

Određivanje ravnotežne količine adsorbiranog kobalta na ljuskama jaja (T=308 K)

Gostović, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:015664>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE
ADSORBIRANOG KOBALTA NA LJUSKAMA JAJA (T = 308 K)

DIPLOMSKI RAD

IVANA GOSTOVIĆ

Matični broj: 209

Split, srpanj 2019.

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

ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE
ADSORBIRANOG KOBALTA NA LJUSKAMA JAJA (T = 308 K)

DIPLOMSKI RAD

IVANA GOSTOVIĆ

Matični broj: 209

Split, srpanj 2019.

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

DETERMINATION OF EQUILIBRIUM AMOUNT
OF COBALT ADSORBED ON EGG SHELLS (T = 308 K)

DIPLOMA THESIS

IVANA GOSTOVIĆ

Parent number: 209

Split, July 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek
Pomoć pri izradi:

ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE ADSORBIRANOG KOBALTA NA LJUSKAMA JAJA (T = 308 K) Ivana Gostović, 209

Sažetak: U ovom je diplomskom radu ispitana adsorpcija kobaltovih iona na ljuskama jaja u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina kobaltovih iona ($4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,161 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,223 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,406 \text{ mmol dm}^{-3}$, $30,610 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $40,202 \text{ mmol dm}^{-3}$). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 308 K, brzini miješanja od 200 okr min^{-1} , u trajanju od 96 h (kako bi se odredilo vrijeme uspostave ravnoteže), na ljuskama jaja promjera $d < 0,250 \text{ }\mu\text{m}$. Koncentracije kobaltovih iona u ravnotežnim otopinama su određene spektrofotometrijski. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se količina adsorbiranih kobaltovih iona (q_e) u početku ne mijenja s porastom ravnotežne koncentracije kobaltovih iona u otopini (c_e), a zatim dolazi do naglog skoka i u konačnici do uspostave ravnoteže koja bi trebala predstavljati ravnotežnu količinu adsorbiranih kobaltovih iona na ljuskama jaja te iznosi $q_e = 0,082 \text{ mmol g}^{-1}$ za uvjete pri kojima je eksperiment proveden (308 K, 200 okr min^{-1} , 96 h). Učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od $4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi 4,764 % te nakon toga opada s porastom početne koncentracije kobaltovih iona u otopini. Iz svega navedenog može se zaključiti kako ljuske jaja nisu pogodan adsorbens za uklanjanje kobalta iz vodenih otopina.

Ključne riječi: ljuske jaja, adsorpcija, kobalt, spektrofotometrija, FTIR.

Rad sadrži: 43 stranice, 24 slika, 5 tablica, 30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|------------------------------------|-------------|
| 1. Doc. dr. sc. Franko Burčul | predsjednik |
| 2. Doc. dr. sc. Miće Jakić | član |
| 3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek | član-mentor |

Datum obrane: 12. srpnja 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

Scientific area: Tehnical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19.

Mentor: Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor

Technical assistance:

DETERMINATION OF EQUILIBRIUM AMOUNT OF COBALT ADSORBED ON EGG SHELLS (T = 308 K)

Ivana Gostović, 209

Abstract: In this diploma thesis the adsorption of cobalt ions on egg shells was studied depending on the different initial concentrations of cobalt ions solutions (4.284 mmol dm⁻³, 8.161 mmol dm⁻³, 11.223 mmol dm⁻³, 20.406 mmol dm⁻³, 30.610 mmol dm⁻³ and 40.202 mmol dm⁻³). The experiment was carried out at a constant temperature of 308 K, stirring speed of 200 rpm for 96 h (in order to establish when the equilibrium occurred), on egg shells with diameter $d < 0.250 \mu\text{m}$. Concentrations of cobalt ions in the equilibrium solutions were determined using spectrophotometer. Based on the results obtained it can be concluded that there is no change in the amount of cobalt ions adsorbed (q_e) in the beginning with the increase of the equilibrium concentration of cobalt ions in solution (c_e), and then there is a sudden jump in the amount of cobalt ions adsorbed which represents the equilibrium amount of cobalt ions adsorbed on egg shells with the value of $q_e = 0.082 \text{ mmol g}^{-1}$ for the selected experiment conditions (308 K, 200 rpm, 96 h). The cobalt ion adsorption efficiency reaches its maximum value for the lowest initial starting concentration of 4.284 mmol dm⁻³ with the value of 4.64 % and then decreases with the increase of initial concentration of cobalt ion in solution. From all of the above it can be concluded that the egg shells are not suitable adsorbents for cobalt removal from aqueous solutions.

Keywords: egg shells, adsorption, cobalt, spectrophotometry, FTIR.

Thesis contains: 43 pages, 24 pictures, 5 tables, 30 literary references

Original in: Croatian

Deefence Committee:

1. Franko Burčul, PhD, assistant prof.	chair person
2. Miće Jakić, PhD, assistant prof.	member
3. Mario Nikola Mužek, PhD, assistant prof.	supervisor

Defence date: July 12th, 2019.

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maria Nikole
Mužeka u razdoblju od svibnja do srpnja 2019. godine.*

Ovom prigodom željela bih se zahvaliti mojem mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku na pomoći i podršci prilikom izvedbe i pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se mojoj obitelji na podršci i ljubavi koju mi svakodnevno pružaju.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti vodene otopine kobaltovog(II) nitrata heksahidrata $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ različitih početnih koncentracija ($4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,161 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,223 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,406 \text{ mmol dm}^{-3}$, $30,610 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $40,202 \text{ mmol dm}^{-3}$).
- Pripremiti suspenzije dodatkom ljuski jaja otopinama kobaltovih iona i provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru pri odabranim uvjetima rada (temperatura od 308 K te brzina okretaja od 200 okr min^{-1}).
- Izvršiti FTIR analizu ljuske jaja.
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija kobaltovog(II) nitrata heksahidrata na ravnotežnu adsorpciju kobalta na ljuskama jaja.
- Procijeniti učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na ljuskama jaja.
- Procijeniti slaganje odabranih modela adsorpcijskih izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima.

SAŽETAK

U ovom je diplomskom radu ispitana adsorpcija kobaltonih iona na ljuskama jaja u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina kobaltonih iona ($4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,161 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,223 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,406 \text{ mmol dm}^{-3}$, $30,610 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $40,202 \text{ mmol dm}^{-3}$). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 308 K , brzini miješanja od 200 okr min^{-1} , u trajanju od 96 h (kako bi se odredilo vrijeme uspostave ravnoteže), na ljuskama jaja promjera $d < 0,250 \text{ }\mu\text{m}$. Koncentracije kobaltonih iona u ravnotežnim otopinama su određene spektrofotometrijski. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se količina adsorbiranih kobaltonih iona (q_e) u početku ne mijenja s porastom ravnotežne koncentracije kobaltonih iona u otopini (c_e), a zatim dolazi do naglog skoka i u konačnici do uspostave ravnoteže koja bi trebala predstavljati ravnotežnu količinu adsorbiranih kobaltonih iona na ljuskama jaja te iznosi $q_e = 0,082 \text{ mmol g}^{-1}$ za uvjete pri kojima je eksperiment proveden (308 K , 200 okr min^{-1} , 96 h). Učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od $4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $4,764 \%$ te nakon toga opada s porastom početne koncentracije kobaltonih iona u otopini. Iz svega navedenog može se zaključiti kako ljuske jaja nisu pogodan adsorbens za uklanjanje kobalta iz vodenih otopina.

Ključne riječi: ljuske jaja, adsorpcija, kobalt, spektrofotometrija, FTIR.

SUMMARY

In this diploma thesis the adsorption of cobalt ions on egg shells was studied depending on the different initial concentrations of cobalt ions solutions ($4.284 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8.161 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11.223 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20.406 \text{ mmol dm}^{-3}$, $30.610 \text{ mmol dm}^{-3}$ and $40.202 \text{ mmol dm}^{-3}$). The experiment was carried out at a constant temperature of 308 K , stirring speed of 200 rpm for 96 h (in order to establish when the equilibrium occurred), on egg shells with diameter $d < 0.250 \text{ }\mu\text{m}$. Concentrations of cobalt ions in the equilibrium solutions were determined using spectrophotometer. Based on the results obtained it can be concluded that there is no change in the amount of cobalt ions adsorbed (q_e) in the beginning with the increase of the equilibrium concentration of cobalt ions in solution (c_e), and then there is a sudden jump in the amount of cobalt ions adsorbed which represents the equilibrium amount of cobalt ions adsorbed on egg shells with the value of $q_e = 0.082 \text{ mmol g}^{-1}$ for the selected experiment conditions (308 K , 200 rpm , 96 h). The cobalt ion adsorption efficiency reaches its maximum value for the lowest initial starting concentration of $4.284 \text{ mmol dm}^{-3}$ with the value of 4.64% and then decreases with the increase of initial concentration of cobalt ion in solution. From all of the above it can be concluded that the egg shells are not suitable adsorbents for cobalt removal from aqueous solutions.

Keywords: egg shells, adsorption, cobalt, spectrophotometry, FTIR.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. GRAĐA I SASTAV JAJETA	4
1.1.1. Bjelanjak	4
1.1.2. Žumanjak.....	4
1.1.3. Ljuska jajeta	5
1.2. IONSKA IZMJENA I IONSKI IZMJENJIVAČI	7
1.2.1. Struktura ionskih izmjenjivača.....	7
1.2.2. Podjela ionskih izmjenjivača.....	8
1.2.3. Regeneracija ionskih izmjenjivača.....	9
1.3. ADSORPCIJA	10
1.3.1. Kemijska adsorpcija	10
1.3.2. Fizikalna adsorpcija	11
1.3.3. Adsorpcijske izoterme.....	12
1.3.3.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma	13
1.3.3.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma.....	13
1.4. TEŠKI METALI	15
1.4.1. Kruženje teških metala u prirodi	15
1.4.2. KOBALT.....	17
1.5. SPEKTROSKOPIJA	19
1.5.1. UV-VIS spektrofotometrija.....	20
1.5.1.1. Spektrofotometar.....	20
1.5.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)...	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO	23
2.1. MATERIJALI	24
2.2. INSTRUMENTI	25
2.3. BAŽDARNI PRAVAC KONCENTRACIJA-APSORBANCIJA	27
2.4. PROVEDBA EKSPERIMENTA	28
2.4.1. Količina adsorbiranih kobaltovih iona na ljuskama jaja	29
2.4.2. Obrada rezultata	29
3. REZULTATI I RASPRAVA	30
3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE KOBALTOVIH IONA	31

3.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE KOBALTOVIH IONA NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE	32
3.3. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KOLIČINE KOBALTOVIH IONA ADSORBIRANIH NA LJUSKAMA JAJA TE UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE	33
3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU ADSORBIRANIH KOBALTOVIH IONA.....	34
3.5. FTIR ANALIZA LJUSKI JAJA	36
3.6. USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI.....	37
4. ZAKLJUČAK	39
5. LITERATURA.....	41

UVOD

Teški metali se nalaze svuda oko nas, sve prisutniji su u okolišu. Nalaze se u Zemljinoj atmosferi, hidrosferi, biosferi i litosferi, ali najviše teških metala koji zagađuju okoliš dolazi iz antropogenih izvora. Antropogeni izvori su najopasniji, a posebno ako dođe do sedimentacije samih teških metala.

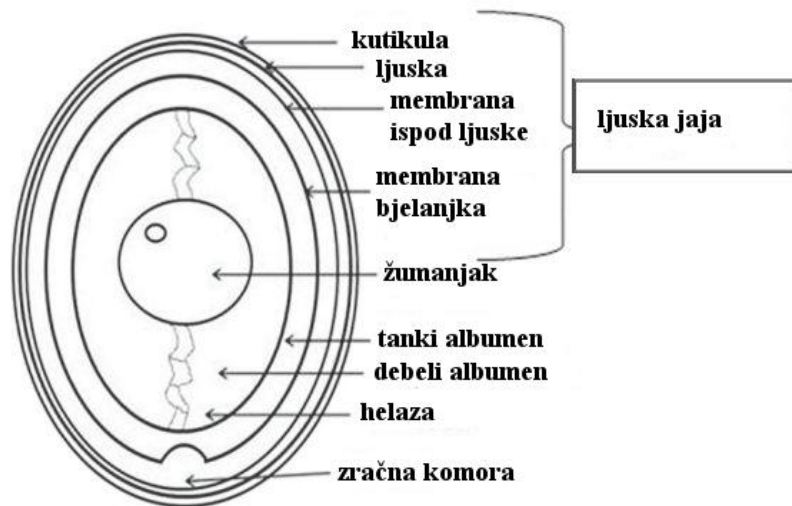
U teške metale ubraja se niz metala i metaloida koji mogu biti štetni kako za čovjeka tako i za životinje. Esencijalni teški metali, kao što su Cu, Zn, Co, Mn i Fe su neophodni za mnoge funkcije u ljudskom organizmu, dok neesencijalni teški metali (Cd, Pb, Hg, As, Se) nemaju značajnu funkciju u ljudskom organizmu.

Kobalt spada u grupu esencijalnih teških metala, njegov nedostatak u organizmu može izazvati pernicioznu anemiju. Količina kobalta kod prosječne osobe iznosi 3 mg. Njegovo toksično djelovanje pojavi se kada se u organizam unosi više od 500 mg dnevno.¹ Visoke koncentracije kobalta unesenog u organizam mogu izazvati policitemiju, hiperplaziju koštane srži, zatajenje gušterače te kongestivno zatajenje srca. Cilj ovoga rada je bio ukloniti kobalt iz vode pomoću ljuski jaja. Dokazano je istraživanjima da je ljuska jajeta dobar adsorbens organskih i anorganskih zagađivača zbog toga jer je netoksična, jeftina i lako dostupna. Najveći proizvođači ljuski jaja su pekarski objekt, objekti za prehranu te sama peradarska industrija. Istraživanja koja su provedena 2002. godine tvrde da se 26,6 % otpada ljuske jajeta koristi kao gnojivo, 21,1 % kao sastojci hrane za životinje, 26,3 % je odbačeno u komunalni otpad, a 15,8 % se koristi u druge svrhe. Isto to se događa i s membranom koja je prilijepljena za ljusku, a koja je potencijalni adsorbens. Isto tako u literaturi se spominju i modificirani adsorbensi ljuske jajeta i membrane ljuske jajeta koji su učinkoviti za uklanjanje različitih vrsta bojila, fenola, pesticida, teških, plemenitih i lakih metala, fluorida, itd.² Kako bi se izdvojio kobalt iz vode pomoću ljuske jajeta dolazi do procesa adsorpcije. Ljuska je adsorbens, dok je kobalt koji se nalazi u otopini adsorptiv.

1. OPĆI DIO

1.1. GRADA I SASTAV JAJETA

Kokošje jaje je asimetričnog i eliptičnog oblika s jednim krajem zaobljenijim od drugog. Jaje je građeno od ljuske, bjelanjka i žumanjka (slika 1.1.). Kod kokošnjeg jajeta prosječne težine 65 g udio osnovnih dijelova je 60 % bjelanjka, 30 % žumanjka i 10 % ljuske.³



Slika 1.1. Građa jajeta²

1.1.1. Bjelanjak

Bjelanjak se sastoji od tri sloja, ispod ljuske se nalazi vanjski sloj rijetkog bjelanjka, zatim sloj gustog bjelanjka i unutrašnji sloj je svijetlo – rijetki bjelanjak. Njegov sastav je 85 – 88 % vode i 12 – 15 % suhe tvari. Bogat je bjelančevinama, a također sadrži i ugljikohidrate te oko 0,5 % mineralne tvari. Bjelanjak ima pH vrijednost 7,6 koja raste brže ukoliko se jaje čuva određeno vrijeme u odnosu na pH vrijednost žumanjka.³

1.1.2. Žumanjak

Žumanjak je loptastog oblika, bogat hranjivim tvarima. Žumanjičnom opnom je odvojen od bjelanjka. Na površini žumanjka nalazi se zametna stanica. Žumanjak je lakši od bjelanjka, nalazi se u središtu gdje ga drže helaze – spiralne niti gustog bjelanjka. Boja žumanjka ovisi o vrsti prehrane životinja te o količini pigmenta. Ako u

hrani koju konzumiraju životinje ima puno karotena žumanjak će biti žući. Vrijednost pH žumanjka kreće se oko 6,0. Sastoji se od 49 % vode, 16 % bjelančevina, 33 % masti, 1 % ugljikohidrata i 1 % mineralne tvari.³

1.1.3. Ljuska jajeta

Ljuska jajeta (slika 1.2.) predstavlja tvrdi zaštitni sloj jajeta koji se sastoji od tri sloja: vanjski sloj ili kutikula, ispod kutikule je sloj od kalcijeva karbonata i treći sloj je membrana koja je prilijepljena uz prethodni sloj. Kutikula je osušena sluz koja sprječava bakterijske infekcije i regulira isparavanje vlage. Sloj kalcijeva karbonata predstavlja izvor kalcija rastućem jajetu. Kutikula i membrana zajedno tvore matricu koja sadrži proteinska vlakna. Ta dva sloja su konstruirana tako da na površini postoje brojne pore koje omogućuju izmjenu plinova i vlage, kroz cijelu površinu.²



Slika 1.2. Ljuske jaja

Procjenjuje se da jaje sadrži 7000 - 17000 pora ovisno o veličini jajeta. Debljina ljuske ovisi o vrsti peradi i genotipu. Pretpostavlja se da debljina ovisi o tome koliko se kalcija apsorbiralo tijekom rasta jajeta. Boja ljuske također ovisi o vrsti i genotipu. Boja je uzrokovana taloženjem pigmenta tijekom stvaranja jaja u jajovodu.²

Ispod ljuske se nalaze dvije membrane, unutarnja i vanjska membrana. Vanjska membrana je prilijepljena na površinu ljuske, a unutarnja okružuje tekući dio jajeta. Između membrana se nalazi zračni prostor koji nastaje kao posljedica hlađenja jaja. Ukupna debljina tih membrana je oko 100 μm .²

Glavni sastojci ljuske jajeta su kalcijev karbonat (94 %), organska tvar (4 %), kalcijev fosfat (1 %) te magnezijev karbonat (1 %), dok su u tragovima prisutni natrij, kalij, mangan, bakar, željezo i stroncij. Membrana prilijepljena uz površinu ljuske je sagrađena od gotovo 60 % proteina (kolagen – 35 %, glukozamin – 10 %, hondroitin – 9 %, hijaluronska kiselina – 5 %). Također se kod membrane u tragovima mogu naći i anorganske komponente (Ca, Mg, Si, Zn). Gustoća ljuske jajeta je oko $2,53 \text{ g cm}^{-3}$, dok je gustoća membrane mnogo manja i iznosi oko $1,358 \text{ g cm}^{-3}$.²

Ljuska jajeta se uobičajeno bacala u otpad ili se eventualno koristila kao dohrana biljkama jer je bogata kalcijem, danas ima mnogo značajniju primjenu. Primjenjuje se kod pročišćavanja otpadnih voda od organskih (organske boje, fenoli, pesticidi, humusne kiseline) i anorganskih (Cr, Cu, Cd, Pb, Co) zagađivača. Pročišćavanje se vrši na principu adsorpcije.²

1.2. IONSKA IZMJENA I IONSKI IZMJENJIVAČI

Ionska izmjena temelji se na procesu povratljive zamjene iona između čvrste faze (ionski izmjenjivač) i kapljevite faze (određene vrste iona u sirovoj vodi) primjenom ionskih izmjenjivača, koji imaju izrazito svojstvo izmjene iona u vodenim otopinama uz iznimnu kemijsku i fizikalnu stabilnost.⁴

Mehanizam ionske izmjene:⁵



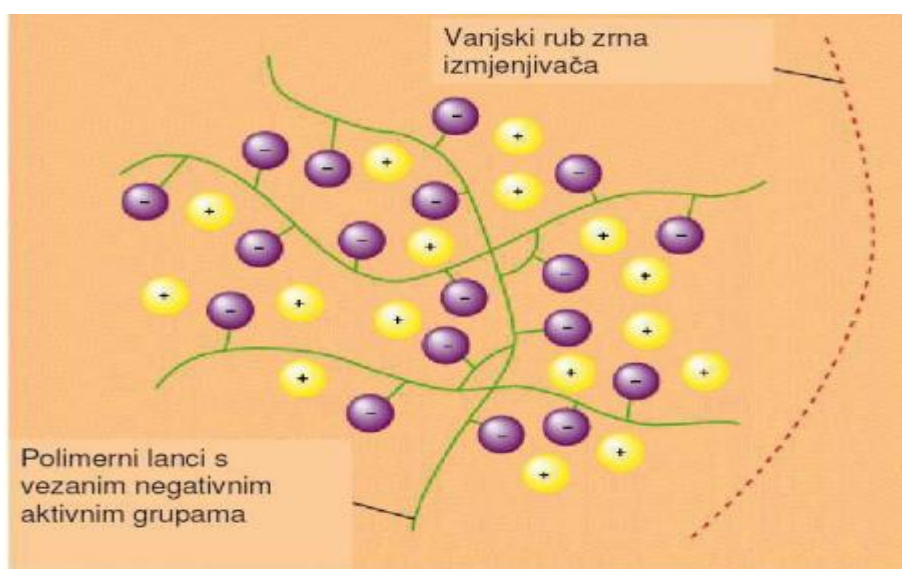
gdje su:

A i B – izmjenjivi ioni

Iz – ionski izmjenjivač.

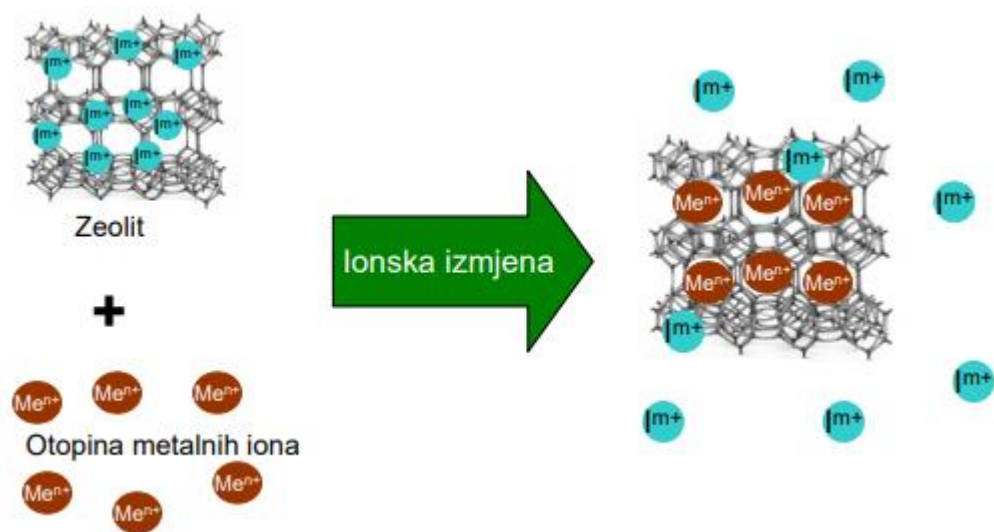
1.2.1. Struktura ionskih izmjenjivača

Ionski izmjenjivači (slika 1.3.) su krute u vodi netopive kiseline, baze ili soli odnosno polielektroliti koji imaju sposobnost izmjene iona. Tipični ionski izmjenjivači su u obliku kuglica, promjera 0,3 do 0,8 mm s unutarnjom površinom od 400 - 600 m²g⁻¹. Imaju izgled rešetke koja je povezana kovalentnim vezama. Ionska izmjena se događa na nabijenim funkcionalnim grupama koje u vodi disociraju i postaju nabijene. Ovisno o vrsti aktivnih grupa ionski izmjenjivači mogu biti pozitivno ili negativno nabijeni.⁶



Slika 1.3. Shematski prikaz strukture ionskog izmjenjivača⁴

Ukoliko se radi o kiselim aktivnim grupama rešetka je negativno nabijena odnosno ako su prisutne bazne aktivne grupe rešetka je pozitivno nabijena. Na rešetke su vezani pokretni ioni suprotnog naboja tako da je rešetka prema van električni neutralna. Pokretni ioni su za rešetku vezani slabim elektrostatskim silama što omogućuje lako otpuštanje sa same rešetke što je osnovni princip ionske izmjene.⁶ Prilikom kontakta ionskog izmjenjivača s otopinom iona koja je različitog naboja u odnosu na ione ionskog izmjenjivača, ioni će prodirati u zrno ionskog izmjenjivača sve do uspostave ravnoteže (slika 1.4.). Izmjena iona između otopine elektrolita i izmjenjivača može nastupiti samo između iona istih naboja i vrši se reverzibilno.⁶



Slika 1.4. Prikaz procesa ionske izmjene metalnog iona iz otopine s izmjenjivim kationima iz strukture zeolita⁷

1.2.2. Podjela ionskih izmjenjivača

Najčešća podjela ionskih izmjenjivača je prema strukturi i prema vrsti naboja koji se izmjenjuju.

Podjela prema građi (strukтури)

Prema načinu dobivanja dijele se na:⁵

- anorganske – prirodni alumosilikati
– umjetni alumosilikati
- organske – umjetne mase.

*Podjela prema vrsti naboja koji izmjenjuju*⁵

- kationski izmjenjivači čija matrica nosi negativan naboj. Izmjenjuju ione pozitivnog naboja. Sami kationski izmjenjivači se prema jačini disocijacije dijele na jake kationske izmjenjivače i slabe kationske izmjenjivače.
- anionski izmjenjivači čija matrica nosi pozitivan naboj. Izmjenjuju ione negativnog naboja te se također prema jačini disocijacije dijele na jake anionske izmjenjivače i slabe anionske izmjenjivače.

1.2.3. Regeneracija ionskih izmjenjivača

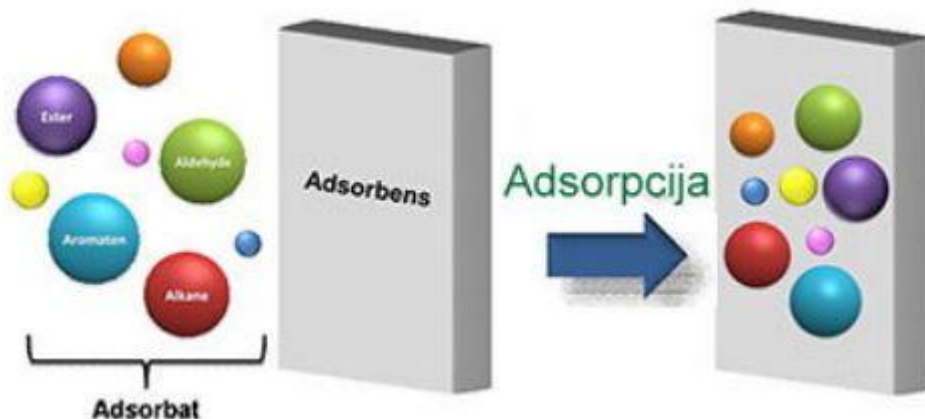
Nakon zasićenja ionske izmjenjivače je potrebno regenerirati odgovarajućom otopinom. Učinak regeneracije je veoma bitan jer vijek trajanja izmjenjivača ovisi o učinkovitosti regeneracije. Sredstva za regeneraciju su otopine koje sadrže visoke koncentracije iona s kojima se provodi zasićenje ionskog izmjenjivača, odnosno prevođenje u njegovu aktivnu formu.⁶ U tablici 1.1. prikazane su vrste ionskih izmjenjivača, kao i sredstva potrebna za njihovu regeneraciju.

*Tablica 1.1. Ionski izmjenjivači i sredstva za regeneraciju*⁶

IONSKI IZMJENJIVAČ	AKTIVNA IONSKA FORMA	SREDSTVO ZA REGENERACIJU
Slabo kiseli	H ⁺	2 % HCl
Jako kiseli	H ⁺	7 % HCl
Jako kiseli	Na ⁺	8 - 10 % NaCl
Jako bazni	OH ⁻	4 % NaOH
Jako bazni	Cl ⁻	8 - 10 % NaCl
Slabo bazni	OH ⁻	2 - 3 % NaOH

1.3. ADSORPCIJA

Adsorpcija (slika 1.5.) je nagomilavanje (akumuliranje) čestica iz susjedne (plinovite ili kapljevite) faze. Proces adsorpcije uzrokuju privlačne sile između čestica na krutoj površini i onih koje se nalaze u susjednoj fazi. Čvrsta tvar na čijoj se površini odvija adsorpcija naziva se adsorbens, a tvar koja se adsorbira naziva se adsorptiv ili adsorbat.⁸



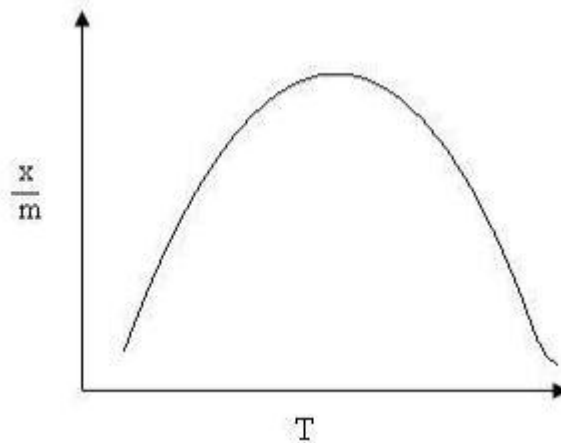
Slika 1.5. Prikaz adsorpcije⁹

Primjena procesa adsorpcije ima dugu povijest koja seže do 450 godine prije Krista. Adsorpcija se primjenjuje za čišćenje i sušenje plinova, čišćenje otopina, izdvajanje hlapljivih para otapala iz plinske smjese, kromatografiju te ionsku izmjenu.⁸

Postoje dvije vrste adsorpcije, a to su: kemisorpcija i fizisorpcija.

1.3.1. Kemijska adsorpcija

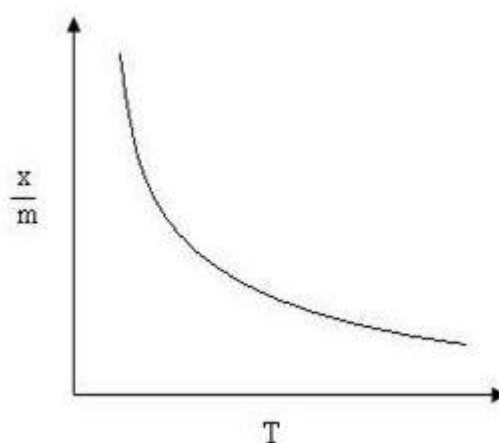
Atomi ili molekule adsorptiva stvaraju jake kemijske veze s adsorbensom te nastoje naći mjesta za maksimalno povezivanje s adsorbensom. Energetski efekti su vrlo veliki ($40 - 800 \text{ kJ mol}^{-1}$) kao i kod prave kemijske reakcije, samo što je proces adsorpcije sporiji. Kovalentne veze koje se formiraju su veoma jake i teško ih je raskinuti te je zbog toga proces desorpcije jako težak. Zbog toga se može reći da je proces kemijske adsorpcije nepovratan. Kemijska adsorpcija se odvija pri svim temperaturama. Najprije dolazi do povećanja intenziteta vezanja, a nakon toga daljnjim porastom temperature do pada, a što je prikazano na slici 1.6.⁸



*Slika 1.6. Odnos kemisorpcije i temperature
(x/m – odnos udjela adsorbata i adsorbensa)⁸*

1.3.2. Fizikalna adsorpcija

Fizikalna ili fizička adsorpcija je proces gdje se adsorptiv na površinu adsorbensa veže slabim međumolekulskim silama (Van der Waalsovima silama). Fizijsorbirane čestice zadržavaju svoj identitet (kemijska struktura) te se desorpcijom mogu vratiti u svoje prvobitno stanje. Fizikalna adsorpcija ima nisku entalpiju adsorpcije ($20 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$). Proces se odvija pri niskim temperaturama, ispod vrelišta adsorbensa, a svako povećanje temperature uzrokuje smanjenje intenziteta procesa (slika 1.7.).⁸



*Slika 1.7. Odnos fizisorpcije i temperature
(x/m – odnos udjela adsorbata i adsorbensa)⁸*

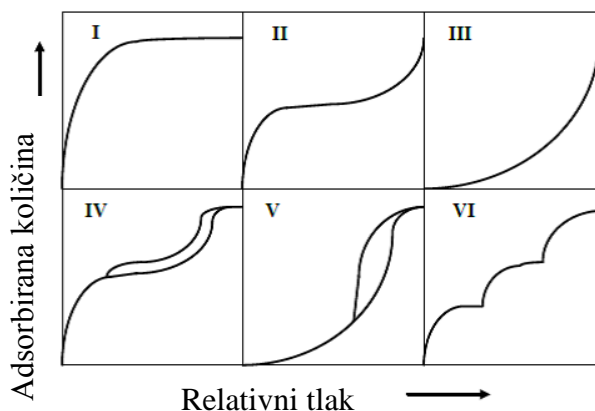
U tablici 1.2. je prikazana usporedba kemijske i fizikalne adsorpcije.

Tablica 1.2. Usporedba kemisorpcije i fizikalne adsorpcije¹⁰

Parametar	Kemisorpcija	Fizička adsorpcija
Veza s površinom	kemijska veza	slabe sile
Pokrivenost	jedan sloj	više slojeva
Adsorbens	određene krutine	sve krutine
Adsorbat	određeni plinovi	svi plinovi
Reverzibilnost	najčešće nepovratna	potpuna
Energija aktivacije	obično velika	mala
Temperaturna ovisnost	Arrheniusova	linearna ili potencijalna
Brzina	ovisi o temperaturi	vrlo brza
Entalpija	velika	mala
Uporaba	određivanje aktivne površine, tumačenje kinetike	određivanje specifične površine i veličine pora

1.3.3. Adsorpcijske izoterme

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa može se odrediti gravimetrijskom ili volumetrijskom metodom. Odnos između količine adsorbirane tvari i parcijalnog tlaka te tvari u plinskoj fazi (ili koncentracije tvari u kapljevitoj fazi) pri određenoj stalnoj temperaturi naziva se adsorpcijska izoterma.¹¹ Postoji šest tipova adsorpcijskih izoterma, a koje su prikazane na slici 1.8.



Slika 1.8. Tipovi adsorpcijskih izoterma¹²

1.3.3.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuir pretpostavlja da adsorpcija prestaje kada je površina adsorbensa potpuno prekrivena monomolekulskim slojem adsorptiva. Langmuirove adsorpcijske izoterme odgovaraju idealiziranom obliku adsorpcije, a matematički izraz za adsorpcijsku izotermu izvodi se na temelju sljedećih pretpostavki:¹⁰

- do adsorpcije dolazi samo na neprekrivenoj površini, tj. nastaje monosloj
- energija veze između adsorbirane tvari i površine krutine ista je na bilo kojem mjestu površine i neovisna je o susjedno adsorbiranim molekulama. Ova pretpostavka podrazumijeva da je u energetskom smislu površina jednolika
- adsorpcija je ograničena i zbiva se samo sudarom molekula iz plinske faze s praznim centrima
- brzina adsorpcije ovisi samo o količini adsorbirane tvari.

Matematički izraz za Langmuirovu adsorpcijsku izotermu je:^{13,14}

$$q_e = \frac{K_L \cdot c_e \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (1.2.)$$

gdje je:

q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g⁻¹

K_L – konstanta Langmuirove izoterme

c_e – ravnotežna koncentracija, mmol dm⁻³

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

Langmuirova adsorpcijska izoterma se može linearizirati na više načina, a u ovom radu je primijenjen sljedeći oblik:¹³

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{c_e}{q_{max}} \quad (1.2.a)$$

1.3.3.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichov izotermni model je zadan kao empirijska jednadžba i primjenjuje se za višeslojnu adsorpciju. Ovaj model pretpostavlja da je površina adsorbensa heterogena i

da se energija veze adsorbirane tvari i adsorbensa raspodjeljuje eksponencijalno. Mjesta koja imaju veću energiju zauzimaju se prva, a nakon toga se energija eksponencijalno smanjuje sve do završetka procesa adsorpcije.^{13,14}

Matematički izraz za Freundlichovu adsorpcijsku izotermu glasi:^{13,14}

$$q_e = K_F \cdot (c_e)^\beta \quad (1.3.)$$

gdje je:

q_e – količina adsorbata na adsorbensu u ravnoteži, mmol g⁻¹

K_F – konstanta (pokazatelj adsorpcijskog kapaciteta)

β – konstanta (pokazatelj adsorpcijske „povoljnosti“)

c_e – ravnotežna koncentracija, mmol dm⁻³.

Freundlichova adsorpcijska izoterma se može prikazati u linearnom obliku sljedećom jednačinom:¹³

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (1.3.a)$$

1.4. TEŠKI METALI

Teški metali se općenito definiraju kao metali čija je atomska masa iznad 20 g mol^{-1} i specifična težina iznad 5 g cm^{-3} . Točna definicija teških metala ne postoji zbog toga jer je nemoguće sve elemente povezati jednom definicijom. Teški metali su relativno rijetki u Zemljinoj kori, ali su prisutni u mnogim aspektima modernog života.¹⁵

Razlikuju se dvije vrste teških metala:¹⁶

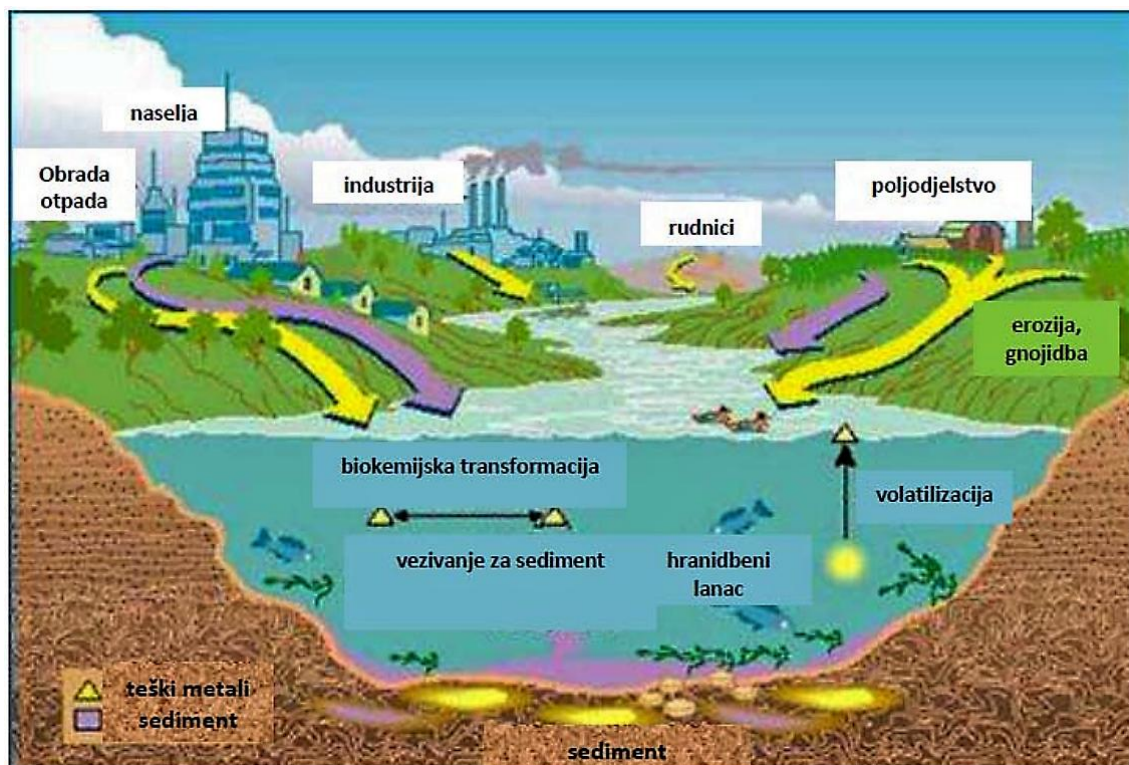
- esencijalni teški metali (Cu, Zn, Co, Mn i Fe) koji su neophodni za mnoge funkcije u ljudskom organizmu, a njihov nedostatak dovodi do pojave ozbiljnih simptoma
- neesencijalni teški metali (Cd, Pb, Hg, As, Se) koji nemaju funkciju u ljudskom organizmu kao ni kod biljaka.

1.4.1. Kruženje teških metala u prirodi

Teški metali se obično javljaju kao onečišćujuće tvari iz antropogenih izvora. Važno je napomenuti da su to tvari koje se nalaze u prirodi i prisutne su u okolišu još od nastanka planeta. Nalaze se u Zemljinoj atmosferi, hidrosferi, biosferi i litosferi. Emisije iz antropogenih izvora povećavaju prisutnu koncentraciju teških metala u okolišu. Metali uneseni u okoliš dalje putuju vodom, zrakom, mogu se transportirati u dublje slojeve gdje se sedimentiraju i tako ostaju dugo vremena. Sedimentirani metali predstavljaju veliku opasnost jer su to nakupine visokih koncentracija te se mogu aktivirati i ponovo kružiti vodom, živim organizmima, tlom i zrakom.¹⁷

Dva glavna izvora teških metala u otpadnim vodama su prirodni i antropogeni, slika 1.9. Prirodni izvori su erozija tla, vulkanska aktivnost, urbano otjecanje vode i čestice aerosola. Ljudski faktor uključuje postupke galvanizacije i obrade mulja, rudarske djelatnosti, tekstilnu industriju, nuklearnu energiju i druge.¹⁷

Istraživanja su pokazala da prilikom erupcije vulkana osim pogoršanja socijalnih i kemijskih uvjeta dolazi i do povećanja razine organskih spojeva i teških metala kao što su olovo, živa i zlato. Također se u vodi mogu pronaći i visoke koncentracije arsena, aluminijska, rubidija, magnezija, bakra, cinka i dr.¹⁵ Prilikom erozije tla (glavni uzročnici vjetar i voda) dolazi do distribuiranja sedimenta. Voda koja uzrokuje eroziju sakuplja sedimente teških metala i distribuira ih u okoliš.¹⁸



Slika 1.9. Izvori teških metala u okolišu¹⁸

Kod procesa galvanizacije najveći problem predstavljaju otpadne vode koje u sebi sadrže teške metale koji su zaostali od završne obrade metala, od procesa ispiranja te čišćenja samog procesa. Rudarske aktivnosti (djelatnost rudarenja i topljenja metala) su također jedne od glavnih uzročnika ispuštanja toksičnih metala u okoliš. Kod tekstilne industrije najveći problem predstavljaju procesi bojenja, jer su u bojama prisutni bakar, krom, nikal i olovo. U nekim slučajevima problem predstavljaju i nuklearne elektrane jer one ispuštaju bakar i cink u površinske vode.¹⁷

Osim iz navedenih antropogenih izvora teški metali se mogu taložiti u atmosferu i prilikom transporta onečišćujućih tvari od izgaranja fosilnih goriva. Opasni su i ostaci sredstva za zaštitu biljaka, mineralna gnojiva i slično. Teški metali su također prisutni i u otpadnim vodama prilikom proizvodnje pesticida, organskih kemikalija, gume, plastike i dr.¹⁷

Zbog svoje visoke topivosti mogu se adsorbirati u živim organizmima. Nakon ulaska teških metala u hranidbeni lanac mogu se akumulirati u ljudskom tijelu. Neki od teških metala su potrebni za normalno funkcioniranje ljudskog organizma te nije dobar ni njihov višak ni manjak.¹⁷ U tablici 1.3. prikazana je količina teških metala kod čovjeka prosječne mase (70 kg).

Tablica 1.3. Količina teških metala kod čovjeka prosječne mase (70 kg)¹⁹

Metali	Miligrami
Željezo	4000
Cink	2500
Olovo	120
Bakar	70
Kositar	30
Vanadij	20
Kadmij	20
Nikal	15
Selen	14
Mangan	12
Ostali	200

1.4.2. KOBALT

Kobalt (slika 1.10.) je kemijski element koji u periodnom sustavu nosi simbol Co, atomski broj mu je 27, atomska masa 58,933195 g mol⁻¹. Kobalt je čeličnosive boje, vrlo tvrd, žilav, feromagnetičan i otrovan metal. Česta oksidacijska stanja su +2 i +3, a može postojati i u oksidacijskom stanju +1. Nalazi se u mnogim rudama (njegove količine su vrlo male), a koristi se za legure koje trebaju biti magnetične i otporne na habanje. Važan je sastojak tinti, boja i lakova.²⁰



Slika 1.10. Kobalt u elementarnom stanju²¹

Često je povezan s adsorpcijom nikla, a sisavci zahtijevaju malu količinu kobaltove soli. Kobaltov izotop Co^{60} je umjetno proizveden radioaktivan izotop i upotrebljava se u medicinskoj radioterapiji pri liječenju oboljelih od karcinoma.²⁰

Manjak kobalta izaziva pernicioznu anemiju. Njegova veoma važna uloga je i u funkciji vitamina B12; ako je u organizmu potreban vitamin B12 potreban je i kobalt. Kobalt se u organizam unosi konzumiranjem mesa. Često se u ishranu životinja dodaje kobalt, kao dodatak, ako ga u ishrani nema dovoljno.¹

Količina kobalta kod čovjeka u krvi iznosi 0,00002 - 0,04 ppm, kostima 0,01 - 0,04 ppm, jetri 0,06 - 1,1 ppm te u mišićima 0,028 - 0,65 ppm. Dnevna doza koja je potrebna čovjeku iznosi 0,005 - 1,8 mg, a ukupna masa kobalta kod čovjeka od 70 kg iznosi 3 mg. Toksičan unos kobalta iznosi 500 mg. Povećana količina kobalta u organizmu može uzrokovati povraćanje kod blažih oblika, a kad su količine vrlo visoke može uzrokovati policitemiju (povećan broj crvenih krvnih stanica), hiperplaziju koštane srži, zatajenje gušterače, kongestivno zatajenje srca, a također ometa i adsorpciju željeza.¹

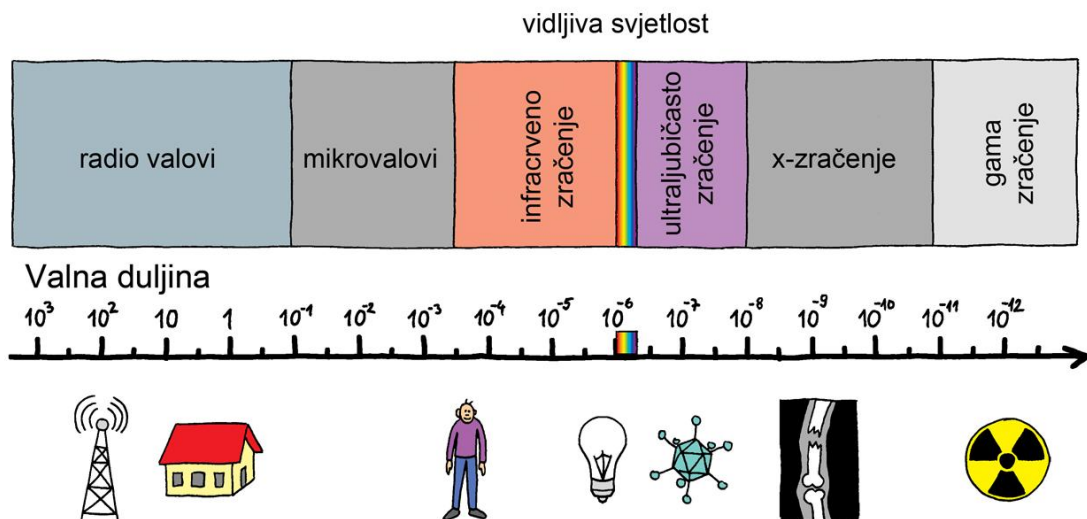
1.5. SPEKTROSKOPIJA

Spektroskopija je znanost koja se bavi proučavanjem emisijskih i apsorpcijskih elektromagnetskih spektara molekula i atoma. Mjeri se količina zračenja u ovisnosti o energiji, frekvenciji ili valnoj duljini. Njezina uporaba je višestruka, primjenjuje se u medicini, anatomiji, astronomiji, metalurgiji i drugdje gdje je potrebno određivanje fizikalnih i kemijskih osobina nekih tvari.²²

Spektroskopija je vrlo razvijena disciplina i dijeli se na brojne druge poddiscipline prema:²²

- vrsti zračenja tj. frekvenciji (radio, mikrovalna, terahercna, infracrvena, vidljiva, ultraljubičasta, rendgenska, gama)
- nivou interakcije (nuklearna, atomska, molekularna, agregacijska)
- pronalazaču (Ramanova, Mössbauerova)
- tehnici (Furierova, rezonantna, laserska, koherentna, emisijska, apsorpcijska).

Elektromagnetski spektar (slika 1.11.) obuhvaća zračenja od gama zraka pa do radio valova; infracrveno zračenje koje se koristi kod spektrometrije zauzima samo jedno malo područje (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).²²



Slika 1.11. Elektromagnetski spektar²³

1.5.1. UV-VIS spektrofotometrija

UV-VIS – spektrofotometrija ili ultraljubičasta i vidljiva spektrofotometrija je tehnika koja je temeljena na apsorpcijskoj spektroskopiji u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra. Spektrofotometrijom se može izvoditi i kvalitativna (zasniva se na apsorpcijskom spektru uzorka, a ovisi o njegovom sastavu i strukturi) i kvantitativna (zasniva se na Lambert-Beerovom zakonu) analiza.²⁴

Kvantitativna analiza se zasniva na Lambert-Beerovom zakonu gdje do apsorpcije dolazi uslijed elektronskih prijelaza u molekulama. Koristi se za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i organskih komponenti u otopini.²⁴

Funkcijski odnos između veličine mjerene apsorpcijskom metodom i one koja se određuje (koncentracija c) poznat je kao Beerov zakon:

$$A = -\log \frac{P}{P_0} = abc \quad (1.4.)$$

gdje je:

A – apsorbancija (bezdimenzijska veličina)

a – konstanta (molarna apsorptivnost)

P_0 – snaga upadnog zračenja

P – snaga propuštenog zračenja

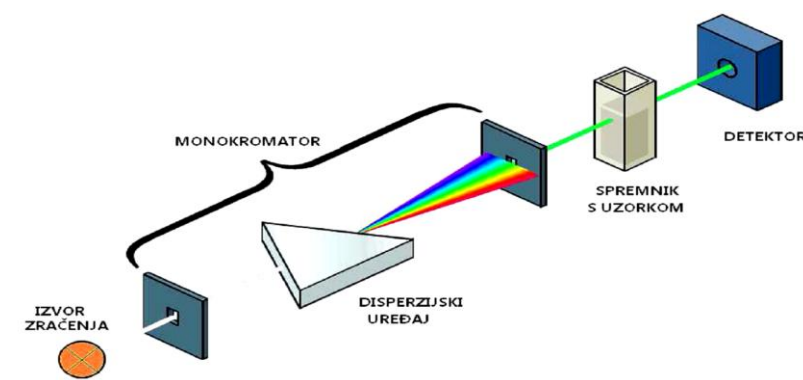
c – koncentracija tvari u otopini uzorka

b – debljina kivete.

1.5.1.1. Spektrofotometar

Spektrometar je uređaj koji izravno elektronskim detektorom snima spektar i mjeri njegovu jakost (intenzitet), dok je spektrofotometar naziv za spektrometar koji se koristi u području takozvane optičke spektrometrije (obuhvaća samo ultraljubičasto, vidljivo i infracrveno zračenje).²⁵

Spektrofotometri se dijele na jednozračne i dvozračne spektrofotometre. Komponente koje sadržava svaki spektrofotometar su sljedeće: izvor zračenja, selektor valnih duljina (filteri, monokromatori), držač uzoraka, detektor, sustav za obradu i prikaz podataka.²⁴ Bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini nastaje spektar.²⁵ Shematski prikaz spektrofotometra prikazan je na slici 1.12.



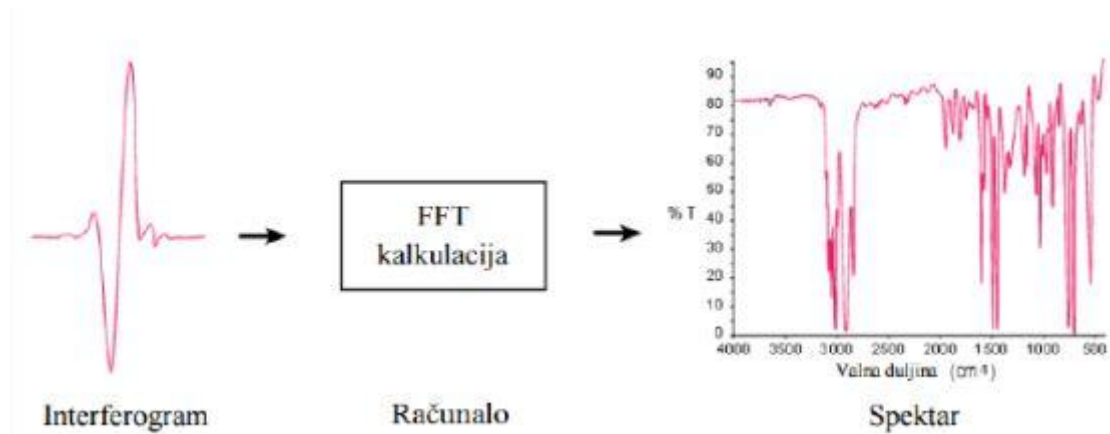
Slika 1.12. Shematski prikaz spektrofotometra²⁶

1.5.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

Infracrvena spektrometrija je tehnika kod koje se koriste infracrvene zrake koje uzorak ili adsorbira ili prolaze kroz njega. Kao rezultat se dobije spektar koji predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju odnosno prijenos, stvarajući molekularni otisak molekule. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) se može koristiti za identifikaciju nepoznatog materijala, određivanje kvalitete ili postojanosti uzorka i određivanje količine komponenata u mješavini.²⁷

Ova tehnika se počela razvijati kako bi se zamijenili uređaji koji imaju sporo skeniranje. Optički uređaj koji se počeo koristiti je interferometar, on proizvodi jedinstvenu vrstu signala koji ima sve infracrvene frekvencije zapisane u sebi. Većina interferometara sadrži razdjelnik zraka koji razdvaja ulazno infracrveno zračenje u dvije optičke zrake. Jedna zraka se reflektira do ravnog zrcala koje je fiksno, a druga zraka se reflektira od ravnog zrcala koje ima pomično. Rezultirajući signal koji se dobiva naziva se interferogram.

Kod ove tehnike se zahtjeva sredstvo za dekodiranje pojedinih frekvencija, a taj problem se rješava uporabom poznate matematičke tehnike zvane Fourierova transformacija.²⁷ Ova transformacija se izvodi pomoću računala koje prikazuje željeni spektar podataka potrebnih za daljnju analizu (slika 1.13.).



Slika 1.13. Primjer Fourierove transformacije²²

Prednosti infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom su:²²

- BRZINA – sve se frekvencije mjere istovremeno, a sva mjerenja ovom metodom odvijaju se u sekundama.
- OSJETLJIVOST – osjetljivost se značajno poboljšava uporabom FTIR-a. Koriste se puno osjetljiviji detektori, a optička propusnost je mnogo veća što dosta smanjuje razinu šumova.
- MEHANIČKA JEDNOSTAVNOST – pokretno zrcalo u interferometru je jedini pokretljivi dio u instrumentu čime je i mogućnost kvara smanjena.
- KALIBRACIJA – instrumenti se automatski kalibriraju i ne trebaju više nikad biti kalibrirani od strane korisnika.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- ljuske jaja promjera čestica manjeg od 0,250 μm (slika 2.1.).



Slika 2.1. Usitnjene ljuske jaja

- Kobaltov(II) nitrat heksahidrat: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Proizvođač BDH Prolabo, Engleska (slika 2.2.).



Slika 2.2. Kobaltov(II) nitrat heksahidrat

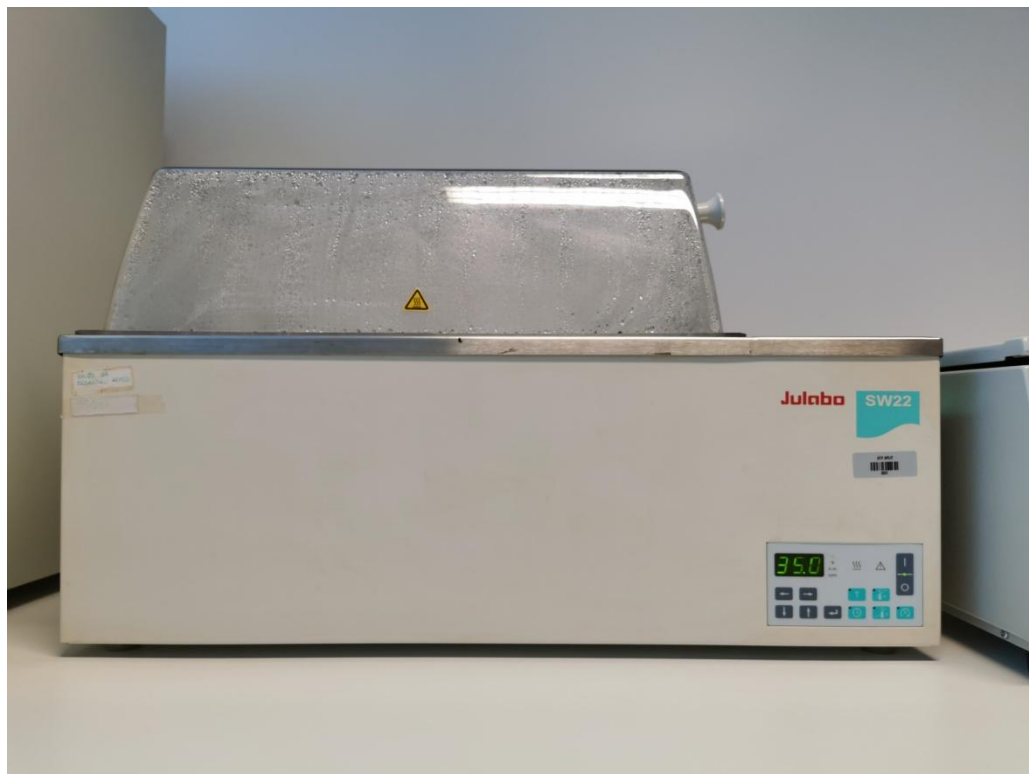
2.2. INSTRUMENTI

- Tehnička vaga Kern KB (slika 2.3.).



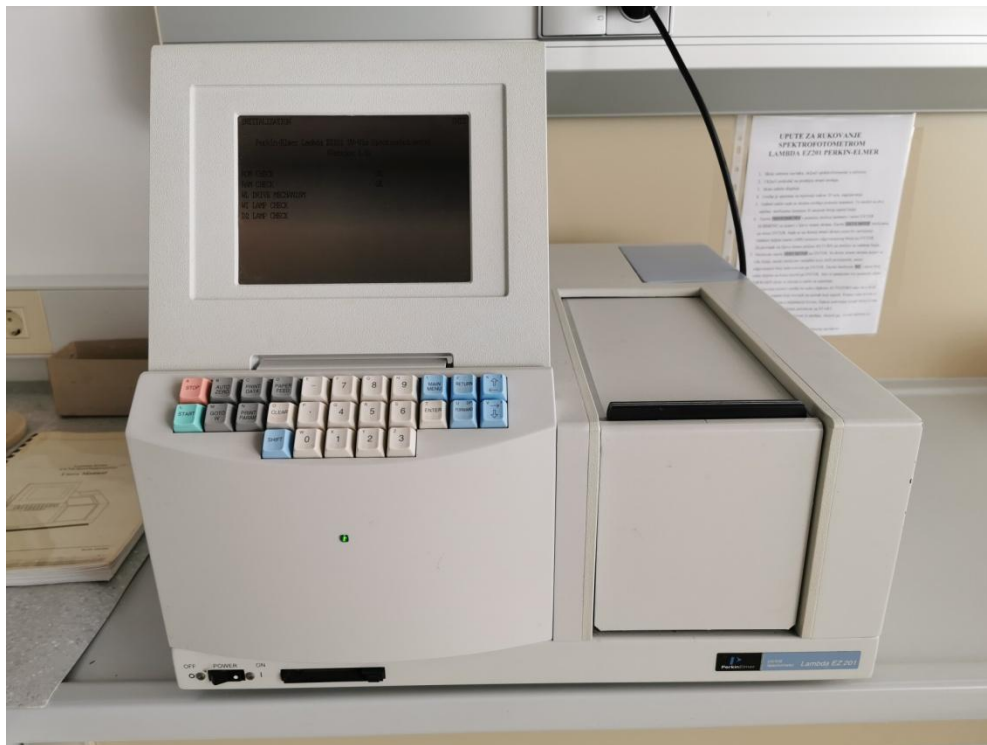
Slika 2.3. Tehnička vaga

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



Slika 2.4. Vodena kupelj s trešnjom

- UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201 (slika 2.5.).



Slika 2.5. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201

- FTIR uređaj IRAffinity-1 Shimadzu (slika 2.6.).



Slika 2.6. FTIR IRAffinity-1 Shimadzu

2.3. BAŽDARNI PRAVAC KONCENTRACIJA-APSORBANCIJA

data :=

	0	1	2
0	0	0.8	$4 \cdot 10^{-3}$
1	0	2.35	0.012
2	0	6	0.031
3	0	7.745	0.038
4	0	16.05	0.08
5	0	19.3	0.094
6	0	30.7	0.148
7	0	52.75	0.262

$x := \text{data} \langle 1 \rangle$

$y := \text{data} \langle 2 \rangle$

Linearna regresija

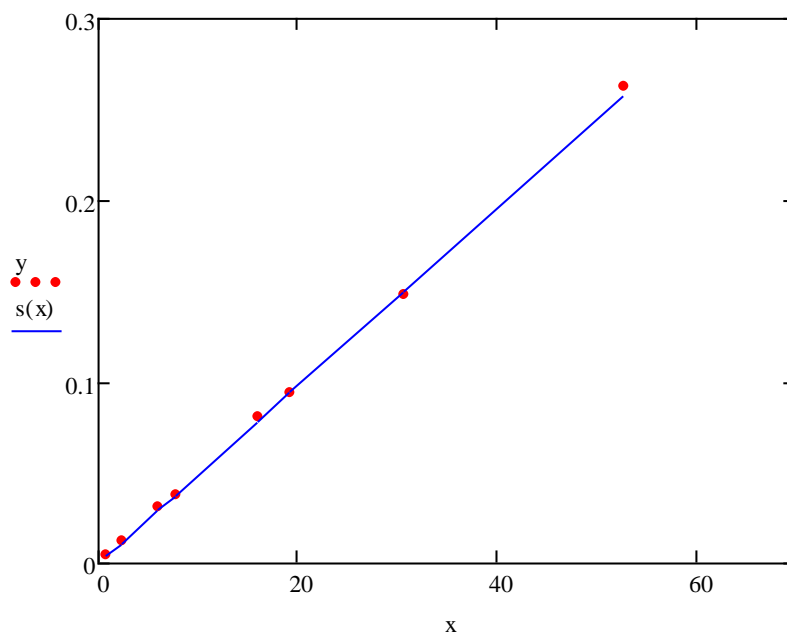
sjecište $b_0 := \text{intercept}(x, y)$

$$b_0 = 9.5918 \times 10^{-6}$$

nagib $b_1 := \text{slope}(x, y)$

$$b_1 = 0.0049$$

$$\hat{s}(x) := 9.5918 \times 10^{-6} + 0.0049x$$



2.4. PROVEDBA EKSPERIMENTA

U diplomskom radu su korištene usitnjene ljuske jaja (mlincem za kavu, a potom dodatno u tarioniku s tučkom) veličine čestica manjih od $0,250\ \mu\text{m}$.

Vodne otopine kobaltovih iona željenih koncentracija ($4,284\ \text{mmol dm}^{-3}$, $8,161\ \text{mmol dm}^{-3}$, $11,223\ \text{mmol dm}^{-3}$, $20,406\ \text{mmol dm}^{-3}$, $30,610\ \text{mmol dm}^{-3}$ te $40,202\ \text{mmol dm}^{-3}$) pripremljene su otapanjem $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u demineraliziranoj vodi. Pripremljene otopine kobaltovih iona različitih početnih koncentracija predstavljaju izvor teškog metala. U svaki reaktor je odvagano 1 g usitjenih ljuski jaja te uliveno $0,200\ \text{dm}^{-3}$ vodene otopine teškog metala (slika 2.7.).



Slika 2.7. Reaktori s uzorcima

Miješanje je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od $308\ \text{K}$ i brzini okretaja od $200\ \text{okr min}^{-1}$, u trajanju od $96\ \text{h}$. Svaka $24\ \text{sata}$ je uzet uzorak kako bi se provjerilo je li došlo do uspostave ravnoteže. Uzorak se filtrirao kako bi mu se izmjerila koncentracija. Mjerenje ravnotežne koncentracije kobaltovih iona izvršeno je pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od $510\ \text{nm}$.

Ustanovljeno je da se ravnoteža uspostavila već nakon $24\ \text{sata}$.

2.4.1. Količina adsorbiranih kobaltovih iona na ljuskama jaja

Količina adsorbiranih kobaltovih iona na ljuskama jaja se izračuna kao razlika početne koncentracije kobaltovih iona i koncentracije kobaltovih iona nakon uspostave ravnoteže, prema jednadžbi:

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

gdje je:

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

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

V – volumen otopine, dm^3

m – masa ljuski jaja, g.

Učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na ljuskama jaja izračuna se prema jednadžbi:

$$\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (2.2.)$$

2.4.2. Obrada rezultata

Svi eksperimentalno dobiveni podatci su obrađeni matematičkim programskim paketom Mathcad 14 i Excel 2010.

Količina kobaltovih iona koja se adsorbirala na ljuskama jaja (q_e) izračuna se preko početne koncentracije kobaltovih iona (c_0) i ravnotežne koncentracije kobaltovih iona u otopini (c_e) (iz eksperimentalnih podataka) pomoću jednadžbe (2.1.).

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE KOBALTOVIH IONA

Početne koncentracije kobaltonih iona u otopini su određene spektrofotometrijski pri valnoj duljini od 510 nm. Dobivene apsorbancije su pomoću baždarnog pravca preračunate u koncentracije korištenjem programskog alata Mathcad 14.

pocetne :=

	0	1
0	0.021	
1	0.04	
2	0.055	
3	0.1	
4	0.15	
5	0.197	
6		

apsorbancije za izračun početnih koncentracija kobaltonih iona

po := pocetne^{<0>}

$$c0 := \frac{po - b_0}{b_1}$$

$$c0 = \begin{pmatrix} 4.284 \\ 8.161 \\ 11.223 \\ 20.406 \\ 30.610 \\ 40.202 \end{pmatrix}$$

početne koncentracije kobaltonih iona u otopini (mmol dm⁻³)

3.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE KOBALTOVIH IONA NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE

ravnotezne24:=

	0	1
0	0.02	
1	0.039	
2	0.054	
3	0.099	
4	0.148	
5	0.195	
6		

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

rav24:= ravnotezne24^{0}

$$ce := \frac{rav24 - b_0}{b_1}$$

ce = $\begin{pmatrix} 4.080 \\ 7.957 \\ 11.018 \\ 20.100 \\ 30.202 \\ 39.794 \end{pmatrix}$

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

3.3. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KOLIČINE KOBALTOVIH IONA ADSORBIRANIH NA LJUSKAMA JAJA TE UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE

Količina adsorbiranih kobaltovih iona na ljuskama jaja se računa prema jednadžbi (2.1.).

$$q_e := \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m_{lj}}$$

$$q_e = \begin{pmatrix} 0.041 \\ 0.041 \\ 0.041 \\ 0.061 \\ 0.082 \\ 0.082 \end{pmatrix}$$

količina kobaltovih iona adsorbiranih na ljuskama jaja (mmol g^{-1})

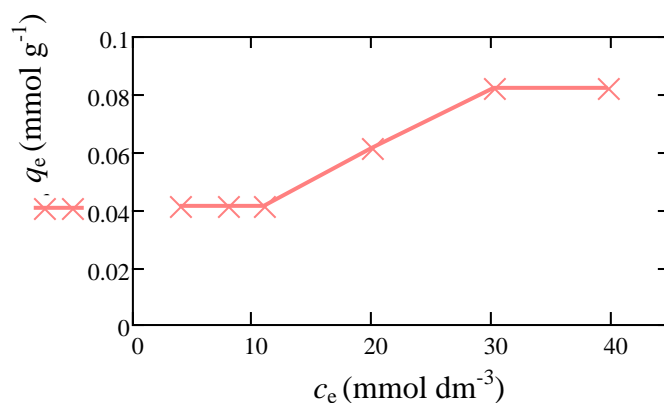
Učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona na ljuskama jaja se računa prema jednadžbi (2.2.).

$$u = \begin{pmatrix} 4.764 \\ 2.501 \\ 1.818 \\ 1.500 \\ 1.333 \\ 1.015 \end{pmatrix}$$

učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona adsorbiranih na ljuskama jaja (%)

3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU ADSORBIRANIH KOBALTOVIH IONA

Slika 3.1. prikazuje ovisnost ravnotežne količine adsorbiranih kobaltonih iona (q_e) na ljuskama jaja o ravnotežnoj koncentraciji kobaltonih iona u otopini (c_e) dok je u tablici 3.1. prikazana učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona izračunata prema jednadžbi (2.2.).



Slika 3.1. Ravnotežna koncentracija kobaltonih iona u otopini u ovisnosti o količini kobaltonih iona adsorbiranih na ljuskama jaja

Količina adsorbiranih kobaltonih iona (q_e) se u početku ne mijenja s porastom ravnotežne koncentracije kobaltonih iona u otopini (c_e); koncentracije 4,284; 8,161; 11,223 mmol dm⁻³, a zatim dolazi do naglog skoka i u konačnici do uspostave ravnoteže koja bi trebala predstavljati ravnotežnu količinu adsorbiranih kobaltonih iona na ljuskama jaja za odabrane uvjete rada. Dobivena vrijednost maksimalne količine adsorbiranih kobaltonih iona, a koja iznosi $q_e = 0,082$ mmol g⁻¹, predstavlja ujedno i ravnotežnu količinu kobaltonih iona koji se mogu vezati na ljuskama jaja za uvjete pri kojima je eksperiment proveden (308 K, 200 okr min⁻¹, 96 h).

Tablica 3.1. Učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona primjenom ljuski jaja

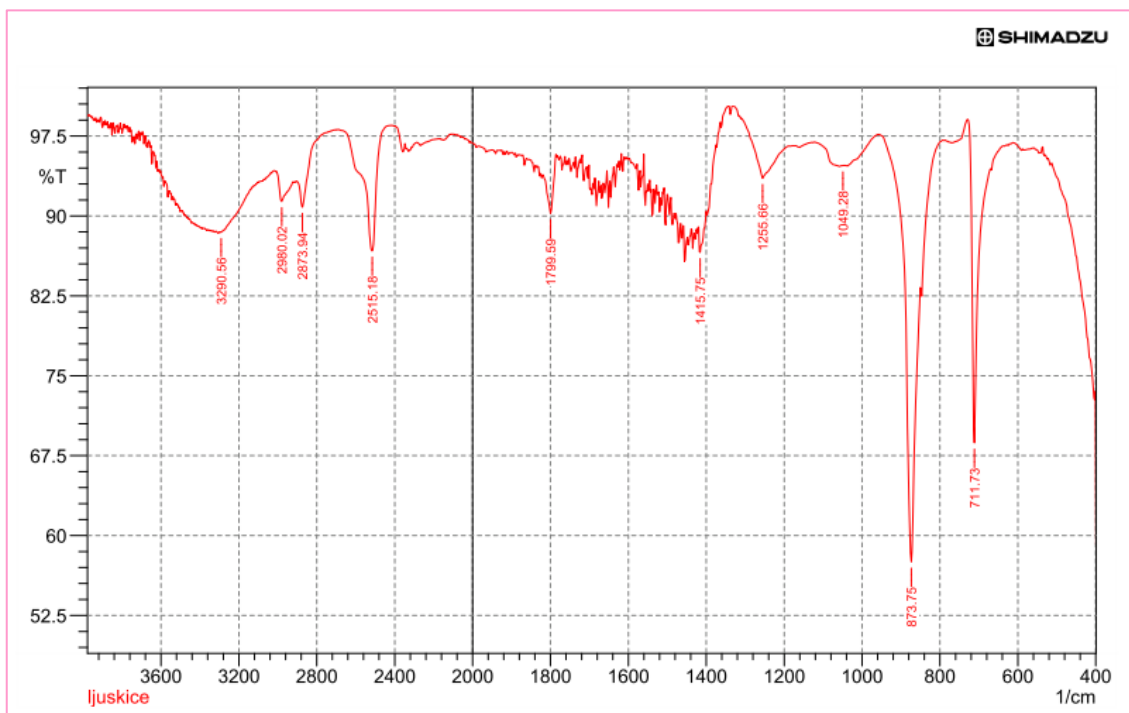
Početna koncentracija otopine (mmol dm ⁻³)	Ravnotežna koncentracija otopine (mmol dm ⁻³)	Učinkovitost adsorpcije (%)
4,284	4,080	4,764
8,161	7,957	2,501
11,223	11,018	1,818
20,406	20,100	1,500
30,610	30,202	1,333
40,202	39,794	1,015

Iz tablice 3.1. se uočava kako je najviša učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona na ljuskama jaja postignuta kod početne koncentracije otopine od 4,284 mmol dm⁻³ te iznosi svega 4,764 %. Porastom početne koncentracije kobaltonih iona učinkovitost adsorpcije kobaltonih iona na ljuskama jaja nažalost opada.

S obzirom na dobivene rezultate, $q_e = 0,082$ mmol g⁻¹, a koji predstavlja ravnotežnu količinu kobaltonih iona koji se mogu vezati na ljuskama jaja te učinak adsorpcije od samo 4,764 %, vidljivo je kako ljuske jaja nisu pogodan adsorbens za uklanjanje kobalta iz vodenih otopina.

3.5. FTIR ANALIZA LJUSKI JAJA

Na slici 3.2. je prikazan FTIR spektar ljuske jaja.



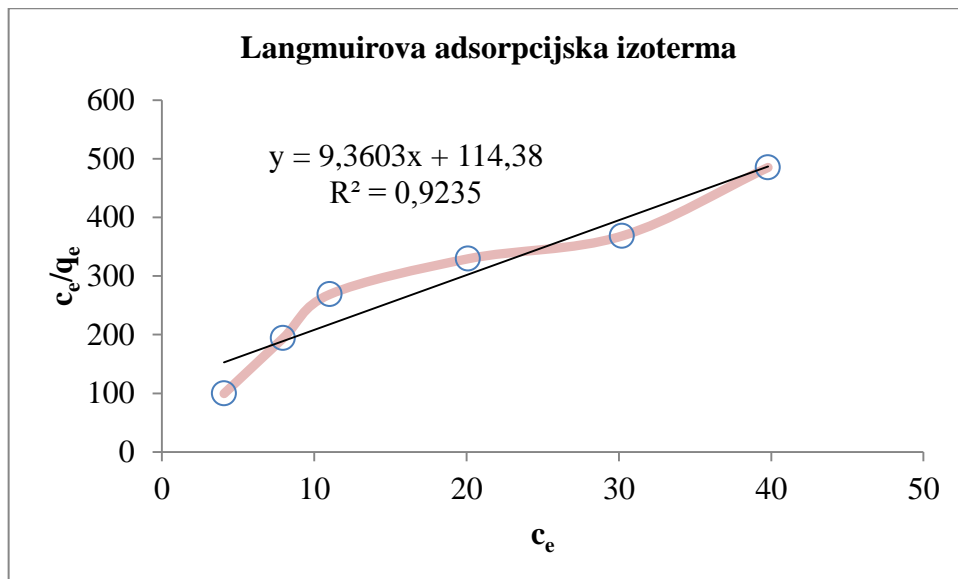
Slika 3.2. FTIR analiza ljuske jaja prije adsorpcije

FTIR Spektar ljuske jaja karakterizira Fermijev rezonantni dublet vrpce u području $\sim 3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ s maksimumom pri 3290 cm^{-1} . Navedena vrpca, označena kao amid A, posljedica je istezanja N–H veze u rezonanciji s prvim višim tonom amida II.²⁸ Vibracijske vrpce pri 2980 i 2873 cm^{-1} pripisane su asimetričnom i simetričnom istezanju C–H veza metilenskih i metilnih skupina. Karakteristične vibracijske vrpce u IR spektrima proteina odnosno membrani ljuske jaja nalaze se pri 1799 cm^{-1} i 1255 cm^{-1} i u literaturi se označavaju kao amid I, amid II i amid III vibracije.²⁹

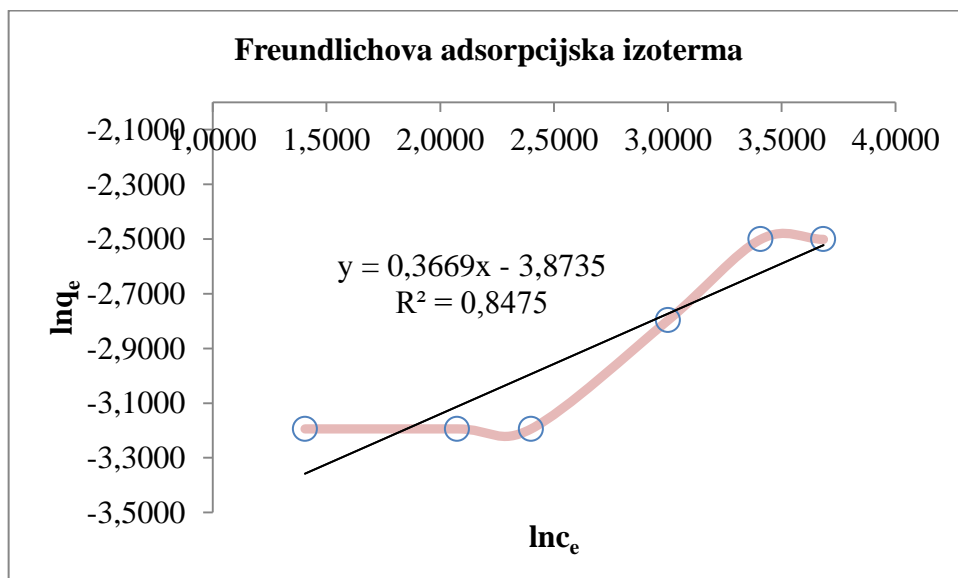
Amid I vibracija potječe većinom od istezanja C=O veze amidne skupine (70 - 85 %) koja je u manjoj mjeri združena sa svijanjem N–H veze u ravnini i istezanjem C–N veze. Vrpce amida II odnosno amida III kombinacija su svijanja N–H veze u ravnini i istezanja C–N veze s malim doprinosom vibracija svijanja C=O veze u ravnini te istezanja C–C veze. Preostale vrpce pri 1415 i 1049 cm^{-1} odnose se na vibracije istezanja –C=C veze, C=O veze karboksilne skupine te C–O veze. Dvije najveće vrpce pri 873 i 715 cm^{-1} upućuju na prisutnost kalcijevog karbonata.³⁰

3.6. USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

Za opisivanje adsorpcijske ravnoteže u ovom su radu korišteni linearizirani oblici Langmuirove i Freundlichove izoterme (1.2.a i 1.3.a). Na slikama 3.3. - 3.4. je prikazano slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim modelima izotermi.



Slika 3.3. Slaganje Langmuirove adsorpcijske izoterme s eksperimentalnim podacima za adsorpciju kobaltovih iona na ljuskama jaja



Slika 3.4. Slaganje Freundlichove adsorpcijske izoterme s eksperimentalnim podacima za adsorpciju kobaltovih iona na ljuskama jaja

Usporedbom slaganja lineariziranih modela uočava se bolje slaganje Langmuirove adsorpcijske izoterme s eksperimentalno dobivenim podacima. Iz slike 3.1. se uočava bolje nalijeganje točaka na pravac, što potvrđuje i vrijednost izračunata za koeficijent korelacije R^2 koja za Langmuirovu izotermu iznosi $R^2 = 0,924$, dok za Freundlichovu izotermu iznosi $R^2 = 0,848$.

U tablici 3.2. su prikazani parametri ispitivanih izotermi za adsorpciju kobaltovih iona na ljuskama jaja.

Tablica 3.2. Parametri ispitivanih izotermi (Langmuirove i Freundlichove) za adsorpciju kobaltovih iona na ljuskama jaja

izoterma	Parametar	$T = 308 \text{ K}; N = 200 \text{ okr min}^{-1}; t = 96 \text{ h}$
Eksperimentalni podatak	$q_{\max.}$	0,082
Langmuirova	$q_{\max.}$	0,107
	b	0,082
	R^2	0,924
Freundlichova	K_F	0,021
	$1/n$	0,367
	R^2	0,848

gdje su:

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

b – konstanta vezanja, L g^{-1}

$1/n$ – konstanta

K_F – Freundlichova konstanta

R^2 – korelacijski koeficijent.

S obzirom na slaganje modela odabranih izotermi s eksperimentalno dobivenim podacima te uzimajući u obzir izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije R^2 može se zaključiti kako Langmuirov adsorpcijski model u boljoj mjeri opisuje adsorpciju kobalta na ljuskama jaja.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivana je adsorpcija kobaltovih iona iz otopina kobaltovog(II) nitrata heksahidrata, različitih početnih koncentracija ($4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$, $8,161 \text{ mmol dm}^{-3}$, $11,223 \text{ mmol dm}^{-3}$, $20,406 \text{ mmol dm}^{-3}$, $30,610 \text{ mmol dm}^{-3}$ te $40,202 \text{ mmol dm}^{-3}$) na ljuskama jaja u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 308 K , brzina okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanje od 96 h . Ravnotežne koncentracije kobaltovih iona su određene spektrofotometrijski.

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- Količina adsorbiranih kobaltovih iona (q_e) se u početku ne mijenja s porastom ravnotežne koncentracije kobaltovih iona u otopini (c_e), a zatim dolazi do naglog skoka i u konačnici do uspostave ravnoteže koja bi trebala predstavljati ravnotežnu količinu adsorbiranih kobaltovih iona na ljuskama jaja.
- Dobivena vrijednost maksimalne količine adsorbiranih kobaltovih iona iznosi $q_e = 0,082 \text{ mmol g}^{-1}$ te predstavlja ravnotežnu količinu kobaltovih iona koji se mogu vezati na ljuskama jaja za uvjete pri kojima je eksperiment proveden (308 K , 200 okr min^{-1} , 96 h).
- Učinkovitost adsorpcije kobaltovih iona dostiže svoju maksimalnu vrijednost za najnižu odabranu početnu koncentraciju od $4,284 \text{ mmol dm}^{-3}$ te iznosi $4,764 \%$ te nakon toga opada s porastom početne koncentracije kobaltovih iona u otopini.
- FTIR analiza je potvrdila karakterističan kemijski sastav ljuske jaja.
- Uzimajući u obzir izračunate vrijednosti za koeficijent korelacije R^2 može se zaključiti kako se adsorpcija kobalta na ljuskama jaja može opisati Langmuirovim adsorpcijskim modelom.

5. LITERATURA

1. *A. Mittal, M. Teotia, R. K. Soni, J. Mittal*, Applications of Egg Shell and Egg Shell Membrane as Adsorbents: A Review, *J. Mol. Liq.* **223** (2016) 376–387.
2. *M. Lovreković*, Kokošje jaje kao funkcionalna hrana, Završni rad, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek, 2017.
3. *J. Zelić*, Praktikum iz procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.
4. *K. Zorić*, Vrste ionskih izmjenjivača za primjenu u tehnologiji vode, Završni rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2014.
5. *J. Čaušević Pokas*, Primjena ionske izmjene u pripremi vode, Završni rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2018.
6. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptiolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2014.
7. *M. Velcl*, Određivanje mehanizama adsorpcije na adsorbensu pripremljenom od ljuske lješnjaka, Završni rad, Veleučilište u Požegi, Požega, 2018.
8. *I. Gavranović*, Uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina primjenom otpadne sačme, Završni rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
9. *S. Zrnčević*, Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb, 2005.
10. *V. Dražić, S. Đorđević*, Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1987.
11. URL: <https://gasadsorptiontech.wordpress.com/tag/adsorption-isotherm-types/> (25.06.2019.)
12. *R. Ahmad, R. Kumar, S. Haseeb*, Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity, *Arab. J. Chem.* **5** (2012) 353–359.
13. *R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard*, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for aqueous media, *Korean J. Chem. Eng.* **32** (2015) 787–799.
14. URL: <http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx> (20.6.2019.)
15. URL: <http://www.pbf.unizg.hr/content/download/10710/50098/version/1/file/EKemijske+tvori+i+trovanja+teski+metali.pdf> (28.6.2019.)
16. *K. Andlar*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
17. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2014.

18. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Heavy_metals (15.6.2019.)
19. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Kobalt> (20.6.2019.)
20. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/co/index.html> (1.7.2019.)
21. URL: <http://www.zzjzpgz.hr/nzl/56/minerali-u-prehrani.htm> (29.6.2019.)
22. *Z. Popović*, Infracrvena spektroskopija, Zagreb, 1999.
23. URL: https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/a743968a901e4aa49117d7d5dedac0d5/html/14444_Razlaganje_svjjetlosti_na_boje.html (2.7.2019.)
24. *M. Ernješ*, Određivanje polifenola i flavonola u propolisu UV-VIS spektrofotometrijom, Završni rad, Veleučilište u Požegi, Požega, 2017.
25. *D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
26. *L. Kukoč-Modun*, Molekulska apsorpcijska spektrofotometrija (laboratorijska vježba – nerecenzirani materijali), Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2003.
27. *H. Günzel, H. Gremlich*, Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
28. *P. Garidel, S. Heidrun*, Fourier-transform midinfrared spectroscopy for analysis and screening of liquid protein formulations, *BioProcess Int.* **4** (2006) 48–55.
29. *M. K. Rath, B. H. Choi, M. J. Ji, K. T. Lee*, Eggshell-membrane-templated synthesis of hierarchically-ordered NiO–C.8Gd0.2O1.9 composite powders and their electrochemical performances as SOFC anodes, *Ceram. Int.* **40** (2014) 3295–3304.
30. *W. T. Tsai, J. M. Yang, C. W. Lai, Y. H. Cheng, C. C. Lin, C. W. Yeh*, Characterization and adsorption properties of egg-shells and eggshell membrane, *Biores. Tech.* **97** (2006) 488–493.