirom da u ispitanom rasponu koncentracija otopina (od 50 do 400 mg L⁻¹) nije opažen plato maksimalne mase (kapaciteta) sorpcije, nije imalo smisla primjenjivati Langmuirov model i ostale modele sorpcije koji kao parametar imaju takav maksimalni kapacitet. Stoga su eksperimentalni podaci opisani Freundlichovom izotermom, također na slici 2.

Tablica 3: Parametri Freundlichova ravnotežnog modela, K_F i n_F , za sorpciju bakra, te regresijski koeficijenti, R^2 , pri 25 °C

SORBENS	K_F	n_F	R^2
Dz	0,128±2,027	1,000±0,065	0,9949
Dz-I	0,761±0,179	1,234±0,067	0,9963
Dz-H	0,135±0,032	0,932±0,038	0,9982

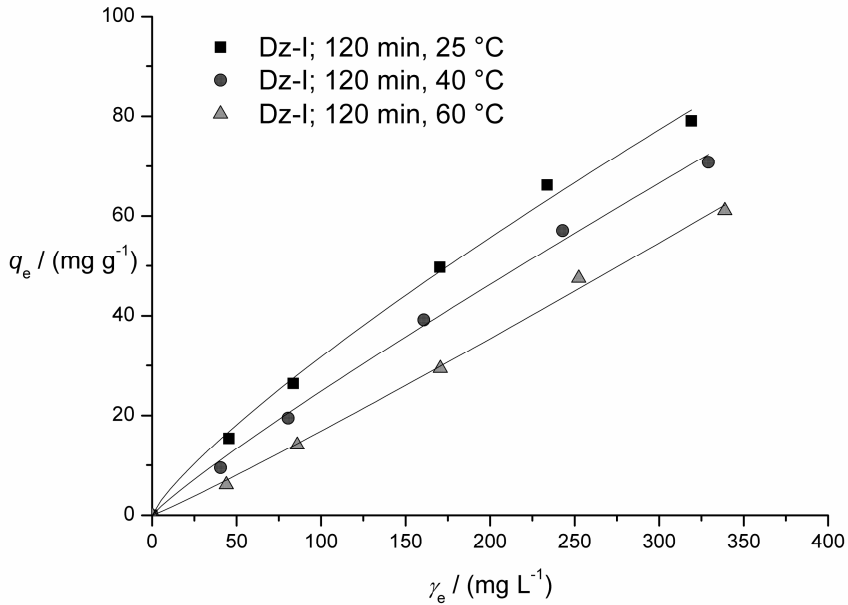


Slika 2: Ravnotežna masa vezanog bakra na sorbense: Dz, Dz-I i Dz-H, q_e , u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakra u otopini, γ_e , pri 25 °C. Linije predstavljaju Freundlichove sorpcijske izoterme

U tablici 3 prikazane su odgovarajuće vrijednosti parametara i korelacijskih koeficijenata. Prema prikazanom, uključujući korelacijske koeficijente, Freundlichova izoterma zadovoljavajuće opisuje eksperiment. Najveća vrijednost Freundlichovog parametara K_F za sorbens Dz-I ukazuje da upravo on ima najveću moć sorpcijskog vezanja bakra. Istraživano koncentracijsko područje razmjerno je usko da bi se iz vrijednosti parametara zakrivljenosti n moglo nešto zaključiti. Prema literaturi [16, 17], Freundlichova se izoterma vrlo često javlja u sustavima gdje se sorpcija odvija fizičkim silama i nije ograničena na stvaranje monomolekuskog sloja na površini sorbensa, već se molekule mogu i dalje vezati na prethodno stvoreni sloj.

4.2. Ravnotežna analiza – utjecaj temperature

Prema prikazanim rezultatima, dijatomejska zemlja predobrađena ispiranjem Dz-I veže najviše bakra, iako u najduljem vremenu sorpcije. Budući da je vezanje Cu na sorbens bilo namijenjeno kasnijoj primjeni na sorpciju žive iz ugljikovodičnih sirovina ili rafinerijskih procesnih struja, brzina sorpcije bakra nije bila presudna već količina vezanog Cu. Stoga je upravo sorbens Dz-I odabran za ispitivanje utjecaja promjene temperature na sorpciju Cu.



Slika 3: Ravnotežna masa vezanog bakra na sorbens Dz-I, q_e , u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakra u otopini, γ_e , i temperaturi. Linije predstavljaju Freundlichove sorpcijske izoterme

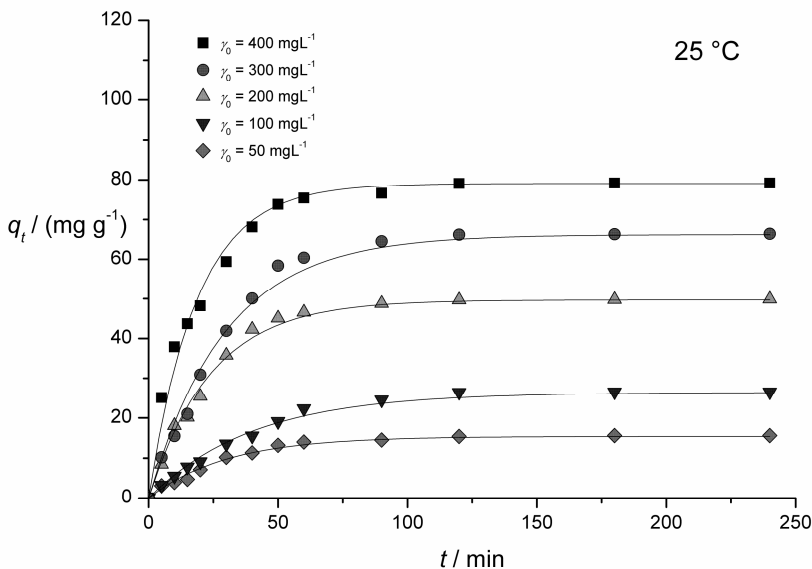
Iz prikaza mase vezanog bakra na sorbens Dz-I u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakra u otopini i temperaturi (slika 3) vidi se dobro slaganje s Freundlichovim ravnotežnim modelom za ispitane temperature. Također je vidljivo da vezanju bakra pogoduje niža temperatura. Parametri Freundlichovih izoterma dani su u tablici 4.

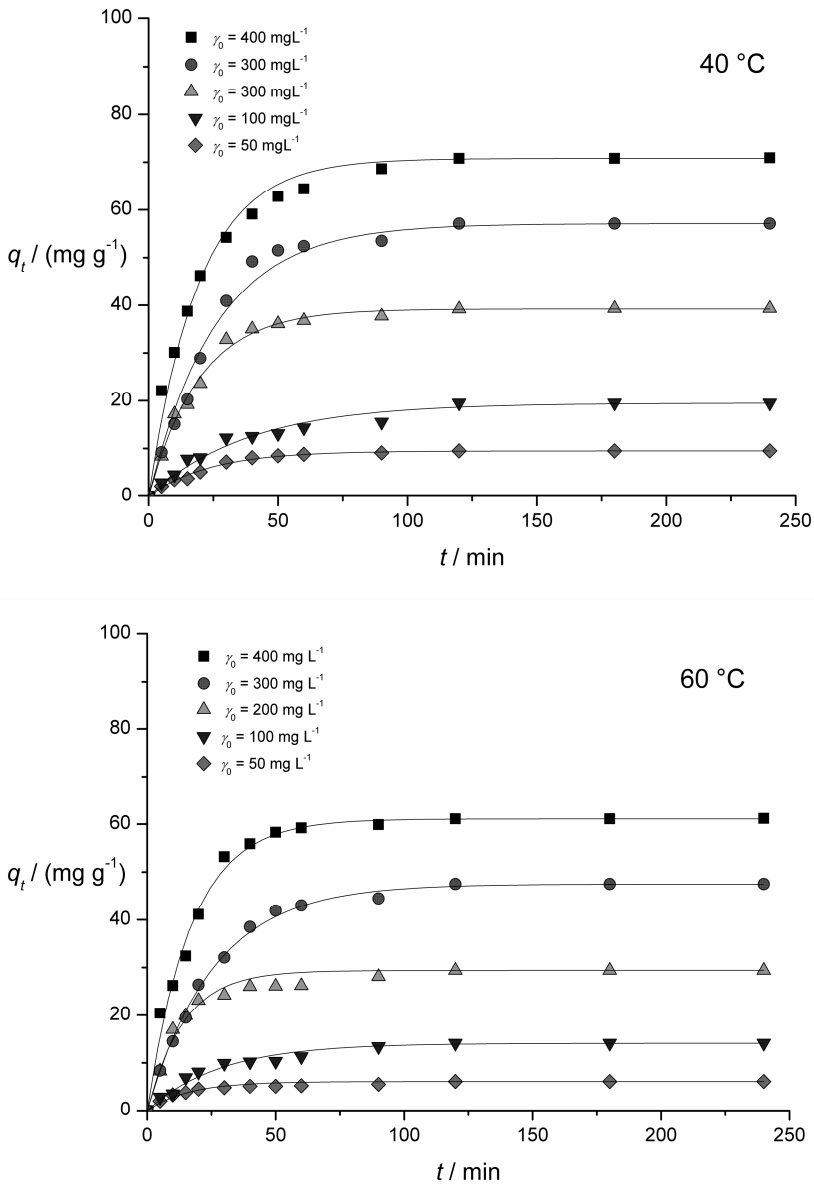
Tablica 4: Parametri Freundlichova ravnotežnog modela, K_F i n_F , za sorpciju bakra na Dz-I, te regresijski koeficijenti, R^2 , pri različitim temperaturama, T .

$T / ^\circ\text{C}$	K_F	n_F	R^2
25	0,761±0,179	1,234±0,067	0,9963
40	0,400±0,092	1,115±0,053	0,9971
60	0,123±0,031	0,936±0,040	0,9977

4.3. Kinetička analiza

Ekperimentalno određivanje ovisnosti količine sorbirane tvari o vremenu temelj je kinetičke analize sorpcije. Kinetika sorpcije Cu na dijatomejsku zemlju predobrađenu ispiranjem, Dz-I, određena je pri različitim početnim koncentracijama otopine Cu i temperaturama od 25, 40 i 60 °C. Rezultati na slici 4 pokazali su da je masa vezanog bakra rasla s vremenom i poprimala maksimalnu vrijednost nakon približno 120 min; vrijeme uravnoteženja nije ovisilo o uvjetima eksperimenta. Maksimalna masa vezanog bakra rasla je s početnom koncentracijom otopine u šaržnom eksperimentu. Povišenjem temperature smanjivala se početna brzina sorpcije i maksimalna masa vezanog bakra. Sve navedeno u skladu je s prethodno prikazanim opažanjima iz ravnotežnih eksperimenata. Za kinetički opis sorpcije bakra testirana su tri kinetička modela iz tablice 2. Na slici 5 prikazana je usporedba triju modela na primjeru sorpcije pri 25 °C i početne koncentracije otopine od 400 mg L⁻¹. Rezultati pokazuju da Lagergrenov pseudokinetički model sorpcije I. reda na zadovoljavajući način opisuje eksperimentalne podatke. Hoov pseudokinetički model II. reda predviđa prevelika vremena uravnoteženja u odnosu na eksperiment, dok je Weber-Morrisov model unutarčestične difuzije sasvim neprikladan. Rezultati su vrlo slični i za druge početne koncentracije bakra u otopini te ostale temperature. Stoga se u ovom radu prikazuju samo rezultati dobiveni Lagergrenovim modelom, u obliku krivulja uključenih u sliku 4 te parametara modela i korelacijskih koeficijenata u tablici 5.



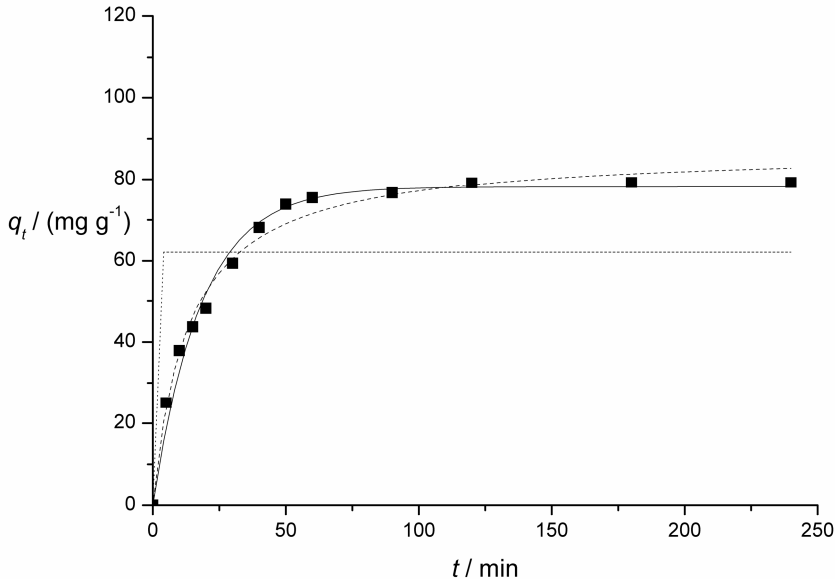


Slika 4: Ovisnost mase vezanog bakra, q_t , o vremenu sorpcije, t , za sorbens Dz-I pri različitim temperaturama i različitim početnim koncentracijama otopine Cu, γ_0 . Linije su Lagergrenov pseudokinetički model

Tablica 5: Parametri Lagergrenova pseudokinetičkog modela, q_e i k_1 , za sorpciju bakra na Dz-I, te regresijski koeficijenti, R^2 , pri različitim temperaturama, T , i početnim koncentracijama otopine bakra, γ_0

Parametri Lagergrenova pseudokinetičkog modela	$T / ^\circ\text{C}$	$\gamma_0 / (\text{mg L}^{-1})$				
		400	300	200	100	50
$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	25	79,1	66,2	49,7	26,4	15,4
	40	70,8	57,1	39,2	19,5	9,5
	60	61,1	47,5	29,4	14,1	6,1
k_1 / min^{-1}	25	0,0533± 0,0028	0,0336± 0,0016	0,0412± 0,0015	0,0250± 0,0001	0,0334± 0,0015
	40	0,0514± 0,0022	0,0383± 0,0019	0,0510± 0,0024	0,0259± 0,0013	0,0424± 0,0017
	60	0,0589± 0,0024	0,0388± 0,0008	0,0708± 0,0049	0,0352± 0,0022	0,0612± 0,0056
R^2	25	0,9836	0,9881	0,9925	0,9901	0,9874
	40	0,9885	0,9885	0,9930	0,9744	0,9910
	60	0,9904	0,9972	0,9723	0,9741	0,9428

Rezultati Lagergrenova pseudokinetičkog modela potvrđuju da je on prikladan za opis brzine vezanja bakra na dijatomejsku zemlju Dz-I predobrađenu ispiranjem pri svim ispitanim temperaturama i koncentracijama otopina. Kinetički koeficijent k_1 ne pokazuje jasnu ovisnost o temperaturi, niti o početnoj koncentraciji otopine, što se najvjerojatnije može pripisati mjernoj nesigurnosti.



Slika 5: Ovisnost mase vezanog bakra, q_t , o vremenu sorpcije, t , za sorbens Dz-I pri 25 °C i početnoj koncentraciji otopine Cu, $\gamma_0=400 \text{ mg L}^{-1}$.

Simboli su eksperimentalne vrijednosti; puna crta je Lagergrenov, isprekidana Hoov, a točkasta crta Weber-Morrisov model

5. Zaključak

Istražena je sorpcija bakra na prirodnoj dijatomejskoj zemlji te njenim predobrađenim inačicama u postupku pripreve bakrom modificiranog sorbensa za uklanjanje žive iz ugljikovodičnih sirovina i procesnih struja naftne industrije. Na temelju provedenog istraživanja može se zaključiti da na sorpciju bakra na dijatomejsku zemlju utječu u prvom redu njena hidrofilna/hidrofobna svojstva koja se mogu donekle mijenjati postupcima predobrade poput hidratacije ili ispiranja vodom. Tako vodom ispirana dijatomejska zemlja (Dz-I) veže mnogo veću masu ($79,10 \text{ mg g}^{-1}$) u odnosu na izvornu Dz ($44,8 \text{ mg g}^{-1}$). Na sorpciju utječe i temperatura – masa sorbiranog bakra smanjuje se s porastom temperature za sve istražene sorbense. Ravnotežno sorpcijsko vezanje bakra na Dz i različito predobrađene dijatomejske zemlje (Dz-I i Dz-H-48) uspješno je opisano Freundlichovom sorpcijskom izotermom pri svim temperaturama. Za opis kinetike sorpcije, od testiranih modela kao najpovoljniji se pokazao Lagergrenov pseudokinetički model I. reda.

6. Literatura

1. BAILEY, S.E., OLIN, T.J., BRICKA R.M., ADRIAN, D.D., *Water Res.*, **33**, 11, 2469–2479, 1999.
2. AL-DEGS, Y., KHRAISHEH, M.A.M., TUTUNJI, M.F., *Water Res.*, **35**, 15, 3724–3728, 2001.
3. SHENG G., HU, J., WANG, X., *Appl. Radiat. Isot.*, **66**, 10, 1313–1320, 2008.
4. CHANG, F. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **338**, 2, 353–358, 2009.
5. BAKR, H.E.G.M.M., *Asian J. Mater. Sci.*, **2**, 3, 121–136, 2010.
6. PASCHEN, S., *Erzmetall*, **39**, 4, 158–161, 1986.
7. LEMONAS, J.F., *Am. Ceramic Soc. Bull.*, **76**, 6, 92–95, 1997.
8. SCHINDLER, P.W., STUMM, W., The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals, str. 337–365 u STUMM, W., ur., *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley, New York, 1987.
9. AKSU Z., SAĞ Y. KUTSAL T., *Environ. Technol.*, **13**, 6, 579–586, 1992.
10. KINNIBURGH D.G., *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 9, 895–904, 1986.
11. LIMOUSIN, G. et al., *Appl. Geochem.* **22**, 2, 249–275, 2007.
12. PARK J.H., SHIN W.S., *Water Practice Techn.* **1**, 2, 1–10, 2006.
13. ATANASSOVA I., OKAZAKI M., *Water Air Soil Pollut.*, **98**, 3-4, 213–228, 1997.
14. ELLIOTT H.A., LIBERATI M.R., HUANG C.P.: *J. Environ. Qual.*, **15**, 3, 214–219, 1986.
15. REDDAD Z., GERENTE C., ANDRES Y., LE CLOIREC P., *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 9, 2067–2073, 2002.
16. PÉREZ, N., SÁNCHEZ, M., RINCÓN, G., DELGADO, L., *Latin Am. Appl. Res.*, **37**, 2, 157–162, 2007.
17. BULUT Y., BAYSAL Z., *J. Environ. Manage.*, **78**, 2, 107–113, 2006.

Ključne riječi

Dijatomejska zemlja, sorpcija, bakar, Freundlichova sorpcijska izoterma, Lagergrenov pseudokinetički model

Autori

Ljiljana Marinić Pajc¹, Marko Rogošić², e-mail: mrogosic@fkit.hr; Alka Horvat², Anita Štrkalj³

¹INA Industrija nafte d.d., Lovinčičeva b.b., HR-10000 Zagreb

²Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb

³Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Aleja narodnih heroja 3, HR-44103 Sisak

Primljeno

22.2.2012.

Prihvaćeno

11.04.2012.