

Utjecaj pH vrijednosti na spontano taloženje kalcijeva karbonata uz dodatak poli-L-asparginske kiseline ; Kemija u kapljici tvrde vode

Vojtkuf, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:502020>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Iva Vojtkuf

**UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA SPONTANO
TALOŽENJE KALCIJEVA KARBONATA UZ
DODATAK POLI-L-ASPARAGINSKE KISELINE**

KEMIJA U KAPLJICI TVRDE VODE

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre edukacije fizike i kemije

Zagreb, 2021.

Istraživački dio ovog diplomskog rada izrađen je u Laboratoriju za procese taloženja Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Jasminke Kontrec i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Branke Njegić Džakula. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je prof. dr. sc. Davor Kovačević.

Metodički dio ovog diplomskog rada izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš-Sermek.

Zahvale

Veliko hvala, u prvom redu, mentorici dr. sc. Jasminki Kontrec na primanju u mentorstvo i nesebičnoj pomoći tijekom izrade i pisanja istraživačkog dijela rada. Hvala Vam na svom strpljenu, svim stručnim i životnim savjetima i razgovorima te prijateljskom pristupu.

Veliko hvala mentorici metodičkog dijela rada izv. prof. dr. sc. Druginji Mrvoš-Sermek na prenesenom metodičkom znanju i svim savjetima vezanim za rad u školi tijekom cijelog studija i tijekom pisanja ovog rada. Također se zahvaljuem dragoj Ireni Jurič na svojoj pomoći tijekom izvođenja pokusa jer bez Vas labos iz metodike ne bi bio potpun.

Veliko hvala komentoru prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću koji mi je dao priliku za istraživački dio ovog rada. Hvala Vam na svojoj nesebičnoj pomoći i organizaciji svega ovoga.

Veliko hvala i neposrednoj voditeljici istraživačkog dijela rada dr. sc. Branki Njegić Džakula na svojoj pomoći, strpljenju, savjetima i razgovorima. Hvala Vam što ste imali rješenje za sve moje tehničke probleme tijekom pisanja rada.

Hvala svim mojim kolegicama i kolegama bez kojih sve ove godine provedene na fakultetu ne bi imale smisla. Osobito hvala Ivanu I. koji je sa mnom prošao kroz sve srednjoškolske i studentske dane. Isto tako posebno hvala Magdaleni, Luciji, Ana-Mariji, Lauri i Ivanu U.

Hvala svim mojim prijateljima i prijateljicama, a osobito hvala Marti, Lari, Mariji i Irmi za podršku i dijeljenje fakultetskih briga i muka.

*Na kraju najveće hvala dugujem svojoj Obitelji i dečku Davidu.
Mama i tata hvala vam jer bez vas ništa od ovoga ne bi bilo moguće!*

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. <i>Biom mineralizacija.....</i>	<i>2</i>
2.1.1. <i>Mehanizmi nastajanja biom minerala.....</i>	<i>2</i>
2.1.2. <i>Funkcija organske matrice.....</i>	<i>3</i>
2.2. <i>Kalcijev karbonat.....</i>	<i>4</i>
2.2.1. <i>Kalcijev karbonat u biom mineralizaciji.....</i>	<i>5</i>
2.3. <i>Procesi taloženja.....</i>	<i>5</i>
2.3.1. <i>Nukleacija</i>	<i>6</i>
2.3.2. <i>Rast kristala</i>	<i>6</i>
2.3.3. <i>Otapanje kristala.....</i>	<i>7</i>
2.3.4. <i>Starenje kristala</i>	<i>7</i>
§ 3. RAČUNANJE POČETNIH PARAMETARA TALOŽNIH SUSTAVA	8
§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO	12
4.1. <i>Eksperimentalni postupci</i>	<i>12</i>
4.1.1. <i>Priprema otopina</i>	<i>12</i>
4.1.2. <i>Spontano taloženje CaCO₃ u modelnom sustavu (sustav bez dodatka poli-L-asparaginske kiseline).....</i>	<i>12</i>
4.1.3. <i>Spontano taloženje CaCO₃ uz dodatak poli-L-asparaginske kiseline</i>	<i>13</i>
4.2. <i>Eksperimentalne tehnike</i>	<i>14</i>
4.2.1. <i>Potenciometrija.....</i>	<i>14</i>
4.2.2. <i>Infracrvena spektroskopija.....</i>	<i>14</i>
4.2.3. <i>Pretražna elektronska mikroskopija</i>	<i>15</i>
§ 5. REZULTATI I RASPRAVA	16
5.1. <i>Utjecaj početne pH vrijednosti na spontano taloženje CaCO₃ u modelnim taložnim sustavima (sustavi bez dodatka poli-L-asparaginske kiseline).....</i>	<i>16</i>
5.2. <i>Utjecaj početne pH vrijednosti na spontano taloženje CaCO₃ u taložnim sustavima uz dodatak poli-L-asparaginske kiseline</i>	<i>20</i>
5.3. <i>Sinergijski efekt poli-L-asparaginske kiseline i Mg²⁺ na spontano taloženje CaCO₃ pri različitim početnim pH vrijednostima</i>	<i>24</i>
§ 6. ZAKLJUČCI.....	29

§ 7. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	31
§ 8. LITERATURNI IZVORI.....	32
§ 9. DODATAK.....	34
§ 10. METODIČKI DIO.....	36
10.1. <i>Uvod.....</i>	<i>36</i>
10.2. <i>O nastavi kemije.....</i>	<i>37</i>
10.2.1. <i>Kemija kao nastavni predmet.....</i>	<i>37</i>
10.2.2. <i>Obrazovne strategije, metode i postupci u poučavanju kemije.....</i>	<i>37</i>
10.2.3. <i>Sociološki oblici rada u nastavi kemije.....</i>	<i>38</i>
10.2.4. <i>Grupni oblik rada.....</i>	<i>38</i>
10.3. <i>Upute za nastavnika.....</i>	<i>39</i>
10.3.1. <i>Teorijski pregled.....</i>	<i>39</i>
10.3.2. <i>Osvrt na udžbeničku literaturu.....</i>	<i>45</i>
10.3.3. <i>Potrebna predznanja i odgojno-obrazovni ciljevi i ishodi.....</i>	<i>47</i>
10.3.4. <i>Priprema uz predloženi radni listić.....</i>	<i>48</i>
10.3.5. <i>Prijedlog radnog listića za nastavnu jedinicu „Kemija u kapljici tvrde vode“.....</i>	<i>54</i>
10.4. <i>Zaključak.....</i>	<i>61</i>
10.5. <i>Literaturni izvori.....</i>	<i>62</i>
10.6. <i>Dodatak.....</i>	<i>63</i>
§ 11. ŽIVOTOPIS.....	LXIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA SPONTANO TALOŽENJE KALCIJEVA KARBONATA UZ DODATAK POLI-L-ASPARAGINSKE KISELINE; KEMIJA U KAPLJICI TVRDE VODE

Iva Vojtkuf

Ovaj rad sastoji se od istraživačkog i metodičkog dijela. U istraživačkom dijelu istražen je proces spontanog taloženja kalcijeva karbonata u prisustvu poli-L-asparaginske kiseline kao modelnog taložnog sustava za istraživanja biomineralizacije u morskim organizmima. Napredovanje procesa taloženja praćeno je potencijometrijski, a talozi karakterizirani infracrvenom spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom. Svi relevantni početni parametri taložnog sustava (prezasićenost, omjer aktiviteta kalcijevih i karbonatnih iona, temperatura, ionska jakost) bili su konstantni, a promatrani su utjecaji početnog pH (pH_0) u rasponu od 8,5 do 10,5 te koncentracije poli-L-asparaginske kiseline. Proces taloženja kalcijeva karbonata je inhibiran u cijelom ispitivanom području pH_0 vrijednosti zbog djelovanja poli-L-asparaginske kiseline, a efekt je izraženiji u sinergiji s Mg^{2+} ionima. U metodičkom dijelu rada pod naslovom *Kemija u kapljici tvrde vode* načinjen je pregled i kritički osvrt udžbeničke i stručne literature na zadanu temu. Opisana je nastavna jedinica za 90-minutni nastavni sat za učenike četvrtog razreda gimnazije te su predloženi radni listić i uputa za nastavnike temeljena na učenju otkrivanjem.

(76 stranica, 22 slike, 12 tablica, 54 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: aragonit, biomineralizacija, kalcijev karbonat, kalcit, poli-L-asparaginska kiselina, spontano taloženje, vaterit, poučavanje kemije, učenje otkrivanjem, karbonatna tvrdoća

Mentor: dr. sc. Jasminka Kontrec, viši zn. sur.

Neposredni voditelj: dr. sc. Branka Njegić Džakula, zn. sur.

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): prof. dr. sc. Davor Kovačević

Ocjenitelji:

1. dr. sc. Jasminka Kontrec, viši zn. sur.
2. izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
3. doc. dr. sc. Maja Planinić
4. prof. dr. sc. Nenad Pavin

Zamjena:

1. prof. dr. sc. Davor Kovačević
2. dr. sc. Katarina Jeličić, pred.

Datum Diplomskog ispita: 2. prosinca 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

INFLUENCE OF pH ON CALCIUM CARBONATE SPONTANEOUS PRECIPITATION WITH THE ADDITION OF POLI-L-ASPARTIC ACID; CHEMISTRY IN A DROP OF HARD WATER

Iva Vojtkuf

This Diploma thesis consist of two parts: the research part and the methodological part. The research part investigates the process of spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of poly-L-aspartic acid as a model precipitation system for biomineralization research in marine organisms. The progress of the precipitation process was monitored potentiometrically and the precipitate were characterized by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. All relevant initial parameters of the precipitation system (supersaturation, calcium and carbonate ion activity ratio, temperature, ionic strength) were constant and the influence of the initial pH (pH_0) in the range of 8,5 to 10,5 and the concentration of poly-L-aspartic acid were investigated. The process of calcium carbonate precipitation is inhibited in the whole examined range of pH_0 values due to the influence of poly-L-aspartic acid, and the effect is more pronounced in synergy with Mg^{2+} ions. In the methodological part of the Thesis entitled *Chemistry in a drop of hard water*, critical review of textbooks and professional literature was made. The class for a 90-minute lesson for fourth-grade high school students is described while worksheets and instructions based on discovery learning are proposed to teachers as well.

(76 pages, 22 figures, 12 tables, 54 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: aragonite, biomineralization, calcium carbonate, calcite, poly-L-aspartic acid, spontaneous precipitation, vaterite, teaching chemistry, discovery learning, carbonate hardness

Mentor: Dr. Jasminka Kontrec, Senior research associate

Methodical part mentor: Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor

Assistant mentor: Dr. Branka Njegić Džakula, Research associate

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Davor Kovačević, Full Professor

Reviewers:

1. Dr. Jasminka Kontrec, Senior research associate
2. Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor
3. Dr. Maja Planinić, Assistant Professor
4. Dr. Nenad Pavin, Full Professor

Substitutes: Dr. Davor Kovačević, Full Professor and Dr. Katarina Jeličić, Lecturer

Date of exam: December 2, 2021.

§ 1. UVOD

Najrašireniji i najvažniji spoj kalcija u prirodi je kalcijev karbonat (CaCO_3). Kalcijev karbonat čini 4 % Zemljine kore. Nastaje sedimentacijom fosiliziranih morskih mikroorganizama tijekom milijuna godina, a najčešće se pojavljuje u obliku krede, vapnenca ili mramora. Nadalje, kalcijev karbonat se koristi u proizvodnji punila, gume, boja, lijekova...¹ Kalcijev karbonat nastaje u živim organizmima procesom biomineralizacije.² Djelovanje organskih i anorganskih, prirodnih ili sintetičkih, molekula i iona na taloženje kalcijeva karbonata dovodi do promjene sastava i karakteristika nastalog taloga. U ovom radu proučavat će se djelovanje poli-L-asparaginske kiseline (pAsp) na spontano taloženje kalcijeva karbonata pri čemu pAsp predstavlja simplificirani sintetski analog prirodnih organskih makromolekula pronađenih u organskim matricama biominerala mekušaca.

Cilj ovog rada je utvrditi kako pAsp u taložnim sustavima u uvjetima istih početnih prezasićenosti, ionske jakosti, omjera aktiviteta kalcijevih i karbonatnih iona te temperature, a različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 8,5 do 10,5 utječe na kinetiku i svojstva istaloženog kalcijeva karbonata. Ovo pH područje uključuje i vrijednosti relevantne za oponašanje uvjeta povezanih s biomineralizacijom u morskim organizmima. U tu svrhu istražiti će se:

- napredovanje procesa taloženja potenciometrijski (mjerenjem pH otopine u ovisnosti o vremenu)
- sastav, morfologija i veličina čestica nastale čvrste faze eksperimentalnim metodama kao što su infracrvena spektroskopija, svjetlosna i pretražna elektronska mikroskopija.

Pretpostavka je da će prisustvo pAsp u taložnim sustavima istih početnih prezasićenosti i ionske jakosti, a različitih početnih pH vrijednosti uzrokovati promjenu kinetike procesa taloženja te promjenu sastava, morfologije i veličine kristala istaloženog kalcijeva karbonata.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Biomineralizacija

2.1.1. Mehanizmi nastajanja biominerala

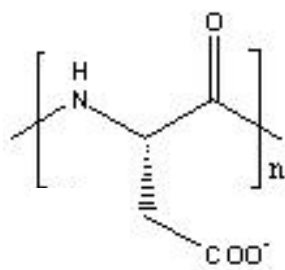
Proces biomineralizacije uključuje selektivno izdvajanje anorganskih i organskih konstitucijskih jedinica (iona, molekula) iz organizma te njihovu ugradnju u funkcionalne nadstrukture koje onda mogu služiti kao potpora (kosti), zaštita (oklopi), za mrvljenje (zubi), kao optičko-gravitacijski-magnetni senzori, kao deponiji minerala (kalcija)... Jedan od najistraživanijih biominerala, koji je ujedno i predmet istraživanja ovog rada, jest kalcijev karbonat, CaCO_3 .

Biološki inducirana i kontrolirana mineralizacija dva su osnovna mehanizma nastajanja biominerala.¹ Zbog sekundarnih interakcija između različitih metaboličkih produkata i okoline biominerali nastali induciranom mineralizacijom talože nasumično. Veličina, oblik, organizacija i sastav nastalih mineralnih čestica u tom je slučaju loše definiran. Jedan od primjera takvih mineralnih čestica su nepravilno oblikovane nanočestice magnetita (Fe_3O_4) koje proizvodi bakterija oznake GS-15. Organsko – anorganski kompozitni materijali koji čine tkivo i organe kao što su kosti, oklopi školjaka i zubi nastaju biološki kontroliranom mineralizacijom. Biomineralizacija se u biološkim sustavima zbiva na četiri specifična mjesta: epicelularno (na stijenkama stanice), intercelularno (u prostoru između gusto složenih stanica), intracelularno (u ograđenom prostoru, odjeljcima, unutar stanice) i ekstracelularno (izvan stanice, na površini ili unutar netopljive makromolekulske matrice). Biološki kontrolirana mineralizacija najviše je izražena na intracelularnim i ekstracelularnim mjestima. Kemijskim, prostornim, strukturnim, morfološkim i građevnim parametrima kontrolirana su svojstva i procesi nastajanja biominerala. Kemijski parametri izuzetno su važni za sve procese kontrolirane biomineralizacije, a obuhvaćaju svojstva sustava kao što su topljivost, prezasićenost, brzina nukleacije i kristalnog rasta. Postoji više vrsta kontroliranih biomineralizacijskih procesa, ali se velika važnost daje biomineralizaciji kontroliranoj organskom matricom, o kojoj će se upravo govoriti u ovom radu.

2.1.2. Funkcija organske matrice

Sinteza organske matrice, prije ili tijekom biomineralizacije, genetski je kontrolirana.¹ Organska matrica ima ključnu ulogu u kontroli procesa biomineralizacije, pri čemu je ona odgovorna za: fizikalna svojstva minerala (elastičnost i čvrstoću), površinsku stabilizaciju minerala, nukleaciju i rast određenog polimorfa nekog minerala, kontrolu lokacije odnosno organizacije mjesta nukleacije i kristalografske orijentacije anorganske faze i prostornu odvojenost. Organska matrica je izgrađena od hidrofobnih (netopljivih) makromolekula koje čine njezin kostur i hidrofilnih (topljivih) makromolekula koje su vezane na hidrofobne makromolekule i za koje se pretpostavlja da predstavljaju aktivna mjesta nukleacije u procesu biomineralizacije.¹ Makromolekule koje čine kostur matrice su obično hidrofobni proteini ili polisaharidi kao što je kolagen te predstavljaju strukturnu i biomehaničku komponentu organske matrice.^{1,3} Hidrofilne (topljive) makromolekule su komponente organske matrice odgovorne za kontroliranu nukleaciju i kristalni rast te stabilizaciju mineralne faze koje sadrže veliku količinu kiselih amino kiselina (asparaginske kiseline (Asp) i glutaminske kiseline (Glu)⁴ te serina (Ser) i treonina (Thr), modificiranih kovalentno vezanim fosfatnim skupinama. U mnogo slučajeva radi se o glikoproteinima (proteinima na koje su kovalentno vezani bočni polisaharidni lanci). Asp i Glu spadaju u skupinu kiselih aminokiselina jer su im bočni ogranci pri neutralnim uvjetima negativno nabijene karboksilne skupine ($pK_{\gamma-COOH}$ (Asp) = 3,9 i $pK_{\gamma-COOH}$ (Glu) = 4,3), a makromolekule bogate ovim aminokiselinama nazivaju se kiselim makromolekulama. Strukturna formula poliasparaginske kiseline je prikazana na slici 1. Istraživanja su pokazala da su topljivi proteini, a ne netopljivi dio matrice odgovorni za kontrolu nastanka odgovarajuće faze.⁵ Uloga netopljivih proteina iz matrice je u kontroli oblika, veličine i agregacije kristala. Rezultati istraživanja pokazali su da adsorpcija kiselih makromolekula na specifične plohe rastućeg kristala usporava rast u smjeru okomitom na tu plohu.^{6,7} Tijekom rasta kristala adsorbirana makromolekula ostaje zarobljena unutar kristalne strukture, što uzrokuje promjenu morfologije i mehaničkih svojstava. Mehanizam ovih interakcija najvjerojatnije je rezultat stereokemijskog prepoznavanja i energije vezanja na organsko-anorganskoj međupovršini. Bitno je istaknuti da određene makromolekule, imobilizirane na površini, mogu povećati brzinu nukleacije i promijeniti morfologiju kalcijevih karbonata, dok istovremeno te iste makromolekule (proteini) u otopini usporavaju kristalizaciju. Zbog toga ista

makromolekula može biti promotor ili inhibitor mineralizacije, a razlika u djelovanju može se pripisati promjeni konformacije i krutosti makromolekula prilikom vezanja na kruti supstrat.

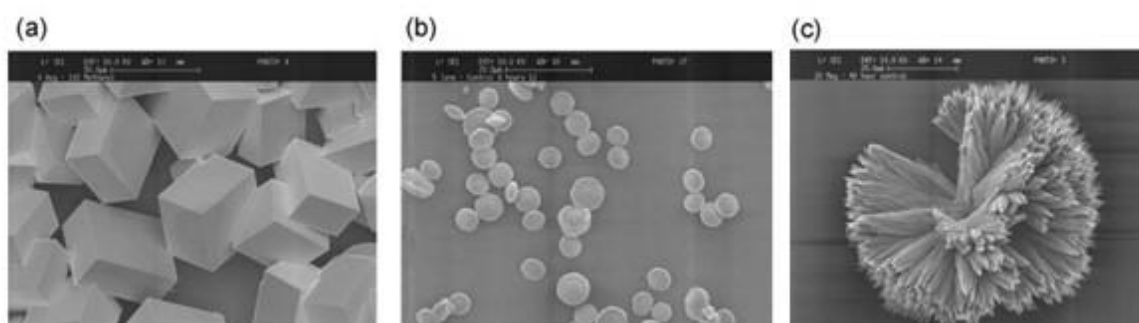


Slika 1. Strukturna formula poli-L-asparaginske kiseline.

2.2. Kalcijev karbonat

Kalcijev karbonat je teško topljiva sol ugljične kiseline.² Njegove karakteristike su netoksičnost i velika dostupnost. Nastanak kalcijeva karbonata iz vodenih otopina važan je proces u različitim područjima: u industriji tijekom neželjenog taloženja, u proizvodnji punila, gume, boja i lijekova, tijekom taloženja i otapanja u prirodnim vodama te u biomineralizaciji. Također je značajna uloga kalcijeva karbonata u patološkoj mineralizaciji, s obzirom da čini glavnu komponentu mnogih kamenaca žuči.^{8,9}

Kalcijev karbonat može taložiti iz elektrolitnih otopina u obliku hidratiziranih soli (kalcijev karbonat monohidrat, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kalcijev karbonat heksahidrat $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ i amorfni kalcijev karbonat, $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ili polimorfa (kalcit, aragonit, i vaterit).¹ Slike dobivene pomoću pretražne elektronske mikroskopije karakterističnih morfologija polimorfa kalcijeva karbonata prikazane su na slici 2.



Slika 2. SEM slike karakterističnih morfologija polimorfa kalcijeva karbonata: a) kalcit, b) vaterit i c) aragonit.¹⁰

Pri atmosferskom tlaku i temperaturama koje vladaju na površini Zemlje kalcit je stabilna modifikacija dok su sve ostale nestabilne i podliježu transformaciji.¹¹ Kalcit kristalizira u heksagonskom sustavu u prostornoj grupi $R3c$ (kalcijev atom je koordiniran sa 6 atoma kisika)

i najčešće kristalizira u formi romboedra.¹² Aragonit kristalizira u rompskom sustavu, u prostornoj grupi *Pmcn* (kalcijev atom je koordiniran s 9 atoma kisika) te najčešće formira igličaste kristale.¹³ Sintetski vaterit gotovo uvijek taloži u obliku sitnih okruglih agregata nanometarskih kristala.¹¹ Mnogo je nedoumica oko kristalne strukture vaterita. Naime, zbog poteškoća u dobivanju velikih, čistih, monokristala vaterita, kristalna struktura vaterita nedostižna je gotovo cijelo stoljeće. Korištenjem transmisivskog elektronskog mikroskopa (TEM) visoke razlučivosti, uočeno je da je vaterit zapravo sastavljen od najmanje dvije različite kristalografske strukture koje koegzistiraju unutar pseudo-monokristala. Glavna struktura je heksagonska, dok je ona koja je manje zastupljena za sad još uvijek nepoznata.¹⁴

Nastanak određenog oblika kalcijeva karbonata kao i njegova stabilizacija uvjetovan je nizom čimbenika, među kojima su najznačajniji početna koncentracija reaktanata, tlak, temperatura, hidrodinamika sustava i aditivi.⁶ Od polimorfa vaterit je najnestabilnija modifikacija tj. najtopljivija i vrlo lako transformira u kalcit,¹⁵ stoga je vrlo rijedak u prirodi kao mineral. Za razliku, u kalcificiranim biološkim sustavima, CaCO_3 je pronađen u obliku sva tri polimorfa⁶ te u obliku amornog kalcijeva karbonata (ACC) i kalcijeva karbonata monohidrata¹⁵ što se može objasniti time da su nestabilnije modifikacije kalcijeva karbonata stabilizirane bioorganskim makromolekulama.¹⁶

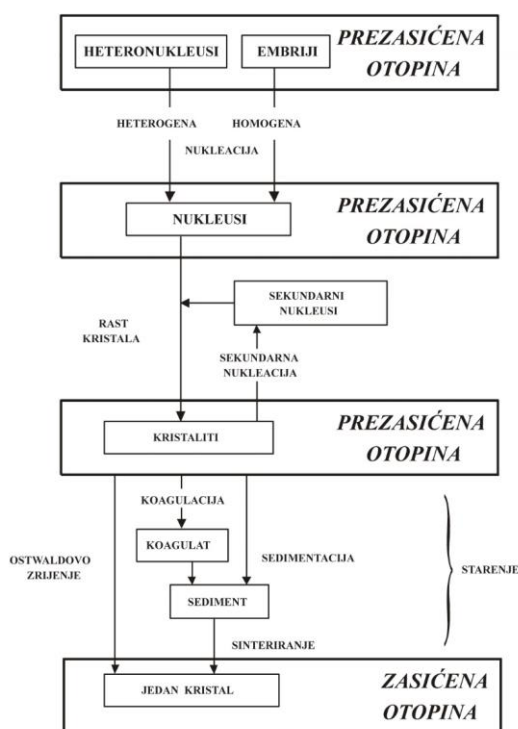
2.2.1. Kalcijev karbonat u biomineralizaciji

Najčešća uloga kalcijeva karbonata kao biominerala jest mehanička ili strukturna potpora i zaštita (npr. oklopi školjaka: kalcit i aragonit) te kao gravitacijski senzor, u unutarnjem uhu sisavaca, dok se u lišću mnogih biljaka pojavljuje u obliku amornog kalcijeva karbonata te služi kao deponij kalcija.² Značajan broj istraživanja usmjeren je na proučavanje manje stabilnih faza kalcijeva karbonata, ACC i vaterita. Naime, smatra se da ACC ima ključnu ulogu tijekom nastajanja polimorfa kalcijeva karbonata i to kao prekursor, tj. prijelazna čvrsta faza.¹⁷ Neka istraživanja su potvrdila da je ACC prvostvorena prijelazna faza tijekom formiranja biominerala kod nekih školjakaša¹⁸, rakova¹⁹ i bodljikaša²⁰.

2.3. Procesi taloženja

Taloženje podrazumijeva stvaranje nove, čvrste faze koja se izdvaja iz vodenih otopina. Taložni procesi se zbivaju u nekoliko međufaza čiji se slijed može prikazati Nielsenovom shemom²¹ taložnih procesa (Slika 3.). Otopina može biti podzasićena ili prezasićena s obzirom na sklonost izdvajanja čvrste faze iz otopine. U slučaju podzasićene otopine, nastajanje čvrste faze nije

moguće, a ukoliko se čvrsta faza doda u takvu otopinu, ona će se otapati. U slučaju kad je otopina prezasićena, može doći do izdvajanja (taloženja) jedne ili više čvrstih faza. Vrijeme potrebno za pojavu prvih uočljivih promjena u sustavu povezanih sa nastajanjem kristala naziva se indukcijsko vrijeme. Ono može varirati od djelića sekunde do nekoliko godina. U slučaju kad u sustavu nije moguće niti otapanje niti taloženje čvrste faze radi se o zasićenoj otopini i takav sustav je stabilan jer je čvrsta faza u ravnoteži s otopinom.



Slika 3. Nielsen-ova shema procesa taloženja.²¹

2.3.1. Nukleacija

Razlikujemo dva tipa nukleacije, a to su homogena i heterogena. Homogena nukleacija podrazumijeva nastanak nukleusa/embrija te se događa pri vrlo visokim prezasićenjima. Nukleusi/embriji nastaju zbog sudaranja iona ili molekula. Heterogena nukleacija odvija se na česticama nečistoća koje se nalaze u otopini te je značajna već i pri nižim prezasićenjima.^{22,23}

2.3.2. Rast kristala

Kada u prezasićenoj otopini nastanu stabilni nukleusi, oni počinju rasti u kristale vidljive veličine.²¹ Pod *rastom kristala* podrazumijevamo niz uzastopnih procesa koji se mogu odvijati u otopini i na površini kristala, a to su: transport iona ili molekula kroz otopinu, adsorpcija na međupovršini kristal/otopina, difuzija na površini kristala, međupovršinske reakcije (dehidracija ili nukleacija), integracija u kristalnu rešetku te difuzija otpuštene vode kroz

površinski sloj u otopinu. Najsporiji od prethodno nabrojanih procesa određuje ukupnu brzinu rasta kristala. Stupanj prezasićenosti otopine, veličina kristala, dostupnost površine za kristalizaciju i parametri kristalnih ploha glavni su čimbenici koji određuju stupanj i mehanizam kristalnog rasta.

2.3.3. Otapanje kristala

Elementarni mehanizmi otapanja kristala u elektrolitnim otopinama su u suštini isti mehanizmi rasta kristala, ali se događaju u suprotnim smjerovima: dezintegracija iz kristalne rešetke, difuzija na površini kristala, desorpcija s međupovršine kristal/otopina, hidracija i transport iona ili molekula od kristala kroz otopinu.^{2,23}

2.3.4. Starenje kristala

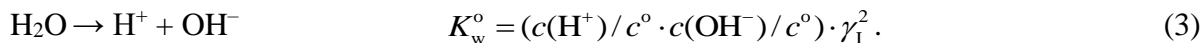
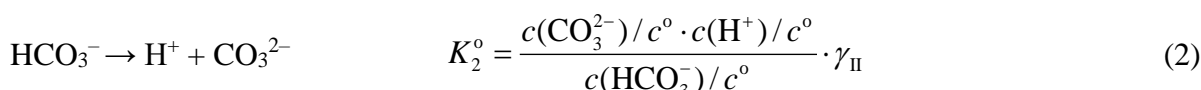
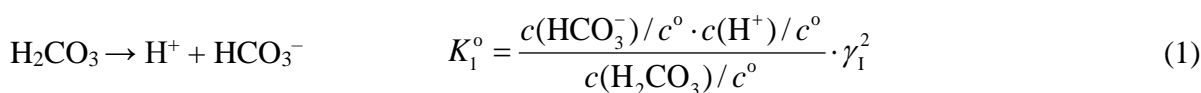
Starenjem kristala nazivamo procese koji mijenjaju strukturu taloga od njegova nastanka, a posljedica su dužeg izlaganja kristala matičnoj otopini.²¹⁻²⁴ Procese koje podrazumijevamo pod *starenjem kristala* su:

- Ostwaldovo zrenje (rast većih kristala na račun otapanja manjih),
- rekristalizacija primarno stvorenih čestica (dendriti, pločice, iglice) u kompaktnije strukture,
- sinteriranje primarnih struktura te
- transformacija metastabilnih čvrstih faza u stabilne modifikacije

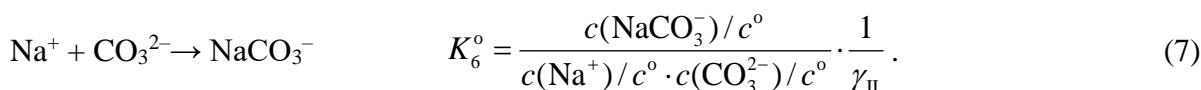
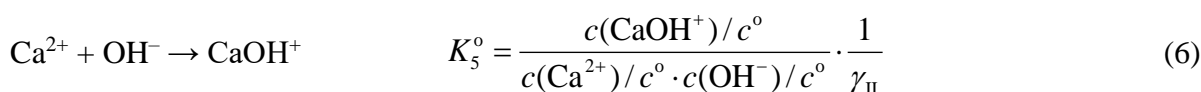
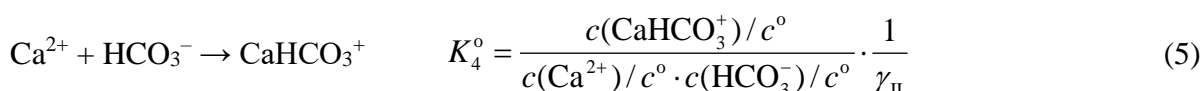
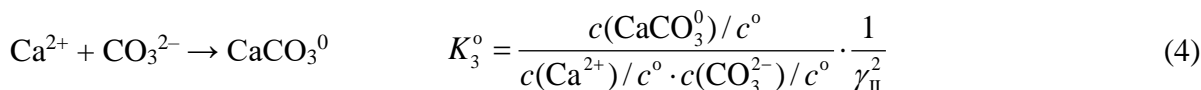
§ 3. RAČUNANJE POČETNIH PARAMETARA TALOŽNIH SUSTAVA

Računanje sastava otopine u bilo kojem trenutku procesa rasta kristala kalcijeva karbonata temelji se na mjerenjima pH vrijednosti taložnog sustava te na poznatim početnim koncentracijama otopina CaCl_2 , NaHCO_3 , NaOH i NaCl dodanim u sustav.⁶ Računanje koncentracija i aktiviteta 11 relevantnih ionskih vrsta prisutnih u otopini: H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , NaCO_3^- , CaCO_3^0 , CaHCO_3^+ , CaOH^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- moguće je korištenjem slijedećih ionskih ravnoteža:

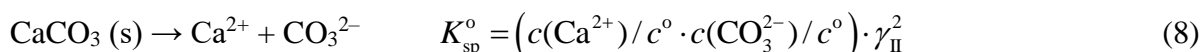
(1) Ravnoteža karbonatnih ionskih vrsta te ravnoteža disocijacije vode:



(2) Ravnoteža nastajanja ionskih parova:



(3) Ravnoteža čvrste faze i otopine:



u kojoj K° predstavlja termodinamičke konstante ravnoteže, a γ i γ_{\pm} su koeficijenti aktiviteta jednovalentnih odnosno dvovalentnih iona. U računu su korištene literaturne vrijednosti za termodinamičke konstante ravnoteže i to:

1. konstante disocijacije ugljične kiseline, K_1° i K_2° , konstanta disocijacije vode, K_w° , konstante stvaranja ionskih parova $K_3^\circ(\text{CaCO}_3^0)$ i $K_4^\circ(\text{CaHCO}_3^+)$, konstante produkta topljivosti, $K_{\text{sp(k)}}^\circ$, vaterita, $K_{\text{sp(v)}}^\circ$ i aragonita, $K_{\text{sp(a)}}^\circ$ ²⁵
2. konstanta stvaranja ionskog para $K_5^\circ(\text{CaOH}^+)$,¹⁶
3. konstanta stvaranja ionskog para $K_6^\circ(\text{NaCO}_3^-)$.⁶

Za računanje sastava otopine korištene su slijedeće ravnoteže masa:

$$c(\text{Ca})_{\text{tot}} = c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaOH}^+) \quad (9)$$

$$c(\text{CO}_3)_{\text{tot}} = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{NaCO}_3^-) \quad (10)$$

$$c_{\text{tot}} = c(\text{Ca})_{\text{tot}} = c(\text{CO}_3)_{\text{tot}} \quad (11)$$

$$c(\text{Cl}^-) = 2 c(\text{CaCl}_2)_i \quad (12)$$

$$c(\text{Na})_{\text{tot}} = c(\text{Na}^+) + c(\text{NaCO}_3^-) \quad (13)$$

te ravnoteža naboja:

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) + 2 c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{Na}^+) = \\ c(\text{OH}^-) + 2 c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{Cl}^-) \end{aligned} \quad (14)$$

Koncentracije i aktiviteti pojedinih ionskih vrsta u otopini, koeficijenti aktiviteta, kao i ionske jakosti računati su postupkom iteracije koristeći gore navedene ravnoteže i konstante.

Aktiviteti pojedinih ionskih vrsta izračunati su prema jednadžbi:

$$a = \gamma \frac{c}{c^0} \quad (15)$$

gdje je c koncentracija otopljene tvari, a c^0 standardna vrijednost koncentracije koja iznosi $c^0 = 1$ mol/dm³

Koeficijenti aktiviteta z -valentnih iona, γ_z , računati su na temelju modificirane Debye-Hückelove jednadžbe tzv. Daviesova jednadžba:

$$-\log \gamma_{\pm} = A_{\text{DH}} z^2 \left(\frac{\sqrt{I_c/c^0}}{1 + \sqrt{I_c/c^0}} - 0,3(I_c/c^0) \right) \quad (16)$$

gdje je ionska jakost izračunata prema jednadžbi

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \quad (17)$$

Koncentracija pAsp je znatno niža od koncentracije kalcija ($c_{\text{pAsp}} < 0,01 c(\text{Ca})_{\text{tot}}$) te je stoga zanemarena u računu.

Prezasićenost je izražena kao relativna prezasićenost, $S - 1$, pri čemu je stupanj zasićenosti, S , izračunat na temelju aktiviteta Ca^{2+} i CO_3^{2-} iona te termodinamičkog produkta topljivosti kalcijeva karbonata (kalcita ili vaterita ili aragonita):

$$S = \frac{\sqrt{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}}{\sqrt{K_{\text{sp}}^0}} \quad (18)$$

Izračunate vrijednosti ionske jakosti (I_c), omjera aktiviteta $a(\text{Ca}^{2+})/a(\text{CO}_3^{2-})$ te početnog stupnja zasićenosti (S) u odnosu na kalcit (S_K), aragonit (S_A) i vaterit (S_V) korištene u ovom radu prikazane su u tablici 1 za istraživane modelne sustave (sustavi bez dodatka pAsp) i za sustave uz dodatak pAsp (pAsp ne stvara ionske parove niti komplekse u sustavu te ne utječe na računanje sastava otopine) te u tablici 2 za sustave uz dodatak pAsp (5 ppm) i magnezija ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg}) = 5:1$).

Tablica 1. Izračunati početni parametri za modelne sustave (sustave bez dodatka pAsp) i za sustave uz dodatak pAsp: pH₀, sastav, ionska jakost (I_c) i početni stupanj zasićenosti (S) u odnosu na kalcit (S_K), aragonit (S_A) i vaterit (S_V).

pH ₀	$c(\text{NaHCO}_3)$	$c(\text{CaCl}_2)$	$c(\text{NaOH})$	$c(\text{NaCl})$	I_c	$a(\text{Ca}^{2+})/a(\text{CO}_3^{2-})$	S_K	S_A	S_V
	mmol dm ⁻³			mol dm ⁻³					
8,5	79,00	4,22	4,45	0,0110	0,1004	1,00	14,5	12,3	7,6
9,0	28,30	3,75	4,75	0,0617	0,1001	1,00	14,4	12,2	7,5
9,5	12,30	3,66	4,86	0,0775	0,1000	1,00	14,5	12,3	7,6
10,0	7,09	3,56	4,89	0,0830	0,1002	1,00	14,3	12,1	7,5
10,5	5,50	3,56	5,20	0,0842	0,1001	1,00	14,3	12,2	7,5

Tablica 2. Izračunati početni parametri za sustave uz dodatak pAsp (5 ppm) i magnezija ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg}) = 5:1$): pH_0 , sastav, ionska jakost (I_c) i početni stupanj zasićenosti (S) u odnosu na kalcit (S_K), aragonit (S_A) i vaterit (S_V).

pH_0	$c(\text{NaHCO}_3)$	$c(\text{CaCl}_2)$	$c(\text{MgCl}_2)$	$c(\text{NaOH})$	$c(\text{NaCl})$	I_c	$a(\text{Ca}^{2+})/a(\text{CO}_3^{2-})$	S_K	S_A	S_V
	mmol dm^{-3}				mol dm^{-3}					
8,5	76,96	4,00	8,00	4,39	0,0154	0,1039	1,00	13,9	11,8	7,2
9,0	29,90	4,00	8,00	5,23	0,0614	0,1039	1,00	15,0	12,7	7,8
9,5	13,40	4,00	8,00	5,47	0,0755	0,1039	1,00	15,4	13,0	8,0
10,0	7,99	4,00	8,00	5,62	0,0827	0,1039	1,00	15,5	13,1	8,1
10,5	6,28	4,00	8,00	5,97	0,0841	0,1039	1,00	15,6	13,2	8,1

§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO

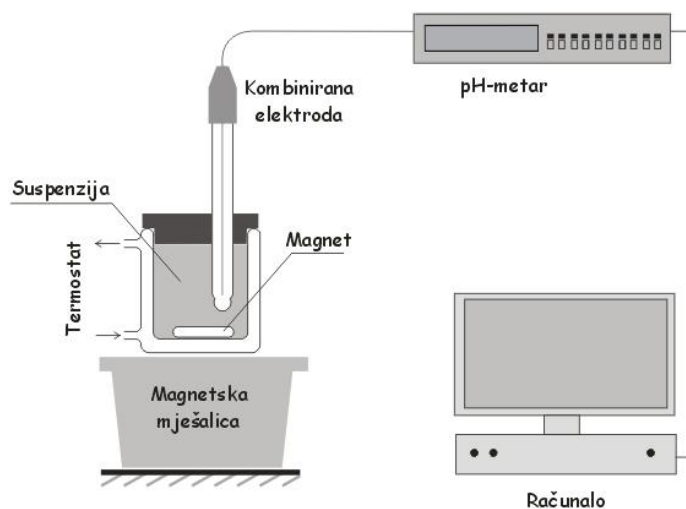
4.1. Eksperimentalni postupci

4.1.1. Priprema otopina

Sve otopine su pripravljene iz p.a. kemikalija (proizvođač: Sigma Aldrich) i korištenjem deionizirane vode električne provodnosti $\kappa = 0.05 \mu\text{S cm}^{-1}$. Za pripremu otopina reaktanta (otopine CaCl_2 i NaHCO_3) korištene su dvije odmjerne tikvice volumena 200 cm^3 . Otopina CaCl_2 pripravljena je u prvoj odmjernoj tikvici iz aliquta standardne otopine $c = 1,0579 \text{ mol dm}^{-3}$ i nadopunjavanjem deioniziranom vodom do oznake. Otopina NaHCO_3 uvijek je bila svježe pripravljena u drugoj odmjernoj tikvici i to otapanjem određene mase bezvodnog NaHCO_3 . U ovu tikvicu su dodani aliquti standardnih otopina NaOH ($c = 1,0180 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 3,000 \text{ mol dm}^{-3}$) te je tikvica nadopunjena deioniziranom vodom do oznake. Standardna otopina poli-L-asparaginske kiseline, pAsp $c = 100 \text{ ppm}$, pripravljena je korištenjem p.a. kemikalije (proizvođač: Sigma Aldrich) prosječne molekulske mase M (pAsp) $= 11100 \text{ g mol}^{-1}$.

4.1.2. Spontano taloženje CaCO_3 u modelnom sustavu (sustav bez dodatka poli-L-asparaginske kiseline)

Eksperimenti spontanog taloženja kalcijeva karbonata u modelnom sustavu izvedeni su ulijevanjem 200 cm^3 otopine CaCl_2 u jednaki volumen otopine koja je sadržavala NaHCO_3 , NaOH i NaCl . U svim eksperimentima korištena je staklena reakcijska posuda dvostrukih stijenki, volumena 400 cm^3 zatvorena čepom od teflona koji je na sebi imao otvore za elektrodu i dodavanje CaCl_2 otopine. Svi eksperimenti su provedeni pri temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$, koja je postignuta i održavana pomoću protočnog termostata. Sustavi su bili miješani, uz konstantan broj okretaja, magnetskom mješalicom. Miješanjem otopina reaktanata pripravljene su taložni sustavi u kojima su početne koncentracije reaktanata i početna pH vrijednost taložnog sustava bili kako je prikazano u tablicama 1 i 2. Napredovanje reakcije je kontinuirano praćeno potenciometrijski (vidi poglavlje 4.2.1. Potenciometrija) kao promjena pH vrijednosti u vremenu.



Slika 4. Shematski prikaz aparature u kojoj je praćeno spontano taloženje kalcijeva karbonata u modelnom sustavu, u sustavu uz dodatak pAsp odnosno uz dodatak pAsp i magnezija.

Po uspostavljanju približno stalne pH vrijednosti eksperimenti su zaustavljeni. Za potrebe brze vizualne identifikacije morfologije taloga, suspenzija je pogledana pod svjetlosnim mikroskopom (Orthoplan photographic microscope, E. Leitz, Wetzlar). Potom je suspenzija filtrirana kroz celulozno nitrati membranski filter (Millipore) veličine pora $0,22 \mu\text{m}$, a dobiveni talog je ispran malim količinama deionizirane vode te osušen u sušioniku pri 100°C .

4.1.3. Spontano taloženje CaCO_3 uz dodatak poli-L-asparaginske kiseline

Početne koncentracije pAsp u taložnim sustavima bile su $c = 1, 2$ i 5 ppm . Odgovarajući alikvat standardne otopine pAsp ($c = 100 \text{ ppm}$) uvijek je dodavan u otopinu koja je sadržavala NaHCO_3 , NaOH i NaCl . Ta je otopina stavljena u termostatiranu reakcijsku posudu, a eksperimenti spontanog taloženja kalcijeva karbonata uz dodatak pAsp provedeni su i praćeni na isti način kao i eksperimenti u modelom sustavu bez dodatka pAsp (poglavlje 4.1.2. Spontano taloženje CaCO_3 u modelnom sustavu).

4.2. Eksperimentalne tehnike

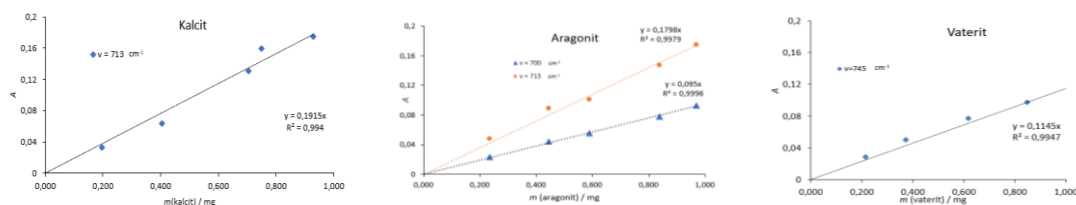
4.2.1. Potenciometrija

Napredovanje reakcije praćeno je kontinuiranim mjerenjem pH vrijednosti sustava kombiniranom staklenom/kalomel elektrodom (GK 2401C) koja je bila povezana s digitalnim pH-metrom (PHM 290, Radiometer). pH-metar je baždaren puferima pH = 7,000 i pH = 10,012.

4.2.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (IR) zasniva se na činjenici da molekule koje mijenjaju dipolni moment apsorbiraju zraćenje u infracrvenom dijelu spektra. Dipolni moment je umnožak udaljenosti između središta pozitivnog i negativnog naboja u molekuli i samog naboja te je vektorska veličina. Što je promjena dipalnog momenta veća, IR apsorpcijska vrpca jaćeg je intenziteta. Frekvenciju i valni broj (ν) vibracije određuju jaćina veze i masa atoma sa svake strane veze.²⁶ Spektar dobiven IR analizom je u vremenskoj domeni pa se Fourierovom transformacijom pretvara u spektar u frekvencijskoj domeni, FTIR spektar. Transmisijski spektri omogućavaju kvalitativnu, a apsorpcijski kvantitativnu analizu. Infracrvenom spektroskopijom mogu se snimiti kruti, tekući i plinoviti uzorci, a moguće je i kombinacija IR spektara sa mikroskopom što omogućuje IR oslikavanje i mapiranje.²⁷

Sastav smjese polimorfa kalcijevih karbonata (kalcita, vaterita i aragonita) u uzorcima u ovom radu određen je infracrvenom spektroskopijom (FT-IR Tensor II, Bruker) korištenjem KBr pastila.² KBr pastile pripravljene su miješanjem uzorka sa suhim kalijevim bromidom spektroskopijske čistoće (1 mg uzorka : 200 mg KBr). Smjesu je prvo potrebno dobro usitniti i homogenizirati u tarioniku, a zatim se ona preša pod pritiskom od 8 tona kroz 2 minute u tanku pastilu debljine oko 1 mm i promjera 1 cm. KBr pastila se stavlja u odgovarajući nosač te se snima IR spektar. KBr ne apsorbira zraćenje u srednjem IR području, pa se ova tehnika najćešće koristi. Dobiveni FTIR spektri uzoraka uspoređeni su sa spektrima standarda kalcijeva karbonata: čisti kalcit, čisti vaterit i čisti aragonit. Na slici 5 prikazani su baždarni pravci za kalcit, vaterit i aragonit koje su članovi Laboratorija za procese taloženja izradili za potrebe određivanja masenog udjela polimorfa u talozima prema metodi Vagenasa i suradnika.²⁸ Karakteristićna vrpca za $\nu_4 = \text{O-C-O}$ savijanje (deformacija u ravnini) za koju se mjeri apsorbancija za kalcit je pri 713 cm^{-1} , za aragonit pri 700 cm^{-1} i 713 cm^{-1} , a za vaterit pri 745 cm^{-1} (slika D1 i tablica D1 u Dodatku).



Slika 5. Baždarni pravci za određivanje udjela polimorfa u uzorcima FTIR metodom prema referenci²⁸ za kalcit, aragonit i vaterit.

4.2.3. Pretražna elektronska mikroskopija

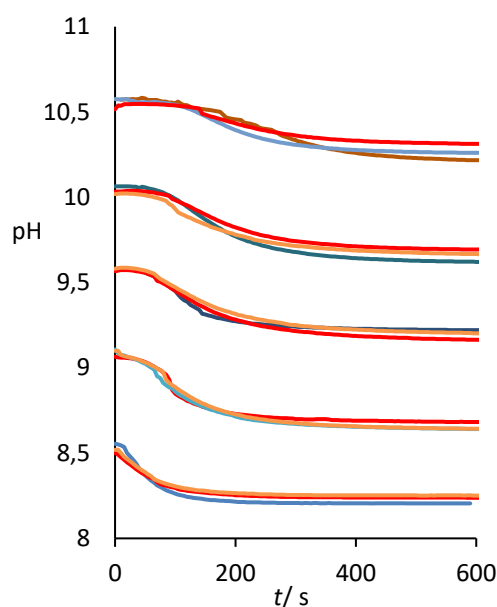
Pretražni elektronski mikroskop (engl. scanning electron microscopy, SEM) je vrsta mikroskopa kod kojeg se uzorak promatra pomoću snopa elektrona. Ubrzani se elektroni u vakuumu ponašaju poput svjetlosti vrlo kratke valne duljine, a električno i magnetsko polje na njima imaju isti učinak kao što staklene leće i zrcala imaju na svjetlosne zrake. Moć razlučivanja elektronskih mikroskopa je oko 1 Å.²⁹ SEM se koristi za određivanje strukture i mikrostrukture uzorka. Pomoću sustava elektromagnetskih leća elektroni se usmjeravaju prema površini uzorka, a razlučivanje i dubina prodiranja (od nekoliko nm do nekoliko μm) ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini *spota* (presjek snopa na mjestu dodira s uzorkom). SEM slika nastaje kada fokusirani snop elektrona skenira površinu ispitivanog uzorka te se istovremeno iscrtava u puno većem mjerilu na fluorescentnom zastoru. Uzorci za SEM analizu mogu biti u bilo kojem stanju, no moraju biti vodljivi. Uzorke koji nisu vodljivi potrebno je napariti vodljivim materijalom, najčešće oko 2 nm električnog vodiča (C, Au, Al ili Pt).

Za utvrđivanje morfoloških svojstava i vizualnu identifikaciju taloga izoliranog na kraju eksperimenata u ovom radu korišten je pretražni elektronski mikroskop JEOL JMS-7000F u Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković. Suhi uzorci su nanošeni na ljepljivu ugljičnu traku (engl. Carbon tape) bez dodatnog naparavanja zlatom.

§ 5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Utjecaj početne pH vrijednosti na spontano taloženje CaCO_3 u modelnim taložnim sustavima (sustavi bez dodatka poli-L-asparaginske kiseline)

Za proučavanje spontanog taloženja kalcijeva karbonata u modelnim taložnim sustavima pripremljeni su pokusi kako je opisano u Eksperimentalnom dijelu ovog rada (poglavlje 4.1.2). Istraživanja su provedena miješanjem otopine CaCl_2 i otopine koja je sadržavala NaHCO_3 , NaOH i NaCl . Koncentracije reaktanata i početni pH taložnih sustava određeni su prema tablici 1. Na slici 6 su prikazane promjene pH vrijednosti sustava s vremenom (tri ponavljanja za svaki početni pH). Moguće je uočiti da sve krivulje imaju sličan oblik. U prvom dijelu krivulje izmjerena pH vrijednost je relativno konstantna. Nakon određenog vremena (indukcijsko vrijeme, t_{ind}), zapaža se zamućenje otopine koje je popraćeno sa izraženim smanjenjem pH vrijednosti što ukazuje na taloženje u sustavu. U tablici 3 su prikazane vrijednosti t_{ind} ; otprilike 20 s pri $\text{pH}_0 = 8,5$ pa se t_{ind} povećava i pri $\text{pH}_0 = 10,5$ iznosi otprilike 100 s. U zadnjem dijelu krivulje pH vrijednost ponovo postaje relativno konstantna. Usporedbom krivulja i vrijednosti t_{ind} moguće je uočiti da je s porastom početnog pH sustava došlo do porasta indukcijuskog vremena, što ukazuje na smanjenje brzine nukleacije CaCO_3 . Ovakav efekt je najvjerojatnije posljedica promjene sastava otopine, tj. povećanja koncentracije OH^- iona. Naime, na osnovu prethodno izračunatog sastava otopine te izračunatih koncentracija svih relevantnih ionskih specija koje su prisutne u svakom pojedinačnom sustavu pri različitom početnom pH, uočeno je da se koncentracija većine ionskih specija nije promijenila osim koncentracije OH^- iona, koja se značajno povećala.³⁰ Poznato je da su hidroksilni ioni u vodenim otopinama jako hidratizirani.³¹ Prema istraživanjima kristalnog rasta kalcita pri različitim početnim pH vrijednostima, Ruiz-Agudo i suradnici²⁵, su zapazili da povećana prisutnost hidroksilnih iona uzrokuje izraženiju izmjenu molekula vode oko konstitucijskih iona Ca^{2+} , a time i povećanje međupovršinske napetosti te smanjenje brzine nukleacije. Slično zapažanje je dobiveno i u istraživanjima u ovom radu.



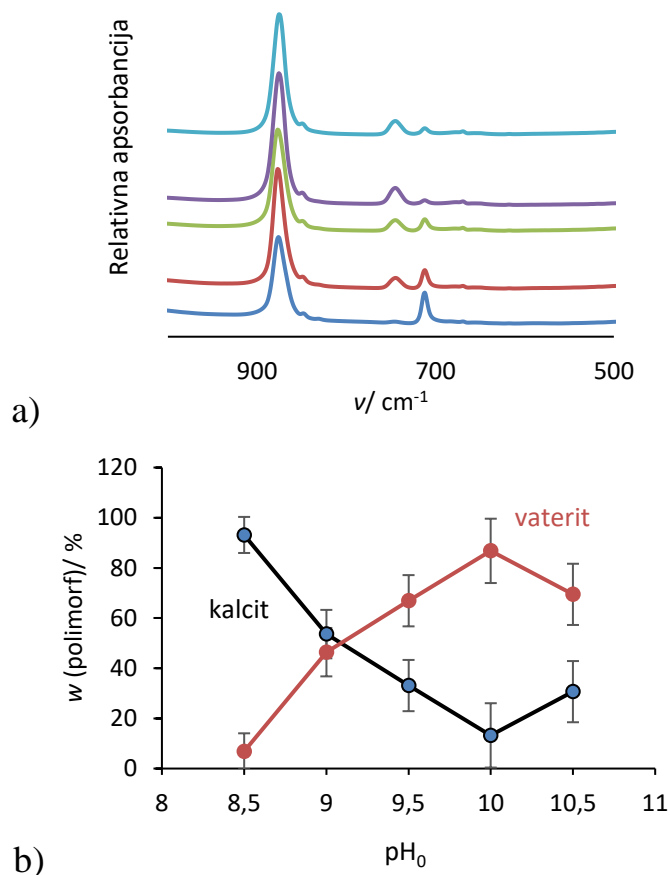
Slika 6. Spontano taloženje kalcijeva karbonata u modelnim sustavima pri različitim početnim pH vrijednostima.

Tablica 3. Indukcijsko vrijeme, t_{ind} , za spontano taloženje kalcijeva karbonata u modelnim sustavima pri različitim početnim pH vrijednostima.

Početni pH	t_{ind}/s			t_{ind} (srednja vrijednost)/ S
	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	
8,5	20	17	23	20
9,0	40	46	42	43
9,5	60	60	60	60
10,0	80	60	85	75
10,5	70	120	110	100

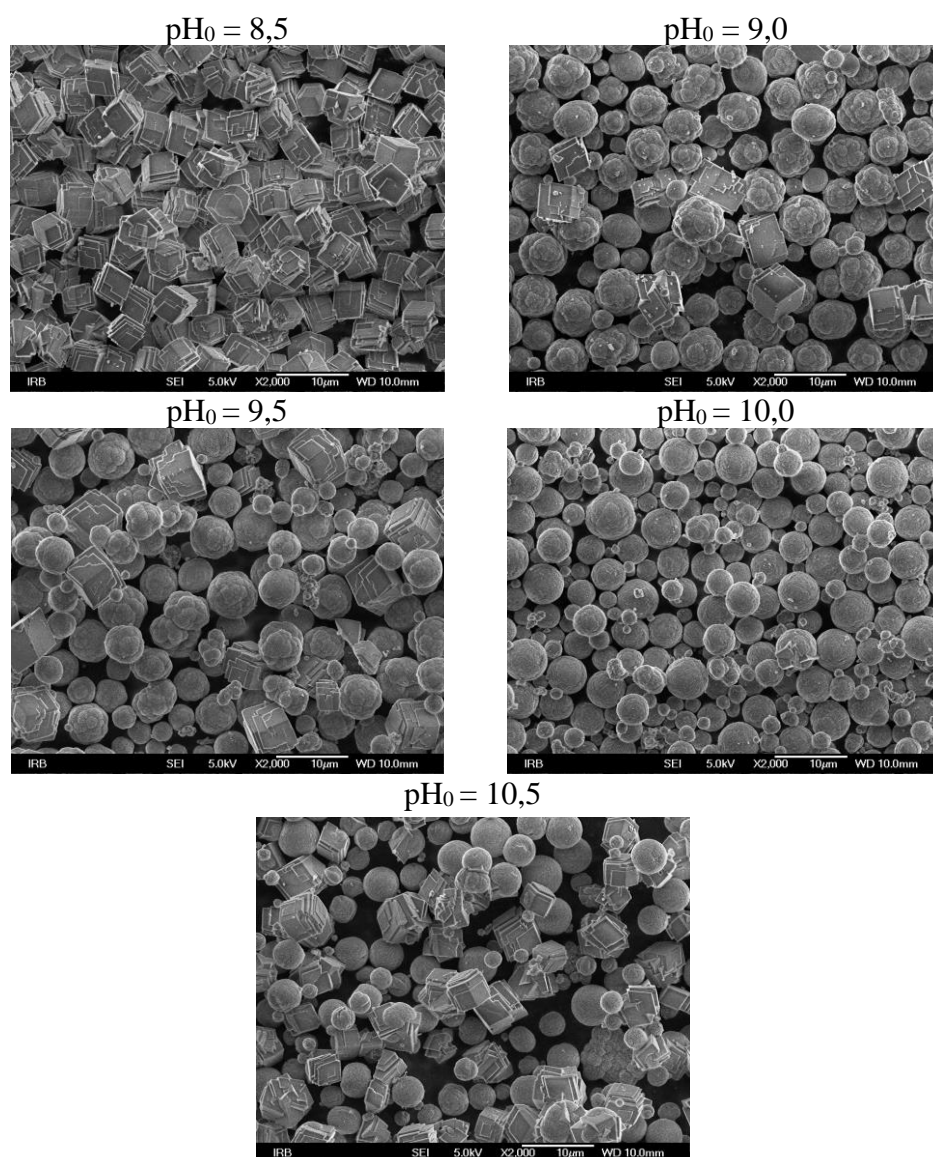
Fazna analiza uzoraka istaloženih u modelnim sustavima pri različitim vrijednostima početnog pH provedena je pomoću FTIR spektroskopije, a spektri su prikazani na slici 7a. Za semikvantitativnu faznu analizu je korištena metoda opisana u Poglavlju 4.2.2. i na slici 5. Polimorfni sastav taloga se mijenja s povećanjem početne pH vrijednosti što se vidi iz slike 7. Pri $pH_0 = 8,5$ dominantno taloži kalcit, pa se zatim udio kalcita smanjuje i dominantno taloži vaterit pri $pH_0 = 10,0$ te daljnjim povećanjem pH_0 taloži smjesa kalcita i vaterita. Ruiz-Agudo i sur.²⁵ su u svojim istraživanjima utjecaja početnog pH (pH u rasponu vrijednosti od 7,5 do

10,25) na kinetiku rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita također uočili ovakav nelinearni trend promjene polimornog sastava.



Slika 7. FT-IR spektri taloga (a) i maseni udio polimorfa (b) u talogu iz pokusa spontanijeh taloženja kalcijeva karbonata u modelnim sustavima pri različitim početnim pH vrijednostima (prikazane srednje vrijednosti i pripadajuća odstupanja za tri ponavljanja pri svakom pH₀).

Na slici 8. prikazane su morfologije istaloženog kalcijeva karbonata u modelnim sustavima pri različitim početnim pH vrijednostima. SEM snimke sa slike 8. potvrđuju FTIR rezultate na slici 7b. Na SEM snimci taloga nastalog pri pH₀ = 8,5 vidljivi su romboedarski kristali (kockice) veličine približno 5 μm tipični za kalcit. Na površini tih kristala vidljive su rastuće plohe i takav oblik kristala kalcita ne mijenja se s promjenom početne pH vrijednosti



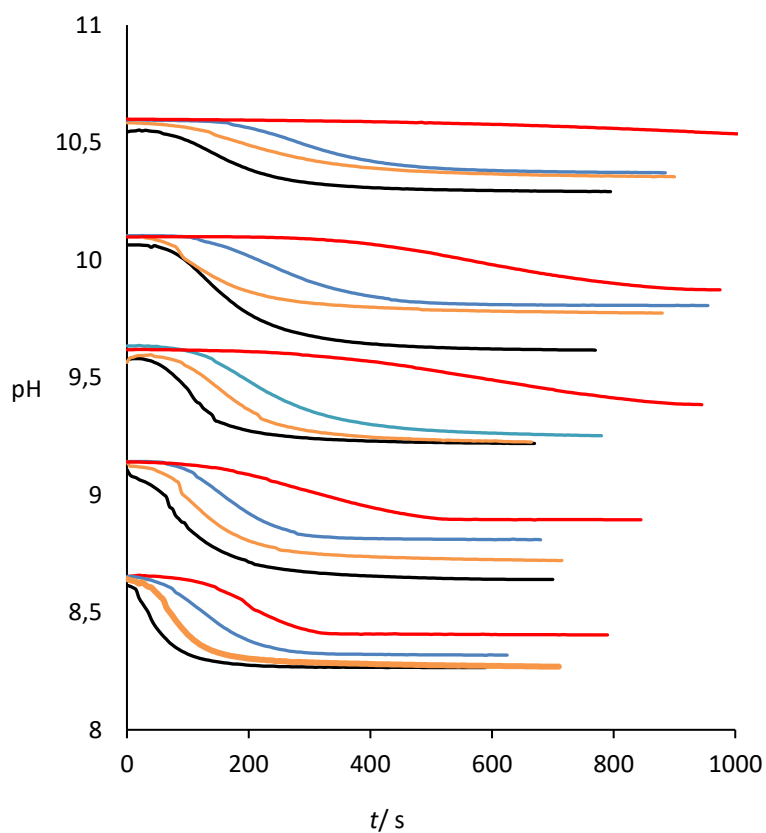
Slika 8. SEM snimke taloga iz pokusa spontanog taloženja kalcijeva karbonata u modelnim sustavima pri različitim početnim pH vrijednostima.

sustava. Vaterit se pojavljuje u obliku sferičnih kristala, a njihov oblik se mijenja s promjenom početne pH vrijednosti sustava. Sferični kristali vaterita nastali u sustavu pri nižem pH_0 oblikom su nalik karfiolu, a s povećanjem pH_0 površina se zaravnava te u sustavu pri najvećem pH_0 nastaje vaterit u obliku pravilnih sfera. Veličina čestica vaterita je slična veličini čestica kalcita (neagregirane čestice veličine cca $5 \mu\text{m}$), ali postoji i raspon veličina cca $1\text{--}6 \mu\text{m}$ što ukazuje na proces rasta čestica vaterita. U literaturi je pokazano da su pravilne kuglice agregati kristala veličine $25\text{--}35 \text{ nm}$ ³², a morfologija karfiola nastaje naknadnom agregacijom kuglica.³³ Ovi rezultati istraživanja morfologije kalcijeva karbonata u skladu su s literaturom^{3,32-34}. Za razliku

od tih istraživanja, u ovom radu početni parametri koji su ključni u procesima taloženja kao što su prezasićenost, ionska jakost, temperatura i omjer aktiviteta konstitucijskih iona, bili su isti u svim sustavima, te je stoga moguće zabilježene efekte pripisati isključivo promjeni pH_0 .

5.2. Utjecaj početne pH vrijednosti na spontano taloženje $CaCO_3$ u taložnim sustavima uz dodatak poli-L-asparaginske kiseline

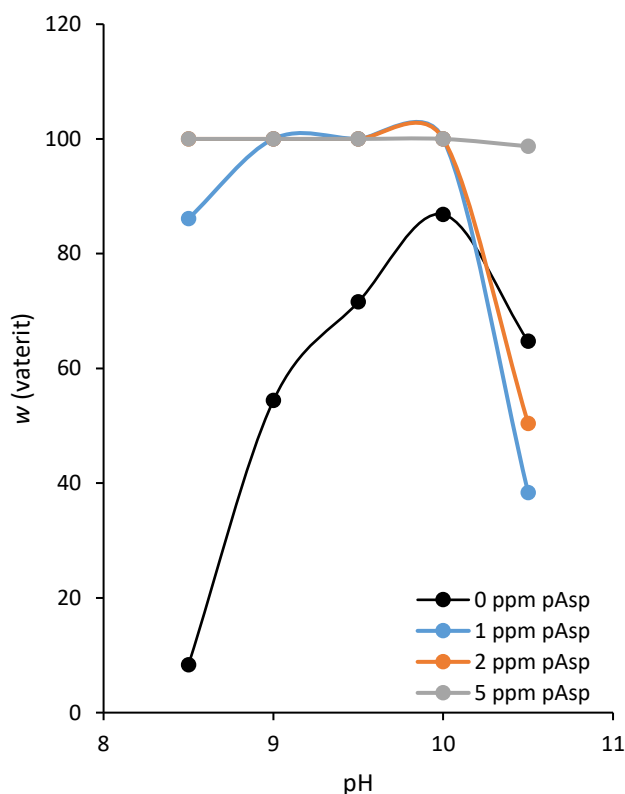
U ovom dijelu rada prikazani su rezultati istraživanja kinetike spontanog taloženja u sustavima pri različitim početnim pH vrijednostima i uz dodatak pAsp različitim koncentracija (1-5 ppm). Na slici 9 su prikazane promjene pH vrijednosti sustava s vremenom. Za usporedbu su prikazane i krivulje pH-vrijeme za modelni sustav bez dodatka pAsp (crna linija na slici 9). Oblik krivulja je sličan za sve sustave, ali je s povećanjem koncentracije pAsp zabilježen sve manji pad pH vrijednosti i završetak krivulje pri sve većim pH vrijednostima. Zabilježen je značajan pomak početka taloženja te su određena indukcijska vremena i njihove vrijednosti prikazane u tablici 4. Za primjer 1 ppm pAsp indukcijsko vrijeme je ≈ 60 s pri $pH_0 = 8,5$ pa se povećava i pri $pH_0 = 10,5$ iznosi ≈ 150 s. Ovakvo ponašanje sustava uz dodatak pAsp posljedica je inhibicije rasta kristala najvjerojatnije uzrokovano adsorpcijom pAsp na površinu rastućih kristala.^{3,6} Osim toga, s dodatkom pAsp značajno se mijenja polimorfni sastav taloga na način da se povećava udio vaterita u talogu (slika 10). Promjena sastava ponovo pokazuje nelinearni trend kao i u modelnom sustavu (crna linija) odnosno veće udjele kalcita pri krajnjim pH_0 vrijednostima ($pH_0 = 8,5$ i $pH_0 = 10,5$). Uz dodatak najveće koncentracije pAsp ($c = 5$ ppm) pri svim istraživanim početnim pH_0 u sustavu taloži dominantno vaterit.



Slika 9. Spontano taloženje kalcijeva karbonata pri različitim početnim pH vrijednostima u sustavima uz dodatak $c(\text{pAsp})$: -- 0 ppm, -- 1 ppm, -- 2 ppm, -- 5 ppm.

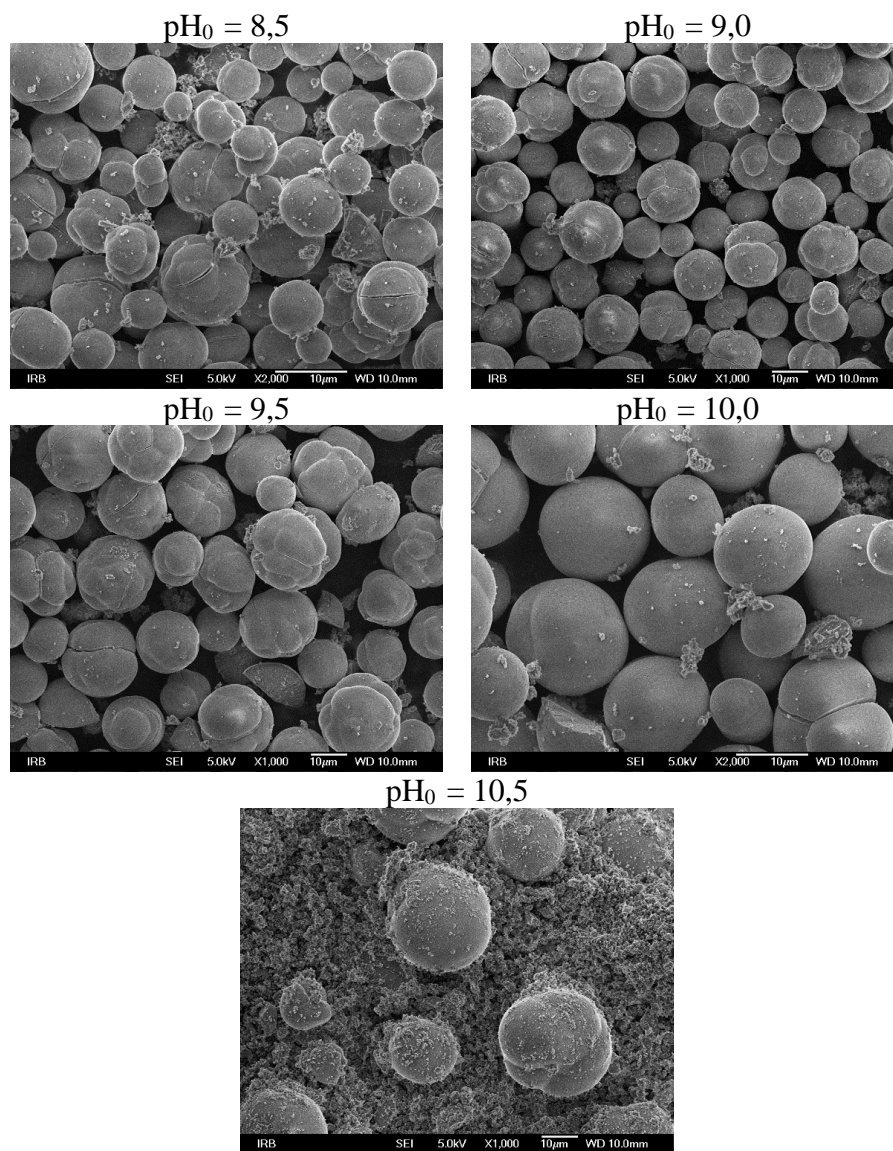
Tablica 4. Indukcijsko vrijeme za spontano taloženje kalcijeva karbonata u sustavima pri različitim početnim pH vrijednostima uz dodatak pAsp.

$c(\text{pAsp})/$ ppm	t_{ind} / s				
	pH ₀ = 8,5	pH ₀ = 9,0	pH ₀ = 9,5	pH ₀ = 10,0	pH ₀ = 10,5
0	20	43	60	75	100
1	60	80	120	135	150
2	120	90	150	220	210
5	240	270	630	660	1500



Slika 10. Maseni udio polimorfa u talogu iz pokusa spontanijh taloženja kalcijeva karbonata pri različitim početnim pH vrijednostima u sustavima uz dodatak pAsp.

Utjecaj dodatka 5 ppm pAsp na morfologiju dominantno istaloženog vaterita pri svim pH_0 prikazan je na slici 11. Sferične čestice vaterita (djelomično napukle sfere veličine 3-10 μm) pri $pH_0 = 8,5$ imaju oblik nalik karfiolu sa značajno zaglađenim površinama. S povećanjem pH_0 sfere postaju pravilnije, glađe površine i veće (8-15 μm). Pri najvećem pH_0 uz pravilne sferične čestice vaterita zabilježen je i značajan udio manjih i nepravilnih mikroagregata vaterita. Uočene promjene u sastavu taloga kao i morfologije vaterita ukazuju da pAsp utječe na proces nukleacije, rasta i agregacije kristala polimorfa kalcijeva karbonata, kalcita i vaterita. Smatra se da se pAsp snažnije veže na površinu stabilne faze (kalcit) što uzrokuje inhibiciju nukleacije i rasta kalcita pa se udio kalcita u sustavima smanjuje, a pri najvišoj koncentraciji potpuno inhibira.^{3,6} Doprinos rezultata iz ovog rada je u spoznaji da su ovi efekti ovisni o početnoj pH vrijednosti taložnog sustava te da su izraženiji efekti u sustavima pri krajnjim pH_0 $pH_0 = 8,5$ i $pH_0 = 10,5$.



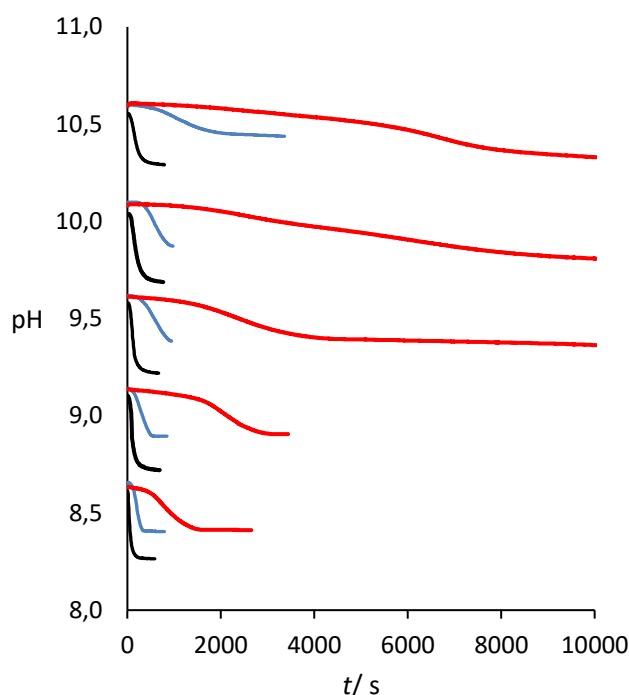
Slika 11. SEM snimke taloga iz pokusa spontanijh taloženja kalcijeva karbonata pri različitim početnim pH vrijednostima u sustavima uz dodatak $c(pAsp) = 5$ ppm.

5.3. Sinergijski efekt poli-L-asparaginske kiseline i Mg^{2+} na spontano taloženje $CaCO_3$ pri različitim početnim pH vrijednostima

Sinergijsko djelovanje molekula i iona posebno je zanimljivo za područje biomineralizacije jer se biomineralizirajući procesi uvijek događaju u vrlo kompleksnom okruženju. Doprinosi u spoznajama mehanizama sinergijskog djelovanja važna su jer pružaju bolju mogućnost kontrole kristalnog rasta i svojstava kristala koji talože u prisustvu više aditiva, ali također i za pripravu novih biomimetičkih materijala posebnih svojstava i funkcionalnosti.³⁵

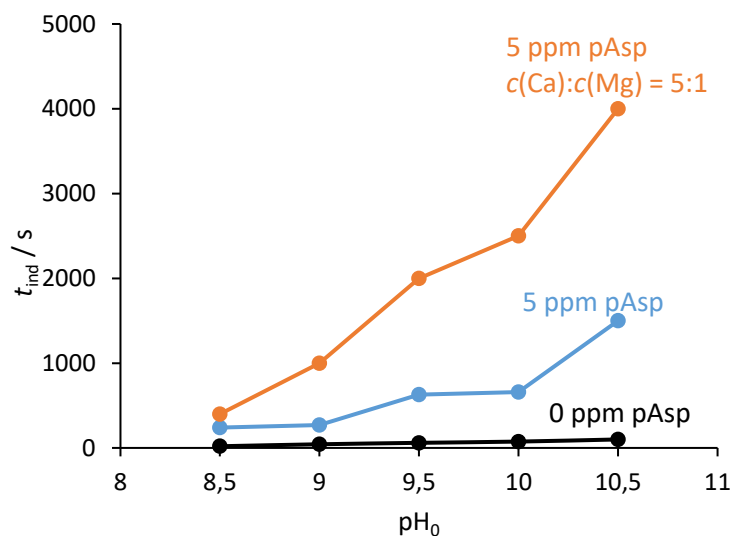
Osim organskih molekula, i neki anorganski ioni, poput magnezijevih iona također imaju važnu ulogu u biomineralizaciji. Magnezij je najzastupljeniji dvovalentni kation u morskoj vodi; molarni omjer Mg/Ca u morskoj vodi iznosi ~5.³⁶ Zbog toga je u ovom radu bilo zanimljivo istražiti također djelovanje pAsp u prisustvu magnezijevih iona u sustavima s različitim početnim pH vrijednostima. Na slici 12 prikazane su krivulje pH-vrijeme za spontano taloženje kalcijeva karbonata u sustavima pri različitim početnim pH vrijednostima uz dodatak $c(pAsp) = 5$ ppm i magnezija ($c(Ca):c(Mg) = 5:1$) (crvena linija). Za usporedbu su prikazane i krivulje spontanog taloženja samo modelnog sustava bez dodatka pAsp (crna linija) i sustava samo s pAsp (plava linija). Pri svim istraživanim početnim pH vrijednostima zabilježena je pojačana inhibicija procesa taloženja koja je sve izraženija s povećanjem vrijednosti početnog pH. Na slici 13 prikazano je kako se povećava induksijsko vrijeme s povećanjem vrijednosti početnog pH i ponovo su za usporedbu prikazane i promjene t_{ind} u modelnom sustavu bez dodatka pAsp (crna linija) i u sustavu samo s pAsp (plava linija). Sa slike je vidljivo da je u svim istraživanim sustavima najveća vrijednost t_{ind} izmjerena pri najvećoj početnoj vrijednosti $pH_0 = 10,5$: 100 s (u modelnom sustavu bez dodatka pAsp), 1500 s (u sustavu samo s pAsp), 4000 s (uz dodatak $c(pAsp) = 5$ ppm i magnezija ($c(Ca):c(Mg) = 5:1$)). To ukazuje na približno 2,5x jaču inhibicijsku djelotvornost pAsp na proces taloženja kalcijeva karbonata u prisustvu magnezijevih iona nego što je njena djelotvornost bez prisustva magnezijevih iona. Ukoliko promotrimo cijelo istraživano područje početnih pH vrijednosti, pAsp pokazuje 6,3x izraženije inhibicijsko djelovanje pri $pH_0 = 10,5$ nego pri $pH_0 = 8,5$ dok je u prisustvu magnezijevih iona inhibicijsko djelovanje pAsp 10x izraženije pri $pH_0 = 10,5$ nego pri $pH_0 = 8,5$. Budući da se vrijednost t_{ind} povećava u sustavima pAsp + Mg ($c(Ca):c(Mg)=5:1$) u odnosu na sustav samo s pAsp, to ukazuje na sinergijsko inhibicijsko djelovanje pAsp i Mg na kinetiku taloženja kalcijeva karbonata. Prema literaturi, zapaženo sinergijsko djelovanje najvjerojatnije je uzrokovano jačom hidratacijom magnezijevih iona u usporedbi s kalcijevim ionima, pa

posljedično jačom hidratacijom amorfne prekursorske faze zbog čega je ihibirano nastajanje kristalne faze.⁴

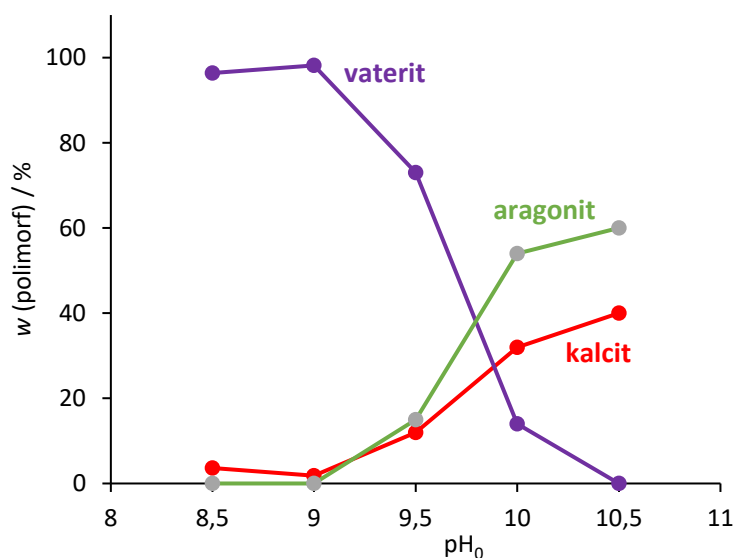


Slika 12. Spontano taloženje kalcijeva karbonata u sustavima pri različitim početnim pH vrijednostima uz dodatak $c(\text{pAsp}) = 5$ ppm i magnezija ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg}) = 5:1$).

Promjena pH_0 u sustavima uz dodatak 5 ppm pAsp i Mg ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg})=5:1$), u usporedbi sa sustavom uz dodatak samo pAsp, uzrokuje značajnu promjenu polimornog sastava taloga (slika 14.). Pri $\text{pH}_0 = 8,5$ i $\text{pH}_0 = 9,0$ dominantno taloži vaterit, pa se s povećanjem pH_0 udio vaterita smanjuje, a povećava se udio kalcita i aragonita. Pri najvećem $\text{pH}_0 = 10,5$ taloži smjesa 60 % aragonita i 40 % kalcita. Za usporedbu, istraživanja provedena u istom ispitivanom pH_0 području samo uz dodatak magnezijevih iona (Dodatak slika D2, predmet istraživanja Diplomskog rada Marka Andrašića u pripremi) pokazala su efekt magnezijevih iona sličan efektu pAsp + Mg ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg})=5:1$) na polimorfizam taloga.



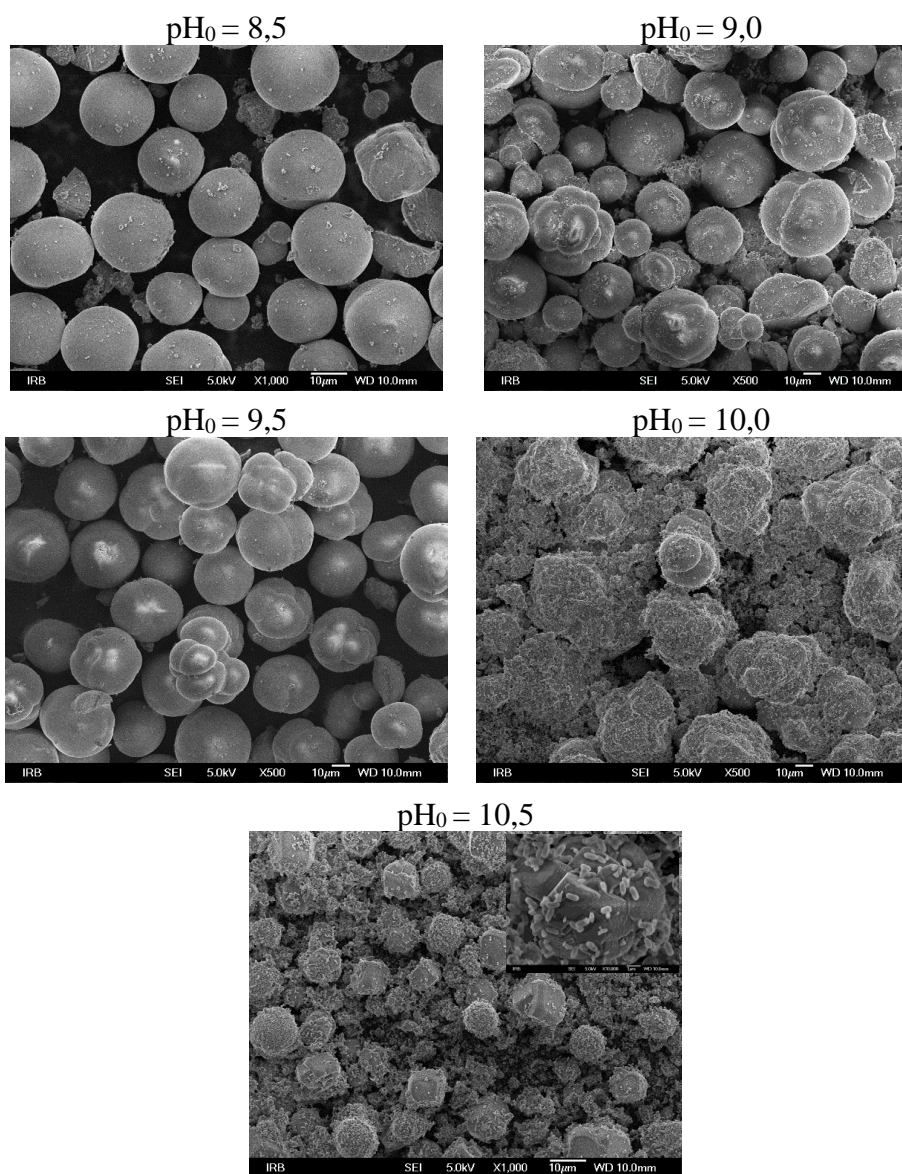
Slika 13. Indukcijsko vrijeme iz pokusa spontanog taloženja kalcijeva karbonata pri različitim početnim pH vrijednostima u sustavima bez pAsp, uz dodatak $c(\text{pAsp}) = 5 \text{ ppm}$ te uz dodatak $c(\text{pAsp}) = 5 \text{ ppm}$ i magnezija ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg}) = 5:1$).



Slika 14. Maseni udio polimorfa u talogu iz pokusa spontanog taloženja kalcijeva karbonata u sustavima pri različitim početnim pH vrijednostima uz dodatak $c(\text{pAsp}) = 5 \text{ ppm}$ i magnezija ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg}) = 5:1$).

Najveća razlika u efektu na polimorfizam taloga uočena je pri nižim vrijednostima pH₀ kod kojih u sustavu s dodatkom pAsp (slika 10.) te pAsp + Mg ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg})=5:1$) dominantno taloži vaterit (slika 14.) dok u modelnom sustavu (slika 7b) te u sustavu s dodatkom

magnezijevih iona (slika D2) dominantno taloži kalcit (pri $\text{pH}_0 = 8,5$) odnosno smjesa kalcit + vaterit (pri $\text{pH}_0 = 9,0$). To ukazuje da pAsp ima jači učinak na proces taloženja kalcijeva karbonata pri nižim pH_0 vrijednostima, a pri višim pH_0 vrijednostima je jači učinak Mg te dominantno nastaje smjesa kalcita i aragonita. Utjecaj zajedničkog djelovanja 5 ppm pAsp i magnezija ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg}) = 5:1$) na morfologiju istaloženoga kalcijeva karbonata prikazan je na slici 15.



Slika 15. SEM snimke taloga iz pokusa spontanijeh taloženja kalcijeva karbonata pri različitim početnim pH vrijednostima u sustavima uz dodatak $c(\text{pAsp}) = 5$ ppm i magnezija ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg}) = 5:1$).

Sferične čestice vaterita veličine 10-20 μm (pravilne kuglice pri $\text{pH}_0 = 8,5$ te smjesa pravilnih kuglica i kuglice s formom nalik karfiolu pri $\text{pH}_0 = 9,0$ i $\text{pH}_0 = 9,5$) prevladavaju pri nižim pH_0 vrijednostima. Pri višim pH_0 vrijednostima $\text{pH}_0 = 10,0$ i $\text{pH}_0 = 10,5$ morfologija čestica se značajno mijenja. Sferične čestice vaterita su rijetke, a prevladavaju vrlo sitne štapićaste čestice aragonita $< 1 \mu\text{m}$ i romboedarski kristali kalcita $\approx 10 \mu\text{m}$ sa novim plohama i bridovima, odnosno agregati sitnih čestica i zaobljenih romboedara (inset na slici pri $\text{pH}_0 = 10,5$).

§ 6. ZAKLJUČCI

Promjena početne pH vrijednosti u modelnim sustavima (sustavi bez dodatka pAsp) uzrokuje:

- 1) promjenu indukcijskog vremena koja se kreće u rasponu od 20 s pri $pH_0 = 8,5$ pa se povećava i pri $pH_0 = 10,5$ iznosi otprilike 100 s
- 2) promjenu polimorfnog sastava taloga; pri $pH_0 = 8,5$ dominantno taloži kalcit, pa se zatim udio kalcita smanjuje i dominantno taloži vaterit pri $pH_0 = 10,0$ te daljnjim povećanjem pH_0 taloži smjesa kalcit i vaterit
- 3) promjenu veličine i morfologije čestica vaterita i kalcita
Pri $pH_0 = 8,5$ nastaju samo kockaste forme koji ukazuju na dominantnu prisustnost kalcita veličine $\approx 5 \mu\text{m}$. Pri $pH_0 = 9,0, 9,5$ i $10,5$ nastaju smjese kockastih forma i kuglica što ukazuje na prisutnost kalcita i vaterita. Pri $pH_0 = 10,0$ prevladava samo vaterit u rasponu veličina kuglica 1-5 μm .

Promjena početne pH vrijednosti u sustavima uz dodatak pAsp, u usporedbi sa sustavom bez dodatka pAsp, uzrokuje:

- 1) povećanje indukcijskog vremena što ukazuje na inhibicijski efekt pAsp na procese taloženja
Indukcijsko vrijeme je 60 s pri $pH_0 = 8,5$ pa se povećava i pri $pH_0 = 10,5$ iznosi 150 s u slučaju dodatka 1 ppm pAsp. Povećanje indukcijskog vremena sve je izraženije povećanjem koncentracije pAsp.
- 2) povećanje masenog udjela vaterita u talogu; pri najvećoj korištenoj koncentraciji, 5 ppm pAsp pri svim ispitivanim pH_0 vrijednostima taloži dominantno vaterit
- 3) promjenu veličine i morfologije čestica vaterita; veličina kuglica se povećava i njihova površina postaje pravilnija, a uz njih se pojavljuju i mikroagregati

Promjena početne pH vrijednosti u sustavima uz dodatak pAsp i Mg ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg})=5:1$), u usporedbi sa sustavom uz dodatak samo pAsp, uzrokuje:

- 1) povećanje indukcijskog vremena što ukazuje na zajednički inhibicijski efekt magnezija i pAsp; indukcijsko vrijeme je 400 s pri $pH_0 = 8,5$ pa se povećava i pri $pH_0 = 10,5$ iznosi 4000 s

2) značajnu promjenu polimorfnog sastava taloga: pri $\text{pH}_0 = 8,5$ i $\text{pH}_0 = 9,0$ dominantno taloži vaterit, zatim se s povećanjem pH_0 udio vaterita smanjuje, a povećava se udio kalcita i aragonita te pri najvećem $\text{pH}_0 = 10,5$ taloži smjesa 60 % aragonita i 40 % kalcita. Istraživanja provedena u ispitivanom pH_0 području uz dodatak samo magnezijevih iona (predmet istraživanja Diplomskog rada Marka Andrašića u pripremi) pokazala su efekt magnezijevih iona sličan efektu $\text{pAsp} + \text{Mg}$ ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg})=5:1$) na polimorfizam taloga. Najveća razlika u efektu na polimorfizam taloga uočena je pri nižim vrijednostima pH_0 . To ukazuje da pAsp ima jači učinak na proces taloženja kalcijeva karbonata pri nižim pH_0 vrijednostima, a pri višim pH_0 vrijednostima je jači učinak Mg .

3) značajnu promjenu veličine i morfologije čestica

Pri $\text{pH}_0 = 8,5$ prevladavaju velike pravilne kuglice vaterita koje pri $\text{pH}_0 = 9,0$ i $\text{pH}_0 = 9,5$ postaju nepravilnije i oblika nalik karfiolu. Pri $\text{pH}_0 = 10,0$ i $\text{pH}_0 = 10,5$ su prisutna sva tri polimorfa. Prevladavaju vrlo sitne štapičaste čestice aragonita i kalcit romboedarske forme sa zaobljenim bridovima i vrhovima, odnosno njihovi agregati.

Dobiveni rezultati rada ukazuju na značaj početne pH vrijednosti taložnog sustava uz dodatak poli-L-asparaginske kiseline na kinetiku procesa taloženja, polimorfni sastav, veličinu i morfologiju kalcijeva karbonata u taložnim sustavima u kojima je ista početna prezasićenost, omjer $a(\text{Ca}^{2+})/a(\text{CO}_3^{2-})$, I_c i temperatura. Ovi rezultati jasno ukazuju na značajan doprinos početnog pH u ukupnom učinku svih parametara relevantnih za procese taloženja i biomineralizacije, posebno u kontekstu klimatskih promjena i zakiseljavanja oceana.

Poli-L-asparaginska kiselina je inhibitor taloženja u cijelom ispitivanom području pH_0 vrijednosti te u tim sustavima dominantno nastaje vaterit. Djelovanje poli-L-asparaginske kiseline je u sinergiji s Mg^{2+} ionima zbog čega je taloženje još jače inhibirano nego uz samo pAsp , a Mg^{2+} ioni pri višim pH_0 utječu na preferirano taloženje kalcita i aragonita.

§ 7. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

a – aktivitet otopljene tvari

a_s – aktivitet otopljene tvari u ravnoteži

Asp – asparaginska kiselina

c – koncentracija otopljene tvari

c_s – koncentracija otopljene tvari u ravnoteži ili tzv. topljivost

c_{tot} – ukupna koncentracija otopljene tvari

FTIR – *Fourier-transform* infracrvena spektroskopija

I_c – ionska jakost otopine

IR – infracrvena spektroskopija

K_{sp}^o – termodinamička konstanta ravnoteže otapanja ili "produkt topljivosti"

$K_{sp(k)}^o$ – termodinamička konstanta ravnoteže otapanja kalcita

$K_{sp(v)}^o$ – termodinamička konstanta ravnoteže otapanja vaterita

$K_{sp(a)}^o$ – termodinamička konstanta ravnoteže otapanja aragonita

K_w^o – konstanta disocijacije vode

pH₀ – pH početna vrijednost

pAsp – poliasparaginska kiselina

S – stupanj zasićenosti

S_K – stupanj zasićenosti prema kalcitu

S_V – stupanj zasićenosti prema vateritu

S_A – stupanj zasićenosti prema aragonitu

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

T – apsolutna temperatura

t – temperatura, vrijeme

γ – koeficijent aktiviteta

γ_1, γ_{II} – koeficijenti aktiviteta jednovalentnih odnosno dvovalentnih iona

γ_{\pm} – srednji koeficijent aktiviteta

γ_z – koeficijenti aktiviteta z -valentnih iona

μ – kemijski potencijal

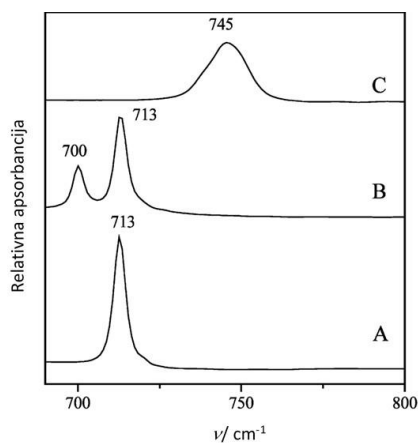
ν – valni broj

§ 8. LITERATURNI IZVORI

1. S. Mann, *Biom mineralization. Princ. Concepts Bioinorg. Mater. Chem.*, Oxford University Press, New York, 2001.
2. B. Njegić Džakula, *Djelovanje sintetičkih kiselih polipeptida na taloženje kalcijeva karbonata*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2010, str. 7.-12., 49.-52., 55.
3. B. Njegić-Džakula, G. Falini, Lj. Brečević, Ž. Skoko, D. Kralj, *J. Colloid Interface Sci.* **343** (2010) 553–563.
4. S. L. P Wolf, K. Jähme, D. Gebauer, *CrystEngComm* **17** (2015) 6857–6862.
5. B. Njegić-Džakula *et al.*, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 39–47.
6. B. Njegić Džakula, Lj. Brečević, G. Falini, D. Kralj, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 2425–2434.
7. B. Marzec, *et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57** (2018) 8623–8628.
8. D. J. Sutor, S. E. W., *Science*, **159** (1968) 1113-1114.
9. A. L. Rodgers, *Micron Microsc. Acta* **14** (1983) 219 – 224.
10. S. R. Dickson, K. M. M., *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 928–933.
11. Lj. Brečević, V. Nöthig - Laslo, D. Kralj, S. P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 1017-1022.
12. R. J. Reeder. *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, **11** (1983) 390–394.
13. E. N. Caspi, B. Pokroy, P. L. Lee, J. P. Quintana, E. Z., *Acta Crystallogr. B* **61** (2005) 129 – 132.
14. L. Kabalah-Amitai, B. Mayzel, Y. Kauffmann, A. N. Fitch, L. Bloch, *Science*, **340** (2013) 454–457.
15. I. Buljan Meić, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 1103–1117.
16. L. Brečević, D. Kralj, *Croat. Chem. Acta* **80** (2007) 467–484.
17. E. M. Pouget, P. H. H. Bomans, J. A. C. M. Goos, P. M. Frederik, G. De With, N. A. J. M. S., *Science*, **323** (2009) 1455–1458.
18. I. M. Weiss, N. Tuross, L. Addadi, S. W., *J. Exp. Zool.* **293** (2002) 478–491.
19. R. Dillaman, S. Hequembourg, M. G., *J. Morphol.* **263** (2005) 356–374.
20. Y. Politi, E. Klein. T. Arad, S. Weiner, L. A., *Science*, **306** (2004) 1161–1164.

21. A. E. Nielsen, *Croat. Chem. Acta.* **42** (1970) 319–333.
22. A. E. Nielsen, *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, Oxford, 1964.
23. A. E. Nielsen, *Precipitation: Formation, Coprecipitation and Aging*. u: I. M. Kolthoff, P.J. Elving (ur.), *Treatise on Analytical Chemistry*, New York, 1983.
24. B. Matasović, *Djelovanje hidrodinamičkih i termodinamičkih čimbenika na taloženje kalcijeva karbonata*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2003, str. 4-9., 17.
25. E. Ruiz-Agudo, C. V. Putnis, C. Rodriguez-Navarro, A. Putnis, *Geochim. Cosmochim. Acta* **75** (2011) 284–296.
26. H. U. Gremlich, *Infrared and Raman Spectroscopy*, u: H. Günzler, A. Williams (ur) *Handbook of Analytical Techniques*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
27. H. Grunzler, H. U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
28. N. V. Vagenas, A. Gatsouli, C. G. K., *Talanta* **59** (2003) 831–836.
29. S. Ahuja, N. Jespersen (ur), *Compr. Anal. Chem., Mod. Instrum. Anal.*, **47**, Elsevier B. V., Amsterdam, 2006.
30. J. Kontrec, N. Tomašić, N. Matijaković Mlinarić, D. K. and B. N. D., *Crystals*. **11** (2021) 1075.
31. Y. J. Marcus, *Solution Chem.* **23** (1994) 831–848.
32. Lj. Brečević, V. Nöthig-Laslo, D. K., S. P., *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* **92** (1996) 1017–1022.
33. G. T. Zhou, Q. Z. Yao, S. Q. Fu, Y. B. Guan, *Eur. J. Mineral.* **22** (2010) 259–269.
34. G. N. Cappellen, P. Van., *J. Cryst. Growth.* **287** (2006) 528–530.
35. B. Marzec, D. C. Green, M. A. Holden, A. S. Coté, J. Ihli, S. Khalid, A. Kulak, D. Walker, C. Tang, D. M. Duffy, Yi-Yeoun Kim, F. C. M., *Angew Chem* **57(28)** (2008) 8623–8628.
36. X. Long, Y. M. and L. Q. J. *Struct. Biol. J. Struct. Biol.* **185** (2014) 1–14.

§ 9. DODATAK



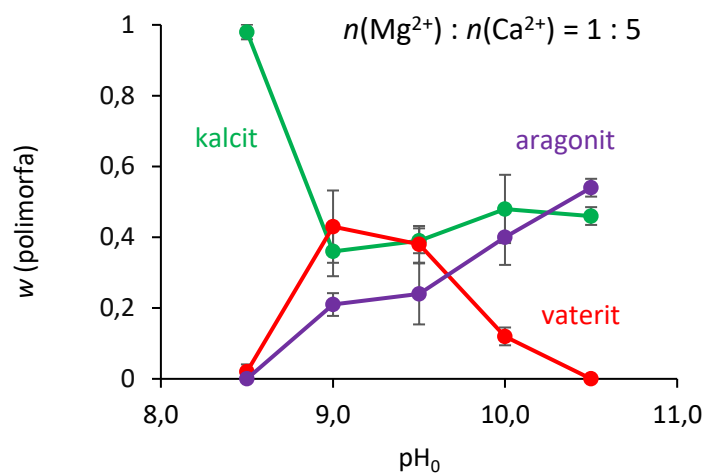
Slika D1. FTIR spektri (standardi): A) kalcit, B) aragonit, C) vaterit

Tablica D1. Asignacija vrpci FTIR spektra vaterita, kalcita, aragonita.

ν / cm^{-1}	Vrsta vibracije	Ref.
3235	asimetrično O-H istezanje	<i>b</i>
1700	H-O-H savijanje	<i>b</i>
1450 (vaterit) 1550 (aragonit) 1432 (kalcit)	ν_3 , asimetrično C-O istezanje	<i>a</i>
1090 (vaterit) 1087 (aragonit) 1087 (kalcit)	ν_1 , simetrično C-O istezanje	<i>a</i>
878 (vaterit) 866 (aragonit) 881 (kalcit)	ν_2 , CO ₃ deformacija izvan ravnine	<i>a</i>
745 (vaterit) 700 (aragonit) 713 (kalcit, aragonit)	ν_4 , O-C-O savijanje (deformacija u ravnini)	<i>a</i>
590	rešetka	<i>a</i>

b Neumann, M., Epple, M.: *Eur. J. Inorg. Chem.*, **14** (2007) 1953–1957.

a Andersen, A. A., Brečević, Lj.: *Acta Chim. Scand.* **45** (1991) 1018–1024.; Weir, C. E., Lippincott, E. R.: *J. Res. Natl. Bur. Stand., Ser. A* **65** (1961) 173.



Slika D2. Spontano taloženje kalcijeva karbonata u sustavu uz dodatak magnezija ($c(\text{Ca}):c(\text{Mg}) = 5:1$) pri različitim početnim pH vrijednostima (rezultati iz Diplomskog rada Marka Andrašića u pripremi).

§ 10. METODIČKI DIO

KEMIJA U KAPLJICI TVRDE VODE

10.1. Uvod

Kemija je jedna od temeljnih prirodoslovnih znanosti koja proučava sastav, građu, svojstva i pretvorbe tvari. Sve što nas okružuje sastavljeno je od tvari, stoga je kemija kao znanost o tvarima i promjenama tvari sastavni dio obrazovanja za zanimanja u mnogim područjima, od prirodoslovnoga, tehničkog, biomedicinskog, biotehničkog do međudisciplinskih područja. Današnje je društvo suočeno s globalnim problemima za čije je rješenje, između ostaloga, potrebno poznavati kemijske koncepte. Stoga je vrlo jasna i neupitna potreba za učenjem i poučavanjem *Kemije* kao zasebnoga nastavnog predmeta u osnovnim i srednjim školama. Iako kemija ima sve naglašeniji međudisciplinski karakter, njezina osnovna načela ostaju srž učenja i poučavanja toga predmeta.¹

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada je potaknuti buduće nastavnike kemije na promišljanje pripreme i provedbe nastave temeljene na novom gimnazijskom kurikulumu i obrazovnoj strategiji učenja otkrivanjem za nastavnu jedinicu „*Kemija u kapljici tvrde vode*“. Slijedeći ideju spiralnog usvajanja pojedinih kemijskih pojmova i koncepata kroz obvezna razdoblja formalnog pučavanja *Kemije* bit će načinjen pregled sadržaja na zadanu temu kroz analizu i kritički osvrt 'službene' udžbeničke literature, odgojno-obrazovnih ishoda nastave kroz predmetni kurikulum i stručne literature. Na temelju te analize bit će postavljeni nastavni ciljevi, odabrani i prilagođeni pokusi, predložen i metodički oblikovan radni listić za jedan 90–minutni nastavni sat primjeren učenicima četvrtog razreda gimnazije. Poseban naglasak bit će stavljen na: poučavanje pojava na sve tri razine (makroskopskoj, čestičnoj i simboličkoj), odabir pokusa primjeren principima zelene kemije te povezanost kemijskog pojma tvrdoće vode sa svakodnevnim životom.^{1,2}

Ima više savršenstva u običnoj kapljici vode, nego u svim strojevima, koje su izmislili ljudi.

Albert Einstein

10.2. O nastavi kemije

10.2.1. Kemija kao nastavni predmet

Učenici se s kemijom, kao nastavnim predmetom, susreću u 7. i 8. razredu osnovne škole te kasnije tijekom srednjoškolskog obrazovanja. U srednjoj školi kemija se podučava prema dva programa (A i B). Program A je četverogodišnji, dok je program B prilagođen za učenje kemije tijekom dvije godine. Kemija se tijekom osnovne i srednje škole (program A i B) obrađuje kroz 70 sati godišnje, a u prirodoslovnim gimnazijima kroz 140 sati s uključenim vježbama.

Kurikulum nastavnog predmeta Kemija za osnovne škole i gimnazije temeljni je dokument Ministarstva znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske kojim se od 2019. godine propisuju odgojno-obrazovni ciljevi i ishodi učenja i poučavanja kemije, konceptualne domene i njihov udio u učenju i poučavanju kemije, predlažu sadržaji kojima se ostvaruju propisani ishodi, propisuju nastavne metode te načini i kriteriji vrednovanja u nastavi kemije.¹

Odgojno-obrazovni ciljevi učenja i poučavanja *Kemije* su stjecanje iskustava koja će pobuditi znatiželju, pozitivan stav i interes za kemiju, razumijevanje i komuniciranje o temeljnim konceptima kemije, usvajanje i primjena kemijskog nazivlja i simbolike, razumijevanje principa znanstvenoga i etičkoga pristupa istraživanju te stjecanje metakognitivnoga znanja kao preduvjeta za razvijanje samostalnosti, samopouzdanja, inovativnosti, odgovornosti i kreativnosti.¹

Budući da je kemija temeljna prirodna znanost koja proučava svojstva i građu tvari, pretvorbe jedne tvari u drugu tvar te izmjenu energije do koje pritom dolazi stoga se u skladu s tim opisom, poučavanje i učenje *Kemije* provodi u sljedećim konceptima: *Tvari*, *Promjene* i *proces*, *Energija* i *Prirodnoznanstveni pristup*. Prva tri koncepta, *Tvari*, *Promjene* i *proces*, *Energija*, proizišla su iz makrokonceptata prirodoslovnoga područja. Oni objedinjuju i pokrivaju sve bitne kemijske teme. *Prirodnoznanstveni pristup* uveden je zbog nužnosti da se usvajanjem sadržaja triju navedenih konceptata razvijaju učeničke eksperimentalne i matematičke vještine.¹

10.2.2. Obrazovne strategije, metode i postupci u poučavanju kemije

Strategije se u didaktičkom smislu definiraju kao niz postupaka koji dovode do ostvarivanja željenih ciljeva, a obuhvaćaju niz postupaka i nastavnih metoda karakterističnih za određena odgojno-obrazovna područja. Nastavni postupci i metode su detaljno razrađeni načini aktiviranja subjekta odgojno-obrazovnog postupka.³

U prirodnoznanstvenom području prevladavaju strategije učenja otkrivanjem i strategija učenja poučavanjem.

Strategija poučavanja glavnu ulogu prepušta nastavniku koji vodi nastavu i učenicima pomaže da ostvare obrazovne ciljeve. Način na koji će se aktivirati sudionika u odgojno-obrazovnom procesu ovisi o izabranoj metodi. Metode koje se koriste su:

1. *problemsko poučavanje* (razgovor, izlaganje, laboratorijski rad, demonstracija, odgovori na pitanja učenika...),
2. *heurističko poučavanje* (razgovor, rasprava, suprotstavljanje grupe...) i
3. *programirano poučavanje* (programirani tekst, nastavni listići, rad na pisanom tekstu....).^{3,4}

Strategija učenja otkrivanjem okrenuta je prema učeniku. Učenik sam ili u grupi ostvaruje obrazovne ishode uz minimalnu intervenciju nastavnika. Obrazovne metode koje se koriste su:

1. *istraživanje* (eksperiment, anketa, promatranje, prikupljanje podataka, praćenje...),
2. *simulacija* (igre uloga, analiza slučaja,...) i
3. *projekt* (rad po ciklusima, scenarij, učenička inicijativa...).^{3,4}

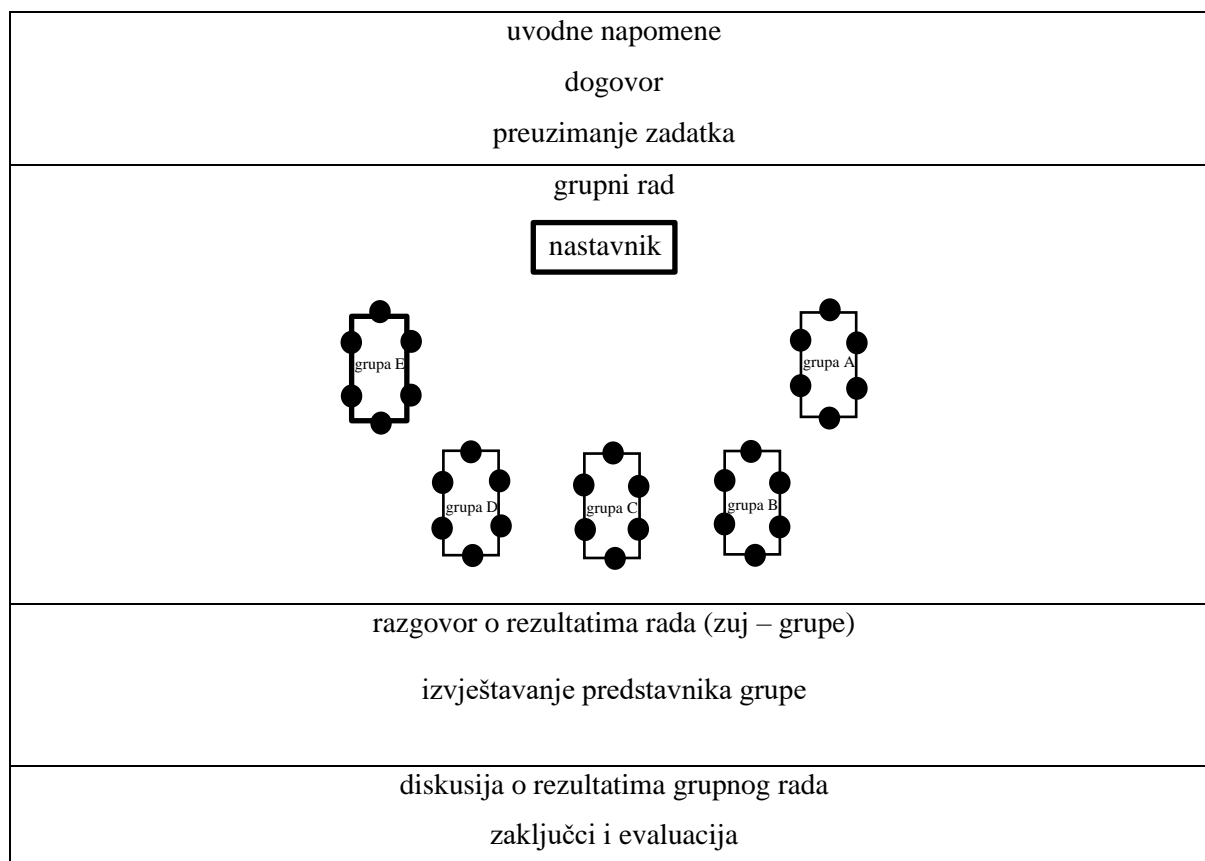
10.2.3. Sociološki oblici rada u nastavi kemije

Odgojno-obrazovni proces i pedagoške situacije u školi karakteriziraju različiti socijalni odnosi među učenicima i nastavnicima. Pritom se javljaju različite brojčane formacije u kojima se učenici i nastavnik pojavljuju. U nastavi kemije uobičajeni su sljedeći sociološki oblici rada: frontalni oblik, grupni oblik, rad u parovima i individualni laboratorijski rad.

10.2.4. Grupni oblik rada

Grupni oblik rada omogućuje veće komuniciranje među učenicima i razvijanje nekih pozitivnih navika, kao što su suradnja, uvažavanje sugovornika, kultura dijaloga i dr. Grupnim oblikom rada prevladavaju se slabosti frontalnog oblika. U nastavi kemije grupni rad zauzima važno mjesto. Dok je frontalni oblik rada orijentiran prema nastavniku, grupni je oblik rada orijentiran prema učeniku. U grupnom obliku rada učenici su podijeljeni u više grupa, na primjer 5 grupa po 6 učenika s odgovarajućim razmještajem klupa, kao na slici M1. Grupni učenički pokus je najprimjereniji oblik rada u danim materijalnim uvjetima (priprema se i upotrebljava manje pribora i kemikalija). Grupni oblik rada provodi se u standardnoj učionici. Svaki put nakon provedenih pokusa učenici u grupi diskutiraju o rezultatima pokusa (zuj – grupe). Predstavnik grupe pred cijelim razredom iznosi rezultate i zaključke do kojih su došli na temelju opažanja i mjerenja. Nakon toga slijedi razgovor o rezultatima grupnog rada, zaključak i evaluacija. Grupni oblik rada neki nastavnici organiziraju tako da svaka grupa dobiva oznaku, primjerice

A, B, C, D i E, a svaki učenik radno mjesto od 1 do 6. Svaka grupa ima svog kapetana (vođu), koji se mijenja jednom mjesečno. Tako svaki učenik tijekom školske godine ima priliku da se iskaže kao vođa.³



Slika M1. Artikulacija nastavnog procesa u kojem dominira grupni oblik rad.

10.3. Upute za nastavnika

10.3.1. Teorijski pregled

10.3.1.1. Zelena kemija – kemija okoliša

Zelena kemija je po definiciji Američke agencije za zaštitu okoliša (EPA-e) definirana kao kemija koja osmišljava kemijske proizvode i procese neškodljive za okoliš, te na taj način sprečava nastajanje onečišćenja. Program zelene kemije javlja se već 90-ih godina prošlog stoljeća pod nazivom „Alternativni sintetski putovi za prevenciju zagađenja“ te je ubrzo nakon toga preimenovan u „Zelenu kemiju“. Glavni ciljevi programa su izbjegavanje i prevencija zagađenja okoliša upotrebom takozvanih „zelenih“ i sigurnijih otapala i kemikalija. Program *Zelene kemije* temelji se na 12 načela navedenih u tablici M1.⁵

Tablica M1. Dvanaest načela *Zelene kemije*.⁵

1.	Bolje je spriječiti nastajanje otpada, nego ga obrađivati i uništavati nakon što je nastao.
2.	Tok kemijske sinteze treba osmisliti tako da se maksimalno uključe ulazne sirovine u konačni proizvod.
3.	Sintetske procese, ako je to moguće, treba osmisliti tako da se u njima ne rabe i ne proizvode tvari toksične za ljude i okoliš.
4.	Kemijske proizvode treba osmisliti tako da im se smanji toksičnost, a zadrži djelotvornost.
5.	Uporabu pomoćnih kemijskih tvari (npr. otapala, sredstava za razdjeljivanje i sl.) treba izbjeći ili zamijeniti neškodljivim, gdje god je to moguće.
6.	Sintetske procese treba provoditi pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku tako da bi se energetska zahtjevi sveli na minimum.
7.	Potrebno je upotrebljavati obnovljive sirovine gdje god je to s tehničke i ekonomske strane prihvatljivo.
8.	Treba izbjegavati nepotrebna proširenja procesa (npr. zaštita funkcionalnih skupina, privremene modifikacije fizikalno-kemijskih procesa itd.)
9.	Katalitički reagensi selektivni koliko je to moguće, prihvatljiviji su od reagenasa u stehiometrijskim količinama.
10.	Kemijski produkti moraju imati mogućnost pretvorbe u proizvode neškodljive za okoliš nakon prestanka njihovog djelovanja.
11.	Potrebno je primijeniti i razvijati analitičke metode za praćenje kemijskog, proizvodnog procesa s ciljem sprječavanja nastanka opasnih tvari.
12.	U kemijskim procesima potrebno je smanjiti uporabu tvari koje mogu uzrokovati štetne posljedice (eksplozija, vatra i štetno isparavanje).

Dvanaest načela *Zelene kemije* temelje se na promicanju važnosti zaštite okoliša i zdravlja čovjeka.

Zaštita okoliša i profit postižu se kroz nekoliko glavnih načela koje zagovaratelji programa zelene kemije promiču. Neka od tih načela su: kataliza, biokataliza, uporaba alternativa (obnovljive sirovine-biomasa), upotreba pogodnog reakcijskog medija (voda, ionske tekućine, superkritične tekućine) te razvoj novih sintetskih putova (fotolitičke reakcije).⁵

Sukladno novom *Kurikulumu* koji je uveden u školski obrazovni sustav od 2019. godine postupno su slijedili i novi udžbenici iz kemije. Udžbenici četvrtog razreda gimnazije sadrže nastavnu cjelinu „*Kemija okoliša*“ kroz koju bi učenici trebali osvjestiti važnost humanog, solidarnog i odgovornog ponašanja prema okolišu. U ovom metodičkom dijelu diplomskog rada predložen je *Radni listić* za tu nastavnu cjelinu. Odabrani pokusi za 90–minutni nastavni sat u skladu su s načelima zelene kemije.

10.3.1.2. Voda

Najzastupljenija komponenta svih živih organizama je voda i ima temeljni značaj u održavanju strukture i funkcije svih tkiva. Nedostatak vode u organizmu dovodi mnogo brže do smrti nego nedostatak hrane. Voda sudjeluje u razgradnji i apsorpciji hrane, olakšava probavu, oslobađa organizam od štetnih tvari, izvor je važnih minerala i elektrolita, regulira tjelesnu temperaturu, štiti organizam te održava kožu zdravom.⁶ Snimke našeg planeta iz svemira navode nas na pomisao da bi Zemlju mogli nazvati „vodenim planetom“, jer je 70,8 % njezine površine prekriveno vodom. Zemljin vodeni pokrivač naziva se hidrosferom i obuhvaća vodu u atmosferi, litosferi, u oceanima, morima, jezerima, rijekama i močvarama, te vječni snijeg i led. Velike količine vode u morima i oceanima su slane, dok slatke vode, uz koje je neposredno vezan naš život, čine svega 0,6 % svih voda na Zemlji. Prirodnih izvora vode sve je manje.⁷

10.3.1.3. Tvrdoća vode

Voda neprestano kruži u prirodi i zato prirodna voda nije nikada kemijski čista. Prolaskom površinske vode, u kojoj je otopljen ugljikov dioksid, kroz mineralne slojeve litosfere otapaju se karbonati kalcija i magnezija te nastaju topljivi hidrogenkarbonati. U prirodnim se vodama nalaze, osim kalcijevih, magnezijevih i hidrogenkarbonatnih iona, i natrijevi, sulfatni i kloridni ioni. Takva se voda naziva *tvrda voda*. S obzirom na vrstu otopljenih soli u vodi, tvrdoću vode dijelimo na: prolaznu (otopljeni $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$), stalnu (otopljeni CaCO_3 , MgCO_3 , CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 i MgSO_4), karbonatnu (otopljeni $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaCO_3 i MgCO_3) i nekarbonatnu tvrdoću (otopljeni CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 i MgSO_4). Prolazna tvrdoća vode može se ukloniti duljim zagrijavanjem vode na 90–100 °C, pri čemu se stvara kalcijev i magnezijev karbonat koji se taloži.⁸ Stalnu i nekarbonatnu tvrdoću uzrokuju sulfati, kloridi i nitrati kalcija i magnezija čija topljivost raste s porastom temperature te ju nije moguće ukloniti vrenjem vode. Stalna tvrdoća vode uklanja se uporabom omekšivača ili ionskog izmjenjivača na koloni, gdje se kalcijevi i magnezijevi ioni izmjenjuju s natrijevim ionima u koloni. Ukupna tvrdoća vode izražava se kao zbroj stalne i prolazne tvrdoće vode ili karbonatne i nekarbonatne tvrdoće vode. Najčešće u literaturi spominjane jedinice za tvrdoću vode su stupnjevi tvrdoće te maseni udjeli kalcija odnosno kalcijeva karbonata izraženi u mg dm^{-3} odnosno *ppm*.⁹ U uporabi za izražavanje tvrdoće vode je više vrsti stupnjeva, a neki od njih navedeni su u tablici M2.

Tablica M2. Najčešći stupnjevi izražavanja tvrdoće vode.⁹

Naziv stupnja	Definicija	w(CaO) / ppm
njemački stupanj	1°Nj = $\gamma(\text{CaO}) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$	17,848
engleski stupanj	1°E = 10 mg CaCO ₃ u 700 cm ³ vode	14,254
francuski stupanj	1°f = $\gamma(\text{CaCO}_3) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$	10,0

U Hrvatskoj su najviše u uporabi njemački stupnjevi tvrdoće vode. Karbonatna tvrdoća vode najčešće se izražava masenom koncentracijom kalcijeva karbonata. Graduiranje voda temeljem masene koncentracije kalcijeva karbonata prikazano je u tablici M3.

Tablica M3. Tvrdoća vode na temelju masene koncentracije kalcijevog karbonata.⁹

Procjena tvrdoće vode	$\gamma(\text{CaCO}_3) / \text{mg dm}^{-3}$
meka	0 do < 75
srednje tvrda	75 do < 150
tvrda	150 do < 300
jako tvrda	300 i više

U ovom radu određivat će se karbonatna tvrdoća vode titracijom s klorovodičnom kiselinom ($c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) uz metiloranž kao indikator.

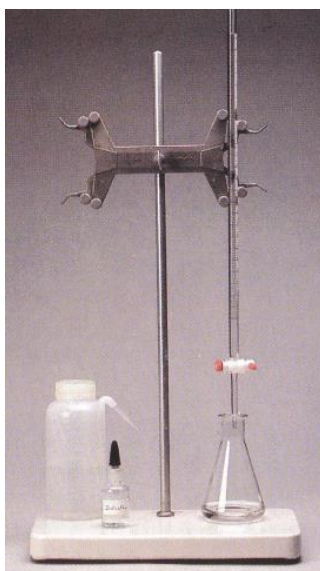
10.3.1.4. Kiselinsko-bazne titracije

Kiselinsko-bazne titracije metoda su kvantitativne kemijske analize kojom se određuje nepoznata koncentracija uzorka kiseline ili lužine određivanjem točnog volumena lužine ili kiseline poznate koncentracije potrebne za neutralizaciju uzorka uz upotrebu pogodnog indikatora. Primjerice, postupak određivanja točne koncentracije lužine sastoji se od nekoliko sljedećih koraka:

- 1) Točan volumen vodene otopine lužine nepoznate koncentracije odmjeri se pipetom u Erlenmeyerovu tikvicu.
- 2) U otopinu se doda nekoliko kapi pogodnog indikatora.
- 3) Iz birete se ispušta točan volumen kiseline poznate koncentracije. Jednom rukom, s pomoću pipca, regulira se brzina istjecanja otopine poznate koncentracije iz birete, a drugom rukom stalno miješa sadržaj Erlenmeyerove tikvice.

- 4) Nakon dodatka prve kapi koja promijeni boju otopine zabilježi se utrošeni volumen kiseline.
- 5) U točki ekvivalencije množine oksonijevih iona i hidroksidnih iona su jednake, pa se nepoznata koncentracija titrirane lužine izračuna prema izrazu¹¹:

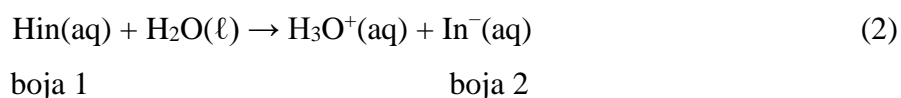
$$c(\text{lužina}) = \frac{c(\text{kiselina}) \cdot V(\text{kiselina})}{V(\text{lužina})} \quad (1)$$



Slika M2. Pribor za kiselinsko-baznu titraciju.

10.3.1.5. Kiselinsko-bazni indikatori

Kiselinsko-bazni indikatori prirodni su ili sintetički spojevi, čije otopine pri određenoj koncentraciji oksonijevih ili hidroksidnih iona, tj. pH-vrijednosti otopine, mijenjaju boju. To su, najčešće, slabe organske kiseline ili baze čiji molekularni oblik (HIn) drugačije boji otopinu od ioniziranog oblika (In⁻). Pojedini indikatori pokazuju promjenu boje u određenom pH-području, što je povezano s ravnotežnom konstantom ionizacije indikatora:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (3)$$

gdje je K_a konstanta ionizacije indikatora, a $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{In}^-]$ i $[\text{HIn}]$ ravnotežne koncentracije.¹¹ Mnoge tvari se koriste kao kiselinsko-bazni indikatori, a najpoznatiji među njima su lakmus papir, univerzalni indikator, metiloranž i fenolftalein. U ovom metodičkom dijelu diplomskog rada kao indikatori koriste se metiloranž i univerzalni lakmus papir. Metiloranž mijenja boju,

od crvene preko narančaste do žute, kako se kiselost otopine smanjuje. Univerzalni lakmus papir mijenja boju, od crvene preko narančaste i žute do zelene i plave, kako se kiselost otopine smanjuje.

10.3.1.6. Sapuni i detergents

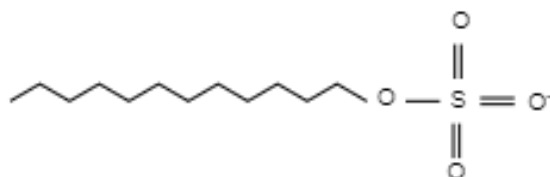
Sapuni su smjese natrijevih i kalijevih soli viših masnih kiselina. Dobivaju se bazičnom hidrolizom (saponifikacijom) masti ili ulja. Djelovanje sapuna kao sredstva za pranje očituje se u sposobnosti smanjivanja površinske napetosti vode i uklanjanju masti. Takvo dvostruko djelovanje sapuna može se objasniti građom njihovih formulskih jedinaka. Anionski dio formulske jedinice sapuna sastoji se od negativno nabijene karboksilatne skupine koja je hidrofilna ("privučena vodom"), a dugi ugljikovodični lanac je hidrofoban ("odbijen vodom") i lipofilan ("privučen uljima").¹²



Slika M3. Strukturna formula stearatnog aniona.

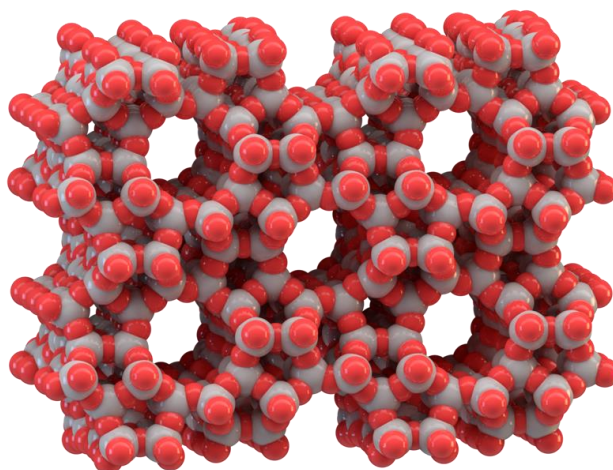
Zbog svoje građe, slika M3, sapuni omogućuju uklanjanje masnih mrlja pri pranju tako da nepolarni ugljikovodični rep prodire u nepolarne kapljice masti, a polarna glava se okreće prema polarnim molekulama vode. Na taj način dispergiraju kapljice masti u sitnije kuglaste čestice, tzv. micide, čija je površina polarna, što omogućuje dobru topljivost u vodi i ispiranje nečistoća. Sapunom se teško pere u tvrdoj vodi. Sapuni su osjetljivi na prisutnost metalnih kationa koji se nalaze u tvrdoj vodi jer s njima grade netopljive soli, zbog čega je učinak pranja smanjen, a potrošnja sapuna velika.

Deterdženti predstavljaju smjesu površinski aktivne tvari (detergenta) i pomoćnih tvari (izbjeljivača, mirisa, omekšivača tvrde vode i sl.). Formulska jedinica detergentsa sastoji se od dugog hidrofobnog ugljikovodičnog lanca koji se veže sa sulfonatnim ili sulfatnim dijelom strukture.



Slika M4. Strukturna formula aniona u građi formulske jedinice detergentsa.

Građa detergenta prikazana na slici M4 daje detergentima emulgirajuća svojstva. Detergenti su pogodni za pranje jer su sulfonske kiseline kiselije od karboksilnih kiselina, pa se njihove soli ne protoniraju, čak ni u jako kiseljoj vodi za pranje. Kalcijeve, magnezijeve i željezne soli sulfonskih kiselina topive su u vodi, pa se stoga detergentski mogu koristiti u tvrdoj vodi bez stvaranja naslaga.¹² To je ujedno i glavna razlika između sapuna i detergenata koja je i istražena u ovom radu. Da bi učinak detergenta bio što bolji, dodaju im se u komercijalnim proizvodima (deterdžentima) sredstva za izbjeljivanje, omekšivači za vodu, mirisi i razni enzimi. U deterdžentima namijenjenima za strojno pranje rublja veliki problem predstavljali su fosfati koji su se dodavali radi omekšavanja vode. Povećana koncentracija fosfata u vodama štetno djeluje na biljne i životinjske vrste zbog čega je pronađena zamjena za fosfate, a to su zeoliti. Zeoliti su kristalni mikroporozni alumosilikati. Njihov skelet izgrađen je od AlO_4^- i SiO_4^- tetraedara koji stvaraju šupljine. U mnogim prirodnim zeolitima kationi u njihovoj građi mogu se zamijeniti drugim kationima bez narušavanja alumosilikatnog skeleta, pa se to svojstvo koriste i za omekšavanje tvrde vode, tj. vezanje kalcijevih i magnezijevih iona.¹³



Slika M5. Kalotni model dijela strukture zeolita.¹⁴

10.3.2. Osvrt na udžbeničku literaturu

Analiza udžbenika u službenoj uporabi, obzirom na temu ovog rada prikazana je u tablici M4. U analiziranim udžbenicima ciljane tematske cjeline i pripadne nastavne jedinice izložene su na različite načine. U udžbenicima je analizirana uloga pokusa i zastupljenost potrebnih sadržaja vezanih uz tvrdoću vode, kiselinsko-bazne titracije te sapune i detergente. Odabrani pokusi trebaju biti u skladu s principima zelene kemije. Predloženi pokusi, dizajn te broj priloženih fotografija razlikuje se od udžbenika do udžbenika. Obradeno gradivo u većoj ili

manjoj mjeri je popraćeno fotografijama, tablicama, čestičnim prikazima koji su korišteni u predočavanju i kao pomoć pri usvajanju apstraktnih kemijskih sadržaja.

Tablica M4. Pregled sadržaja/aktivnosti srednjoškolskih udžbenika za nastavne cjeline *Kemija okoliša; Kiseline, baze i soli te Kemija koloida*.

Tematska cjelina	Udžbenik	Nastavna jedinica	Sadržaji /aktivnosti	Zastupljenost potrebnih sadržaja
<i>Kemija okoliša</i>	UDŽ 1 ¹⁵	<i>Kemija vode i vodnih sustava</i>	1) podjela voda (tvrde i meke) 2) karbonatna, nekarbonatna i ukupna tvrdoća vode 3) određivanje karbonatne tvrdoće vode (pokusi)	1 (+), 2 (+), 3 (-)
	UDŽ 2 ¹⁶	<i>Onečišćenje voda i zaštita voda</i>		1 (+), 2 (-), 3 (-)
	UDŽ 3 ¹⁷	<i>Hidrosfera</i>		1 (+), 2 (+), 3 (+)
<i>Kiseline, baze i soli</i>	UDŽ 4 ¹¹	<i>pH-vrijednost vodenih otopina</i>	1) opis analitičke metode kiselinsko –baznih titracija 2) pokusi („Titracija jake kiseline jakom bazom“ ili „Titracija jake baze jakom kiselinom“).	1 (+), 2 (+)
	UDŽ 5 ¹⁸	<i>Kiselinsko bazne reakcije</i>		1 (+), 2 (+)
	UDŽ 6 ¹⁹	<i>Kiselinsko – bazna titracija</i>		1 (+), 2 (+)
<i>Kemija koloida</i>	UDŽ 7 ¹⁵	<i>Dobivanje i primjena koloidnih sustava</i>	1) sličnosti i razlike u građi sapuna i detergenata 2) reakcije sapuna i detergenata s Ca ²⁺ ionima 3) svojstva sapuna i detergenata (pokusi)	1 (-), 2 (-), 3 (+)
	UDŽ 8 ¹⁷	<i>Površinski aktivne tvari</i>		1 (-), 2 (-), 3 (-)
	UDŽ 9 ¹⁶	<i>Sapuni i deterđenti</i>		1 (+), 2 (+), 3 (+)

Na temelju analize utvrđena je raznolikost u načinu izlaganja nastavnih sadržaja. Potrebno je udžbenike izraditi tako da potiču aktivnu nastavu, pokusi moraju biti temeljni izvor informacija za obradu predviđenih sadržaja, a ne potvrda već obrađenog. U svim udžbenicima proučena je uloga pokusa. Predloženi pokusi u udžbenicima se nalaze na kraju nastavnih cjelina/jedinica te nisu predloženi u svrhu učenja otkrivanjem nego samo kao potvrda obrađenog gradiva.

10.3.3. Potrebna predznanja i odgojno-obrazovni ciljevi i ishodi

Za potpuno razumijevanje pojma tvrdoće vode, metode kiselinsko – baznih titracija te razlike u građi sapuna i detegenata uz prethodno stečena predznanja potrebno je ostvariti odgojno – obrazovne ishode iz *Kurikuluma nastavnog predmeta Kemija za osnovne škole i gimnazije u Republici Hrvatskoj* (tablica M5). Uz odgojno – obrazovne ishode zadanih navedenim kurikulumom, učenici kroz predloženi radni listić ostvaruju i neke međupredmetne ishode (tablica D1).

Tablica M5. Potrebna predznanja i očekivani odgojno – obrazovni ishodi iz *Kurikuluma za nastavni predmet Kemija za osnovne škole i gimnazije u Republici Hrvatskoj*.^{1*}

Odgojno-obrazovni ishodi	Razrada ishoda	Potrebna predznanja
<p>KEM SŠ AB.4.7. <i>Analizira kemijske promjene na primjerima reakcija u okolišu.</i></p> <p>KEM SŠ AB.4.8. <i>Kritički razmatra utjecaj tvari na čovjeka i okoliš.</i></p> <p>KEM SŠ AB.4.25. <i>Istražuje svojstva, sastav, vrstu i dobivanje koloidnih sustava.</i></p> <p>KEM SŠ D.4.9. <i>Povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Uočava prisutnost teško topljivih soli u uzorcima vode. • Analizira uzorke vode u okviru teme <i>Kemija okoliša</i>. • Analizira podatke dobivene fizikalno-kemijskim mjerenjima (kiselinsko-bazne titracije). • Primjenjuje stehiometrijske odnose množine tvari na temelju jednadžbe kemijskih reakcija. • Računa tvrdoću pojedinih uzoraka vode izraženu u njemačkim stupnjevima. • Kritički razmatra svojstva i primjenu površinski aktivnih tvari te njihov utjecaj na čovjeka i okoliš. • Uočava razlike između sapuna i detegenata. • Uopćava podatke dobivene analizom uzoraka vode. • Prikazuje podatke prikupljene pokusima radom na tekstu i/ili novim tekstom. 	<ul style="list-style-type: none"> • Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari. • Računa množinu tvari, množinsku i masenu koncentraciju te molarnu masu na temelju zadanih podataka. • Uspoređuje fizikalna i kemijska svojstva različitih tvari s obzirom na građu i međučestično djelovanje. • Analizira kemijske promjene na primjerima reakcija anorganskih tvari. • Razlikuje boje plamena pojedinih zemnoalkalijskih metala. • Predviđa kemijsko djelovanje različitih tvari na zdravlje i okoliš.

*KEM – kemija; SŠ – srednja škola; 4. – razred srednje škole; A, B, C, D – koncept kojem ishod pripada (A – Tvari, B – Kemijske promjene i procesi; C – Energija; D – Prirodnoznanstveni pristup)

10.3.4. Priprema uz predloženi radni listić

U ovom radu dan je prijedlog nastavne jedinice na temelju koje učenici usvajaju sadržaje vezane uz tvrdoću vode, kiselinsko – bazne titracije te razlikovanje svojstava sapuna i detergenata na temelju vlastitog iskustva stečenog kroz izvedbu odabranih pokusa u grupnom radu. Cilj predloženih pokusa je da učenici uoče prisutnost određenih kationa (Ca^{2+}) i aniona (HCO_3^- i CO_3^{2-}) u uzorcima vode, odrede karbonatnu tvrdoću vode te uoče sličnosti i razlike djelovanja sapuna i detergenata na temelju količine pjene u različitim uzorcima vode. Kroz ovu nastavnu jedinicu učenici također razvijaju svijest o važnosti humanog, solidarnog i odgovornog ponašanja prema okolišu. U tablici M6 dana su detaljna pojašnjenja opažanja i pojava iz *Radnog listića* (Poglavlje 8.3.5.)

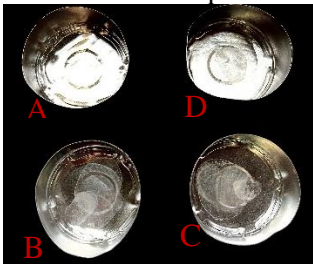

Mjere opreza

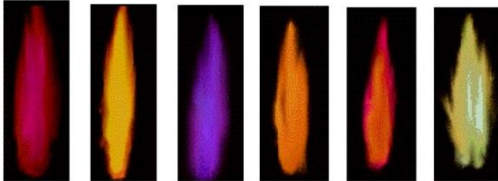
U POKUSU 2 koristi se klorovodična kiselina koja je nagrizajuće sredstvo te je opasna za sluznice i oči, a u produljenom doticaju s kožom izaziva iritacije stoga je potrebno upozoriti učenike da budu iznimno oprezni. Tijekom pokusa obavezno je korištenje zaštitne opreme.

Pribor i kemikalije za jednu grupu učenika:

- 8 epruveta
- stalak za epruvete
- 3 Erlenmeyerove tikvice od 250 cm^3
- željezni stalak
- hvataljka
- vodootporni flomaster, pribor za pisanje i brisanje
- 4 čaše od 100 cm^3
- 4 kapalice
- klorovodična kiselina ($c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)
- destilirana, vodovodna, bunarska i kupovna/flaširana voda
- sapun ($w(\text{sapun}) = 1 \%$)
- deterdžent ($w(\text{deterdžent}) = 1 \%$)
- bireta od 25 cm^3
- lijevak
- pipeta od 50 cm^3
- propipeta
- crna pločica za zagrijavanje na četveronošcu
- plamenik
- žigice
- 4 bočice s prskalicama

Tablica M6. Detaljna pojašnjenja i opaske uz *Radni listić*. (Poglavlje 10.3.5.)

Pokus/Korak/Pitanje/Zadatak	Opaske, pojašnjenja
POKUS 1	<ul style="list-style-type: none"> • Učenici trebaju uočiti prisutnost određenih kationa (Ca^{2+}) i aniona (CO_3^{2-}, HCO_3^-) u uzorcima vode. • Učenici su podijeljeni u grupe. Dobro je učenike ukoliko je moguće rasporediti u 6 grupa po 4 učenika različitih sposobnosti i znanja.
POKUS 1., KORAK 1	<ul style="list-style-type: none"> • Učenici trebaju uočiti razliku u pH-vrijednosti uzorka vode A s obzirom na ostale uzorke vode (B, C i D). Jedino uzorak vode A nije lužnat. • Za određivanje pH-vrijednosti treba koristiti univerzalni indikatorski papir sa što manjim rasponom pH-vrijednosti kako bi promjene boje bile uočljivije. U ovom <i>radu</i> korišten je univerzalni indikator s rasponom pH 5,5 – 9,0
POKUS 1., KORAK 2	<ul style="list-style-type: none"> • Učenici zagrijavaju po 5 kapi svakog uzorka vode na različitim dijelovima crne pločice za zagrijavanje te uočavaju bijeli talog na svim dijelovima osim dijela gdje je bio uzorak vode A. • Ukoliko škola nema crnu pločicu za zagrijavanje pokus se može izvesti i s posudicama od lučica. 
POKUS 1., KORAK 3	<ul style="list-style-type: none"> • Ovaj dio može se načiti kao demonstracijski ili učenički pokus. • Učenici pune bočice s prskalicama pojedinim uzorcima vode te ih označavaju slovnim oznakama. • Svaki pojedini uzorak testiraju u plamenu. Cilj ovog koraka je da učenici uoče kako svi uzorci vode osim uzorka vode A bojaju plamen u narančasto – crvenu boju što ukazuje na prisutnost iona određenog kemijskog elementa. • Ukoliko škola nema bočice s prskalicama pokus se može izvesti uranjanjem užarene žice od željeza u uzorak vode te testiranjem u plamenu. 

<p>POKUS 1., ZADATAK 1</p>	<ul style="list-style-type: none"> Nastavnik s učenicima komentira i provjerava zadatak. Ukoliko učenici ne uspiju identificirati prisutni ion određenog kemijskog elementa nastavnik treba imati PowerPoint prezentaciju s priloženom slikom plamena nekoliko različitih metala. Učenici otkrivaju identitet kationa prisutnog u uzorcima vode B, C i D.  <p style="text-align: center;">Li Na K Ca Sr Ba</p>
<p>POKUS 1., KORAK 4</p>	<ul style="list-style-type: none"> Ovo je demonstracijski pokus. Nastavnik ima od ranije pripremljenu epruvetu s talogom zaostalim nakon zagrijavanja uzorka vode B. Na nastali talog nastavnik dokapava 1 – 2 kapi klorovodične kiseline te radi test s tinjajućom i gorućom treščicom. Učenici pažljivo prate i zapisuju svoja opažanja. U ovom je koraku bitno da učenici uoče mjehuriće uslijed dodavanja klorovodične kiseline na talog te gašenje tinjajuće i goruće treščice. Ova opažanja pomažu im u identifikaciji jednog od nastalih produkata.
<p>POKUS 1., ZADATAK 2</p>	<ul style="list-style-type: none"> Učenici identificiraju jedan od nastalih produkata na temelju opažanja iz demonstracijskog pokusa i ranije stečenog znanja.
<p>POKUS 1., ZADATAK 3</p>	<ul style="list-style-type: none"> Učenici zaključuju o sastavu reaktanta na temelju opažanja iz prethodnih koraka i ranije stečenog znanja. Nastavnik provjerava i komentira s učenicima odgovore na zadatak.
<p>POKUS 1., ZADATAK 4</p>	<ul style="list-style-type: none"> Učenici na temelju ranije stečenog znanja reakciju kalcijevog karbonata i klorovodične kiseline prikazuju jednadžbom kemijske reakcije s pripadnim agregacijskim stanjima. Nastavnik s učenicima provjerava i komentira jednadžbu kemijske reakcije te ju piše na ploču.
<p>POKUS 1., ZADATAK 5 (a), (b) i (c)</p>	<ul style="list-style-type: none"> (a) Učenici imenuju ione koji uzrokuju tvrdoću vode na temelju ranijih odgovora i opažanja. (b) Učenici na temelju ranije stečenog znanja reakciju termičkog raspada hidrogenkarbonata prikazuju jednadžbom kemijske reakcije s pripadnim agregacijskim stanjima.

	<ul style="list-style-type: none"> • (c) Učenici na temelju ranije stečenog znanja reakciju kalcijevog karbonata, ugljikovog dioksida i vode prikazuju jednadžbom kemijske reakcije s pripadnim agregacijskim stanjima.
POKUS 1., ZADATAK 6 (a) i (b)	<ul style="list-style-type: none"> • (a) Učenici na temelju ranijih opažanja i odgovora zaključuju koji uzorak vode ima najveću, a koji najmanju karbonatnu tvrdoću vode. • Treba uzeti u obzir količinu taloga u KORAKU 2 i boju plamena u KORAKU 3 te sukladno tomu donijeti zaključke. • Posvetiti veću pažnju bojanju plamena u KORAKU 3 budući da prilikom dodavanja kapalicom uzoraka vode u KORAKU 2 može doći do veće nepreciznosti nego prilikom bojanja plamena. • (b) Učenici predlažu postupke omekšavanja tvrde vode. Nastavnik im objašnjava koji se postupci kada koriste s obzirom na vrstu otopljenih soli. • U raspravi s nastavnikom učenici zaključuju koje će uzorke vode koristiti za daljnju analizu. • Nastavnik svakoj grupi zadaje koji će uzorak dalje analizirati.
POKUS 2	<ul style="list-style-type: none"> • Svaka grupa učenika odredit će karbonatnu tvrdoću jednog uzorka vode metodom kiselinsko – bazne titracije. • Ukoliko škola nema potreban pribor za titraciju, npr. birete, moguće je izvesti titraciju brojanjem kapi analita i titranta. Na taj se način štedi kemikalije što je u skladu s principima zelene kemije. • Budući da su tri različita uzorka vode, a šest grupa, dvije od šest grupa analizirat će isti uzorak vode što će biti vrlo korisno u završnoj razrednoj raspravi. • Učenici unutar grupe mogu podijeliti obveze. Jedan učenik može puniti biretu nakon svake titracije, drugi može pipetirati uzorke vode i dodavati metiloranž, treći može titrirati, a četvrti bilježiti rezultate mjerenja i obraditi podatke. • U pokusu se koristi klorovodična kiselina koja je nagrizajuće sredstvo. Tijekom pokusa obavezno je korištenje zaštitne opreme.
POKUS 2., KORAK 1	<ul style="list-style-type: none"> • Nastavnik naglašava učenicima da budu oprezni prilikom punjenja birete te da pripaze da se donji rub meniskusa podudara s oznakom na bireti.
POKUS 2., KORAK 2 i 3	<ul style="list-style-type: none"> • Nastavnik naglašava učenicima da budu oprezni prilikom pipetiranja zadanih uzoraka vode i paze da dodaju jednake količine indikatora u svaku Erlenmeyerovu tikvicu s pripadnim uzorkom vode.
POKUS 2., KORAK 4	<ul style="list-style-type: none"> • Nastavnik naglašava učenicima da budu oprezni prilikom titriranja te da titraciju izvode metodom „kap po kap“.

	<ul style="list-style-type: none"> Nakon svake titraciju učenici ne smiju zaboraviti nadopuniti biretu klorovodičnom kiselinom do oznake.
POKUS 2., ZADATAK 1	<ul style="list-style-type: none"> Učenici na temelju ranije stečenog znanja i opažanja reakciju kalcijevog hidrogenkarbonata i klorovodične kiseline prikazuju jednadžbom kemijske reakcije s pripadnim agregacijskim stanjima.
POKUS 2., ZADATAK 2	<ul style="list-style-type: none"> Učenici na temelju ranije stečenog znanja iz područja stehiometrije računaju množinu klorovodične kiseline. $c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{HCl})}$ $n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$
POKUS 2., ZADATAK 3	<ul style="list-style-type: none"> Učenici na temelju ranije stečenog znanja iz područja stehiometrije i odgovora iz prethodnih zadataka računaju množinu kalcijevih iona. $\frac{n(\text{Ca}^{2+})}{n(\text{HCl})} = \frac{1}{2} \quad n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{n(\text{HCl})}{2}$
POKUS 2., ZADATAK 4	<ul style="list-style-type: none"> Učenici na temelju ranije stečenog znanja iz područja stehiometrije i odgovora iz prethodnih zadataka računaju masenu koncentraciju kalcijeva karbonata u otopini. Rezultat izražavaju u mg dm^{-3}. Nastavnik s učenicima raspravlja o dobivenim rezultatima. $n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)}$ $n(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)}$ $m(\text{CaCO}_3) = M(\text{CaCO}_3) \cdot n(\text{CaCO}_3)$ $\gamma(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{V(\text{otopine})}$
POKUS 2., ZADATAK 5	<ul style="list-style-type: none"> Karbonatna tvrdoća vode izražava se masenom koncentracijom kalcijeva karbonata u mg dm^{-3}. Učenici uspoređuju svoj uzorak vode s literaturnim podacima. Nastavnik s učenicima raspravlja o dobivenim rezultatima.
POKUS 2., PITANJE 1	<ul style="list-style-type: none"> Učenici uspoređuju dobivene rezultate s odgovorom iz ZADATKA 6 (a) iz POKUSA 1.
POKUS 3	<ul style="list-style-type: none"> Učenici će na temelju razlike u građi formulskih jedinici sapuna i detergenata u deterdžentu zaključiti zašto su deterdženti pogodni za pranje u tvrdoj vodi, a sapuni ne.
POKUS 3., KORAK 1	<ul style="list-style-type: none"> Nastavnik naglašava učenicima da dodaju jednake količine otopine sapuna i uzoraka vode te da epruvete označe slovnim oznakama. Dobro je ranije na epruvetama s flomasterom naznačiti jednake volumene kako bi se uštedilo

	<p>vrijeme i kako se menzure ne bi morale stalno ispirati.</p> <ul style="list-style-type: none"> Epruvete je prije mućkanja potrebno začepiti gumenim čepom.
POKUS 3., ZADATAK 1	<ul style="list-style-type: none"> Učenici na temelju ranijih odgovora i napisane kemijske formule sapuna pišu značajne ionske vrste prisutne u otopinama u epruvetama B, C i D. Nastavnik s učenicima provjerava i komentira navedene ionske vrste.
POKUS 3., ZADATAK 2	<ul style="list-style-type: none"> Učenici na temelju ranije stečenog znanja reakciju stearatnog aniona i kalcijevog kationa prikazuju jednadžbom kemijske reakcije s pripadnim agregacijskim stanjima. Bitno je da nastavnik u popisu kemikalija napišite molekulsku formulu sapuna (natrijevog stearata).
POKUS 3., KORAK 2	<ul style="list-style-type: none"> Učenici ponavljaju isti pokus kao u KORAKU 1 samo s deterdžentom. Dobro je učenicima dati stalak za epruvete s dva reda kako bi u gornji red mogli staviti epruvete s uzorcima vode i sapunom, a u donji red s uzorcima vode i deterdžentom kako ne bi došlo do zamjene epruveta i kako bi lakše usporedili rezultate. Učenici epruvete označavaju slovnim oznakama.
POKUS 3., ZADATAK 3	<ul style="list-style-type: none"> Učenici se prisjećaju formulskih jedinki sapuna i detergenta. Nastavnik crta na ploču strukturne formule primjera sapuna i detergenta. Učenici trebaju zaključiti da deterdženti za razliku od sapuna ne daju s ionima kalcija i magnezija teško topljive soli budući da pjena nastaje u svakoj epruveti.
POKUS 3., ZADATAK 4	<ul style="list-style-type: none"> Nastavnik daje svakoj grupi jedan deterdžent i jedan sapun te učenici čitaju sastav na stražnjim stranama pakiranja ili nastavnik na PowerPoint prezentaciju stavlja slike s naljepnicama više uzoraka deterdženata i sapuna. Nastavnik s učenicima komentira sastav te ih upućuje na što da obrate pozornost. Učenici zaključuju da je jedna od razlika u sastavu i to što deterdženti sadrže zeolite, a sapuni ne.
POKUS 3., ZADATAK 5	<ul style="list-style-type: none"> Nastavnik s učenicima komentira odgovor na pitanje te im objašnjava građu zeolita. Zeoliti su kristalni mikroporozni alumosilikati. Njihov skelet izgrađen je od AlO_4^- i SiO_4^- tetraedara koji stvaraju šupljine. U mnogim prirodnim zeolitima kationi u njihovoj građi mogu se zamijeniti drugim kationima bez narušavanja alumosilikatnog skeleta, pa se to svojstvo koriste i za omekšavanje tvrde vode, tj. vezanje kalcijevih i magnezijevih iona. Ekološki su prihvatljivi i povećavaju učinak pranja.

10.3.5. Prijedlog radnog listića za nastavnu jedinicu „Kemija u kapljici tvrde vode“

POKUS 1: Tko se skrio?

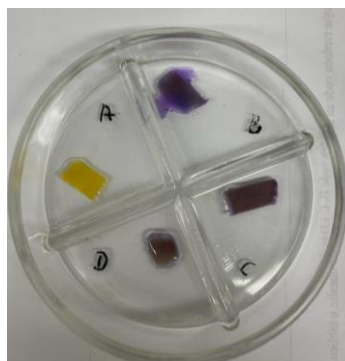
Cilj: na temelju opažanja iz pokusa uočiti prisutnost određenih kationa (Ca^{2+}) i aniona (CO_3^{2-} , HCO_3^-) u uzorcima vode.

Pribor: 4 epruvete, stalak za epruvete, flomaster, 4 čaše od 100 cm³, 4 kapalice, crna pločica za zagrijavanje, 4 bočice s prskalicama, plamenik, univerzalni indikator (raspon pH 5,5 – 9), Petrijeva zdjelica

Kemikalije: uzorak vode A, B, C i D

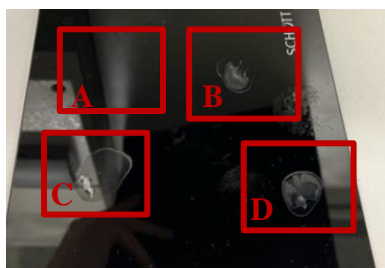
KORAK 1 Dodajte u Petrijevu zdjelicu 1 – 2 kapi uzorka vode A, B, C i D te pomoću lakmus papira i priložene skale odredite približnu pH-vrijednost pojedinog uzorka. Podatke zapišite u tablicu.

Uzorak	pH
A	5,5
B	8,5 – 9,0
C	8,0 – 8,5
D	7,5 – 8,0



KORAK 2 Zagrijte 5 kapi uzorka vode A, B, C i D na crnoj pločici za zagrijavanje. Zapišite opažanja.

Na dijelu pločice gdje je bio uzorak vode A nema vidljivog traga, a na dijelovima s uzorcima vode B, C i D uočava se bijeli talog.



KORAK 3 Napunite do polovine bočice prskalice uzorcima vode A, B, C i D. Bočice označite slovnim oznakama. Svaki pojedini uzorak vode testirajte u plamenu. Zapišite svoja opažanja. (Demonstracijski pokus)

Uzorak vode A ne mijenja boju plamena, a uzorci vode B, C i D mijenjaju boju plamena u narančasto – crvenu. Najintenzivniju boju daje uzorak vode B.



ZADATAK 1 Na temelju opažanja iz KORAKA 1, KORAKA 2 i KORAKA 3 napišite kemijsku oznaku i naziv kationa koji se nalaze u trima analiziranim uzorcima vode. Koji su to uzorci?

U uzorcima vode B, C i D prisutan je kalcijev ion, Ca^{2+} .

KORAK 4 Zagrijte oko 2 mL uzorka vode B u epruveti dok sva voda ne ispari. Ohladite epruvetu te dodajte u nju 1-2 kapi klorovodične kiseline. Ispitajte tinjajućom i gorućom trešćicom svojstva plinovitog produkta. Zapišite opažanja.

U epruveti zaostaje talog. Dodatkom klorovodične kiseline uočavaju se mjehurići. Tinjajuća i goruća trešćica se ugasila.



ZADATAK 2 S obzirom na opažanja iz KORAKA 4 napišite naziv i kemijsku oznaku jednog od nastalih produkata.

ugljikov dioksid, CO_2

ZADATAK 3 Na temelju odgovora na ZADATAK 2 i opažanja u KORAKU 1, 2 i 4 napišite kemijske formule iona odgovornih za opažene promjene.

Reaktant sadrži CO_3^{2-} i/ili HCO_3^- ione.

ZADATAK 4 Napišite jednadžbu kemijske reakcije koja prikazuje promjenu iz KORAKA 4 u kojoj sudjeluje i klorovodična kiselina.



ZADATAK 5 (a) Imenujte ione koji uzrokuju tvrdoću vode na temelju prethodnih opažanja i odgovora na zadatke. (b) Jednadžbom kemijske reakcije prikažite promjenu koja se odvijala tijekom zagrijavanja uzorka vode u KORAKU 4. (c) Napišite jednadžbu kemijske reakcije koja prikazuje nastajanje iona odgovornih za tvrdoću prirodnih voda ako je jedan od reaktanata zajednički onom iz ZADATKA 4.

(a) kalcijevi kationi, hidrogenkarbonatni i karbonatni ioni;



ZADATAK 6 Karbonatna tvrdoća vode izražava se masenom koncentracijom kalcijeva karbonata u uzorku vode. (a) Na temelju opažanja iz KORAKA 2, 3 i 4 odredite koji uzorak vode ima najveću, a koji najmanju karbonatnu tvrdoću. (b) Predložite postupak kojim se tvrda voda može omekšati i obrazložite naziv karbonatna tvrdoća vode.

(a) Uzorak vode B ima najveću, a uzorak vode D ima najmanju tvrdoću. Zaključak se donosi na temelju količine taloga nakon grijanja pojedinih uzoraka vode i boji plamena koji daje pojedini uzorak vode.

(b) Tvrdu vodu koja sadrži samo kalcijeve i magnezijeve hidrogenkarbonate možemo omekšati duljim zagrijavanjem na 90–100 °C, a tvrdu vodu koja sadrži kalcijeve i magnezijeve sulfate i kloride omekšavamo uporabom ionskog izmjenjivača. Naziv karbonatna tvrdoća vode koristi se kada su u vodi prisutni samo kalcijevi i magnezijevi karbonati i hidrogenkarbonati.

POKUS 2: *Određivanje karbonatne tvrdoće vode*

Cilj: Svaka grupa učenika odredit će karbonatnu tvrdoću jednog uzorka vode.

Mjere opreza: Koristi se klorovodična kiselina koja je nagrizajuće sredstvo. Tijekom pokusa obavezno je korištenje zaštitne opreme.

Pribor: 3 Erlenmeyerove tikvice od 250 cm³, pipeta od 50 cm³, bireta od 25 cm³, lijevak, 1 čaša od 100 cm³

Kemikalije: klorovodična kiselina $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, metiloranž, uzorak vode (B, C ili D)

KORAK 1 Pomoću lijevka napunite biretu pripremljenom klorovodičnom kiselinom koncentracije $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ malo iznad oznake. Ispustite višak kiseline u čašu tako da se donji rub meniskusa podudara s crtom na bireti.

KORAK 2 Otpipetirajte 50 cm³ zadanog uzorka vode u svaku od 3 Erlenmeyerove tikvice.

KORAK 3 U svaku Erlenmeyerovu tikvicu s pripadnim uzorkom vode dodajte 2 kapi otopine metiloranža.

KORAK 4 Otopine pripremljene u KORAKU 3 titrirajte otopinom klorovodične kiseline do prve promjene boje iz žute u narančastu. Odčitajte utrošeni volumen klorovodične kiseline. Nakon svake titracije ne zaboravite nadopuniti biretu klorovodičnom kiselinom do oznake.

Volumene utrošene klorovodične kiseline za svoju grupu zapišite u tablicu te izračunajte srednju vrijednost.

Grupa	Uzorak vode	Titracija	V(HCl)/ mL	$V_{srednje}(\text{HCl})/\text{ mL}$
1 i 2	B	1.	4,20	4,15
		2.	4,10	
		3.	4,15	
3 i 4	C	1.	3,55	3,58
		2.	3,60	
		3.	3,60	
5 i 6	D	1.	3,30	3,33
		2.	3,35	
		3.	3,35	

ZADATAK 1 Napišite ukupnu jednadžbu kemijske reakcije koja prikazuje promjenu tijekom KORAKA 1.



ZADATAK 2 Izračunajte množinu utrošene klorovodične kiseline množinske koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ za svoju grupu.

$$c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{HCl})}$$

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$n(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 4,15 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$n(\text{HCl}) = 4,15 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ZADATAK 3 Izračunajte množinu kalcijevih iona pomoću odgovora iz ZADATKA 1 i 2.

$$\frac{n(\text{Ca}^{2+})}{n(\text{HCl})} = \frac{1}{2}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{n(\text{HCl})}{2} = \frac{4,15 \times 10^{-4} \text{ mol}}{2} = 2,08 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ZADATAK 4 Pomoću odgovora iz ZADATKA 3 izračunajte masenu koncentraciju kalcijeva karbonata u otopini. Rezultat izrazite u mg dm^{-3} .

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{CaCO}_3)$$

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = M(\text{CaCO}_3) \cdot n(\text{CaCO}_3)$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2,08 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 0,021 \text{ g}$$

$$\gamma(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{V(\text{otopine})} = \frac{0,021 \text{ g}}{50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,42 \text{ g dm}^{-3} = 420 \text{ mg dm}^{-3}$$

ZADATAK 5 Karbonatna tvrdoća vode izražava se masenom koncentracijom kalcijeva karbonata izraženoj u mg dm^{-3} . Kakav je vaš uzorak vode s obzirom na literaturne podatke u priloženoj tablici?

Procjena tvrdoće vode	$\gamma(\text{CaCO}_3) / \text{mg dm}^{-3}$
meka	0 do < 75
srednje tvrda	75 do < 150
tvrda	150 do < 300
jako tvrda	300 i više

Uzorak vode je jako tvrd.

PITANJE 1 Slažu li se dobiveni rezultati s odgovorom iz ZADATKA 6 (a) iz POKUSA 1?

Dobiveni rezultati se slažu. Poredak uzoraka vode po karbonatnoj tvrdoći je sljedeći: B > C > D

POKUS 3: *Tko se pjeni?*

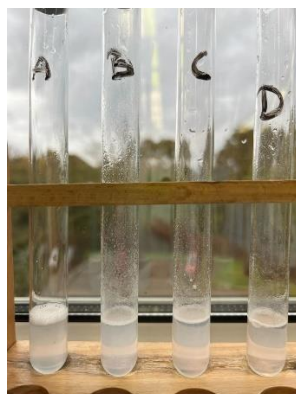
Cilj: Na temelju opažanja tijekom pokusa i poznavanja građe formulskih jedinki sapuna i detergenata zaključiti o njihovoj djelotvornosti u tvrdoj vodi.

Pribor: 8 epruveta, stalak za epruvete, 8 gumenih čepova, 3 menzure od 10 cm^3 , flomaster

Kemikalije: 4 uzorka vode (A, B, C i D), $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ – sapun ($w(\text{sapun}) = 1 \%$) i deterdžent ($w(\text{deterdžent}) = 1 \%$)

KORAK 1 U prvu epruvetu ulijte 1 – 2 cm³ otopine sapuna i dodajte isto toliko uzorka vode A, začepite epruvetu te dobro promućkajte. Ponovite isti postupak s uzorcima vode B, C i D. Epruvete označite slovnim oznakama. Zapišite opažanja.

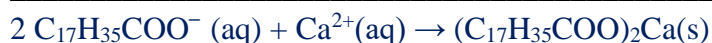
U epruveti s uzorkom vode A uočava se pjena, a u epruvetama s uzorcima vode B, C i D pjena se ne pojavljuje. U epruvetama B, C i D uočava se bijeli talog.



ZADATAK 1 Objedinite spoznaje kroz provedene pokuse i napišite u tablicu naziv i kemijsku formulu značajnih ionskih vrsta prisutnih u sadržaju epruveta B, C i D?

Kemijska formula	Naziv	Kemijska formula	Naziv
Ca ²⁺	kalcijev ion	Na ⁺	natrijev ion
CO ₃ ²⁻	karbonatni ion	C ₁₇ H ₃₅ COO ⁻	stearatni ion
HCO ₃ ⁻	hidrogenkarbonatni ion	H ₂ O	molekula vode
OH ⁻	hidroksidni ion		

ZADATAK 2 Reakcijom sapuna s jednom ionskom vrstom iz ZADATKA 1 nastaje netopljiva sol što objašnjava vaša opažanja iz KORAKA 1. Napišite jednadžbu kemijske reakcije koja prikazuje navedenu promjenu.



KORAK 2 Dodajte u petu epruvetu 1 – 2 cm³ otopine deterdženta i dodajte isto toliko uzorka vode A, začepite epruvetu te dobro promućkajte. Ponovite isti postupak s uzorcima vode B, C i D. Epruvete označite slovnim oznakama. Zapišite svoja opažanja.

U epruvetama sa svim uzorcima vode nastaje pjena.



ZADATAK 3 Prisjetite se građe formulske jedinice sapuna i usporedite je s građom one kod detergenta. Na temelju opažanja u KORAKU 1 obrazložite opaženu promjenu u KORAKU 2.

Obje kemijske vrste su soli, a razlikuju se u građi anionskog dijela. Detergent za razliku od sapuna ne stvara s ionima kalcija i magnezija teško topljive soli.

ZADATAK 4 Proučite sastav deterdženta i sapuna na stražnjim stranama pakiranja. Po čemu se još razlikuje njihov sastav?

Uz boje, mirise i sl., deterdženti sadrže i zeolite.

ZADATAK 5 Na temelju rezultata POKUSA 1 i 3 obrazložite ulogu koju bi mogle imati tvari iz ZADATKA 4 pri pranju u tvrdoj vodi, njihovu ekološku prihvatljivost i utjecaj na učinak pranja.

Skelet zeolita izgrađen je od AlO_4^- i SiO_4^- tetraedara koji stvaraju šupljine. U mnogim prirodnim zeolitima kationi u njihovoj građi mogu se zamijeniti drugim kationima bez narušavanja alumosilikatnog skeleta, pa se to svojstvo koriste za omekšavanje tvrde vode, tj. vezanje kalcijevih i magnezijevih iona. Ekološki su prihvatljivi i povećavaju učinak pranja.

10.4. Zaključak

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada bio je na primjeru nastavne jedinice *Kemija u kapljici tvrde vode* potaknuti buduće nastavnike kemije na promišljanje pripreme i provedbe nastave temeljene na novom gimnazijskom kurikulumu i obrazovnoj strategiji učenja otkrivanjem. Slijedeći ideju spiralnog usvajanja pojedinih kemijskih pojmova i koncepata kroz obvezna razdoblja formalnog poučavanja *Kemije* načinjen je pregled sadržaja na zadanu temu kroz: (a) analizu i kritički osvrt 'službene' udžbeničke literature, (b) pregled odgojno-obrazovnih ishoda nastave u predmetnom kurikulumu i (c) uvid u stručnu literaturu. Predložen je i metodički oblikovan radni listić za jedan 90–minutni nastavni sat tijekom kojeg će učenici četvrtog razreda gimnazije usvajati sadržaje vezane uz tvrdoću vode kroz jednostavne i složenije pokuse kvalitativne i kvantitativne analize. Predloženi pokusi uključuju uspoređivanje traga taloga za četiri uzorka tvrde vode, određivanje pH-vrijednosti uzoraka, bojanje plamena, kiselinsko – bazne titracije te razlikovanje djelovanja sapuna i deterdženata u uzorcima tvrde vode što je ujedno povezano sa svakodnevim životom. Radni listić namijenjen je za učenje otkrivanjem kroz grupni rad. Predloženi 90–minutni nastavni sat moguće je izvesti u redovitoj nastavi, pribor i kemikalije lako su dostupni te se nakon pokusa neke od kemikalija mogu oporabiti i koristiti iduće nastavne godine. Svaki od predloženih pokusa može se izvesti izdvojeno unutar nastavnih jedinica tijekom ranijih razdoblja poučavanja, a titracijski pokusi mogu se planirati i u semimikro-izvedbi uporabom kapalice i brojanjem kapi analita i titranta. Predloženi nastavni sat može se razviti u učenički istraživački mini-projekt, jedan od njih može biti o omekšivačima tvrde vode i njihovoj uporabi prema načelima 'zelene kemije'.

10.5. Literaturni izvori

1. *Kurikulum za nastavni predmet Kemije za osnovne škole i gimnazije*. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_10_208.html (datum pristupanja: 12.10.2021.)
2. M. Kakisako, K. Nishikawa, M. Nakano, K.S. Harada, T. Tatsuoka, N. Koga, *J. Chem. Educ.* **93** (2016) 1923–1928.
3. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003, str. 45.
4. L. Bognar, M. Matijević, *Didaktika*, Školska knjiga, Zagreb, 2002, str. 50.
5. M. Jukić, S. Daković, Ž. Filipović-Kovačević, V. Kovač, J. Vorkapić-Furač, *Chem. Eng.* **54** (2005) 255–272.
6. <https://javno-zdravlje.hr/voda-kljuc-zivota-i-zdravlja/>. (datum pristupanja: 15.10.2021).
7. B. Mihanović, I. Perina, *Fizikalno i kemijsko ispitivanje zagađenosti vode*, Školska knjiga, Zagreb, 1982, str. 39–42.
8. A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. G. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, Washington, 1995.
9. V. Vojković, K. Krpan, *Kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza*, Zagreb, 2010.
10. T. Begović, M. Luetić, F. Novosel, V. Petrović Peroković, *Kemija 3*, udžbenik za treći razred gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2021, str. 72–78.
11. L. G. Wade, *Organic Chemistry*, Pearson, 2013, str. 1206.
12. A. R. Loiola, J. C. R. A. Andrade, J. M. Sasaki, *J. Colloid Interface Sci.* **367** (2010) 34–39.
13. <https://bs.m.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Zeolite-ZSM-5-vdW.png>. (datum pristupanja: 10.11.2021.)
14. A. Habuš, M. Barić Tominac, A. Dragobratović, S. Liber, A. Kučak, D. B., *Kemija 4*, udžbenik za četvrti razred gimnazije, Profil Klett, Zagreb, 2021, str. 88–101, 326–328.
15. Z. Popović, Lj. Kovačević, *Kemija 4*, udžbenik za četvrti razred gimnazije, Alfa d.d. Zagreb, 2021, str. 56–59, 205–206.
16. T. Begović, M. Luetić, F. Novosel, V. Petrović Peroković, S. R. P. *Kemija 4*, udžbenik kemije u četvrtom razredu gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2021, str. 232–256., 336–338.
17. A. Habuš, M. Barić Tominac, A. Dragobratović, S. Liber, A. Kučak, *Kemija 3*, udžbenik za treći razred gimnazije, Profil Klett, Zagreb, 2021, str. 64–66.
18. Z. Popović, Lj. Kovačević, N. R. *Kemija 3*, udžbenik iz kemije za treći razred gimnazije, Alfa d.d., Zagreb, 2020, str. 76–78.

10.6. Dodatak

Tablica D1.* Međupredmetni odgojno-obrazovni ishodi.

Odgojno – obrazovni ishodi
UKU A.5.2. <i>Primjenjuje strategije učenja i rješavanja problema.</i>
UKU D.5.2. <i>Suradnja s drugima.</i>
ODR A.5.3. <i>Procjenjuje kako stanje ekosustava utječe na kvalitetu života.</i>
ODR B.5.1. <i>Kritički promišlja o utjecaju našega djelovanja na Zemlju i čovječanstvo.</i>
OSR A.5.3. <i>Razvija svoje potencijale.</i>
OSR B.5.2. <i>Suradnički uči i radi u timu.</i>

*UKU – učiti kako učiti; ODR – održivi razvoj; OSR – osobni socijalni razvoj

§ 11. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Iva Vojtkuf

Datum rođenja: 13. kolovoza 1997.

Mjesto rođenja: Slavonski Brod

Obrazovanje

2004.–2012. Osnovna škola „Vjekoslav Klaić“, Garčin

2012.–2016. Gimnazija „Matija Mesić“, Slavonski Brod

2016.–danas Integrirani preddiplomski i diplomski studij fizike i kemije, smjer: nastavnički, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017. Otvoreni dan Fizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu