

# Ravnoteža sorpcije bakra na ljuskicama jaja (T=318 K)

---

**Rako, Ana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:600567>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-30**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKRA**  
**NA LJUSKICAMA JAJA (T = 318 K)**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANA RAKO**

**Matični broj: 154**

**Split, rujan 2017.**



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

**RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKRA**  
**NA LJUSKICAMA JAJA (T = 318 K)**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANA RAKO**

**Matični broj: 154**

**Split, rujan 2017.**

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

**EQUILIBRIUM SORPTION OF COPPER**  
**USING EGG SHELLS (T = 318 K)**

**DIPLOMA THESIS**

**ANA RAKO**

**Parent number: 154**

**Split, September 2017**

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

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo  
**Tema rada** je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

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

### RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKRA NA LJUSKICAMA JAJA (T = 318 K)

Ana Rako, 154

**Sažetak:** U ovom je diplomskom radu istraživana sorpcija bakrovih iona iz otopina bakrova(II) nitrata trihidrata, različitih početnih koncentracija ( $3,881 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,763 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $19,305 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $30,576 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $39,390 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) na ljuskicama jaja u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 318 K, brzina okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$  i trajanje od 72 h. Porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) sve do koncentracije od  $11,763 \text{ mmol dm}^{-3}$  uočava se lagani porast količine sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja,  $q_e$ , a zatim dolazi do naglog porasta za više ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini. Dobivena vrijednost maksimalne količine sorbiranih bakrovih iona  $q_e = 6,237 \text{ mmol g}^{-1}$  predstavlja ujedno i ravnotežnu količinu bakrovih iona koji se mogu vezati na ljuskicama jaja. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini te dostiže svoj maksimum pri početnoj koncentraciji od  $30,576 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Dobiveni eksperimentalni podatci su uspoređivani s Langmuirovim, Freundlichovim, Tothovim, Redlich-Petersonovim te Sipsovim adsorpcijskim modelom. Dobiveno je jako loše slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim adsorpcijskim modelima što potvrđuju i jako visoke vrijednosti dobivene za srednju relativnu pogrešku (AARD) te niske vrijednosti dobivene za nelinearni koeficijent korelacije ( $r^2$ ). S obzirom da niti jedan od odabranih modela izoterme nije pokazao dobro slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima nije moguće procijeniti o kojoj vrsti adsorpcije se radi.

**Ključne riječi:** ljuskice jaja, sorpcija, bakar, izoterme.

**Rad sadrži:** 49 stranica, 14 slika, 3 tablice, 39 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 3. listopada 2017.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

**Scientific area:** Tehnical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21.

**Mentor:** PhD Mario Nikola Mužek, research associate

**Technical assistance:**

### EQUILIBRIUM SORPTION OF COPPER USING EGG SHELLS (T = 318 K)

Ana Rako, 154

**Abstract:** In this diploma thesis the sorption of the copper ions from copper(II) nitrate trihydrate solutions on egg shells was studied. Different starting concentrations ( $3.8881 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7.780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11.763 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $19.305 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $30.576 \text{ mmol dm}^{-3}$  and  $39.390 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) were used in a batch reactor under experimental conditions: temperature of 318 K, speed of 200 rpm and duration of 72 h. There is a slight increase in the amount of copper ions sorbed ( $q_e$ ) on egg shells with the increase of equilibrium concentrations of copper ions in solution ( $c_e$ ) up to a concentration of  $11.763 \text{ mmol dm}^{-3}$  and then there is a sudden increase of copper ions sorption observed for higher equilibrium concentrations of copper ions solutions. The obtained maximum sorption capacity of copper ions sorbed  $q_e = 6.237 \text{ mmol g}^{-1}$  equals the equilibrium sorption capacity of copper ions that can be sorbed on egg shells. The sorption efficiency of copper ions on egg shells increases with the increase of the initial concentration of copper ions in the solution and reaches its maximum value for the initial concentration of  $30.576 \text{ mmol dm}^{-3}$ . The experimental data obtained were compared to Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Peterson and Sips's adsorption model. There is a very poor consistency of the experimentally obtained data with selected adsorption models, which was confirmed by the extremely high values of the average absolute relative deviation (*AARD*) and low values obtained for the nonlinear correlation coefficient ( $r^2$ ). Since none of the selected isotherm models showed good agreement with the experimentally obtained data, it is not possible to ascertain the type of sorption.

**Keywords:** egg shells, sorption, copper, isotherms.

**Thesis contains:** 49 pages, 14 pictures, 3 tables, 39 literary references

**Original in:** Croatian

**Deefence Committee:**

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

**Defence date:** October 3<sup>rd</sup>, 2017

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



## ***Zahvala***

*Zahvaljujem se svome mentoru na strpljenju i stručnim savjetima bez kojeg ovaj rad ne bi bio izvediv. Također, zahvaljujem se obitelji i prijateljima koji su uvijek bili uz mene kroz cijeli tijek mog studiranja.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  različitih početnih koncentracija.
- Pripremiti suspenzije dodatkom ljuskica jaja otopinama bakrovih iona i provesti sorpciju u šaržnom reaktoru pri zadanim uvjetima.
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija bakrova(II) nitrata trihidrata na ravnotežnu sorpciju bakra na ljuskicama jaja.
- Analizom eksperimentalnih rezultata pronaći sorpcijski model koji najbolje opisuje eksperimentalno dobivene podatke.

## SAŽETAK

U ovom je diplomskom radu istraživana sorpcija bakrovih iona iz otopina bakrova(II) nitrata trihidrata, različitih početnih koncentracija ( $3,881 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,763 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $19,305 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $30,576 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $39,390 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) na ljuskicama jaja u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od  $318 \text{ K}$ , brzina okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$  i trajanje od  $72 \text{ h}$ . Porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) sve do koncentracije od  $11,763 \text{ mmol dm}^{-3}$  uočava se lagani porast količine sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja,  $q_e$ , a zatim dolazi do naglog porasta za više ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini. Dobivena vrijednost maksimalne količine sorbiranih bakrovih iona  $q_e = 6,237 \text{ mmol g}^{-1}$  predstavlja ujedno i ravnotežnu količinu bakrovih iona koji se mogu vezati na ljuskicama jaja. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini te dostiže svoj maksimum pri početnoj koncentraciji od  $30,576 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Dobiveni eksperimentalni podatci su uspoređivani s Langmuirovim, Freundlichovim, Tothovim, Redlich-Petersonovim te Sipsovim adsorpcijskim modelom. Dobiveno je jako loše slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim adsorpcijskim modelima što potvrđuju i jako visoke vrijednosti dobivene za srednju relativnu pogrešku (*AARD*) te niske vrijednosti dobivene za nelinearni koeficijent korelacije ( $r^2$ ). S obzirom da niti jedan od odabranih modela izoterma nije pokazao dobro slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima nije moguće procijeniti o kojoj vrsti sorpcije se radi.

**Ključne riječi:** ljuskice jaja, sorpcija, bakar, izoterme.

## SUMMARY

In this diploma thesis the sorption of the copper ions from copper(II) nitrate trihydrate solutions on egg shells was studied. Different starting concentrations ( $3.8881 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7.780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11.763 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $19.305 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $30.576 \text{ mmol dm}^{-3}$  and  $39.390 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) were used in a batch reactor under experimental conditions: temperature of 318 K, speed of 200 rpm and duration of 72 h. There is a slight increase in the amount of copper ions sorbed ( $q_e$ ) on egg shells with the increase of equilibrium concentrations of copper ions in solution ( $c_e$ ) up to a concentration of  $11.763 \text{ mmol dm}^{-3}$  and then there is a sudden increase of copper ions sorption observed for higher equilibrium concentrations of copper ions solutions. The obtained maximum sorption capacity of copper ions sorbed  $q_e = 6.237 \text{ mmol g}^{-1}$  equals the equilibrium sorption capacity of copper ions that can be sorbed on egg shells. The sorption efficiency of copper ions on egg shells increases with the increase of the initial concentration of copper ions in the solution and reaches its maximum value for the initial concentration of  $30.576 \text{ mmol dm}^{-3}$ . The experimental data obtained were compared to Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Peterson and Sips's adsorption model. There is a very poor consistency of the experimentally obtained data with selected adsorption models, which was confirmed by the extremely high values of the average absolute relative deviation (*AARD*) and low values obtained for the nonlinear correlation coefficient ( $r^2$ ). Since none of the selected isotherm models showed good agreement with the experimentally obtained data, it is not possible to ascertain the type of sorption.

**Keywords:** egg shells, sorption, copper, isotherms.

## SADRŽAJ

<b>UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. GRAĐA JAJETA.....</b>	<b>4</b>
1.1.1. Ljuska jajeta i membrana ljuske jajeta .....	4
<b>1.2. PRIMJENA LJUSKE JAJETA.....</b>	<b>8</b>
1.2.1. Primjena ljuske jajeta za proizvodnju biodizela .....	8
1.2.2. Primjena ljuske jajeta u proizvodnji komposta.....	8
1.2.3. Primjena ljuske jajeta i membrane ljuske jajeta kao adsorbensa .....	9
<b>1.3. TEŠKI METALI.....</b>	<b>10</b>
1.3.1. Bakar .....	11
<b>1.4. IONSKA IZMJENA .....</b>	<b>19</b>
1.4.1 Svojstva ionskih izmjenjivača .....	20
1.4.2. Primjena ionskih izmjenjivača.....	21
<b>1.5. ADSORPCIJA.....</b>	<b>22</b>
1.5.1. Adsorpcijske izoterme.....	23
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1. MATERIJALI.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2. INSTRUMENTI.....</b>	<b>28</b>
2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija.....	29
<b>2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....</b>	<b>30</b>
2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja.....	31
<b>2.4. OBRADA REZULTATA .....</b>	<b>32</b>
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI POMOĆU MATHCADA.....</b>	<b>34</b>
<b>3.2. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON 72 SATA POMOĆU MATHCADA.....</b>	<b>34</b>
<b>3.3. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA LJUSKICAMA JAJA POMOĆU MATHCADA.....</b>	<b>35</b>
<b>3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA .....</b>	<b>36</b>
<b>3.5. TESTIRANJE I USPOREDBA SORPCIJSKIH IZOTERMI .....</b>	<b>38</b>
<b>4. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>44</b>
<b>5. LITERATURA .....</b>	<b>46</b>

**UVOD**

Industrijske otpadne vode sadrže različite organske zagađivače kao što su: boje, pesticidi, aromatski sastojci (fenoli, deterđenti), posebice zbog učestalog korištenja organskih kemikalija u raznim industrijama. Veliki broj ovih supstanci sadrži visoko toksične i zdravstveno ugrožavajuće tvari za žive organizme te se ne može zanemariti činjenica da su te organske supstance kancerogene i imaju mutirajuća svojstva. Imajući u vidu navedeno, vrlo je važno ukloniti ove organske supstance iz otpadnih voda, prije nego što se vodeni tok ispusti u vodenu površinu.<sup>1</sup>

Ustanovljeno je da je adsorpcija najučinkovitija i najprilagodljivija metoda za to. U potrazi za ekonomski najpogodnijim adsorbensom, ljuska jajeta i membrana ljuske jajeta su se pokazali kao vrlo učinkoviti. Uklanjanje toksičnih metala iz otpadnih voda zauzima veliki interes u području onečišćenja voda. Veći broj metala kao što su bakar, krom, kadmij, željezo su poznati po svojoj toksičnosti i posljednjih godina je postignuto njihovo uspješno uklanjanje koristeći otpadni materijal od jaja kao adsorbens. Također bi se sa ljuskama od jajeta i/ili membranama ljuske jajeta kao adsorbensa moglo postići uklanjanje metala kao što su zlato, platina i srebro što predstavlja važan tehnološki napredak.<sup>2</sup>

Bakar je toksični metal koji predstavlja potencijalnu prijetnju za ljudsko zdravlje i okoliš, čak i u niskim koncentracijama. Prevelik unos bakra može nastati jedenjem hrane iz posuda obloženih bakrom kroz duži vremenski period, kao i konzumiranjem vode koja je onečišćena bakrom. Bitno je naglasiti da bakar prisutan u organskoj formi u hrani posjeduje korisne nutritivne učinke, dok u anorganskoj formi predstavlja potencijalno toksičan metal koji akumulacijom u organizmu uzrokuje bolesti kože, mozga, gušterače i srca. Dopusštena razina bakra u vodi je do  $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ . Bakar sadrže otpadne vode različitih industrija npr. industrija plastike, metala, pigmenata i rudarska industrija.<sup>2</sup>

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. GRAĐA JAJETA

Svako se jaje sastoji uglavnom od četiri osnovne strukture: ljuske jajeta, membrane ljuske jajeta, bjelanjka (albumen) i žumanjaka (lat. *vitellus*). Detaljna građa jajeta je prikazana na slici 1.1. Bjelanjak i žumanjak predstavljaju korisni dio jaja, jer su prepuni proteinima i hranjivim tvarima, dok se kruti zaštitni sloj zajedno s membranom obično baca u koš za otpatke.<sup>2</sup>



Slika 1.1 Građa jajeta<sup>3</sup>

### 1.1.1. Ljuska jajeta i membrana ljuske jajeta

#### Ljuska jajeta (engl. egg shell)

Ljuska jajeta je tvrdi zaštitni pokrov jaja. Sastoji se od tri sloja, vanjskog površinskog sloja - kutikule, ispod kutikule je sloj kalcijevog karbonata - testa i konačno najdublji sloj - mamilarni sloj. Kutikula je sasušena sluz podrijetlom iz maternice ptica. Služi za zaštitu embrija od bakterijskih infekcija i regulira isparavanje vlage. Testa osigurava kalcij za rast jajeta i pomaže u formiranju boje jajeta. Mamilarni sloj daje temelj testu i omogućava kontakt s membranama ljuske jajeta. Kutikula i mamilarni slojevi zajedno čine matriks sastavljen od proteinskih vlakana koji je povezan s kristalima kalcita. Ujedno su ta dva sloja izgrađena na takav način da tvore brojne kružne otvore (pore), koji omogućuju transpiraciju vode i izmjenu plinova kroz cijelu ljusku. Procjenjuje se

da svaka ljuska jajeta ima između 7 000 i 17 000 pora,<sup>2</sup> te je debljine oko 0,35 mm.<sup>4</sup> Vanjska strana ljuske jajeta je prekrivena s mucinima. Debljina ljuske jajeta ovisi o vrsti ptica. Pretpostavlja se da debljina ljuske jajeta ovisi o količini apsorpcije kalcija za vrijeme rasta. Veličina jajeta ovisi i o veličini žumanjka, dok oblik jajeta podsjeća na "rotacijski elipsoid" s jednim rubom većim od drugog. Boja ljuske posljedica je taloženja pigmenta tijekom stvaranja jajeta u jajovodu.<sup>2</sup>

#### Membrana ljuske jajeta (engl. egg shell Membrane)

Membrana ljuske jajeta se dijeli na dvije membrane koje leže neposredno ispod ljuske jajeta: unutarnja i vanjska membrana. Vanjska je pričvršćena na mamilarni sloj ljuske dok unutarnja okružuje tekućinu jajeta. Te dvije membrane se odvajaju na većem kraju jajeta i formiraju prostor nazvan zračna komora. Membrana ljuske jajeta sadrži poroznu i fibrilnu strukturu koja je odgovorna za dobru apsorpciju tvari. To je amorfni prirodni biomaterijal složene strukture sastavljene od stabilnih vlakana koji nije topljiv u vodi. Membrana ljuske jajeta je obično svijetlo roza dvoslojna membrana i svaki sloj je sastavljen od proteinskih vlakana koji su položeni tako da tvore polupropusne membrane. Debljina svakog sloja je 100  $\mu\text{m}$ .<sup>2</sup>

#### **1.1.1.1. Kemijski sastav ljuske jajeta i membrane ljuske jajeta**

Ljuska jajeta se sastoji u najvećoj mjeri od karbonata, a sadrži i sulfata, fosfate kalcija, magnezija i organskih tvari. Prisutni su također i Mn, Fe, Cu, Sr u tragovima. Gustoća ljuske jajeta je oko 2,53  $\text{g cm}^{-3}$  što je značajno više od membrane ljuske jajeta 1,358  $\text{g cm}^{-3}$ . U omjerima, glavni sastojci ljuske jajeta su: kalcijev karbonat (94%), organska tvar (4%), kalcijev fosfat (1%) i magnezijev karbonat (1%). Membrana ljuske jajeta se sastoji od proteina (60%): kolagen (35%), glukozamin (10%), hondroitin (9%) i hijaluronska kiselina (5%) te od ostalih anorganskih komponenata poput Ca, Mg, Si, Zn i drugih u manjim omjerima.<sup>2</sup> Površina membrane se sastoji od pozitivno nabijenih mjesta koja nastaju kao posljedica bočnih aminokiselinskih lanaca te aktivne površine koja sadrži funkcionalne grupe poput hidroksidnih ( $-\text{OH}$ ), tiolnih ( $-\text{SH}$ ), karboksilnih ( $-\text{COOH}$ ), amino ( $-\text{NH}_2$ ), amidnih ( $-\text{CONH}_2$ ) i dr. Upravo zahvaljujući prisutnosti

različitih funkcionalnih grupa, membrana ljuske jajeta se može primijeniti kao potencijalni adsorbens.<sup>1</sup>

#### **1.1.1.2. Fizikalne karakteristike ljuske jajeta**

Kvaliteta ljuske jajeta se obično definira kao količina prisutne ljuske te njezina specifična težina i lomljivost. Razvijen je model određivanja lomljivosti ljuske pomoću njezine specifične težine.<sup>5</sup> Jaja s niskom specifičnom težinom ljuske imaju tanju ljusku te su više sklona prodiranju salmonelle.<sup>6</sup> Poznati su brojni čimbenici koji utječu na kvalitetu ljuske, kao npr: soj kokoši, dob kokoši, temperatura okoliša, ishrana, elektroliti u hrani, stres, bolesti. Genetska selekcija za veću proizvodnju jaja rezultirali su slabijom kvalitetom ljuske.<sup>7</sup> Starost kokoši je također jedan od faktora koji djeluje na kvalitetu ljuske. U proizvodnom ciklusu postoji razlika u kvaliteti ljuske pa je dokazano da prvo i zadnje jaje u proizvodnom ciklusu nemaju istu kvalitetu ljuske. Najkvalitetnija ljuska je u sredini životnog vijeka kokoši.<sup>8</sup> Kvaliteta ljuske se može definirati kao sposobnost ljuske za zaštitu, njezinim izgledom i glatkoćom. Mjeri se na više načina, a najčešći tip mjerenja je potpunom destrukcijom jajeta. Kod ljuske se mjeri jačina, tj. njezina tvrdoća i pod kojom silom ona puca te debljina. Ljuska jajeta i njezina kvaliteta mogu se razlikovati i u boji. Većinom su ili bijele ili u nekoliko nijansi smeđe. Glavni utjecaj imaju pigmenti tijekom razvoja ljuske. Kada se govori o građi jaja ona je ista u svih vrsta, ali se razlikuje po veličini, boji, težini i omjerima hranjivih tvari te sastavnih dijelova.<sup>9</sup> Kvaliteta jajeta može se mjeriti na više načina, tj. mjere se parametri vanjske i unutrašnje kvalitete. Pod vanjsku kvalitetu ubrajaju se: masa jajeta, indeks oblika, čvrstoća ljuske i njezina debljina. Unutrašnja kvaliteta odnosi se na više pokazatelja kao što su indeks žumanjka, indeks bjelanjka, pH žumanjka, pH bjelanjka, Haughove jedinice, vrijednosni broj, stupanj starenja te sadržaj osnovnih kemijskih sastojaka.<sup>10</sup>

#### **1.1.1.3. Poroznost ljuske jajeta**

Procjenjuje se da ljuska jajeta ima između 7 000 i 17 000 pora koje su nepovezane i začahurene s organskim materijalom – kutikulom. Iako jaje ima intaktnu kutikulu, ono ima najmanje 10-20 pora koje su ipak propusne. Te nepokrivene pore mogu biti mjesto ulaska za bakterije čime dolazi do kontaminacije sadržaja jajeta.<sup>11</sup> Ipak, pore su u

kontekstu ulaska mikroorganizama u sadržaj jajeta od sekundarne važnosti u odnosu na strukturalne defekte. Nadalje, bakterijsko prodiranje značajnije je na tupom dijelu jajeta u odnosu na vrh jajeta zbog veće poroznosti. Broj pora se povećava sa starosti kokoši, no istraživanja pokazuju da broj pora nije u korelaciji s prolaskom bakterija kroz ljusku.<sup>12</sup>

## **1.2. PRIMJENA LJUSKE JAJETA**

### **1.2.1. Primjena ljuske jajeta za proizvodnju biodizela**

Provedena su i istraživanja primjene otpadne ljuske jajeta kao jeftinog krutog katalizatora za uporabu u sintezi biodizela. Utvrđeno je da se visoki aktivni, višekratni kruti katalizator dobiva samo kalciniranjem ljuske jajeta. Korištenje ljuske jajeta, kao katalizatora za proizvodnju biodizela, ne samo da osigurava financijski učinkovit i ekološki prihvatljiv način recikliranja ovog čvrstog otpada ljuske jajeta, već značajno smanjuje štetni učinak na okoliš i smanjuje cijenu biodizela kako bi bio konkurentan naftnom dizelu.<sup>13</sup>

### **1.2.2. Primjena ljuske jajeta u proizvodnji komposta**

Provedena su i istraživanja procjene sposobnosti komposta dobivenog kompostiranjem industrijske ljuske jajeta za uklanjanje olova (Pb) i cinka (Zn) u kiselom tlu kontaminiranom rudarskim djelatnostima. Pokusi inkubacije provedeni su pod kontroliranim uvjetima, a emisija CO<sub>2</sub> praćena je 94 dana. Procijenjena je dostupnost elemenata Pb i Zn u kontaminiranom tlu i provedeni su biološki testovi na kraju inkubacijskog razdoblja. Kompost je povišio pH tla u vrijednosti veće od 6 i smanjio udio frakcije Pb i Zn u tlu za više od 95%. Također je smanjen negativan utjecaj na okoliš. Provedenim istraživanjem može se zaključiti kako je ljuska jajeta djelotvoran materijal za "in situ" sanaciju onečišćenog tla s Pb i Zn.<sup>14</sup> Nadalje, neka istraživanja su pokazala kako ugradnja 30% ljuske jajeta u smjesu za kompostiranje nakon 25 dana kompostiranja rezultira gubitkom dušika od oko 10 g kg<sup>-1</sup> početnih nestabilnih krutih tvari, čime se smanjuje nutritivni potencijal dušika gotovog kompostora. Dakle, kompostatska smjesa sa značajnim udjelom ljuske jajeta (30%) može biti pretvorena u komercijalni kompost bogat kalcijem što je dobro za neutralizaciju kiselosti tla i/ili za rješavanje problema nedostataka kalcija.<sup>15</sup>

### **1.2.3. Primjena ljuske jajeta i membrane ljuske jajeta kao adsorbensa**

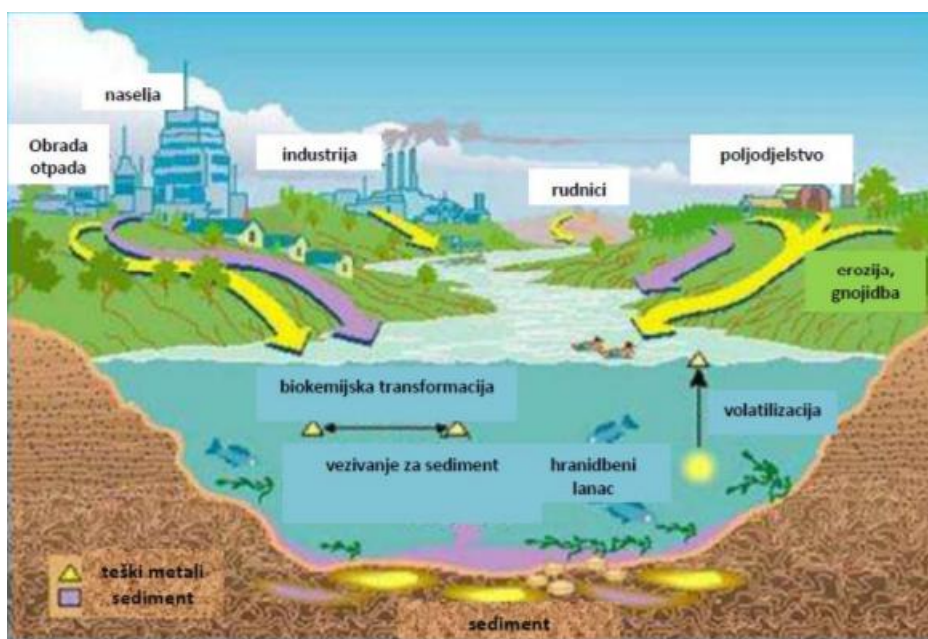
Površinska analiza ljuske jajeta i membrane ljuske jajeta ukazuje da se radi o poroznim materijalima koji bi se mogli iskoristiti kao učinkoviti adsorbens za ekonomično uklanjanje opasnih kemikalija i smanjenje opterećenja na odlagalištima. Zadnjih desetak godina materijali od jaja, posebno ljuska jajeta i membrana ljuske jajeta, se koriste u tretiranju otpadnih voda za otklanjanje opasnih organskih i anorganskih supstanci. Štoviše, zadnjih godina, kemijski modificirani adsorbensi plijene posebnu pozornost te se u više navrata kemijski pokušavalo modificirati ljuske jajeta i membrane ljuske jajeta u svrhu selektivne i unaprijeđene adsorpcije.<sup>2</sup>

### 1.3. TEŠKI METALI

Pojam "teški metali" odnosi se na kemijske elemente čija je relativna gustoća veća od  $5 \text{ g cm}^{-3}$  i pri niskim koncentracijama su potencijalno toksični. Primjeri teških metala su: živa (Hg), kadmij (Cd), arsen (As), krom (Cr), talij (Tl) i olovo (Pb). Teški metali se ne mogu degradirati ili uništiti. Prirodne su sastavnice zemljine kore.<sup>16</sup>

Veoma su postojani, tako da cjelokupan iznos njihovih emisija iz prirode i tehnoloških aktivnosti čovjeka dopijeva u tlo i vodu (slika 1.2). Zbog svoje postojanosti, visoke otrovnosti i sklonosti da se akumuliraju u ekosustavu, teški metali su opasni za žive organizme.<sup>17</sup>

U obliku finih čestica prašine mogu dospjeti u atmosferu, talože se u vodama i/ili tlu. Kruženje teških metala u prirodi veoma ovisi o promjenama kojima ovi metali podliježu.<sup>18</sup>



*Slika 1.2 Teški metali u okolišu<sup>19</sup>*

Metali u morsku sredinu dopijevaju iz različitih izvora, neki od njih su industrijski, poljoprivredni i urbani otpad. Znatna količina ovih toksikanata izravno se ispušta u more brodskim otpadom te izgaranjem broskog goriva. Danas je teško izbjeći izlaganje teškim metalima, zbog njihove velike uporabe uslijed suvremene industrijalizacije, rudarstva te urbanog onečišćenja koji doprinose dramatičnom povećanju zagađenja našeg okruženja, pitke vode, mora, zraka i tla. Smatra se da su

najopasniji teški metali: živa (Hg), olovo (Pb), kadmij (Cd) i arsen (As). Međutim, bakar (Cu), premda je esencijalni element, može prouzročiti toksične učinke, ukoliko je njegov unos u visokim koncentracijama.<sup>20</sup>

Kao elementi u tragovima, neki teški metali (npr. bakar, nikal, cink) važni su za održavanje metabolizma ljudskog tijela. Međutim, kod većih koncentracija oni mogu dovesti do trovanja. Onečišćenje pitke vode (npr. od olovnih cijevi) može rezultirati trovanjem teškim metalima. Teški metali su opasni jer imaju tendenciju biološkog nakupljanja. Bioakumulacija znači povećanje koncentracije teških metala u organizmu tijekom vremena, jer se talože brže nego što prolaze kroz metabolizam.<sup>16</sup>

### 1.3.1. Bakar

Lat. *cuprum*, crveni je metal gustoće  $8,96 \text{ g cm}^{-3}$ , poslije srebra najbolji je vodič topline i elektriciteta (slika 1.3). Dužim stajanjem potamni od oksida, a pod utjecajem atmosferilija s vremenom se prevlači zelenom patinom. Ne topi se u razrijeđenim kiselinama. U prirodi je rijedak u elementarnom stanju, može ga se naći raspršenoga u stijenama u obliku sitnog zrna, pločica, grančica ili mahovinasto isprepletenih niti (najčešće kao kemijski čistoga ili s malo primjesa srebra i bizmuta).



*Slika 1.3 Bakar*<sup>21</sup>



Poznato je oko 240 ruda bakra. Najviše ga ima u sulfidnim rudama (halkopirit, kovelit, halkozin i bornit), zatim u oksidnim (kuprit) i u karbonatnim rudama (malahit i azurit). Sadržaj bakra u rudama relativno je nizak. Bogate rude sadržavaju 3-10% bakra. Zahvaljujući efikasnim metodama obogaćivanja eksploatiraju se i siromašnije rude te se najveća količina bakra danas dobiva iz ruda koje sadrže bakra 0,5-2%. Bakar je poznat još iz prahistorijskih vremena. Upotrebljavan je još u neolitik (8 000 g. prije Krista). U Egiptu se koristio oko 5 000 g. prije Krista, za izradu oruđa i oružja (bronca), a dobivao se iz rudnika sa Sinajskog poluotoka. Na Cipru i Kreti koristi se od 3 000 g. prije Kristova rođenja. U antičko doba dolazio je gotovo isključivo s Cipra te je bio poznat pod nazivom ciparska ruda (lat. *aes cyprium*) ili u kraćem obliku *cyprium*. Iz oksidnih ruda bakar se najčešće dobiva hidrometalurškim (mokrim) postupkom. Iz sulfidnih ruda koje su prethodno oplemenjene pomoću flotacije, bakar se izdvaja sukcesivnom oksidacijom i redukcijom u jamastim ili plamenim pećima. Tako se dobiva bakrenac ili bakarni kamenac, s oko 30-40% bakra, a nakon toga sirovi bakar ili blister. Sirovi bakar sadrži 97% bakra, koji nije još za upotrebu zbog određenih primjesa (željezo, arsen, zlato i dr.). Primjese se moraju ukloniti, a to se postiže taljenjem ili elektrolizom.<sup>22</sup>

#### **1.3.1.1. Svojstva i upotreba bakra**

Bakar je metal plošno centrirane kubične kristalne rešetke, nije polimorfan. U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Lako se kuje, valja (na hladno i vruće) i izvlači u vrlo tanke žice. Može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. Odlično provodi električnu struju i toplinu. Relativno je postojan na zraku, a izlaganjem utjecaju atmosferilija dobiva zeleno-bijelu patinu (malahit) koja ga štiti od daljnje oksidacije. Patina može biti i drukčijeg kemijskog sastava (hidroksisulfat, hidroksiklorid), ovisno o nečistoćama u atmosferi. Patina se često i umjetno stvara na raznim predmetima (npr. bakrenim krovovima i skulpturama) radi zaštite od utjecaja atmosfere.<sup>23</sup>

Zbog pozitivnog redoks potencijala bakar se ne otapa u reducirajućim kiselinama. Zagrijan na zraku lako prelazi u crni bakrov(II) oksid (CuO) i obratno; zagrijani CuO u prisutnosti reducensa lako otpušta kisik pa ova reakcija može služiti za određivanje vodika (nastaje voda) i ugljika (nastaje CO<sub>2</sub>) u elementarnoj analizi organskih spojeva. Zbog izuzetno visoke električne i toplinske vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrih mehaničkih svojstava bakar ima vrlo široku primjenu, naročito u elektrotehnici.

Većina električnih vodova (osim dalekovoda gdje se koriste aluminij i čelik, jer je bakar preskup i ne odgovara namjeni) izrađuje se od bakra. Služi za izradu grijača, uparivača, cijevi i kotlova u prehrambenoj industriji. U građevinarstvu se primjenjuje za izradu velikih pokrova koji, zbog svojstava bakrene patine, imaju veliku trajnost i specifičan izgled. U metalurgiji ima visoku primjenu kao legirajući metal.<sup>23</sup>

### **1.3.1.2. Dobivanje bakra**

Bakar se najčešće dobiva iz ruda u kojima ga ima relativno malo (2-5%), stoga se mora prethodno koncentrirati uklanjanjem jalovine. Koncentriranje se vrši postupkom flotacije tako da se sitno samljevena ruda pomiješa s puno vode u koju je dodano sredstvo za pjenjenje (posebna vrsta ulja). Ruda zaostaje u površinskom pjenastom sloju, a jalovina tone na dno. Daljnjim postupkom izdvaja se ulje i vraća natrag u proces flotacije, a nastali koncentrat ide u daljnju preradu. Mehanička priprema rude obuhvaća sljedeće operacije: drobljenje i klasiranje, sušenje, briketiranje i miješanje rude s talioničkim dodatkom, dok se kemijska priprema svodi na žarenje i podešavanje sastava talioničkog dodatka. Za dobivanje bakra koristi se nekoliko metoda: suha ili pirometalurška, mokra ili hidrometalurška i elektrometalurška.<sup>23</sup>

### **1.3.1.3. Spojevi bakra**

Bakar tvori spojeve s oksidacijskim brojem +1 i +2. Vodene otopine bakrovih(II) spojeva su stabilnije od otopina bakrovih(I) spojeva, a u suvišku pojedinih aniona (molekula) mogu se kompleksno vezati u sol ili ion.<sup>23</sup>

Poznati su mnogobrojni spojevi bakra, a neki od važnijih su:

- Bakrovi(I) halogenidi:  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  i  $\text{CuI}$ . Bakrov(I) klorid ( $\text{CuCl}$ , nantokit) upotrebljava se kao katalizator pri sintezi akrilonitrila i u industriji nafte za dekoliranje i desulfuriranje. Također se koristi za denitriranje umjetne svile i čišćenje acetilena. Bakrov(I) jodid ( $\text{CuI}$ ) reverzibilno mijenja boju s temperaturom (bijel je pri  $20^\circ\text{C}$ , crven pri  $40^\circ\text{C}$ , smeđ pri  $70^\circ\text{C}$ ) pa se koristi kao niskotemperaturni indikator.

- Bakrov(I) oksid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , kuprit i halkotrihit) otapanjem u  $\text{NH}_3$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  daje bezbojnu otopinu koja s najmanjom količinom kisika pomodri pa služi kao reagens na kisik. Na povišenoj temperaturi plinoviti vodik, ugljikov(II) oksid i ugljik lako ga reduciraju u metalni bakar, a klor i brom ga oksidiraju u  $\text{CuO}$ . Upotrebljava se za proizvodnju crvene glazure u keramici, crvenog stakla, tzv. "antifouling" boja (koje sprečavaju razvoj morskih organizama i biljaka na podvodnom dijelu broda) te za zaprašivanje sjemena radi uništavanja štetnih gljivica.
- Bakrov(I) cijanid ( $\text{CuCN}$ ) upotrebljava se kao elektrolit pri elektrolitskom pobakrivanju, za dobivanje masti protiv trahoma i konjuktivitisa, a koristi se i kao insekticid.
- Bakrovi(I) sulfidi:  $\text{Cu}_2\text{S}$ , (halkozin, bakrov sjajnik) i  $\text{CuFeS}_2$  (halkopirit, bakrova pakovina).  $\text{CuFeS}_2$  ima žute tetragonske kristale i najvažnija je ruda bakra iz koje se dobiva oko četvrtina svjetske proizvodnje bakra.
- Bakrovi(II) halogenidi su dibromid i diklorid,  $\text{CuBr}_2$  i  $\text{CuCl}_2$ . Bakrov(I) bromid ( $\text{CuBr}$ ) se upotrebljava: za bromiranje u organskoj kemiji, kao katalizator u reakcijama polimerizacije, izomerizacije, esterifikacije i u fotografiji. Bakrov(II) fluorid dihidrat ( $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) upotrebljava se za keramičke glazure i emajle. Bakrov(II) klorid ( $\text{CuCl}_2$ ) se upotrebljava kao močilo u industriji boja i u tisku tekstila, za rafinaciju bakra, zlata i srebra, za dobivanje žive mokrim postupkom, za zelenu vatru u pirotehnici, za uništavanje korova i zaprašivanje sjemena.
- Bakrov(II) hidroksiklorid ( $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) upotrebljava se za pripremanje fungicida (npr. protiv peronospore na vinovoj lozi), a poznat je po nazivu bakreno vapno. Priređuje se miješanjem hidroksida s neutralnim supstratima (talkom, vapnencem) i sredstvima koja olakšavaju disperziju u vodi i prijanjanje na listu.
- Bakrov(II) oksid ( $\text{CuO}$ , paramelakonit i tenorit) crn je kristaličan prah netopljiv u vodi. Slabo je topljiv u amonijaku i amonijevu kloridu, ali je lako topljiv u kiselinama, amonijevu karbonatu i kalijevom cijanidu. U otopini ima isključivo lužnat karakter pa otapanjem u kiselinama daje različite bakrove(II) soli. Upotrebljava se za proizvodnju drugih spojeva bakra, zatim crnih, zelenih i modrih stakala, glazura i emajla te vodiča s negativnim koeficijentom električnog otpora. Koristi se i kao katodni depolarizator u elektrolizi alkalijskih klorida, kao pozitivna elektroda u galvanskim člancima, za pročišćavanje kisika

od primjesa vodika i mineralnih ulja od sumpora te kao imitacija dragog kamenja.

- Bakrovi azidi ( $\text{CuN}_3$  i  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ ) eksplozivno se raspadaju već pri slabom udaru pa se koriste kao inicijalni eksplozivi.
- Bakrov(II) sulfat ( $\text{CuSO}_4$ ) bezvodan daje zelenobijele ili sivobijele kristale koji na sebe lako vežu vodu dajući stabilne hidrate s jednom, tri ili pet molekula vode. Budući da s najmanjom količinom vode pomodri, upotrebljava se za dokazivanje malih količina vode, npr. u alkoholu.
- Bakrov(II) sulfat pentahidrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , modra galica) najznačajnija je sol bakra, a bila je poznata još starim Egipćanima. U prirodi se nalazi kao modri, triklinski kristal minerala halkantita koji je lako topljiv u vodi. Industrijski se dobiva otapanjem bakra u razrijeđenoj sumpornoj kiselini. Može se dobiti i kristalizacijom iz elektrolita preostalog od rafinacije bakra te djelovanjem sumporne kiseline na bakrov oksiklorid (Bigourdan-Bebin postupak). Najviše se upotrebljava pomiješana s gašenim vapnom kao fungicid (bordoška juha) protiv peronospore na vinovoj lozi i biljnih štetočina na krumpiru, voćkama i rajčici. Koristi se još i kao aktivator pri flotaciji ruda kobalta, olova i cinka, za uništavanje alga u rezervoarima, vodovodima i bazenima, za konzerviranje drveta, zatim kao elektrolit u galvanskim člancima i kupkama za pobakrivanje, a u medicini protiv gljivičnih infekcija.
- Bakrov(II) acetat ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) ima tamnozeleno monoklinske kristale topljive u vodi. Upotrebljava se za pobakrivanje, kao katalizator u proizvodnji anhidrida octene kiseline iz acetaldehida i za proizvodnju boja. Spoj  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  je tzv. "švajnfurtsko" zelenilo koje služi kao slikarska boja, ali i kao otrov protiv kukaca. Ioni bakra su slabo otrovni za čovjeka, ali zato su vrlo snažan otrov za niže organizme (bakterije, gljivice) iz čega proizlazi velika upotreba spojeva bakra kao fungicida.<sup>23</sup>

#### 1.3.1.4. Legure bakra

Legure bakra su važni tehnički materijali odličnih mehaničkih svojstava. Mogu se dobro lijevati i obrađivati metodama tople i hladne deformacije te termičkim metodama. Uz to bakrene legure su vrlo dobri vodiči električne struje i topline, a izuzetno su otporne

prema koroziji i habanju. Prema sastavu bakrene se legure mogu podijeliti na: tehničke legure bakra, bakar s manjim dodacima primjesa, mjedi i bronce.<sup>23</sup>

Tehnički bakar sadrži najmanje 99,5% bakra, a ostalo su primjese. Najvažnije su vrste:

- Visokoprovodljivi elektrolitički bakar, ETP-bakar (99,90% Cu, 0,4% O<sub>2</sub>), upotrebljava se za izradu električnih sabirnica, sklopki i prekidača, tiskarskih valjaka te kao materijal za izradu krovnih pokrova i bakrene galanterije u građevinarstvu.
- Visokoprovodljivi bakar bez kisika, OFHC-bakar (99,92% Cu, bez rezidualnog kisika) najčisti je konstrukcijski metal koji se danas koristi u industriji za vodiče, elektronske cijevi, električne sabirnice, grijače, radijatore, uljna hladila itd.
- Arsen-bakar (99,65% Cu, 0,025% P, 0,30% As) se upotrebljava za izradu bojlera, radijatora, izmjenjivače topline, cijevi za kondenzaciju, itd.<sup>23</sup>

Bakar s manjim dodacima ima visok sadržaj bakra (iznad 98%), a osobine mu ovise o dodacima. Najvažniji su:

- Kadmij-bakar (99,00% Cu, 0,6-1,0% Cd). Upotrebljava se za elastične dijelove aparata koji se zagrijevaju ili leme, izradu posuda, električne vodove i elektrode za zavarivanje.
- Krom-bakar (99,50% Cu, 0,5% Cr) i telurij-bakar (99,50% Cu, 0,5% Te). Odlikuje se čvrstoćom na visokoj temperaturi, otpornošću na koroziju i lakom mehaničkom obradom. Koristi se za izradu elektroda za zavarivanje, elektromotore i za dijelove električnih aparata.
- Berilij-bakar legure Tip 1 i Tip 2 (Tip 1: 98% Cu, 2% Be i Tip 2: 97% Cu, 0,4% Be, 2,6% Co). Ove legure imaju visoku čvrstoću i tvrdoću, a upotrebljavaju se za telefonske vodove, dijelove u rotorima elektromotora i za izradu opruga.<sup>23</sup>

Mjedi su legure bakra i cinka kojima se mogu dodati i manje količine drugih metala (Sn, Fe, Mn, Ni, Al i Si). Mjedi su se donedavno puno više koristile u industriji i obrtu, a najpoznatije su:

- Tombak mjedi: Tombak (94% Cu, 5% maks. Zn, 0,03% maks. Pb, 0,05% Fe), crveni tombak (90% Cu, 10% maks. Zn, 0,05% maks. Pb, 0,05% Fe), zlatni tombak (85% Cu, 15% maks. Zn, 0,06% maks. Pb, 0,05% Fe), svijetlocrveni tombak (80% Cu, 20% maks. Zn, 0,05% maks. Pb, 0,05% Fe) i žuti tombak (65% Cu, 34% maks. Zn, 0,15%

maks. Pb, 0,05% Fe). Ove se legure upotrebljavaju za izradu nakita, ukrasa, elastičnih cijevi, košuljica zrna za municiju, itd.

➤ Mjedi za kovanje (60% Cu, 39% Zn, 0,30% Pb, 0,07% Fe) koriste se za izradu limova, traka, šipki i sličnih proizvoda.

➤ Mjedi za zavrtnje (58% Cu, 40% Zn, dodaci do 2%) koriste se za sitne dijelove instrumenata, zupčanike satova, gravirane skale, zakovice i sl.

➤ Mornarička mjed (60% Cu, 39% Zn, 1% Sn) otporna je na koroziju, jeftina je, a koristi se u brodogradnji u obliku ploča, traka i šipki.<sup>23</sup>

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

➤ Aluminijske bronce (sadrže 5-12% Al) otporne su na atmosfersku i kemijsku koroziju, imaju visoku čvrstoću i tvrdoću i lijepu zlatnu boju. Upotrebljavaju se za izradu bižuterije, nakita, kovanog novca, zupčanika, ventila, itd.

➤ Fosforne bronce (sadrže 0,1-0,3% P) otporne su na korozijsko djelovanje morske vode, pogodne za hladno valjanje i razvlačenje. Upotrebljavaju se u pomorskoj strojogradnji, za izradu raznih ventila i sl.<sup>23</sup>

#### **1.3.1.4. Utjecaj bakra na zdravlje**

Bakar je nužan za sintezu kolagena, osnovne bjelančevine od koje se sastoje kosti, koža i vezivno tkivo. Važan je i pri nastajanju crvenih krvnih stanica, pomaže u iskorištavanju uskladištenog željeza, a važan je i za imunost i plodnost. Uključen je i u stvaranje melanina (prirodnoga tamnog pigmenta koji se nalazi u kosi, koži i očima), tako da je bitan i za stalnu pigmentaciju.<sup>24</sup>

Postoje dokazi da bakar može pomoći u sprečavanju visokoga krvnog tlaka i poremećaja ritma rada srca (aritmija). Dovoljna razina bakra u organizmu pomaže u održavanju niske razine kolesterola.<sup>24</sup>

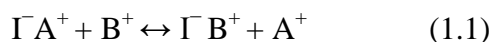
Bakar je nužan za sintezu mnogih enzima, posebno superoksid-dizmutaze (SOD), koja je jedan od najsnažnijih antioksidansa u organizmu. Može pomoći i u zaustavljanju gubitka koštane mase prouzročenog osteoporozom.<sup>24</sup>

Pravi manjak bakra je rijedak. Uglavnom nastaje u osoba koje boluju od Crohnove bolesti ili celijakije, kao i u onih s nasljednim poremećajima apsorpcije bakra, poput albinizma. Ovo su simptomi manjka bakra: umor, poremećaji ritma rada srca, krhka kosa izbljedjele boje, visok krvni tlak, anemija, deformacija kostura i neplodnost.<sup>24</sup>

Ukoliko se 10 mg bakra uzme odjednom, može izazvati mučninu te bolove u mišićima i želucu. Do danas nije zabilježeno teško trovanje bakrom kao posljedica uzimanja dodataka prehrani. No u nekih ljudi koji se u poslu koriste pesticidima s bakrom došlo je do oštećenja jetre, kome pa čak i smrti.<sup>24</sup>

## 1.4. IONSKA IZMJENA

Ionska izmjena (slika 1.4) je proces zamjene iona između krute faze (ionskog izmjenjivača) i tekuće faze (otopine u kojoj je izmjenjivač netopljiv):



gdje su:

I – izmjenjivači;

A i B – izmjenjivi ioni.<sup>25</sup>

Ionski izmjenjivači su krute tvari netopljive u vodi, sposobne izmjenjivati svoje ione s ionima iz otopine.<sup>26</sup> Sastoje se od trodimenzionalnog kostura na koje su trajno pričvršćene skupine koje imaju pozitivan ili negativan električni naboj, a koje su neutralizirane protuionima. Protuioni su mobilni i mogu ulaziti i izlaziti iz trodimenzionalne strukture ionskog izmjenjivača. Izmjena iona se odvija u stehiometrijskom omjeru pa se ukupna koncentracija elektrolita ne mijenja ni u izmjenjivaču niti u otopini.<sup>27</sup> Prema karakteru funkcionalnih grupa, izmjenjivači mogu biti:

- kationski izmjenjivači,
- anionski izmjenjivači.

Funkcionalne grupe kationskih izmjenjivača imaju kiseli karakter: fenolna, sulfonska, karboksilna i dr.

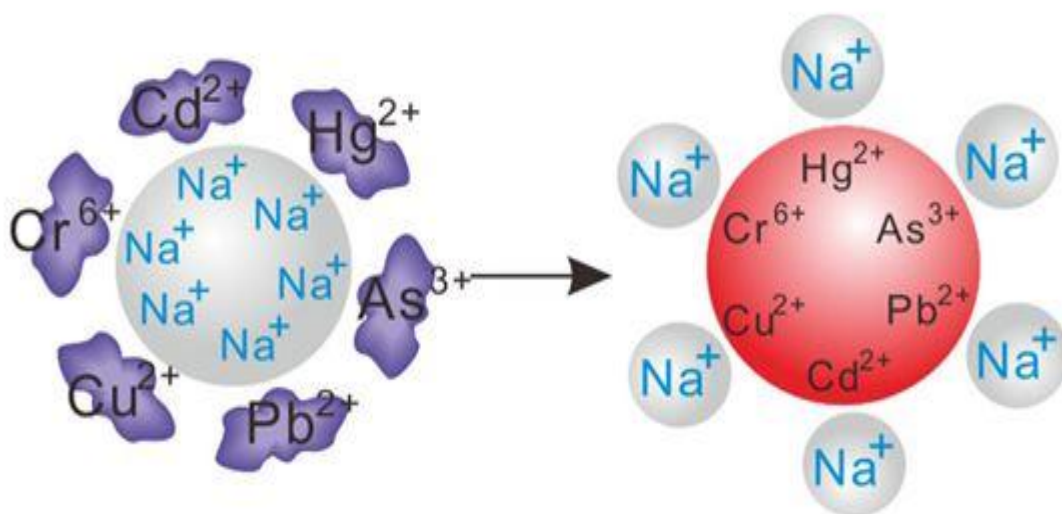
Funkcionalne grupe anionskih izmjenjivača imaju bazični karakter: primarne, sekundarne, tercijarne aminogrupe te kvarterne amonijske grupe.

Prema kiselosti, odnosno bazičnosti funkcionalnih skupina, izmjenjivači se dijele na:

- Jako kisele i slabo kisele kationske izmjenjivače,
- Jako bazične, umjereno bazične i slabo bazične anionske izmjenjivače.

Izmjenjivači s jednom vrstom funkcionalnih grupa su monofunkcionalni, a oni s više funkcionalnih skupina su polifunkcionalni.<sup>28</sup>





*Slika 1.4 Ionska izmjena*<sup>29</sup>

#### 1.4.1 Svojstva ionskih izmjenjivača

Sve ionske izmjenjivače, bez obzira na vrstu u koju se klasificiraju, karakteriziraju neke zajedničke veličine, koje omogućuju da se procijeni njihova kakvoća i primjena. Te zajedničke karakteristike su: veličina zrna, stupanj umreženja, adsorpcija neutralnih soli, sposobnost bubrenja, kapacitet izmjene, selektivnost te brzina izmjene iona.<sup>26</sup>

*Veličina zrna* kreće se u praksi od 0,3 do 0,5 mm promjera. To su obično granule ili kuglice. Zrna veća od 1 mm lako se drobe.<sup>26</sup>

*Stupanj umreženja* ovisi o prirodi i načinu dobivanja ionske mase, a utječe na gustoću, selektivnost, bubrenje i kapacitet izmjenjivača.<sup>26</sup>

*Adsorpcija neutralnih soli* je svojstvo ionskog izmjenjivača da na sebe veže neutralne soli.<sup>26</sup>

*Bubrenje* - prodiranjem otapala u pore suhog izmjenjivača elastični se kostur rasteže te se pritom manje ili više povećava volumen izmjenjivača.<sup>26</sup>

*Kapacitet izmjene* daje kvantitativni podatak o iznosu iona koje je ionski izmjenjivač sposoban izmijeniti po jedinici svoje mase ili volumena. Razlikuje se ukupni ili teorijski kapacitet te korisni ili praktični kapacitet izmjene.<sup>26</sup>

*Teorijski ili ukupni kapacitet* ionskog izmjenjivača predstavlja množinu iona koje može na sebe vezati nabubrena ionska masa po jedinici svoje mase ili volumena, pri čemu se ionska masa potpuno zasiti ionima iz vode.<sup>26</sup>

*Korisni ili praktični kapacitet* izmjenjivača predstavlja količinu izmjenjivih iona po jedinici mase ili volumena izmjenjivača, koju izmjenjivač izmjenjuje do stanja pojave prve tvrdoće u pripremanoj vodi, a ona iznosi ne više od 0,1 °nj.<sup>26</sup>

Obično se izražava u kg CaO m<sup>-3</sup> izmjenjivača ili u g CaO dm<sup>-3</sup> izmjenjivača.

*Selektivnost izmjene* predstavlja svojstvo selekcije ili odabira pojedinih ionskih vrsta pri njihovoj zamjeni. Tako se razlikuje selektivnost prema ionima istog ili različitog ionskog naboja te ionima prema veličini njihovog hidratiziranog radijusa i dr.<sup>26</sup>

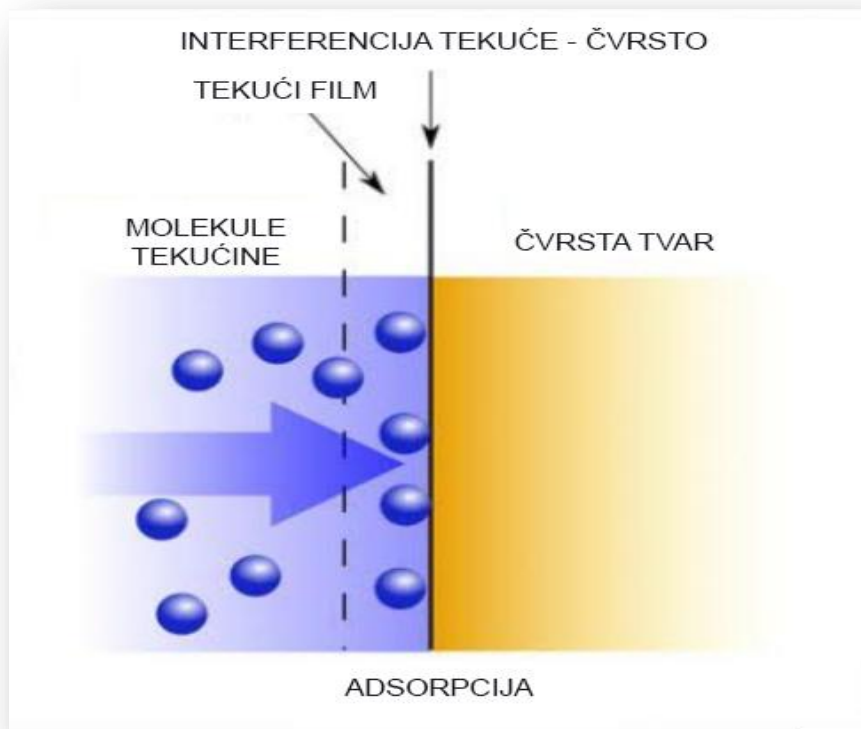
*Brzina izmjene iona* ovisi o koncentraciji izmjenjivih iona u vodi, njihovom radijusu, površini, difuziji i obliku zrna izmjenjivača.<sup>26</sup>

#### **1.4.2. Primjena ionskih izmjenjivača**

Ionski izmjenjivači se upotrebljavaju u laboratorijskom radu i u industrijskoj proizvodnji. Najviše se koriste organski sintetski izmjenjivači, dok se anorganski izmjenjivači primjenjuju samo kao molekulska sita ili u procesima u kojima je bitna njihova otpornost prema visokim temperaturama i radioaktivnom zračenju. Ionski izmjenjivači imaju raznoliku upotrebu. Pomoću njih se odstranjuju elektroliti iz iste otopine, odjeljuju ioni istog naboja, elektroliti od neelektrolita, ioni različitih veličina. Ionski izmjenjivači primjenjuju se u tehnologiji vode, za obradu otpadnih voda, u katalitičkim reakcijama, u procesima mekšanja vode, u izolaciji i akumulaciji metala iz otpadne vode, veće nečistoće iz vode, otopina soli ili prehrambenih proizvoda. Važna je primjena ionskih izmjenjivača u analitičkoj kemiji, farmaceutskoj industriji, medicini, u prehrambenoj industriji te u mljekarskoj industriji.<sup>28</sup>

## 1.5. ADSORPCIJA

Adsorpcija je pojava da se na graničnoj površini između dviju faza (površini čvrstog tijela okruženog tekućinom ili plinom) nakuplja neka tvar u koncentraciji većoj nego u unutrašnjosti susjednih faza. Tvar na kojoj se vrši adsorpcija naziva se adsorbens. Za dobre adsorbense karakteristično je da imaju vrlo veliku površinu. Adsorbat je tvar koja se adsorbira na površinu.<sup>30</sup> Na slici 1.5 shematski je prikazana adsorpcija molekula tekućine na čvrstu površinu.



*Slika 1.5 Adsorpcija na čvrstoj površini<sup>31</sup>*

U načelu postoje dva načina na koja se molekule iz fluidne faze mogu vezati na površinu čvrstog tijela, odnosno razlikuju se dvije vrste adsorpcije:

- Fizička adsorpcija (fizisorpcija),
- Kemijska adsorpcija (kemisorpcija).

Fizička adsorpcija – molekule adsorbata se na površini čvrstog tijela drže Van der Waalsovima silama. Ova adsorpcija je vrlo brza, osim ako je površina adsorbensa u

uskim kapilarama, reverzibilna je i višeslojna. Pri fizičkoj adsorpciji razvija se mala količina topline u usporedbi s kemijskom adsorpcijom.<sup>32</sup>

Kemijska adsorpcija - molekule adsorbata s molekulama adsorbensa reagiraju i daju kemijski spoj. Veze koje se uspostavljaju između adsorbata i adsorbensa kod kemisorpcije su puno jače nego kod fizisorpcije. Kemijska adsorpcija može biti vrlo brza, no u pravilu je spora obzirom da joj je energija aktivacije visoka pa je zbog toga i uglavnom ireverzibilna. Za razliku od fizisorpcije je jednoslojna.<sup>32</sup>

Adsorpcija se primjenjuje za čišćenje i sušenje plinova, čišćenje otopina, razdvajanje smjese plinova ili para, izdvajanja hlapivih para otapala iz plinske smjese, kromatografiju, zamjeni iona i sl.<sup>33</sup>

### 1.5.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijske izoterme grafički prikazuju ovisnosti volumena/mase adsorbirane tvari na adsorbensu i primijenjenog tlaka (koncentracije, mase) tvari koja se adsorbira. Taj odnos je karakterističan za svaku temperaturu te se zbog toga grafičke ovisnosti nazivaju izoterme. Linija koja povezuje vrijednosti u grafu pri istoj temperaturi naziva se adsorpcijska izoterma. Adsorpcijske izoterme služe za bolje razumijevanje procesa adsorpcije i učinaka adsorpcije pri različitim temperaturama.<sup>34</sup>

#### 1.5.1.1. Langmuirova izoterma

Ova je izoterma razvijena za opisivanje adsorpcije plina na kruti aktivni ugljen, ali se primjenjuje i na sorpciju tekuće-kruto.<sup>35</sup>

Langmuirova izoterma definirana je sljedećom jednačbom:

$$q_e = \frac{M \times K_L \times c_e}{1 + K_L \times c_e} \quad (1.2)$$

gdje je:

$q_e$  - količina uklonjenog metala u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>

$c_e$  - ravnotežna koncentracija metala u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$M$  - maksimum adsorpcije, mmol g<sup>-1</sup>

$K_L$  - Langmuirova konstanta.

### 1.5.1.2. Freundlichova izoterma

Freundlichova jednađba prikazuje ovisnost količine adsorbirane tvari o koncentraciji otopine pri stalnoj temperaturi i ima sljedeći oblik:<sup>36</sup>

$$q_e = K_F \times c_e^{1/n} \quad (1.3)$$

gdje je:

$q_e$  - količina uklonjenog metala u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>

$c_e$  - ravnotežna koncentracija metala u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$K_F$  - Freundlichova konstanta

$n$  - parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije.

### 1.5.1.3. Redlich-Petersonova izoterma

Pri visokim koncentracijama približava se Freundlichovoj izotermi (kada eksponent  $\beta$  teži nuli), a pri niskim koncentracijama Langmuirovoj izotermi (kada eksponent  $\beta$  teži jedinici).<sup>55</sup>

Izoterma je definirana sljedećom formulom:

$$q_e = \frac{K_{RP} \times c_e \times M}{1 + (K \times c_e)^\beta} \quad (1.4)$$

gdje je:

$q_e$  - količina uklonjenog metala u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>

$c_e$  - ravnotežna koncentracija metala u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$M$  - maksimum adsorpcije, mmol g<sup>-1</sup>

$K_{RP}$  - Redlich-Petersonova konstanta

$\beta$  - konstanta, faktor heterogenosti.

#### 1.5.1.4. Sipsova izoterma

Pri niskim koncentracijama adsorbata reducira se na Freundlichovu izotermu, a pri visokim koncentracijama predviđa jednodimenzionalni adsorpcijski kapacitet kao i Langmuirova izoterma.<sup>37</sup>

Izoterma je definirana sljedećom formulom:

$$q_e = \frac{(K_S \times c_e)^\beta \times M}{1 + (K_S \times c_e)^\beta} \quad (1.5)$$

gdje je:

$q_e$  - količina uklonjenih metala u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>

$c_e$  - ravnotežna koncentracija metala u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$M$  - maksimum adsorpcije, mmol g<sup>-1</sup>

$K_S$  - Sipsova konstanta

$\beta$  - konstanta, faktor heterogenosti.

#### 1.5.1.5. Tothova izoterma

Predstavlja kontinuiranu distribuciju prema afinitetima i korisna je pri opisivanju heterogenih adsorpcijskih sustava.  $\beta$  može poprimiti vrijednost jedinice i tada se izoterma reducira u Langmuirov oblik.<sup>37</sup>

Izoterma je definirana sljedećom formulom:

$$q_e = \frac{M \times c_e}{(K_T^\beta \times c_e^{\beta-1})^\beta} \quad (1.6)$$

gdje je:

$q_e$  - količina uklonjenog metala u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>

$c_e$  - ravnotežna koncentracija metalu otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$M$  - maksimum adsorpcije, mmol g<sup>-1</sup>

$K_T$  - Tothova konstanta

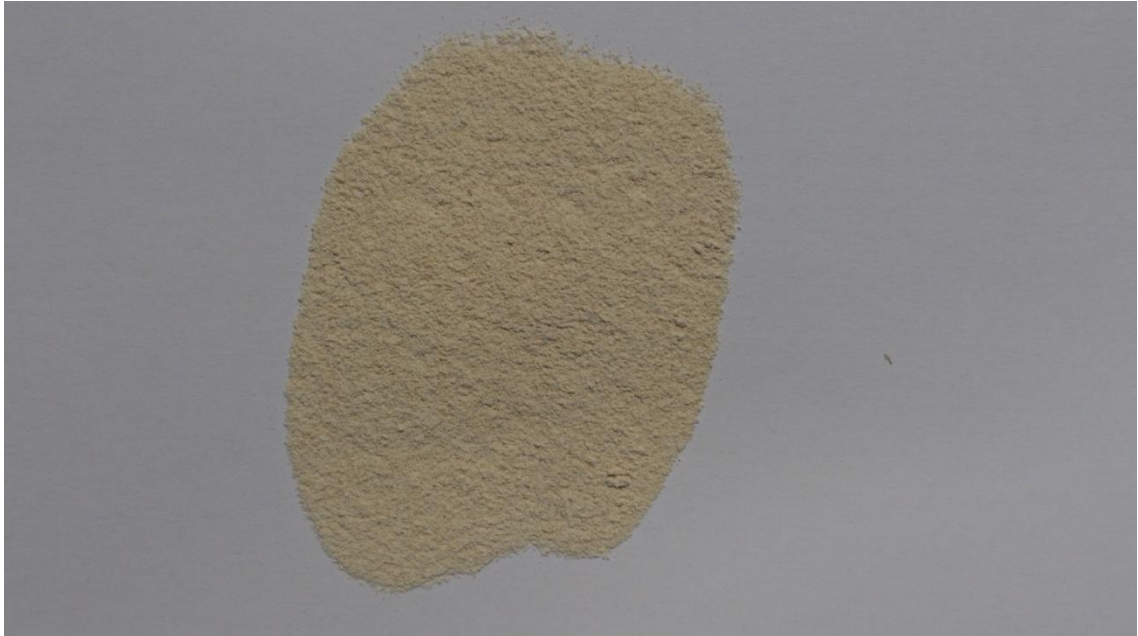
$\beta$  - konstanta, faktor homogenosti.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

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



*Slika 2.1 Usitnjene ljuske od jaja*

- Bakrov(II) nitrat trihidrat:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (slika 2.2)



*Slika 2.2 Bakrov(II) nitrat trihidrat<sup>38</sup>*



## 2.2. INSTRUMENTI

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



*Slika 2.3 Vodena kupelj s trešnjom*

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



*Slika 2.4 Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 20*

## 2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija

data :=

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

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

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

Linearna regresija

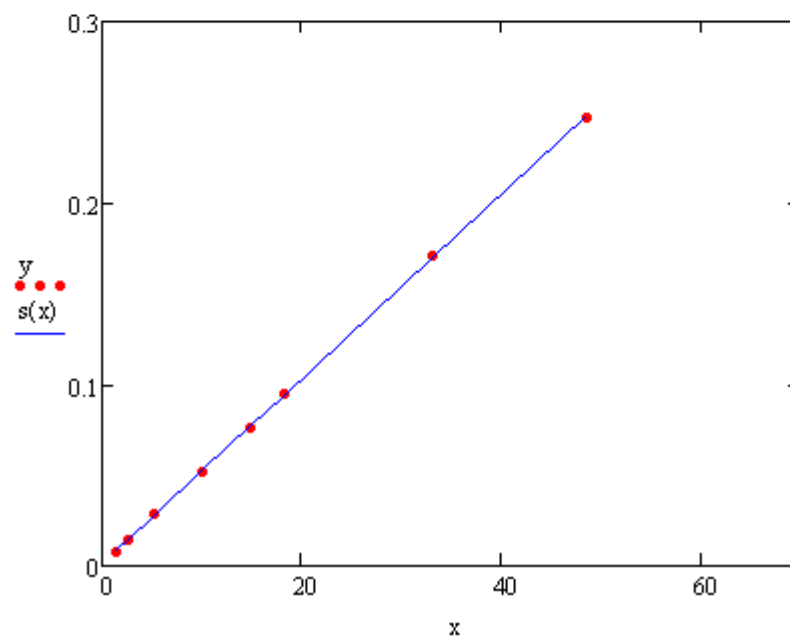
sjeciste  $b_0 := \text{intercept}(x, y)$

$$b_0 = 0.0013$$

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

$$b_1 = 0.0051$$

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



Slika 2.5 Baždarni pravac ovisnosti koncentracije (x) i apsorbanije (y)

### 2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Ljuske od jaja se najprije operu u vodovodnoj, a zatim u destiliranoj vodi (slika 2.6), osuše te pomoću mlinca za kavu usitne u fini prah. Ljuske od jaja se još dodatno usitnu u tarioniku s tučkom, a potom se prosiju vibracijskom tresilicom na željenu veličinu čestica. Za potrebe ovog rada čestice su prosijane na veličinu od 0,08 – 0,125  $\mu\text{m}$ .



*Slika 2.6 Oprane ljuskice od jaja prije usitnjavanja u mlincu za kavu*

Vodne otopine bakrovih iona pripremljene su otapanjem  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u destiliranoj vodi. Pripremljeno je šest otopina bakrovih iona različitih početnih koncentracija: 3,881  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 7,780  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 11,763  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 19,305  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 30,576  $\text{mmol dm}^{-3}$  te 39,390  $\text{mmol dm}^{-3}$ . U svaki reaktor je odvagano 0,5 g usitnjenih ljuskica od jaja te 0,100  $\text{dm}^{-3}$  vodene otopine teškog metala. Miješanje je

izvedeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 318 K i brzini okretaja od 200 okr min<sup>-1</sup>, u trajanju od 72 h. Nakon uspostave ravnoteže, uzima se uzorak koji se centrifugira i filtrira. Mjerenje ravnotežne koncentracije bakrovih iona izvršeno je na UV/VIS spektrofotometru pri valnoj duljini od 810 nm.

### 2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja

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

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

gdje je:

$c_0$  – početna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$c_e$  – ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$V$  – volumen otopine, dm<sup>3</sup>

$m$  – masa ljuskica jaja, g.

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

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

## 2.4. OBRADA REZULTATA

Matematički programski paket MATHCAD je korišten pri razvoju i testiranju modela.

Količina bakrovih iona koja se sorbirala na ljuskicama jaja ( $q_e$ ) izračuna se preko početne koncentracije bakrovih iona ( $c_0$ ) i ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) (iz eksperimentalnih podataka) pomoću jednadžbe (2.1.). Preko podataka za  $q_e$  i  $c_e$  izvršeno je testiranje na različitim modelima adsorpcijskih izoterma, jednadžbe (1.2) – (1.6), uz pomoć računala i odgovarajuće programske podrške.

Za procjenu slaganja odabranih modela izoterma s eksperimentalno dobivenim podacima korištene su srednja relativna pogreška (*AARD*) i nelinearni koeficijent korelacije ( $r^2$ ):

$$AARD (\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_e - y_t}{y_e} \right| \quad (2.3)$$

gdje je:

$n$  – broj eksperimentalnih točaka,

$y_e$  – eksperimentalni podatak,

$y_t$  – vrijednost dobivena modelom.

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI POMOĆU MATHCADA

pocetne :=

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

apsorbancije za izračun početnih koncentracija bakrovih iona

$$po := pocetne^{(0)}$$

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

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

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

### 3.2. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON 72 SATA POMOĆU MATHCADA

ravnotezne72 :=

	0	1
0	0.036	
1	0.056	
2	0.066	
3	0.06	
4	0.058	
5	0.098	
6		

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

$$\text{rav72} := \text{ravnotezne72}^{(0)}$$

$$c_e := \frac{\text{rav72} - 0.0012}{0.0118}$$

$$c_e = \begin{pmatrix} 2.949 \\ 4.644 \\ 5.492 \\ 4.983 \\ 4.814 \\ 8.203 \end{pmatrix}$$

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

### 3.3. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA LJUSKICAMA JAJA POMOĆU MATHCADA

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

$$q_e := \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{\text{mljuskice}}$$

$$q_e = \begin{pmatrix} 0.186 \\ 0.627 \\ 1.254 \\ 2.864 \\ 5.153 \\ 6.237 \end{pmatrix}$$

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

U tablici 3.1 su prikazani eksperimentalni podatci za svaku otopinu, početna koncentracija bakrovih iona ( $c_0$ ), ravnotežna koncentracija bakrovih iona ( $c_e$ ) i količina bakrovih iona sorbiranih na ljuskicama jaja ( $q_e$ ). Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 318 K, brzini okretaja od 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i trajanju od 72 h.

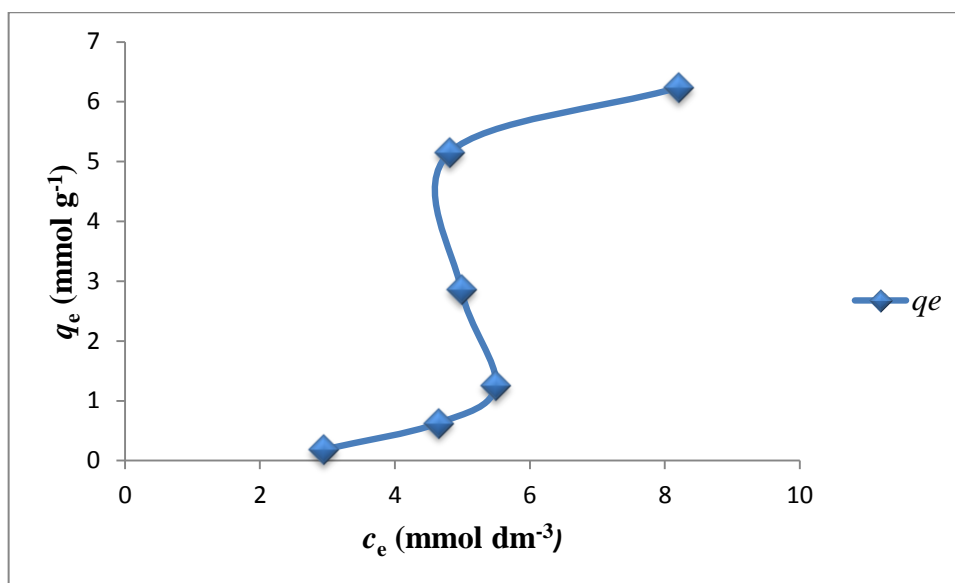
**Tablica 3.1** Eksperimentalni podatci dobiveni pri 318 K, 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i  $t = 72$  h

$c_0$ ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	3,881	7,780	11,763	19,305	30,576	39,390
$c_e$ ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	2,949	4,644	5,492	4,983	4,814	8,203
$q_e$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	0,186	0,627	1,254	2,864	5,153	6,237



### 3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA

Slika 3.1 prikazuje ovisnost ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona ( $q_e$ ) na ljuskicama jaja o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) dok je u tablici 3.2 prikazana učinkovitost sorpcije bakrovih iona izračunata prema jednadžbi (2.2).



*Slika 3.1 Ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini u ovisnosti o količini bakrovih iona sorbiranih na ljuskicama jaja*

*Tablica 3.2 Učinkovitost sorpcije bakrovih iona primjenom ljuskica jaja*

Početna koncentracija otopine (mmol dm <sup>-3</sup> )	Učinkovitost sorpcije (%)
3,881	24,017
7,780	40,305
11,763	53,314
19,305	74,188
30,576	84,257
39,390	79,174

Na slici 3.1 se uočava najprije lagani porast količine sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja ( $q_e$ ) s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) do koncentracije od  $11,763 \text{ mmol dm}^{-3}$ , a zatim nagli skok za više ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini nakon čega se uočava početak uspostave ravnoteže koja bi trebala predstavljati ravnotežnu količinu sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja. Dobivena vrijednost maksimalne količine sorbiranih bakrovih iona  $q_e = 6,237 \text{ mmol g}^{-1}$  predstavlja ujedno i ravnotežnu količinu bakrovih iona koji se mogu vezati na ljuskicama jaja za uvjete pri kojima je eksperiment proveden ( $318 \text{ K}$ ,  $200 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $72 \text{ h}$ ).

Iz tablice 3.2 se iščitava da učinkovitost sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini te doseže svoju maksimalnu vrijednost za početnu koncentraciju bakrovih iona od  $30,576 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Nakon toga dolazi do pada učinkovitosti sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja.

### 3.5. TESTIRANJE I USPOREDBA SORPCIJSKIH IZOTERMI

Sorpcijska ravnoteža se opisuje različitim sorpcijskim izotermama. Testiranje modela izoterme s eksperimentalnim podacima dobije se usporedbom eksperimentalnih rezultata s modelima izotermi, jednadžbe (1.2) – (1.6).

Usporedbom modela izotermi odabranih u ovom diplomskom radu s eksperimentalno dobivenim rezultatima uočeno je kako se niti jedan model izoterme nije pokazao uspješnim u opisivanju sorpcijskih podataka.

#### Primjer proračuna Tothove izoterme

$n := 6$	
$i := 1..n$	
$ce_i :=$	$qe_i :=$
2.949	0.186
4.644	0.627
5.492	1.254
4.983	2.864
4.814	5.153
8.203	6.237

$$\underline{K} := 1 \quad \underline{M} := 6.5 \quad \underline{\beta} := 0.5$$

Given

$$\frac{d}{dM} \sum_{i=1}^n \left[ qe_i - \frac{K \cdot ce_i \cdot M}{\left[ 1 + K^\beta \cdot (ce_i)^\beta \right]^{\frac{1}{\beta}}} \right]^2 = 0$$

$$\frac{d}{dK} \sum_{i=1}^n \left[ qe_i - \frac{K \cdot ce_i \cdot M}{\left[ 1 + K^\beta \cdot (ce_i)^\beta \right]^{\frac{1}{\beta}}} \right]^2 = 0$$

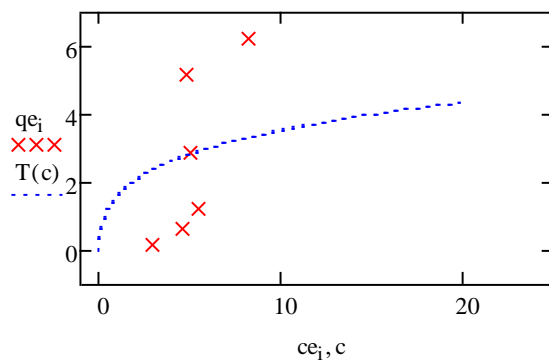
$$\frac{d}{d\beta} \sum_{i=1}^n \left[ qe_i - \frac{K \cdot ce_i \cdot M}{\left[ 1 + K^\beta \cdot (ce_i)^\beta \right]^{\frac{1}{\beta}}} \right]^2 = 0$$

$$\text{Minerr}(K, M, \beta) = \begin{pmatrix} 30.633 \\ 47.09 \\ 0.142 \end{pmatrix}$$

$$K := 30.633 \quad M := 47.09 \quad \beta := 0.142$$

$$c := 0, 0.01.. 20$$

$$T(c) := \frac{K \cdot c \cdot M}{\left(1 + K^{\beta} \cdot c^{\beta}\right)^{\frac{1}{\beta}}}$$



$$\text{AARD} := \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{(qe_i) - z_i}{qe_i} \right| \cdot 100$$

$$\text{AARD} = 291.8803$$

data :=

	0	1
0	2.949	0.186
1	4.644	0.627
2	5.492	1.254
3	4.983	2.864
4	4.814	5.153
5	8.203	6.237

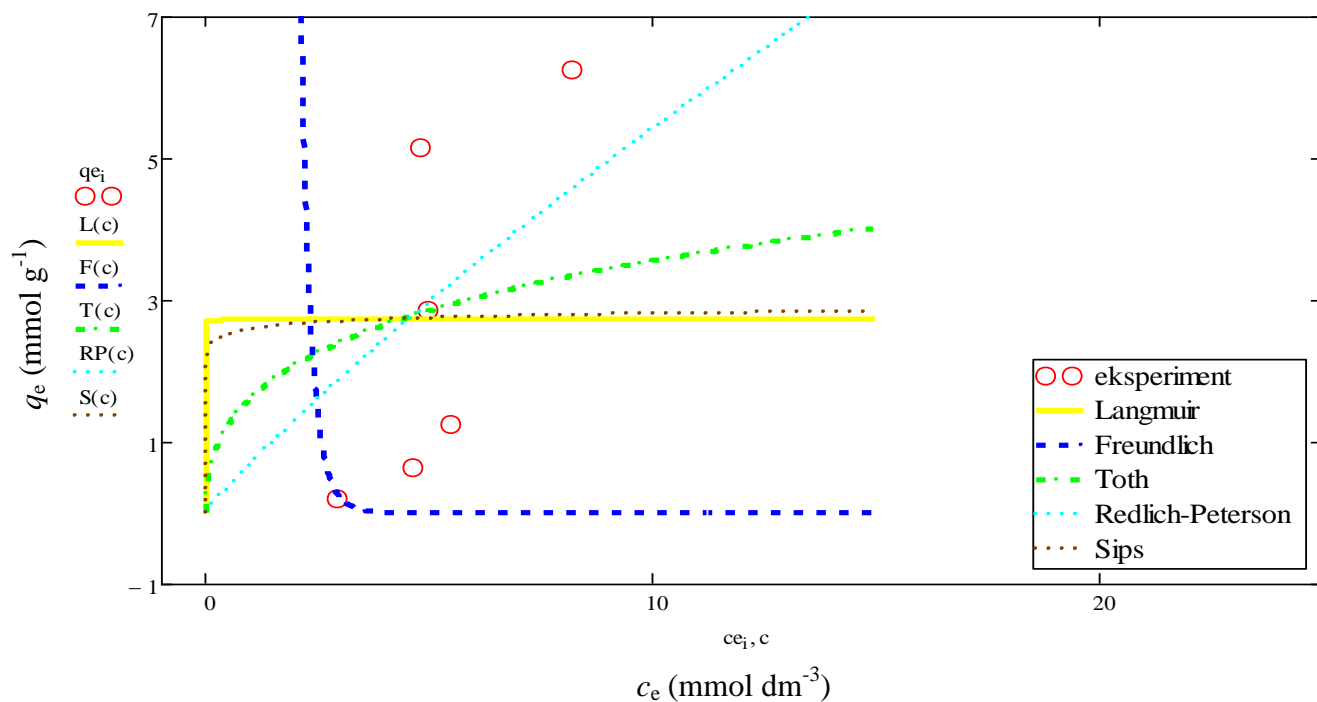
$q_e := \text{data}^{\langle 1 \rangle}$        $c_e := \text{data}^{\langle 0 \rangle}$

$$T(c_e) := \frac{K \cdot c_e \cdot M}{\left(1 + K^\beta \cdot c_e^\beta\right)^\beta}$$

$$\text{corr}(T(c_e), q_e) = 0.7379$$

$$\text{corr}(T(c_e), q_e)^2 = 0.5445$$

Na slici 3.2 je prikazano slaganje svih odabranih modela izoterme (Langmuirov, Freundlichov, Redlich-Petersonov, Sipsov i Tothov) s eksperimentalnim podacima.



*Slika 3.2 Slaganje odabranih izoterme s eksperimentalno dobivenim rezultatima za prikaz sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja*

**Tablica 3.3** Parametri ispitivanih izotermi i statističkih parametara slaganja eksperimentalnih podataka s modelima

izoterma	parametar	318 K; N=200 okr min <sup>-1</sup> ; t=72 h
<b>Eksperimentalni podatak</b>	$M_{\text{eks}}$	6,237
<b>Langmuirova</b>	$K_L$	$1,594 \times 10^4$
	$M$	2,720
	AARD	320,280
	$r^2$	0,476
<b>Freundlichova</b>	$K_F$	$1,512 \times 10^4$
	$\beta$	-10,097
	AARD	91,095
	$r^2$	0,250
<b>Tothova</b>	$K_T$	30,633
	$M$	47,090
	$\beta$	0,142
	AARD	291,880
	$r^2$	0,545
<b>Redlich-Petersonova</b>	$K_{RP}$	0,017
	$M$	45,057
	$\beta$	0,491
	AARD	242,999
	$r^2$	0,559
<b>Sipsova</b>	$K_S$	903,829
	$M$	3,502
	$\beta$	0,152
	AARD	318,048
	$r^2$	0,531

gdje su:

$K_L, K_F, K_T, K_{RP}, K_S, \beta$  - konstante

AARD - srednja relativna pogreška

$r^2$  – nelinearni koeficijent korelacije

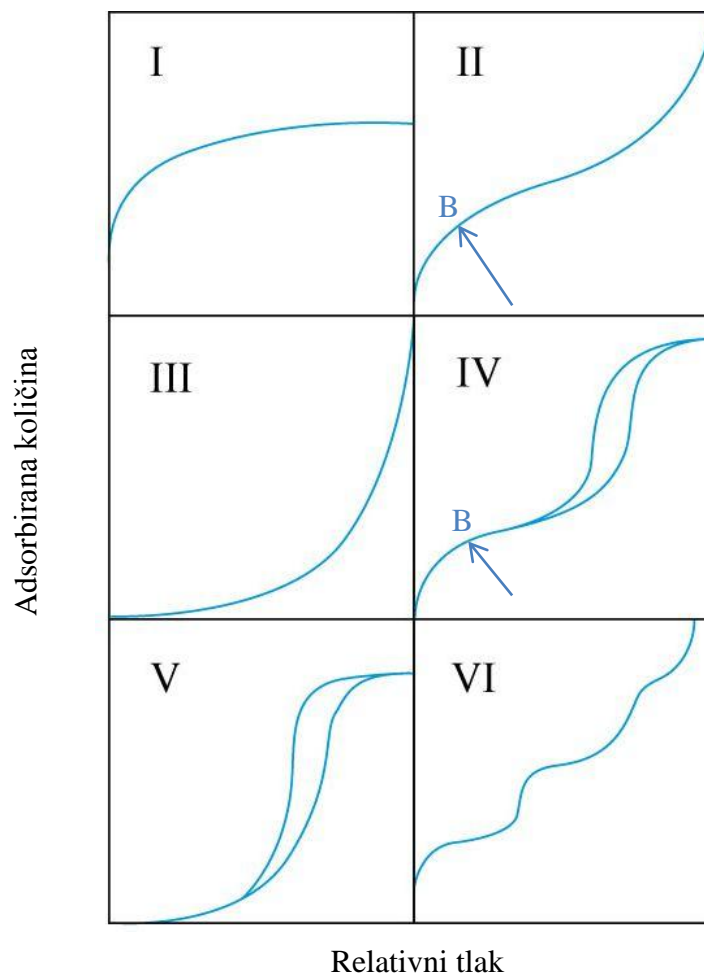
$M$  - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g<sup>-1</sup>.

Iz slike 3.2 se uočava jako loše slaganje odabranih sorpcijskih izotermi s eksperimentalnim podacima. Za procjenu kvalitete slaganja modela s eksperimentalnim podacima trebaju se uzeti u obzir i parametri navedeni u tablici 3.3 u kojoj su prikazane vrijednosti testiranih konstanti i statističkih parametara slaganja eksperimentalnih

podataka s modelima. Uočava se kako izračunate vrijednosti za ravnotežnu količinu sorbiranih bakrovih iona ( $M$ ) značajno odstupaju od eksperimentalno dobivene vrijednosti ( $M_e$ ).

Vrijednosti dobivene za srednju relativnu pogrešku ( $AARD$ ) potvrđuju loše slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim modelima izotermi. Vrijednosti se kreću od 91,095% (za Freundlichovu izotermu) do 320,280% (za Langmuirovu izotermu.) Potrebno je pri tome naglasiti da je model valjan ukoliko  $AARD$  ne iznosi više od 5%. Vrijednost nelinearnog koeficijenta korelacije  $r^2$  bi trebala biti što bliže jedinici, međutim, njegova se vrijednost kreće od 0,250 (za Freundlichovu izotermu) do 0,559 (za Redlich-Petersonovu izotermu). Oba statistička parametra su potvrdila loše slaganje odabranih modela izotermi s eksperimentalno dobivenim rezultatima.

S obzirom da niti jedan od odabranih modela izotermi ne pokazuje dobro slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima nemoguće je procijeniti o kojoj vrsti sorpcije se radi.



**Slika 3.3** Tipovi izotermi<sup>39</sup>

Adsorpcijske izoterme se mogu podijeliti na više tipova izotermi, a koji su prikazani na slici 3.3. Rezultati dobiveni u ovom radu bi se možda mogli svrstati u izoterme tipa IV ili V. Za adsorpcijsku izotermu tipa IV karakteristična je histerezna petlja koja se događa zbog kapilarne kondenzacije u mezoporama i ograničene adsorpcije u određenom rasponu visokih tlakova. Prije petlje ponaša se kao tip II. Dakle, ima točku B koja predstavlja jasan prijelaz iz monoslojne u višeslojnu adsorpciju.<sup>39</sup> Tip adsorpcije V je netipičan, sličan je tipu III u tome da su interakcije između adsorbensa i adsorbata male, ali se ovakva krivulja može dobiti kod nekih poroznih adsorbensa.<sup>39</sup>



## **4. ZAKLJUČAK**

Ispitivana je sorpcija bakrovih iona iz otopina bakrova(II) nitrata trihidrata, različitih početnih koncentracija ( $3,881 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,763 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $19,305 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $30,576 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $39,390 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) na ljuskicama jaja u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od  $318 \text{ K}$ , brzina okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$  i trajanje od  $72 \text{ h}$ .

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- Količina sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja,  $q_e$ , lagano raste s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) do koncentracije od  $11,763 \text{ mmol dm}^{-3}$ , a zatim naglo za više ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini te se uočava početak uspostave ravnoteže koja bi trebala predstavljati ravnotežnu količinu sorbiranih bakrovih iona na ljuskicama jaja. Dobivena vrijednost maksimalne količine sorbiranih bakrovih iona  $q_e = 6,237 \text{ mmol g}^{-1}$  predstavlja ujedno i ravnotežnu količinu bakrovih iona koji se mogu vezati na ljuskicama jaja za uvjete pri kojima je eksperiment proveden.
- Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na ljuskicama jaja raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini te dostiže svoj maksimum pri početnoj koncentraciji vodene otopine bakrovih iona od  $30,576 \text{ mmol dm}^{-3}$ .
- Niti jedan od odabranih sorpcijskih modela izoterma ne pokazuje dobro slaganje s eksperimentalnim podacima te je nemoguće provesti zaključak o kojoj vrsti sorpcije se radi.

## **5. LITERATURA**

1. *S. J. Allen, B. Koumanova*, Decolourisation of water/wastewater using adsorption (Review). *Journal of University Chemical Technology Metallurgy* **40** (2005) 175-192.
2. *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.
3. URL: <https://goo.gl/images/p9PF4J> (5.6.2017.)
4. *H. Maver, D. Matasović*, Zdravstvena ispravnost, prehrambena i tržišna vrijednost jaja. Ur. Živković R., V. Oberiter, M. Hadžiosmanović (ur.), *Jaja i meso peradi u prehrani i dijetetici* (1998)
5. *S. Sooncharenying, H. M. Edwaeds*, Modelling the relationships of egg weight, specific gravity, shell calcium and shell thickness. *Br. Poult. Sci.* **30** (1989) 623-631.
6. *E. A. Sauter, C. F. Petersen*, The effect of egg shell quality on penetration by various salmonellae. *Poultry Sci.* **53** (1974) 2159-2162.
7. *J. R. Roberts, C. E. Brackpool*, The ultrastructure of the avian egg shells. *Poultry Sci. Rev.* **5** (1994) 245-272.
8. *F. J. Mayes, M. A. Takeballi*, Microbial contamination of the hen's egg: a review. *J. Food Protect.* **46** (1983) 1092-1098.
9. URL: [http://books.google.hr/books?id=rSrIW3cYu\\_cC&printsec=frontcover&dq=commercial-chicken-meat-and-egg-production.&hl=hr&sa=X&ei=mALhU4nROMmi4gTikYCoDA&ved=0CB4QuwUwAA#v=onepage&q=commercial-chicken-meat-and-egg-production.&f=false](http://books.google.hr/books?id=rSrIW3cYu_cC&printsec=frontcover&dq=commercial-chicken-meat-and-egg-production.&hl=hr&sa=X&ei=mALhU4nROMmi4gTikYCoDA&ved=0CB4QuwUwAA#v=onepage&q=commercial-chicken-meat-and-egg-production.&f=false) (26.6.2017.)
10. *G. Kralik, E. Schön-Has, D. Kralik, M. Šperanda*, *Biološki i zootehnički principi – Peradarstvo, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera – Poljoprivredni fakultet u Osijeku i Sveučilište u Mostaru – Agronomski i prehrambeno – tehnološki fakultet, Grafika Osijek*, 2008.
11. *R. G. Bord*, The avian eggshell-a resistant network. *J. Appl. Bacteriol.* **48** (1980) 303-313.
12. *V. P. Nascimento, S. Cranstoun, S. E. Solomon*, Relationship between shell structure and movement of *Salmonella enteritidis* across the eggshell wall. *Br. Poult. Sci.* **33** (1992) str.37-48.
13. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852408010985> (28.6.2017.)
14. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715302462> (30.6.2017.)

15. URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413014090> (2.7.2017.)
16. URL:<http://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm> (13.7.2017.)
17. URL:<http://etnar.net/wp-content/uploads/2014/03/Prisustvo-teskih-metala-u-zemljistu.pdf> (19.7.2017.)
18. I. Špilko, *Kemijske tvari i trovanja Teški metali*, 2008./2009.
19. URL:<https://goo.gl/images/5RJL5K> (3.8.2017.)
20. D. Fuks, Ž. Filić, Kontrola mikrobiološke kvalitete uzgajališta i samočišćenje dagnji *Mytilus galloprovincialis* Lmk. *Ichthyologia* **9** (1) (1977) 101-106.
21. URL:<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=5344> (12.8.2017.)
22. URL:<https://goo.gl/images/ei3wNK> (23.8.2017.)
23. URL:<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/spojevi.html> (1.9.2017.)
24. URL:<https://www.zdravstveni.com/ostalo/minerali/bakar-djelovanje/> (3.9.2017.)
25. J. Zelić, *Praktikum iz procesa anorganske industrije*, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.
26. D. Barbir, P. Krolo, P. Dabić, *Praktikum iz Tehnoloških procesa anorganske industrije*, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.
27. URL:[http://studenti.ptfos.hr/Preddiplomski\\_studij/Tehnologija\\_vode\\_i\\_obrađa\\_otpadnih\\_voda/II.%20parcijalni%20ispit/TV%20i%20OOV-7-15.pdf](http://studenti.ptfos.hr/Preddiplomski_studij/Tehnologija_vode_i_obrađa_otpadnih_voda/II.%20parcijalni%20ispit/TV%20i%20OOV-7-15.pdf) (4.9.2017.)
28. *Jugoslavenski leksikografski zavod*, sv. 1 A-Beta, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 576-581.
29. URL:<https://goo.gl/images/f4aScv> (5.9.2017.)
30. URL:<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=adsorpcija> (10.9.2017.)
31. URL:<https://goo.gl/images/5nk2K2> (12.9.2017.)
32. *Jugoslavenski leksikografski zavod*, sv. 1 A-Beta, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 1-7.
33. URL:<http://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=10&ved=0ahUKEwi61InPnq3WAhWLVVRQKHQoiAWUQFghYMAk&url=http%3A%2F%2Fwww.pbf.unizg.hr%2Fcontent%2Fdownload%2F2616%2F25105%2Fversion%2F1%2Ffile%2FADSORPCIJA.pdf&usg=AFQjCNGs3qmbd5ZwMgioDOoXz40qL1xCOg> (12.9.2017.)
34. URL:<https://repozitorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos%3A1076> (12.9.2017.)

35. *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.
36. URL:<http://www.ptfos.unios.hr/index.php/component/attachments/download/2251> (15.9.2017.)
37. *K. Y. Foo, B. H. Hameed*, Insights into modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 2-10.
38. URL:[https://sr.wikipedia.org/wiki/Bakar\(II\)\\_nitrat](https://sr.wikipedia.org/wiki/Bakar(II)_nitrat) (19.9.2017.)
39. *K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska*, Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Chem.* **4** (1985) 603-619.