Usporedba metoda za određivanje ravnoteže količine vezanog bakra na ljuskicama jaja

Klečina, Anka

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:167:941897

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

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

USPOREDBA METODA ZA ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE VEZANOG BAKRA NA LJUSKICAMA JAJA

DIPLOMSKI RAD

ANKA KLEČINA

Matični broj: 160

Split, listopad 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

MATERIJALI

USPOREDBA METODA ZA ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE VEZANOG BAKRA NA LJUSKICAMA JAJA

DIPLOMSKI RAD

ANKA KLEČINA

Matični broj: 160

Split, listopad 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

MATERIALS

COMPARISON OF METHODS FOR THE DETERMINATION OF EQUILIBRIUM AMOUNT OF COPPER SORBED ON EGG SHELLS

DIPLOMA THESIS

ANKA KLEČINA

Parent number: 160

Split, October 2017

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 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: dr. sc. Mario Nikola Mužek, znanstveni suradnik
Pomoć pri izradi:

USPOREDBA METODA ZA ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE VEZANOG BAKRA NA LJUSKICAMA JAJA

Anka Klečina, 160

Sažetak: U ovom je diplomskom radu ispitana sorpcija bakrovih iona na ljuskicama jaja u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona (3,881 mmol dm^{-3}, 7,780 mmol dm^{-3}, 11,763 mmol dm^{-3}, 19,305 mmol dm^{-3}, 30,576 mmol dm^{-3} te 39,390 mmol dm^{-3}). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 308 K, brzini miješanja od 200 okr min^{-1}, u trajanju od 72 h, na ljuskicama jaja promjera d = 0,08 - 0,125 µm. Koncentracije bakrovih iona u ravnotežnim otopinama su određene na dva načina (spektrofotometrijski i potenciometrijski), a dobiveni rezultati za količinu sorbiranih bakrovih iona su međusobno uspoređeni. Uočeno je kako su obje korištene metode dale približno jednake rezultate mjerenja jer se krivulje u nekim dijelovima u potpunosti preklapaju. Može se zaključiti kako su obje metode jednako dobre za određivanje koncentracije bakrovih iona u ravnotežnim otopinama nakon procesa sorpcije. Količina sorbiranih bakrovih iona (q_e) lagano raste s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e), a zatim dolazi do naglog skoka i u konačnici do uspostave ravnoteže koja bi trebala predstavljati ravnotežnu količinu sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja. FTIR spektar potvrđuje uobičajeni kemijski sastav ljuskica jaja. Mikroskopske snimke potvrđuju uspješan proces sorpcije bakrovih iona, kao i da se membrane ljuskica jaja sastoje od mnogo isprepletenih poroznih vlakana.

Ključne riječi: ljuskice jaja, sorpcija, bakar, spektrofotometrija, potenciometrija, FTIR, mikroskopija.

Rad sadrži: 53 stranice, 26 slika, 1 tablicu, 33 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednik
2. Doc. dr. sc. Franko Burčul	član
3. Dr. sc. Mario Nikola Mužek, znan. sur.	član-mentor

Datum obrane: 5. listopada 2017.

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: Tehnical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21.

Mentor: PhD Mario Nikola Mužek, research associate
Technical assistance:

COMPARISON OF METHODS FOR THE DETERMINATION OF EQUILIBRIUM AMOUNT OF COPPER SORBED ON EGG SHELLS

Anka Klečina, 160

Abstract: In this diploma thesis the sorption of copper ions on egg shells was studied depending on the different initial concentrations of copper ions solutions (3.881 mmol dm^{-3}, 7.780 mmol dm^{-3}, 11.763 mmol dm^{-3}, 19.305 mmol dm^{-3}, 30.576 mmol dm^{-3} and 39.390 mmol dm^{-3}). The experiment was carried out at a constant temperature of 308 K, stirring speed of 200 rpm for 72 h, on egg shells with diameter d = 0.08 - 0.125 µm. Concentrations of copper ions in the equilibrium solutions were determined using two techniques (spectrophotometric and potentiometric), and the obtained results for the amount of copper ions sorbed were compared. It was observed that both techniques used gave approximately the same results because the curves completely overlap in some parts. It can be concluded that both methods are equally good for determining the concentration of copper ions in equilibrium solutions after the sorption process. The amount of copper ions sorbed (q_e) slightly increases with the increase of the equilibrium concentration of copper ions in solution (c_e), and then there is a sudden jump in the amount of copper ions sorbed which represents the equilibrium amount of copper ions sorbed on egg shells. The FTIR spectrum confirms the usual chemical composition of egg shells. Microscopic images confirm a successful sorption of copper ions, as well as that egg shell membranes consist of many interwoven porous fibers.

Keywords: egg shells, sorption, copper, spectrophotometry, potentiometry, FTIR, microscopy.

Thesis contains: 53 pages, 26 pictures, 1 table, 33 literary references

Original in: Croatian

Deefence Committee:

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

Defence date: October 5th, 2017.

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 dr. sc. Maria Nikole Mužeka, znan. sur. u razdoblju od travnja do rujna 2017. godine.

Zahvala

Zahvaljujem se svom mentoru dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku, znan. sur. na ukazanom povjerenju i pruženoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se Zavodu za elektrokemiju za korištenje mikroskopa.

Zahvaljujem se Zavodu za organsku kemiju za korištenje FTIR uređaja.

Također se od srca zahvaljujem svojoj obitelj i prijateljima na pruženoj potpori tijekom studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ različitih početnih koncentracija (3,881 mmol dm^{-3}, 7,780 mmol dm^{-3}, 11,763 mmol dm^{-3}, 19,305 mmol dm^{-3}, 30,576 mmol dm^{-3} te 39,390 mmol dm^{-3}).
- Pripremiti suspenzije dodatkom prosijanih ljuskica jaja otopinama bakrovih iona i provesti sorpciju u šaržnom reaktoru.
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija bakrova(II) nitrata trihidrata na ravnotežnu sorpciju bakra na ljuskicama jaja.
- Usporediti eksperimentalne rezultate dobivene za količinu sorbiranih bakrovih iona spektrofotometrijskom i potenciometrijskom metodom.
- Napraviti FTIR analizu ljuskica jaja.
- Proučiti mikroskopom ljuskice jaja na kojem su se sorbirali bakrovi ioni.

SAŽETAK

U ovom je diplomskom radu ispitana sorpcija bakrovih iona na ljuskicama jaja u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona (3,881 mmol dm^{-3}, 7,780 mmol dm^{-3}, 11,763 mmol dm^{-3}, 19,305 mmol dm^{-3}, 30,576 mmol dm^{-3} te 39,390 mmol dm^{-3}). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 308 K, brzini miješanja od 200 okr min^{-1}, u trajanju od 72 h, na ljuskicama jaja promjera d = 0,08 - 0,125 μm. Koncentracije bakrovih iona u ravnotežnim otopinama su određene na dva načina (spektrofotometrijski i potenciometrijski), a dobiveni rezultati za količinu sorbiranih bakrovih iona su međusobno uspoređeni. Uočeno je kako su obje korištene metode dale približno jednake rezultate mjerenja jer se krivulje u nekim dijelovima u potpunosti preklapaju. Može se zaključiti kako su obje metode jednako dobre za određivanje koncentracije bakrovih iona u ravnotežnim otopinama nakon procesa sorpcije. Količina sorbiranih bakrovih iona (q_e) lagano raste s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e), a zatim dolazi do naglog skoka i u konačnici do uspostave ravnoteže koja bi trebala predstavljati ravnotežnu količinu sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja. FTIR spektar potvrđuje uobičajeni kemijski sastav ljuskica jaja. Mikroskopske snimke potvrđuju uspješan proces sorpcije bakrovih iona, kao i da se membrane ljuskica jaja sastoje od mnogo isprepletenih poroznih vlakana.

Ključne riječi: ljuskice jaja, sorpcija, bakar, spektrofotometrija, potenciometrija, FTIR, mikroskopija.

SUMMARY

In this diploma thesis the sorption of copper ions on egg shells was studied depending on the different initial concentrations of copper ions solutions (3.881 mmol dm^{-3}, 7.780 mmol dm^{-3}, 11.763 mmol dm^{-3}, 19.305 mmol dm^{-3}, 30.576 mmol dm^{-3} and 39.390 mmol dm^{-3}). The experiment was carried out at a constant temperature of 308 K, stirring speed of 200 rpm for 72 h, on egg shells with diameter d = 0.08 - 0.125 μm. Concentrations of copper ions in the equilibrium solutions were determined using two techniques (spectrophotometric and potentiometric), and the obtained results for the amount of copper ions sorbed were compared. It was observed that both techniques used gave approximately the same results because the curves completely overlap in some parts. It can be concluded that both methods are equally good for determining the concentration of copper ions in equilibrium solutions after the sorption process. The amount of copper ions sorbed (q_e) slightly increases with the increase of the equilibrium concentration of copper ions in solution (c_e), and then there is a sudden jump in the amount of copper ions sorbed which represents the equilibrium amount of copper ions sorbed on egg shells. The FTIR spectrum confirms the usual chemical composition of egg shells. Microscopic images confirm a successful sorption of copper ions, as well as that egg shell membranes consist of many interwoven porous fibers.

Keywords: egg shells, sorption, copper, spectrophotometry, potentiometry, FTIR, microscopy.

SADRŽAJ

UVOD **1**

1. OPĆI DIO **4**

1.1. GRAĐA JAJETA **5**

1.1.1. Ljuska jajeta 5

1.1.2. Membrana ljuske jajeta 7

1.1.3. Kemijski sastav ljuske jajeta i membrane jajeta 7

1.1.4. Primjena ljuske jajeta kao sorbensa 8

1.2. TEŠKI METALI **9**

1.3. TOKSIČNOST TEŠKIH METALA **10**

1.3.1. Toksičnost bakra 13

1.4. BAKAR **15**

1.4.1. Spojevi bakra 16

1.4.2. Svojstva i upotreba bakra 16

1.4.3. Legure bakra 17

1.5. IONSKA IZMJENA **19**

1.5.1. Ionski izmjenjivači 19

1.6. ADSORPCIJA **21**

1.6.1. Adsorpcijske izoterme 21

1.7. SPEKTROSKOPIJA **23**

1.7.1. Spektrofotometar 23

1.7.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) ... 23

1.7.3. Potenciometrija 24

2. EKSPERIMENTALNI DIO **26**

2.1. MATERIJALI **27**

2.2. INSTRUMENTI **28**

2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija 31

2.2.2. Baždarni pravac ovisnosti potencijala o logaritmu koncentracije bakra 32

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA **33**

2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja 35

2.3.2. Obrada rezultata 35

3. REZULTATI I RASPRAVA **36**

3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA **37**

3.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA NAKON 72 SATA 38
3.3. POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA NAKON 72 SATA 39
3.4. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA LJUSKICAMA JAJA TE UČINKOVITOSTI SORPCIJE 41
3.5. POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA LJUSKICAMA JAJA TE UČINKOVITOSTI SORPCIJE 42
3.6. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA 43
3.5. FTIR ANALIZA LJUSKICA JAJA 45
3.5. MIKSROSKOPSKA ANALIZA LJUSKICA JAJA 46
4. ZAKLJUČAK 48
5. LITERATURA 51

UVOD

Prisutnost toksičnih kemikalija u okolišu predstavlja značajne opasnosti za okoliš, jer ove kemikalije dospijevaju i nakupljaju se u životinjskom i ljudskom tkivu. Kako bi se smanjila prijetnja primjenjuje se nekoliko fizikalno-kemijskih metoda, kao što su reverzna osmoza i ultrafiltracija, oksidacija/redukcija, taloženje, adsorpcijska elektrodializa, ionska izmjena te adsorpcija. Kako globalni standardi zaštite postaju sve stroži, tehnička primjenjivost i financijska održivost su postali ključni čimbenici pri odabiru prikladnog procesa obrade. Uobičajene metode fizikalno-kemijskih postupaka također uključuju stručno odlaganje, nepotpuno uklanjanje, potrebu za dodatnom energijom i skupim kemikalijama te reagensima, što povećava troškove postupka, smanjuje učinkovitost procesa i proizvodi druge otrovne otpadne tvari. Stoga je sorpcija metoda koju su svjetski ekolozi univerzalno prihvatili za zbrinjavanje opasnih i toksičnih anorganskih i organskih zagađivača prisutnih u različitim otpadnim vodama. Jedan od ključnih čimbenika povezanih s procesom sorpcije je odabir sorbensa, koji u konačnici odlučuje o ekonomičnosti, učinkovitosti te svestranosti procesa.[1]

Ljuska jajeta te membrana ljuske jajeta su otpadni materijali koji nastaju u velikim količinama iz izvora kao što su peradarstva, kućanstva, restorani, pekare te iz proizvodnih jedinica hrane. Pekare i prehrambena industrija proizvode najviše otpada ljuski jaja i membrana ljuski jaja. Mnoga istraživanja su provedena u svrhu iskorištavanja otpada jaja, kao što je povećanje mineralnog sadržaja komposta, odvraćanje puževa, kao gnojiva, kao hrana za ptice, cementni aditivi za povećanje njegove snage, biodizela i za proizvodnju kolagena iz membrane ljuske jajeta.[1]

Istraživanje provedeno 2002. godine pokazuje da su metode zbrinjavanja otpada ljuske jajeta sljedeće: 26,6 % kao gnojivo, 21,1 % kao sastojci stočne hrane, 26,3 % odbačeni u komunalnim odlagalištima, a 15,8 % je korišteno na druge načine.[1]

Industrijske otpadne vode sadrže različite organske zagađivače kao što su: boje, pesticidi, aromatski sastojci (fenoli, deterdženti), posebice zbog učestalog korištenja organskih kemikalija u raznim industrijama. Veliki broj ovih tvari sadrži visoko toksične i po zdravlje opasne tvari za žive organizme te se ne može zanemariti činjenica da su te organske tvari kancerogene. Imajući u vidu navedeno, vrlo je važno ukloniti ove organske tvari iz otpadnih voda, prije nego što se ispuste u vodotoke.[1]

U potrazi za ekonomski najpogodnijim sorbensom, ljuska jajeta i membrana ljuske jajeta su se pokazali kao vrlo učinkoviti. Uklanjanje toksičnih metala iz otpadnih voda zauzima veliki interes u području onečišćenja voda. Veći broj metala kao što su bakar, krom, kadmij, željezo su poznati po svojoj toksičnosti i posljednjih godina je postignuto

njihovo uspješno uklanjanje koristeći otpadni materijal od jaja kao sorbens. Također bi se s ljuskama jajeta i/ili membranama ljuske jajeta kao sorbensa moglo postići uklanjanje metala kao što su zlato, platina i srebro što predstavlja važan tehnološki napredak.[1]

Bakar je toksični metal koji predstavlja moguću prijetnju za ljudsko zdravlje i okoliš, čak i u niskim koncentracijama. Prevelik unos bakra može nastati jedenjem hrane iz posuda obloženih bakrom kroz duži vremenski period, kao i konzumiranjem vode koja je onečišćena bakrom. Bitno je naglasiti da bakar prisutan u organskoj formi u hrani posjeduje korisne nutritivne učinke, dok u anorganskoj formi predstavlja potencijalno toksičan metal koji nakupljanjem u organizmu uzrokuje bolesti kože, mozga, gušterače i srca. Optimalni dnevni unos ovog elementa je u granicama 0,5-0,6 mg. Dopuštena razina bakra u vodi je do 2,5 mg dm^{-3}. Bakar sadrže otpadne vode različitih industrija npr. industrija plastike, metala, pigmenata i rudarska industrija.[1]

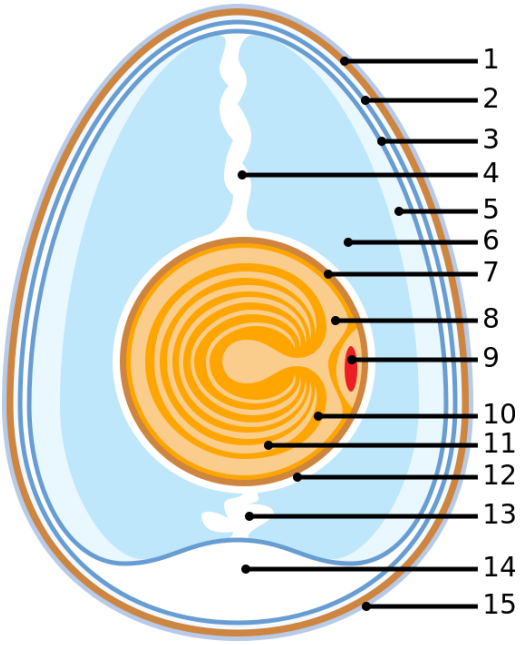
1. OPĆI DIO

1.1. GRAĐA JAJETA

Svako jaje je samoodrživo i ne zahtijeva vanjske hranjive tvari. "Oologija", znanost o anatomiji i fiziologiji jaja, opisuje da se svako jaje sastoji od četiri osnovna dijela:[1]

- zaštitnog sloja (ljuske),
- membrane povezane s ljuskom,
- bjelanjka (*albumen*),
- i žutanjka (*vitellus*).

Slika 1.1 prikazuje građu jaja. Bjelanjak i žumanjak predstavljaju korisni dio jaja, jer su prepuni proteinima i hranjivim tvarima, dok se čvrsti zaštitni sloj (ljuska) i pripadajuća membrana obično bacaju u koš za otpatke.[1]



1. Ljuska jajeta od kalcijevog karbonata
2. Membrana ispod ljuske
3. Membrana bjelanjka
4. Helaza, "pupčana vrpca"
5. Vanjski tekući bjelanjak
6. Gusti (želatinozni) bjelanjak
7. Unutarnji tekući bjelanjak
8. Tvorbeni dio žumanjka
9. Blastoderm, klicna pjega
10. Žuti žumanjak (više masti)
11. Bijeli žumanjak (manje masti)
12. Unutrašnji albumen, unutrašnji dio bjelanjka (tekući dio)
13. Helaza, "pupčana vrpca"
14. Zračna komora
15. Kutikula

Slika 1.1 *Građa jajeta*[2]

1.1.1. Ljuska jajeta

Ljuska jajeta (slika 1.2) je tvrdi zaštitni pokrov jajeta koji sastoji se od tri sloja:[1]

- Kutikule - najudaljeniji sloj, osušena sluz, koja je polegnuta uz ptičju maternicu. Služi za zaštitu embrija od bakterijskih infekcija i regulira isparavanje vlage.

• Teste - ispod kutikule je sloj kalcijevog karbonata, izvor kalcija potrebnog za rast jajeta. Pomaže i u njegovom obojenju.

• Mamilarnog sloja - najdublji sloj koji daje temelj testi i omogućava kontakt s membranama ljuske jajeta.

Kutikula i mamilarni sloj zajedno tvore matricu sastavljenu od proteinskih vlakana, koja je vezana na kalcijev karbonat. Ta su dva sloja izgrađena na takav način da tvore brojne kružne otvore (pore), koji omogućuju transpiraciju vode i izmjenu plinova kroz cijelu ljusku. Procjenjuje se da svaka ljuska jajeta sadrži između 7 000 do 17 000 pora. Vanjska površina ljuske jajeta prekrivena je mucinima (proteinom).[1]

Slika 1.2 *Ljuska jajeta*[3]

Različite vrste ptice imaju različite debljine ljuske jajeta. Nojevi, kokoši i patke proizvode vrlo gustu ljusku jajeta, dok male ptice poput kolibrića, vrapca i zebe obično proizvode vrlo tanku ljusku jajeta. Veličina jajeta ovisi o veličini žumanjka, a oblik jajeta podsjeća na "rotacijski elipsoid" s jednim krajem većim od drugog te s cilindričnom simetrijom duž duljine. Postoji nekoliko vrsta poput sova, koje legu vrlo okrugla jaja dok s druge strane brzo leteće, aerodinamične ptice kao vrapci legu duga i eliptična jaja. Zanimljivo je da boja ljuske jajeta varira ovisno o vrsti i pasmini, a može biti bijela ili bilo koja boja duginog spektra. Obojenje jajeta uzrokuje taloženje pigmenta tijekom stvaranja jajeta u jajovodu. Osim uobičajene bijele, neke atraktivne boje jajeta su smaragdno zelena, plava, zelenkasto-crna, smeđa s crnim oznakama te jaja s crvenim nijansama. Pretpostavlja se da boja jajeta i oznake na njima pomažu ptici u kamufliranju i zaštiti jaja od neprijatelja.[1]

1.1.2. Membrana ljuske jajeta

Membrana ljuske jajeta je proziran tanki film kojim je obložena ljuska jajeta vidljiva prilikom ljuštenja kuhanog jajeta. Sadrži poroznu i fibrilnu strukturu odgovornu za dobra apsorpcijska svojstva. To je amorfni prirodni biomaterijal složene strukture sastavljene od stabilnih vlakana koji nije topljiv u vodi. Membrana ljuske jajeta je obično svijetlo roza dvoslojna membrana i svaki sloj je sastavljen od proteinskih vlakana koji su položeni tako da tvore polupropusne membrane. Debljina svakog sloja je 100 μm.[1]

Membrana ljuske jajeta se dijeli na dvije membrane koje leže neposredno ispod ljuske jajeta: unutarnja i vanjska membrana. Vanjska membrana ljuske ostaje pričvršćena na mamilarni sloj ljuske, dok unutarnja membrana ljuske okružuje tekućinu jaja. Također je važno napomenuti da se ove dvije membrane odvajaju na većem kraju jajeta i stvaraju prostor između njih koji se naziva "zračna komora" i nastaje uslijed kontrakcije i ohlađivanja sadržaja jajeta nakon polaganja.[1]

1.1.3. Kemijski sastav ljuske jajeta i membrane jajeta

Glavni sastojci ljuske jajeta su karbonati, sulfati, fosfati kalcija i magnezija te organskih tvari. Metali kao što su natrij, kalij, mangan, željezo, bakar i stroncij su također prisutni u ljuski jajeta. Gustoća ljuske jajeta iznosi 2,53 g cm^{-3}, a dvostruko je veća od gustoće membrane ljuske jajeta (1,358 g cm^{-3}). Glavni sastojci ljuske jajeta su:[1]

- kalcijev karbonat (94 %),
- organska tvar (4 %),
- kalcijev fosfat (1 %),
- te magnezijev karbonat (1 %).

Membrana ljuske jajeta sadrži skoro 60 % proteina, kolagen (35 %), glukozamin (10 %), kondroitin (9 %) te hijaluronsku kiselinu (5 %) uz još anorganske komponente poput kalcija, magnezija, silicija i cinka u manjim količinama.[1]

Površina membrane sadrži pozitivno nabijena mjesta nastala zbog bazičnih bočnih lanaca aminokiselina. Veliki dio površine je prekriven funkcionalnim skupinama kao što su hidroksilna (-OH), tiolna (-SH), karboksilna (-COOH), amino ($-NH_2$), amidna ($-CONH_2$) koje snažno reagiraju s nekim kemijskim vrstama prisutnim u žumanjku.

Upravo zahvaljujući prisutnosti različitih funkcionalnih grupa, membrana ljuske jajeta se može primijeniti kao potencijalni adsorbens.[1]

1.1.4. Primjena ljuske jajeta kao sorbensa

U posljednjih desetak godina korištenje otpada peradi, u postupcima obrade otpadnih voda za uklanjanje toksičnih metala, privuklo je mnogo pozornosti istraživača diljem svijeta.[1]

Carvalho i sur.[4] su napravili usporedno istraživanje učinkovitosti adsorpcije ljuski jaja u tretiranju simuliranih otpadnih voda i stvarnih industrijskih efluenata kako bi se procijenila adsorpcijska sposobnost praha ljuski jaja u uklanjanju toksičnih metalnih iona bakra i aluminija. Adsorpcija aluminija proučavana je u otpadnim vodama iz postrojenja za anodizaciju aluminija. Pokazalo se da su ljuske jajeta posjedovale bolji afinitet za bakar nego klorid. Rezultati dobiveni za adsorpciju aluminija pokazali su da ljuske jaja djeluju kao učinkovit adsorbens u otpadnim vodama iz anodizacijskih postrojenja.[4]

1.2. TEŠKI METALI

Metali koji imaju gustoću veću od 5 kg dm^{-3} svrstavaju se u grupu teških metala. U teške metale se najčešće svrstavaju: antimon, arsen, bizmut, kadmij, cerij, krom, kobalt, bakar, galij, zlato, željezo, olovo, magnezij, živa, nikal, srebro, telur, talij, kositar, uranij, molibden, vanadij i cink. Zbog visoke toksičnosti u ovu grupu su uključeni i berilij (1,85 kg dm^{-3}) i selen (4,80 kg dm^{-3}).[5] Teški metali su toksični i imaju tendenciju zadržavanja u organizmu i to posebno u organima i tkivima, kao što su kosti, bubrezi, jetra ili mozak.[4]

Po pravilu ulaze i u lanac ishrane gdje dolazi do njihove bioakumulacije i biomagnifikacije. Neki od ovih elemenata, kao što su bakar, cink, magnezij, željezo, kobalt i molibden, su neophodni u manjim količinama za odvijanje fizioloških procesa u organizmima. Njihove funkcije su specifične i ne mogu se zamijeniti drugim elementima. Uloge u organizmu ovih elemenata su raznovrsne, ali se općenito mogu podijeliti na konstitutivne i katalitičke. Tako, na primjer, željezo ulazi u sastav citokroma, hemoglobina; bakar ulazi u građu plastocijanina; cink je strukturna komponenta metaloproteina; kobalt je sastavni dio vitamina B12.[4]

Ukoliko se unesu u većim količinama mogu imati toksičan učinak. Ostali teški metali nemaju nikakve fiziološke funkcije, ali pokazuju toksično djelovanje. Teški metali se u zraku mogu nalaziti u obliku čestica (aerosola) i plinova. U obliku finih čestica prašine mogu dospjeti u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. U vodama se brzo razrjeđuju i talože kao teško topljivi karbonati, sulfati ili sulfidi na dnu vodenih površina. Kada se adsorpcijski kapacitet sedimenta iscrpi, raste koncentracija metalnih iona u vodi. Kruženje teških metala u prirodi veoma ovisi o promjenama kojima ovi metali podliježu.[4]

1.3. TOKSIČNOST TEŠKIH METALA

Povišena koncentracija teških metala može uzrokovati autoimuna oboljenja, pri čemu se stvaraju protutijela usmjerena protiv vlastitih organa. Najčešći primjeri su različite vrste alergija, a u žena smetnje u funkciji žutog tijela jajnika (lat. *corpus luteum*) koji priprema sluznicu maternice za implantaciju oplođenog jajašca.[6]

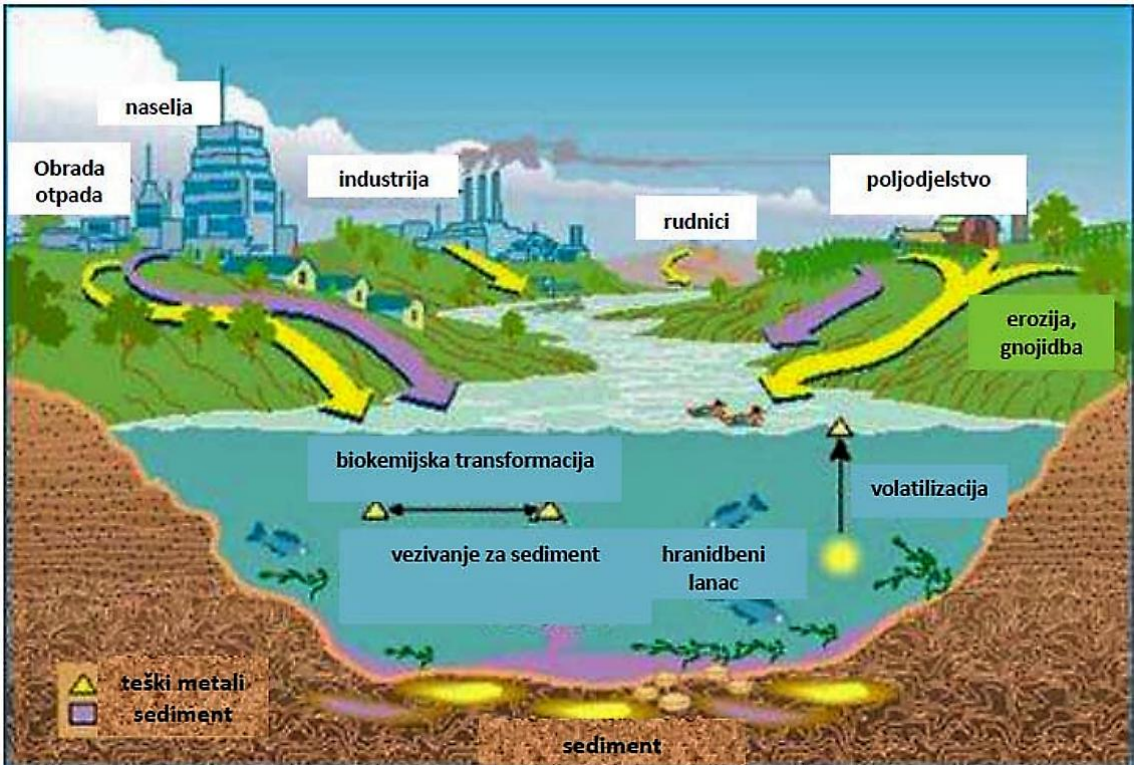
Pretpostavlja se da teški metali također utječu i na metabolizam cinka, pri čemu izazivaju njegov manjak. Manjak cinka može izazvati smetnje u funkciji hipofize, štitnjače, nadbubrežne žlijezde, jajnika i testisa, što može smanjiti plodnost. Kada teški metali dospiju u organizam, talože se u masnom tkivu, jetri, bubrezima i mozgu, a odatle djeluju na biokemijske i hormonske procese, kao što su metabolizam i rast stanica te plodnost.[6]

Izloženost živih organizama, a posebno ljudi, utjecaju teških metala iz okoliša, poprima različite oblike, a putovi unošenja teških metala u žive organizme mogu biti zrakom, vodom, hranom ili putem tla, bilo da se radi o općem okolišu u kojem čovjek boravi, profesionalnoj izloženosti ili izloženosti u osobnom okolišu svakog čovjeka pojedinačno. Uneseni u okoliš, metali putuju vodom, zrakom ili se transportiraju u dublje slojeve tla i podzemne vode i to tako dugo sve dok jednim dijelom ne prijeđu u netopljivi oblik i završe u sedimentu, kao posljednjoj postaji na kojoj mnogi metali ostaju dugo vremena. Ipak, sedimenti predstavljaju moguću opasnost ponovne aktivacije nagomilane povišene koncentracije metala i njihovog ponovnog kruženja u vodama, živim organizmima, tlu i zraku.[6]

Premda je dio teških metala u poljoprivrednom tlu geogenog podrijetla, dakle naslijeđen iz matičnog supstrata, jedan dio dolazi iz antropogenih izvora. To je obično taloženje iz atmosfere kao posljedica transporta čestica onečišćujućih tvari i aerosola od izgaranja fosilnih goriva i sličnih izvora, zatim organskih onečišćujućih tvari koje predstavljaju ostatke sredstava za zaštitu bilja (herbicidi i pesticidi), mineralna gnojiva (slika 1.3).[7]

Tako npr. olovo, kadmij, živa, krom, arsen, antimon, bakar i drugi metali i metaloidi u okoliš dospijevaju iz prirodnih i antropogenih izvora pa ih se može naći u tlu, vodi i zraku te u prehrambenom lancu, u namirnicama biljnog i životinjskog podrijetla. Na ovaj način, a zbog prekomjerne vanjske izloženosti metalima može doći do prekomjernog nakupljanja metala u tijelu što obično uzrokuje oštećenje zdravlja, premda, u manjoj mjeri, do sličnih oštećenja može doći i zbog genetski uzrokovane

bioakumulacije metala u organizmu. Posljedice su najčešće toksični učinci metala u funkcijama i/ili strukturi pojedinih organa i tjelesnih sustava.[8]



Slika 1.3 *Izvori teških metala u okolišu*[9]

S obzirom na činjenicu da u živi organizam metali mogu ući u elementarnom stanju, u obliku soli ili organometalnog spoja, o čemu i ovise procesi njegove adsorpcije, raspodjele, deponiranja i izlučivanja iz organizma, toksikokinetika[*] metala još nije dovoljno istražena.

Izloženost ljudi i drugih organizama onečišćenjima iz okoliša pa tako i teškim metalima, utječe na morbiditet[†] i mortalitet iako je njihov učinak vrlo teško kvantificirati s potrebnim stupnjem sigurnosti. Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organisation, WHO*) je izradila široko prihvaćene norme i preporuke biološki prihvatljivog sadržaja štetnih onečišćujućih tvari u okolišu, što se odnosi na zrak, vodu,

[*] Proces unosa potencijalno toksičnih tvari u organizam, distribucija tvari i njihovih metabolita, biotransformacija koju prolaze i njihovo uklanjanje iz organizma.

[†] Morbiditet je u demografskom smislu, apsolutni ili relativni broj oboljenja u određenoj grupi za određeni period.

hranu te na različite onečišćujuće tvari u radnoj okolini (profesionalna izloženost na radnom mjestu).[10]

Na temelju rezultata istraživanja krajem 80-ih godina prošlog stoljeća, utvrđeno je da je u ukupnim atmosferskim nakupljanjima na globalnoj razini antropogeni udio čak 96 % za Pb, 85 % za Cd, 75 % za V, 66 % za Zn, 65 % za Ni, 61 % za As, 59 % za Hg, 56 % za Cu, 52 % za Mo i 41 % za Cr. U isto vrijeme u Republici Hrvatskoj najveći udio u emisiji Pb (42,7 %) imali su proizvodni procesi, u emisiji As (59,4 %) i Cr (48,4 %) najviše su doprinijeli procesi izgaranja u termoenergetskim postrojenjima te u emisiji Ni (59,3 %), Hg (43,2 %) i Cd (39,4 %) procesi izgaranja u industriji i cestovni promet koji u emisiji Cd ima udio od 28,5 %.[7]

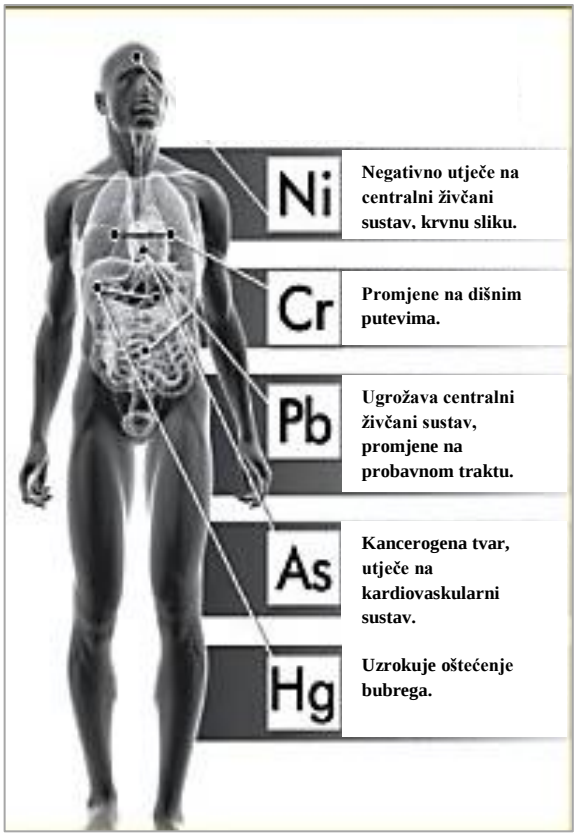
Osim zbog nakupljanja u atmosferi, u povećanju količine teških metala u okolišu značajan je i doprinos poljoprivrede. Naime, utvrđeno je da je onečišćenje tla olovom i cinkom uglavnom posljedica zbog nakupljanja u atmosferi, Cr i V uglavnom su porijeklom iz gnojiva, dok nakupljanje u atmosferi i gnojidba imaju podjednak značaj u kontaminaciji tla s As, Cs i Ni. Neki pesticidi, također sadrže Cu, Zn, Fe, Mn pa i As, a pojedini teški metali kao Cd i Pb unose se u okoliš, posebice u tlo u obliku mineralnih gnojiva u kojima se javljaju kao primjese (onečišćujuće tvari).[11]

Najveći su izvor teških metala kao nečistoća među mineralnim gnojivima fosfatna gnojiva, tj. sirovi fosfati kao pojedinačna gnojiva ili kao sirovina za proizvodnju pojedinačnih i složenih mineralnih gnojiva. Oni u pravilu sadrže povišenu koncentraciju Cd u fosfatnim mineralima, ali mogu sadržavati i fluor i klor kao onečišćenja.[11]

Djelovanje metala u živim organizmima je vrlo raznovrsno i zdravstveni učinci na te organizme ovise o mnogim čimbenicima, a posebno je važno naglasiti da ponekad na ukupni zdravstveni učinak djeluju i međusobne reakcije različitih metala kada se nađu u istom organizmu. Kako je već navedeno, pojedini metali su esencijalni (npr. Fe, Co, Cu, Zn, Mn), a oni su organizmu neophodni za odvijanje biokemijskih procesa i njegov rast pa njihov nedostatak može uzrokovati pojavu određene bolesti. Za pojedine metale se još uvijek ne zna pouzdano jesu li ili nisu esencijalni, dok treću skupinu čine neesencijalni metali (npr. Pb, Cd, Hg) koji su izrazito toksični za organizam. Nije nužno da koncentracija u organizmu bude vrlo visoka, da bi došlo do određenih neželjenih učinaka, jer i relativno niske koncentracije teških metala mogu oštetiti organizam.[12]

Ovi metali se obično akumuliraju u ljudskom organizmu, mogućnost detoksikacije im je ograničena, sporo se izlučuju iz organizma, a zajedničko obilježje im je višestruko

toksično djelovanje na organe kao što su pluća, bubrezi, jetra, žuč i probavni trakt. Slika 1.4 prikazuje posljedice djelovanja štetnih metala na organizam.[11]



Slika 1.4 *Posljedice djelovanja štetnih metala na organizam*[13]

1.3.1. Toksičnost bakra

Bakar je teški metal čiji prosječni sadržaj u Zemljinoj kori iznosi 24-25 mg kg^{-1}, a u tlu 20-30 mg kg^{-1}. U niskim koncentracijama je esencijalan za funkcioniranje ljudskog organizma te njegov nedostatak može prouzrokovati bolesti kao što su anemija, osteoporoza, artritis, aritmije srca i probleme neurološke prirode. Optimalni dnevni unos ovog elementa je u granicama 0,5-0,6 mg. Ova količina se neravnomjerno raspoređuje u organizmu pa je prosječna koncentracija bakra u krvi 1,01 mg dm^{-3}, a u kostima 1-26 mg dm^{-3}, u mišićima oko 10 mg dm^{-3} i u jetri oko 30 mg dm^{-3}.[14]

Visoka koncentracija iona bakra u stanicama je toksična jer redukcijska svojstva ovog metala mogu rezultirati nastankom reaktivnih vrsta kisika koje razgrađuju masti,

nukleinske kiseline i proteine. Količina od 20 g bakrovog(II) sulfata je veoma otrovna za čovjeka, dok je doza od 60 g smrtonosna.[14]

Prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije, maksimalna dozvoljena koncentracija ovog metala u pitkoj vodi je 2 mg dm^{-3}. Prema standardima Republike Hrvatske, preporučena vrijednost je također 2 mg dm^{-3} za pitku vodu, dok je ova granica znatno niža za flaširanu vodu i iznosi 0,1 mg dm^{-3}.[15]

Pojačan industrijski razvoj doveo je do toga da se koncentracija ovog metala u prirodi iz godine u godinu povećava, čime se narušava prirodna ravnoteža. Efluenti koji sadrže bakrove ione nastaju pri preradi ruda, nafte, proizvodnji cementa, keramike, stakla, papira, itd. Onečišćenje zemljišta, površinskih i podzemnih voda toksičnim teškim metalima predstavlja ozbiljnu opasnost za ekosustav, kao i za zdravlje ljudi i životinja koji ga nastanjuju. U cilju smanjenja koncentracije iona bakra, efluenti se moraju pročišćavati, za što se koriste različite fizikalno-kemijske metode, ili njihove kombinacije: koagulacija, flokulacija, taloženje, filtracija, adsorpcija, ionska izmjena.[16]

1.4. BAKAR

Lat. *cuprum*, crveni metal gustoće 8,96 g cm^{-3}, poslije srebra je najbolji vodič topline i elektriciteta (slika 1.5). Dužim stajanjem potamni od oksida, a pod utjecajem atmosferilija s vremenom se prevlači zelenom patinom. Ne topi se u razrijeđenim kiselinama. U prirodi je rijedak u elementarnom stanju, može ga se naći raspršenog u stijenama u obliku sitnog zrnja, pločica, grančica ili mahovinasto isprepletenih niti (najčešće kao kemijski čistog ili s malo primjesa srebra i bizmuta).[17]

Slika 1.5 *Bakar u elementarnom stanju*[18]

Poznato je oko 240 ruda bakra. Najviše ga ima u sulfidnim rudama (malahit i azurit). Sulfidne i oksidne rude se u prirodi nalaze najviše sa sulfidom željeza, a rjeđe sa sulfidima drugih metala. Sadržaj bakra u rudama relativno je nizak. Bogate rude sadržavaju 3-10 % bakra. Zahvaljujući učinkovitim metodama obogaćivanja eksploatiraju se i siromašnije rude. Bakar je poznat još iz pretpovijesnih vremena, upotrebljavan je još u neolitiku (8 000 g. prije Krista). U Egiptu se koristio oko 5 000 g. prije Krista, za izradu oruđa i oružja (bronca), a dobivao se iz rudnika sa Sinajskog poluotoka. Na Cipru i Kreti koristi se od 3 000 g. prije Kristova rođenja. U antičko doba dolazio je gotovo isključivo s Cipra te je bio poznat pod nazivom ciparska ruda (lat. *aes*

cyprium) ili u kraćem obliku *cyprium*. Iz oksidnih ruda bakar se najčešće dobiva hidrometalurškim (mokrim) postupkom. Iz bogatijih sulfidnih ruda ili iz siromašnih sulfidnih ruda, koje su prethodno oplemenjene pomoću flotacije, bakar se izdvaja sukcesivnom oksidacijom i redukcijom u jamastim ili plamenim pećima. Tako se dobiva bakrenac ili bakreni kamenac, s oko 30-40 % bakra, a nakon toga sirovi bakar ili blister. Sirovi bakar sadrži 97 % bakra, ali nije još za upotrebu jer ima u sebi neke primjese (željezo, arsen, zlato i dr.). Primjese se moraju ukloniti, ili zbog njihove vrijednosti (zlato, srebro) ili zbog štetnog utjecaja (željeza, arsena i dr.) što se postiže taljenjem ili, češće, pomoću elektrolize (elektrolitski bakar s 99,96-99,99 % bakra).[17]

1.4.1. Spojevi bakra

Bakar je u spojevima jednovalentan i dvovalentan. Vodene otopine bakrovih(II) spojeva su stabilnije od otopina bakrovih(I) spojeva, a u suvišku pojedinih aniona (molekula) mogu se kompleksno vezati u sol ili ion, primjerice:

$$CuCl + 2NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_2]Cl$$

$$CuCN + 3KCN \rightarrow K_3Cu(CN)_4$$

$$Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Cu(OH)_4]^{2-}$$

$$CuCl_2 \times 2H_2O + 2H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_4]^{3+} + 2Cl^-$$

Grijan na zraku, oksidira se i pretvara u crveni bakrov(I) oksid (Cu_2O) i crni bakrov(II) oksid (CuO), koji služi kao boja za bojanje staklenih površina. Bakrov(II) sulfat (modra galica, $CuSO_4 \times 5H_2O$) dobiva se otapanjem bakra u sulfatnoj kiselini, a služi u vinogradstvu. Bazični bakrov(II) karbonat ($CuCO_3 \times Cu(OH)_2$) se stvara na bakrenim predmetima kao patina, a u prirodi se nalazi kao malahit. Bakrov(II) klorid ($CuCl_2$) upotrebljava se u proizvodnji nekih organskih boja i u pirotehnici.[17]

1.4.2. Svojstva i upotreba bakra

Zbog izuzetno visoke električne vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrih mehaničkih svojstava bakar ima široku primjenu, naročito u elektrotehnici. Većina

električnih vodova 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 svojstva bakrene patine, imaju veliku trajnost i specifičan izgled. U metalurgiji ima veliku primjenu kao legirajući metal.[17]

1.4.3. Legure bakra

Legure bakra su važni tehnički materijali odličnih mehaničkih svojstava. Mogu se dobro lijevati i obrađivati metodama tople i hladne deformacije te termičkim metodama. Bakrene legure su vrlo dobri vodiči električne struje i topline, a izuzetno su otporne prema koroziji i habanju. Prema sastavu, bakrene legure mogu se podijeliti na: tehničke legure bakra, bakar s manjim dodacima primjesa, mjedi i bronce. Proizvodi od bakra (uključujući i legure) sve više istiskuju razne vrste čelika i drugih jeftinijih materijala.[17] Tehnički bakar sadrži najmanje 99,5 % bakra, a ostalo su primjese. Bakar s manjim dodatcima ima visok sadržaj bakra (iznad 98 %), a osobine mu ovise o dodatcima.[17]

1.4.1.1. Mjedi

Mjedi (slika 1.6) su legure bakra i cinka kojima se mogu dodati i manje količine drugih metala (Sn, Fe, Mn, Ni, Al i Si). Mjedi su se donedavno puno više koristile u industriji i obrtu.[17]

Slika 1.6 *Proizvodi od mjedi*[19]

1.4.1.2. Bronca

Bronce (slika 1.7) su legure bakra i kositra, a odlikuju se visokom čvrstoćom i tvrdoćom te visokom otpornošću na koroziju. Značajne su bronce za valjanje (sadrže 6-9 % Sn) i lijevanje (4-10 % Sn). Nekada su se koristile za lijevanje topovskih cijevi, a danas uglavnom za ležajeve, dijelove crpki te armaturu parnih kotlova.[17]

Slika 1.7 *Bronca*[20]

1.4.1.3. Ostale legure bakra

Od ostalih legura bakra poznato je "novo srebro" (55-60 % Cu, 19-31 % Zn i 12-26 % Ni), bijele je boje i lijepog sjaja, antikorozivno je i lako se obrađuje deformacijom te konstantan (60 % Cu i 40 % Ni) kojemu se otpor gotovo ne mijenja s temperaturom (tj. ima vrlo mali temperaturni koeficijent otpora) pa se koristi za izradu reostata i u mjernoj tehnici.[17]

1.5. IONSKA IZMJENA

Ionska izmjena temelji se na procesu povratljive zamjene iona između čvrste faze (ionski izmjenjivač) i kapljevite faze (određene vrste iona u sirovoj vodi) primjenom ionskih izmjenjivača, koji imaju izrazito svojstvo izmjene iona u vodenim otopinama uz iznimnu kemijsku i fizikalnu stabilnost. Osim ove glavne prednosti, dodatne prednosti ionskih izmjenjivača su:[21]

- mekšanje se vrši na hladno,
- brzina reakcija je velika,
- uređaji su mali,
- izmjenjivači u određenim granicama nisu osjetljivi na promjene protoka i sastava sirove vode.

Ionska izmjena je povratljiv proces zamjene iona između krute (ionski izmjenjivač) i kapljevite faze-otopine u kojoj je izmjenjivač netopljiv:

$$\underset{\text{krutina}}{I^- A^+} + \underset{\text{otopina}}{B^+} \leftrightarrow \underset{\text{krutina}}{I^- B^+} + \underset{\text{otopina}}{A^+} \qquad (1.1)$$

gdje su:

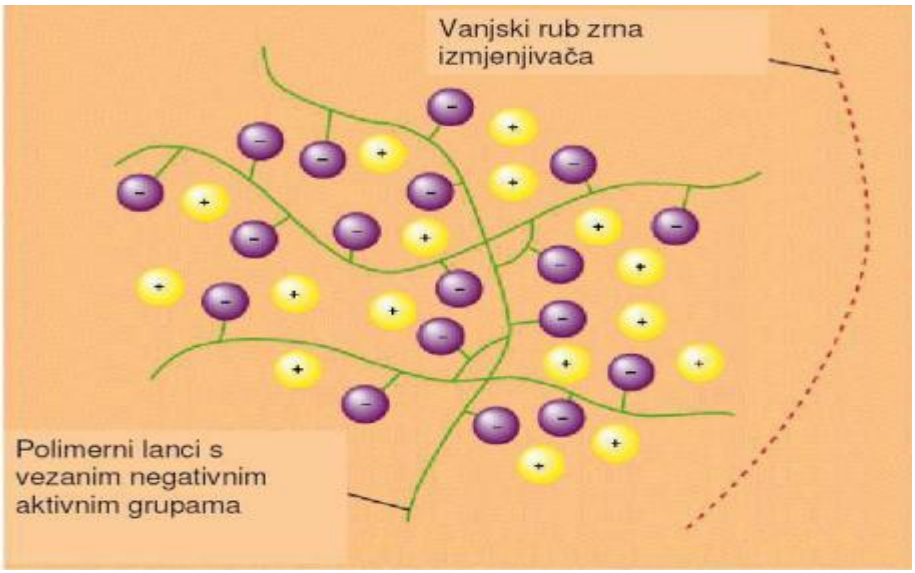
I – izmjenjivač

A i B – izmjenjivi ioni.[21]

1.5.1. Ionski izmjenjivači

Ionski izmjenjivači su čvrsti u vodi netopljivi makromolekularni polielektroliti koji pokazuju sposobnost izmjene iona, tj. iz otopine mogu primiti pozitivne ili negativne ione i zamijeniti ih ekvivalentnom količinom vlastitih iona.[21]

Na slici 1.8 prikazana je osnovna struktura ionskih izmjenjivača koja se sastoji od trodimenzijskog kostura (rešetke) na kojem su kemijskom vezom čvrsto vezane aktivne grupe koje disociraju. Ion vezan za aktivnu grupu ionskom vezom zove se protuion.



Slika 1.8 *Shematski prikaz strukture ionskog izmjenjivača*[21]

Protuioni su pokretljivi unutar rešetke (kostura), tako da se mogu lako otpuštati ili zamijeniti drugim protuionima istog predznaka iz otopine. Pri tome se osnovna struktura rešetke ne mijenja. Većina ionskih izmjenjivača proizvodi se na osnovi stirena, divinilbenzena (DVB), akrilne i metaakrilne kiseline.

Način djelovanja ionskih izmjenjivača:

Izmjena iona odvija se na aktivnim skupinama, a prema vrsti koji se izmjenjuju razlikuju se:[21]

1. kationski izmjenjivači - izmjenjuju kation sa svojih aktivnih grupa s kationom iz otopine. Aktivne grupe na koje je vezan protuion su najčešće: $-COO^-$, $-O^-$, $-SO_3^-$.
2. anionski izmjenjivači - kao protuion imaju OH^- ione vezane za aktivnu grupu te ih izmjenjuju s anionima iz otopine. Sadrže obično slijedeće aktivne grupe: $-NH_3^+$, $-NH_2^+$, $-NHR_3^+$.

1.6. ADSORPCIJA

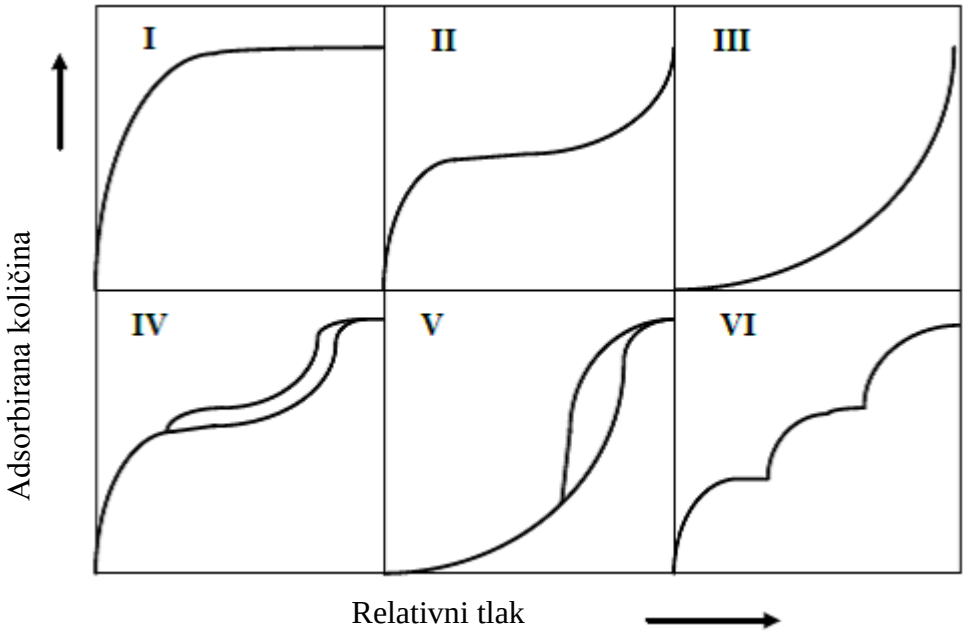
Adsorpcija (slika 1.9) je tehnološka operacija kod koje se na graničnoj površini između krute ili tekuće faze te plinovite ili tekuće faze nakuplja neka tvar iz plinske ili tekuće faze u koncentraciji većoj od koncentracije te tvari u plinskoj ili tekućoj smjesi. Zapravo se radi o nagomilavanju neke tvari na površini krute faze iz plina ili tekućine.[22]

Slika 1.9 *Tipovi adsorpcijskih izotermi*[23]

Adsorpcija se primjenjuje za sušenje i čišćenje plinova, čišćenje otopina (dezodorizacija, dekolorizacija), razdvajanje smjesa plinova ili para te kromatografiju. Služi za uklanjanje ili izdvajanje tvari prisutnih u malim količinama, a koje se na drugi način ne mogu izdvojiti ili je njihovo izdvajanje preskupo. Kruta tvar na čijoj se površini odvija adsorpcija naziva se *adsorbens*, a tvar koja se adsorbira *adsorptiv* ili *adsorbat*.[22]

1.6.1. Adsorpcijske izoterme

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa može se odrediti gravimetrijskom ili volumetrijskom metodom, a odnos između količine adsorbirane tvari i parcijalnog tlaka te tvari u plinskoj fazi (ili koncentracije tvari u kapljevitoj fazi) pri određenoj stalnoj temperaturi naziva se adsorpcijska izoterma.[24] Postoji šest tipova adsorpcijskih izotermi, a koje su prikazane na slici 1.10.



Slika 1.10 *Tipovi adsorpcijskih izotermi*[25]

Adsorpcijska ravnoteža se najčešće opisuje pomoću izoterme čiji parametri pokazuju svojstva površine i afinitet adsorbensa.[24]

1.7. SPEKTROSKOPIJA

Spektroskopija je područje fizike i kemije koje obuhvaća upotrebu elektromagnetskog zračenja različitih valnih duljina (npr. vidljivo svijetlo, ultra-ljubičasto, infra-crveno, mikrovalno, radiofrekvencije, X - zračenje itd.) u istraživanju sastava, strukture i svojstva materije. Osnova spektroskopije je interakcija elektromagnetskog zračenja s materijom pri čemu dolazi do razmjene energije. Spektroskopija se bavi mjerenjem i analizom elektromagnetskog zračenja koje može biti apsorbirano, emitirano ili raspršeno u uzorku tvari. Elektromagnetsko zračenje koje dolazi u interakciju s molekulama i koje se mjeri i analizira, donosi informaciju o dostupnim razinama energije.[26]

1.7.1. Spektrofotometar

Spektrofotometar je uređaj za analizu spektra elektromagnetskog zračenja. Sastoji se od izvora zračenja, monokromatora i detektora. Monokromator je tako izveden da je moguće mijenjati valnu duljinu zračenja koju propušta. Bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini nastaje spektar. Spektrofotometri mogu imati jedan ili dva snopa svjetlosti. Kod instrumenta s dva snopa upadni snop se dijeli na dva prije prolaska kroz uzorak. Jedan služi kao referentni snop, a drugi prolazi kroz uzorak.[27]

1.7.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

Spektroskopija u infracrvenom području se temelji na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama. Molekule apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza karakterističnim za vrstu veze i kemijsku skupinu. Iz položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpci infracrvenog spektra dobivaju se podatci o kemijskoj prirodi te funkcijskim skupinama koje su prisutne u uzorku.[28]

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom može:

- identificirati nepoznate materijale,
- odrediti kvalitetu ili postojanost uzorka
- odrediti količinu komponenata u mješavini.[28]

1.7.3. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije pri ravnotežnim uvjetima. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju ne teče struja ili teče tako malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama. Uz uvjet da su reakcije na elektrodama elektrokemijski reverzibilne, potenciometrija omogućuje određivanje promjene slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija te aktiviteta, odnosno koncentracija velikog broja kemijskih vrsta u otopinama. Razlika potencijala između elektroda ćelije se mjeri pomoću osjetljivih mjernih uređaja kao što su potenciometar i voltmetar s velikom ulaznom impedancijom (otporom) koji omogućuje minimalan tok struje. Potenciometrijska mjerenja se provode pomoću dvije elektrode. Jedna od njih je referentna elektroda čiji potencijal ne ovisi o aktivitetima kemijskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Druga je elektroda indikatorska čiji potencijal ovisi o aktivitetima (koncentraciji) jedne ili više kemijskih vrsta u ćeliji.[29]

1.7.3.1. Selektivne elektrode

Potencijal selektivnih membranskih elektroda ovisi o aktivitetu samo jedne ionske ili molekulske vrste u elektrokemijskoj ćeliji. U većini membranskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je zamjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane. Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina različitog sastava nastaje difuzijski potencijal kao posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Pritom svi ioni prisutni u jednoj odnosno drugoj otopini prolaze kroz dodirnu površinu. Pod pretpostavkom da su dvije elektrolitne otopine međusobno odijeljene polupropusnom membranom kroz koju može prolaziti samo jedna vrsta iona na membrani se javlja razlika potencijala zbog razdvajanja naboja, ovisno o aktivitetu tih aktivnih iona s jedne odnosno druge strane. Razlika potencijala nastaje kao posljedica razlike u broju aktivnih iona koji prelaze granicu faza u jednom odnosno drugom smjeru. Veći broj aktivnih iona prelazi iz faze u kojoj imaju veći aktivitet u fazu u kojoj je njihov aktivitet manji, nego obratno. Razlika potencijala koja tako nastaje smanjuje brzinu prijelaza aktivnih iona u jednom smjeru, a ubrzava prijelaz istih iona u suprotnom smjeru. Dinamička ravnoteža se uspostavlja kada je razlika potencijala tolika

da se izjednače brzine prijelaza aktivnih iona u oba smjera. Ravnotežna razlika potencijala naziva se Donnanov potencijal.[30]

1.7.3.1.1. Ion-selektivne elektrode s čvrstom membranom

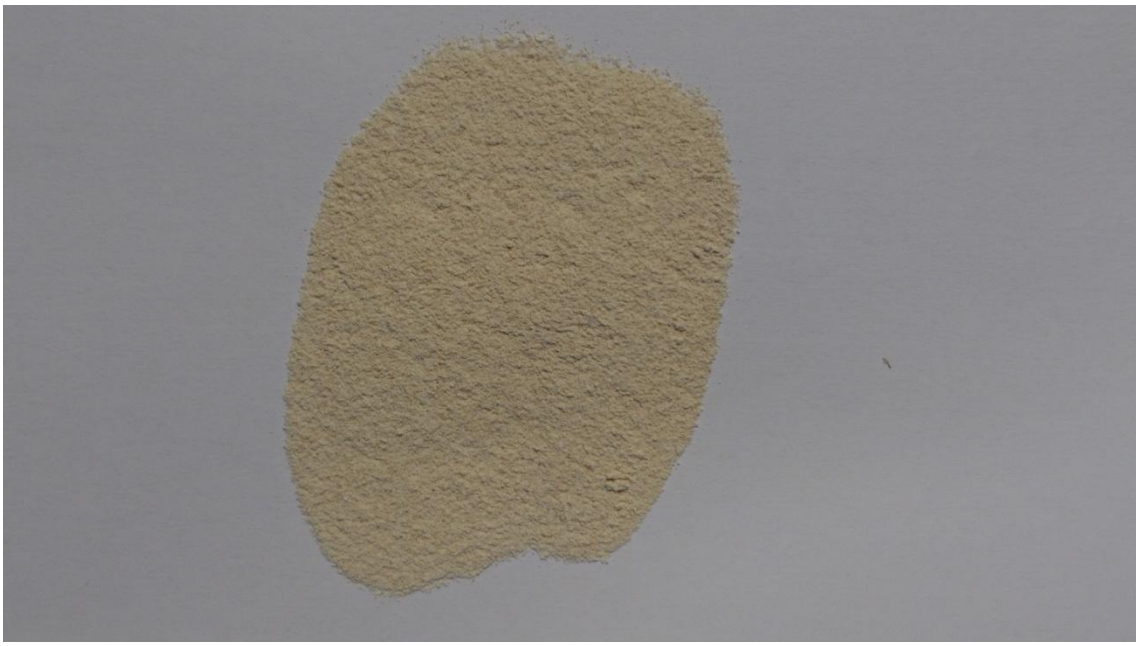
U izradi membranskih elektroda za mjerenje aktiviteta određene ionske ili molekulske vrste upotrebljavaju se i drugi materijali osim stakla. Od velikog broja materijala koji su istraženi za pripravu homogenih čvrstih membrana s Nernstovim odzivom za određeni kation odnosno anion kao najbolje su se pokazale u vodi teško topljive soli. Često se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je redovito samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Primjenom homogenih čvrstih membrana izrađene su ion-selektivne elektrode za ione Ag^{+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, S^{2+}, F^{-}, Cl^{-}, CN^{-}. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Elektrode su selektivne za ione sadržane u kristalu membrane. Površina elektrode selektivna je i na druge molekulske vrste koje s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izrađena od Ag_2S selektivna za ione Ag^{+}, Cl^{-} i Hg_2^{2+}, jer ion jednovalentne žive tvori teško topljiv sulfid.[30]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- ljuskice od jaja promjera čestica 0,08 – 0,125 μm (slika 2.1).



Slika 2.1 *Usitnjene ljuske od jaja*

- Bakrov(II) nitrat trihidrat: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (slika 2.2).

Slika 2.2 *Bakrov(II) nitrat trihidrat*

2.2. INSTRUMENTI

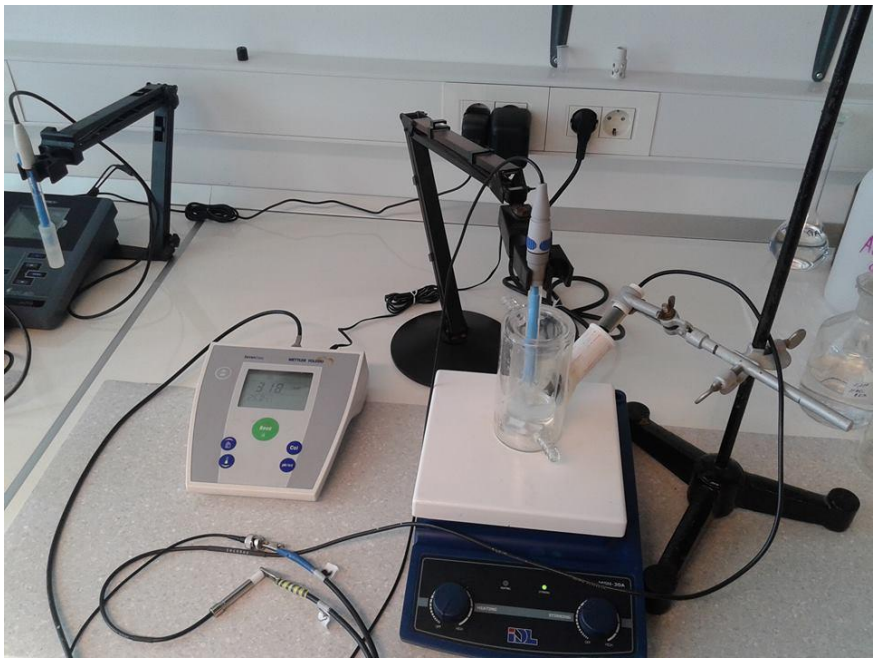
- Vodena kupelj s trešnjom Julabo SW22 (slika 2.3).

Slika 2.3 *Vodena kupelj s trešnjom*

- UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201 (slika 2.4).

Slika 2.4 *Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201*

- Elektrokemijska ćelija s elektrodama za mjerenje potencijala (slika 2.5).



Slika 2.5 *Elektrokemijska ćelija s elektrodama za mjerenje potencijala*

- Vibracijska tresilica Fritsch analysette 3 Spartan (slika 2.6).

Slika 2.6 *Vibracijska tresilica*

- FTIR IRAffinity-1 Shimadzu (slika 2.7).

Slika 2.7 *FTIR IRAffinity-1 Shimadzu*

- A13.0908-B Metalurški mikroskop sa svijetlim i tamnim poljem (slika 2.8).

Slika 2.8 *A13.0908-B Metalurški mikroskop sa svijetlim i tamnim poljem*

2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija

data :=

	0	1	2
0	0	1.45	$8 \cdot 10^{-3}$
1	0	2.54	0.014
2	0	5.25	0.029
3	0	10.08	0.052
4	0	14.8	0.076
5	0	18.22	0.095
6	0	33	0.171
7	0	48.47	0.247
8			
9			

$x := data^{\langle 1 \rangle}$ $\qquad$ $y := data^{\langle 2 \rangle}$

Linearna regresija

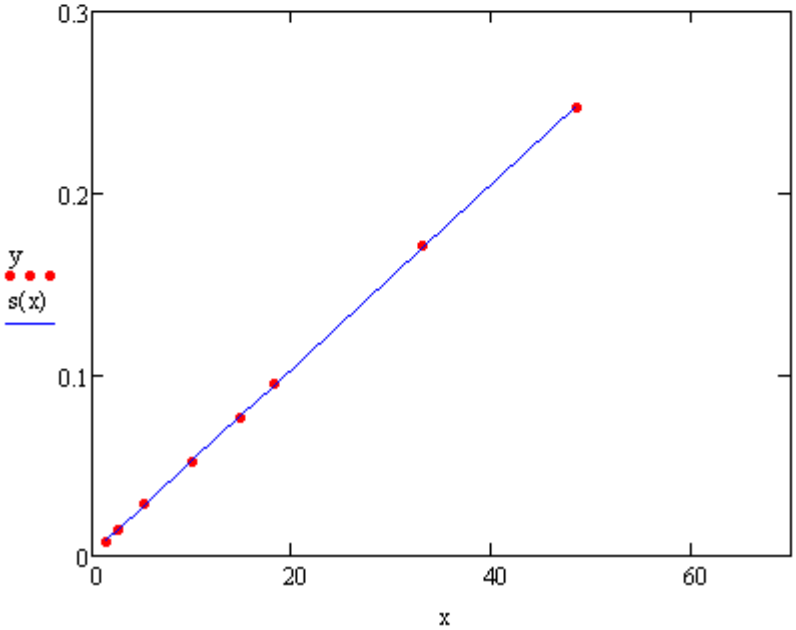
sjeciste $\qquad b_0 := intercept(x, y)$

$b_0 = 0.0013$

nagib $\qquad b_1 := slope(x, y)$

$b_1 = 0.0051$

$s(x) := 0.0013 + 0.0051 \cdot x$



Slika 2.9 *Baždarni pravac ovisnosti koncentracije (x) i apsorbancije (y)*

2.2.2. Baždarni pravac ovisnosti potencijala o logaritmu koncentracije bakra

data :=

	0	1	2
0	0	-5.699	220
1	0	-5.222	231
2	0	-5.097	235
3	0	-4.553	250
4	0	-4.168	264
5	0	-4.057	294
6	0	-3.727	276
7	0	-3.542	281
8	0	-3.166	291
9	0	-2.896	299
10	0	-2.498	312
11	0	-2.169	322
12			

$x := data^{\langle 1 \rangle}$ $\quad$ $y := data^{\langle 2 \rangle}$

Linearna regresija

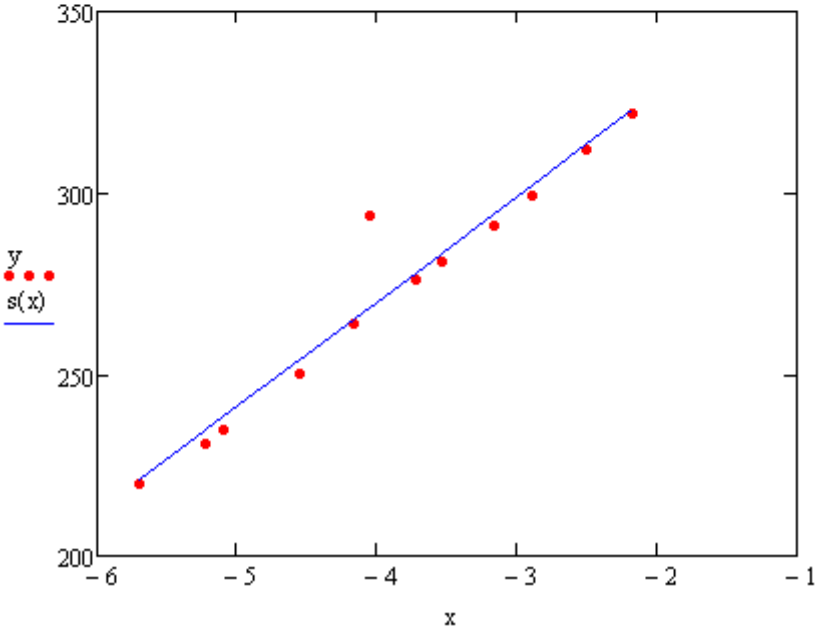
sjeciste $\quad b_0 := intercept(x,y)$

$b_0 = 385.4513$

nagib $\quad b_1 := slope(x,y)$

$b_1 = 28.8585$

$s(x) := 385.4513 + 28.8585 \cdot x$



Slika 2.10 *Baždarni pravac ovisnosti E° o log c(Cu^{2+})*

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Prikupljene ljuske od jaja se najprije operu u vodovodnoj, a zatim u destiliranoj vodi (slika 2.11) te ostave na sušenju. Nakon sušenja se pomoću mlinca za kavu usitne u fini prah. Ljuske od jaja se još dodatno usitnu u tarioniku s tučkom te prosiju vibracijskom tresilicom na željenu veličinu čestica. Za potrebe ovog diplomskog rada čestice su se prosijale na veličinu od 0,08 do 0,125 μm.

Slika 2.11 *Sušenje opranih ljuskica od jaja*

Vodene otopine bakrovih iona (3,881 mmol dm^{-3}, 7,780 mmol dm^{-3}, 11,763 mmol dm^{-3}, 19,305 mmol dm^{-3}, 30,576 mmol dm^{-3} te 39,390 mmol dm^{-3}) pripremljene su otapanjem $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ u destiliranoj vodi. Pripremljene otopine bakrovih iona različitih početnih koncentracija predstavljaju izvor teških metala. U svaki reaktor je odvagano 0,5 g usitnjenih ljuskica od jaja te 0,100 dm^{-3} vodene otopine teškog metala (slika 2.12).

Slika 2.12 *Reaktori u tresilici*

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 72 h. Nakon uspostave ravnoteže, uzima se uzorak koji se centrifugira i filtrira.

Mjerenje ravnotežne koncentracije bakrovih iona izvršeno je na dva načina:

- UV/VIS spektrofotometrom pri valnoj duljini od 810 nm,
- Potenciometrijskim određivanjem bakrovih iona u uzorcima. Tijekom mjerenja temperatura je bila stalna (25 °C), kao i miješanje pomoću magnetske miješalice koja je bila namještena na 200 okr min^{-1}. Prije potenciometrijskog određivanja bakrovih iona u ispitivanim uzorcima, testirana je bakar ion-selektivna elektroda prema bakrovim ionima u svrhu provjere odziva.

2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja

Količina sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja se izračuna kao razlika početne koncentracije bakrovih iona i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže, prema jednadžbi:

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

gdje je:

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

Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja izračunata je prema jednadžbi:

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

2.3.2. Obrada rezultata

Svi eksperimentalno dobiveni podatci su obrađeni matematičkim programskim paketom MATHCAD.

Količina bakrovih iona koja se sorbirala na ljuskicama jaja (q_e) izračuna se preko početne koncentracije bakrovih iona (c_0) i ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e) (iz eksperimentalnih podataka) pomoću jednadžbe (2.1.). Uspoređene su vrijednosti količina bakrovih iona sorbiranih na ljuskicama jaja (q_e) dobivene na dva načina:

- mjerenjem pomoću spektrofotometra,
- potenciometrijskim mjerenjima.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA

Početne koncentracije bakrovih iona u otopini su za obje metode određene spektrofotometrijski pri valnoj duljini od 810 nm. Dobivene apsorbancije su pomoću baždarnog pravca preračunate u koncentracije korištenjem Mathcada 14.

pocetne :=

	0	1
0	0.047	
1	0.093	
2	0.14	
3	0.229	
4	0.362	
5	0.466	
6		

apsorbancije za izračun početnih koncentracija bakrovih iona

$$po := pocetne^{\langle 0 \rangle}$$

$$c0 := \frac{po - 0.0012}{0.0118}$$

$$c0 = \begin{pmatrix} 3.881 \\ 7.780 \\ 11.763 \\ 19.305 \\ 30.576 \\ 39.390 \end{pmatrix}$$

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

3.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA NAKON 72 SATA

ravnotezne72 :=

	0	1
0	0.04	
1	0.073	
2	0.08	
3	0.07	
4	0.113	
5	0.196	
6		

apsorbancije za izračun ravnotežnih koncentracija bakrovih iona (mmol dm^{-3})

$$rav72 := ravnotezne72^{\langle 0 \rangle}$$

$$ce := \frac{rav72 - 0.0012}{0.0118}$$

$$ce = \begin{pmatrix} 3.288 \\ 6.085 \\ 6.678 \\ 5.831 \\ 9.475 \\ 16.508 \end{pmatrix}$$

koncentracije bakrovih iona u otopini u ravnoteži (mmol dm^{-3})

3.3. POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA NAKON 72 SATA

$n := 6$

$i := 1..6$

$a_i :=$

312
321
322
321
326
335

izmjerene vrijednosti potencijala E^0 (mV)

$$b_i := \frac{a_i - 385.4513}{28.8585}$$

$b_i =$

-2.5452
-2.2334
-2.1987
-2.2334
-2.0601
-1.7482

izračunate vrijednosti logaritma koncentracije bakrovih iona u otopini u ravnoteži (mmol dm^{-3})

$c_i := 10^{(b_i)}$

$c_i =$

0.00284956
0.00584311
0.00632843
0.00584311
0.0087077
0.01785541

koncentracije bakrovih iona u otopini u ravnoteži (mol dm^{-3})

ravnotezne72 :=

	0	1
0	$2.85 \cdot 10^{-3}$	
1	$5.843 \cdot 10^{-3}$	
2	$6.328 \cdot 10^{-3}$	
3	$5.843 \cdot 10^{-3}$	
4	$8.708 \cdot 10^{-3}$	
5	0.018	

$cr := ravnotezne72^{\langle 0 \rangle}$

$ce := cr \cdot 1000$

$$ce = \begin{pmatrix} 2.8496 \\ 5.8431 \\ 6.3284 \\ 5.8431 \\ 8.7077 \\ 17.8554 \end{pmatrix}$$

koncentracije bakrovih iona u otopini u ravnoteži (mmol dm^{-3})

3.4. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA LJUSKICAMA JAJA TE UČINKOVITOSTI SORPCIJE

Količina sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja se računa prema jednadžbi (2.1.).

$$qe := \frac{(c0 - ce) \cdot V}{mljuskice}$$

$$qe = \begin{pmatrix} 0.119 \\ 0.339 \\ 1.017 \\ 2.695 \\ 4.22 \\ 4.576 \end{pmatrix}$$

količina bakrovih iona sorbiranih na ljuskicama jaja (mmol g^{-1})

Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja se računa prema jednadžbi (2.2.).

$$\frac{(c0 - ce) \cdot 100}{c0} = \begin{pmatrix} 15.284 \\ 21.786 \\ 43.228 \\ 69.798 \\ 69.013 \\ 58.090 \end{pmatrix}$$

učinkovitost sorpcije bakrovih iona sorbiranih na ljuskicama jaja (%)

3.5. POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA LJUSKICAMA JAJA TE UČINKOVITOSTI SORPCIJE

Količina sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja se računa prema jednadžbi (2.1.).

$$qe := \frac{(c0 - ce) \cdot V}{mljuskice}$$

$$qe = \begin{pmatrix} 0.206 \\ 0.387 \\ 1.087 \\ 2.692 \\ 4.374 \\ 4.307 \end{pmatrix}$$

količina bakrovih iona sorbiranih na ljuskicama jaja (mmol g^{-1})

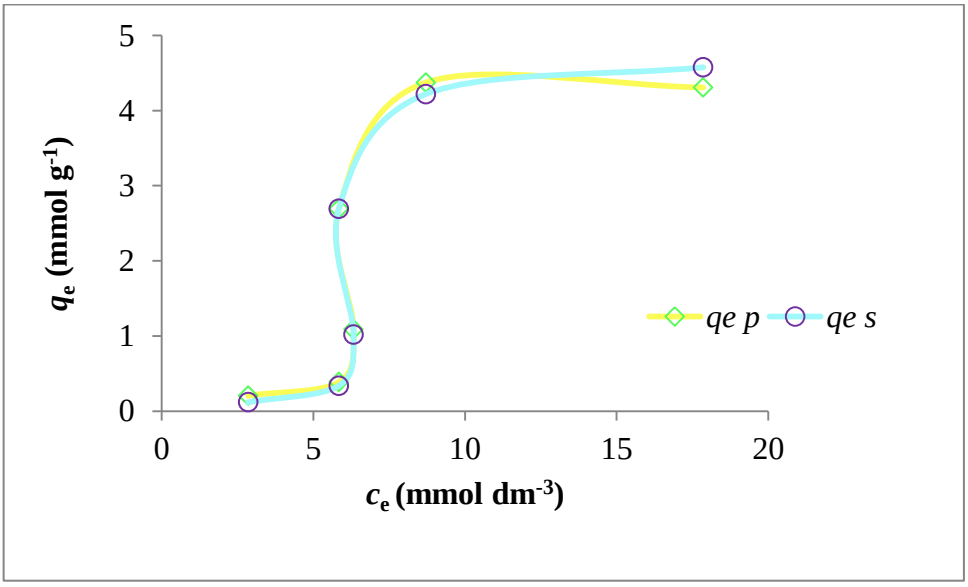
Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja se računa prema jednadžbi (2.2.).

$$\frac{(c0 - ce) \cdot 100}{c0} = \begin{pmatrix} 26.583 \\ 24.892 \\ 46.199 \\ 69.733 \\ 71.521 \\ 54.670 \end{pmatrix}$$

učinkovitost sorpcije bakrovih iona sorbiranih na ljuskicama jaja (%)

3.6. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA

Slika 3.1 prikazuje ovisnost ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona (q_e) na ljuskicama jaja o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini (c_e) dok je u tablici 3.1 prikazana učinkovitost sorpcije bakrovih iona izračunata prema jednadžbi (2.2.) za obje korištene metode (spektrofotometriju i potenciometriju).



Slika 3.1 *Ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini u ovisnosti o količini bakrovih iona sorbiranih na ljuskicama jaja:*
q_e s određena spektrofotometrijski,
q_e p određena potenciometrijski

Iz slike 3.1 uočava se kako su obje korištene metode dale približno jednake rezultate mjerenja jer se krivulje u nekim dijelovima u potpunosti preklapaju. Može se zaključiti kako su obje metode jednako dostatne za određivanje koncentracije bakrovih iona u ravnotežnim otopinama nakon procesa sorpcije.

Količina sorbiranih bakrovih iona (q_e) polako raste s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e), a zatim dolazi do naglog skoka i u konačnici do uspostave ravnoteže koja bi trebala predstavljati ravnotežnu količinu sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja. Dobivena vrijednost maksimalne količine sorbiranih bakrovih iona (za spektrofotometrijska mjerenja iznosi q_e = 4,576 mmol g^{-1}, dok za potenciometrijska

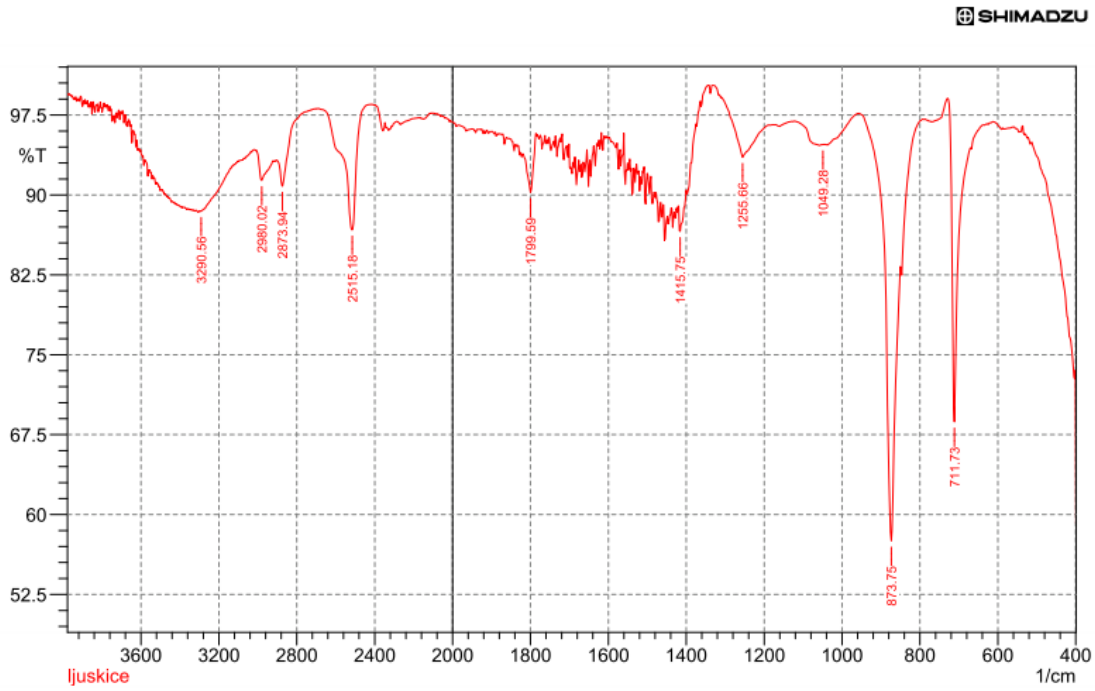
mjerenja iznosi q_e = 4,307 mmol g^{-1}) predstavlja ujedno i ravnotežnu količinu bakrovih iona koji se mogu vezati na ljuskicama jaja za uvjete pri kojima je eksperiment proveden (308 K, 200 okr min^{-1}, 72 h).

Tablica 3.1 *Učinkovitost sorpcije bakrovih iona primjenom ljuskica jaja*

Početna koncentracija otopine (mmol dm^{-3})	Učinkovitost sorpcije spektrofotometrijski (%)	Učinkovitost sorpcije potenciometrijski (%)
3,881	15,284	26,583
7,780	21,786	24,892
11,763	43,228	46,199
19,305	69,798	69,733
30,576	69,013	71,521
39,390	58,090	54,670

Iz tablice 3.1 se iščitava da učinkovitost sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja određena pomoću obje metode neznatno odudara za sve početne koncentracije, osim za najnižu gdje se uočava razlika od 10 %. Također, učinkovitost sorpcije bakrovih iona raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini te dostiže svoju maksimalnu vrijednost za početnu koncentraciju bakrovih iona od 19,305 mmol dm^{-3} za spektrofotometrijska mjerenja, dok je ta vrijednost kod potenciometrijske metode određena pri početnoj koncentraciji od 30,576 mmol dm^{-3}. Nakon toga dolazi do pada učinkovitosti sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja.

3.5. FTIR ANALIZA LJUSKICA JAJA



Slika 3.2 *FTIR analiza ljuskica jaja prije sorpcije*

Spektar ljuske jaja (slika 3.2) karakterizira Fermijev rezonantni dublet vrpci u području ~3600-3000 cm^{-1} s maksimumom pri 3290 cm^{-1}. Navedena vrpca, označene kao amid A, posljedica je istezanja N–H veze u rezonanciji s prvim višim tonom amida II.[31] Vibracijske vrpce pri 2980 i 2873 cm^{-1} pripisane su antisimetričnom i simetričnom istezanju C–H veza metilenskih i metilnih skupina. Karakteristične vibracijske vrpce u IR spektrima proteina odnosno membrani ljuske jaja nalaze se pri 1799 cm^{-1} i 1255 cm^{-1} i u literaturi se označavaju kao amid I, amid II i amid III vibracije.[32]

Amid I vibracija potječe većinom od istezanja C=O veze amidne skupine (70-85 %) koja je u manjoj mjeri združena sa svijanjem N–H veze u ravnini i istezanjem C–N veze. Vrpce amida II odnosno amida III kombinacija su svijanja N–H veze u ravnini i istezanja C–N veze s malim doprinosom vibracija svijanja C=O veze u ravnini te istezanja C–C veze. Preostale vrpce pri 1415 i 1049 cm^{-1} odnose se na istezne vibracije –C=C veze, C=O veze karboksilne skupine te C–O veze. Dvije najveće vrpce pri 873 i 715 cm^{-1} upućuju na prisutnost kalcijevog karbonata.[33]

3.5. MIKSROSKOPSKA ANALIZA LJUSKICA JAJA

Na slikama 3.3 i 3.4 prikazani su mikroskopski snimci ljuskica jaja nakon sorpcije bakra pri uvećanjima od 50x i 200x.

Slika 3.3 *Mikroskopski snimak ljuskica jaja nakon sorpcije pri uvećanju 50x*

Slika 3.4 *Mikroskopski snimak ljuskica jaja nakon sorpcije pri uvećanju 200x*

Na obje snimke se mogu uočiti čestice ljuskica jaja nepravilnog oblika. Čestice su obojene plavom bojom što dovodi do zaključka kako je proces sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja uspješno proveden. Također su uočavaju svjetlije bijele niti koje potječu od porozne membrane ljuskica jaja. Snimak potvrđuje da se membrane ljuskica jaja sastoje od mnogo isprepletenih poroznih vlakana.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivana je sorpcija bakrovih iona iz otopina bakrova(II) nitrata trihidrata, različitih početnih koncentracija (3,881 mmol dm^{-3}, 7,780 mmol dm^{-3}, 11,763 mmol dm^{-3}, 19,305 mmol dm^{-3}, 30,576 mmol dm^{-3} te 39,390 mmol dm^{-3}) na ljuskicama jaja u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 308 K, brzina okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanje od 72 h. Ravnotežne koncentracije bakrovih iona su određene spektrofotometrijski i potenciometrijski.

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- Kako su obje metode jednako dobre za određivanje koncentracije bakrovih iona u ravnotežnim otopinama nakon procesa sorpcije jer su dale približno jednake rezultate mjerenja. Krivulje ovisnosti količine sorbiranih bakrovih iona o ravnotežnim koncentracijama bakrovih iona u otopinama se u nekim dijelovima u potpunosti preklapaju.

- Količina sorbiranih bakrovih iona (q_e) lagano raste s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini (c_e), a zatim dolazi do naglog skoka i u konačnici do uspostave ravnoteže koja bi trebala predstavljati ravnotežnu količinu sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja. Dobivena vrijednost maksimalne količine sorbiranih bakrovih iona (za spektrofotometrijska mjerenja iznosi q_e = 4,576 mmol g^{-1}, dok za potenciometrijska mjerenja iznosi q_e = 4,307 mmol g^{-1}) predstavlja ujedno i ravnotežnu količinu bakrovih iona koji se mogu vezati na ljuskicama jaja za uvjete pri kojima je eksperiment proveden (308 K, 200 okr min^{-1}, 72 h).

- Učinkovitost sorpcije bakrovih iona raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini te dostiže svoju maksimalnu vrijednost za početnu koncentraciju bakrovih iona od 19,305 mmol dm^{-3} za spektrofotometrijska mjerenja, dok je ta vrijednost kod potenciometrijske metode određena pri početnoj koncentraciji od 30,576 mmol dm^{-3}.

- FTIR analiza potvrđuje karakterističan kemijski sastav ljuskica jaja.

- Mikroskopski snimci potvrđuju uspješnost sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja, kao i da se membrane ljuskica jaja sastoje od mnogo isprepletenih poroznih vlakana.

5. LITERATURA

1. *A. Mittal, M. Teotia, R. K. Soni, J. Mittal*, Applications of Egg Shell and Egg Shell Membrane as Adsorbents: A Review, J. Mol. Liq. **223** (2016) 376–387.

2. URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Jaje (17.07.2017.)

3. URL:http://porodica-zdravljeiljepota.blogspot.hr/2016/07/ljuska-jaja-za-zdravlje-zglobova-kod.html (15.08.2017.)

4. *J. Carvalho, A. Ribeiro, J. Graça, J. Araújo, C. Vilarinho, F. Castro*, Adsorption process onto an innovative eggshell-derived low-cost adsorbent in simulated effluent and real industrial effluents, Wastes: Solutions, Treatments And Opportunities, 1st International Conference, September 12 – 14, 2011.

5. URL:https://www.scribd.com/doc/169473654/Te%C5%A1ki-metali (18.08.2017.)

6. URL:http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx (20.08.2017.)

7. *B. J. Alloway*, Source of Heavy Metals and Metalloids in Soil, Heavy Metals in Soils poglavlje u Environmental Pollution, **22** (2013) str. 11–50.

8. *F. Plavšić, A. Wolf-Čoporada, Z. Lovrić, K. Capak*, Osnove toksikologije, Hrvatski zavod za toksikologiju, O-tisak d.o.o., Zagreb 2001.

9. URL:https://matrixworldhr.files.wordpress.com/2013/04/zagac491enje.jpg?w=350&h=200&crop=1 (22.08.2017.)

10. URL:http://www.who.int/en/ (25.08.2017.)

11. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2014.

12. *Z. Lončarić, I. Kadar, Z. Jurković, V. Kovačević, B. Popović, K. Karalić*, Teški metali od polja do stola Proceedings: 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, Opatija. Croatia str. 14–23.

13. URL:http://www.blic.rs/vesti/drustvo/u-vocu-i-povrcu-olovo-i-arsen/gzp6ke9 (28.08.2017.)

14. URL:https://www.scribd.com/doc/76046659/Bakar (02.09.2017.)

15. URL:https://zdravlje.gov.hr/UserDocsImages//2017%20Sanitarna//Godi%C5%A1nje%20izvje%C5%A1%C4%87e%20o%20radu%20sanitarne%20inspekcije%20za%202016.%20godinu%20u%20podru%C4%8Dju%20sigurnosti%20hrane%20-%20web.pdf (05.09.2017.)

16. *F. Monteil-Rivera, M. Fedoroff,* Sorption of inorganic species on apatites from aqueous solutions. A. T. Hubbard (ur.), Encyclopedia of surface and colloid science, New York: Marcel Dekker (2002) str. 1–26.

17. URL:http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/index.html#OPCENITO (10.09.2017.)

18. URL:http://www.koval.hr/blogeky/minerali/minerali/bakar.html (11.09.2017.)

19. URL:https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/95/Brass.jpg/220px-Brass.jpg (12.09.2017.)

20. URL:http://www.strojopromet.com/bronca/ (15.09.2017.)

21. *J. Zelić*, Praktikum iz procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.

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

23. URL:http://www.otpadne-vode.com/freshwave-osnovne-informacije.html (16.09.2017.)

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

25. URL:https://gasadsorptiontech.wordpress.com/tag/adsorption-isotherm-types/ (25.09.2017.)

26. URL:https://www.phy.uniri.hr/files/nastava/stranice_kolegija/fizicki_praktikum_IV_ECTS_6/8%20Spektroskopija.pdf (24.09.2017.)

27. URL:www.pbf.unizg.hr/content/download/4951/32316/version/2/.../spektrofotometar1.pdf (24.09.2017.)

28. URL:Caltech.edu, htpp://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf (24.09.2017.)

29. *N. Đonlagić*, Elektroanalitičke metode, Univerzitet u Tuzli, Tuzla, 2002.

30. *M. Metikoš-Huković*, Elektrokemija, Interni udžbenik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2000.

31. *P. Garidel, S. Heidrun*, Fourier-transform midinfrared spectroscopy for analysis and screening of liquid protein formulations, BioProcess Int. **4** (2006) 48–55.

32. *M. K. Rath, B. H. Choi, M. J. Ji, K. T. Lee*, Eggshell-membrane-templated synthesis of hierarchically-ordered NiO–C.8Gd0.2O1.9 composite powders and their electrochemical performances as SOFC anodes, Ceram. Int. **40** (2014) 3295–3304.

33. *W. T. Tsai, J. M. Yang, C. W. Lai, Y. H. Cheng, C. C. Lin, C. W. Yeh*, Characterization and adsorption properties of egg-shells and eggshell membrane, Biores. Tech. **97** (2006) 488–493.